

## 6. SHRUTÍ

V rámci předkládané práce byly připraveny nové heterogenizované katalyzátory pro polymerizace monosubstituovaných acetylenů, a to kotvením homogenně aktivních komplexů  $[\text{Rh}(\text{cod})\text{Cl}]_2$ ,  $[\text{Rh}(\text{nbd})\text{Cl}]_2$ ,  $[\text{Rh}(\text{cod})\text{acac}]$  a  $[\text{Rh}(\text{nbd})\text{acac}]$  na nosiče typu mesoporézních molekulových sít nebo porézního polybenzimidazolu. Aktivita připravených katalyzátorů byla testována při polymerizacích fenylacetylenů a jeho derivátů a dále při polymerizaci 3-ethynylthiofenu. Byla studována i možnost realizace průtokového reaktoru pro polymerizace fenylacetylenů. Dosažené výsledky je možno shrnout v následujících bodech.

- Komplexy  $[\text{Rh}(\text{cod})\text{Cl}]_2$ ,  $[\text{Rh}(\text{nbd})\text{Cl}]_2$ ,  $[\text{Rh}(\text{cod})\text{acac}]$  a  $[\text{Rh}(\text{nbd})\text{acac}]$ , které jsou aktivní při homogenně katalyzované polymerizaci fenylacetylenů, byly úspěšně zakotveny na nosiče typu mesoporézních molekulových sít. Při kotvení komplexů s  $\mu$ -chloro můstkovým ligandem bylo nutno nejprve modifikovat povrch síta vhodnou spojkou, úspěšně byly použity spojky zakončené  $-\text{NH}_2$ ,  $-\text{PPh}_2$ ,  $-\text{N}(\text{PPh}_2)_2$  a  $-\text{SH}$  skupinou. Na takto modifikované nosiče došlo k zakotvení kvantitativně (připraveny byly katalyzátory s obsahem rhodia 1 % hmot.). Komplexy s acetylacetonátovým ligandem byly úspěšně zakotveny na nemodifikovaná mesoporézní síta, zakotvení však neproběhlo kvantitativně (účinnost zakotvení byla 35 % u  $[\text{Rh}(\text{cod})\text{acac}]$  a 72 % u  $[\text{Rh}(\text{nbd})\text{acac}]$ ).
- Komplex  $[\text{Rh}(\text{nbd})\text{Cl}]_2$  byl kvantitativně zakotven na mesoporézní polybenzimidazol (připraven katalyzátor s obsahem rhodia 3,07 hmotnostního %).
- Heterogenizované katalyzátory připravené zakotvením komplexu  $[\text{Rh}(\text{cod})\text{Cl}]_2$  na mesoporézní síta modifikovaná spojkami s  $-\text{NH}_2$  nebo  $-\text{PPh}_2$  byly aktivní pro polymerizaci PhA, vznikající polymer byl průběžně uvolňován do kapalné fáze. Zároveň nedocházelo v testovaných rozpouštědlech k vymývání reakčních center a k přechodu polymerizační aktivity do kapalné fáze. Katalyzátory připravené zakotvením tohoto komplexu přes spojkou s  $-\text{NH}_2$  skupinou vykazovaly při polymerizaci PhA vyšší výtěžek polymeru a zároveň vznikal PPhA s vyšší molekulovou hmotností než katalyzátory připravené kotvením přes spojkou s  $-\text{PPh}_2$  skupinou. Katalyzátory připravené zakotvením komplexu  $[\text{Rh}(\text{cod})\text{Cl}]_2$  přes spojkou s  $-\text{SH}$  skupinou se ukázaly jako polymerizačně neaktivní.
- U katalyzátorů připravených zakotvením komplexu  $[\text{Rh}(\text{cod})\text{Cl}]_2$  na mesoporézní molekulová síta modifikovaná spojkou s  $-\text{NH}_2$  skupinou byl studován vliv architektury a parametrů síta na polymerizační aktivitu. Počáteční rychlost polymerizace stoupla v obou testovaných rozpouštědlech v závislosti na použitém nosiči v řadě  $\text{MCM-41} < \text{MCM-48} < \text{SBA-15}$ , což odpovídá rostoucí možnosti difuze molekul monomeru do pórů nosiče. Toho je možné dosáhnout jednak zvětšením póru nosiče (větší póry SBA-15 v porovnání s MCM-41) nebo přechodem od síta s jednodimensionální strukturou (MCM-41) k sítu se strukturou trojdimensionální (MCM-48) při zachování obdobného průměru pórů. Hodnoty  $M_w$  vznikajícího PPhA stoupají, v závislosti na použitém nosiči, v řadě  $\text{SBA-15} < \text{MCM-48} < \text{MCM-41}$ , závislost je tedy opačná, než pro počáteční rychlost polymerizace. Jedná se pravděpodobně opět o vliv difuze, která je více omezena v nosičích s menšími póry, čímž dochází i k omezení přenosových reakcí.
- Heterogenizovaný katalyzátor připravený zakotvením komplexu  $[\text{Rh}(\text{cod})\text{acac}]$  na nemodifikované mesoporézní molekulové síto MCM-41 se prokázal jako aktivní při polymerizaci PhA; nicméně výtěžky polymeru získané na tomto katalyzátoru za studovaných podmínek byly nižší v porovnání s katalyzátory připravenými kotvením komplexu  $[\text{Rh}(\text{cod})\text{Cl}]_2$  na síta modifikovaná  $-\text{NH}_2$  spojkou. Zároveň docházelo při polymerizaci v THF k vymývání reakčních center, polymerizace pokračovala i v kapalné fázi. Při polymerizaci v  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  k tomuto vymývání nedochází.

- Heterogenizované katalyzátory připravené zakotvením komplexu  $[\text{Rh}(\text{nbd})\text{Cl}]_2$  na modifikovaná mesoporézní síta nebo porézní polybenzimidazol a komplexu  $[\text{Rh}(\text{nbd})\text{acac}]$  na nemodifikované síto MCM-41 vykazovaly ve všech studovaných případech nižší polymerizační aktivitu, než jejich analoga s *cod* ligandy. Rovněž aktivita komerčního katalyzátoru styragel/ $[\text{Rh}(\text{nbd})\text{Cl}(\text{PPh}_3)]$  při polymerizaci PhA byla obdobná a nebyly získány vyšší výtěžky polymeru. Zvýšení výtěžku polymeru je možné dosáhnout optimalizací reakčních podmínek, na katalyzátoru  $\text{PBI}/[\text{Rh}(\text{nbd})\text{Cl}]_2$  byl získán výtěžek PPhA až 48 %. Nízká polymerizační aktivita heterogenizovaných katalyzátorů s *nbd* ligandem v porovnání s katalyzátory s *cod* ligandem je pravděpodobně způsobena zhoršeným uvolňováním vzniklého polymeru z reakčních center v důsledku potlačení přenosových reakcí a/nebo omezením difuze vzniklého polymeru ven z pórů síta. Na omezení přenosových (nebo terminačních) reakcí, které jsou však pro úspěšnou aplikaci heterogenizovaných katalyzátorů nezbytné, ukazuje i vyšší molekulová hmotnost polymeru připraveného na katalyzátorech s *nbd* ligandem ( $M_w$  až 400 000) v porovnání s katalyzátory s *cod* ligandem. Srovnatelných výtěžků polymeru bylo dosaženo při polymerizaci 3-ethynylthiofenu na katalyzátorech  $\text{PBI}/[\text{Rh}(\text{cod})\text{Cl}]_2$  a  $\text{PBI}/[\text{Rh}(\text{nbd})\text{Cl}]_2$ . Je možné předpokládat, že při polymerizaci tohoto monomeru probíhají při použití obou katalyzátorů přenosové reakce v dostatečném rozsahu.
- Byla testována polymerizační aktivita připravených heterogenizovaných katalyzátorů při opakovaném použití, ve všech testovaných případech byl získán nižší výtěžek polymeru než v prvním polymerizačním cyklu. Nejlepších výsledků bylo dosaženo při použití katalyzátorů připravených zakotvením rhodiových komplexů na porézní polybenzimidazol, tzn. u nově připraveného katalyzátoru  $\text{PBI}/[\text{Rh}(\text{nbd})\text{Cl}]_2$  a již publikovaného  $\text{PBI}/[\text{Rh}(\text{cod})\text{Cl}]_2$ , ref.<sup>77</sup>.
- S použitím homogenních katalyzátorů  $[\text{Rh}(\text{cod})\text{acac}]$  a  $[\text{Rh}(\text{nbd})\text{acac}]$  a katalytických systémů  $[\text{Rh}(\text{cod})\text{Cl}]_2/\text{TEA}$  a  $[\text{Rh}(\text{nbd})\text{Cl}]_2/\text{TEA}$  byl v prostředí THF a  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  úspěšně polymerizován 3-ethynylthiofen na dosud nepopsaný rozpustný vysokomolekulární poly(3-ethynylthiofen). Tento monomer byl dále úspěšně zpolymerován na heterogenizovaných katalyzátorech  $\text{PBI}/[\text{Rh}(\text{nbd})\text{Cl}]_2$  a  $\text{PBI}/[\text{Rh}(\text{cod})\text{Cl}]_2$ .  $^1\text{H}$  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  $R_g = KM^\sigma$  ( $\sigma = 0,46$ ) lze usuzovat, že uspořádání makromolekul P(3-EtTh) je za těchto podmínek blízké uspořádání náhodného klubka.
- Bylo prokázáno, že heterogenizovaný katalyzátor  $\text{PBI}/[\text{Rh}(\text{COD})\text{Cl}]_2$ , doposud používaný v míchaném reaktoru jako účinný katalyzátor polymerizace fenylacetyleny, je možno úspěšně aplikovat pro tuto reakci i v reaktoru průtokovém, přičemž jediným produktem transformace PhA je vysokomolekulární PPhA ( $M_w = 27\ 000 - 140\ 000$ ). Byly testovány dvě možnosti realizace průtokového reaktoru. V průtokovém reaktoru připojeném k pístové pumpě s konstantním průtokem bylo dosaženo obdobných hodnot TON jako v reaktoru míchaném (240), což ukazuje, že i v tomto experimentálním uspořádání si  $\text{PBI}/[\text{Rh}(\text{cod})\text{Cl}]_2$  zachovává vysokou katalytickou aktivitu. Nicméně s ohledem na možnost pouze jednorázového převedení reakční směsi přes sloupec katalyzátoru, byly rezultující výtěžky polymeru nízké (~1 %). Proces polymerizace byl komplikován nárůstem tlaku v systému, zřejmě v důsledku agregace produktu v reaktoru. Výtěžek polymeru byl výrazně zvýšen (~25 %) při použití reaktoru, ve kterém bylo možno opakovaně převádět reakční směs přes sloupec katalyzátoru, a to pouze pod hydrostatickým tlakem reakční směsi. Hodnoty TON dosažené při použití tohoto reaktoru (320) byly dokonce mírně vyšší než v pokusech provedených v reaktoru míchaném.