

Univerzita Karlova v Praze
Přírodovědecká fakulta
Katedra fyzikální a makromolekulární chemie
Klinická a toxikologická analýza

Polymerizace substituovaných acetylenů na modifikovaných rhodiových katalyzátorech

Diplomová práce

Klíčová slova

Konjugované polymery

Polyacetyleny

Katalýza

Komplexy Rh

Zakotvené katalyzátory

SEC

Děkuji svému školiteli RNDr. Janu Sedláčkovi, Dr. za odborné vedení, ochotu, pomoc a zájem při vyhodnocování experimentálních údajů.

Děkuji Mgr. Janu Svobodovi a Mgr. Michalu Bláhovi za pomoc při zpracování SEC chromatogramů a za pomoc při seznamování s potřebným softwarovým vybavením.

Také děkuji svým rodičům za ochotu, podporu a pochopení.

Dále děkuji všem členům KFMCH PřF UK, s nimiž jsem se setkal při zpracování mé diplomové práce, za vytvoření příjemného pracovního prostředí.

Obsah

1. Úvod	4
2. Literární přehled	6
2.1 Radikálové a iontové polymerizace	6
2.2 Příprava substituovaných polyacetylenů řetězovými koordinačními polymerizacemi	6
2.3. Homogenní inertní katalyzátory typu komplexů Rh	9
2.4. Heterogenní inertní katalyzátory na bázi komplexů Rh	10
2.5. Metoda Size exclusion chromatography	12
2.5.1 Princip	12
2.5.2. Aparatura s koncentračními detektory, metoda SEC-PS a SEC-DAD	13
2.5.3. Aparatura s detektorem rozptylu světla, metoda SEC – MALS	14
3. Cíle práce	15
4. Experimentální část	16
4.1. Požité chemikálie	16
4.2. Polymerizace	18
4.2.1. Homogenní polymerizace	18
4.2.2. Polymerizace na heterogenních katalyzátorech v prostředí COT, THF nebo CH ₂ Cl ₂	19
4.3. Metody	21
4.3.1. Metoda SEC – PS zpracování chromatogram	21
4.3.2. Metoda SEC-DAD, zpracování chromatogramů	23
4.3.3. Metoda SEC-MALS, zpracování chromatogramů	23
4.3.4. Nukleární magnetická rezonance, NMR	24
4.3.5. Elementární analýza	24

5. Výsledky a diskuse	25
5.1. Polymerizace PhA na komplexu [Rh(ethylen) ₂ acac] v prostředí cykloolefinů	25
5.2. Polymerizace PhA na komplexu [Rh(1,5-hexadien)Cl] ₂ v prostředí cyklooktatraenu	34
5.3. Polymerizace PhA na heterogenním katalyzátoru [Rh(1,5-hexadien)Cl] ₂ /PBI v prostředí cyklooktatraenu	40
5.4. Polymerizace PhA na heterogenních katalyzátorech [Rh(cyklo dien)acac]/MCM-41	44
5.5. Polymerizace PhA a 2-FPhA na heterogenním katalyzátoru [Rh(NBD)ClPPh ₃]/styragel	51
5.6. Porovnání polymerizační aktivity nově testovaných heterogenních katalyzátorů	57
5.7. Polymerizace 3-ethynylthiofenu na homogenních a heterogenních Rh katalyzátorech	59
5.7.1. Polymerizace 3-EtTh na homogenních katalyzátorech typu komplexů Rh	60
5.7.2. Polymerizace 3-EtTh na heterogenním katalyzátoru [Rh(1,5-COD)Cl] ₂ /PBI	70
5.7.3. Charakterizace P(3-EtTh)	71
6. Závěr	74
7. Seznam použitých zkratk	77
8. Seznam použité literatury	79

1. Úvod

S polymery se již po mnoho desetiletí denně setkáváme zejména jako s materiály konstrukčními, obalovými či izolačními. Při těchto aplikacích se využívá tzv. pasivních vlastností polymerů (např. dostatečná pevnost, nízká hustota, nízká teplotní nebo elektrická vodivost apod.). V posledních zhruba dvaceti letech je materiálový polymerní výzkum směřován též do oblasti studia polymerů s tzv. **aktivními funkčními vlastnostmi**. Ve skupině elektronicky a optoelektronicky aktivních polymerů je velká pozornost věnována **konjugovaným polymerům**, které ve větší či menší míře vykazují elektrickou odezvu na optický signál (fotovodivost), nebo naopak zářivou odezvu na elektrický signál (elektroluminiscence) a některé další vlastnosti využitelné v různých odvětvích elektroniky a optoelektroniky.

Polyacetyleny (polyvinyleny), tedy polyacetylen a jeho monosubstituované a disubstituované deriváty jsou důležitou podskupinou konjugovaných polymerů. Funkčně využitelné vlastnosti těchto polymerů jsou dány především konjugovaným polyenovým charakterem hlavních polymerních řetězců. Z pohledu praktických aplikací je velmi významná (i) dobrá rozpustnost zejména monosubstituovaných polyacetylenů umožňující přípravu funkčních prvků cestou nanášení z roztoku, a (ii) široká škála možností ovlivňovat funkční vlastnosti těchto polymerů volbou substituentů s různými elektronickými a sterickými vlivy.

Substituované polyacetyleny jsou připravovány téměř výhradně řetězovými koordinačními polymerizacemi příslušných monomerů katalyzovanými buď (i) **metathesními**, nebo (ii) **inzertními katalyzátory**. Inzertní polymerizace byla dlouhou dobu využívána pouze okrajově, a to až do roku 1986, kdy byly popsány některé komplexy Rh jako velmi účinné katalyzátory této reakce poskytující vysoce stereoregulární polyacetyleny s velmi vysokým (až stoprocentním) obsahem cis dvojných vazeb v hlavním řetězci. Od této doby je polymerizace substituovaných acetylenů na komplexech Rh intenzivně studována na mnohých pracovištích včetně katedry fyzikální a makromolekulární chemie PŘF UK (KFMCH). V rámci řešení jednotlivých projektů bylo na KFMCH ve spolupráci s ÚFCH AVČR připraveno několik nových homogenních a zejména heterogenizovaných polymerizačně aktivních katalyzátorů na bázi komplexů Rh, byla prostudována řada zákonitostí mezi složením a strukturou katalyzátoru a jeho polymerizační aktivitou a s použitím těchto katalyzátorů

bylo připraveno několik sérií funkcionalizovaných polyacetylenů pro speciální materiálový výzkum. Předkládaná diplomová práce zabývající se studiem polymerizační aktivity katalyzátorů $[\text{Rh}(\text{dien})\text{acac}]$ a $[\text{Rh}(\text{dien})\text{Cl}]_2$ modifikovaných jednak ligandovými výměnami a jednak zakotvením na mezoporézní nosiče je součástí tohoto výzkumu.

2. Literární přehled

2.1. Radikálové a iontové polymerizace

Je známo, že tyto reakce jsou často používány k přípravě různých polymerů z monomerů obsahujících dvojně vazby. Jednoduchá polymerizace acetylenů a substituovaných acetylenů pomocí těchto technik obvykle selhává. Produkty reakce jsou většinou pouze oligomery (molekulová hmotnost několik tisíc) a cyklotrimery jako vedlejší produkty. Nízké molekulové hmotnosti jsou důsledkem zvyšující se konjugace rostoucího oligomerního řetězce a tím postupné deaktivace aktivních center [1].

Z literatury známe pouze dva příklady, kdy dochází ke vzniku vysokomolekulárních polyacetylenů těmito reakcemi. Je známa volná radikálová polymerizace 1-bromo-2-phenylacetylenů. Tato reakce byla doprovázena ztrátou menšího množství bromu. Autor tento fakt uvádí jako důležitý pro tento polymerizační proces [2].

Dále máme informace o několika různých spontánních polymerizacích ethynylpyridinů. Příkladem může být reakce 2-ethynylpyridinu s 1-bromododekanem za vzniku poly[(N-dodecylpyridinium-2-yl)acetylen bromidu], který byl připraven s vysokým výtěžkem [3-5].

2.2. Příprava substituovaných polyacetylenů řetězovými koordinačními polymerizacemi

Pro přípravu dobře definovaných vysokomolekulárních polyacetylenů se jako vysoce účinné ukázaly **koordinační polymerizace** příslušných monomerů [6-8]. Koordinační polymerizace patří svým charakterem mezi řetězové polymerizace. Při těchto polymerizacích je aktivní konec rostoucího polymerního řetězce ligandem koordinační sloučeniny (aktivního centra, AC). Obecný propagační krok sestává z koordinace molekuly monomeru k AC následované vznikem nestabilního komplexu AC-monomer. V důsledku redistribuce vazebných elektronů v tomto komplexu se pak mění molekula monomeru v monomerní jednotku zabudovanou na konec rostoucího

polymerního řetězce. Pro koordinační polymerizace substituovaných acetylenů se používají dva rozdílné typy katalyzátorů: (i) katalyzátory metathesní tvořené zejména sloučeninami a komplexy W, Mo, Nb a Ta, a (ii) katalyzátory inzertní, což jsou některé sloučeniny a komplexy Ti, Fe a zejména Rh. Rozdíl v působení metathesních a inzertních katalyzátorů spočívá v odlišném způsobu štěpení trojné vazby monomeru v propagačním kroku polymerizace: metathesní katalyzátory štěpí dvě π vazby monomeru (mezi acetylenickými uhlíky monomerní jednotky zůstává jednoduchá vazba), inzertní katalyzátory štěpí pouze jednu π vazbu monomeru (mezi acetylenickými uhlíky monomerní jednotky zůstává vazba dvojná). Tato skutečnost byla jednoznačně prokázána ^{13}C -NMR analýzou polyfenylacetylenů (PPhA) vzniklých metathesními a inzertními polymerizacemi směsi fenylacetylenu (PhA) a PhA značeného na obou acetylenických uhlících nuklidem ^{13}C [9,10]. Rozdílné štěpení trojné vazby monomeru se někdy zdůrazňuje odlišným zápisem opakujících se monomerních jednotek v řetězcích polyacetylenů: $=[\text{CR}_1\text{-CR}_2]=$ pro polymery vzniklé metathesní polymerizací a $-\text{[CR}_1=\text{CR}_2]-$ pro polymery vzniklé inzertní polymerizací (Schéma 1).

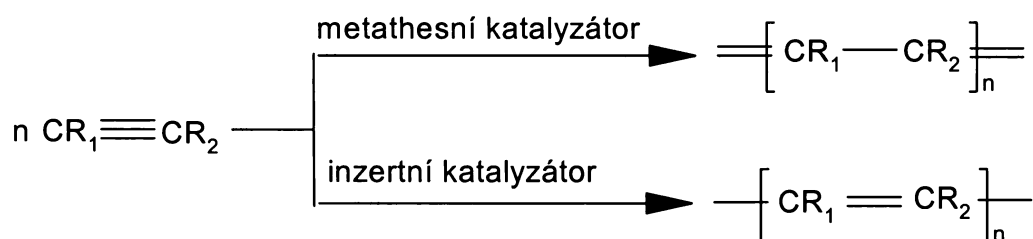


Schéma 1: Koordinační polymerizace substituovaných acetylenů na metathesních a inzertních katalyzátorech

Propagace metathesní polymerizace probíhá jednoznačně prokázaným karbenovým mechanismem, který je v zásadě totožný s mechanismem metathese olefinů [11]. Katalytickým AC je metallakarbenový komplex přechodného kovu, ke kterému se koordinuje molekula monomeru a následně vzniká málo stabilní metallacyklobutenový intermediát, jehož rozpadem dochází k zabudování monomeru do polymerního řetězce a k regeneraci metallakarbenového AC. Primární metallakarben iniciující polymerizaci je buď přímo přítomen ve struktuře komplexu použitého jako

katalyzátor, nebo vzniká in situ reakcí katalyzátoru s kokatalyzátorem nebo s monomerem.

Pro inertní polymerizace acetylenů neexistuje dosud jednotná představa o mechanismu. U polymerizací katalyzovaných komplexy Rh (nejúčinnější katalyzátory) se předpokládá monometalický charakter AC, a to i v případě často používaných katalyzátorů typu bijaderných komplexů $[\text{Rh}(\text{L})\text{X}]_2$ (X = můstkový ligand). Při použití těchto komplexů bylo prokázáno, že prekursorů monometalických AC vznikají disociací $[\text{Rh}(\text{L})\text{X}]_2$ v průběhu iniciační fáze polymerizace [12]. Pro vlastní propagaci na AC odvozených od komplexů Rh navrhli Ogawa a spolupracovníci [13] mechanismus znázorněný ve Schématu 2. Návrh předpokládá přenos acetylenického vodíku z molekuly monomeru koordinované k AC na poslední monomerní jednotku rostoucího polymerního řetězce. Tato představa je v souladu s faktem, že na komplexech Rh byly dosud úspěšně polymerizovány pouze monosubstituované acetyleny, tedy monomery s acetylenickým vodíkem. Při pokusech o polymerizaci disubstituovaných acetylenů se Rh-komplexy ukázaly jako naprosto neaktivní. Ogawův mechanismus je též v souladu s výsledky systematických studií potvrzujících, že v rámci dané série monosubstituovaných acetylenů narůstá jejich polymerizovatelnost s rostoucí kyselostí acetylenického vodíku. Jedna z těchto studií byla provedena též na pracovištích KFMCH a ÚFCH AVČR (polymerizace 4-substituovaných N-(4-ethinylbenzyliden)anilinů) [14]. Výše uvedená zjištění však nejsou jednoznačným důkazem mechanismu propagace uvedeného ve Schématu 2.

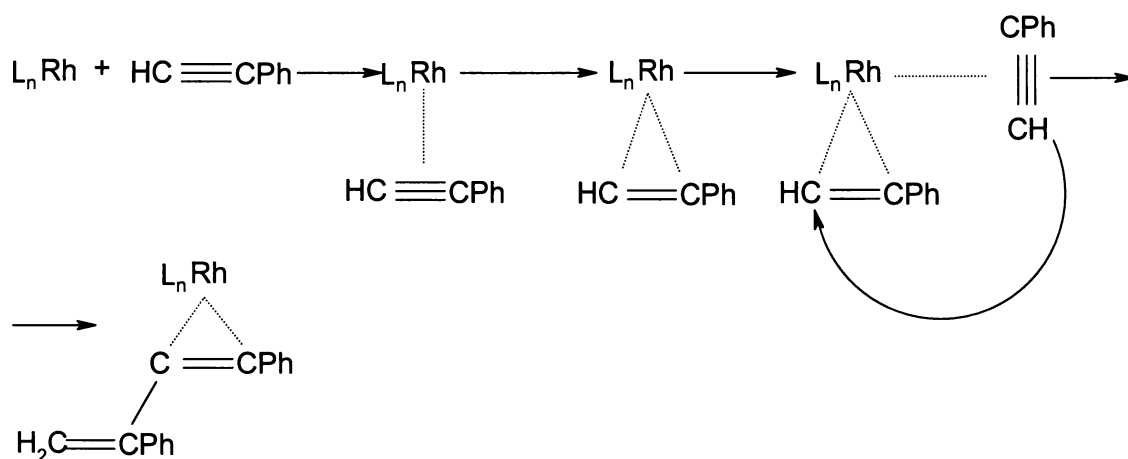


Schéma 2: Mechanismus propagace polymerizace PhA na Rh-katalyzátoru navržený Ogawou a spolupracovníky

2.3. Homogenní inzertní katalyzátory typu komplexů Rh

Jako aktivní katalyzátory inzertních polymerizací substituovaných acetylenů jsou v literatuře popsány dva druhy Rh komplexů: (i) neutrální bijaderné a monojaderné komplexy, a (ii) monojaderné komplexy iontové [15]. Nejčastěji používané neutrální komplexy jsou uvedeny v následujícím výčtu:

Neutrální komplexy:

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

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

Iontové komplexy:

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

Jak je patrné z výše uvedených výčtů, všechny komplexy Rh (neutrální i iontové), které byly dosud úspěšně aplikovány jako katalyzátory polymerizací acetylenů, obsahují ve své struktuře cyklodienový ligand, buď COD nebo NBD.

Polymerizační katalyzátory na bázi komplexů Rh vykazují, na rozdíl od katalyzátorů metathesních, vysokou odolnost vůči polárním skupinám polymerizačního systému (monomer, rozpouštědlo) a jsou aktivní i při polymerizacích prováděných v prostředích silně polárních rozpouštědel (alkoholy, aminy, voda) [15]. Většina

testovaných Rh-katalyzátorů není, opět na rozdíl od katalyzátorů metathesních, deaktivována přítomností vzdušného kyslíku v polymerizačních systémech.

S použitím homogenních katalyzátorů typu komplexů Rh bylo úspěšně polymerizováno několik desítek různých monosubstituovaných acetylenů. Vysokých polymerních výtěžků a vysokých hodnot molekulových hmotností polymerů je dosahováno zejména při polymerizaci monosubstituovaných acetylenů se sníženou elektronovou hustotou na trojné vazbě, tedy monomerů s částečně kyselým acetylenickým vodíkem (Kap. 2.2.): konkrétně (i) monomerů typu arylacetylenů, a (ii) derivátů kyseliny propiolové. V případě arylacetylenů je snížení elektronové hustoty na trojné vazbě dáno konjugačním efektem aromatického substituentu (t.j. částečným zapojením π elektronů trojné vazby do aromatického systému substituentu), v případě monomerů odvozených od kyseliny propiolové (estery, amidy) toto snížení vychází z elektronakceptačního efektu skupiny $-\text{COOR}$ nebo $-\text{CONHR}$ [12,15].

2.4. Heterogenní (heterogenizované) inzertní katalyzátory na bázi komplexů Rh

Vývoj heterogenních či heterogenizovaných katalyzátorů vzniklých zakotvením katalyticky aktivního organometalického komplexu na vhodný nerozpustný porézní nosič představuje velmi důležitý směr současné katalýzy. V těchto katalyzátorech si zakotvený organometalický komplex zachovává katalytické vlastnosti homogenního katalyzátoru (aktivita, selektivita). Chemická reakce však probíhá jako heterogenně katalyzovaná reakce, což umožňuje velmi snadné oddělení reakčních produktů od katalyzátoru (nejčastěji prostou filtrací). Právě snadná separace produkt/katalyzátor dovolující přípravu velmi čistých produktů představuje zásadní přednost heterogenních katalyzátorů na bázi organometalických komplexů v porovnání s katalyzátory homogenními. Další výhodou heterogenních katalyzátorů bývá v řadě případů jejich vyšší stabilita, možnost opakovaného použití, případně možnost použití v průtokovém reaktoru.

V literatuře je popsán velký počet různých heterogenních katalyzátorů na bázi organometalických komplexů úspěšně aplikovaných pro reakce v „nízkomolekulárních soustavách“ (velmi často pro hydrogenace). V oboru polymerní syntézy se dosud

s těmito katalyzátory setkáváme méně často. Důvodem jsou poměrně náročné požadavky na velikost pórů nosiče katalyzátoru použitelného pro syntézu polymerů. Průměr pórů nosiče musí totiž být dostatečně velký, aby byla umožněna volná difúze makromolekul vzniklých v pórech katalyzátoru do okolního reakčního prostředí. Ukazuje se, že tyto parametry splňují tzv. nosiče mesoporézního typu s průměrem pórů 3 - 30 nm. Mezi tyto materiály patří jednak anorganické nosiče typu křemíkatých mesoporézních molekulových sít a jednak polymerní nosiče na bázi nerozpustných v rozpouštědle bobtnajících polymerů a kopolymerů. S použitím těchto nosičů bylo v nedávných letech připraveno několik heterogenních katalyzátorů nesoucích zakotvené komplexy Rh, které byly s úspěchem použity při polymerizacích monosubstituovaných acetylenů. Úspěšně aplikované heterogenní katalyzátory jsou uvedeny v následujícím přehledu sestaveném na základě publikací v odborné literatuře:

- Katalyzátor vzniklý přímým zakotvením komplexu $[\text{Rh}(\text{COD})\text{OCH}_3]_2$ na nemodifikovaná mesoporézní molekulová síta [16]
- Katalyzátor vzniklý zakotvením komplexu $[\text{Rh}(\text{COD})\text{Cl}]_2$ na mesoporézní molekulová síta modifikovaná pomocí $(\text{CH}_3\text{O})_3\text{Si}(\text{CH}_2)_3\text{NH}_2$ [17]
- Katalyzátor vzniklý kopolymerizací komplexu $[\text{Rh}(\text{COD})(\text{AAEMA})]$ (AAEMA = deprotonizovaná forma 2-(acetoacetoxy)ethyl methakrylátu) s monofunkčními a bifunkčními monomery akrylátového typu [18]
- Katalyzátor vzniklý přímým zakotvením komplexu $[\text{Rh}(\text{COD})\text{Cl}]_2$ na polybenzimidazol (PBI) [19]

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

S použitím PBI jako nosiče byla dále testována možnost zakotvení širšího spektra Rh-komplexů a následně studována polymerizační aktivita připravených heterogenních katalyzátorů [20]. Byla prokázána vysoká účinnost zakotvení komplexů typu $[\text{Rh}(\text{dien})\text{Cl}]_2$ (dien = COD, NBD, 1,5-hexadien) a též iridiového komplexu, $[\text{Ir}(\text{COD})\text{Cl}]_2$ (obsah kovu v připravených hybridních katalyzátorech 3 % hmotnostní).

Předpokládá se, že na povrchu PBI jsou zakotveny monojaderné částice vzniklé disociací původně bijaderných komplexů a že tyto částice jsou vázány k povrchu PBI vazbou Rh-N (Ir-N). Polymerizační aktivita připravených heterogenních katalyzátorů (testovaná při polymerizaci PhA) klesala v následující řadě: $[\text{Rh}(\text{COD})\text{Cl}]_2/\text{PBI} > [\text{Rh}(\text{NBD})\text{Cl}]_2/\text{PBI} > [\text{Ir}(\text{COD})\text{Cl}]_2/\text{PBI}$. Katalyzátor $[\text{Rh}(1,5\text{-hexadien})\text{Cl}]_2/\text{PBI}$ (obdobně jako homogenní analog $[\text{Rh}(1,5\text{-hexadien})\text{Cl}]_2$) se ukázal jako polymerizačně neaktivní. Produktem reakce při použití homogenního i heterogenního katalyzátoru s acyklickým dienovým ligandem (1,5-hexadien) byly pouze oligomery PhA, a to v nízkém výtěžku. Ukázalo se však, že jak $[\text{Rh}(1,5\text{-hexadien})\text{Cl}]_2$, tak $[\text{Rh}(1,5\text{-hexadien})\text{Cl}]_2/\text{PBI}$ je možno aktivovat přidávkou COD nebo NBD a že polymerizace může probíhat na in situ aktivovaném homogenním i heterogenním katalyzátoru dokonce i v prostředí s vysokou koncentrací COD nebo NBD [20,21]. Vlastní aktivace probíhá velmi pravděpodobně cestou ligandové výměny labilněji vázaného acyklického dienového ligandu za pevněji koordinované cyklo dienové ligandy COD nebo NBD. Navazující orientační experimenty prokázaly možnost obdobné aktivace pomocí COD nebo NBD i v případě dalších polymerizačně neaktivních komplexů, zejména $[\text{Rh}(\text{ethylen})_2\text{Cl}]_2$ a $[\text{Rh}(\text{ethylen})_2\text{acac}]$.

2.5. Metoda Size exclusion chromatography (SEC)

2.5.1. Princip

Pro studium časového průběhu polymerizace substituovaných acetylenů a pro vlastní molekulárně hmotnostní charakterizaci připravených polyacetylenů se jako velmi účinná ukazuje metoda „size exclusion chromatography“ (SEC) [14].

SEC chromatografie (dříve známá pod názvem gelová permeační chromatografie) je metoda dělení látek na základě velikosti jejich molekul, přesněji na základě hydrodynamického objemu těchto molekul. Je založena na difúzi molekul rozpuštěné látky do vnitřních pórů zrnitého porézního gelu, kombinované s tokem rozpouštědla kolonou vyplněnou tímto gelem. V analytickém uspořádání se používá k molekulárně hmotnostní charakterizaci polymerů, v uspořádání preparativním pak k frakcionaci polymerů.

Při průchodu roztoku polymeru kolonou difundují jeho makromolekuly do pórů gelu. Pro malé makromolekuly je přístupná většina pórů, a proto setrvávají v koloně nejdéle, s narůstající velikostí makromolekul klesá frakce pórů, do kterých mohou makromolekuly proniknout a klesá tedy i doba jejich setrvání na koloně. Na výstupu z kolony se proto nejprve objeví největší makromolekuly analyzovaného polymeru, s narůstajícím retenčním časem pak molekuly stále menší.

2.5.2 Aparatura s koncentračními detektory, metoda SEC-PS a SEC-DAD

Pro rutinní aplikace se většinou využívá jednoduchá aparatura opatřená na výstupu z kolony pouze koncentračním detektorem (UV-vis detektor nebo diferenciální refraktometr). Výsledkem měření je pak závislost koncentrace makromolekul (nebo veličiny této koncentraci úměrné) na retenčním čase, t_r , která se nazývá SEC chromatogram. Tento chromatogram je pak vyhodnocován na základě kalibrace, která přiřazuje každému retenčnímu času, t_r , molekulovou hmotnost, M , v tomto čase eluovaných makromolekul. Kalibrace se provádí pomocí kalibračních standardů (nejčastěji polystyrenové standardy, PS), tj. série polymerů stejného typu s různou hodnotou M vykazujících minimální polydispersitu. Kalibrační závislost má pak tvar polynomu, nejčastěji třetího stupně (1):

$$\log M = a_0 + a_1 t_r + a_2 t_r^2 + a_3 t_r^3 \quad (1)$$

kde a_i jsou koeficienty získané matematickým zpracováním kalibračních měření. Zde je třeba zdůraznit, že hodnoty molekulárně hmotnostních charakteristik získané technikou SEC-PS jsou skutečnými (absolutními) hodnotami pouze v případě, že analyzovaný polymer má stejné složení a strukturu jako kalibrační standardy (např. aparatura kalibrovaná polystyrenovými (PS) standardy, analyzovaný polymer opět PS). V ostatních případech, kdy je analyzovaný polymer jiného typu než kalibrační standardy, poskytuje tato metoda pouze zdánlivé (apparent) hodnoty molekulárně hmotnostních charakteristik, které se od hodnot absolutních mohou více či méně lišit (v běžných případech jednotky až několik desítek procent), neboť dělení na kolonách probíhá na základě hydrodynamického objemu makromolekul, jehož závislost na molární hmotnosti je specifická pro každý polymer.

Zařadíme-li na výstup z kolon UV-vis Diode Array Detector, realizujeme uspořádání SEC-DAD. Toto uspořádání umožňuje vedle klasické molekulárně hmotnostní charakterizace kalibrační metodou též sejmoutí celého UV-vis spektra z kolon postupně eluovaného polymeru, čímž je možné získat závislost UV-vis spektrálních charakteristik na molekulové hmotnosti makromolekul analyzovaného polymeru.

2.5.3 Aparatura s detektorem rozptylu světla, metoda SEC – MALS

Jsou-li SEC kolony opatřeny na výstupu kromě koncentračního detektoru (diferenciální refraktometr) též detektorem statického Rayleighova rozptylu světla snímajícím intenzitu rozptýleného světla pod více úhly, tj. Multi Angle Light Scattering (MALS) detektorem, je možno toto uspořádání (SEC-MALS) použít jednak k absolutní molekulárně hmotnostní charakterizaci polymerního vzorku a jednak k určení gyračních poloměrů makromolekul, R_g , které vypovídají o velikosti makromolekul v daném rozpouštědle.

3. Cíle práce

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

1. Prostudovat schopnost širšího spektra cyklických olefinů transformovat cestou ligandové výměny původně polymerizačně neaktivní komplexy $[\text{Rh}(\text{ethylen})_2\text{acac}]$ a $[\text{Rh}(1,5\text{-hexadien})\text{Cl}]_2$ na nové aktivní katalyzátory homogenních polymerizace fenylacetylenů.
2. Prostudovat schopnost vybraného cyklického olefinu transformovat polymerizačně neaktivní systém $[\text{Rh}(1,5\text{-hexadien})\text{Cl}]_2/\text{PBI}$ na aktivní katalyzátor heterogenně probíhající polymerizace fenylacetylenů.
3. Cestou zakotvení komplexů $[\text{Rh}(\text{COD})\text{acac}]$ a $[\text{Rh}(\text{NBD})\text{acac}]$ na mezoporézní mekulová síta MCM-41 připravit nové heterogenní polymerizační katalyzátory a prostudovat jejich aktivitu při polymerizaci fenylacetylenů.
4. Prostudovat aktivitu komerčního heterogenizovaného systému chloronorbodientrifenyfosfirrhodium(I)/PS-DVB (FibreCat) při heterogenně probíhající polymerizaci fenylacetylenů.
5. Prostudovat polymerizovatelnost 3-ethynylthiofenu na vybraných homogenních a heterogenních katalyzátorech a provést základní molekulárně hmotnostní a spektrální charakterizace připravených polymerů.

4. Experimentální část

4.1. Použité chemikálie

➤ Monomer

3-Ethynylthiofen (3-EtTh) (Aldrich, 96%)

Fenylacetylen (PhA) (Aldrich, 98%)

2-Flourofenylacetylen (2-FPhA) (Aldrich)

Thiofen (Th) (Aldrich, 99%)

PhA, EtTh, Th, 2-FPhA byly používány bez dalšího čištění.

➤ Homogenní katalyzátory

Acetylacetonatobis(ethylen)rhodium (I) $[\text{Rh}(\text{ethylen})_2\text{acac}]$ (Strem)

Chloro(1,5-hexadien)rhodium(I) dimer $[\text{Rh}(1,5\text{-hexadien})\text{Cl}]_2$ (Aldrich, 99%)

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

Acetylacetonato(norbornadien)rhodium (I) $[\text{Rh}(\text{NBD})\text{acac}]$ (Aldrich, 97%)

Chloro(norbornadien)rhodium(I) dimer $[\text{Rh}(\text{NBD})\text{Cl}]_2$ (Aldrich, 98%)

Acetylacetonato(1,5-cyklooktadien)rhodium(I) $[\text{Rh}(1,5\text{-COD})\text{acac}]$ (Aldrich, 99%)

Acetylacetonato(1,5-cyklooktadien)Iridium(I) $[\text{Ir}(1,5\text{-COD})\text{acac}]$ (Aldrich)

Katalyzátory byly používány bez dalšího čištění.

➤ Heterogenní katalyzátory

Hybridní katalyzátor vzniklý zakotvením $[\text{Rh}(1,5\text{-hexadien})\text{Cl}]_2$ na mesoporézní polybenzimidazol (PBI), označený jako $[\text{Rh}(1,5\text{-hexadien})\text{Cl}]_2/\text{PBI}$, byl připraven J. Havlíčkem v rámci řešení diplomové práce [15]. Byl použit komerční $[\text{Rh}(1,5\text{-hexadien})\text{Cl}]_2$ (Aldrich) a komerční PBI (Hoechst-Celanese Corporation), který byl přečištěn Dr. Biffisem (University of Padova). Obsah Rh v připraveném $[\text{Rh}(1,5\text{-hexadien})\text{Cl}]_2/\text{PBI}$ je 3% hmotnostní.

Chloronorbordientrifenyfosfinrhodium(I)/PS-DVB (FibreCat) (5% hmotnostní Rh) $[\text{Rh}(\text{NBD})\text{Cl PPh}_3]$ /styragel (Aldrich). Tento heterogenní katalyzátor byl použit bez dalšího čištění.

$[\text{Rh}(1,5\text{-COD})\text{Cl}]_2/\text{MCM-41}$ heterogenní katalyzátor této zkratky byl připraven zakotvením $[\text{Rh}(1,5\text{-COD})\text{Cl}]_2$ (Aldrich, 98%) na komerční MCM-41 modifikovaný APTMS, přípravou se zabýval Mgr. Jan Svoboda (KFMCH PŘF UK). Obsah Rh v připraveném $[\text{Rh}(1,5\text{-COD})\text{Cl}]_2/\text{MCM-41}$ byl 1% hmotnostní.

$[\text{Rh}(1,5\text{-COD})\text{acac}]/\text{MCM-41}$ heterogenní katalyzátor této zkratky byl připraven zakotvením $[\text{Rh}(1,5\text{-COD})\text{acac}]$ (Aldrich, 99%) na komerční MCM-41 přípravou se zabýval Mgr. Jan Svoboda (KFMCH PŘF UK). Obsah Rh v připraveném $[\text{Rh}(1,5\text{-COD})\text{acac}]/\text{MCM-41}$ byl 0,35% hmotnostní.

$[\text{Rh}(1,5\text{-COD})\text{Cl}]_2/\text{PBI}$ heterogenní katalyzátor této zkratky byl připraven zakotvením $[\text{Rh}(1,5\text{-COD})\text{Cl}]_2$ (Aldrich, 98%) na komerční PBI (Hoechst-Celanese Corporation), který byl přečištěn Dr. Biffisem (University of Padova). Obsah Rh v připraveném $[\text{Rh}(1,5\text{-hexadien})\text{Cl}]_2/\text{PBI}$ je 3% hmotnostní.

➤ **Rozpouštědla**

Tetrahydrofuran (THF) (Riedel de Haën). THF bez dalšího čištění byl používán jako eluční činidlo pro SEC chromatografii. Při použití jako polymerizační rozpouštědlo byl THF destilován na koloně s CaH_2 a CuCl .

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

Methanol (Riedel de Haën) použit bez dalšího čištění.

Chloroform (La Chema) použit bez dalšího čištění.

Toluen (La Chema) použit bez dalšího čištění

➤ Cykloolefiny

1,5-Cyklooktadien (COD) (Aldrich 99%)

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

Bicyklo[2,2,1]hepta-2,5-dien (norbornadien) (NBD) (Fluka 97%)

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

1,4-Cyklohexadien (1,4-CHD) (Aldrich 97%)

1,2,3,4,5-Pentamethylcyklopentadien (PMCPD) (Aldrich 95%)

Bicyklo[4,3,0]nona-3,6(1)-dien (BND) (Aldrich 85%) Zbytek do 100% představuje indan.

Tyto cykloolefiny byly používány bez dalšího čištění.

Dicyklopentadien (DCPD) čištěn Dr. Balcarem (UFCH J.H. AVČR) destilací na vakuové lince, před upotřebením byl uchováván v zatavené ampuli pod vakuem.

➤ Ostatní

Triethylamin (TEA) (Aldrich 99%)

4.2. Polymerizace

4.2.1. Homogenní polymerizace

Homogenní polymerizace byly prováděny za laboratorní teploty, a to buď v prostředí THF, CH₂Cl₂, neředěných cyklických olefinů, ve směsném rozpouštědle olefin/CH₂Cl₂ (3/7 objemově) nebo v prostředí COT/THF (koncentrace COT 1,2 mol/l). Cyklické olefiny použité jako rozpouštědlo sloužily zároveň jako potenciální rekompexační činidla. Katalyzátor byl rozpouštěn v příslušném rozpouštědle po dobu 30 min za intenzivního míchání. Po této době byla vlastní polymerizace zahájena přidáním monomeru, PhA nebo 3-EtTh, k roztoku katalyzátoru. Koncentrace katalyzátoru, [Cat] a počáteční koncentrace PhA nebo 3-EtTh, ([PhA]₀, [3-EtTh]₀) v reakční směsi se pohybovaly v rozmezí: [Cat] = 1.10⁻³ – 12.10⁻³ mol.l⁻¹, [Mon]₀ = 0,6 – 3 mol.l⁻¹, celkový objem reakční směsi byl 1 až 6 ml. Průběh polymerizace

v závislosti na čase jsme sledovali pomocí metody SEC-PS. První vzorek reakční směsi byl odebrán 5 minut po zahájení polymerizace a poslední odběr byl uskutečněn těsně před terminací. Standardní reakční doba byla 4 hodiny. Pro přípravu jednotlivých vzorků bylo odebíráno 5 μl reakční směsi a toto množství rozpuštěno v 500 μl THF. 20 μl takto vzniklého roztoku bylo injektováno na kolony SEC mikrostržíkačkou Hamilton. Po posledním odběru byla uskutečněna terminace převedením reakční směsi do nadbytku methanolu (50 ml). Vzniklé polymery, polyfenylacetylen, PPhA, poly(3-ethynylthiofen), P(3-EtTh) se tímto krokem též vysrážely, protože nebyly v methanolu rozpustné. Dále se PPhA a P(3-EtTh) izolovaly filtrací a promývaly se methanolem a sušily za laboratorní teploty. Stejným způsobem se sušily supernatanty rezultující po izolaci a promývání PPhA a P(3-EtTh), které obsahují v methanolu rozpustné oligomerní produkty reakce. Výtěžek polymeru, Y(P), v době zastavení reakce byl stanoven gravimetricky. U systémů, ze kterých bylo možno izolovat čisté oligomerní produkty pouhým odpařením rozpouštědel ze supernatantu byl gravimetricky stanoven i výtěžek oligomerů v době zastavení reakce, Y(O). Hodnoty Y(P) a Y(O) z průběhu polymerizace pak byly určeny na základě absolutních ploch pod jednotlivými píky na SEC chromatogramech. Metodou SEC-PS jsme též určili molekulárně hmotnostní charakteristiky PPhA v průběhu polymerizace. Čistota izolovaného PPhA a P(3-EtTh) a oligomerních produktů byla též kontrolována metodou SEC-PS ještě před vlastním gravimetrickým stanovením hodnot Y(P) a Y(O). Pro toto měření bylo rozpuštěn 1 mg příslušného produktu v 1 ml THF a na kolonu se aplikovalo opět 20 μl tohoto roztoku.

4.2.2. Polymerizace na heterogenních katalyzátorech v prostředí COT, THF, nebo CH_2Cl_2

Heterogenní katalyzátor $[\text{Rh}(1,5\text{-hexadien})\text{Cl}]_2/\text{PBI}$, obsah Rh 3% hm. – testován po rekomplexaci pomocí COT pro polymerizaci PhA. $[\text{Rh}(1,5\text{-hexadien})\text{Cl}]_2/\text{PBI}$ (39 mg, což odpovídá 1,17 mg Rh) byl za intenzivního míchání dispergován po dobu 5 min v 1,1 ml THF, poté bylo přidáno 1,1 ml COT. V prostředí THF/COT (1/1 objemově) byl katalyzátor dispergován za intenzivního míchání po dobu dalších 45 min. V jednom z experimentů bylo bezprostředně po přidání COT přidáno do systému kokatalytické množství vody (34 μl). Vlastní polymerizace byla zahájena přidáním PhA (330 μl). Polymerizace probíhala za laboratorní teploty za intenzivního míchání heterogenního

reakčního systému. Koncentrace složek v reakčním systému byly následující: $[\text{PhA}]_0 = 1,2 \text{ mol.l}^{-1}$, koncentrace katalyzátoru vyjádřená jako koncentrace Rh, $[\text{Rh}] = 4,5 \cdot 10^{-3} \text{ mol.l}^{-1}$. Průběh reakce byl sledován metodou SEC obdobně jako v případě polymerizací homogenních; první odběr vzorku na SEC analýzu byl proveden 10 min po zahájení polymerizace. Před každým odběrem vzorku bylo na dobu 2 min přerušeno míchání reakčního systému, během této doby hybridní katalyzátor samovolně sedimentoval na dno reakční nádoby, což umožnilo bezproblémový odběr vzorku z kapalně fáze systému. Reakce byla ukončena po 6 – 72 hod odebráním kapalně fáze nad sedimentovaným katalyzátorem a jejím převedením do methanolu (50 ml). S cílem izolovat kvantitativně reakční produkty byl dále katalyzátor opakovaně promýván malým množstvím THF (~1 ml) a roztoky rezultující z promývání byly přidány do methanolu. Reakční produkty (PPhA, oligomery PhA) byly dále zpracovávány stejným způsobem jako v případě polymerizací homogenních, stejným způsobem byly určeny též hodnoty Y(P) a Y(O).

Heterogenní katalyzátor $[\text{Rh}(1,5\text{-COD})\text{Cl}]_2/\text{PBI}$, obsah Rh 3% hm. – testován při polymerizaci EtTh. $[\text{Rh}(1,5\text{-COD})\text{Cl}]_2/\text{PBI}$ o hmotnosti 62 nebo 246 mg byl dispergován v 2,8 ml resp. 2 ml THF po dobu 5 min za intenzivního míchání. Polymerizace byla zahájena přidáním monomeru 3-EtTh (200 mg, resp. 1000 mg). Polymerizace probíhala za laboratorní teploty za intenzivního míchání heterogenního reakčního systému. Koncentrace složek v reakčním systému byly následující: $[\text{3-EtTh}]_0 = 0,6 \text{ mol.l}^{-1}$ resp. 3 mol.l^{-1} , koncentrace katalyzátoru vyjádřená jako koncentrace Rh, $[\text{Rh}] = 6 \cdot 10^{-3} \text{ mol.l}^{-1}$ resp. $24 \cdot 10^{-3} \text{ mol.l}^{-1}$. Standardní reakční doba byla 24 hod. Další postup je shodný s postupem u předchozího heterogenního hybridního katalyzátoru.

Heterogenní katalyzátory $[\text{Rh}(1,5\text{-COD})\text{acac}]/\text{MCM-41}$ obsah Rh 0,35% hm. a $[\text{Rh}(\text{NBD})\text{acac}]/\text{MCM-41}$ obsah Rh 0,72% hm testované při polymerizaci PhA. Příslušný katalyzátor (20 až 210 mg) byl dispergován v CH_2Cl_2 nebo v THF po dobu 30 min za intenzivního míchání. Polymerizace byla zahájena přidáním monomeru PhA a probíhala za laboratorní teploty za intenzivního míchání heterogenního reakčního systému. Testované koncentrace složek v reakčním systému byly v rozmezí: $[\text{PhA}]_0 = 0,24 \text{ mol.l}^{-1}$ až $2,4 \text{ mol.l}^{-1}$ koncentrace katalyzátoru vyjádřená jako koncentrace Rh, $[\text{Rh}] = 2,4 \cdot 10^{-3} \text{ mol.l}^{-1}$ až $4,8 \cdot 10^{-3} \text{ mol.l}^{-1}$. Standardní reakční doba byla 24 hod. Další postup je shodný s předchozími heterogenními reakcemi.

Heterogenní katalyzátor $[\text{Rh}(1,5\text{-COD})\text{Cl}]_2/\text{APTMS}/\text{MCM-41}$ obsah Rh 1% hm. – testovaný při polymerizaci 3-EtTh. katalyzátor $[\text{Rh}(1,5\text{-COD})\text{Cl}]_2/\text{APTMS}/\text{MCM-41}$ o hmotnosti 30 mg byl dispergován v 1,8 ml CH_2Cl_2 po dobu 30 min za intenzivního míchání. Polymerizace byla zahájena přidáním monomeru 3-EtTh (120 mg). Polymerizace probíhala za laboratorní teploty za intenzivního míchání heterogenního reakčního systému. Koncentrace složek v reakčním systému byly následující: $[\text{3-EtTh}]_0 = 0,6 \text{ mol.l}^{-1}$ koncentrace katalyzátoru vyjádřená jako koncentrace Rh, $[\text{Rh}] = 1,5 \cdot 10^{-3} \text{ mol.l}^{-1}$. Reakční doba byla 24 hod. Další postup je shodný s předchozími heterogenními reakcemi.

4.3. Metody

4.3.1. Metoda SEC–PS, zpracování chromatogramů

Průběh polymerizace jsme sledovali pomocí aparatury SEC (TSP, Thermo Separation Product, Florida, USA), se dvěma kolonami v sériovém uspořádání se styragelovou náplní Mixed B, Mixed C (Polymer Laboratories, UK). K detekci jsme používali koncentrační UV detektor (TSP, Florida, USA). Měření jsme prováděli při vlnové délce 254 nm, což je vlnová délka, při které substituenty hlavního polymerního řetězce (fenyly nebo thienyly) vykazují intenzivní absorpci. Jako mobilní fázi jsme používali THF při průtokové rychlosti 0,7 ml/min pro všechny SEC analýzy. Na kolony bylo injektováno 20 μl analyzovaného roztoku pomocí stříkačky Hamilton. Pro kalibraci kolon byla použita série PS standardů s velmi úzkými distribucemi molekulových hmotností (kalibrační sada Polymer Laboratories, UK) umožňující kalibraci v rozsahu molekulových hmotností $2 \cdot 10^2 - 2 \cdot 10^6$. Kalibraci kolon provedli a průběžně kontrolovali Mgr. M. Bláha a Dr. D. Rédrová (KFMCH).

SEC analýzou vzorků odebíraných z polymerizační směsi je možno určit: (i) **zastoupení produktů**, t.j. polymeru a oligomerů ve směsi (v případě oligomerů je toto určení možné pouze tehdy, je-li jejich signál dostatečně separován od signálu rozpouštědla, což závisí především na intenzitě odezvy použitého polymerizačního rozpouštědla) a dále pak (ii) **molekulárně hmotnostní charakteristiky produktů**, především polymeru. Obsah produktů byl určen na základě absolutních ploch pod příslušnými píky (viz Kap. 4.2.). Molekulárně hmotnostní charakteristiky produktů byly

určeny s použitím vyhodnocovacího programu Clarity (Data Apex, CZ). Princip určení je následující: po ohraničení počátku a konce píku produktu je každému zaznamenanému retenčnímu času mezi těmito mezemi přiřazena na základě PS kalibrace odpovídající hodnota molekulové hmotnosti M_i . Odezva detektoru pro daný retenční čas je přímo úměrná hmotnostnímu zastoupení frakce s hodnotou M_i v analyzovaném produktu. Na základě těchto dat jsou pak počítačově určeny molekulárně hmotnostní charakteristiky pro daný produkt. V rámci této práce byly sledovány následující charakteristiky: číselně střední molekulová hmotnost (M_n), hmotnostně střední molekulová hmotnost (M_w) a index polydispersity (I_n). Tyto charakteristiky jsou definovány následujícími vztahy [1]:

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

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

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

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

Na základě hodnot $Y(P)$ a M_n byla určena účinnost iniciace polymerizace, E_I podle vztahu platného pro polymerizaci bez přenosových reakcí (Rov. 5):

$$E_I = [M]_0 \cdot M_j \cdot Y(P) / \{100 \cdot [Cat] \cdot M_n\} \quad (5)$$

Kde $[M]_0$ je počáteční koncentrace monomeru, $[Cat]$ koncentrace katalyzátoru M_j je molekulová hmotnost monomerní jednotky.

Dále byly určeny hodnoty TON. Tyto hodnoty charakterizují počet katalytických cyklů vedoucích k zabudování molekuly monomeru do polymerního řetězce, jež proběhly na jednom katalytickém centru.

$$TON = [M]_0 \cdot Y(P) / [Cat] \quad (6)$$

4.3.2. Metoda SEC-DAD, zpracování chromatogramů

Průběh vybraných polymerizací jsme sledovali pomocí aparatury SEC-DAD (chromatograf Hewlett Packard 1100 series) se dvěma kolonami v sériovém uspořádání se styragelovou náplní Mixed B, Mixed C (Polymer Laboratories, UK). K detekci byl používán UV detektor chromatografu, který je typu diode array, a tedy umožňuje získat kontinuální závislost UV VIS spektra (190 – 700nm) na retenčním čase. Jako mobilní fázi jsme používali THF při průtokové rychlosti 0,7 ml/min pro všechny SEC analýzy. Na kolony bylo injektováno 20 μ l analyzovaného roztoku pomocí stříkačky Hamilton. Pro kalibraci kolon byla použita série PS standardů s velmi úzkými distribucemi molekulových hmotností (kalibrační sada Polymer Laboratories, UK) umožňující kalibraci v rozsahu molekulových hmotností $2 \cdot 10^2$ – $2 \cdot 10^6$. Kalibraci kolon provedli Mgr. Michal Bláha a Dr. Dana Rédrová (KFMCH).

4.3.3. Metoda SEC-MALS, zpracování chromatogramů

Průběh vybrané polymerizace a produkty dalších polymerizací jsme charakterizovali pomocí aparatury SEC-MALS (Multi Angle Light Scattering) (Wyatt Technogy corporation, Santa Barbara, USA), se dvěma kolonami v sériovém uspořádání se styragelovou náplní Mixed B, Mixed C (Polymer Laboratories, UK). K detekci byl používán rozptylový detektor DAWN EOS, který v kombinaci s diferenciální refraktometrem (Optilab rEx) umožňuje zjištění absolutních hodnot molekulárně hmotnostních charakteristik vzorku.

Jako mobilní fázi jsme používali toluen při průtokové rychlosti 1,0 ml/min pro všechny analýzy. Na kolony bylo injektováno 50 μ l analyzovaného roztoku pomocí stříkačky Hamilton. Naměřená data byla vyhodnocena pomocí programu ASTRA V (výrobce Wyatt Technogy corporation, Santa Barbara, USA) metodou Zimových diagramů.

SEC-MALS analýzou vzorků odebíraných z polymerizační směsi je možno určit:

(i) **molekulárně hmotnostní charakteristiky polymerů** (absolutní středy molekulových hmotností – M_n , M_w , absolutní středy gyračních poloměrů - R_n , R_w , R_z ; index polydisperzity - I_n).

4.3.4. Nukleární magnetická rezonance, NMR

^1H NMR analýzy vzorků PPhA byly provedeny na přístroji Varian Unity INOVA 400. Vzorky byly měřeny jako roztoky v CDCl_3 , měření provedl J. Svoboda (KFMCH).

4.3.5. Elementární analýza

Elementární analýzy byly provedeny na ÚOCHB AVČR a také firmou Ekochem Praha (stanovení Rh metodou ICP-AES – emisní spektrometrie při které je vzorek přiváděn do argonové plazmy).

5. Výsledky a diskuse

5.1. Polymerizace PhA na komplexu [Rh(ethylen)₂acac] v prostředí cykloolefinů

Monojaderný komplex [Rh(ethylen)₂acac] (Schéma 3) je znám jako polymerizačně neaktivní katalyzátor, který při transformaci PhA vykazuje pouze (nízkou) oligomerizační aktivitu [22]. S ohledem na labilně vázané ethylenové ligandy ve struktuře [Rh(ethylen)₂acac] je však možno očekávat snadnou modifikovatelnost tohoto komplexu cestou výměny ethylenových ligandů za pevněji koordinované ligandy cykloolefinické, která může vést ke tvorbě polymerizačně aktivních komplexů.

V rámci této kapitoly byla proto studována homogenní polymerizace PhA na [Rh(ethylen)₂acac] v prostředí různých cykloolefinů, které nebyly dosud testovány jako ligandy polymerizačně aktivních katalyzátorů (Schéma 4).

S cílem maximalizovat rozsah předpokládané, k možné aktivaci vedoucí ligandové výměny byly jako rekomplexační činidla a současně polymerizační rozpouštědla použity neředěné cykloolefiny. Pouze v případě DCPD byl použit roztok DCPD v CH₂Cl₂ (DCPD/CH₂Cl₂ 3/7 objemově) připravený za teploty 30°C (za laboratorní teploty je DCPD v pevném skupenství). Ve všech testovaných cykloolefinech se [Rh(ethylen)₂acac] během 5 min dokonale rozpustil na slabě žlutý roztok, jehož barva se dále neměnila po celou dobu „zrání katalyzátoru“ (30 min). Vlastní polymerizace byla zahájena přidávkem PhA k těmto roztokům a průběh polymerizace byl monitorován metodou SEC (viz Experimentální část).

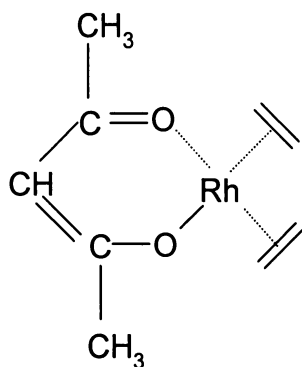


Schéma 3: Monojaderný komplex [Rh(ethylen)₂acac]

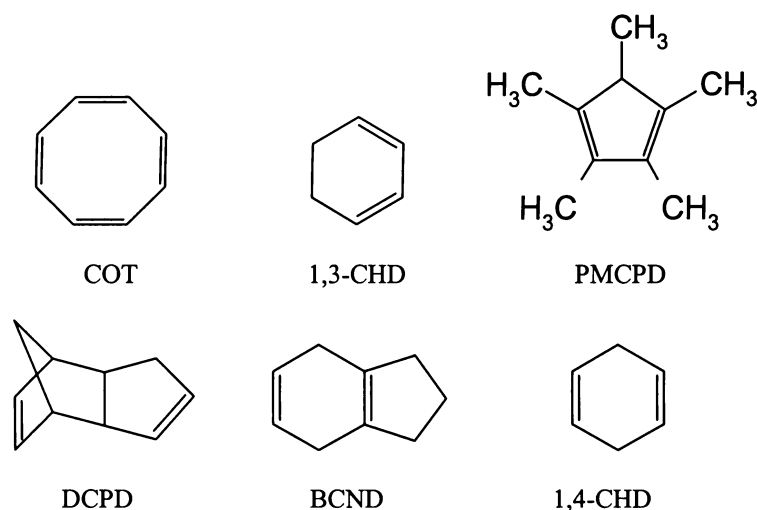
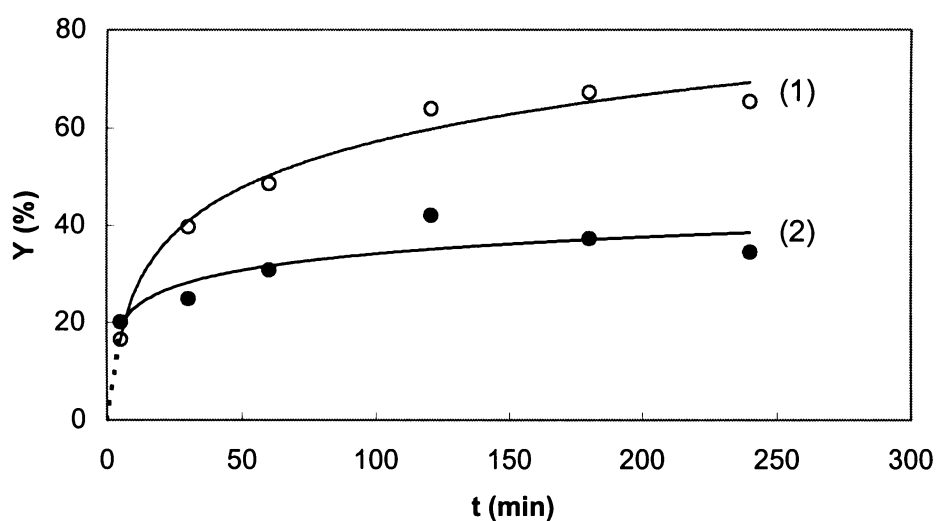


Schéma 4: Cykloolefiny používané k aktivaci $[\text{Rh}(\text{ethylen})_2\text{acac}]$

Z výsledků mé studie je zřejmé, že tři z nově testovaných cykloolefinů, a to COT, 1,3-CHD a DCPD účinně transformují komplex $[\text{Rh}(\text{ethylen})_2\text{acac}]$ na aktivní katalyzátor polymerizace PhA. Časový průběh polymerizací ukazují Obr. 1 – 6, základní charakteristiky polymerizací jsou dále uvedeny v Tab. 1. Ve všech případech zůstává vznikající PPhA rozpuštěn po celou dobu reakce v reakční směsi (tj. v prostředí COT, 1,3-CHD nebo DCPD), polymerizace je vždy doprovázena tvorbou oligomerů ($M_w = 300 - 400$). S ohledem na výtěžek PPhA se z nově testovaných cykloolefinů ukázaly jako vysoce účinné zejména 1,3-CHD a COT. V prostředí DCPD bylo uspokojivého výtěžku PPhA (40%) dosaženo až po prodloužení reakční doby na 24 hod (Tab. 1). Příliš dlouhá reakční doba je však pro syntézu polyacetylenů méně vhodná s ohledem na možnost nežádoucí degradace a izomerizace postupně vznikajícího a v reakčním systému dlouhodobě rozpuštěného produktu. Domníváme se, že prokázaná aktivace $[\text{Rh}(\text{ethylen})_2\text{acac}]$ pomocí COT, 1,3-CHD a DCPD je důsledkem výměny ethylenových ligandů komplexu za pevněji koordinované ligandy cykloolefinické. V rámci paralelně probíhající studie [22] byl v případě systému $[\text{Rh}(\text{ethylen})_2\text{acac}]/\text{COT}$ proces aktivace sledován pomocí ^1H NMR spektroskopie, která jednoznačně prokázala kvantitativní náhradu dvou ethylenových ligandů v $[\text{Rh}(\text{ethylen})_2\text{acac}]$ za jeden ligand cyklooktatetraenový za vzniku komplexu složení $[\text{Rh}(\text{COT})\text{acac}]$. V Tab. 1 jsou dále uvedeny převzaté výsledky polymerizací PhA na $[\text{Rh}(\text{ethylen})_2\text{acac}]$ aktivovaném pouze kokatalytickým množstvím COT, (Tab.1 č. 3 – 4) provedené v prostředí klasických

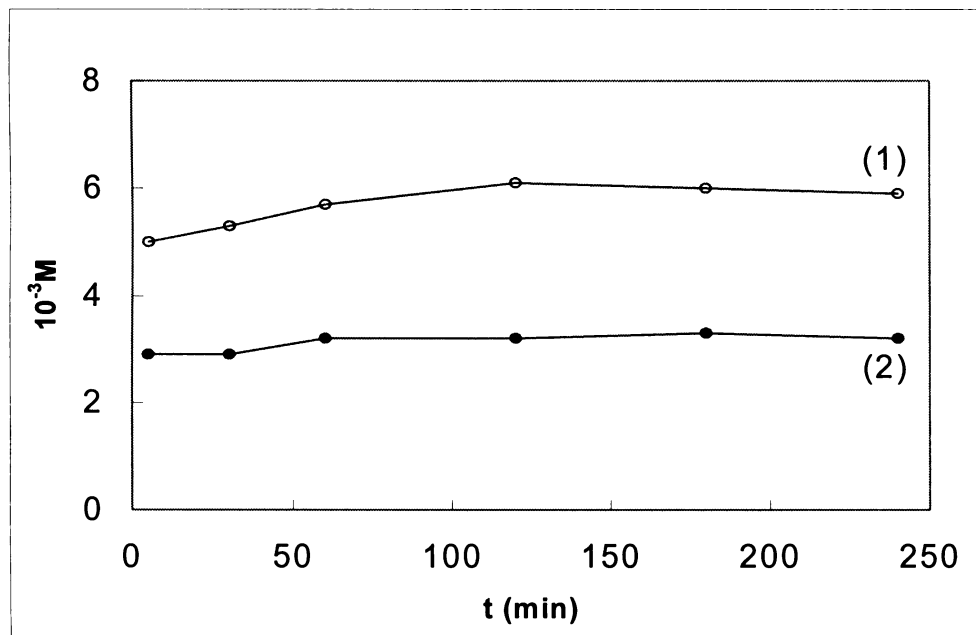
polymerizačních rozpouštědel THF a CH_2Cl_2 . Výsledky ukazují, že COT na úrovni kokatalytického přídavku ($[\text{COT}]/[\text{Rh}] = 10/1$) postačuje k účinné aktivaci $[\text{Rh}(\text{ethylen})_2\text{acac}]$. Z porovnání výsledků pro systémy obsahující COT (Tab. 1 č. 1 – 4) je zřejmé, že volba rozpouštědla, resp. obsah COT v systému výrazným způsobem ovlivňuje zejména molekulovou hmotnost vznikajícího PPhA. Zatímco v prostředí neředěného COT a v prostředí $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{COT}$ rezultuje PPhA s hodnotami $M_w \sim 5 \cdot 10^3$ v prostředí THF/COT jsou dosahované hodnoty M_w zhruba o jeden řád vyšší. Nízké hodnoty molekulových hmotností dosahované v prostředí COT nebo $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{COT}$ zřejmě odráží zvýšený rozsah přenosových reakcí, což potvrzují i formálně určené hodnoty účinnosti iniciace E_i , které jsou pro tato prostředí výrazně vyšší než 100% (Tab. 1, E_i určeno na základě vztahu (5)). Rozsah přenosových reakcí je pak v prostředí THF pravděpodobně výrazněji omezen zřejmě v důsledku schopnosti tohoto rozpouštědla koordinovat se k aktivním polymerizačním centřům.

V Tab. 1 jsou dále uvedeny výsledky získané při testování polymerizační aktivity $[\text{Rh}(\text{ethylen})_2\text{acac}]$ v prostředí 1,4-CHD, BCND a PMCPD. Za daných podmínek (Experimentální část) se tyto cykloolefiny ukázaly jako nevhodné pro účinnou transformaci $[\text{Rh}(\text{ethylen})_2\text{acac}]$ na polymerizační katalyzátor. V prostředí 1,4-CHD a BCND bylo dosaženo pouze nízkého výtěžku PPhA ($Y(\text{P}) < 10\%$, 24 hod, vznikající PPhA je rozpustný v reakční směsi). Polymerizace v prostředí PMCPD probíhala jako srážecí s výtěžkem $Y(\text{P}) \sim 1\%$ (vzniklý PPhA je rozpustný v THF). Nicméně skutečnost, že ve všech třech studovaných systémech byl prokázán vznik vysokomolekulárního PPhA (byť v malém množství), ukazuje, že i v prostředí 1,4-CHD, BCND a PMCPD je $[\text{Rh}(\text{ethylen})_2\text{acac}]$ nepochybně transformován na Rh-komplex schopný polymerizovat PhA. Nízký dosažený výtěžek PPhA pak může odrážet buď nízký rozsah této transformace nebo/a nízkou polymerizační aktivitu transformací vzniklého komplexu.



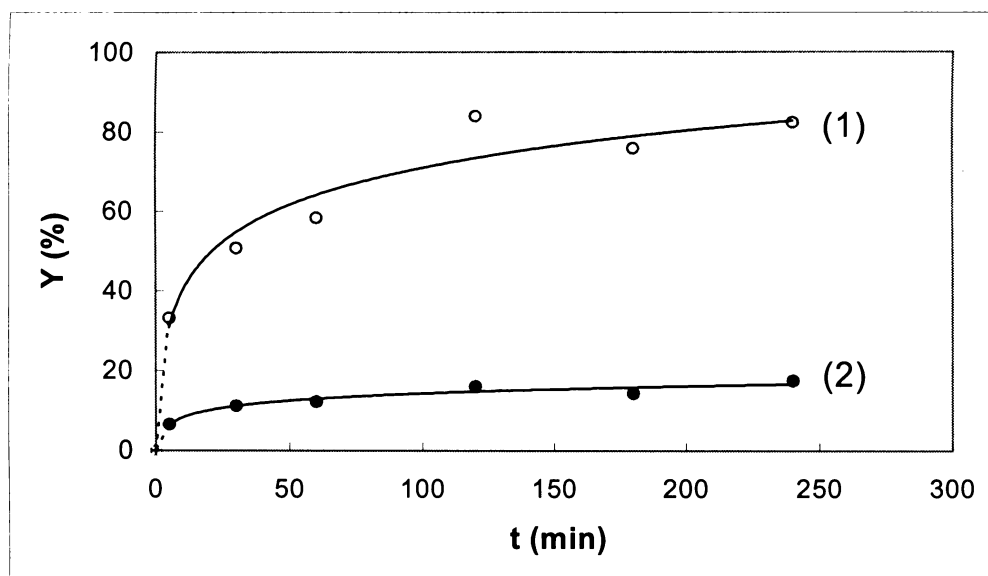
Obr. 1: Výtěžek PPhA, Y(P) (1) a výtěžek oligomerů Y(O) (2), v závislosti na reakčním čase, t, při polymerizaci PhA na $[\text{Rh}(\text{ethylen})_2\text{acac}]$ v prostředí COT.

$[\text{PhA}]_0 = 0,6 \text{ mol/l}$, $[\text{Cat}] = 6 \text{ mmol/l}$, laboratorní teplota.

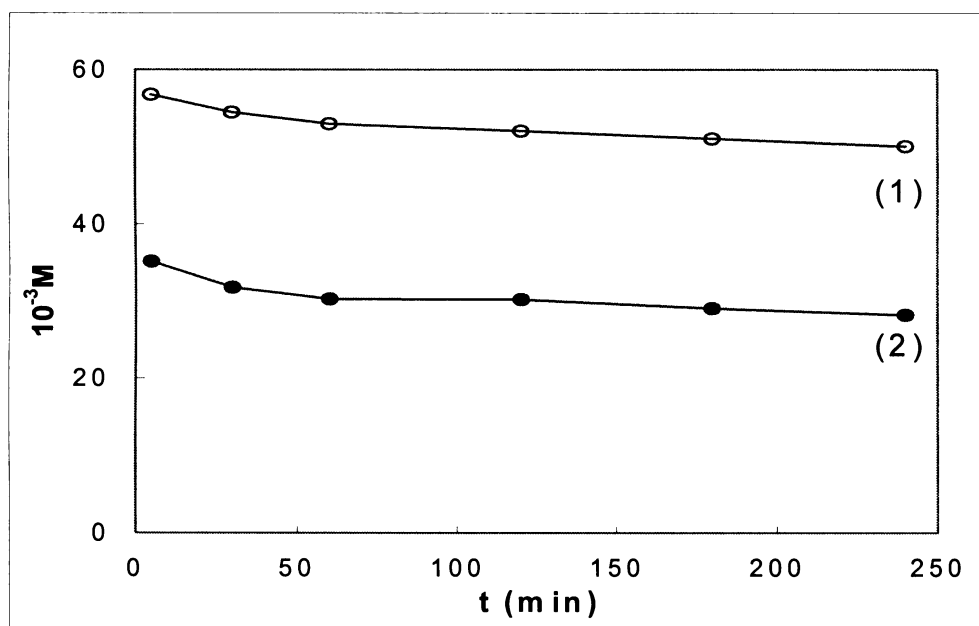


Obr. 2: Molekulárně hmotnostní charakteristiky PPhA, M_w (1) a M_n (2) v závislosti na reakčním čase, t, při polymerizaci PhA na $[\text{Rh}(\text{ethylen})_2\text{acac}]$ v prostředí COT.

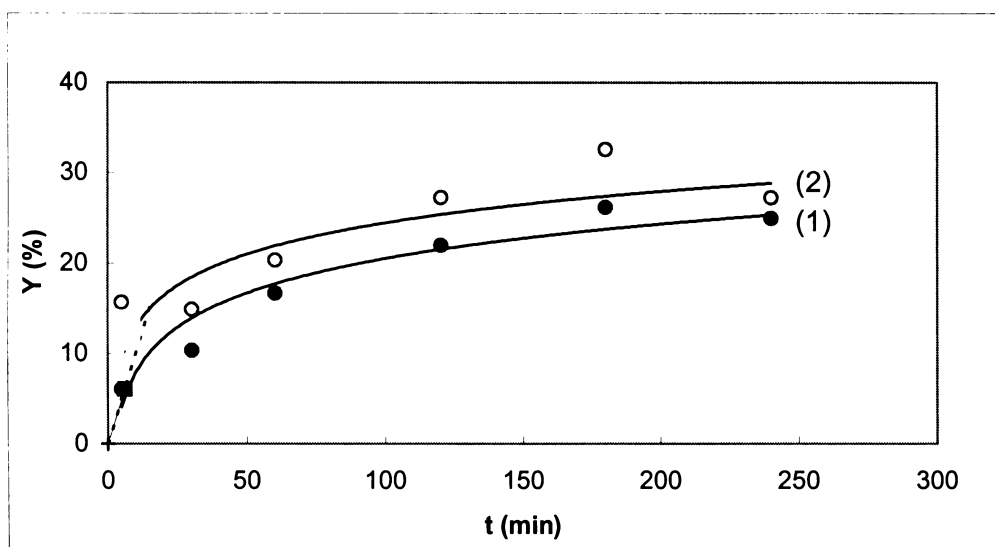
$[\text{PhA}]_0 = 0,6 \text{ mol/l}$, $[\text{Cat}] = 6 \text{ mmol/l}$, laboratorní teplota.



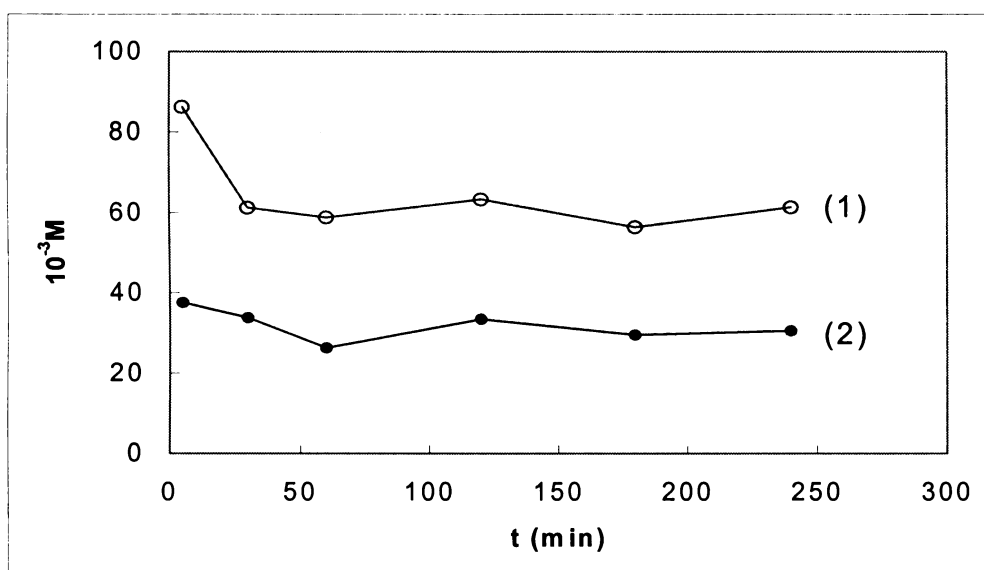
Obr. 3: Výtěžek PPhA, Y(P) (1) a výtěžek oligomerů Y(O) (2), v závislosti na reakčním čase, t , při polymerizaci PhA na $[\text{Rh}(\text{ethylen})_2\text{acac}]$ v prostředí 1,3-CHD. $[\text{PhA}]_0 = 0,6$ mol/l, $[\text{Cat}] = 6$ mmol/l, laboratorní teplota.



Obr. 4: Molekulárně hmotnostní charakteristiky PPhA, M_w (1) a M_n (2) v závislosti na reakčním čase, t , při polymerizaci PhA na $[\text{Rh}(\text{ethylen})_2\text{acac}]$ v prostředí 1,3-CHD. $[\text{PhA}]_0 = 0,6$ mol/l, $[\text{Cat}] = 6$ mmol/l, laboratorní teplota.



Obr. 5: Výtěžek PPhA, Y(P) (1) a výtěžek oligomerů Y(O) (2), v závislosti na reakčním čase, t, při polymerizaci PhA na $[\text{Rh}(\text{ethylen})_2\text{acac}]$ v prostředí DCPD/ CH_2Cl_2 . $[\text{PhA}]_0 = 0,6 \text{ mol/l}$, $[\text{Cat}] = 6 \text{ mmol/l}$, laboratorní teplota.



Obr. 6: Molekulárně hmotnostní charakteristiky PPhA, M_w (1) a M_n (2) v závislosti na reakčním čase, t, při polymerizaci PhA na $[\text{Rh}(\text{ethylen})_2\text{acac}]$ v prostředí DCPD/ CH_2Cl_2 . $[\text{PhA}]_0 = 0,6 \text{ mol/l}$, $[\text{Cat}] = 6 \text{ mmol/l}$, laboratorní teplota.

Tab. 1: Výtěžek PPhA, Y(P), a oligomerů, Y(O), hmotnostní (M_w) a číselný (M_n) střed molekulové hmotnosti a index polydisperzity, I_n PPhA a účinnost iniciace E_I dosažené při polymerizaci PhA na $[\text{Rh}(\text{ethylen})_2\text{acac}]$ v prostředí cykloolefinů. $[\text{PhA}]_0 = 0,6$ mol/l, $[\text{Cat}] = 6$ mmol/l, laboratorní teplota.

Č.	Rozpouštědlo	Reakční doba	Y(P) %	Y(O) %	$10^{-3} M_w$	$10^{-3} M_n$	I_n	E_I %
1	COT	5 min	17	20	5,0	2,9	1,7	
2	COT	4 hod	65	35	5,9	3,2	1,8	210
3	COT/THF (1/15,v/v) ^{a)}	4 hod	58	13	27	9,2	2,9	64
4	COT/CH ₂ Cl ₂ (1/15,v/v) ^{a)}	4 hod	58	42	5,7	2,8	2,0	212
5	1,3-CHD	5 min	33	7	57	35	1,6	
6	1,3-CHD	4 hod	82	18	50	28	1,8	30
7	DCPD/CH ₂ Cl ₂ (3/7,v/v)	5 min	6	16	86	38	2,3	
8	DCPD/CH ₂ Cl ₂ (3/7,v/v)	4 hod	25	27	60	31	1,9	8,2
9	DCPD/CH ₂ Cl ₂ (3/7,v/v)	24 hod	40	60	43	18	2,4	
10	1,4-CHD	24 hod	7	23	70	30	2,3	
11	PMCPD	4 hod	~1	--	100	54	1,9	
12	BCND	24 hod	4	--	39	4,7	8,3	

^{a)}převzato z [21]

Polymerizace na $[\text{Rh}(\text{ethylen})_2\text{acac}]/\text{COT}$ - vliv koncentrace PhA

Z porovnání hodnot molekulových hmotností PPhA rezultujících při použití jednotlivých systémů $[\text{Rh}(\text{ethylen})_2\text{acac}]/\text{cykloolefin}$ (Tab. 1) je zřejmé, že při polymerizaci na $[\text{Rh}(\text{ethylen})_2\text{acac}]$ aktivovaném pomocí neředěného COT vzniká PPhA s molekulovou hmotností výrazně (řádově) nižší, než při polymerizaci na $[\text{Rh}(\text{ethylen})_2\text{acac}]$ aktivovaném ostatními cykloolefiny. Nižší molekulová hmotnost může být v případě mnoha polyacetylenů pozitivem s ohledem na lepší rozpustnost polymeru umožňující jeho snadnější zpracovatelnost při přípravě funkčních elektronických prvků (viz. Úvod).

S cílem ověřit, zda molekulová hmotnost PPhA vznikajícího na $[\text{Rh}(\text{ethylen})_2\text{acac}]/\text{COT}$ závisí nejen na volbě polymerizačního rozpouštědla (Tab. 1) ale i na počátečním složení reakčního systému a je tedy volbou tohoto složení výrazněji ovlivnitelná, byla sledována polymerizace PhA při dvou různých počátečních molárních

poměrech monomer/katalyzátor ($[\text{PhA}]_0/[\text{Cat}] = 100$ a 400) při konstantní hodnotě $[\text{Cat}] = 6$ mmol/l, a to v prostředí neředěného COT. Výsledky jsou sumarizovány v Tab. 2. Ukazuje se, že v důsledku zvýšení počáteční koncentrace monomeru z hodnoty $[\text{PhA}]_0 = 0,6$ mol/l na hodnotu $[\text{PhA}]_0 = 2,4$ mol/l dochází k výraznému nárůstu počáteční rychlosti polymerizace a k mírnému nárůstu finálního výtěžku PPhA. Tento nárůst je pak doprovázen výrazným poklesem výtěžku nežádoucích oligomerů. Hodnoty M_w a M_n PPhA dosažené v systému s poměrem $[\text{PhA}]_0/[\text{Cat}] = 400$ jsou zhruba dvojnásobkem odpovídajících hodnot rezultujících při použití $[\text{PhA}]_0/[\text{Cat}] = 100$. Je tedy evidentní, že molekulovou hmotnost PPhA při polymerizaci na $[\text{Rh}(\text{ethylen})_2\text{acac}]/\text{COT}$ je možno ovlivňovat volbou poměru $[\text{PhA}]_0/[\text{Cat}]$. Pro pozorovaný nárůst molekulové hmotnosti je možno podat následující vysvětlení, v rámci kterého neuvažujeme terminační reakce a omezme se pouze na propagaci a přenos. Z Tab. 2 je zřejmé, že v důsledku zvýšení koncentrace monomeru z hodnoty $[\text{PhA}]_0 = 0,6$ mol/l na hodnotu $[\text{PhA}]_0 = 2,4$ mol/l došlo (i) ke zvýšení TON, a to z hodnoty 65 na 292, tedy na 4,5 násobek, a (ii) ke zvýšení formálně určených hodnot E_1 , a to z hodnoty 210 na 480 tedy na 2,3 násobek (Tab. 2, TON i E_1 určeno pro polymerizační čas 4 hod). Zvýšení koncentrace monomeru tedy způsobuje jak nárůst rozsahu propagace tak i nárůst rozsahu přenosových reakcí, přičemž první z nárůstů je významnější, což má za následek pozorovaný nárůst molekulových hmotností PPhA.

Tab. 2: Výtěžek PPhA, $Y(\text{P})$, a oligomerů, $Y(\text{O})$, hmotnostní (M_w) a číselný (M_n) střed molekulové hmotnosti a index polydisperzity, I_n PPhA a účinnost iniciace E_1 a hodnoty TON dosažené při polymerizaci PhA na $[\text{Rh}(\text{ethylen})_2\text{acac}]$ v COT při různé počáteční koncentraci PhA, $[\text{PhA}]_0$. $[\text{Cat}] = 6$ mmol/l, laboratorní teplota.

Č.	$[\text{PhA}]_0$ mol/l	Reakční doba	$Y(\text{P})$ %	$Y(\text{O})$ %	$10^{-3} M_w$	$10^{-3} M_n$	I_n	E_1 %	TON
1	0,6	5 min	17	20	5,0	2,9	1,7		
2	0,6	4 hod	65	35	5,9	3,2	1,8	210	65
3	2,4	5 min	45	16	12	6,1	2,0		
4	2,4	4 hod	73	16	12	6,2	1,9	480	292

Výsledky získané v rámci této kapitoly jednoznačně ukazují, že v polymerizačních systémech $[\text{Rh}(\text{ethylen})_2\text{acac}]/\text{COT}/\text{PhA}$ dochází ve zvýšené míře k přenosovým reakcím, přičemž rozsah těchto reakcí je možno omezit koordinujícím rozpouštědlem (THF). Jako aktivní přenašeč by teoreticky mohla fungovat každá ze složek reakčního systému, tj. COT, PhA, PPhA, oligomery PhA.

Role přenašeče při koordinačních polymerizacích je následující: přenašeč se koordinuje k AC, na kterém probíhá růst polymerního řetězce, v důsledku této koordinace je růst řetězce ukončen (řetězec je uvolněn od AC), koordinace přenašeče k AC však nezpůsobuje deaktivaci AC. Vhodnou koordinací molekuly monomeru k AC je přenašeč opět vytěsněn a na AC začne vznikat nový polymerní řetězec. V systému s vysokým rozsahem přenosových reakcí pak na jednom AC může vzniknout několik polymerních řetězců.

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

V návaznosti na výsledky Kap. 5.1. byla studována schopnost COT transformovat cestou ligandové výměny primárně polymerizačně neaktivní můstkový komplex $[\text{Rh}(1,5\text{-hexadien})\text{Cl}]_2$ (Schéma 5) na homogenní katalyzátor polymerizace PhA. Transformace a následná polymerizace byly prováděny jednak v prostředí neředěného COT a jednak v prostředí klasických polymerizačních rozpouštědel THF a CH_2Cl_2 s přidavkem COT (COT/Rh = 100/1). Komplex byl ve studovaných rozpouštědlech rozpouštěn po dobu 30 min, během této doby se rozpustil pouze částečně (barva kapalné fáze je slabě žlutá). Polymerizace byly zahájeny přidavkem PhA k suspenzím neúplně rozpuštěného komplexu. Po přidání PhA se ve všech případech systém zbarvil do intenzivně oranžové až hnědé barvy indikující tvorbu PPhA, na základě vizuálního pozorování bylo pak možno konstatovat, že v průběhu polymerizace dochází k postupnému rozpouštění původně nerozpustné části komplexu.

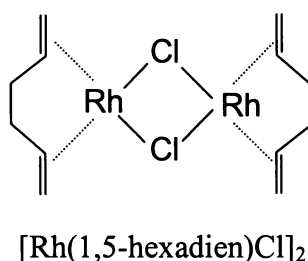


Schéma 5: Bijaderný komplex $[\text{Rh}(1,5\text{-hexadien})\text{Cl}]_2$

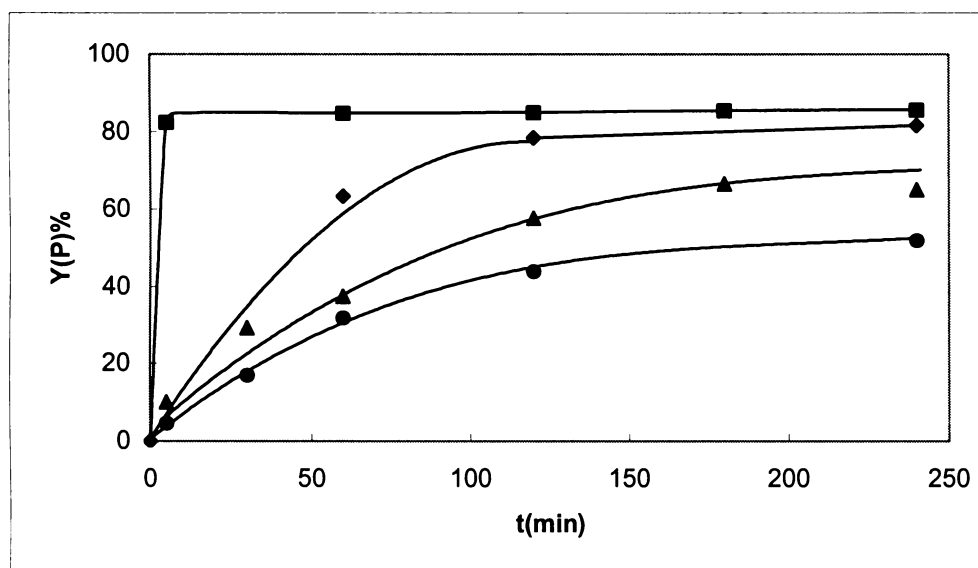
Výsledky polymerizačních experimentů, v rámci kterých byl sledován pouze výtěžek a molekulárně hmotnostní charakteristiky PPhA, jsou sumarizovány na Obr. 7 – 11 a v Tab. 3. Na základě těchto výsledků můžeme konstatovat, že obdobně jako monojaderný komplex $[\text{Rh}(\text{ethylen})_2\text{acac}]$ je i primárně polymerizačně neaktivní bijaderný komplex $[\text{Rh}(1,5\text{-hexadien})\text{Cl}]_2$ transformován jak v prostředí neředěného COT, tak v prostředích s nižším obsahem COT (COT/Rh = 100/1) na aktivní katalyzátor polymerizace PhA. Domníváme se, že k této transformaci dochází cestou ligandové

výměny labilněji vázaných 1,5-hexadienových ligandů za pevněji koordinované ligandy cyklooktatetraenové za vzniku komplexu předpokládaného složení $[\text{Rh}(\text{COT})\text{Cl}]_2$. S ohledem na nízkou rozpustnost $[\text{Rh}(1,5\text{-hexadien})\text{Cl}]_2$ nebylo možné sledovat proces ligandové výměny pomocí NMR spektroskopie.

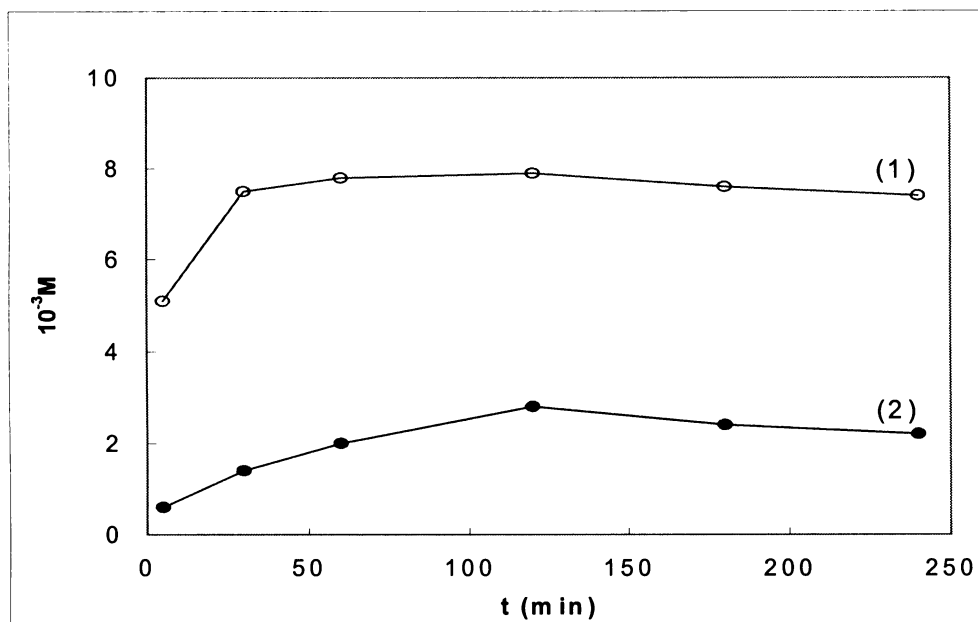
Z výsledků polymerizačních experimentů je zřejmé, že ve všech studovaných prostředích obsahujících COT je dosahován obdobný uspokojivý výtěžek PPhA (50 – 80 %), volba prostředí však zásadním způsobem ovlivňuje (i) počáteční rychlost polymerizace a (ii) molekulovou hmotnost vznikajícího PPhA. V prostředí neředěného COT a COT/ CH_2Cl_2 je polymerizace v počátečních fázích velmi pomalá, při přechodu do prostředí COT/THF pozorujeme určitý nárůst počáteční rychlosti, v prostředí COT/ CH_2Cl_2 /TEA je pak reakce velmi rychlá (během 5 min je dosaženo výtěžku PPhA, 82 %, což je také limitní výtěžek této reakce). Je velmi pravděpodobné, že vliv rozpouštědla na počáteční rychlost polymerizace spočívá spíše než v ovlivnění rozsahu ligandové výměny v různé schopnosti rozpouštědel participovat na disociaci původně bijaderného Rh komplexu na monojaderné částice, které jsou považovány za prekursory aktivních center polymerizace [12]. Nepochopitelně tento proces aktivně nepodporují, v prostředí polárním je naopak možno předpokládat podporu tohoto procesu, a to v důsledku schopnosti molekul polárního rozpouštědla koordinovat se k monojaderným Rh částicím. Polární rozpouštědlo tak může pozitivně ovlivnit rozsah popř. rychlost disociace nebo/a katalytickou aktivitu disociací vzniklých monojaderných částic. V případě komplexu $[\text{Rh}(\text{NBD})\text{Cl}]_2$ bylo metodami NMR prokázáno, že v prostředí TEA jsou v důsledku disociace generovány částice o složení $[\text{Rh}(\text{NBD})(\text{Cl})(\text{TEA})]$ a současně byla prokázána vysoká polymerizační aktivita těchto částic [23]. Zásadní vliv použitého rozpouštědla na molekulovou hmotnost vznikajícího PPhA zřejmě odráží různý rozsah přenosových reakcí v jednotlivých prostředích (obdobně jako v případě systémů na bázi $[\text{Rh}(\text{ethylen})_2\text{acac}]$, Kap. 5.1.). V prostředí nepolárním (COT a CH_2Cl_2 /COT) je zřejmě rozsah těchto reakcí významný, což potvrzují i formálně určené hodnoty E_t , které jsou pro tato prostředí vyšší než 100% (Tab. 3), v důsledku čehož M_w vznikajícího PPhA nepřevyšuje hodnotu $1 \cdot 10^4$. V prostředí COT/THF ale i v prostředí COT/ CH_2Cl_2 /TEA jsou přenosové reakce potlačeny a je dosahováno molekulových hmotností PPhA zhruba o jeden řád vyšších. Toto zjištění je zajímavé zejména pro prostředí COT/ CH_2Cl_2 /TEA, tedy pro prostředí

obsahující pouze kokatalytické množství polárního TEA ($\text{Rh}/\text{TEA} = 1/10$), neboť ukazuje, že propagace polymerizace v tomto prostředí zřejmě probíhá na Rh částice s pevně koordinovanou molekulou TEA.

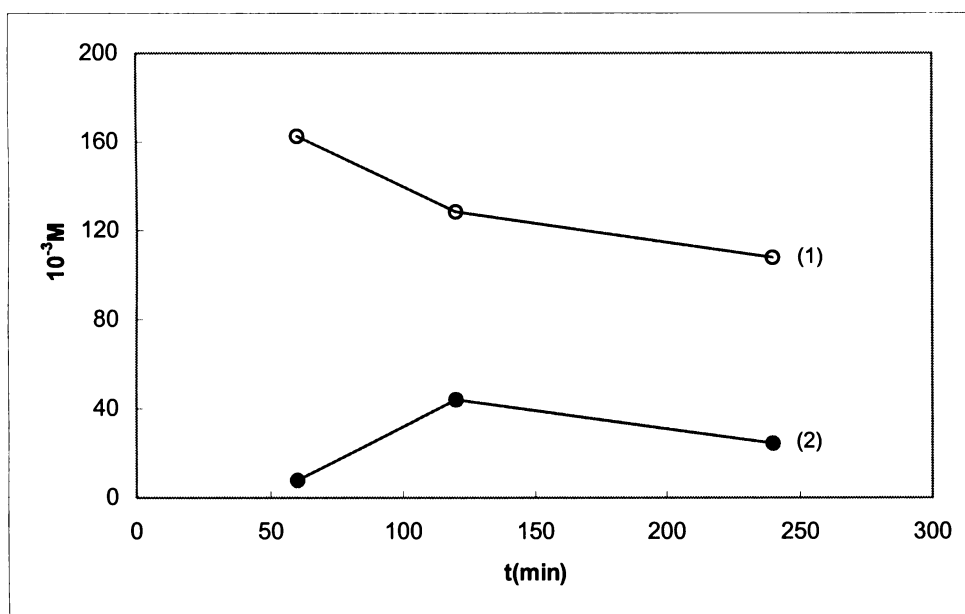
Výsledky této studie tedy vedle prokázání schopnosti COT transformovat $[\text{Rh}(1,5\text{-hexadien})\text{Cl}]_2$ na polymerizačně aktivní katalyzátor ukazují též pozitivní vliv TEA přítomného v kokatalytickém množství na počáteční rychlost polymerizace a molekulovou hmotnost PPhA vznikajícího na $[\text{Rh}(1,5\text{-hexadien})\text{Cl}]_2/\text{COT}$, tedy efekt podobný jaký byl popsán pro polymerizační systémy s primárně aktivním komplexem $[\text{Rh}(\text{NBD})\text{Cl}]_2$ [23].



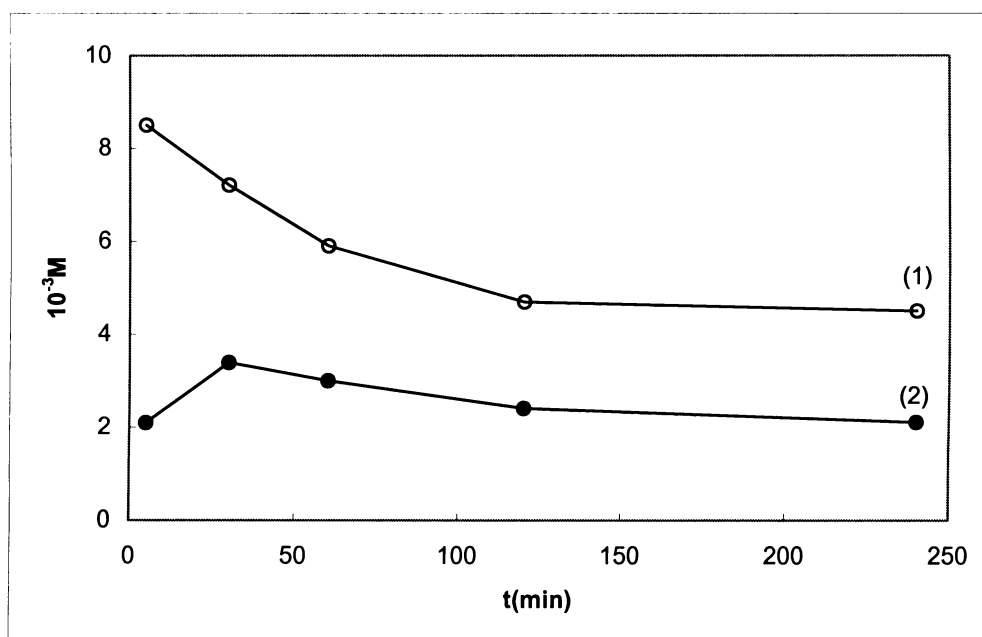
Obr. 7: Výtěžek PPhA, $Y(P)$, v závislosti na reakčním čase, t , při polymerizaci PhA na $[\text{Rh}(1,5\text{-hexadien})\text{Cl}]_2$ v prostředí (▲)COT, (◆)COT/THF, (●)COT/ CH_2Cl_2 (■)COT/ CH_2Cl_2 /TEA, $[\text{PhA}]_0 = 0,6 \text{ mol/l}$, $[\text{Rh}] = 6 \text{ mmol/l}$, laboratorní teplota.



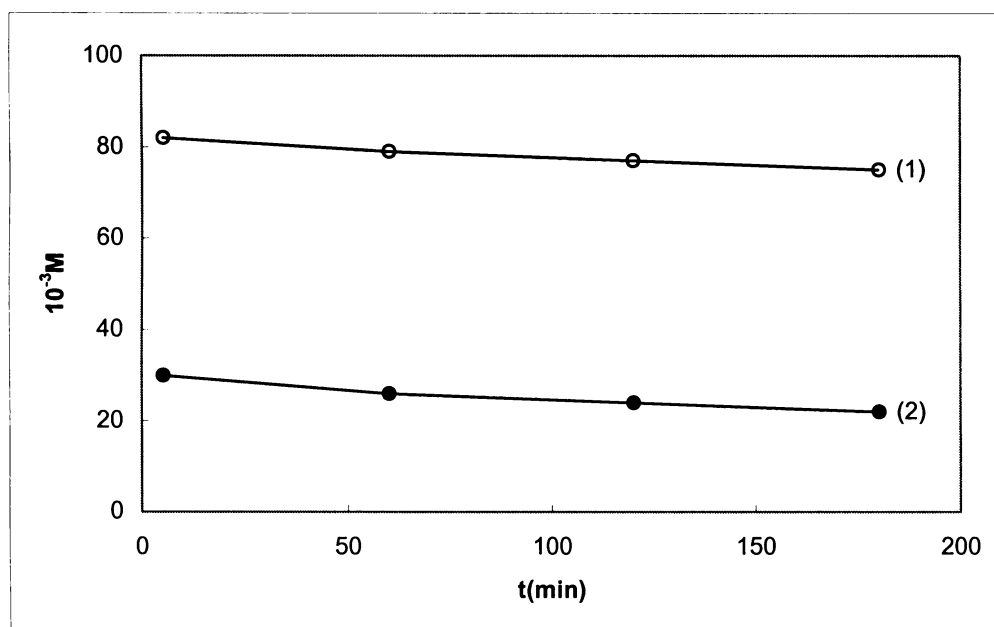
Obr. 8: Molekulárně hmotnostní charakteristiky PPhA, vznikajícího na $[\text{Rh}(1,5\text{-hexadien})\text{Cl}]_2$ v prostředí COT: M_w (1), M_n (2); v závislosti na reakčním čase, t. $[\text{PhA}]_0 = 0,6 \text{ mol/l}$, $[\text{Cat}] = 6 \text{ mmol/l}$, laboratorní teplota.



Obr. 9: Molekulárně hmotnostní charakteristiky PPhA, vznikajícího na $[\text{Rh}(1,5\text{-hexadien})\text{Cl}]_2$ v prostředí COT/THF: M_w (1), M_n (2); v závislosti na reakčním čase, t. $[\text{PhA}]_0 = 0,6 \text{ mol/l}$, $[\text{Cat}] = 6 \text{ mmol/l}$, laboratorní teplota.



Obr. 10: Molekulárně hmotnostní charakteristiky PPhA, vznikajícího na $[\text{Rh}(1,5\text{-hexadien})\text{Cl}]_2$ v prostředí COT/ CH_2Cl_2 : M_w (1), M_n (2); v závislosti na reakčním čase, t. $[\text{PhA}]_0 = 0,6 \text{ mol/l}$, $[\text{Cat}] = 6 \text{ mmol/l}$, laboratorní teplota.



Obr. 11: Molekulárně hmotnostní charakteristiky PPhA, vznikajícího na $[\text{Rh}(1,5\text{-hexadien})\text{Cl}]_2$ v prostředí COT/ CH_2Cl_2 /TEA: M_w (1), M_n (2); v závislosti na reakčním čase, t. $[\text{PhA}]_0 = 0,6 \text{ mol/l}$, $[\text{Cat}] = 6 \text{ mmol/l}$, laboratorní teplota.

Tab. 3: Výtěžek PPhA, Y(P), hmotnostní (M_w) a číselný (M_n) střed molekulové hmotnosti, index polydisperzity, I_n , PPhA a účinnost iniciace, E_i , dosažené při polymerizaci PhA na $[\text{Rh}(1,5\text{-hexadien})\text{Cl}]_2$ aktivovaném COT, $[\text{PhA}]_0 = 0,6 \text{ mol/l}$, $[\text{Cat}] = 6 \text{ mmol/l}$, $[\text{Rh}] = 12 \text{ mmol/l}$, laboratorní teplota.

Č.	Rozpouštědlo	$[\text{COT}]/[\text{Rh}]$	Reakční doba	Y(P) %	$10^{-3} M_w$	$10^{-3} M_n$	I_n	E_i
1	COT	740/1	4 hod	65	7,4	2,2	3,4	150
2	COT	740/1	24 hod	79	6,0	1,4	4,3	
3	COT/THF(1/15,v/v)	50/1	4 hod	82	110	25	4,4	17
4	COT/THF(1/15,v/v)	50/1	24 hod	81	68	12	5,5	
5	COT/ CH_2Cl_2 (1/15,v/v)	50/1	4 hod	52	4,7	2,4	2,0	110
6 ^{a)}	COT/ CH_2Cl_2 (1/15,v/v)	50/1	5 min	82	82	30	2,7	14
7 ^{a)}	CH_2Cl_2	0	24 hod	0	-	-	-	0

^{a)} $[\text{TEA}] = 0,12 \text{ mol/l}$

5.3. Polymerizace PhA na heterogenním katalyzátoru

[Rh(1,5-hexadien)Cl]₂/PBI v prostředí cyklooktatraenu

Studie presentované v Kap. 5.1 a 5.2 prokázaly, že COT je schopen transformovat komplexy [Rh(ethylen)₂acac] a [Rh(1,5-hexadien)Cl]₂ na aktivní katalyzátory homogenní polymerizace PhA. V rámci této kapitoly byla dále testována schopnost COT transformovat primárně neaktivní systém [Rh(1,5-hexadien)Cl]₂/PBI na aktivní katalyzátor heterogenně probíhající polymerizace PhA. [Rh(1,5-hexadien)Cl]₂/PBI s obsahem Rh 3 % hm. byl připraven zakotvením [Rh(1,5-hexadien)Cl]₂ na nerozpustný PBI (Schéma 6) z THF roztoku. Na základě znalostí o interakcích mezi částicemi typu Rh(dien) a různými aminy je možno předpokládat, že [Rh(1,5-hexadien)Cl]₂ je na PBI vázán ve formě monojaderných částic jak ukazuje Schéma 7) [24]. PBI je díky vysoké rigiditě svých řetězců a díky vodíkovým vazbám mezi těmito řetězci totálně nerozpustný v běžných rozpouštědlech, v řadě rozpouštědel však PBI výrazně bobtná, přičemž nejvyššího stupně bobtnání je dosahováno v rozpouštědlech polárních, zejména v THF. Pro PBI nabobtnalý v THF za laboratorní teploty určil Corain a spolupracovníci následující charakteristiky: převažující průměr pórů = 10 – 20 nm, specifický objem pórů = 2,25 cm³/g, specifický povrch pórů 643 m²/g. [25]. S ohledem na tuto skutečnost byla aktivace [Rh(1,5-hexadien)Cl]₂/PBI studována nikoliv v neředěném COT ale v prostředích se zvýšenou polaritou - THF/COT (1/1 v/v) a THF/COT/H₂O (1/1/0,03).

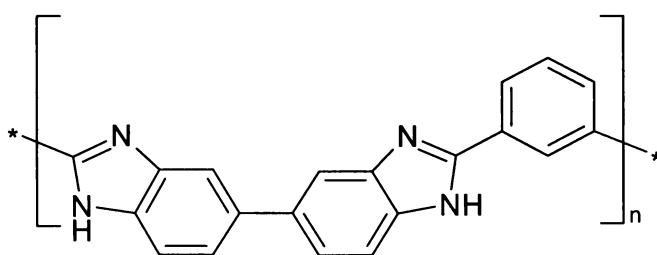


Schéma 6: Polybenzimidazol (PBI)

PBI

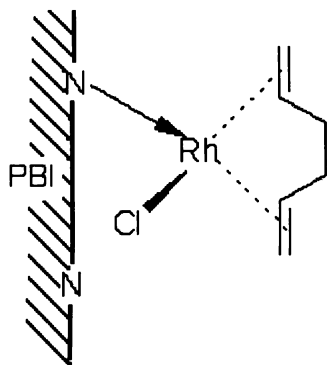


Schéma. 7: Předpokládaný způsob zakotvení komplexu $[\text{Rh}(1,5\text{-hexadien})\text{Cl}]_2$ na nosiči PBI.

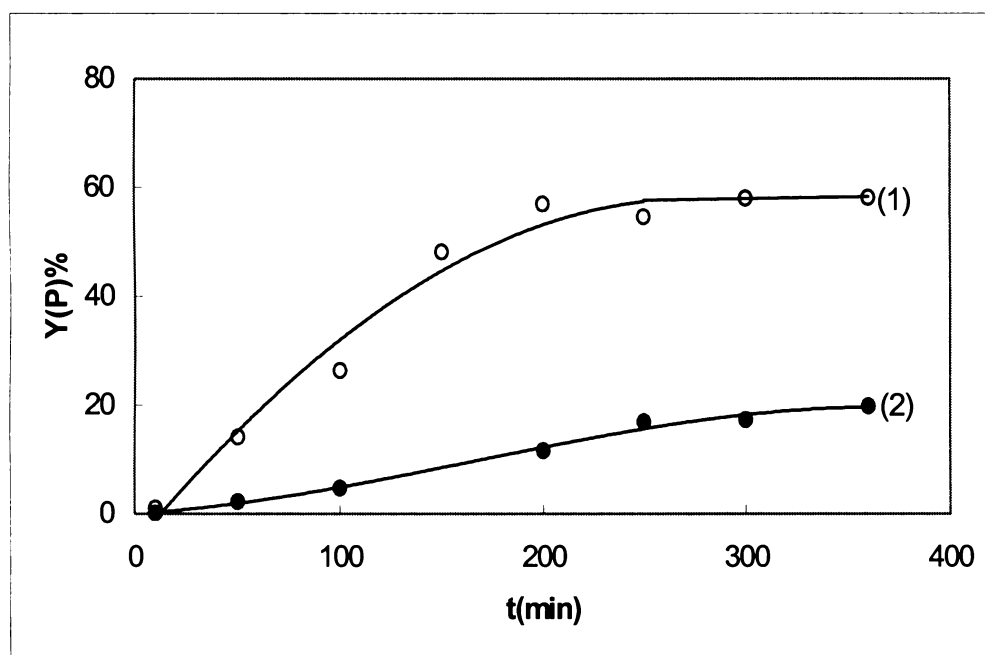
$[\text{Rh}(1,5\text{-hexadien})\text{Cl}]_2/\text{PBI}$ byl v těchto prostředích dispergován po dobu 45 min, polymerizace byly zahajovány přidavkem PhA k těmto disperzím. Výsledky jsou uvedeny v Tab. 4 a na Obr. 12 a 13.

Na základě výsledků můžeme konstatovat, že primárně neaktivní systém $[\text{Rh}(1,5\text{-hexadien})\text{Cl}]_2/\text{PBI}$ je v přítomnosti COT transformován na aktivní katalyzátor polymerizující PhA na vysokomolekulární PPhA s uspokojivým výtěžkem ($M_w \sim 1 \cdot 10^5$). PPhA vznikající v průběhu polymerizace je uvolňován do kapalně fáze reakčního systému, ve které zůstává po celou dobu reakce rozpuštěn a je tedy snadno separovatelný od katalyzátoru. Domníváme se, že k transformaci $[\text{Rh}(1,5\text{-hexadien})\text{Cl}]_2/\text{PBI}$ dochází cestou heterogenně probíhající ligandové výměny, kdy je na zakotvených Rh-částicích vyměňován labilněji koordinovaný ligand 1,5-hexadien za pevněji koordinovaný ligand COT. Po transformaci zůstává polymerizačně aktivní Rh-částice vázány výhradně na nosič (PBI), což bylo potvrzeno nezávislým experimentem (tzv. „děleným experimentem“ v anglické literatuře „filtrate test“), v rámci kterého byla kapalně fáze disperze $[\text{Rh}(1,5\text{-hexadien})\text{Cl}]_2/\text{PBI}$ v THF/COT izolována a po přidavku PhA potvrzena její nulová polymerizační aktivita. Tedy v průběhu transformace $[\text{Rh}(1,5\text{-hexadien})\text{Cl}]_2/\text{PBI}$ nedochází k uvolňování polymerizačně aktivních Rh-částic do kapalně fáze.

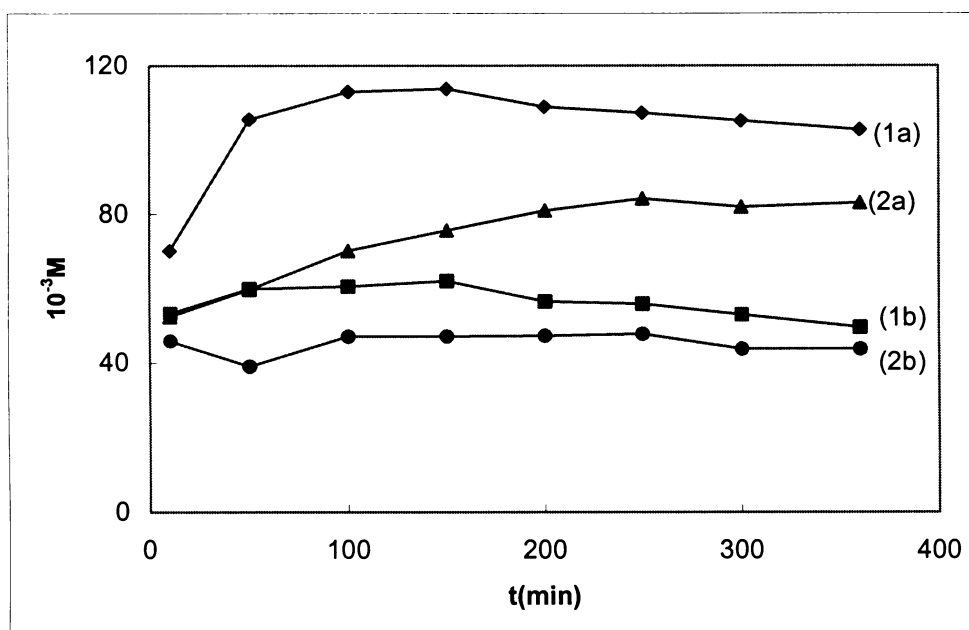
Z Tab. 4 je zřejmé, že při polymerizaci na $[\text{Rh}(1,5\text{-hexadien})\text{Cl}]_2/\text{PBI}$ bylo pro $t = 360$ min dosaženo výrazně vyššího výtěžku PPhA v prostředí obsahujícím

kokatalytické množství vody než v prostředí bezvodého THF/COT (Tab. 4 č. 2 a 4). Přítomná voda zvyšuje polaritu použitého směsného rozpouštědla, což má zřejmě pozitivní vliv na nabobtnání nosiče a tím na dostupnost v pórech nosiče zakotvených Rh-částic pro molekuly monomeru.

V prostředí THF/COT/H₂O byla testována možnost opakovaného použití aktivovaného [Rh(1,5-hexadien)Cl]₂/PBI. Katalyzátor byl po prvním použití izolován a dokonale zbaven zbytků složek reakčního systému a uchováván po dobu 15 hod v prostředí bezvodého THF. Před druhou polymerizací byl katalyzátor opět převeden do THF/COT/H₂O a polymerizace byla zahájena přidavkem PhA. Porovnání výsledků polymerizace na čerstvém a opakovaně použitém katalyzátoru je uvedeno na Obr. 12 a 13 a v Tab. 4. Ukazuje se, že i při druhém použití vykazuje aktivovaný [Rh(1,5-hexadien)Cl]₂/PBI polymerizační aktivitu, která je však (měřeno výtěžkem PPhA pro t = 360 min, Tab. 4) pouze třetinová v porovnání s aktivitou katalyzátoru v prvním použití.



Obr. 12: Výtěžek PPhA, Y(P) v závislosti na reakčním čase, t, při polymerizaci PhA na heterogenním katalyzátoru [Rh(1,5-hexadien)Cl]₂/PBI v prostředí THF/COT/H₂O (1/1/0,03 v/v/v) (1), druhé použití katalyzátoru (2). [PhA]₀ = 1,2 mol/l, [Rh] = 4,5 mmol/l, laboratorní teplota.



Obr. 13: Molekulárně hmotnostní charakteristiky PPhA, vznikajícího na $[\text{Rh}(1,5\text{-hexadien})\text{Cl}]_2/\text{PBI}$ v THF/COT/ H_2O (1/1/0,03 v/v/v) M_w (1a) a M_n (1b) - první použití katalyzátoru, M_w (2a) a M_n (2b) - druhé použití katalyzátoru v závislosti na reakčním čase, t . $[\text{PhA}]_0 = 1,2 \text{ mol/l}$, $[\text{Rh}] = 4,5 \text{ mmol/l}$, laboratorní teplota.

Tab. 4: Výtěžek PPhA, $Y(\text{P})$, a oligomerů, $Y(\text{O})$, hmotnostní (M_w) a číselný (M_n) střed molekulové hmotnosti a index polydispersity, I_n PPhA a hodnoty TON dosažené při polymerizaci PhA na $[\text{Rh}(1,5\text{-hexadien})\text{Cl}]_2/\text{PBI}$ v různých rozpouštědlech. $[\text{PhA}]_0 = 1,2 \text{ mol/l}$, koncentrace katalyzátoru vyjádřená jako koncentrace Rh, $[\text{Rh}] = 4,5 \text{ mmol/l}$, laboratorní teplota, reakční doba 360 min.

Č.	Rozpouštědlo	$Y(\text{P}) \%$	$Y(\text{O})\%$	$10^{-3} M_w$	$10^{-3} M_n$	I_n	TON
1 ^{a)}	THF	0	~1	--	--	--	0
2	THF/COT (1/1 v/v)	10	<0,5	79	47	1,7	27
3 ^{b)}	THF/COT (1/1 v/v)	45	2	77	31	2,5	120
4	THF/COT/ H_2O (1/1/0,03 v/v/v)	58	<0,5	110	53	2,1	155
5 ^{c)}	THF/COT/ H_2O (1/1/0,03 v/v/v)	20	<0,5	83	44	1,9	53

^{a)} převzato z [20]

^{b)} reakční doba 24 hod

^{c)} druhé použití katalyzátoru v prostředí THF/COT/ H_2O (1/1/0,03 v/v/v)

5.4. Polymerizace PhA na heterogenních katalyzátorech

[Rh(cyklodien)acac]/MCM-41

Heterogenní katalyzátory [Rh(COD)acac]/MCM-41 a [Rh(NBD)acac]/MCM-41 testované v rámci této kapitoly byly připraveny Mgr. J. Svobodou, a to zakotvením komplexů [Rh(COD)acac] a [Rh(NBD)acac] na mesoporézní molekulová síta MCM-41 z CH₂Cl₂ roztoku. Použitá síta mají stabilní na volbě rozpouštědla nezávislé parametry (na rozdíl od nosičů polymerního typu). Základní charakteristiky použitého nosiče a obsah Rh v připravených heterogenních katalyzátorech jsou uvedeny v Tab. 5. V supernatantu resultujícím po zakotvení komplexů na MCM-41 byla pomocí ¹H NMR spektroskopie prokázána přítomnost acetylacetonu (Hacac). Na základě tohoto zjištění je možno usuzovat, že v průběhu kotvení reaguje komplex s povrchovými OH skupinami nosiče, přičemž dojde k uvolnění Hacac a k zakotvení fragmentu komplexu pomocí O-Rh vazby (Schéma. 8). Z literatury je známo, že tento mód kotvení participuje při přípravě heterogenních hydroformylačních a hydrogenačních katalyzátorů cestou nanášení [Rh(acac)(CO)(P)] a [Rh(acac)P₂] na siliku (P = Ph₂PCH₂CH₂Si(OMe)₃) [26].

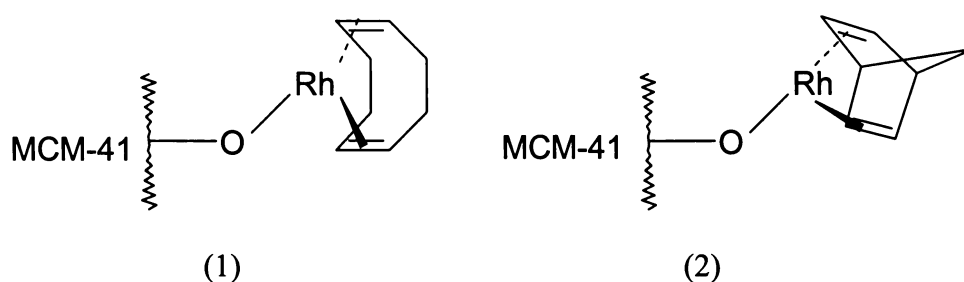


Schéma. 8: Předpokládaný způsob zakotvení Rh komplexů v heterogenních katalyzátorech (1) [Rh(COD)acac]/MCM-41 a (2) [Rh(NBD)acac]/MCM-41.

Tab. 5: Základní charakteristiky nosiče MCM-41 a obsah Rh v připravených katalyzátorech [Rh(cyklodien)acac]/MCM-41.

	MCM-41		Obsah Rh v [Rh(cyklodien)acac]/MCM-41		
	Specifický povrch	Specifický objem pórů	Průměr pórů	[Rh(COD)acac] /MCM-41	[Rh(NBD)acac] /MCM-41
	927 m ² /g	0,718 cm ³ /g	3,1 nm	0,35 % hm.	0,72 % hm.

V rámci úvodních experimentů byla testována aktivita katalyzátorů [Rh(cyklodien)acac]/MCM-41 při polymerizaci PhA v prostředí THF a CH₂Cl₂. Katalyzátory byly v jednotlivých rozpouštědlech dispergovány po dobu 30 min, polymerizace pak byly zahajovány přidávkem PhA k těmto disperzím. Experimenty prokázaly, že v obou rozpouštědlech transformují oba testované katalyzátory PhA na PPhA, nicméně, pouze v prostředí CH₂Cl₂ probíhá polymerizace jako heterogenně katalyzovaná reakce. V prostředí THF dochází k nezanedbatelnému vymývání aktivních Rh částic do kapalně fáze, což bylo prokázáno tzv. „děleným experimentem“. V rámci tohoto pokusu byla z disperze [Rh(cyklodien)acac]/MCM-41/THF před přidáním PhA oddělena část kapalně fáze (filtrát) a přidávkem PhA otestována její katalytická aktivita. Na základě tohoto zjištění byly polymerizace dále studovány pouze v prostředí CH₂Cl₂. Výsledky polymerizací v CH₂Cl₂ jsou uvedeny v Tab. 6. Ukazuje se, že při použití [Rh(NBD)acac]/MCM-41, a to v jeho nejvyšší možné koncentraci s ohledem na realizaci reakční soustavy, je dosahováno výtěžku PPhA pouze do 15 %, a to při nízkých hodnotách TON. Vyšších polymerních výtěžků a zejména vyšších hodnot TON je dosahováno na katalyzátoru [Rh(COD)acac]/MCM-41. Finální hodnoty TON narůstají monotónně s rostoucím počátečním poměrem [PhA]₀/[Rh] ([PhA]₀/[Rh] testováno v rozmezí 100 – 1000 při konstantní koncentraci katalyzátoru, Tab. 6, č. 2-5), přičemž nejvyššího výtěžku PPhA, Y(P) = 29 %, bylo dosaženo pro [PhA]₀/[Rh] = 250. Výtěžek PPhA by pravděpodobně bylo možné zvýšit zvýšením koncentrace katalyzátoru, což by bylo realizovatelné při použití [Rh(COD)acac]/MCM-41 s vyšším obsahem Rh. Katalyzátor [Rh(dien)acac]/MCM-41 testovaný v této studii obsahoval 0,35 % hm., což umožnilo realizovat nejvyšší hodnotu [Rh] = 2,4 mmol/l.

Tab. 6: Výtěžek PPhA, Y(P), hmotnostní (M_w) a číselný (M_n) střed molekulové hmotnosti, index polydisperzity, I_n , PPhA, účinnost iniciace a hodnoty TON dosažené při polymerizaci PhA na $\text{Rh}(1,5\text{-COD})\text{acac}/\text{MCM-41}$ a $[\text{Rh}(\text{NBD})\text{acac}]/\text{MCM-41}$ v prostředí CH_2Cl_2 , laboratorní teplota, t – reakční doba.

Č.	Katalyzátor	$[\text{PhA}]_0$ mol/l	$[\text{Rh}]$ mmol/l	$[\text{PhA}]_0/$ $[\text{Rh}]$	t hod	Y(P) %	10^{-3} M_w	10^{-3} M_n	I_n	TON	E_i %
1.	$[\text{Rh}(\text{NBD})\text{acac}]/$ MCM-41	0,6	4,8	125/1	7	15	96	18	4,2	19	11
2.	$[\text{Rh}(1,5\text{-COD})\text{acac}]/$ MCM-41	0,24	2,4	100/1	4,5	21	15	5,2	2,9	21	41
3.	$[\text{Rh}(1,5\text{-COD})\text{acac}]/$ MCM-41	0,24	2,4	100/1	24	29	13	5,0	2,6	29	-
4.	$\text{Rh}(1,5\text{-COD})\text{acac}]/$ MCM-41	0,6	2,4	250/1	7 ^{a)}	29	11	3,9	2,8	73	190
5.	$\text{Rh}(1,5\text{-COD})\text{acac}]/$ MCM-41	2,4	2,4	1000/1	7 ^{a)}	11	12	3,9	3,1	110	288

^{a)} Dosaženo limitní konverze

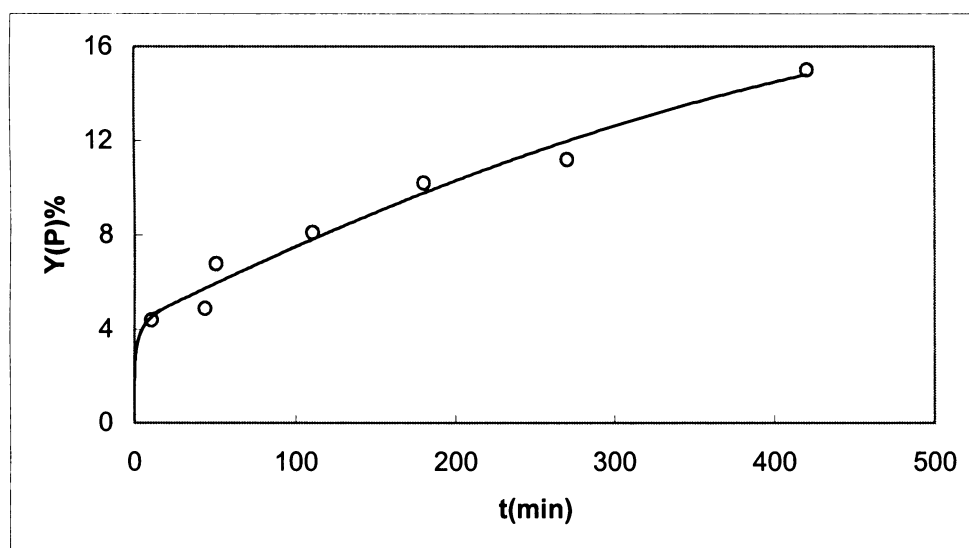
S ohledem na vymývání Rh částic z $[\text{Rh}(\text{COD})\text{acac}]/\text{MCM-41}$ pozorované v prostředí THF se nabízí otázka, zda i v prostředí CH_2Cl_2 nedochází k tomuto jevu, a to především v průběhu polymerizace, tedy po přidání PhA do reakčního systému. S cílem vyvrátit či potvrdit toto podezření byl sledován obsah Rh v katalyzátoru před použitím a v následujících frakcích reakční směsi rezultujících po provedení polymerizace: (i) použitý katalyzátor, (ii) izolovaný polymer, (iii) supernatant obsahující nezreagovaný monomer, oligomery a rozpouštědla. Bilance byla provedena pro polymerizaci č. 4, Tab. 6, vlastní stanovení Rh provedla firma Ekochem Praha metodou ICP-AES (emisní spektrometrie). Z výsledků bilance (Tab. 7) je zřejmé, že v průběhu polymerizace PhA v CH_2Cl_2 na $[\text{Rh}(\text{COD})\text{acac}]/\text{MCM-41}$ dochází pouze k zanedbatelnému vymývání Rh z pevného katalyzátoru do kapalně fáze reakční směsi (v procentuálním vyjádření: pouze 2,7 % Rh z množství původně přítomného v katalyzátoru bylo během polymerizace z katalyzátoru vymyto). Výsledky tedy jednoznačně prokazují, že studovaná polymerizace probíhá jako heterogenně katalyzovaná reakce. V této souvislosti je též zajímavé porovnání obsahu Rh ve vzorcích PPhA připravených jednak na $[\text{Rh}(\text{COD})\text{acac}]/\text{MCM-41}$ a jednak homogenně na $[\text{Rh}(\text{COD})\text{acac}]$ (Tab. 7). Obě polymerizace byly provedeny za stejných podmínek, ke srážení a promývání PPhA byl použit stejný objem methanolu. Ukazuje se, že při použití heterogenní polymerizační

techniky je kontaminace PPhA zbytky Rh téměř o dva řády nižší než v případě PPhA připraveného homogenně. Heterogenní technika tedy poskytuje polymer výrazně vhodnější pro následné fyzikální testování a funkční aplikace.

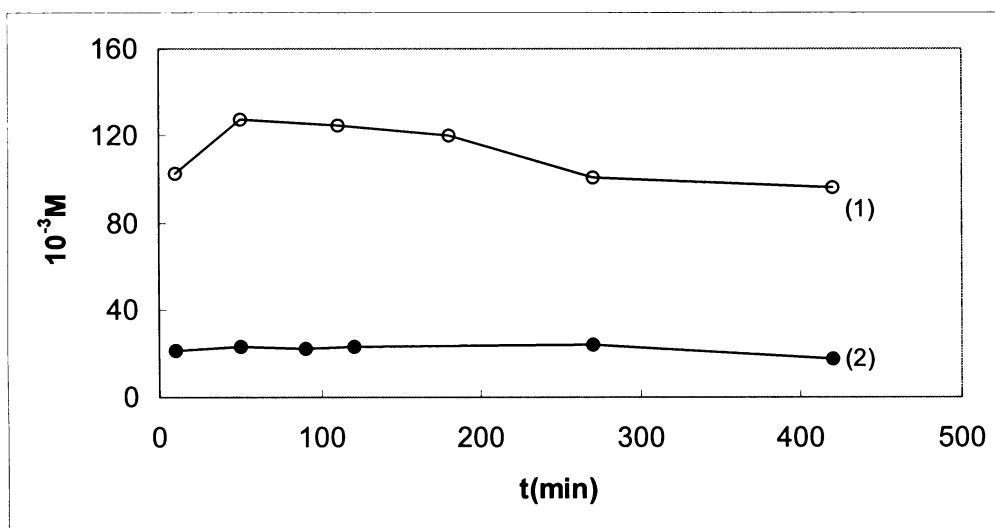
Tab. 7: Obsah Rh v jednotlivých frakcích reakční směsi pro polymerizaci PhA na [Rh(COD)acac]/MCM-41 v CH₂Cl₂ (Pokus č. 4 Tab. 6).

Frakce	Hmotnost Rh mg	Obsah Rh % hm.
Katalyzátor před použitím	0,385	0,35
Použitý katalyzátor	0,374	0,34
Izolovaný PPhA	$2,30 \cdot 10^{-4}$	0,0012
Supernatant	$1,02 \cdot 10^{-2}$	
PPhA připravený homogenně ^{a)}		0,075

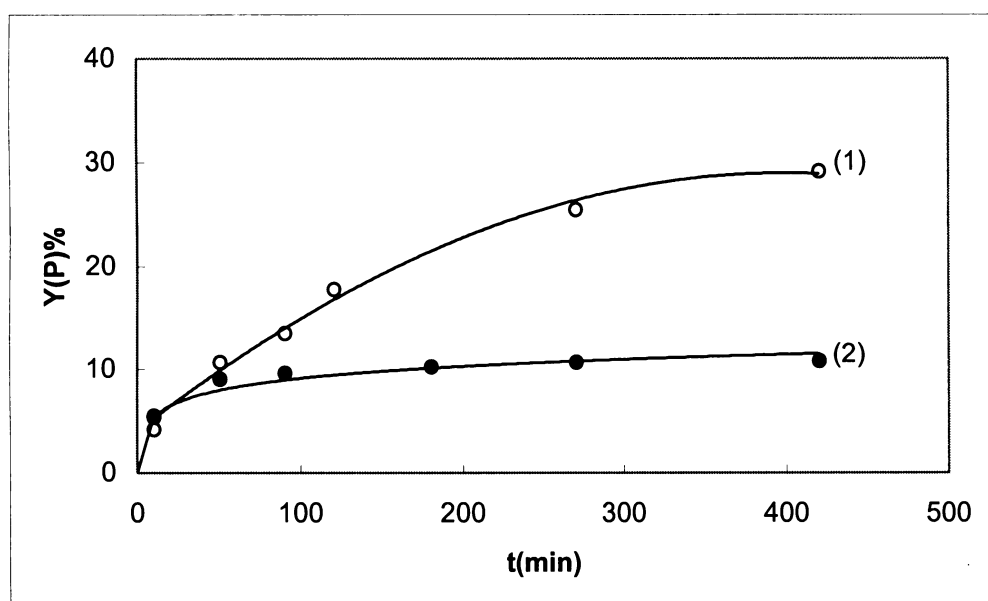
^{a)}PPhA připravený na [Rh(COD)acac] za stejných reakčních podmínek



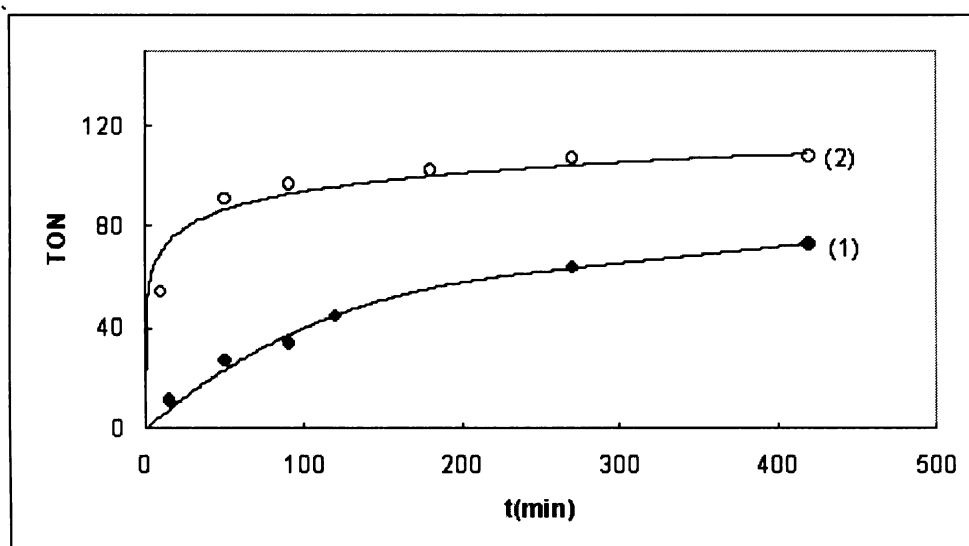
Obr. 14: Výtěžek PPhA, Y(P), v závislosti na reakčním čase, t, při polymerizaci PhA na [Rh(NBD)acac]/MCM-41 v prostředí CH₂Cl₂ [PhA]₀ = 0,6 mol/l, [Rh] = 4,8 mmol/l, laboratorní teplota.



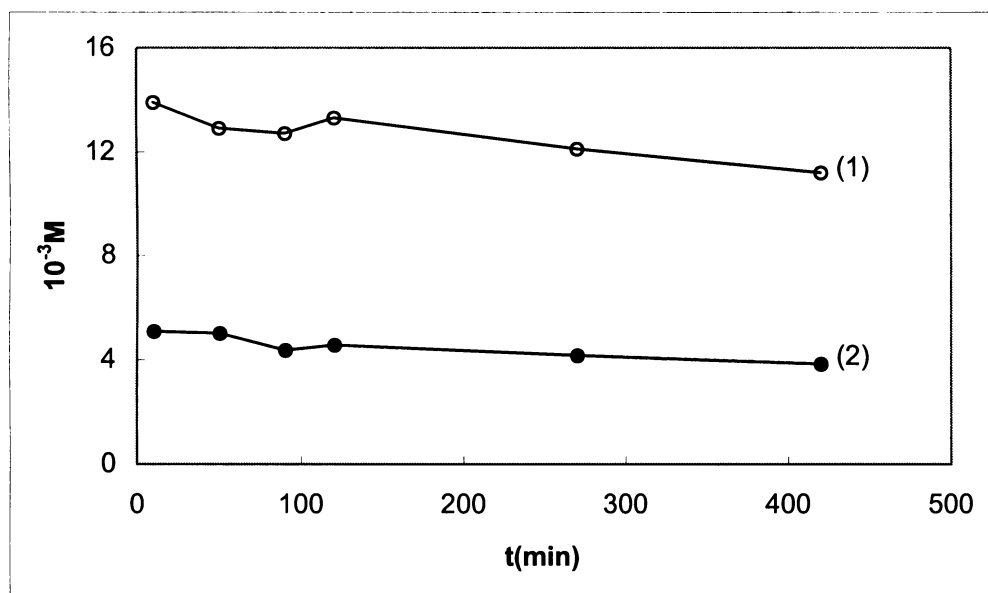
Obr. 15: Molekulárně hmotnostní charakteristiky PPhA, vznikajícího na $[\text{Rh}(\text{NBD})\text{acac}]/\text{MCM-41}$ v prostředí CH_2Cl_2 : M_w (1), M_n (2); v závislosti na reakčním čase, t . $[\text{PhA}]_0 = 0,6 \text{ mol/l}$, $[\text{Rh}] = 4,8 \text{ mmol/l}$, laboratorní teplota.



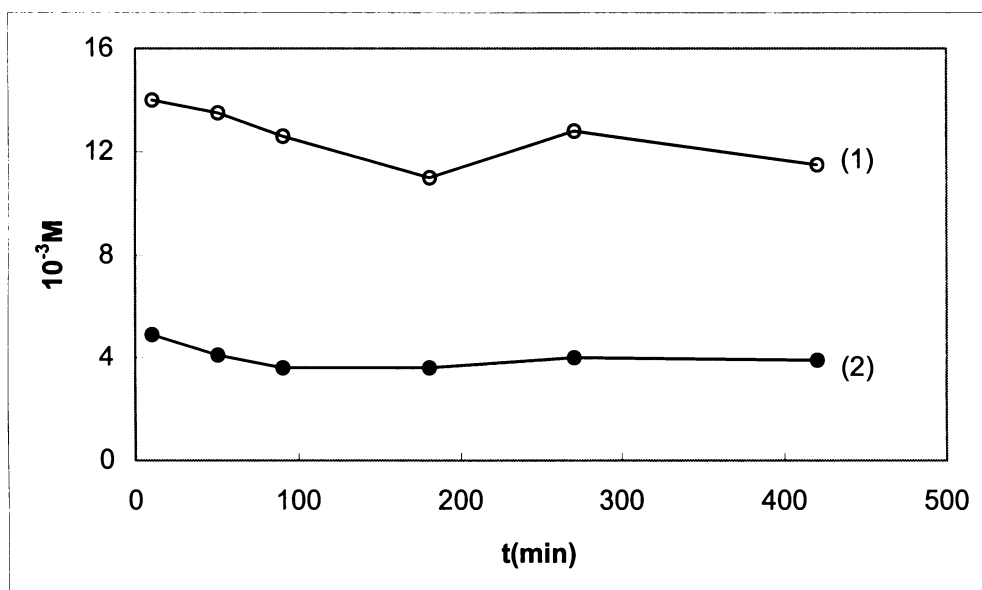
Obr. 16: Výtěžek PPhA, $Y(\text{P})$, v závislosti na reakčním čase, t , při polymerizaci PhA na $[\text{Rh}(1,5\text{-COD})\text{acac}]/\text{MCM-41}$ v prostředí CH_2Cl_2 : $[\text{PhA}]_0 = 0,6 \text{ mol/l}$, $[\text{Rh}] = 2,4 \text{ mmol/l}$, (1); $[\text{PhA}]_0 = 2,4 \text{ mol/l}$, $[\text{Rh}] = 2,4 \text{ mmol/l}$, (2), laboratorní teplota.



Obr. 17: TON hodnoty v závislosti na reakčním čase, t , při polymerizaci PhA na $[\text{Rh}(1,5\text{-COD})\text{acac}]/\text{MCM-41}$ v prostředí CH_2Cl_2 : $[\text{PhA}]_0 = 0,6 \text{ mol/l}$, $[\text{Rh}] = 2,4 \text{ mmol/l}$, (1); $[\text{PhA}]_0 = 2,4 \text{ mol/l}$, $[\text{Rh}] = 2,4 \text{ mmol/l}$, (2), laboratorní teplota.



Obr. 18: Molekulárně hmotnostní charakteristiky PPhA, vznikajícího na $[\text{Rh}(1,5\text{-COD})\text{acac}]/\text{MCM-41}$ v prostředí CH_2Cl_2 : M_w (1), M_n (2); v závislosti na reakčním čase, t . $[\text{PhA}]_0 = 0,6 \text{ mol/l}$, $[\text{Rh}] = 2,4 \text{ mmol/l}$, laboratorní teplota.



Obr. 19: Molekulárně hmotnostní charakteristiky PPhA, vznikajícího na [Rh(1,5-COD)acac]/MCM-41 v prostředí CH₂Cl₂: M_w (1), M_n (2); v závislosti na reakčním čase, t. [PhA]₀ = 2,4 mol/l, [Rh] = 2,4 mmol/l, laboratorní teplota.

5.5. Polymerizace PhA a 2-FPhA na heterogenním katalyzátoru

[Rh(NBD)ClPPh₃]/styrigel

V rámci této kapitoly jsme studovali polymerizační aktivitu komerčního katalyzátoru [Rh(NBD)ClPPh₃]/styrigel (obsah Rh 5 % hm.) (Schéma 9) při polymerizaci PhA a 2-FPhA. Tento katalyzátor s komerčním názvem fibrecat je v literatuře popsán pouze jako katalyzátor hydroformylací ethenu [27]. Nebyl tedy dosud testován jako katalyzátor polymerizací substituovaných acetylenů.

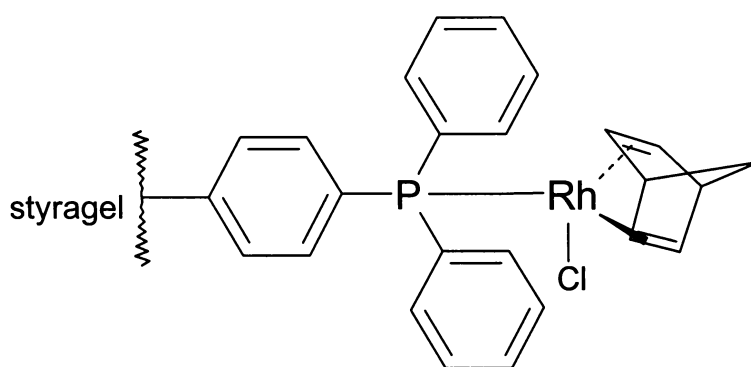


Schéma. 9: Heterogenní katalyzátor [Rh(NBD)ClPPh₃]/styrigel - fibrecat

Pro tento katalyzátor udává výrobce pouze celkový objem materiálu po nabobtnání THF (4, 99 ml/g) vlastní objem pórů není udán a není ani na našem pracovišti stanovitelný (stanovení vyžaduje techniku inverzní SEC chromatografie). Nosič tohoto katalyzátoru, t.j. styrigel neboli poly(styren-co-divinylbenzen), je sesíťovaný polymer, který ochotně bobtná jak v mírně polárních (THF) tak v nepolárních (toluen, CHCl₃, CH₂Cl₂) rozpouštědlech. Pro studium polymerizační aktivity byl jako rozpouštědlo zvolen jednak CH₂Cl₂ a jednak THF, a to v objemu zhruba pětinasobném v porovnání s objem nutným pro nabobtnání katalyzátoru. [Rh(NBD)ClPPh₃]/styrigel byl v těchto rozpouštědlech dispergován po dobu 30 min, vlastní polymerizace pak byly zahajovány přidávkem monomeru k intenzivně míchaným

disperzím katalyzátoru (po přerušení míchání katalyzátor poměrně rychle flotuje ke hladině reakčního systému). Výsledky polymerizačních pokusů, v rámci kterých byly sledovány pouze výtěžek a molekulárně hmotnostní charakteristiky polymeru jsou uvedeny v Tab. 8 a na Obr. 20–26. Z výsledků je patrné, že se tento katalyzátor ukázal jako neaktivní v prostředí CH_2Cl_2 . V tomto rozpouštědle je možno katalyzátor aktivovat přidavkem kokatalytického množství TEA, který ovšem zapříčiňuje rozsáhlé vymývání Rh částic z nosiče do kapalně fáze. Tento jev byl prokázán „dělenými experimenty“ (Viz. Kap. 5.4.), při kterých i oddělená kapalná fáze vykazovala vysokou polymerizační aktivitu.

Čistě heterogenní katalytickou aktivitu vykazuje $[\text{Rh}(\text{NBD})\text{ClPPh}_3]/\text{styrigel}$ pouze v prostředí THF. Maximální výtěžky PPhA se však pohybují pouze okolo 20 % a to bohužel při poměrně nízkých hodnotách TON a nízkých účinnostech iniciace, E_i . Jak je zřejmé z Tab. 8 a Obr. 21, při konstantní koncentraci katalyzátoru dochází k nárůstu hodnot TON, nicméně pouze na hodnotu ~ 30 , při zvýšení počáteční koncentrace monomeru, a to zřejmě jako důsledek intenzivnější difúze monomeru do póru katalyzátoru. Poněkud vyšší aktivitu vykazuje $[\text{Rh}(\text{NBD})\text{ClPPh}_3]/\text{styrigel}$ při polymerizaci „reaktivnějšího“, monomeru, 2-FPhA a to zejména v počáteční fázi reakce (Obr. 24). Zvýšená reaktivita 2-FPhA (v porovnání s PhA) je odrazem zvýšené kyselosti acetylenického vodíku způsobené vlivem substituentu se záporným indukčním efektem na Ph skupině tohoto monomeru. Nicméně, dosažený výtěžek P(2-FPhA) činí pouze 33 % a to opět při nízké hodnotě TON.

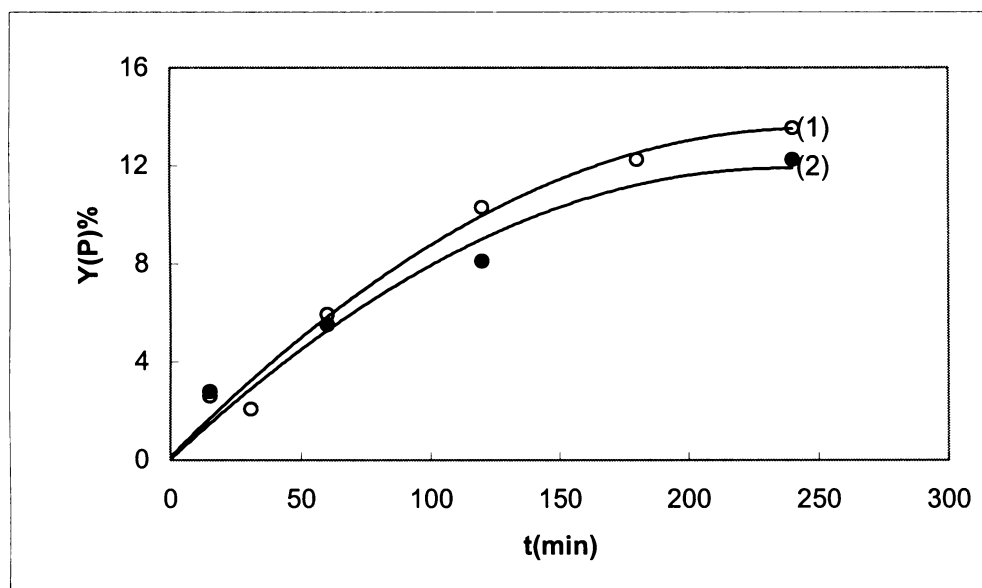
Závěrem této kapitoly je tedy možno konstatovat že testovaný $[\text{Rh}(\text{NBD})\text{ClPPh}_3]/\text{styrigel}$ je méně vhodným katalyzátorem heterogenní polymerizace substituovaných acetylenů. Výsledky ukazují, že optimalizace reakční soustavy na vyšší výtěžky polymerů je zřejmě možná pouze zvyšování koncentrace katalyzátoru v soustavě, což je cesta málo žádoucí.

Tab. 8: Výtěžek polymeru, $Y(P)$, hmotnostní (M_w) a číselný (M_n) střed molekulové hmotnosti, index polydisperzity, I_n polymeru, hodnoty TON a E_I dosažené při polymerizaci PhA a 2-FPhA na $[Rh(NBD)ClPh_3P]/styrage$ l, laboratorní teplota, $t =$ reakční doba.

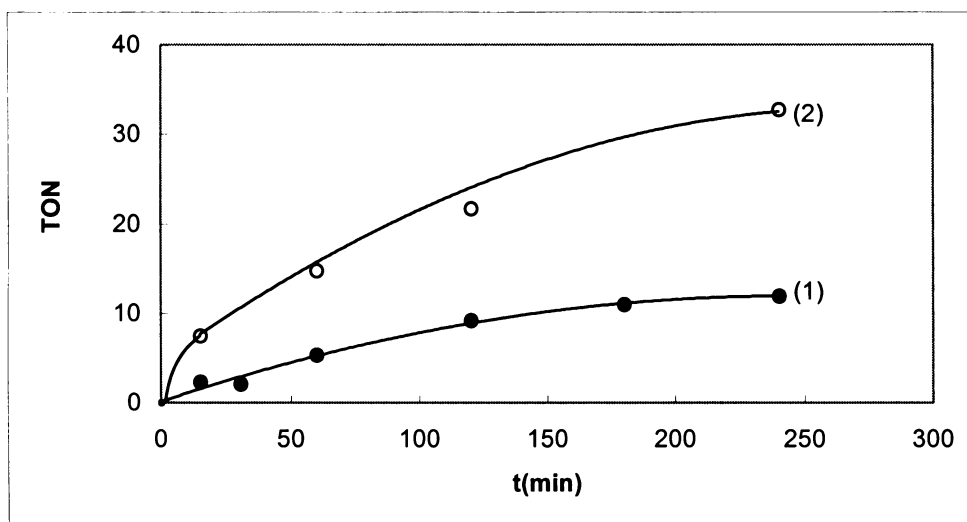
Č.	Rozp.	$[MON]_0$ mol/l	$[Rh]$ mmol/l	$[MON]_0/$ $[Rh]$	t hod	$Y(P)$ %	10^{-3} M_w	10^{-3} M_n	I_n	TON	E_I %
1	CH ₂ Cl ₂	0,6	1,5	400/1	24	0	-	-	-	0	0
2 ^{a)}	CH ₂ Cl ₂	0,6	1,5	400/1	24	28	260	30	8,7	112	0,4
3	THF	0,6	1,5	400/1	24	2,0	20	7,0	2,9	8	1,2
4	THF	1,2	13,5	89/1	4	14	110	39	2,8	12	3,3
5	THF	3,6	13,5	267/1	4	12	140	47	3,0	32	7,0
6	THF	1,2	27	44/1	4	23	78	26	3,0	10	4,0
7	THF	3,6	27	133/1	4	19	110	34	3,2	25	7,6
8 ^{b)}	THF	1,2	27	44/1	4	33	360	140	2,6	15	1,0

^{a)} kokatalytický přídavek TEA, $[Rh]/[TEA]$ 1/10, dochází k vymývání Rh

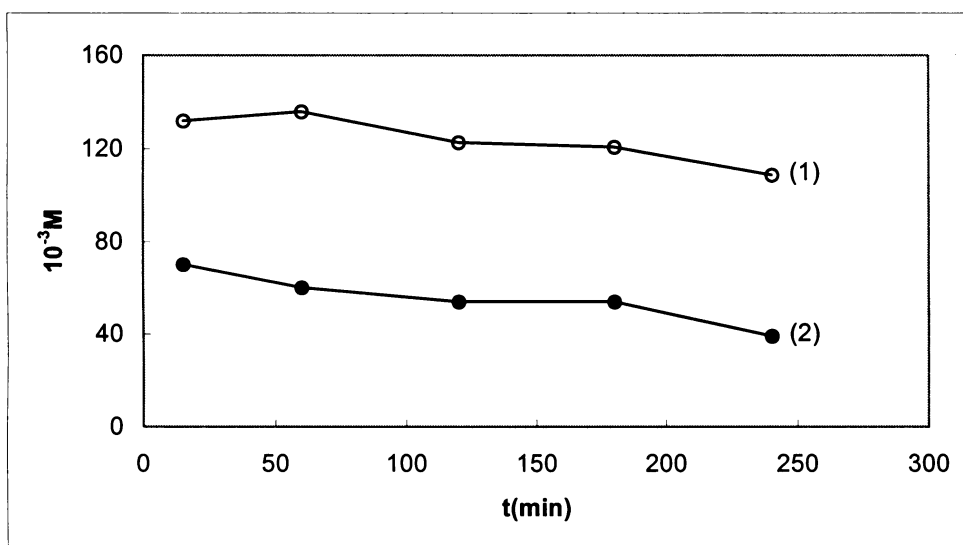
^{b)} polymerizován 2-FPhA



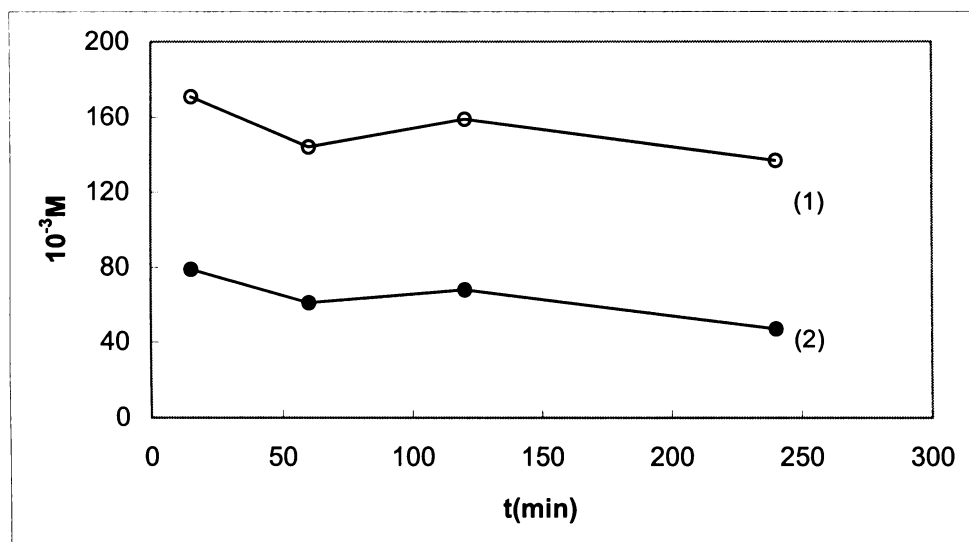
Obr. 20: Výtěžek PPhA, $Y(P)$, v závislosti na reakčním čase, t , při polymerizaci PhA na $[Rh(NBD)ClPPh_3]/styrage$ l v prostředí THF, $[PhA]_0 = 1,2$ mol/l, $[Rh] = 13,5$ mmol/l, (1); $[PhA]_0 = 3,6$ mol/l, $[Rh] = 13,5$ mmol/l, (2); laboratorní teplota.



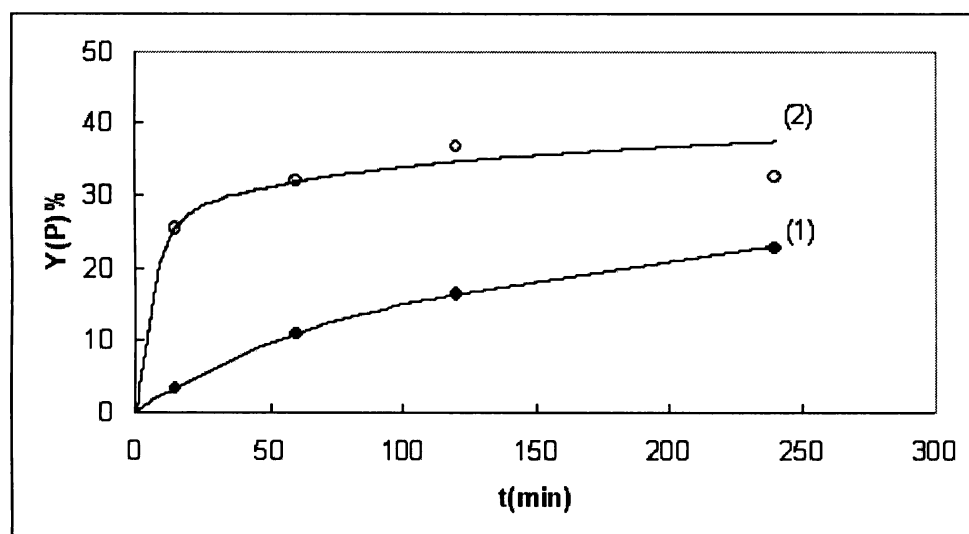
Obr. 21: Hodnoty TON v závislosti na reakčním čase, t , při polymerizaci PhA na $[\text{Rh}(\text{NBD})\text{Cl PPh}_3]/\text{styragel}$ v prostředí THF, $[\text{PhA}]_0 = 1,2 \text{ mol/l}$, $[\text{Rh}] = 13,5 \text{ mmol/l}$, (1); $[\text{PhA}]_0 = 3,6 \text{ mol/l}$, $[\text{Rh}] = 13,5 \text{ mmol/l}$, (2); laboratorní teplota.



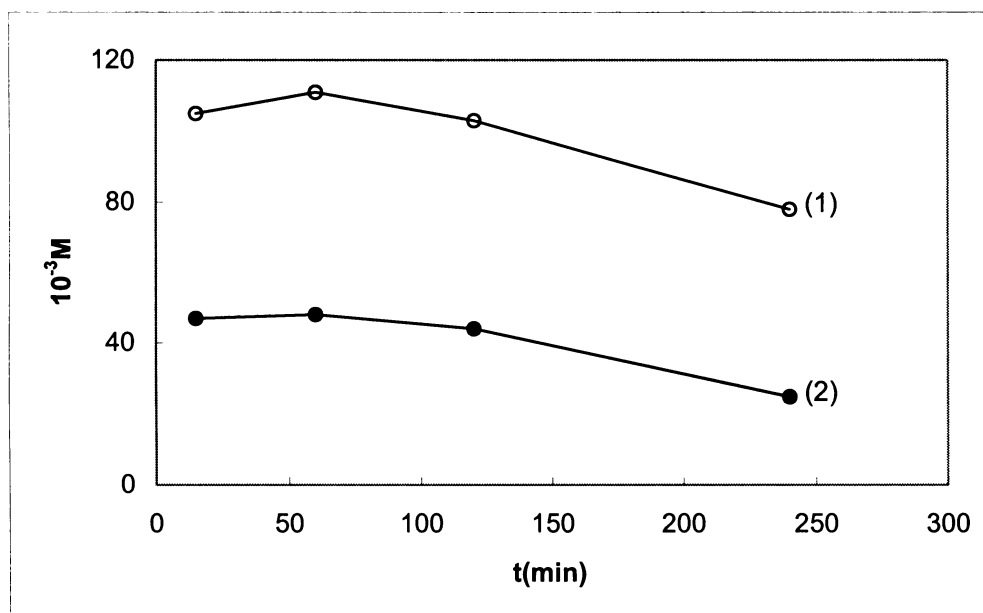
Obr. 22: Molekulárně hmotnostní charakteristiky PPhA, vznikajícího na $[\text{Rh}(\text{NBD})\text{Cl PPh}_3]/\text{styragel}$ v prostředí THF: M_w (1), M_n (2); v závislosti na reakčním čase, t . $[\text{PhA}]_0 = 1,2 \text{ mol/l}$, $[\text{Rh}] = 13,5 \text{ mmol/l}$, laboratorní teplota.



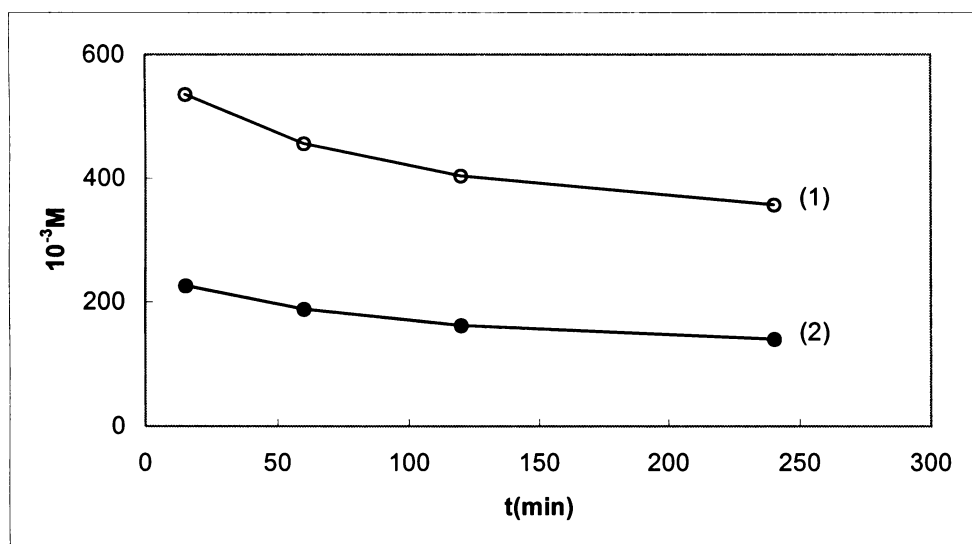
Obr. 23: Molekulárně hmotnostní charakteristiky PPhA, vznikajícího na $[\text{Rh}(\text{NBD})\text{Cl PPh}_3]/\text{styrigel}$ v prostředí THF: M_w (1), M_n (2); v závislosti na reakčním čase, t . $[\text{PhA}]_0 = 3,6 \text{ mol/l}$, $[\text{Rh}] = 13,5 \text{ mmol/l}$, laboratorní teplota.



Obr. 24: Výtěžek polymeru, $Y(P)$ v závislosti na reakčním čase, t , při polymerizaci PhA (1) a 2-FPhA (2) na $[\text{Rh}(\text{NBD})\text{ClPPh}_3]/\text{styrigel}$ v prostředí THF, $[\text{Mon}]_0 = 1,2 \text{ mol/l}$, $[\text{Rh}] = 27 \text{ mmol/l}$, laboratorní teplota.



Obr. 25: Molekulárně hmotnostní charakteristiky PPhA, vznikajícího na $[\text{Rh}(\text{NBD})\text{Cl PPh}_3]/\text{styragel}$ v prostředí THF: M_w (1), M_n (2); v závislosti na reakčním čase, t . $[\text{PhA}]_0 = 1,2 \text{ mol/l}$, $[\text{Rh}] = 27 \text{ mmol/l}$, laboratorní teplota.



Obr. 26: Molekulárně hmotnostní charakteristiky P(2-FPhA), vznikajícího na $[\text{Rh}(\text{NBD})\text{Cl PPh}_3]/\text{styragel}$ v prostředí THF: M_w (1), M_n (2); v závislosti na reakčním čase, t . $[\text{2-FPhA}]_0 = 1,2 \text{ mol/l}$, $[\text{Rh}] = 27 \text{ mmol/l}$, laboratorní teplota.

5.6. Porovnání polymerizační aktivity nově testovaných heterogenních katalyzátorů

S použitím PhA jako modelového monomeru byly testovány 4 nové heterogenní polymerizační katalyzátory (Kap. 5.3 – 5.5.). V Tab. 9 jsou pro porovnání uvedeny výsledky polymerizací za podmínek optimalizovaných pro jednotlivé katalyzátory. V rámci optimalizace byly jako nejdůležitější parametry sledovány výtěžek polymeru, hodnota TON a hodnota M_w . Z provedeného porovnání a výsledků Kap. 5.3 – 5.5. je zřejmé:

- Polymerizační aktivita katalyzátorů klesá v řadě: $[\text{Rh}(1,5\text{hexadien})\text{Cl}]_2/\text{PBI}/\text{COT} > [\text{Rh}(\text{COD})\text{acac}]/\text{MCM-41} > [\text{Rh}(\text{NBD})\text{acac}]/\text{MCM-41} \sim [\text{Rh}(\text{NBD})\text{ClPh}_3\text{P}]/\text{styragel}$.
- Katalyzátory s Rh částicemi nesoucími NBD ligand vykazují nižší polymerizační aktivitu v porovnání s katalyzátory s Rh(COD) částicemi. Důvodem je zřejmě nižší rozsah přenosových reakcí probíhajících na zakotvených Rh(NBD) částicích (v porovnání s částicemi Rh(COD)), v důsledku čehož dochází k nedostatečně rychlému uvolňování polymerních řetězců z pórů katalyzátoru do kapalně fáze systému. Katalyzátor je pak postupně „zanášen produktem“, a jeho póry se stávají obtížněji dostupné pro molekuly monomeru. Obdobný nižší rozsah přenosových reakcí je i při homogenních katalyzovaných Rh(NBD) komplexy, v některých případech je dokonce možné na bázi Rh(NBD) komplexů realizovat živé polymerizační systémy [23].
- S ohledem na dosahované výtěžky polymeru byl pouze katalyzátor $[\text{Rh}(1,5\text{-hexadien})\text{Cl}]_2/\text{PBI}/\text{COT}$ testován při opakovaném použití. Ukazuje se, že i při opakovaném použití vykazuje $[\text{Rh}(1,5\text{-hexadien})\text{Cl}]_2/\text{PBI}/\text{COT}$ polymerizační aktivitu, která je však pouze zhruba třetinová v porovnání s aktivitou v prvním použití.

Tab. 9: Výtěžky a hodnoty M_w PPhA a hodnoty TON dosažené za optimalizovaných podmínek na nově testovaných heterogenních katalyzátorech.

Katalyzátor	Rozpouštědlo					
	THF			CH ₂ Cl ₂		
	Y(P) %	10 ⁻³ M _w	TON	Y(P) %	10 ⁻³ M _w	TON
[Rh(1,5-hexadien)Cl] ₂ /PBI/COT	58	110	155	Nebylo testováno		
[Rh(COD)acac]/MCM-41	Dochází k vymývání Rh částic			29	11	73
[Rh(NBD)acac]/MCM-41	Dochází k vymývání Rh částic			15	96	19
[Rh(NBD)ClPh ₃ P]/styragel	23	78	10	Katalyzátor je neaktivní		

5.7. Polymerizace 3-ethynylthiofenu na homogenních a heterogenních Rh katalyzátorech

V rámci této kapitoly byla studována inzertní polymerizace 3-ethynylthiofenu (3-EtTh) katalyzovaná homogenními a heterogenními katalyzátory na bázi komplexů Rh, cílená na přípravu polymeru s polyenovým hlavním řetězcem a thienylovými postranními skupinami (Schéma 10).

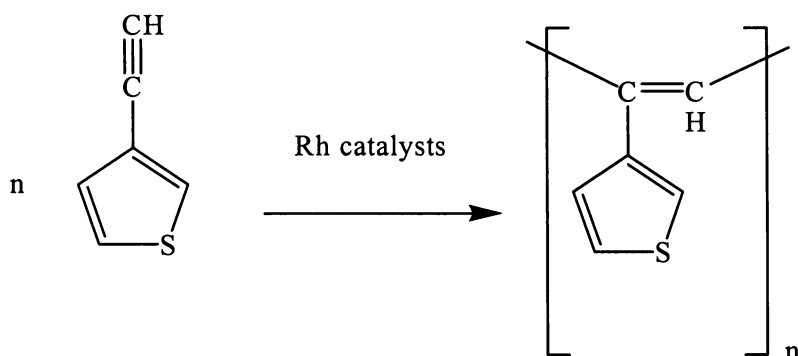


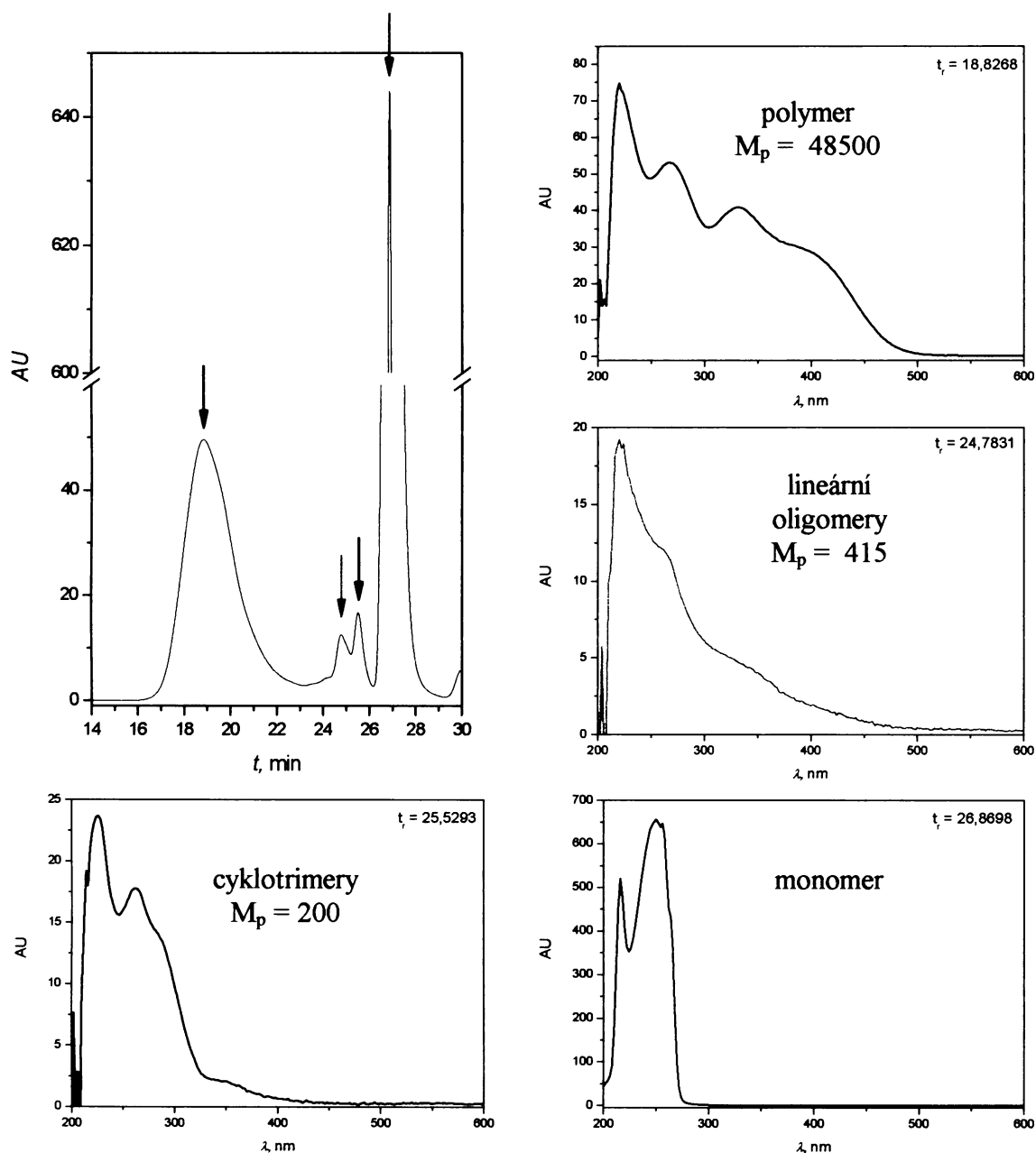
Schéma 10: Polymerizace EtTh na katalyzátorech typu komplexů Rh.

Z literatury je známo několik zmínek o polymerizaci tohoto monomeru katalyzované metathesními katalytickými systémy na bázi WCl_6 . Tanaka a spolupracovníci dosáhli na WCl_6/Ph_4Sn výtěžku polymeru 71 % ($W/3-EtTh = 150$), molekulárně hmotnostní charakterizace polymeru však není udána [28]. Haykawa a spolupracovníci dosáhli při použití stejného katalyzátoru 89 % výtěžku P(3-EtTh) a hodnotou $M_n = 1.10^4$ ($W/3-EtTh = 50$). Vyšších výtěžků a zejména vyšších molekulových hmotností polymeru bylo dosaženo při polymerizaci 2,5-bis(trifluoromethyl)-3-ethynylthiofenu [29].

Jediný pokus o inzertní polymerizaci 3-EtTh byl popsán v r. 2003, kdy Tabata a spolupracovníci použili k polymerizaci $[Rh(NBD)Cl]_2$ v prostředí neředěného triethylaminu a dosáhli výtěžku P(3-EtTh) 39 % ($Rh/3-EtTh = 100$). polymer však popisují jako nerozpustný v běžných rozpouštědlech [30].

5.7.1. Polymerizace 3-EtTh na homogenních katalyzátorech typu komplexů Rh

Při polymerizaci 3-EtTh jsme použili následující homogenní katalyzátory [Rh(COD)acac], [Rh(NBD)acac] [Rh(ethylen)₂acac]/COT a [Rh(NBD)Cl]₂, a to v prostředí THF a CH₂Cl₂. Na Obr. 27 je ukázka výstupu z monitorování průběhu reakce s použitím metody SEC/DAD.



Obr. 27: SEC-DAD analýza reakční směsi 3-EtTh / [Rh(NBD)acac] / CH₂Cl₂, [3-EtTh]₀ = 0,6 mol/l, [Rh] = 2 mmol/l, laboratorní teplota, reakční doba 300min.

Ukázalo se, že na všech testovaných katalyzátorech je v obou rozpouštědlech 3-EtTh transformován jednak na vysokomolekulární polymer (převažující složka) a jednak na dvě oligomerní složky: (i) oligomery s $M_p \sim 400$ a s výraznou absorpcí ve viditelné oblasti (hrana absorpce cca 500 nm) – jedná se pravděpodobně o oligomery lineárního typu a (ii) oligomery s $M_p \sim 200$ s nízkou absorpcí ve viditelné oblasti (hrana absorpce cca 400 nm) – jedná se zřejmě o cyklotrimery. Výše uvedené hodnoty M_p byly určeny na základě PS kalibrace.

Výsledky polymerizací na katalyzátorech typu $[\text{Rh}(\text{dien})\text{acac}]$ jsou uvedeny v Tab. 10 a na Obr. 28-35. Ukazuje se, že při použití koncentrace katalyzátoru $[\text{Rh}] = 6$ mmol/l je možné dosáhnout výtěžku P(3-EtTh) 50 - ~100 %, a to i při poměru $[\text{Mon}]/[\text{Rh}] = 500$. Molekulová hmotnost vznikajícího P(3-EtTh) ($M_w = 1.10^4 - 1,3.10^5$) (i) se výrazně nemění s reakčním časem (Obr. 29, 30, 32, 33, 35), (ii) v závislosti na dienovém ligandu katalyzátoru roste v řadě $\text{COD} < \text{NBD} < \text{COT}$. Vyšší molekulové hmotnosti dosažené na $[\text{Rh}(\text{NBD})\text{acac}]$ v porovnání s hodnotami rezultujícími na $[\text{Rh}(\text{COD})\text{acac}]$ ukazují, že pozitivní vliv NBD ligandu katalyzátoru na molekulovou hmotnost polymeru popsáný při polymerizaci řady monomerů se projevuje i v případě polymerizace 3-EtTh. Z porovnání hodnot molekulových hmotností dosahovaných na $[\text{Rh}(\text{COD})\text{acac}]$ a $[\text{Rh}(\text{NBD})\text{acac}]$ při polymerizacích PhA [22] a 3-EtTh plyne, že molekulové hmotnosti jsou výrazně nižší na $[\text{Rh}(\text{NBD})\text{acac}]$ při polymerizaci 3-EtTh než při polymerizaci PhA. Na $[\text{Rh}(\text{COD})\text{acac}]$ se jejich hodnota podstatně neliší, jsou závislé pouze na použitém reakčním rozpouštědle (při polymerizaci 3-EtTh je vyšší hodnota dosažena v prostředí THF, při polymerizaci PhA je vyšší hodnota dosaženo v prostředí CH_2Cl_2). Zajímavým zjištěním je vysoká hodnota molekulové hmotnosti P(3-EtTh) dosažená $[\text{Rh}(\text{ethylen})_2\text{acac}]/\text{COT}$. Tato hodnota je nejvyšší z hodnot dosahovaných při polymerizaci 3-EtTh na katalyzátorech $[\text{Rh}(\text{dien})\text{acac}]$ (Tab. 10, č. 8 a 9) a je též výrazně vyšší (o půl řádu) než hodnota molekulové hmotnosti PPhA připraveného na $[\text{Rh}(\text{ethylen})_2\text{acac}]/\text{COT}$ (Tab.1, str. 31).

U polymerizace katalyzované $[\text{Rh}(\text{COD})\text{acac}]$ byl detailněji sledován vliv rozpouštědla a počáteční koncentrace monomeru na průběh reakce a finální výtěžek polymeru. Ukazuje se, že při nižší koncentraci monomeru (0,6 mol/l) je dosahováno vyššího finálního výtěžku polymeru a vyšší počáteční rychlosti polymerizace

v prostředí CH_2Cl_2 v porovnání s THF (Obr. 31, Tab. 10. č. 4 a 5). Obdobný trend je patrný i pro polymerizaci katalyzovanou $[\text{Rh}(\text{NBD})\text{acac}]$ (Obr. 28, Tab. 10, č. 6 a 7). Při vyšší počáteční koncentraci monomeru (3 mol/l) je naopak polymerní výtěžek vyšší v THF v porovnání s CH_2Cl_2 . Na základě dosud shromážděných experimentálních dat však není možné podat přesnější vysvětlení pozorovaného komplexního vlivu těchto dvou parametrů na průběh reakce.

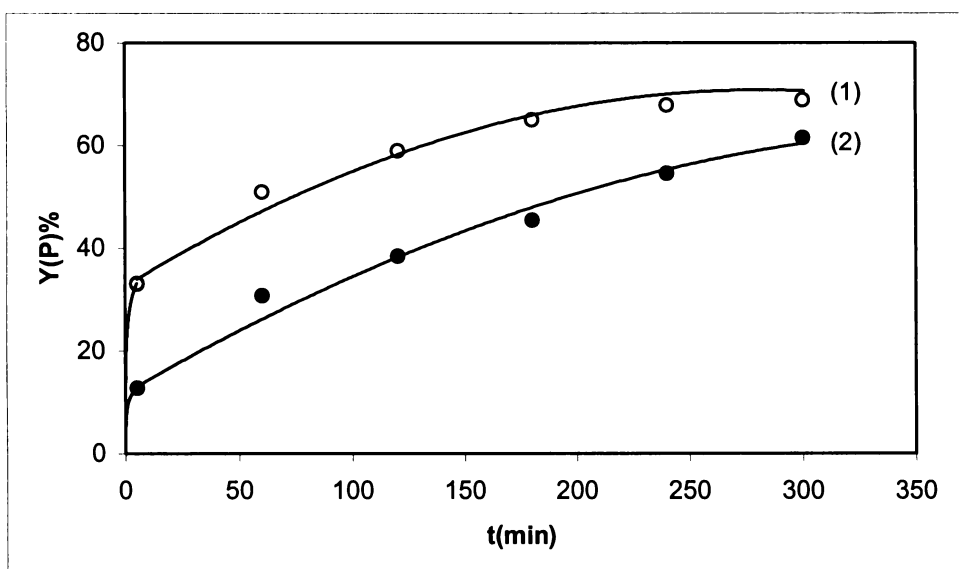
Tab. 10: Výtěžek P(3-EtTh), Y(P), hmotnostní (M_w) a číselný (M_n) střed molekulové hmotnosti, index polydisperzity, I_n , P(3-EtTh) dosažené při polymerizaci 3-EtTh na homogenních katalyzátorech typu $[\text{Rh}(\text{dien})\text{acac}]$, laboratorní teplota, t = reakční čas.

Č.	Rozp.	Katalyzátor	$[\text{Mon}]_0$ mol/l	$[\text{Rh}]$ mmol/l	$[\text{Mon}]_0/$ $[\text{Rh}]$	t (min)	Y(P) %	10^{-3} M_w	10^{-3} M_n	I_n
1	THF	$[\text{Rh}(\text{NBD})\text{acac}]$	0,6	2	300/1	300	26	54	28	1,9
2	THF	$[\text{Rh}(\text{NBD})\text{acac}]$	0,6	6	100/1	300	61	32	17	1,9
3	CH_2Cl_2	$[\text{Rh}(\text{NBD})\text{acac}]$	0,6	6	100/1	300	69	45	17	2,6
4	CH_2Cl_2	$[\text{Rh}(1,5\text{-COD})\text{acac}]$	0,6	6	100/1	300	57	19	7,1	2,7
5	THF	$[\text{Rh}(1,5\text{-COD})\text{acac}]$	0,6	6	100/1	300	26	14	6,3	2,2
6	THF	$[\text{Rh}(1,5\text{-COD})\text{acac}]$	3	6	500/1	300	97	35	13	2,7
7	CH_2Cl_2	$[\text{Rh}(1,5\text{-COD})\text{acac}]$	3	6	500/1	300	52	14	6,1	2,3
8 ^{a)}	THF	$[\text{Rh}(\text{ethylen})_2\text{acac}]$	3	6	500/1	10	82	130	34	3,8
9 ^{a)}	THF	$[\text{Rh}(\text{ethylen})_2\text{acac}]$	3	6	500/1	60	88 ^{b)}	130	49	2,7
10 ^{c)}	THF	$[\text{Rh}(\text{ethylen})_2\text{acac}]$	3	6	500/1	1440	0	-	-	-

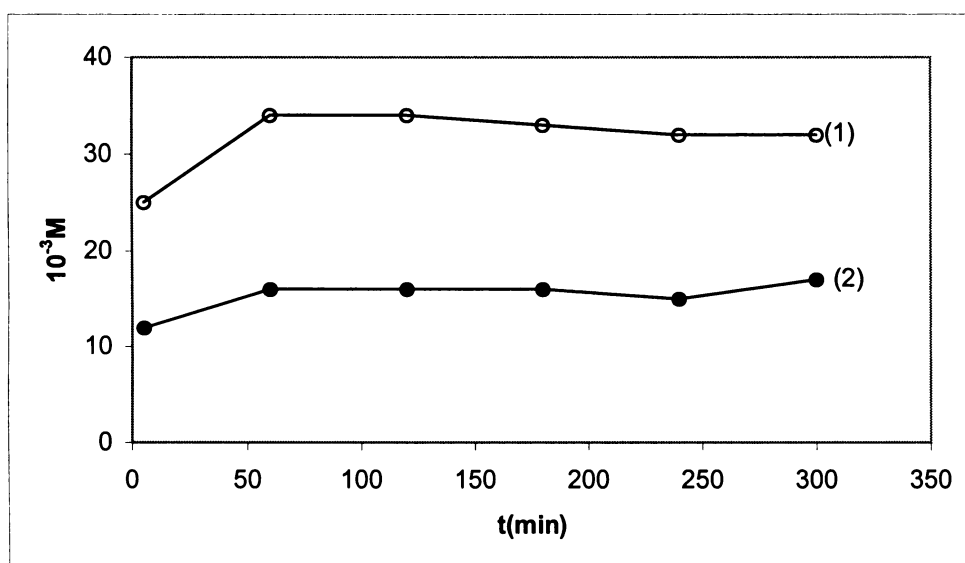
^{a)} s přidavkem COT, $[\text{Rh}]/[\text{COT}]$ 1/10

^{b)} dosaženo limitní konverze, po 1 hodině se polymer začíná srážet z reakční

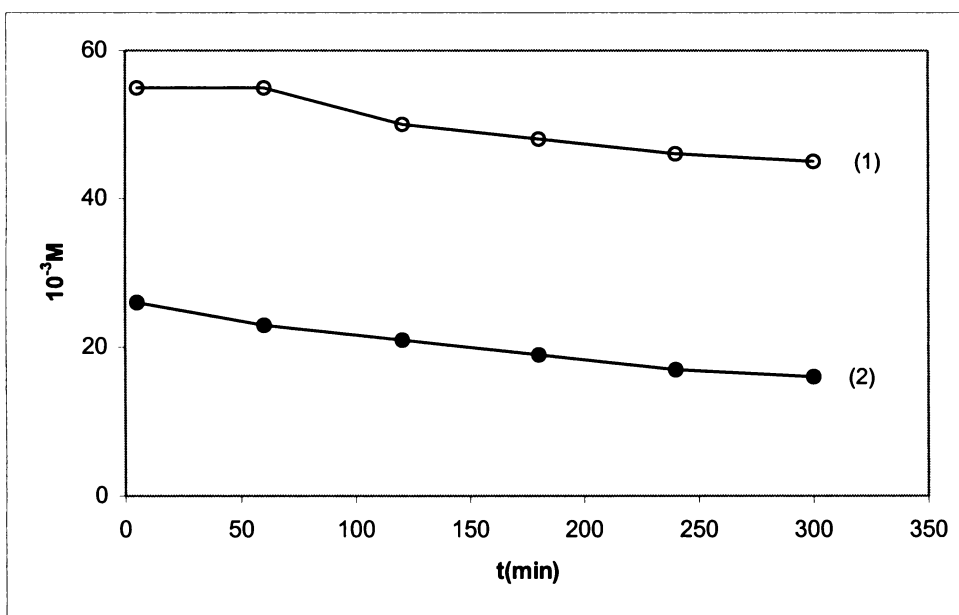
^{c)} bez přidavku COT



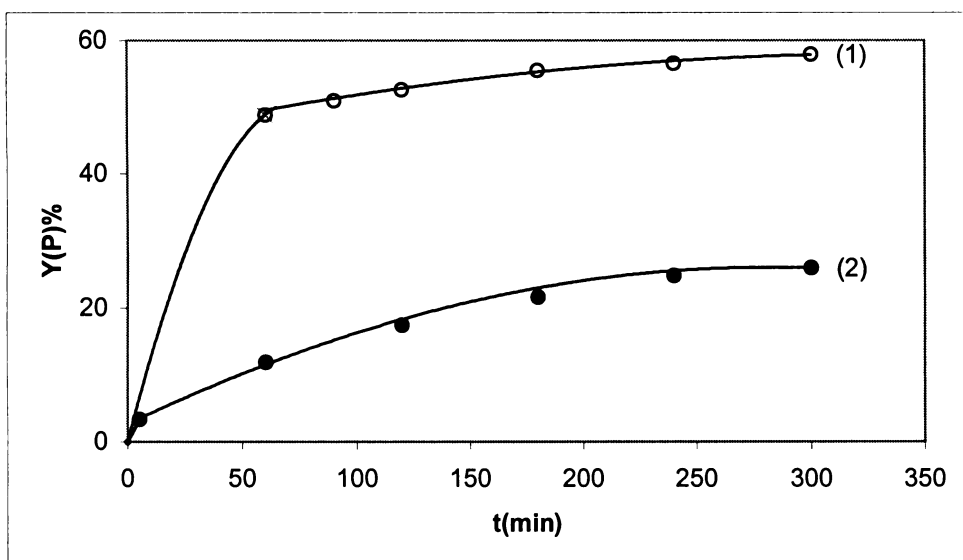
Obr. 28: Výtěžek P(3-EtTh), Y(P), v závislosti na reakčním čase, t, při polymerizaci 3-EtTh na [Rh(NBD)acac] v prostředí CH₂Cl₂ (1) a THF (2), [3-EtTh]₀ = 0,6 mol/l, [Rh] = 6 mmol/l, laboratorní teplota.



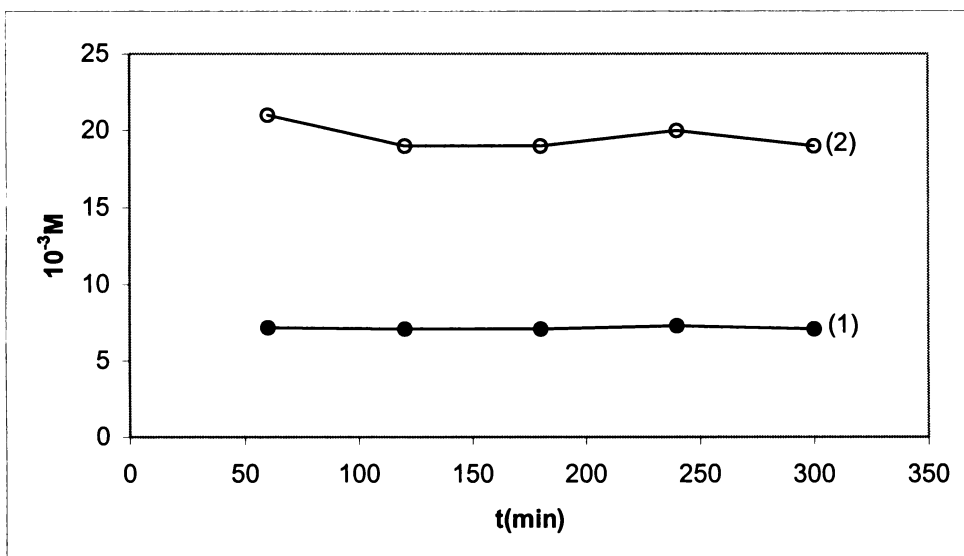
Obr. 29: Molekulárně hmotnostní charakteristiky P(3-EtTh), vznikajícího na [Rh(NBD)acac] v prostředí THF: M_w (1), M_n (2); v závislosti na reakčním čase, t. [3-EtTh]₀ = 0,6 mol/l, [Rh] = 6 mmol/l, laboratorní teplota



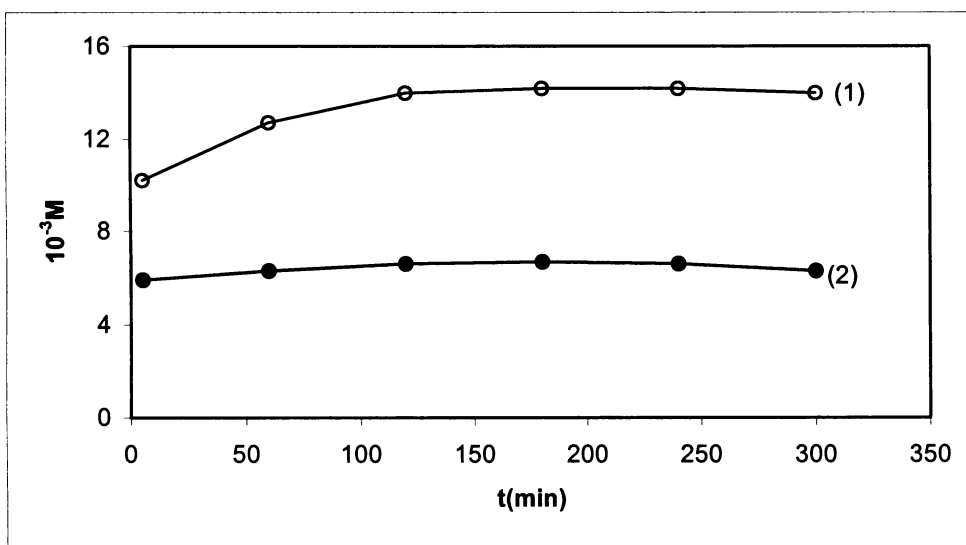
Obr. 30: Molekulárně hmotnostní charakteristiky P(3-EtTh), vznikajícího na [Rh(NBD)acac] v prostředí CH₂Cl₂: M_w (1), M_n (2); v závislosti na reakčním čase, t. [3-EtTh]₀ = 0,6 mol/l, [Rh] = 6 mmol/l, laboratorní teplota.



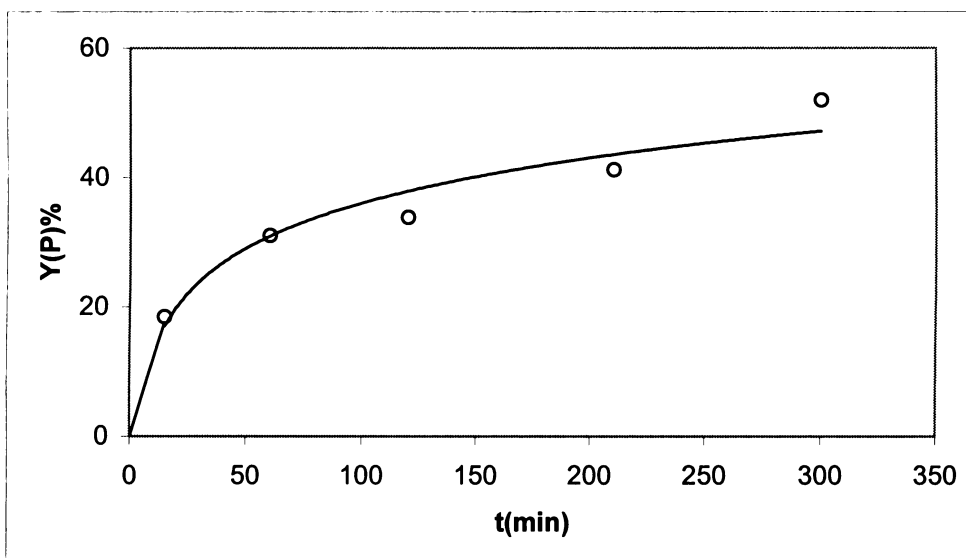
Obr. 31: Výtěžek P(3-EtTh), Y(P), v závislosti na reakčním čase, t, při polymerizaci 3-EtTh na [Rh(1,5-COD)acac] v prostředí CH₂Cl₂ (1) a THF (2), [3-EtTh]₀ = 0,6 mol/l, [Rh] = 6 mmol/l, laboratorní teplota.



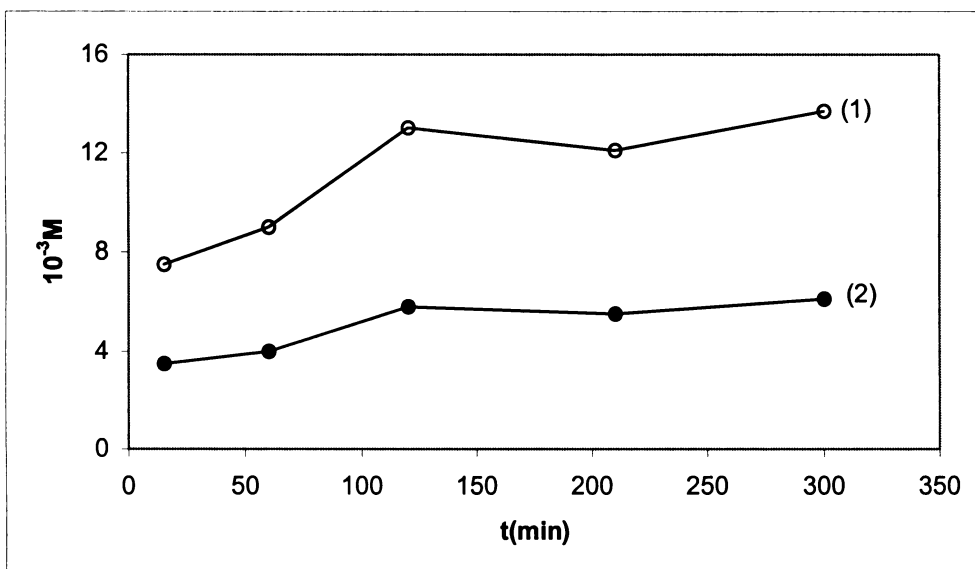
Obr. 32: Molekulárně hmotnostní charakteristiky P(3-EtTh), vznikajícího na [Rh(1,5-COD)acac] v prostředí CH₂Cl₂: M_w (1), M_n (2); v závislosti na reakčním čase, t. [3-EtTh]₀ = 0,6 mol/l, [Rh] = 6 mmol/l, laboratorní teplota.



Obr. 33: Molekulárně hmotnostní charakteristiky P(3-EtTh), vznikajícího na [Rh(1,5-COD)acac] v prostředí THF: M_w (1), M_n (2); v závislosti na reakčním čase, t. [3-EtTh]₀ = 0,6 mol/l, [Rh] = 6 mmol/l, laboratorní teplota.



Obr. 34: Výtěžek P(3-EtTh), Y(P), v závislosti na reakčním čase, t, při polymerizaci 3-EtTh na [Rh(1,5-COD)acac] v prostředí CH_2Cl_2 , $[\text{3-EtTh}]_0 = 3 \text{ mol/l}$, $[\text{Rh}] = 6 \text{ mmol/l}$, laboratorní teplota.



Obr. 35: Molekulárně hmotnostní charakteristiky P(3-EtTh), vznikajícího na [Rh(1,5-COD)acac] v prostředí CH_2Cl_2 : M_w (1), M_n (2); v závislosti na reakčním čase, t. $[\text{3-EtTh}]_0 = 3 \text{ mol/l}$, $[\text{Rh}] = 6 \text{ mmol/l}$, laboratorní teplota.

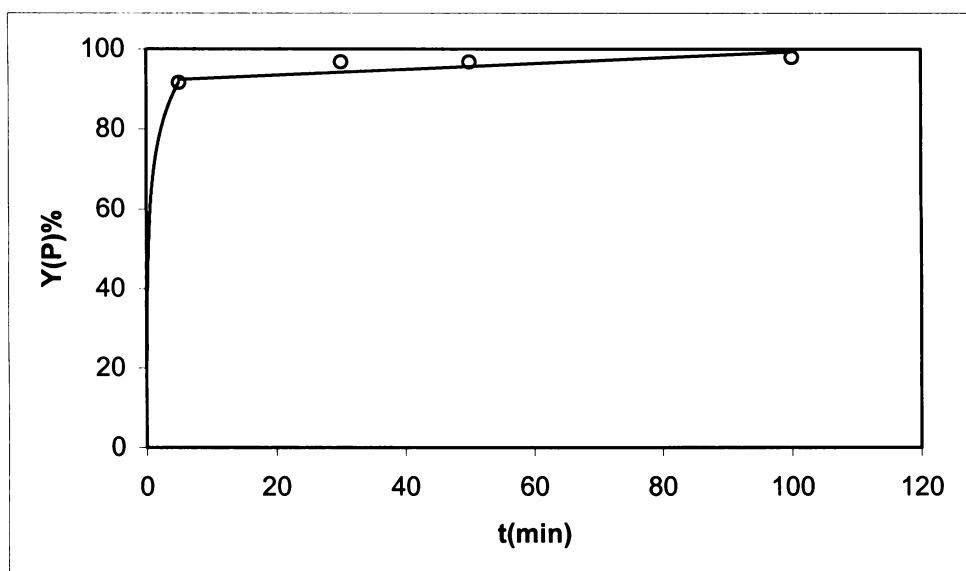
V Tab. 11 a na Obr. 36 a 37 jsou uvedeny výsledky polymerizace 3-EtTh katalyzované systémem $[\text{Rh}(\text{NBD})\text{Cl}]_2/\text{TEA}$ v THF ($\text{Rh}/\text{TEA} = 1/10$). Tento systém se většinou vyznačuje vysokým rozsahem transformace katalyzátoru na vlastní aktivní centra polymerizace, v některých případech pak polymerizace na tomto systému probíhají jako polymerizace živé nebo živému charakteru blízké [23].

Ukazuje se, že při poměru $[\text{Mon}]/[\text{Rh}] = 100 - 300$ je na $[\text{Rh}(\text{NBD})\text{Cl}]_2/\text{TEA}$ možno dosáhnout vysokého, téměř 100 % výtěžku P(3-EtTh). Zvýšení poměru $[\text{Mon}]/[\text{Rh}]$ na hodnotu 600 realizované snížením koncentrace katalyzátoru však již vede k výraznému poklesu polymerního výtěžku doprovázeného též nízkým poklesem hodnot TON oproti hodnotě dosažené při poměru $[\text{Mon}]/[\text{Rh}] = 300$. Ukazuje se, že za daných podmínek je zřejmě hodnota TON $\sim 200 - 300$ maximální hodnota pro studovaný polymerizační systém a že dosažení vyšších hodnot TON zřejmě brání terminační reakce způsobené nečistotami případně vedlejšími produkty vznikajícími v reakčním systému. Tyto reakce svým rozsahem, samozřejmě s klesající koncentrací katalyzátoru v systému, výrazněji konkurují propagaci polymerizace. Z Tab. 11 je dále patrné, že s rostoucí hodnotou $[\text{Mon}]/[\text{Rh}]$ narůstají hodnoty molekulových hmotností P(3-EtTh). Ze srovnání změřených hodnot M_n a hodnot teoretických počítaných pro stoprocentní rozsah transformace katalyzátoru na AC polymerizace, t.j. hodnot $(M_n)_t$ vyplývá, že pro $[\text{Mon}]/[\text{Rh}] = 100$ a 300 hodnoty M_n dobře sledují trend hodnot $(M_n)_t$. Hodnota M_n určená pro poměr $[\text{Mon}]/[\text{Rh}] = 600$ je však výrazně odkloněna od trendu hodnot $(M_n)_t$ a to zřejmě v důsledku terminačních reakcí, vedoucí k výraznému relativnímu snížení skutečné koncentrace AC v systému oproti koncentraci teoretické.

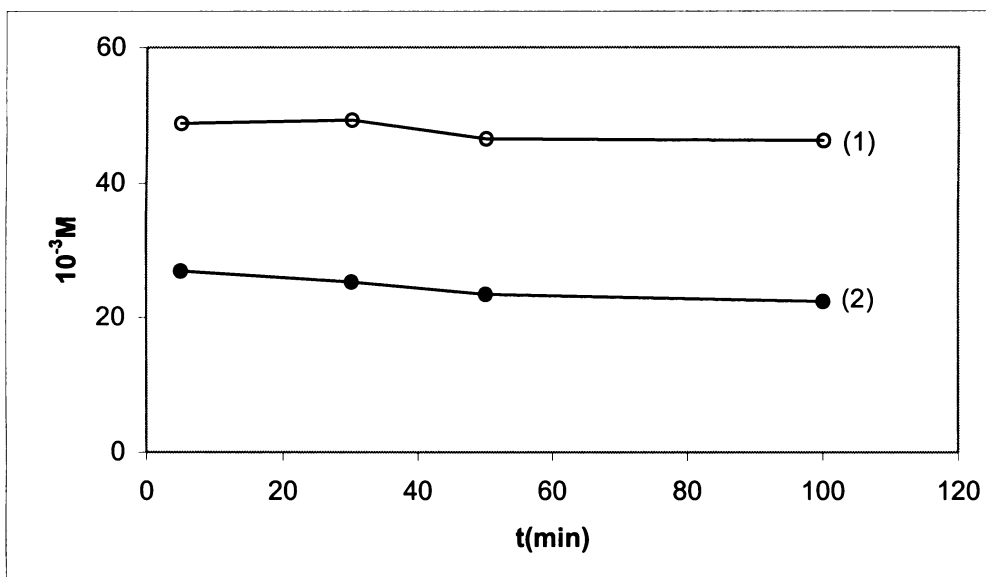
Závěrem této kapitoly konstatujeme, že při použití $[\text{Rh}(\text{NBD})\text{Cl}]_2/\text{TEA}$ v prostředí THF obsahujícím pouze kokatalytické množství TEA je možno s úspěchem transformovat 3-EtTh na vysokomolekulární rozpustný P(3-EtTh) a to s vysokým polymerním výtěžkem a s možností částečně ovlivňovat molekulovou hmotnost polymeru volbou poměru $[\text{Mon}]/[\text{Rh}]$. Neúspěch Tabaty a spolupracovníků při této polymerizaci [30] zmíněný v úvodu této kapitoly je zcela evidentně dán vysokou koncentrací TEA v použitém reakčním systému. Z výsledku provedených polymerizací je dále zřejmé, že i přes určitou možnost ovlivňovat molekulovou hmotnost P(3-EtTh) poměrem $[\text{Mon}]/[\text{Rh}]$ nevykazuje polymerizace 3-EtTh na $[\text{Rh}(\text{NBD})\text{Cl}]_2/\text{TEA}$ živý charakter.

Tab. 11: Výtěžek P(3-EtTh), Y(P), hmotnostní (M_w) a číselný (M_n) střed molekulové hmotnosti, index polydispersity, I_n , P(3-EtTh) dosažené při polymerizaci 3-EtTh na homogenním katalyzátoru $[\text{Rh}(\text{NBD})\text{Cl}]_2$, v prostředí CH_2Cl_2 s přidavkem TEA, $[\text{3-EtTh}] = 0,6 \text{ mol/l}$, $[\text{Rh}/[\text{TEA}]] = 1/10$, laboratorní teplota, $t = \text{reakční čas}$, $(M_n)_t = \text{teoretická hodnota číselného středu molekulové hmotnosti za předpokladu 100 \% rozsahu iniciace pro systém bez přenosových reakcí}$.

Č.	[Rh] mmol/l	[Mon]/ [Rh]	t (min)	Y(P) %	10^{-3} M_w	10^{-3} M_n	I_n	10^{-3} (M_n) _t	TON
1	6	100/1	50	100	20	10	2,0	10	100
2	2	300/1	100	98	46	22	2,1	30	294
3	1	600/1	300	36	86	34	2,5	22	216



Obr. 36: Výtěžek P(3-EtTh), Y(P), v závislosti na reakčním čase, t , při polymerizaci 3-EtTh na $[\text{Rh}(\text{NBD})\text{Cl}]_2$ v prostředí CH_2Cl_2 s přidavkem TEA, $[\text{3-EtTh}]_0 = 0,6 \text{ mol/l}$, $[\text{Rh}] = 2 \text{ mmol/l}$, $[\text{TEA}] = 20 \text{ mmol/l}$, laboratorní teplota.



Obr. 37: Molekulárně hmotnostní charakteristiky P(3-EtTh), vznikajícího na $[\text{Rh}(\text{NBD})\text{Cl}]_2$ v prostředí CH_2Cl_2 s přidavkem TEA M_w (1), M_n (2); v závislosti na reakčním čase, t . $[\text{3-EtTh}]_0 = 0,6 \text{ mol/l}$, $[\text{Rh}] = 2 \text{ mmol/l}$, $[\text{TEA}] = 20 \text{ mmol/l}$, laboratorní teplota.

5.7.2. Polymerizace 3-EtTh na heterogenním katalyzátoru $[\text{Rh}(1,5\text{-COD})\text{Cl}]_2/\text{PBI}$

Pro heterogenní polymerizace 3-EtTh jsme vybrali katalyzátor $[\text{Rh}(1,5\text{-COD})\text{Cl}]_2$ zakotvený na PBI. V úvodním pokusu jsme zvolili koncentrace $[\text{Rh}] = 6$ mmol/l a $[\text{Mon}]_0 = 0,6$ mol/l. Z Tab. 12, č. 1 je patrný poměrně nízký výtěžek polymeru a nízké hodnoty TON dosažené za těchto podmínek. Zvýšením koncentrace katalyzátoru na čtyřnásobek (Tab.12, č. 2) lze dle očekávání zvýšit procentuální výtěžek polymeru. Nárůst molekulových hmotností v důsledku zvýšení koncentrace katalyzátoru je poněkud překvapivý, nicméně lze ho vysvětlit jako důsledek potlačení přenosových reakcí vlivem zvýšené viskozity reakčního systému. Zvýšení počáteční koncentrace monomeru (Tab. 12, č. 3) vede též ke zvýšení procentuálního výtěžku vzniklého polymeru. V tomto případě je hodnota TON výrazně vyšší než v obou předchozích případech. Nárůst výtěžku polymeru v tomto případě zřejmě odráží zvýšení rychlosti difúze do pórů katalyzátoru.

Z porovnání výsledků polymerizace 3-EtTh na homogenních katalyzátorech a na heterogenním $[\text{Rh}(1,5\text{-COD})\text{Cl}]_2/\text{PBI}$, je zřejmé, že při přechodu z homogenně katalyzovaných reakčních soustav do soustavy katalyzované heterogenně (i) dochází k zřetelnému poklesu výtěžku polymeru, což je jev do určité míry očekávatelný s ohledem na snížení dostupnosti AC polymerizace pro molekuly monomeru a (ii) nedochází bohužel k nárůstu molekulové hmotnosti polymeru, který byl za optimálních podmínek pozorován v případě polymerizací PhA jako důsledek potlačení terminačních reakcí [15].

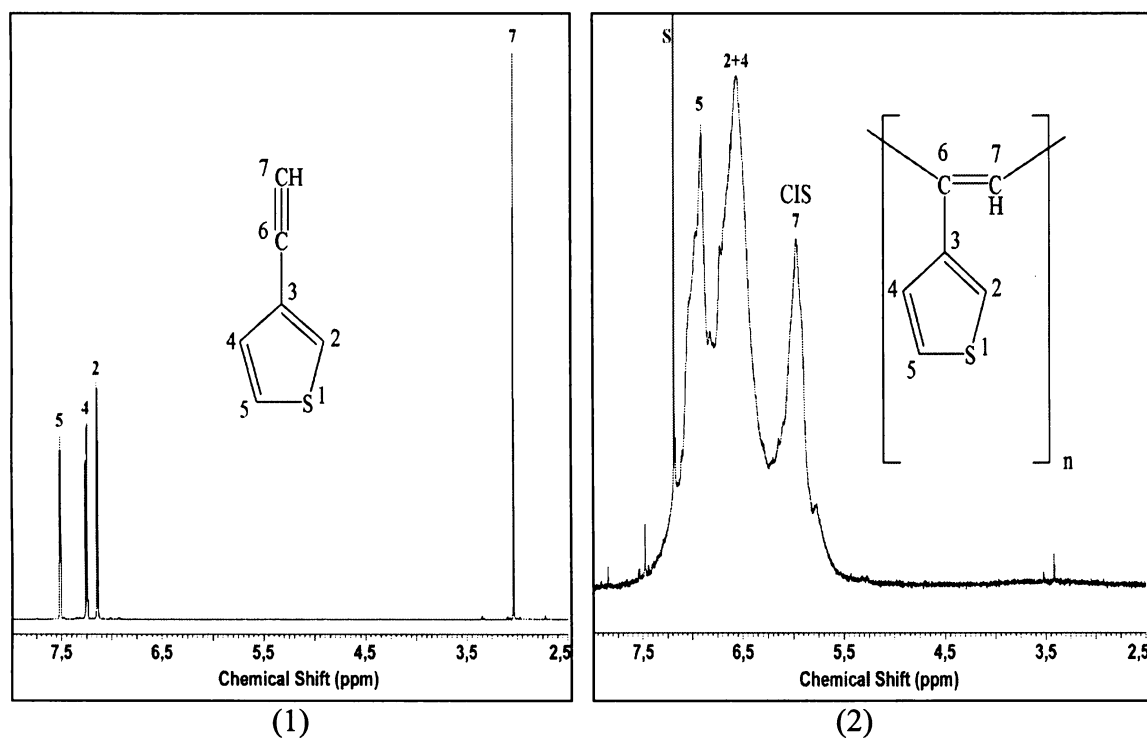
Tab. 12: Výtěžek P(3-EtTh), Y(P), hmotnostní (M_w) a číselný (M_n) střed molekulové hmotnosti, index polydisperzity, I_n , P(3-EtTh) a hodnoty TON dosažené při polymerizaci 3-EtTh na $[\text{Rh}(1,5\text{-COD})\text{Cl}]_2/\text{PBI}$ v prostředí THF, laboratorní teplota, reakční doba 24 hod.

Č.	$[\text{Mon}]_0$ mol/l	$[\text{Rh}]$ mmol/l	$[\text{Mon}]_0/$ $[\text{Rh}]$	Y(P) %	10^{-3} M_w	10^{-3} M_n	I_n	TON
1	0,6	6	100/1	8,5	10	4,5	2,2	8,5
2	0,6	24	25/1	20	37	8,5	4,4	5
3	3	6	500/1	25	12	3,0	4	125

5.7.3. Charakterizace P(3-EtTh)

Všechny připravené vzorky P(3-EtTh) jsou žlutohnědé pevné látky většinou dobře rozpustné v THF, CH_2Cl_2 , CHCl_3 a v toluenu. Pouze částečná rozpustnost byla pozorována u vzorků izolovaných z reakční směsi s vysokou koncentrací polymeru (Tab. 10 č. 6 a 9). Ke snižování rozpustnosti dále dochází v důsledku stárnutí vzorku v pevné fázi za atmosférických podmínek. Pokles rozpustnosti může být způsoben (i) částečným prokřížováním polymerních řetězců přes postranní thienylové skupiny oxidačním mechanismem nebo/a (ii) tvorbou tzv. kolumnárních struktur v důsledku intermolekulárních interakcí několika polymerních řetězců [12].

Vybrané vzorky P(3-EtTh) byly charakterizovány metodou ^1H NMR a SEC/MALS. Na Obr. 38 je uvedeno ^1H NMR spektrum 3-EtTh a P(3-EtTh) (vzorek č. 3 Tab. 10). Přiřazení signálů bylo provedeno na základě spekter 3-ethyltiofenu a PPhA [31].



Obr. 38: ^1H NMR spektra 3-EtTh (1) a P(3-EtTh) (2) připraveného na $[\text{Rh}(\text{NBD})\text{acac}]$ v prostředí CH_2Cl_2

Z Obr. 38 je zřejmé (i) vymizení signálu acetylenického vodíku monomeru ($\equiv\text{CH}$) v důsledku polymerizace a (ii) zachování signálů vodíků thienylového kruhu ve

spektru P(3-EtTh), což potvrzuje, že polymerizace probíhá v souladu se Schématem 10. Analogicky jako v případě ^1H NMR spekter PPhA je možno signál 5,97 ppm ve spektru P(3-EtTh) přiřadit vodíkům hlavního polyenového řetězce v monomerních jednotkách s cis/transoid konfigurací. Relativně ostrý charakter tohoto signálu svědčí o vysoké mikrostrukturní uniformitě P(3-EtTh) s výrazně převažující cis/transoid konfigurací. S použitím vztahu (7):

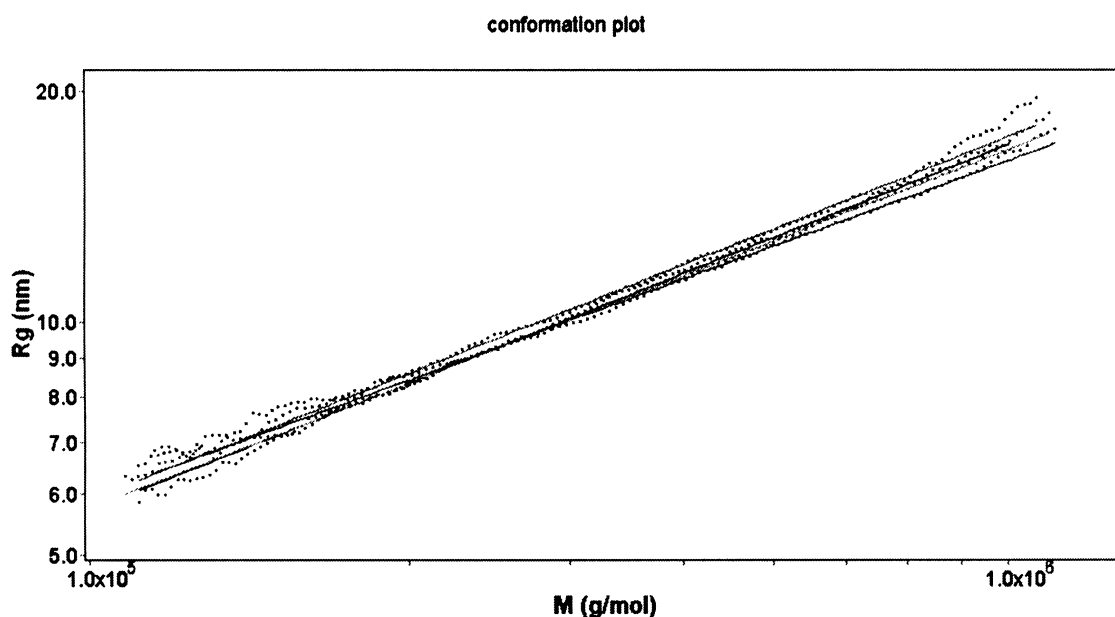
$$\% \text{cis} = 400 \cdot A_{\text{cis}}/A_{\text{tot}} \quad (7)$$

byl pro analyzované vzorky určen obsah dvojných vazeb s cis konfigurací v rozmezí 80 – 90 %. Ve vztahu (7) A_{cis} značí plochu pod signálem příslušejícím vodíkům hlavního řetězce v jednotkách s cis konfigurací, A_{tot} pak plochu signálů všech vodíků.

Vzorky reakční směsi odebírané v průběhu polymerizace (Tab. 11 č. 3) byly analyzovány metodou SEC/MALS s cílem určit pro P(3-EtTh) závislost gyračního poloměru R_g na molekulové hmotnosti M . Analýzy byly prováděny v toluenu za laboratorní teploty. Výstupy tohoto měření jsou pro 4 analyzované vzorky souhrně uvedeny na Obr. 39, kde jsou v bilogarithmické škále vyneseny hodnoty R_g proti hodnotám M určené pro polymer eluovaný z SEC kolon, tedy pro téměř monodisperzní polymerní frakce. Závislost R_g na M pro většinu polymerů velmi dobře vystihuje empirický vztah (8):

$$R_g = K \cdot M^\sigma \quad (8)$$

Ve vztahu (8) symboly K a σ značí teplotně závislé konstanty specifické pro daný systém polymer rozpouštědlo, které je možno ze závislosti $\log R_g$ vs. $\log M$ určit. Exponent σ je funkcí tvaru a rigidity makromolekul rozpuštěných v daném rozpouštědle. Z teorie vyplývá, že pro kompaktní světlo rozptylující částice platí $\sigma = 1/3$, pro makromolekuly typu tuhých tyček (rod-like macromolecules) pak $\sigma = 1$. Pro makromolekuly typu náhodného klubka (random-coil macromolecules) rezultuje hodnota σ v intervalu 0,5 – 0,6 [32].



Obr. 39 Závislost gyračního poloměru (R_g) na molekulové hmotnosti (M) určená metodou SEC/MALS v toluenu za laboratorní teploty pro vzorky P(3-EtTh) z polymerizace č. 3 Tab. 11.

Z Obr. 39 je zřejmé, že i v případě P(3-EtTh) lze závislost R_g vs. M velmi dobře vystihnout rovnicí (8). Z jednotlivých analýz byly určeny hodnoty σ uvedené v Tab. 13 včetně z těchto hodnot spočteného aritmetického průměru σ_p . Z těchto hodnot je zřejmé, že makromolekuly P(3-EtTh) vykazují v toluenu za laboratorní teploty rozptylové vlastnosti blízké vlastnostem makromolekul typu statistického klubka.

Tab. 13: Hodnoty exponentu σ určené z rovnice (8) pro P(3-EtTh) na základě SEC/MALS analýz vzorků reakční směsi odebíraných v jednotlivých reakčních časech, t při polymerizaci č. 3 Tab. 11.

$t(\text{min})$	σ	σ_p
30	0,47	
120	0,44	
180	0,47	0,46
240	0,46	

6. Závěr

□ Byla prokázána schopnost následujících cykloolefinů: 1,3-CHD, COT a DCPD transformovat primárně polymerizačně neaktivní komplex $[\text{Rh}(\text{ethylen})_2\text{acac}]$ na vysoce účinný katalyzátor homogenní polymerizace PhA ($M_w \text{ PPhA} = 5 \cdot 10^3 - 8 \cdot 10^4$), přičemž polymerizaci je možno provádět na in situ transformovaném katalyzátoru, tedy v prostředí s vysokou koncentrací těchto cykloolefinů. Z porovnání výsledků polymerizací v prostředí jednotlivých cykloolefinů je zřejmé:

- Výtěžek PPhA v závislosti na použitém aktivačním cykloolefinu narůstá v následující řadě: DCPD < COT < 1,3-CHD.
- Hodnota $M_w \text{ PPhA}$ v závislosti na použitém aktivačním cykloolefinu narůstá v následující řadě: COT << 1,3-CHD ~ DCPD.

Podrobnější studie polymerizace na $[\text{Rh}(\text{ethylen})_2\text{acac}]$ aktivovaném pomocí COT prokázala možnost kontrolovat molekulovou hmotnost vznikajícího PPhA volbou poměru monomer/katalyzátor. Vlastní transformace $[\text{Rh}(\text{ethylen})_2\text{acac}]$ velmi pravděpodobně probíhá cestou ligandové výměny labilněji koordinovaných ethylenových ligandů za pevněji koordinované ligandy cykloolefinické. Ostatní testované cykloolefiny (1,4-CHD, BCND a PMCPD) se ukázaly jako nevhodné pro efektivní transformaci $[\text{Rh}(\text{ethylen})_2\text{acac}]$ na katalyzátor polymerizace PhA.

□ Byla prokázána schopnost COT transformovat primárně polymerizačně neaktivní bijaderný komplex $[\text{Rh}(1,5\text{-hexadien})\text{Cl}]_2$ na aktivní katalyzátor homogenní polymerizace PhA, přičemž se ukázalo, že volbou polymerizačního prostředí lze velmi účinně ovlivňovat počáteční rychlost polymerizace a molekulovou hmotnost vznikajícího PPhA ($M_w = 5 \cdot 10^3 - 1 \cdot 10^5$). V závislosti na reakčním prostředí narůstá:

- Počáteční rychlost polymerizace v řadě: COT/ CH_2Cl_2 ~ COT < THF << COT/ CH_2Cl_2 /TEA.
- Hodnota $M_w \text{ PPhA}$ v řadě: COT/ CH_2Cl_2 ~ COT << THF ~ COT/ CH_2Cl_2 /TEA

Vlastní transformace $[\text{Rh}(1,5\text{-hexadien})\text{Cl}]_2$ velmi pravděpodobně probíhá cestou ligandové výměny labilněji koordinovaných ligandů 1,5-hexadien za pevněji koordinované ligandy COT. Vliv reakčního prostředí na počáteční rychlost polymerizace pak spočívá v různé míře ovlivnění disociace původně bijaderného

Rh komplexu na monojaderné prekursory aktivních center polymerizace. Tato schopnost zřejmě narůstá s narůstající polaritou složek reakčního prostředí a nejvyšší je v systému s kokatalytickým přídavkem TEA. Přítomnost polární složky v reakčním systému pak současně omezuje rozsah přenosových reakcí, což pozitivně ovlivňuje molekulovou hmotnost vznikajícího PPhA.

- S použitím PhA jako modelového monomeru byla studována polymerizační aktivita následujících nových heterogenních katalyzátorů: $[\text{Rh}(1,5\text{-hexadien})\text{Cl}]_2/\text{PBI}/\text{COT}$ (nosič – porézní polybenzimidazol, katalyzátor in situ aktivován pomocí COT), $[\text{Rh}(\text{COD})\text{acac}]/\text{MCM-41}$, $[\text{Rh}(\text{NBD})\text{acac}]/\text{MCM-41}$ (nosič – mosoporézní molekulová síta) a $[\text{Rh}(\text{NBD})\text{ClPh}_3\text{P}]_2/\text{styragel}$ (nosič – styragel). Za optimalizovaných podmínek vykazují všechny tyto katalyzátory aktivitu při heterogenně katalyzované polymerizaci PhA, přičemž aktivita klesá v řadě: $[\text{Rh}(1,5\text{-hexadien})\text{Cl}]_2/\text{PBI}/\text{COT} > [\text{Rh}(\text{COD})\text{acac}]/\text{MCM-41} > [\text{Rh}(\text{NBD})\text{acac}]/\text{MCM-41} \sim [\text{Rh}(\text{NBD})\text{ClPh}_3\text{P}]_2/\text{styragel}$. Katalyzátory s Rh částicemi nesoucími NBD ligand, tj. $[\text{Rh}(\text{NBD})\text{acac}]/\text{MCM-41}$ a $[\text{Rh}(\text{NBD})\text{ClPh}_3\text{P}]_2/\text{styragel}$ byly vyhodnoceny jako nevhodné pro polymerizaci substituovaných acetylenů z důvodu nízké polymerizační aktivity dané nedostatečně rychlým uvolňováním polymerních řetězců z pórů katalyzátoru do kapalně fáze reakčního systému způsobeným nízkým rozsahem přenosových reakcí. Naopak heterogenní katalyzátory s Rh částicemi nesoucími COD ligand se pro polymerizaci substituovaných acetylenů ukázaly jako perspektivní. Bylo prokázáno, že takto katalyzovanou heterogenní polymerizací je možno připravit polymery s minimalizovanou kontaminací zbytky katalyzátoru, která je téměř o dva řády nižší než při použití homogenní polymerizační techniky. Katalyzátor $[\text{Rh}(1,5\text{-hexadien})\text{Cl}]_2/\text{PBI}/\text{COT}$ byl testován při opakovaném použití a to s částečně pozitivním výsledkem: katalyzátor je i při opakovaném použití aktivní, aktivita je však pouze třetinová v porovnání s aktivitou v prvním použití.
- S použitím homogenních katalyzátorů $[\text{Rh}(\text{COD})\text{acac}]$ a $[\text{Rh}(\text{NBD})\text{acac}]$ a katalytických systémů $[\text{Rh}(\text{ethylen})_2\text{acac}]/\text{COT}$ a $[\text{Rh}(\text{NBD})\text{Cl}]_2/\text{TEA}$ byl v prostředí THF a CH_2Cl_2 úspěšně polymerizován 3-ethynylthiofen na dosud

nepopsaný rozpustný vysokomolekulární poly(3-ethynylthiofen), přičemž jako vysoce polymerizačně aktivní se ukázaly zejména (i) katalytický systém $[\text{Rh}(\text{NBD})\text{Cl}]_2/\text{TEA}$, který umožňuje částečnou kontrolu molekulové hmotnosti vznikajícího P(3-EtTh) a (ii) v rámci této práce nově testovaný systém $[\text{Rh}(\text{ethylen})_2\text{acac}]/\text{COT}$. ^1H NMR analýza připravených polymerů potvrdila polyenový charakter P(3-EtTh) s vysokým obsahem (80 – 90%) dvojných vazeb s cis konfigurací. Metodou SEC/MALS bylo studováno roztokové chování P(3-EtTh) v toluenu za laboratorní teploty. Z hodnoty exponentu empirického vztahu $R_g = KM^\sigma$ ($\sigma = 0,46$) určeného pro rozsah $M = 1.10^5 - 1.10^6$ lze usuzovat, že uspořádání makromolekul P(3-EtTh) je za těchto podmínek blízké uspořádání náhodného klubka.

7. Seznam použitých zkratek

- AC – Aktivní centrum
APTMS – Aminoprofyltrimethoxysilan
BCND – Bicyklo[4,3,0]nona-3,6(1)-dien
[Cat] – molární koncentrace katalyzátoru
COT – 1,3,5,7-Cyklooktatetraen
COD – 1,5-Cyklooktadien
1,3-CHD – 1,3-Cyklohexadien
1,4-CHD – 1,4-Cyklohexadien
DCPD – Dicyklopentadien
DVB – Divynylbenzen
3-EtTh – 3-Ethynylthiofen
[3-EtTh]₀ – počáteční koncentrace 3-Ethynylthiofenu
E_i – účinnost iniciace
2-FPhA – 2-fluorophenylacetylen
Hacac – acetylaceton
I_n – index polydispersity
M – molekulová hmotnost
M_n – relativní číselný střed molekulových hmotností
(M_n)_t – teoretická hodnota číselného středu molekulové hmotnosti za předpokladu 100 % rozsahu iniciace
M_p – molekulová hmotnost odpovídající maximu píku
M_w – relativní hmotnostní střed molekulových hmotností
[Mon]₀ – počáteční koncentrace monomeru
NBD – Bicyklo[2,2,1]hepta-2,5-dien (norbornadien)
PhA – Fenylacetylen
PPhA – Polyfenylacetylen
P2-FPhA – Poly-2-fluorophenylacetylen
P(3-EtTh) – Poly-3-ethynylthiofen
[PhA]₀ – počáteční koncentrace fenylacetylenu
PMCPD – 1,2,3,4,5-Pentamethylcyklopentadien
PBI – Polybenzimidazol

PS – Polystyren

Y(P)% - výtěžek polymeru v procentech

Y(O)% - výtěžek oligomerů v procentech

t (min) – čas v minutách

10^{-3}M – molekulová hmotnost v jednotkách 10^{-3}

[Rh] – molární koncentrace rhodia

SEC – Size Exclusion Chromatography

THF – Tetrahydrofuran

TON – turn over number (počet katalytických obrátů na katalytické částici)

8. Seznam použité literatury

1. Vohlídal J.: *Makromolekulární chemie, učební text*, UK Praha, (1995).
2. Trumbo D. L., Marvel C.S.: *J. Polym. Sci. A Polym. Chem.* **24**, 759 (1986).
3. Subramanyam S., Blumstein A.: *Macromolecules* **24**, 2065 (1992).
4. Subramanyam S., Blumstein A., Li K. P.: *Macromolecules* **25**, 2065 (1992).
5. Subramanyam S., Chetan M.S., Blumstein A.: *Macromolecules* **26**, 3212 (1993).
6. Ivin K. J. *Olefin metathesis Polymerization Catalysts*, Y. Imamoglu Ed., NATO ASI Series C Vol. 326, Kluwer Academy Publ, Dordrecht, (1990)p 1-43.
7. Balcar H., Sedláček J., Zedník J., Vohlídal J., Blechta V., in *Ring Opening Metathesis Polymerization and Related Chemistry*, NATO Science Series (E. Khosravi and T. Szymanska-Buzar eds.) Kluwer Academic Publishers (2002).
8. Shirikawa H., Masuda T., Takeda K.: *The Chemistry of Triple-bonded functional groups, Supplement C2*, S. Patai Ed. Wiley, New York, (1994).
9. Katz T. J., Hacker S. M., Kendrick R. D., Yannoni C. S.: *J. Am. Chem. Soc.* **107**, 2182 (1985).
10. Kishimoto Y., Eckerle P., Miyatake T., Ikariya T., Noyori R.: *J. Am. Chem. Soc.* **119**, 12131 (1994).
11. Masuda T., Sakasi N., Higashimura T.: *Macromolecules* **8**, 717 (1975).
12. Tabata M., Sone T., Sadahiro Y.: *Macromol. Chem. Phys.* **200**, 265 (1999).
13. Escudero A., Vilar R., Salcedo R., Ogawa T.: *Eur. Polym. J.* **31**, 1135 (1995).
14. Balcar H., Sedláček J., Zedník J., Blecha V., Kubát P., Vohlídal J.: *Polymer* **42**, 6709 (2001).
15. Sedláček J., Vohlídal J.: *Collect. Czech. Chem. Commun.* **68**, 1745 (2003).
16. Balcar H., Sedláček J., Čejka J., Vohlídal J.: *Macromol. Rapid Commun.*, **23**, 32 (2002).
17. Balcar H., Čejka J., Sedláček J., Svoboda J., Zedník J., Bastl Z., Bosáček V., Vohlídal J.: *J. Mol. Catal. A Chemical* **203**, 287 (2003).
18. Mastroilli P., Nobile C. F., Rizzuti A., Suranna G. P., Aciero D., Amendola E.: *J. Mol. Catal. A Chemical* **178**, 35 (2002).
19. Sedláček J., Pacovská M., Rédrová D., Balcar H., Biffis A., Corain B., Vohlídal J.: *Chemistry A European Journal* **8**, 366, (2002).

20. Havlíček J.: Diplomová práce, Univerzita Karlova v Praze, Přírodovědecká fakulta (2003).
21. Dvořáková G.: Bakalářská práce, Univerzita Karlova v Praze, přírodovědecká fakulta (2003).
22. Dvořáková G.: Diplomová práce, Univerzita Karlova v Praze, přírodovědecká fakulta (2005).
23. Mayershofer M. G., Nuyken O.: *J. Polym. Sci. A, Polym Chem.* **43**, 5723 (2005).
24. Tabata M., Yang W., Yokota K.: *J. Polym. Sci. A, Polym Chem.* **32**, 1113 (1994).
Chemistry A European Journal **8**, 366 (2002).
25. D'archivio A., Galantini L., Biffis A., Jeřábek K., Corain B.: *Chem. Eur. J.* **6**, 794 (2000).
26. Standfelt-Hauser C.H., Lummerstorfer T., Schmid R., Hoffman H., Kirchner K., Puchberger M., Tzreciak A. M., Mieczynska E., Tylus W., Ziolkowski J.J.: *J. Mol. Catal., A. Chem.* **210**, 179 (2004).
27. Zeelie T. A., Root A., Krause A. O. I.: *J. Appl. Catal, A-General* **285**, 96 (2005).
28. Tanaka S., Okuhara K., Kaeriyama K.: *Makromol. Chem.* **187**, 2793 (1986).
29. Hayakawa Y., Nishida M., Okumura A., Matsui M., Maramatsu H.: *Polym. Bull.* **28**, 293, (1992)
30. Tabata M., Miyasaka A., Nakamura M., Mawatari Y.: *Polym. Prep.* **44**, 819 (2003).
31. Balcar H., Sedláček J., Svoboda J., Zilková N., Rathousky J., Vohlídal J.: *Collect. Czech. Chem. Commun.* **68**, 1861 (2003).
32. Redrová D., Sedláček J., Žigon M., Vohlídal J.: *Collect. Czech. Chem. Commun.* **70**, 1787 (2005).