

Posudek oponenta na diplomovou práci pana Ondřeje Pošty „Polymerizace substituovaných acetylenů na modifikovaných rhodiových katalyzátorech“

Diplomová práce pana Ondřeje Pošty spadá svým zaměřením do oblasti polyacetylenové chemie.

Zadáním této diplomové práce bylo (i) prostudovat možnost některých cyklických olefinů převést cestou ligandové výměny původně polymerizačně neaktivní komplexy acetylacetonatobis(ethylen)rhodium, $[\text{Rh}(\text{ethylen})_2\text{acac}]$, a chloro(1,5-hexadien)rhodium dimer, $[\text{Rh}(1,5\text{-hexadien})\text{Cl}]_2$, na aktivní katalyzátory homogenní polymerizace fenylacetyleny, (ii) otestovat schopnost vybraného cyklického olefinu transformovat polymerizačně neaktivní heterogenizovaný systém vzniklý zakotvením komplexu chloro(1,5-hexadien)rhodium dimer na polybenzimidazol, $[\text{Rh}(1,5\text{-hexadien})\text{Cl}]_2/\text{PBI}$, na aktivní katalyzátor heterogenně probíhající polymerizace PhA, (iii) zakotvením komplexů acetylacetonato(cyklooktadien)rhodium, $[\text{Rh}(\text{COD})\text{acac}]$, a acetylacetonato(norbornadien)rhodium, $[\text{Rh}(\text{NBD})\text{acac}]$, na mezoporézní molekulová síta MCM-41 připravit nové heterogenní polymerizační katalyzátory a prostudovat jejich aktivitu při polymerizaci PhA, (iv) prostudovat aktivitu komerčního heterogenizovaného systému chloronorbornadien-trifenyl fosfinrhodium(I) zakotveného na styragelu, $[\text{Rh}(\text{NBD})\text{ClPh}_3\text{P}]/\text{PS-DVB}$, při heterogenně probíhající polymerizaci PhA a (v) na vybraných homogenních a heterogenních katalyzátorech prostudovat polymerizovatelnost 3-ethynylthiofenu a provést základní molekulárně hmotnostní a spektrální charakterizace připravených polymerů.

Konstatuji, že zadané úkoly autor úspěšně splnil. Byla prokázána schopnost 1,3-CHD (1,3-cyklohexadien), DCPD (dicyklopentadien) a COT (cyklooktatraen) aktivovat primárně polymerizačně neaktivní komplex acetylacetonatobis(ethylen)rhodium, $[\text{Rh}(\text{ethylen})_2\text{acac}]$, na účinné katalyzátory homogenní polymerizace PhA. V případě COT byla provedena detailnější studie a prokázána možnost kontrolovat molekulovou hmotnost vznikajícího PPhA volbou poměru monomer/katalyzátor. Původně polymerizačně neaktivní komplex chloro(1,5-hexadien)rhodium dimer, $[\text{Rh}(1,5\text{-hexadien})\text{Cl}]_2$, byl pomocí COT převeden na aktivní katalyzátor polymerizace PhA s možností ovlivňovat počáteční rychlost polymerizace a molekulovou hmotnost vznikajícího PPhA volbou polymerizačního prostředí. Na modelovém monomeru, PhA, byla testována polymerizační aktivita nových heterogenních katalyzátorů: $[\text{Rh}(1,5\text{-hexadien})\text{Cl}]_2/\text{PBI}/\text{COT}$, $[\text{Rh}(\text{COD})\text{acac}]/\text{MCM-41}$, $[\text{Rh}(\text{NBD})\text{acac}]/\text{MCM-41}$ a $[\text{Rh}(\text{NBD})\text{ClPh}_3\text{P}]/\text{PS-DVB}$. Za optimalizovaných podmínek vykazovaly všechny studované systémy polymerizační aktivitu, avšak s ohledem na nízký polymerní výtěžek byly katalyzátory s NBD ligandem vyhodnoceny jako nevhodné pro polymerizaci substituovaných polyacetylenů. Nicméně katalyzátory s COD ligandem se jeví jako perspektivní pro polymerizace substituovaných acetylenů. Takto katalyzovanou heterogenní polymerizací je možno připravit polymery s minimalizovanou kontaminací zbytky katalyzátoru. Byl úspěšně polymerizován 3-ethynylthiofen na dosud nepopsaný rozpustný vysokomolekulární poly(3-ethynylthiofen). Metodou ^1H NMR byl potvrzen polyenový charakter P(3-EtTh) a z výstupů z metody SEC-MALS se dá usuzovat, že uspořádání makromolekul P(3-EtTh) je pro systém P(3-EtTh)/toluen/lab.teplota blízké uspořádání statistického klubka.

Z práce je patrné, že všechny výsledky dosáhl pan Pošta na základě rozsáhlé experimentální práce. Experimenty byly navrženy promyšleně s cílem postihnout co nejširší okruh faktorů ovlivňujících studovaný proces. Získané výsledky jsou prezentovány přehledně a srozumitelně. Práce je vypracována pečlivě, obsahuje minimální množství překlepů. Výhrady bych měla pouze k Obr.39 na straně 73. Domnívám se, že pro zvýšení přehlednosti by se v tomto případě hodilo použít barevný tisk se zdůrazněním doby polymerizace příslušející k jednotlivým závislostem.

Otázky do diskuse:

- Presentované výtěžky polymeru v případě heterogenně prováděných polymerizací (Y(P) do 50%) jsou nižší než u polymerizací prováděných homogenně (v některých případech dokonce hodnoty Y(P) blízké 100%). Můžete tuto skutečnost nějak komentovat?

- V práci se pro stanovení molekulových hmotností připravovaných polymerů používá (s výjimkou P(3-EtTh)) metoda SEC s polystyrenovou kalibrací, což je pro prezentovanou studii naprosto postačující. Při použití této metody resultují tzv. zdánlivé hodnoty středu molekulových hmotností. Můžete vysvětlit princip polystyrenové kalibrace SEC kolon?
- Heterogenní katalyzátor $[\text{Rh}(1,5\text{-hexadien})\text{Cl}]_2/\text{PBI}$ byl testován pro opakované použití, přičemž byla prokázána aktivita i v druhém katalytickém cyklu, avšak ta je výrazně nižší (zhruba třetinová) než pro cyklus první. Máte pro pokles aktivity katalyzátoru nějaké vysvětlení?

Předkládaná práce splňuje nároky kladené na práci diplomovou, a proto ji doporučuji k přijetí.

V Praze dne 18.5.2006

RNDr. Dana Rédrová

