

Univerzita Karlova v Praze
Přírodovědecká fakulta
Katedra fyzikální a makromolekulární chemie

Studium molekulárně hmotnostní a
konfigurační stability substituovaných
polyacetylenů

Diplomová práce
Klinická a toxikologická analýza

Vedoucí diplomové práce: RNDr. Jan Sedláček, Dr.

Praha, květen 2007

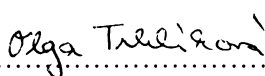
Bc. Olga Trhlíková

Prohlášení

Prohlašuji, že jsem tuto diplomovou práci vypracovala samostatně, pod vedením školitele **RNDr. Jana Sedláčka, Dr.**, a že jsem všechny použité prameny řádně citovala.

Jsem si vědoma toho, že případné využití výsledků, získaných v této práci, mimo Univerzitu Karlovu v Praze je možné pouze po písemném souhlasu této univerzity.

V Praze dne 3. 5. 2007


.....
podpis

Předmětová hesla: makromolekulární chemie, SEC - size exclusion chromatography, stárnutí polymerů, molekulárně hmotnostní a konfigurační analýza

Klíčová slova: polyacetyleny, degradace, náhodná degradace, kinetika, cis-trans izomerizace, SEC - size exclusion chromatography, polyfenylacetylen, (2,4-difluorfenyl)acetylen

OBSAH

Použité zkratky	7
1. Úvod	9
2. Literární přehled	10
2.1. Syntéza substituovaných polyacetylenů koordinačními polymerizacemi	10
2.1.1. Mechanismus metathesních polymerizací substituovaných acetylenů	10
2.1.2. Mechanismus inertních polymerizací substituovaných acetylenů	11
2.1.3. Polymerizace substituovaných acetylenů na heterogenizovaných katalyzátorech.....	12
2.2. Mikrostrukturní typy substituovaných polyacetylenů	14
2.3. Cis-trans izomerizace substituovaných polyacetylenů	17
2.4. Oxidativní degradace substituovaných polyacetylenů	19
3. Cíle práce	25
4. Experimentální část	26
4.1. Použité chemikálie.....	26
4.2. Polymerizace	27
4.2.1. Polymerizace na homogenních katalyzátorech.....	27
4.2.2. Polymerizace na heterogenním katalyzátoru [Rh(COT)Cl] ₂ /PBI.....	27
4.3. Metody analýzy	28
4.3.1. Size exclusion chromatography – SEC.....	28
4.3.2. NMR spektroskopie	31

5. Výsledky a diskuze.....	32
5.1. Polymerizace dFPhA na katalyzátorech typu komplexů Rh	32
5.2. Studium stárnutí PdFPhA v THF roztoku	38
5.2.1. ¹ H NMR a SEC/DAD studie cis-trans izomerizace PdFPhA v průběhu stárnutí v THF roztoku	39
5.2.2. SEC/DAD studie degradace PdFPhA v průběhu stárnutí v THF roztoku.....	50
5.2.2.1. Primární SEC/DAD výsledky	50
5.2.2.2. Kinetické zpracování SEC/DAD výsledků	58
5.2.3. Vliv koncentrace PdFPhA na průběh stárnutí v THF roztoku	67
6. Závěr.....	79
7. Poděkování	82
8. Seznam použité literatury	83

POUŽITÉ ZKRATKY

PBI	Polybenzimidazol
[Rh(COD)Cl] ₂	Chloro(1,5-cyklooktadien)rhodium dimer
PhA	Fenylacetylen
PMeA	Poly(methylacetylen)
dFPhA	(2,4-difluorfenyl)acetylen
PdFPhA	Poly(2,4-difluorfenyl)acetylen
[Rh(NBD)acac]	Acetylacetonato(norbornadien)rhodium
[Rh(NBD)Cl] ₂	Chloro(norbornadien)rhodium dimer
[Rh(COD)acac]	Acetylacetonato(1,5-cyklooktadien)rhodium
[Rh(ethylen) ₂ acac]	Acetylacetonatobis(ethylen)rhodium
THF	Tetrahydrofuran
TEA	Triethylamin
COT	Cyklooktatraen
SEC	Size exclusion chromatography
M_p	Molekulová hmotnost odpovídající maximu SEC píku
t_r	Retenční čas
M_n	Číselný střed molekulové hmotnosti
M_w	Hmotnostní střed molekulové hmotnosti
M_z	Zetový střed molekulové hmotnosti
n	Celkové látkové množství makromolekul v analyzovaném vzorku
m	Celková hmotnost makromolekul v analyzovaném vzorku
n_i	Látkové množství makromolekul s molekulovou hmotností M_i
m_i	Hmotnost makromolekul s molekulovou hmotností M_i
M_j	Molekulová hmotnost monomerní jednotky
v_n	Rychlostní konstanta degradace určená na základě číselného středu polymerizačních stupňů
v_w	Rychlostní konstanta degradace určená na základě hmotnostního středu polymerizačních stupňů
v_p	Rychlostní konstanta degradace určená na základě polymerizačních stupňů odpovídajících maximu píku

$Y(P)$	Výtěžek polymeru
I_n	Index polydisperzity definovaný jako M_w/M_n
I_w	Index polydisperzity definovaný jako M_z/M_w
P_n	Číselný střed polymerizačních stupňů
P_w	Hmotnostní střed polymerizačních stupňů
P_p	Hodnota polymerizačního stupně, která odpovídá maximu SEC píku
PPhA	Polyfenylacetylen

1. ÚVOD

Substituované polyacetyleny patří mezi polymery s π konjugovaným hlavním řetězcem. Tyto polymery vykazují velmi slibné funkční vlastnosti jako je fotovodivost, elektroluminiscence a nelineární optické vlastnosti, po dopování i polovodivost, případně až vodivost. Pro tyto vlastnosti se nabízejí k použití v mikroelektronice. Ve srovnání s anorganickými materiály, které stále dominují v této oblasti, mají substituované polyacetyleny značné výhody. Reagují rychleji na vnější elektromagnetické podněty, jsou dobře rozpustné, což umožňuje přípravu funkčních prvků cestou nanášení polymerních filmů z roztoku. Dále je možno ovlivňovat jejich fyzikální a funkční vlastnosti změnami délky makromolekuly nebo změnami kovalentní a konfigurační struktury. Potenciálně tedy mohou být využity jako aktivní organické materiály pro konstrukci fotovoltaiických článků, integrovaných obvodů a prvků pro optickou výpočetní techniku. Jsou též perspektivními látkami pro přípravu supramolekulárních elementů v současnosti vyvíjené molekulové elektroniky, jelikož podél svých makromolekulárních řetězců snadno a rychle transportují nosiče náboje a excitační energii.

Předkládaná práce spadá do oblasti výzkumu polyacetylenů, který je dlouhodobě prováděn na Katedře fyzikální a makromolekulární chemie PŘF UK. V rámci tohoto výzkumu je studována jak syntéza, charakterizace a funkční vlastnosti, tak otázka stability substituovaných polyacetylenů. I přes určité zlepšení znalostí v posledně jmenované oblasti je stále nezbytný další výzkum, zvláště směrem k poznání procesu degradace a izomerizace těchto polymerů. Porozumění mechanismu těchto dějů může umožnit zvýšení stability substituovaných polyacetylenů ovlivněním jejich mikrostruktury nebo molekulárně hmotnostních parametrů a volbu správné metody pro jejich syntézu a zpracování. Z těchto skutečností vyplynulo též zadání této diplomové práce.

2. LITERÁRNÍ PŘEHLED

2.1. Syntéza substituovaných polyacetylenů koordinačními polymerizacemi

Nejefektivnějšími pro přípravu dobře definovaných vysokomolekulárních substituovaných polyacetylenů se jeví řetězové koordinační polymerizace příslušných monomerů [1 - 4]. Aktivní konec rostoucího makromolekulárního řetězce je při těchto polymerizacích ligandem koordinační sloučeniny, která nemá plně vysyceny své vazebné možnosti. K takovému koordinačnímu centru se nejprve koordinuje molekula monomeru. V rámci vzniklého komplexu dojde následným přeskupením vazebných elektronů k přeměně monomeru na monomerní jednotku, která je zapojena na konec rostoucí makromolekuly. Řetězové koordinační polymerizace mohou probíhat (i) inzertním [3] nebo (ii) metathesním způsobem [1]. Hlavní rozdíl mezi těmito polymerizacemi spočívá především ve způsobu štěpení trojné vazby monomeru. Při polymerizaci metathesní dochází ke štěpení dvou π vazeb monomeru a mezi acetylenickými uhlíky vzniklé monomerní jednotky zůstává jednoduchá vazba [1]. Při polymerizaci na inzertním katalyzátoru dochází ke štěpení pouze jedné π vazby, takže mezi acetylenickými uhlíky monomerní jednotky zůstává vazba dvojná [5,6]. Jako katalyzátory pro řetězovou metathesní polymerizaci se využívají komplexy a sloučeniny W a Mo. Sloučeniny Ti, Fe a v poslední době intenzivně studované komplexy Rh se používají jako katalyzátory pro řetězovou koordinační polymerizaci inzertního typu.

2.1.1. Mechanismus metathesních polymerizací substituovaných acetylenů

Propagace u metathesních polymerizací probíhá řetězovým metallakarbonovým mechanismem (Schéma 1) [7]. Jako katalytické aktivní centrum zde slouží metallakarbonový komplex přechodného kovu, který interaguje s molekulou monomeru za vzniku málo stabilního metallacyklobutenového intermediátu. Jeho rozpadem se monomerní jednotka zabudovává do polymerního řetězce a metallakarbonové aktivní centrum se regeneruje. Primární iniciující metallakarbon může být přímo přítomen ve

struktúre komplexu použitého katalyzátoru alebo vzniká in situ reakcií katalyzátoru s kokatalyzátorem, popřípadě s monomerem.

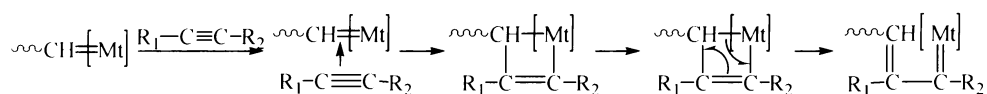


Schéma 1: Metallakarbonový mechanizmus propagace metathesní polymerizace.

2.1.2. Mechanizmus inzerčních polymerizací substituovaných acetylenů

Představa o mechanismu propagace u inzerčních polymerizací není stále jednotná. Mechanizmus propagace polymerizací katalyzovaných komplexy rhodia navrhli Ogawa a kol. [8] (Schéma 2). Tato představa předpokládá přenos acetylenického protonu z molekuly monomeru, která je koordinovaná k aktivnímu centru, na poslední monomerní jednotku rostoucího polymerního řetězce.

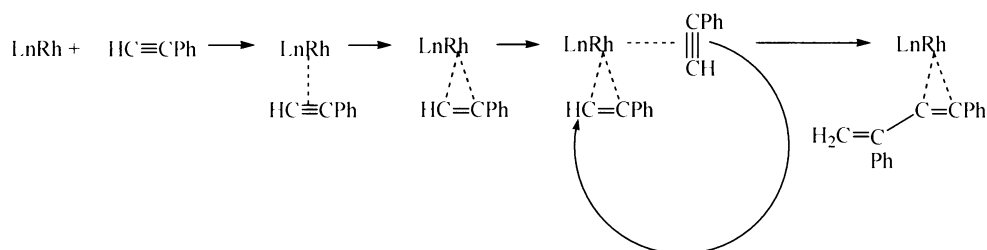


Schéma 2: Mechanizmus propagace při polymerizaci fenylacetylenu na monometalickém Rh katalyzátoru navržený Ogawou a kol.

Novější návrh mechanismu zpřesňuje průběh iniciace, kdy je předpokládán vznik částice [Rh]-H reakci katalyzátoru postupně se dvěma molekulami monomeru [9] (Schéma 3).

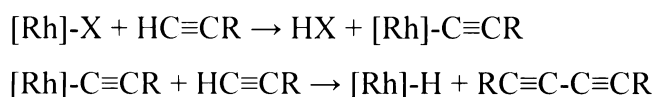


Schéma 3: Mechanizmus iniciační fáze polymerizace na Rh katalyzátoru navržený Kishimotem a kol. [9].

Další (třetí) molekula monomeru se inzerčí zabudovává do vazby Rh-H. Následné propagační zabudovávání molekul monomeru probíhá inzerčí do vazby Rh-C, ovšem mechanismus této inzerce není dále diskutován. Oproti Ogawovu mechanismu se však předpokládá, že se rostoucí makromolekulární řetězec váže na aktivní centrum jednoduchou vazbou Rh-C.

Z obou představ vyplývá, že pro úspěšný průběh této polymerizace je nutná přítomnost acetylenického vodíku a též jeho dostatečná kyselost. Toto se shoduje i s experimentálním zjištěním, že s použitím katalyzátorů typu komplexů Rh bylo možné dosud úspěšně zpolymerizovat pouze monosubstituované acetyleny, tedy monomery s acetylenickým vodíkem. Při polymerizaci disubstituovaných acetylenů se komplexy Rh ukázaly jako naprosto neaktivní [3].

Inzertní katalyzátory na bázi komplexů Rh na rozdíl od katalyzátorů metathesního typu vykazují vysokou odolnost vůči polárním skupinám polymerizačního systému. Jsou tedy aktivní i při polymerizacích prováděných v prostředí silně polárních rozpouštědel, např. v prostředí aminů, alkoholů nebo vody. Tyto katalyzátory nejsou deaktivovány přítomností vzdušného kyslíku v polymerizačních systémech a dále vykazují na vzduchu dlouhodobou stabilitu v pevné fázi. S použitím těchto katalyzátorů bylo zejména v posledním desetiletí zpolymerizováno více jak sto různých monomerů, některé z nich též na Katedře fyzikální a makromolekulární chemie PřF UK a na kooperujícím pracovišti Ústavu fyzikální chemie J. Heyrovského, AV ČR. [3,4,10 - 12].

2.1.3. Polymerizace substituovaných acetylenů na heterogenizovaných katalyzátorech

Zakotvením Rh komplexů na vhodný nosič je možno připravit heterogenizované katalyzátory, které slouží pro heterogenně katalyzované polymerizace substituovaných acetylenů [3,13]. V průběhu těchto polymerizací zůstává katalytická aktivita vázána na pevný nosič. Vznikající polymery přecházejí kontinuálně do kapalné fáze, která se snadno oddělí od pevného katalyzátoru např. filtrací. Tyto polymerizace se využívají ze tří hlavních důvodů: (i) omezení kontaminace polymerního produktu katalytickými rezidui, (ii) možnost ovlivnit průběh polymerizace volbou parametrů nosiče katalyzátoru a (iii) potenciální možnost vícenásobného použití heterogenizovaného

katalyzátoru. Jedním z nosičů, které slouží k zakotvení homogenních Rh katalyzátorů, je porézní polybenzimidazol (PBI) (Schéma 4).

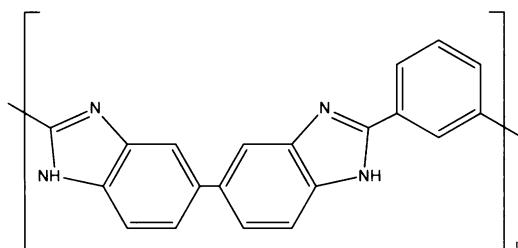


Schéma 4: Chemická struktura polybenzimidazolu (PBI).

Je to teplotně stabilní polymer odolný vůči oxidaci. Je nerozpustný, což je způsobeno tuhostí polymerních řetězců a intermolekulárními vodíkovými vazbami. V řadě rozpouštědel však intenzivně bobtná za vzniku struktur s bimodální distribucí průměrů pórů s maximy 10-20 nm a 40 nm.

Zakotvené Rh komplexy jsou k povrchu PBI vázány vazbou N-Rh [14]. Na Katedře fyzikální a makromolekulární chemie PŘF UK byl na PBI úspěšně zakotven komplex $[\text{Rh}(\text{COD})\text{Cl}]_2$. Vzniklý heterogenizovaný katalyzátor, $[\text{Rh}(\text{COD})\text{Cl}]_2/\text{PBI}$, se ukázal jako vysoce aktivní při polymerizaci fenylacetyleny (PhA) a jeho derivátů [14].

Dalšími nosiči vhodnými pro kotvení Rh komplexů jsou křemíkatá mesoporézní molekulová síta [13]. Vyznačují se vysokou uniformitou průměrů pórů, přičemž tyto průměry jsou laditelné způsobem přípravy a to v intervalu 3-30 nm. K zakotvení dochází reakcí povrchových Si-OH skupin síta s komplexem. V některých případech je povrch síta nutno nejprve modifikovat vhodnou spojkou, např. $(\text{CH}_3\text{O})_3\text{Si}(\text{CH}_2)_x\text{-NH}_2$, jejíž $(\text{CH}_3\text{O})_3\text{Si}$ skupina zreaguje s povrchem síta za odštěpení methanolu. Reakcí se skupinou NH_2 je pak zakotven Rh komplex.

2.2. Mikrostrukturní typy substituovaných polyacetylenů

Jedna z velmi zajímavých vlastností substituovaných polyacetylenů je rozmanitost jejich možných mikrostrukturních typů. Hlavní řetězec substituovaných polyacetylenů je tvořen systémem střídajících se jednoduchých a dvojných vazeb. Dvojně vazby vykazují izomerii cis-trans. Díky konjugaci dvojných vazeb, a s tím související delokalizaci π elektronů, dochází k omezení volné rotace kolem formálně jednoduchých vazeb. Hustota π elektronů se tedy na jednoduchých vazbách zvyšuje, dochází k částečnému zvýšení řádu vazby a z toho plynoucí konfigurační izomerii i na jednoduchých vazbách. Tato izomerie se označuje cisoid-transoid. Pro nesubstituovaný hlavní řetězec je tedy možno odlišit čtyři konfigurační izomery. Struktury jsou znázorněny ve Schématu 5(a). Jedná se o mikrostrukturní uspořádání: trans-transoid, trans-cisoid, cis-transoid a cis-cisoid.

Při polymerizaci monosubstituovaných acetylenů nebo nesymetricky substituovaných disubstituovaných acetylenů můžeme dále rozlišit tzv. orientační izomerii monomerních jednotek. Propojení mezi monomerními jednotkami může být dvojího typu: (i) hlava-pata (HT) nebo (ii) hlava-hlava, pata-pata (HH-TT). U uspořádání HH-TT je dále možné dělení podle toho, kde se nachází dvojně vazby: (i) zda se nachází uvnitř monomerní jednotky (polymer vznikl inzertně) nebo (ii) zda jsou dvojnými vazbami monomerní jednotky propojeny (polymer vznikl metathesně). Struktury trans-transoid a cis-transoid řetězců s různou orientační izomerií jsou uvedeny ve Schématu 5 (b) a 5 (c). Celkem je tedy možné odlišit 12 různých izomerů [3].

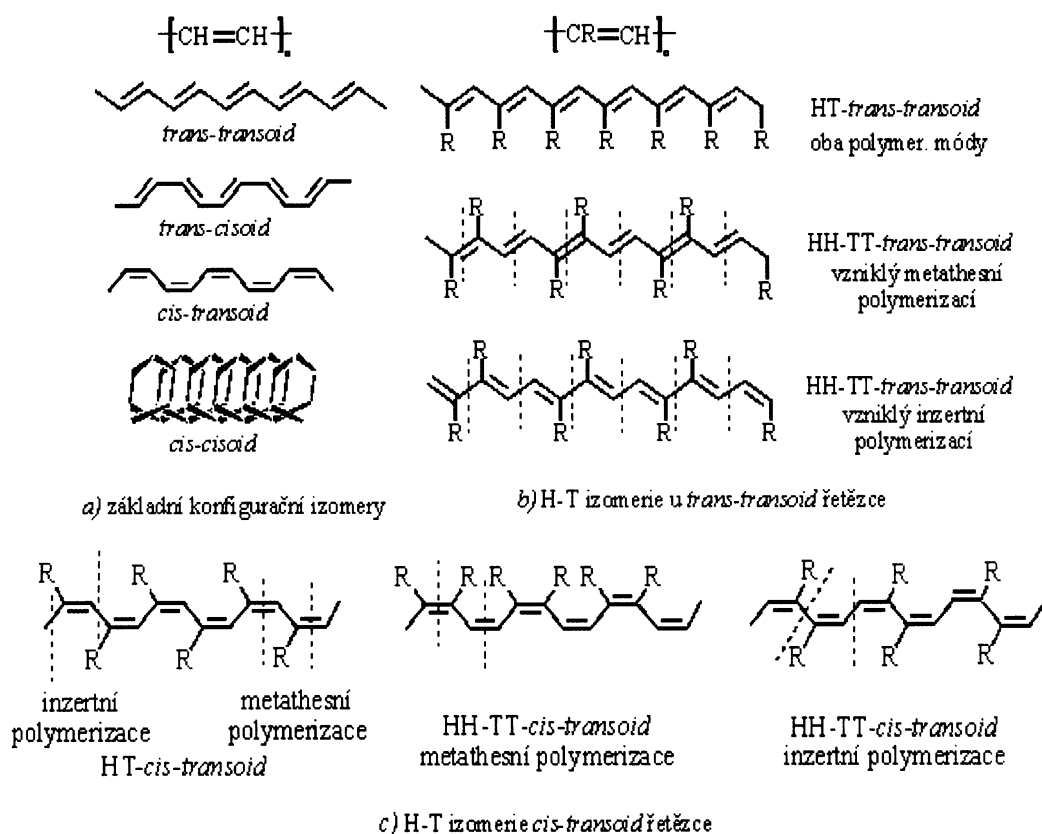


Schéma 5: Konfigurační a HT izomery polyvinolenového řetězce (převzato z [3]).

Přesné určení mikrostruktury polyacetylenů je poměrně komplikované. Z uvedených stereoizomerů monosubstituovaných polyacetylenů jsou nejvíce prostudovány formy HT-*cis-transoid* [15]. Tyto stereoizomery, vznikající při polymerizacích katalyzovaných katalyzátory na bázi komplexů Rh, vykazují při použití ^1H NMR spektroskopie ostré signály svých olefinických vodíků hlavního řetězce mezi 5 a 6 ppm. Přesná poloha signálu závisí na substituentu [14]. U HT-*cis-transoid* formy polyfenylacetyleny (PPhA) se objevuje tento signál u 5,84 ppm (s, HC=). Ostatní vodíky PPhA, t.j. vodíky fenylového substituentu a případné olefinické vodíky hlavního řetězce jednotek s *trans* konfigurací, mají signály mezi 6,6 a 7,4 ppm. Z ^1H NMR spektroskopie lze tedy určit procentuální obsah *cis* formy ve vzorku PPhA podle Rovnice 1.

$$\%cis = \left[\frac{A_{cis}}{\left(\frac{A_{total}}{6} \right)} \right] 100 \quad (1)$$

Kde A_{cis} odpovídá ploše pod píkem vodíku =CH s cis konfigurací a A_{total} odpovídá plochám píků všech vodíků ve spektru. V případě PPhA s neuhlovodíkovými substituenty na jádře přechází Rovnice 1 do tvaru Rovnice 2:

$$\%cis = \frac{A_{cis}}{\left[\frac{A_{total}}{(6-n)} \right]} 100 \quad (2)$$

kde n je počet substituentů na jádře. Obsah cis vazeb lze určit též z infračervené spektrometrie. Pro PPhA lze vytvořit závislost obsahu cis vazeb, které jsou určeny z ^1H NMR měření, na poměru intenzit pásů u 760 cm^{-1} a 740 cm^{-1} . Tento poměr se dá využít k určení obsahu cis vazeb jak rozpustného cis-transoidu, tak i nerozpustného cis-cisoidu.

Mikrostruktura monosubstituovaných polyacetylenů je velmi ovlivněna typem použitého katalyzátoru. U polymerizace s použitím katalyzátoru tvořeného komplexem Rh většinou, jak již bylo řečeno, dochází ke vzniku polymeru s vysokou mikrostrukturní uniformitou a s vysokým zastoupením cis monomerních jednotek [3]. Předpokládá se zde též vysoký podíl monomerních jednotek typu HT [16]. U polymerů připravených na katalyzátorech tvořených W nebo Mo komplexy a sloučeninami je mikrostrukturní uniformita obecně nižší [1,17]. Obsah zastoupení cis monomerních jednotek narůstá podle typu použitého katalyzátoru v řadě $W < Mo < Rh$.

2.3. Cis-trans izomerizace substituovaných polyacetylenů

Po zavedení metod pro studium struktury různých izomerů PPhA byla dále zkoumána cis-trans izomerizace těchto polymerů, a to zejména v pevné fázi. V posledních letech byly publikovány studie zabývající se cis-trans izomerizací některých monosubstituovaných polyacetylenů působením: (i) vysokého tlaku a (ii) zvýšené teploty [18]. Největší pozornost byla věnována studiu PPhA a jeho derivátů převážně s cis-transoid mikrostrukturou, které byly připraveny inertními polymerizacemi na komplexech Rh. Jednalo se zejména o tyto polymery: PPhA [19], poly(4-nitrofenyl)acetylen [20], poly(2-methoxyfenyl)acetylen [18], poly(4-methoxyfenyl)acetylen [18] a poly(4-ethoxyfenyl)acetylen [18].

V případě působení vysokého tlaku byla jednoznačně prokázána částečná změna cis konfigurace dvojných vazeb na konfiguraci trans (Schéma 6). Se zvyšujícím se tlakem narůstal i rozsah těchto změn (nejvyšší použité hodnoty tlaku byly 10-20 MPa). Nárůst obsahu trans dvojných vazeb byl potvrzen: (i) zvýšenou vis absorpcí polymeru v oblasti vyšších vlnových délek, což ukazuje na vyšší obsah více konjugovaných trans sekvencí (měřeno reflexní technikou) a (ii) z Ramanových spekter, kde se objevují pásy přiřaditelné nově vzniklým trans sekvencím (1475 cm^{-1} a 1200 cm^{-1}).

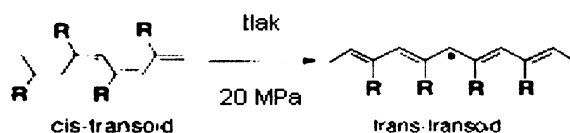


Schéma 6: Změna konfigurace polyacetylenového řetězce působením vysokého tlaku (převzato z [21]).

Navržený izomerizační mechanismus (Schéma 7) [18] uvažuje: (i) změnu konfigurace dvojných vazeb cestou rotačního rozštěpení namáhané cis dvojných vazeb (toto je spojeno s tvorbou nepárových elektronů na řetězci) a (ii) proces, který předpokládá zapojení nepárových elektronů do izomerizace. V průběhu tlakem indukované

izomerizace polymerů byl jednoznačně prokázán nárůst obsahu nepárových elektronů metodou ESR.

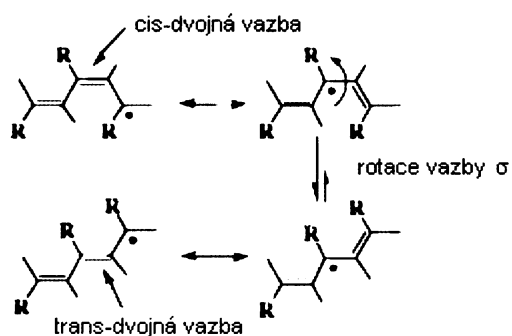


Schéma 7: Možný mechanismus tlakem indukované izomerizace cis dvojně vazby na trans dvojnou vazbu (převzato z [21]).

U izomerizace indukované zvýšenou teplotou (180°C) byly publikovány závěry méně jednoznačné. Předpokládá se, že izomerizace je důsledkem intramolekulární cyklizace spojené s uvolňováním trifenylbenzenů [19].

2.4. Oxidativní degradace substituovaných polyacetylenů

Substituované polyacetyleny představují, díky přítomnosti více či méně konjugovaných dvojných vazeb na řetězci, poměrně reaktivní systém ochotně reagující s kyslíkem a to i při jeho nízké koncentraci. Studie prokázaly, že se tato reaktivita projevuje již při styku s běžnou atmosférou za laboratorní teploty. Reakce polyacetylenů s kyslíkem jednoznačně vede ke snižování molekulové hmotnosti (polymerizačního stupně) polymerů a k modifikaci nově vzniklých konců makromolekulárních řetězců. Proto tuto reakci nazýváme autooxidativní degradací. Je zřejmé, že se v závislosti na rozsahu autooxidativní degradace částečně mění fyzikálně chemické vlastnosti polyacetylenů.

Počáteční studie autooxidativní degradace polyacetylenů byly prováděny na nesubstituovaných polyacetylenech a na poly(methylacetylenu) (PMeA) [22]. Bylo prokázáno, že tento proces probíhá bez indukční periody, a že je velmi pravděpodobně podmíněn existencí nebo tvorbou neutrálních poruch, popřípadě nepárových elektronů na hlavním řetězci. Segmenty řetězce s nepárovým elektronem (makroradikály) pak podléhají vlastní reakci s kyslíkem, vedoucí k degradaci.

Navržený mechanismus uvažuje v propagační fázi reakci makroradikálů s kyslíkem za vzniku především peroxidových radikálů, případně hydroperoxidového produktu s nepárovým elektronem lokalizovaným na řetězci [22] (Schéma 8a). Pravděpodobně též dochází v jistém rozsahu k tvorbě cyklických peroxidů (Schéma 8b). Za centra vlastního štěpení makromolekul jsou považována místa vzniku alkoxylových radikálů. Alkoxylové radikály jsou generovány štěpením cyklických peroxidů nebo se přímo tvoří z necyklických hydroperoxidů (Schéma 8c).

Autoři tohoto navrženého molekulárního mechanismu též poukazují na možnost zapojení kyslíku do iniciačního procesu autooxidace tím, že katalyzuje tvorbu neutrálních poruch na řetězci. Tyto poruchy však vznikají na řetězci spíše samovolně bez přítomnosti kyslíku a to: (i) působením jiných vnějších vlivů např. tvrdším zářením, nebo (ii) v důsledku namáhání řetězců difúzními pohyby jednotlivých segmentů řetězce (pravděpodobnost těchto procesů je vzhledem k tuhosti makromolekulárních řetězců u polyacetylenů velká).

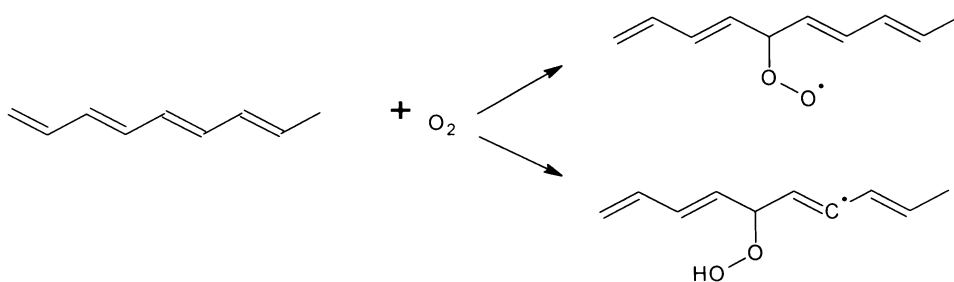


Schéma 8a: Reakce kyslíku s hlavním řetězcem za vzniku peroxidových a hydroperoxidových radikálů.



Schéma 8b: Cyklické peroxidy vznikající při autooxidativní degradaci

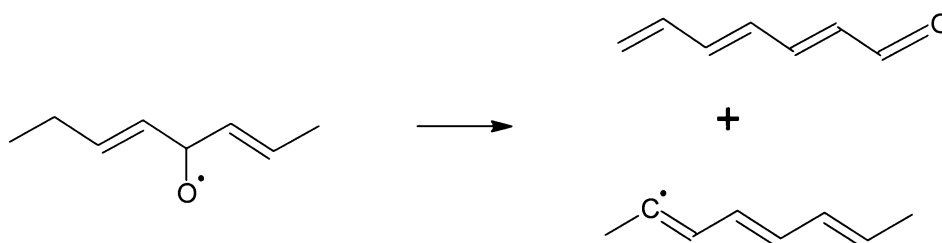


Schéma 8c: Vlastní štěpení makromolekuly obsahující alkoxylovou skupinu.

Pro obecný popis kinetiky degradace polymerů byla odvozena rovnice Simhova-Montrollova. Popisuje časovou změnu distribuce polymerizačních stupňů v průběhu degradace (Rovnice 3) [23].

$$\frac{dN_x}{dt} = -\sum_{p=1}^{x-1} k(X, p)N_x + 2 \sum_{s=x+1}^{\infty} k(S, X)N_s \quad (3)$$

Kde $k(X,p)$ a $k(S,X)$ jsou rychlostní konstanty štěpení řetězců o polymerizačním stupni X resp. S v bodě p resp. X od konce řetězce. N_x a N_s jsou počty makromolekul o daném polymerizačním stupni v čase t .

Z hlediska kinetiky chemicky indukovaných degradací přicházejí do úvahy dva mezní případy: (i) náhodná degradace a (ii) degradace „od konců řetězců“ – depolymerizace. Při čistě náhodné degradaci mají všechny vazby makromolekulárního řetězce stejnou pravděpodobnost štěpení. Řešením Simhovy-Montrollovy rovnice pro náhodnou degradaci byly získány rovnice popisující závislost reciprokových hodnot polymerizačních stupňů na degradačním čase t [24].

$$\frac{1}{P_n} = \frac{1}{(P_n)_0} + v_n t \quad (4)$$

$$\frac{1}{P_w} = \frac{1}{(P_w)_0} + \frac{v_w}{3} \int_0^t I_w dt \quad (5)$$

$$\frac{1}{P_p} = \frac{1}{(P_p)_0} + \frac{v_p}{2} t \quad (6)$$

Kde P_n a P_w značí číselný a hmotnostní střed polymerizačních stupňů v čase t , $(P_n)_0$ a $(P_w)_0$ jsou pak tyto středy pro $t = 0$, I_w je index polydisperzity definovaný: $I_w = P_z/P_w$, P_z je zetový střed polymerizačních stupňů, dále v_n a v_w jsou rychlostní konstanty degradace určené na základě příslušných středů polymerizačních stupňů. V případech, kdy se hodnoty P_w blíží hodnotám polymerizačních stupňů, které odpovídají maximům píků, P_p , je možno Rovnici 5 nahradit Rovnicí 6, kde v_p značí rychlostní konstantu degradace určenou na základě hodnot P_p .

Ze zpracování dat získaných v průběhu degradace lze podle Rovnic 4, 5 a 6 rozhodnout, zda se jedná o degradaci náhodného charakteru, a popř. odhadnout míru odchylky od náhodnosti. Pokud jsou splněna kritéria: (i) závislosti $1/P_n$ vs. t , $1/P_w$ vs. t a $1/P_p$ vs. t jsou lineární a (ii) hodnoty v_n , v_w a v_p jsou shodné, lze považovat degradaci za náhodnou. Náhodná degradace se pro substituované polyacetyleny jeví jako velmi

pravděpodobná, a to z důvodu radikálového mechanismu degradace a též z náhodného rozložení nepárových elektronů na řetězci.

Velmi detailně byla kromě PMeA studována pouze autooxidativní degradace trans PPhA připraveného metathetickou polymerizací na katalyzátoru WOCl_4 . Studie prokázala náhodný charakter degradace v roztoku i v pevné fázi, přičemž v roztoku probíhá degradace zhruba stokrát rychleji než v pevné fázi. Studie dále ukázala, že degradace není ovlivněna rozptýleným denním světlem [23].

Následující studie [25,26] byly zaměřeny na porovnávání charakteru a průběhu oxidativní degradace PPhA a několika jeho derivátů se substituenty na aromatickém jádře. S cílem posoudit: (i) vliv konfigurační struktury polymeru a (ii) vliv objemného substituentu v para poloze, byly studovány a porovnávány různé polymery. Zejména PPhA a poly[4-(triisopropylsilylethynyl)phenylacetylen] (PTISEPhA), přičemž byly studovány jednak vzorky připravené inertně (cis konfigurace) a jednak vzorky připravené metathesně (převažující trans konfigurace). Bylo prokázáno, že oba trans polymery vykazují náhodný charakter degradace, přičemž rychlostní konstanta degradace je pro trans PTISEPhA zhruba o jeden řád nižší ($v \sim 2 \cdot 10^{-7} \text{ min}^{-1}$) než pro trans PPhA ($v \sim 2 \cdot 10^{-6} \text{ min}^{-1}$). Hodnota v představuje aritmetický průměr hodnot v_n a v_w , určených při degradaci polymerů v roztoku THF vystaveném atmosféře za laboratorní teploty. Degradace cis PPhA a cis PTISEPhA vykazovala naopak nenáhodný charakter. Pokles polymerizačních stupňů byl v obou případech doprovázen výrazným rozšiřováním distribuce molekulových hmotností a tvorbou výrazného množství oligomerů, zejména v případě vzorku cis PTISEPhA. Z porovnání rychlosti poklesu molekulových hmotností obou vzorků je možno usuzovat na vyšší stabilitu cis-PTISEPhA v porovnání s cis PPhA.

Pro vysvětlení zvýšené tvorby oligomerů v průběhu degradace byla navržena hypotéza vycházející z předpokladu, že v momentu rozštěpení řetězce se jeho nově vzniklé konce nacházejí v energeticky excitovaném stavu. Tento přebytek energie může být nereaktivně rozptýlen především na molekuly rozpouštědla. Při vhodné konformaci řetězce nebo při objemnosti substituentu může však tato deexcitace probíhat též reakcí spojenou s odštěpováním oligomerních produktů.

V dalších částech studií [25,26] byla porovnávána rychlost náhodně probíhající oxidativní degradace vzorků trans poly(jodfenylacetylen)ů (PIPhA) lišících se polohou substituentu na aromatickém jádře, přičemž byl konstatován pokles rychlostní konstanty

degradace, ν , v řadě trans PPhA \sim trans P4IPhA $>$ trans P3IPhA $>$ trans P2IPhA. Výsledky tedy ukazují, že s růstem objemnosti substituentu na jádrech PPhA a/nebo s přiblížením tohoto substituentu k hlavnímu polymernímu řetězci, narůstá v případě trans polymerů jejich odolnost vůči degradaci. Obdobný závěr učinili pro cis polyfenylacetyleny Masuda a kol. [27]. V rámci studované série vzorků PPhA se substituentem v para poloze na aromatickém jádře pozorovali pokles rychlosti degradace v roztoku s klesající objemností substituentu v řadě: H $>$ OCH₃ $>$ COOCH₃ $>$ n-butyl $>$ t-butyl. Masuda a kol. [27] se dále věnovali srovnávací studii degradace cis PPhA a trans PPhA v roztoku, přičemž prokázali zejména výraznou závislost rychlosti degradace na použitém rozpouštědle. Rychlost degradace klesala pro oba izomery v řadě CHCl₃ \gg toluen $>$ THF. Z výsledků je dále možno usuzovat, že trans PPhA vykazuje vyšší odolnost vůči degradaci v porovnání s cis izomerem. Tento závěr je však nejednoznačný s ohledem na výrazný rozdíl počátečních molekulových hmotností studovaných vzorků (cis PPhA, $M_n = 350 \cdot 10^{-3}$; trans PPhA, $M_n = 49 \cdot 10^{-3}$).

Autoři dále došli k závěru, že proces degradace není doprovázen změnou konfigurační struktury polymerních řetězců, a to ani v případě vzorků cis PPhA, které v čerstvě připravené formě vykazují vysoký, téměř stoprocentní obsah cis dvojných vazeb. V této souvislosti je však třeba konstatovat, že v práci [27] byl sledován proces stárnutí polymerů v roztoku po relativně krátkou dobu (maximálně 30 h), v rámci které nemusí být případné změny v konfigurační struktuře ještě dobře měřitelné.

Procesem stárnutí cis PPhA v roztoku a to za zvýšené teploty (60 °C), se dále zabývali Percec a kol. [28,29]. Došli k závěru, že degradace v roztoku je doprovázena výraznou změnou konfigurační struktury polymeru, kterou interpretují jako intramolekulární cyklizaci polymeru a následné uvolňování trifenylbenzenů a benzenů (Schéma 8). Autoři dále uvažují, že ke změně konfigurační struktury a ke změně molekulové hmotnosti dochází v rámci dvou nezávislých procesů.

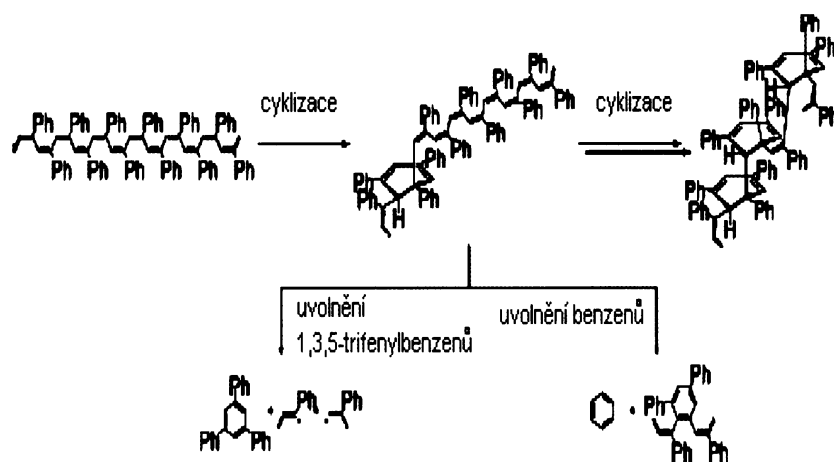


Schéma 8: Možný mechanismus izomerizace stereoregulárního HT cis-transoid PPhA doprovázené uvolněním trifenylobenzenu, probíhající za zvýšené teploty v roztoku (převzato z [29]).

Novější výsledky získané v rámci naší skupiny naopak ukazují na vzájemnou provázanost změn, ke kterým dochází v průběhu stárnutí cis polyacetylenů v roztoku vystaveném atmosféře za laboratorní teploty. Výsledky ukazují, že při dlouhodobém stárnutí (desítky až stovky hodin) je degradační pokles molekulové hmotnosti doprovázen dobře měřitelným poklesem obsahu cis dvojných vazeb v řetězcích. Tento pokles je velmi pravděpodobně důsledkem cis-trans izomerizace. Změny konfigurační struktury je pak možno výrazně zpomalit potlačením až vyloučením oxidativní degradace (omezení kontaktu s kyslíkem) [3].

Z výčtu uvedeného v této kapitole jsou zřejmé jisté rozporů mezi výsledky jednotlivých studií zabývajících se procesy stárnutí substituovaných polyacetylenů. S cílem přispět k objasnění těchto rozporů bylo formulováno zadání této práce uvedené v následující kapitole.

3. CÍLE PRÁCE

Tato diplomová práce je součástí komplexního výzkumu zaměřeného na přípravu, charakterizaci a studium funkčních vlastností substituovaných polyacetylenů, který dlouhodobě probíhá na Katedře fyzikální a makromolekulární chemie PŘF UK. Z úkolů řešených v oblasti studia molekulárně hmotnostní a konfigurační stability substituovaných polyacetylenů vyplynulo zadání této práce:

- 1) S použitím katalyzátorů odvozených od komplexů Rh připravit sérii vzorků substituovaného polyfenylacetylenů o stejné kovalentní a konfigurační struktuře, jejichž molekulové hmotnosti budou pokrývat široký molekulárně hmotnostní interval.
- 2) Prostudovat průběh změn molekulárně hmotnostních a konfiguračních charakteristik v průběhu stárnutí těchto vzorků v roztoku vystaveném atmosférickým podmínkám, a to především s cílem posoudit vzájemný vztah mezi oxidativní degradací a cis-trans izomerizací polymeru.

4. EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

4.1. Použité chemikálie

- Monomer
(2,4-difluorfenyl)acetylen (dFPhA) (Aldrich) 97%
- Homogenní katalyzátory
Acetylacetonato(norbornadien)rhodium [Rh(NBD)acac]
Acetylacetonato(1,5-cyklooktadien)rhodium [Rh(COD)acac]
Acetylacetonatobis(ethylen)rhodium [Rh(ethylen)₂acac]
- Heterogenní katalyzátor
[Rh(COT)Cl]₂/PBI (obsah Rh 3 hm.%) byl připraven Bc. B. Zánovou v rámci řešení její diplomové práce. Katalyzátor byl připraven nanášením chloro(cyklooktatraen)rhodium dimeru, [Rh(COT)Cl]₂, na PBI z prostředí THF. [Rh(COT)Cl]₂ byl in situ připraven rekompexací chloro(1,5-hexadien)rhodium dimeru pomocí cyklooktatraenu (COT).
- Rozpouštědla a ostatní chemikálie
Tetrahydrofuran pro polymerizační experimenty (THF) (Aldrich) byl destilován na náplňové koloně ze směsi CuCl a CaH₂. Před každým experimentem byl nasycen argonem.
THF pro SEC chromatografii byl používán bez dalších úprav.
Dichlormethan, CH₂Cl₂, (Lachema Neratovice) byl predestilován z P₂O₅ na náplňové koloně a byl uchovávan nad molekulovým sítem 4A. Před každým experimentem byl nasycen argonem.
Toluen (Lachema Neratovice) byl používán bez dalších úprav.
Methanol (CH₃OH) (Aldrich) byl používán bez dalšího čištění.
1,3,5,7 - cyklooktatraen (COT) (Aldrich)

4.2. Polymerizace

4.2.1. Polymerizace na homogenních katalyzátorech

Do vialky opatřené šroubovacím uzávěrem byl odvážen katalyzátor. Následně byl rozpuštěn v THF, toluenu nebo CH_2Cl_2 . V případě použití Et_3N jako kokatalyzátoru byl tento kokatalyzátor přidán k roztoku katalyzátoru a vzniklý systém zrál za míchání po dobu 30 minut. Vlastní polymerizace byly zahajovány přidávkem monomeru (dFPhA), rozpuštěného příslušným rozpouštědlem.

Průběhy reakcí byly v případě roztokových polymerizací monitorovány metodou SEC. Po určitých časových intervalech byly z polymerizační směsi odebírány vzorky (5-10 μl). Odebrané vzorky byly naředěny THF (0,5 ml) a 20 μl takto vzniklého roztoku bylo injektováno na kolony SEC. Polymerizace probíhaly za laboratorní teploty. Koncentrace složek polymerizační směsi jsou pro jednotlivé polymerizace uvedeny v Kapitole 5.1.. Typický objem reakční směsi byl 2 ml.

Polymerizace byly terminovány následujícím způsobem. Polymerizační směs byla naředěna THF a převedena do nadbytku methanolu, který způsobil vysrážení polymeru. V methanolu nerozpustný polymer byl izolován filtrací, promýván methanolem s cílem odstranit nezreagovaný monomer a oligomery. Polymer byl vysušen za laboratorní teploty, jeho čistota byla ověřena SEC analýzou a jeho výtěžek byl stanoven gravimetricky. Polymer byl uchováván ve skleněných ampulích pod argonem za laboratorní teploty. Výtěžky polymeru v průběhu polymerizace byly určeny ze SEC chromatogramů viz. Kapitola 5.1. Tab.1.

4.2.2. Polymerizace na heterogenním katalyzátoru $[\text{Rh}(\text{COT})\text{Cl}]_2/\text{PBI}$

Po dobu 30 minut bylo 82,2 mg $[\text{Rh}(\text{COT})\text{Cl}]_2/\text{PBI}$ (obsah Rh 3 hm.%) dispergováno v THF (1,5 ml), poté bylo přidáno 331,1 mg dFPhA ve 2,5 ml THF. Vzniklý polymerizační systém reagoval za laboratorní teploty a intenzivního míchání. Průběh heterogenně katalyzované polymerizace byl sledován metodou SEC, obdobně jako u reakcí katalyzovaných homogenně. Před odběrem vzorků bylo míchání reakční směsi na krátkou dobu zastaveno (cca. 3-5 min). Během této doby katalyzátor sedimentoval ke dnu reakční vialky, což umožnilo odběr vzorku kapalné fáze. Po 5-ti

hodinách reakce byla kapalná fáze reakční směsi oddělena od katalyzátoru a zpracována stejně jako u reakcí homogenně katalyzovaných.

4.3. Metody analýzy

4.3.1. Size exclusion chromatography - SEC

Pro molekulárně hmotnostní charakterizaci polymerů, sledování průběhu polymerizace a zejména pak pro sledování stárnutí polymerů byla použita metoda SEC.

Princip metody:

Metoda SEC slouží k separaci látek na základě velikosti (přesněji hydrodynamického objemu) jejich molekul. Je založena na difúzi molekul rozpuštěné látky do vnitřních pórů zrnitého porézního gelu kolony za průtoku rozpouštědla. Uvažujme, že na začátek kolony vpravíme menší množství roztoku polydisperzního analytu (polymer, případně v kombinaci s monomerem a oligomery). Eluent bude kolonou protékat nejrychleji v prostorech mimo zrna gelu, zatímco uvnitř gelu bude jeho průtok pomalý. Během průchodu analytu 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 v koloně. Na výstupu z kolony se proto nejprve objeví největší molekuly analyzovaného vzorku a s narůstajícím retenčním časem pak molekuly stále menší.

Použitá SEC aparatura a zpracování výstupů analýz:

SEC aparatura byla složena z vysokotlaké pumpy (Agilent Series 1100), ze šesticestného dávkovacího ventilu (Rheodyne) a ze dvou kolon Mixed B, Mixed C se styragelovou náplní (Polymer Laboratories Bristol, UK) v sériovém uspořádání. Jako mobilní fáze byl použit THF s průtokovou rychlostí 0,7 ml/min. Na kolony bylo vždy injektováno 20 µl analyzovaného vzorku pomocí mikrostríkačky Hamilton.

K detekci na výstupu z kolony byl zařazen UV/vis s diodovým polem, Diode array detektor (DAD) (Hewlett Packard series 1100), opatřený deuteriovou a wolframovou

lampou. Tento detektor umožňuje snímat UV/vis spektra eluátu (220-750 nm), a to s různou frekvencí. Pro všechny analýzy publikované v této práci byla zvolena frekvence 5 spekter za sekundu (v rozmezí retenčních časů ohraničujících dělicí schopnost kolon tak bylo získáno v rámci jedné analýzy zhruba 4 000 spekter). Závislost charakteru spektra na retenčním čase je tedy primárním výstupem analýzy.

Pro další vyhodnocení chromatogramů byla sledována závislost absorbance při vlnové délce 254 nm na retenčním čase. Zvolená vlnová délka odpovídá intenzivní absorpci substituentu hlavního polymerního řetězce (substituovaný fenyl). Absorbance při této vlnové délce pak není ovlivněna délkou polymerního řetězce, ale odráží pouze hmotnostní koncentraci monomerních jednotek v eluátu. Pro určení molekulárně hmotnostních charakteristik analyzovaných polymerů byly SEC chromatogramy získané pro vlnovou délku 254 nm vyhodnoceny metodou polystyrenové (PS) kalibrace s použitím kalibrační sady (Standard Service, Mainz, Germany). Výsledkem této kalibrace je závislost logaritmu M , který odpovídá molekulové hmotnosti standardu, t_r odpovídá retenčnímu času maxima píku (Rovnice 7).

$$\log M = -0,00091 t_r^3 + 0,05251 t_r^2 - 1,33802 t_r + 17,38358 \quad (7)$$

Na základě této kalibrace je pak každé hodnotě t_r analyzovaného vzorku přiřazena hodnota molekulové hmotnosti eluovaných makromolekul a jejich hmotnostního zlomku ve vzorku. Vzniklá distribuce molekulových hmotností je pak počítačově zpracována (program Clarity Alfa version 2.4.5.34). Výsledkem zpracování jsou: (i) číselný střed molekulové hmotnosti (M_n), (ii) hmotnostní střed molekulové hmotnosti (M_w) a (iii) zetový střed molekulové hmotnosti (M_z), definované následujícím způsobem:

$$M_n = \sum M_i (n_i/n) \quad (8)$$

$$M_w = \sum M_i (m_i/m) \quad (9)$$

$$M_z = \sum [(M_i)^2 m_i / \sum M_i m_i] \quad (10)$$

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

Z hodnot středů molekulových hmotností byly dále určeny indexy polydisperzity vzorku I_n a I_w , a hodnoty středů polymerizačních stupňů, P_n , P_w a P_p , definované:

$$I_n = M_w/M_n \quad (11)$$

$$I_w = M_z/M_w \quad (12)$$

$$P_n = M_n/M_j \quad (13)$$

$$P_w = M_w/M_j \quad (14)$$

kde M_j je molekulová hmotnost monomerní jednotky.

Dále byl určen polymerizační stupeň odpovídající maximu píku, P_p :

$$P_p = M_p/M_j \quad (15)$$

kde M_p je molekulová hmotnost odpovídající maximu píku.

Je třeba zdůraznit, že takto získané molekulárně hmotnostní charakteristiky jsou charakteristikami zdánlivými, neboť pro kalibraci kolon byl použit polymer jiného typu, než který byl následně analyzován. Přepočtení zdánlivých charakteristik na charakteristiky absolutní by bylo možné při znalosti parametrů závislosti vnitřní viskozity analyzovaného polymeru na molekulové hmotnosti. Určování těchto závislostí nebylo však cílem této práce.

Příprava a uchovávání vzorků pro SEC analýzy:

Malá množství polymeru byla odebírána z ampulí naplněných argonem a na vzduchu rozpuštěna v THF na roztoky o koncentraci 1 mg/ml. Rozpuštění trvalo přibližně 5 minut a poté byla ihned provedena první SEC analýza. Roztoky byly dále ponechány ve vialkách, aby stárnuly na vzduchu za laboratorní teploty na rozptýleném světle. Pro jednotlivé časy stárnutí pak byly prováděny jednotlivé analýzy těchto roztoků.

4.3.2. ^1H NMR spektroskopie

^1H NMR analýzy byly prováděny na spektrometru Varian Unity Inova 400. Vzorby byly rozpuštěny a měřeny v THF- d_8 . Při použití ^1H NMR techniky pro monitorování časového průběhu izomerizace byl roztok (35 mg/ml) polymeru uchováván v kyvetě opatřené uzávěrem. Paralelně s ^1H NMR analýzou byla vždy provedena kontrolní SEC analýza roztoku polymeru. Ze vzorku z ^1H NMR kyvety byla odebrána kapka a rozpuštěna v 1 ml neznačeného THF a takto připravený vzorek byl v objemu 20 μl injektován na SEC kolony.

5. VÝSLEDKY A DISKUZE

5.1. Polymerizace dFPhA na katalyzátorech typu komplexů

Rh

(2,4-Difluorfenyl)acetylen (dFPhA) je bílá krystalická látka, dobře rozpustná na polymerizační koncentraci (0,6 mol/l) v toluenu, THF a CH₂Cl₂. Polymerizace byly proto prováděny v těchto rozpouštědlech s různými katalyzátory a katalytickými systémy odvozenými od komplexů Rh. Katalyzátory a katalytické systémy byly voleny tak, aby připravené vzorky poly[(2,4-difluorfenyl)acetylen]u (PdFPhA) pokrývaly svými hodnotami molekulových hmotností co nejširší molekulárně hmotnostní interval. Cílem prováděných polymerizací nebyla optimalizace polymerizačních systémů na maximální výtěžek polymeru. Základní výsledky polymerizačních pokusů jsou uvedeny v Tab. 1.

Tab. 1: Výtěžek PdFPhA, $Y(P)$, jeho hmotnostní (M_w) a číselný (M_n) střed molekulových hmotností, dosažených při polymerizaci dFPhA na katalyzátorech a katalytických systémech odvozených od komplexů Rh. Počáteční koncentrace monomeru, $[dFPhA]_0 = 0,6$ mol/l, koncentrace katalyzátoru vyjádřená jako koncentrace Rh, $[Rh] = 6,0$ mmol/l, laboratorní teplota, t – reakční doba, %cis - obsah cis dvojných vazeb v hlavních řetězcích PdFPhA.

Č	Katalyzátor	Rozpouštědlo	t hod.	$Y(P)$ %	$10^{-3} M_w$	$10^{-3} M_n$	% cis
1	[Rh(NBD)acac]	THF	5	60	970	100	76
2	[Rh(COD)acac]	CH ₂ Cl ₂	3	87	120	60	92
3	[Rh(ethylen) ₂ acac]/COT ^{a)}	CH ₂ Cl ₂	3	50	22	11	88
4	[Rh(NBD)acac]	Toluen	1	95	nerozp.	nerozp.	nerozp.
5	[Rh(COT)Cl] ₂ /PBI	THF	5	39	430	150	88

^{a)} molární poměr COT/Rh = 100/1

Polymerizace byly zahajovány přidávkem roztoku monomeru k roztoku nebo k suspenzi katalyzátoru (viz Kap. 4.2.). Ve všech případech docházelo k okamžité změně

barvy systému na intenzivně červenou, signalizující počátek tvorby polymeru. V případě polymerizace provedené v toluenu (Tab. 1, č. 4) docházelo od počátku reakce ke srážení polymeru z reakční směsi. Izolovaný polymer se posléze ukázal jako totálně nerozpustný též v THF, CHCl_3 a CH_2Cl_2 . Oproti tomu polymerizace provedené v THF a CH_2Cl_2 (Tab. 1, č. 1 - 3) poskytovaly dobře rozpustný polymer a to i po jeho izolaci.

Použitím $[\text{Rh}(\text{NBD})\text{acac}]$ byl v prostředí THF připraven PdFPhA s hodnotou M_w blížíící se k $1 \cdot 10^6$ (Tab. 1, č. 1). Při použití $[\text{Rh}(\text{COD})\text{acac}]$ v prostředí CH_2Cl_2 byl realizován polymerizační systém poskytující PdFPhA s hodnotou M_w zhruba o jeden řád nižší (Tab. 1, č. 2, $M_w = 1,2 \cdot 10^5$). S cílem připravit polymer s hodnotou $M_w \sim 1 \cdot 10^4$ byl pro polymerizaci použit katalyzátor založený na primárně polymerizačně neaktivním komplexu $[\text{Rh}(\text{ethylen})_2\text{acac}]$, ke kterému byl v prostředí CH_2Cl_2 přidán cyklooktatetraen (COT) ($\text{COT}/\text{Rh} = 100$).

Jak bylo prokázáno v předcházející studii [30], v důsledku přidání COT dochází k ligandové výměně labilněji vázaných monodentátních ethylenových ligandů za bidentátně vázaný ligand COT za vzniku komplexu $[\text{Rh}(\text{COT})\text{acac}]$. Takto in situ připravený komplex se dříve ukázal jako aktivní při polymerizaci PhA. Molekulovou hmotnost PPhA bylo možno ovlivňovat polaritou rozpouštědla (nízké hodnoty v nepolárním CH_2Cl_2 a/nebo COT, vyšší hodnoty v polárním THF) [30]. V rámci mé studie byla prokázána aktivita systému $[\text{Rh}(\text{ethylen})_2\text{acac}]/\text{COT}$ i při polymerizaci dFPhA, přičemž v prostředí CH_2Cl_2 byl připraven PdFPhA s požadovanou nízkou hodnotou M_w (Tab. 1, č. 3, $M_w = 2,2 \cdot 10^4$).

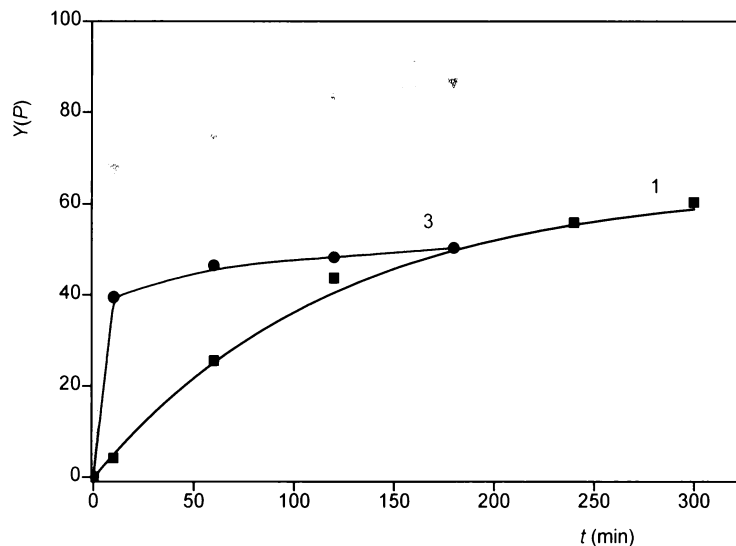
S cílem připravit polymer s minimalizovaným obsahem katalytických reziduí byla provedena polymerizace dFPhA na heterogenizovaném katalyzátoru $[\text{Rh}(\text{COT})\text{Cl}]_2/\text{PBI}$ (viz Kap. 4.2.2.) v prostředí THF. Po celou dobu reakce docházelo k uvolňování vznikajícího polymeru z pórů katalyzátoru do kapalně fáze reakčního systému, což v závěru reakce umožnilo snadnou separaci polymeru od pevného katalyzátoru. Touto cestou byl připraven PdFPhA s hodnotou $M_w = 4,3 \cdot 10^5$, která vhodně doplňuje spektrum hodnot M_w polymerů připravených homogenně (Tab. 1, č. 5).

Všechny rozpustné vzorky PdFPhA byly charakterizovány metodou ^1H NMR (spektra jsou prezentována v Kap. 5.2.1., na Obr. 7, str. 40, spolu se spektry získanými v průběhu stárnutí vzorků). Z ^1H NMR spekter byl určen obsah cis dvojných vazeb v hlavních řetězcích v čerstvě rozpuštěných vzorcích (Tab. 1). Ukazuje se, že použité katalyzátory s výjimkou $[\text{Rh}(\text{NBD})\text{acac}]$ poskytly PdFPhA s vysokým obsahem cis

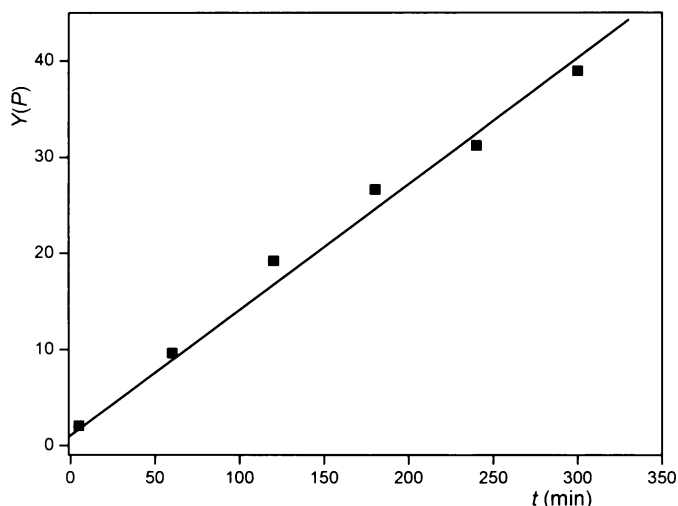
dvojných vazeb v hlavním řetězci (~ 90%). Nižší obsah cis vazeb v hlavním řetězci (76%) byl určen u vzorku s nejvyšší molekulovou hmotností, připraveného s použitím katalyzátoru $[\text{Rh}(\text{NBD})\text{acac}]$ v prostředí THF (Tab. 1, č. 1).

Časový průběh polymerizací je ukázán na Obr. 1 – 6. Ze závislosti výtěžku polymeru, $Y(P)$, na reakčním čase, t , pro homogenně katalyzované reakce (Obr. 1) je patrný nárůst počáteční rychlosti polymerizace v závislosti na použitém katalyzátoru v řadě: $[\text{Rh}(\text{NBD})\text{acac}] \ll [\text{Rh}(\text{ethylen})_2\text{acac}]/\text{COT} < [\text{Rh}(\text{COD})\text{acac}]$. U všech polymerizací je patrné postupné zpomalování reakce, směřující pravděpodobně k jejímu zastavení před vyčerpáním monomeru z reakční směsi.

Kvalitativně odlišný průběh $Y(P)$ vs. t byl získán pro heterogenně provedenou polymerizaci (Obr. 2). Z lineárního časového nárůstu výtěžku polymeru (charakteristické pro kinetiku nultého řádu) se dá usuzovat, že katalyzátor pracuje v režimu blízkém tzv. nasycenému režimu. Tedy že v pórech katalyzátoru je ustavena konstantní, rychlou difúzí z okolí udržovaná koncentrace monomeru. Monomer je pak v pórech katalyzátoru stále stejně rychle transformován na polymer a zřejmě dostatečně rychlou difúzí transportován do kapalně fáze systému.

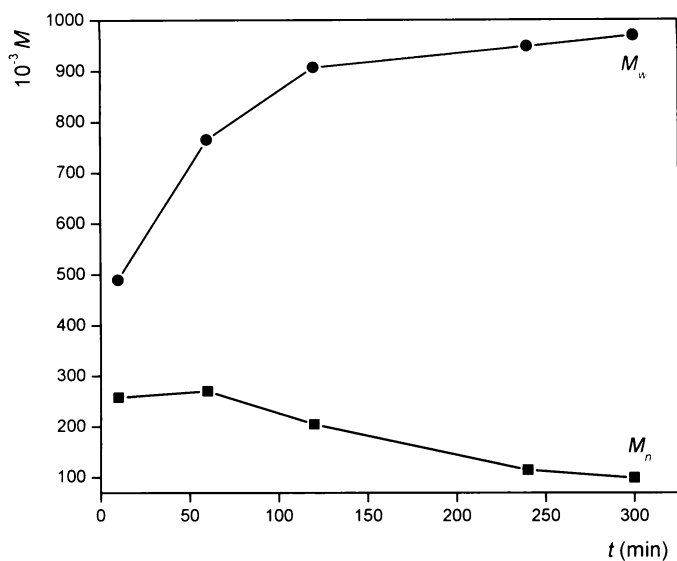


Obr. 1: Výtěžek PdFPhA, $Y(P)$, v závislosti na reakčním čase t , při polymerizaci dFPhA katalyzované $[\text{Rh}(\text{NBD})\text{acac}]$ v THF (1), $[\text{Rh}(\text{COD})\text{acac}]$ v CH_2Cl_2 (2) a $[\text{Rh}(\text{ethylen})_2\text{acac}]/\text{COT}$ v CH_2Cl_2 (3). Počáteční koncentrace monomeru, $[\text{dFPhA}]_0 = 0,6 \text{ mol/l}$, koncentrace katalyzátoru vyjádřená jako koncentrace Rh, $[\text{Rh}] = 6,0 \text{ mmol/l}$, laboratorní teplota.

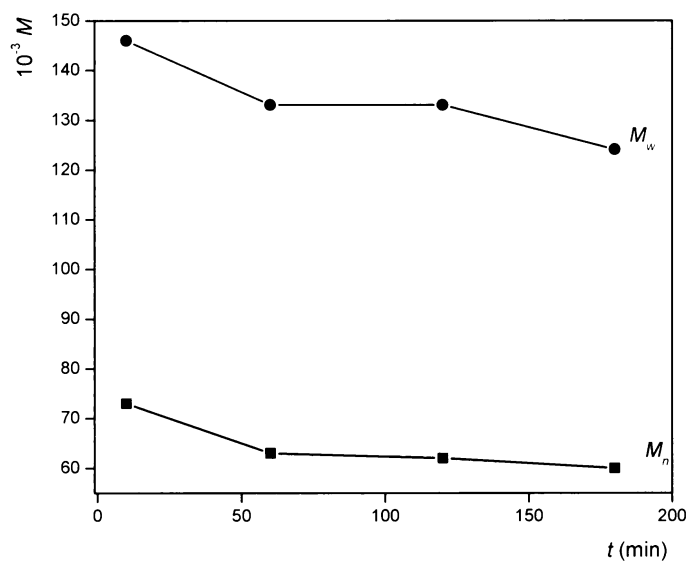


Obr. 2: Výtěžek PdFPhA, $Y(P)$, v závislosti na reakčním čase t , při polymerizaci dFPhA katalyzované $[\text{Rh}(\text{COT})\text{Cl}]_2/\text{PBI}$ v THF. Počáteční koncentrace monomeru, $[\text{dFPhA}]_0 = 0,6 \text{ mol/l}$, koncentrace katalyzátoru vyjádřená jako koncentrace Rh, $[\text{Rh}] = 6,0 \text{ mmol/l}$, laboratorní teplota.

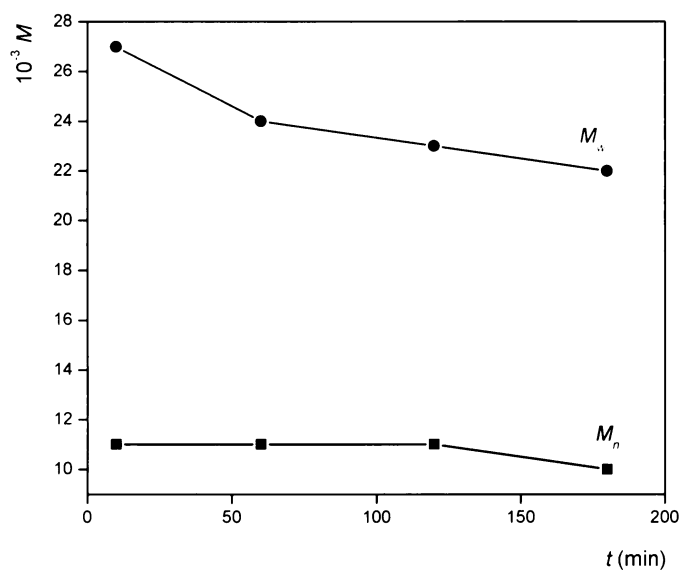
Obr. 3 – 6 ukazují závislost hmotnostního M_w a číselného M_n středu molekulových hmotností na reakčním čase. Pro všechny polymerizace byl, s výjimkou polymerizace na $[\text{Rh}(\text{NBD})\text{acac}]$ (Tab. 1, č. 1), pro kterou byl zachycen počáteční nárůst hodnoty M_w (Obr. 3), zaznamenán pouze mírný časový pokles obou sledovaných středů molekulových hmotností. Mírný časový pokles pravděpodobně odráží tvorbu kratších polymerních řetězců v pokročilejších stádiích polymerizace v důsledku nižší koncentrace monomeru v reakční směsi nebo/a oxidativní degradaci polymeru.



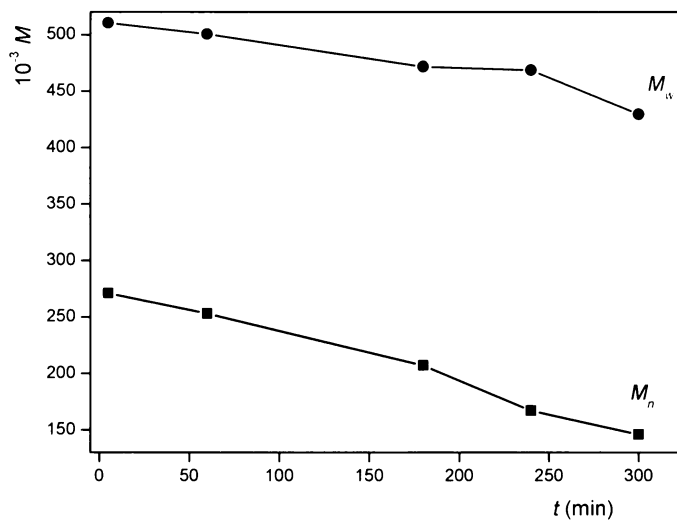
Obr. 3: Hmotnostní (M_w) a číselný (M_n) střed molekulových hmotností PdFPhA v závislosti na reakčním čase t , při polymerizaci dFPhA katalyzované $[\text{Rh}(\text{NBD})\text{acac}]$ v THF. Počáteční koncentrace monomeru, $[\text{dFPhA}]_0 = 0,6$ mol/l, koncentrace katalyzátoru vyjádřená jako koncentrace Rh, $[\text{Rh}] = 6,0$ mmol/l, laboratorní teplota.



Obr. 4: Hmotnostní (M_w) a číselný (M_n) střed molekulových hmotností PdFPhA v závislosti na reakčním čase t , při polymerizaci dFPhA katalyzované $[\text{Rh}(\text{COD})\text{acac}]$ v CH_2Cl_2 . Počáteční koncentrace monomeru, $[\text{dFPhA}]_0 = 0,6$ mol/l, koncentrace katalyzátoru vyjádřená jako koncentrace Rh, $[\text{Rh}] = 6,0$ mmol/l, laboratorní teplota.



Obr. 5: Hmotnostní (M_w) a číselný (M_n) střed molekulových hmotností PdFPhA v závislosti na reakčním čase t , při polymerizaci dFPhA katalyzované $[\text{Rh}(\text{ethylen})_2\text{acac}]/\text{COT}$ v CH_2Cl_2 . Počáteční koncentrace monomeru, $[\text{dFPhA}]_0 = 0,6 \text{ mol/l}$, koncentrace katalyzátoru vyjádřená jako koncentrace Rh, $[\text{Rh}] = 6,0 \text{ mmol/l}$, laboratorní teplota.



Obr. 6: Hmotnostní (M_w) a číselný (M_n) střed molekulových hmotností PdFPhA v závislosti na reakčním čase t , při polymerizaci dFPhA katalyzované $[\text{Rh}(\text{COT})\text{Cl}]_2/\text{PBI}$ v THF. Počáteční koncentrace monomeru, $[\text{dFPhA}]_0 = 0,6 \text{ mol/l}$, koncentrace katalyzátoru vyjádřená jako koncentrace Rh, $[\text{Rh}] = 6,0 \text{ mmol/l}$, laboratorní teplota.

5.2. Studium stárnutí PdFPhA v THF roztoku

Studie stárnutí vzorků PdFPhA v THF roztoku, které byly vystaveny atmosférickým podmínkám ukázala, že studovaný proces je velmi komplexní povahy. Ve sledovaném čase se současně mění jak molekulárně hmotnostní tak konfigurační charakteristiky vzorků, přičemž rozsah těchto změn závisí výrazně jak na výchozí molekulové hmotnosti vzorků tak na jejich koncentraci v roztoku. S cílem prezentovat získané výsledky co možná nejpřehledněji je Kapitola 5.2. rozdělena do tří podkapitol. V rámci první podkapitoly (5.2.1.) bude pojednáno především o **změnách konfigurační struktury** polymerů, druhá podkapitola (5.2.2.) je věnována **změnám molekulárně hmotnostních charakteristik**, třetí (5.2.3.) pak pojednává o **vlivu koncentrace polymeru na průběh stárnutí**.

Studie stárnutí byla prováděna celkem se čtyřmi vzorky PdFPhA s vysokým počátečním obsahem cis monomerních jednotek a s počátečními hodnotami M_w v intervalu $2,2 \cdot 10^4 - 9,7 \cdot 10^5$ (Kap. 5.1., Tab. 1) a to ve dvou koncentracích: (i) 1 mg/ml a (ii) 35 mg/ml. Proces stárnutí byl sledován dlouhodobě po dobu 30 - 60 dnů. Po celou tuto dobu zůstávaly sledované vzorky dokonale rozpuštěny.

V rámci stárnutí byly sledovány zejména: (i) změny ^1H NMR spekter, na základě těchto spekter byl určován obsah cis dvojných vazeb v hlavních řetězcích polymerů, (ii) změny SEC chromatogramů, na základě těchto chromatogramů byly pak určovány změny molekulárně hmotnostních charakteristik a (iii) změny charakteru UV/vis spekter polymerů a změny distribuce těchto spektrálních charakteristik podél distribuce molekulových hmotností.

Molekulárně hmotnostní charakteristiky byly ze SEC chromatogramů určovány s použitím polystyrenové (PS) kalibrace (Kap. 4.3.1.). Tato technika poskytuje hodnoty s přesným označením „zdánlivé molekulové hmotnosti vztažené na PS standard“. V dalším textu bude toto označení nahrazeno kratším označením „molekulová hmotnost“.

Jak již bylo výše zmíněno, dochází v průběhu stárnutí ke změnám konfigurační struktury studovaného polymeru. Tyto změny by mohly částečně měnit vztah mezi molekulovou hmotností a hydrodynamickým objemem makromolekul analyzovaného PdFPhA a tedy i vztah mezi „zdánlivou molekulovou hmotností vztaženou na PS

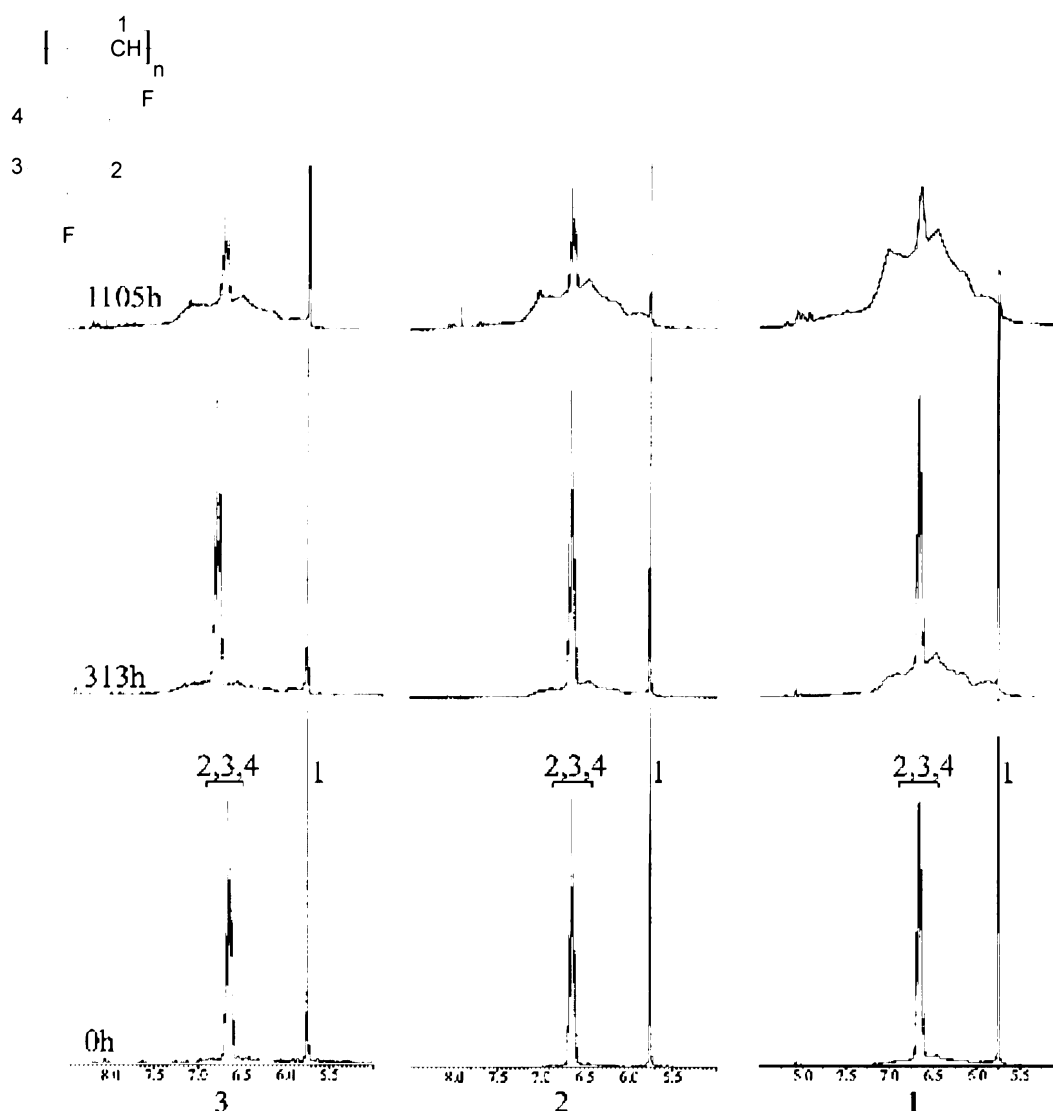
standard“ a hodnotou absolutní potenciálně určitelnou např. rozptylovými technikami. V rámci úvah a diskuze vedené v Kap. 5.2. však nebude k případnému vlivu těchto změn na výsledky molekulárně hmotnostní charakterizace přihlíženo. Studium vlivu změn konfigurační struktury polyacetylenů na roztokové chování těchto polymerů bylo nad rámec této práce a bude řešeno v rámci navazující studie.

5.2.1. ^1H NMR a SEC/DAD studie cis-trans izomerizace PdFPhA v průběhu stárnutí v THF roztoku

^1H NMR studie:

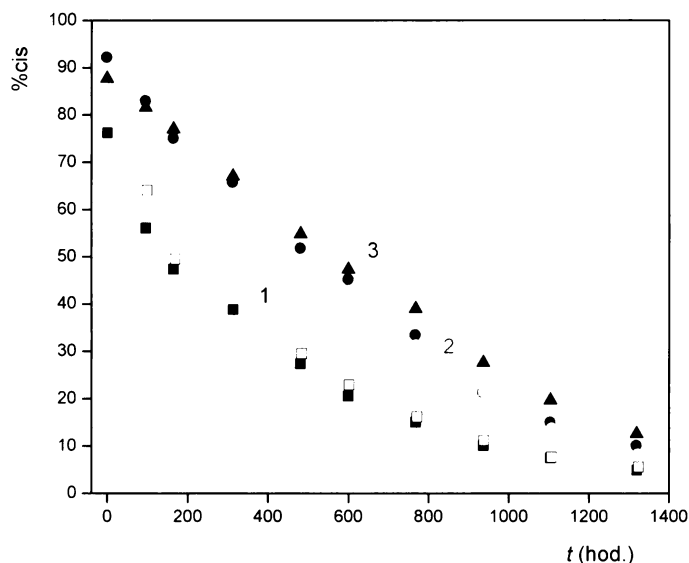
^1H NMR spektrum čerstvě rozpuštěných vzorků PdFPhA (Obr. 7, čas stárnutí 0 h) obsahuje dva ostré signály: δ (ppm, THF- d_8): 5,75 (s H_1 v monomerních jednotkách s cis konfigurací) a 6,65 (m H_2 , H_3 , H_4). Ostrost těchto signálů odráží vysokou mikrostrukturní uniformitu řetězců studovaných polymerů. S postupem stárnutí v roztoku se jednotlivé signály postupně rozšiřují a snižuje se intenzita signálu 5,75 ppm. To je patrné z Obr. 7, kde jsou uvedena reprezentativní, v procesu stárnutí získaná ^1H NMR spektra. Stárnutí všech studovaných vzorků v roztoku tedy způsobuje pokles mikrostrukturní uniformity vzorků, způsobený zřejmě převážně postupným poklesem původně dominantního obsahu cis monomerních jednotek cestou cis-trans izomerizace.

Detailní rozbor ^1H NMR spekter pro pokročilé fáze stárnutí ukazuje zajímavou skutečnost. I přes značný pokles celkové mikrostrukturní uniformity, dokumentovaný především výrazným rozšířením signálu v aromatické oblasti, zůstává ve spektrech stále patrný, byť málo intenzivní, přesto ostrý signál 5,75 ppm, odpovídající protonu hlavního řetězce s cis konfigurací. Současně je na širokém signálu aromatických protonů stále patrný původní ostrý signál. Toto zjištění naznačuje, že i v pokročilé fázi stárnutí se ve vzorcích stále nachází určité množství řetězců s dostatečně dlouhými mikrostrukturně neporušenými cis-uniformními sekvencemi.



Obr. 7: ^1H NMR spektra PdFPhA (THF- d_8) (Tab. 1, vzorky č. 1, 2, 3) pro různou dobu stárnutí v THF roztoku, vystaveném atmosférickým podmínkám za laboratorní teploty, koncentrace 35 mg/ml.

S použitím Rovnice 2 (Kapitola 2.2., str. 16) byl z jednotlivých ^1H NMR spekter určen obsah cis dvojných vazeb v hlavních řetězcích PdFPhA, % cis. Tyto hodnoty jsou v závislosti na době stárnutí pro jednotlivé vzorky uvedeny na Obr. 8. Ukazuje se, že rychlost úbytku obsahu cis dvojných vazeb klesá s klesající výchozí molekulovou hmotností vzorku: nejvyšší je u vzorku č. 1 ($(M_w)_0 = 970 \cdot 10^3$), u druhých dvou studovaných vzorků (č. 2, $(M_w)_0 = 120 \cdot 10^3$, č. 3, $(M_w)_0 = 22 \cdot 10^3$) je pak značně nižší a rozdíly mezi těmito dvěma vzorky jsou již malé.



Obr. 8: Obsah cis dvojných vazeb v hlavním řetězci pro PdFPhA (Tab. 1, vzorky č. 1, 2, 3) v závislosti na době stárnutí v THF roztoku vystaveném atmosférickým podmínkám za laboratorní teploty, koncentrace 35 mg/ml. Plné symboly značí hodnoty určené pomocí ^1H NMR, prázdné symboly značí hodnoty určené pomocí SEC/DAD.

SEC/DAD studie:

Paralelně s monitorováním ^1H NMR spekter byly v průběhu stárnutí vzorky analyzovány metodou SEC/DAD. Reprezentativní primární výsledky, tj. soutisky SEC chromatogramů (vlnová délka detektoru 254 nm) získaných pro vzorky č. 3, 2 a 1 z Tab. 1 a vybrané časy stárnutí jsou ukázány na Obr. 9, 12, a 15. Kvalitativní rozbor těchto chromatogramů vede k následujícím závěrům, platným pro všechny analyzované vzorky: (i) s narůstajícím časem stárnutí dochází k posuvu pozice celého píku směrem k vyšším hodnotám retenčních časů, což odpovídá poklesu molekulové hmotnosti analyzovaného polymeru, (ii) v průběhu stárnutí dochází k postupnému rozšiřování distribuce molekulových hmotností (rozšiřování celého píku), přičemž v případě vzorků č. 2 a č. 1 se původně unimodální distribuce molekulových hmotností mění na distribuci zřetelně bimodální (Obr. 12 a 15), (iii) v průběhu stárnutí dochází k tvorbě malého množství zřetelně SEC separovaných oligomerů s hodnotou $M_p \sim 350$ (analýza těchto oligomerních produktů byla nad rámec zadání diplomové práce).

Metoda SEC/DAD dovolila sejmut pro každou molekulárně-hmotnostně separovanou frakci polymeru příslušné UV/vis spektrum (5 spekter za 1 sekundu). Tato spektra jsou pro vybrané frakce jednotlivých polymerů a pro vybrané časy stárnutí uvedena na Obr. 10, 11, 13, 14, 16, 17. Obecně lze konstatovat, že UV/vis spektrum PdFPhA obsahuje intenzivní pás s maximem $\lambda \sim 250$ nm, odpovídající absorpci fenylového substituentu a široký pás v intervalu $\lambda = 350 - 620$ nm, odpovídající absorpci konjugovaných sekvencí hlavního polymerního řetězce. Pro tento pás platí, že jeho posun směrem k vyšším hodnotám vlnových délek (posuzovaný buď na základě posunu maxima nebo/a hrany absorpce) odpovídá nárůstu efektivní délky konjugace ve vzorku a naopak.

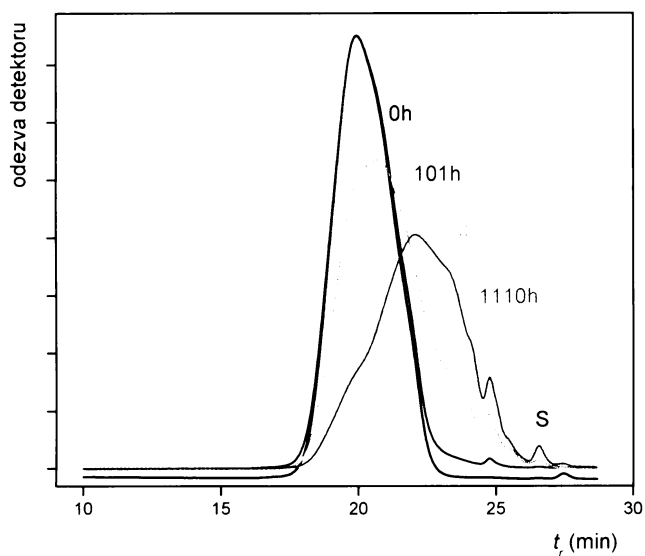
Z představ o geometrickém uspořádání řetězců polyacetylenů s cis a trans konfigurací plyne, že při shodné délce řetězce bude dosahováno vyšší efektivní délky konjugace v případě řetězců s konfigurací trans. Tato úvaha je jednoznačně potvrzena řadou experimentálních prací, v rámci kterých jsou publikována spektra cis a trans izomerů polyacetylenů stejného chemického složení. Z porovnání těchto spekter je zřejmý posuv polohy pásu ve viditelné oblasti směrem k vyšším vlnovým délkám při přechodu od izomeru cis k izomeru trans [11, 18]. V následující diskuzi budou komentovány změny absorpčního pásu ve viditelné oblasti. Pás $\lambda \sim 250$ nm se v rámci stárnutí výrazněji nemění (intenzita, pozice), proto není v prezentovaných spektrech uváděn.

Rozeberme nejprve charakter UV/vis spekter jednotlivých, čerstvě rozpuštěných vzorků. V případě vzorku č. 3, $(M_w)_0 = 22 \cdot 10^3$, nebyly v měřitelném intervalu molekulových hmotností $M = 4700$ až 100000 pozorovány zásadnější rozdíly mezi spektry jednotlivých frakcí vzorku. Spektra jsou ukázána na Obr. 10. Absorpční maximum, λ_{\max} , se nachází u hodnoty $\lambda_{\max} \sim 405$ nm, hrana absorpce, λ_t , pak u hodnoty $\lambda_t = 520 - 530$ nm. Obdobný závěr je možno učinit pro vzorek č. 2, $(M_w)_0 = 120 \cdot 10^3$, u kterého byl měřitelný interval molekulových hmotností $M = 17600$ až 460000 . V rámci tohoto intervalu je hodnota λ_{\max} konstantní ~ 405 nm, hrana absorpce se pak s klesající molekulovou hmotností mírně posouvá od hodnoty $\lambda_t \sim 550$ nm k hodnotě $\lambda_t \sim 520$ nm. Spektra pro tento vzorek jsou ukázána na Obr. 13. Je tedy možno usuzovat, že vzorky č. 2 a 3 sestávají z makromolekul prakticky se nelišících v mikrostruktuře podél distribuce molekulových hmotností, přičemž v hlavním řetězci výrazně převažují dvojně vazby

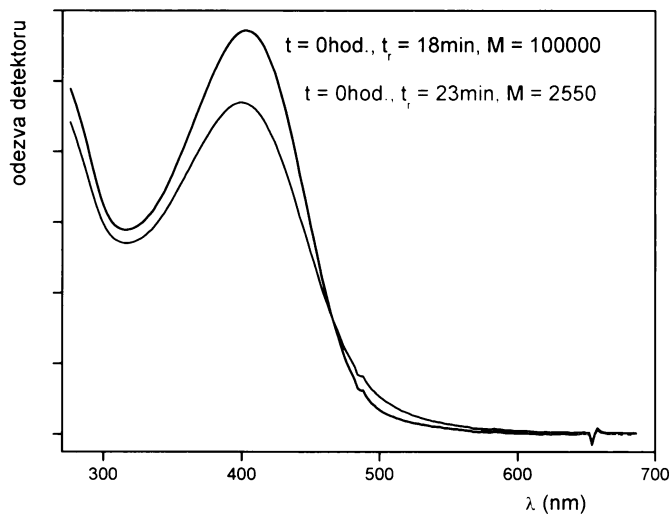
s cis konfigurací (viz. ^1H NMR spektra). Kvalitativně odlišný závěr plyne pro vzorek č. 1 ($(M_w)_0 = 970 \cdot 10^3$, měřitelný interval molekulových hmotností $M = 47400$ až 2790000). Jak je zřejmé z Obr. 16, pro frakce polymeru s nejvyššími hodnotami molekulových hmotností ($M \sim 3 \cdot 10^6 - 1,5 \cdot 10^6$, cca 10 hm% vzorku) bylo získáno spektrum s $\lambda_{\max} \sim 420$ nm a $\lambda_t \sim 620$ nm. Pro frakce polymeru se středními hodnotami molekulových hmotností ($M \sim 1 \cdot 10^6 - 1 \cdot 10^5$, cca 70 hm% vzorku) rezultuje spektrum s $\lambda_{\max} \sim 405$ nm a $\lambda_t \sim 550$ nm, které je přiřaditelné frakcím polymeru s převažující cis konfigurací. V oblasti nejnižších molekulárně-hmotnostních frakcí (cca 20 hm% vzorku) přechází postupně toto spektrum na spektrum s $\lambda_{\max} \sim 450$ nm a hranou absorpce $\lambda_t \sim 620$ nm, které je možno přiřadit frakcím polymeru s vyšším nebo dokonce převažujícím zastoupením trans konfigurace (viz Kap. 2.3.).

V průběhu stárnutí vzorků v roztoku se s vývojem distribuce molekulových hmotností paralelně vyvíjí i spektrální charakteristiky frakcí polymerů a distribuce těchto charakteristik podél distribuce molekulových hmotností. Situaci po cca 600 hodinách stárnutí ukazuje pro jednotlivé studované vzorky Obr. 11, 14 a 17. V případě vzorku č. 3 (Obr. 11, $(M_w)_0 = 22 \cdot 10^3$), měřitelného pro $t = 600$ hod. v intervalu molekulových hmotností $M = 2500$ až 46000 , je s poklesem molekulové hmotnosti frakcí v intervalu M od 46000 do $M \sim 4000$ pozorován posun hodnoty λ_t od hodnoty ~ 550 nm k hodnotě ~ 600 nm, při nezměněné pozici $\lambda_{\max} \sim 405$ nm. Pro frakce s nejnižšími hodnotami molekulových hmotností ($M \sim 2 \cdot 10^3$) se hrana absorpce posouvá k nižším vlnovým délkám a pozice absorpčního maxima se stává nezřetelná. V případě vzorku č. 2 (Obr. 14, $(M_w)_0 = 120 \cdot 10^3$), měřitelného pro $t = 600$ hod. v intervalu molekulových hmotností $M = 2500$ až 210000 , vykazují frakce s nejvyšší molekulovou hmotností charakteristiky $\lambda_{\max} \sim 405$ nm, a $\lambda_t \sim 500$ nm, stejně jako v čerstvě rozpuštěném vzorku. S klesající molekulovou hmotností frakcí se pak absorpční maximum posouvá k hodnotě $\lambda_{\max} \sim 430 - 450$ nm ($\lambda_t = 620$ nm). Obdobně jako u vzorku č. 3, u frakcí s nejnižšími hodnotami molekulových hmotností ($M \sim 2 \cdot 10^3$) pozorujeme posun hrany absorpce k nižším vlnovým délkám a vymizení maxima absorpčního pásu. Obdobný závěr je možno učinit pro vzorek č. 1 (Obr. 17, $(M_w)_0 = 970 \cdot 10^3$), měřitelný pro $t = 600$ hod. v intervalu molekulových hmotností $M = 2500$ až 800000 .

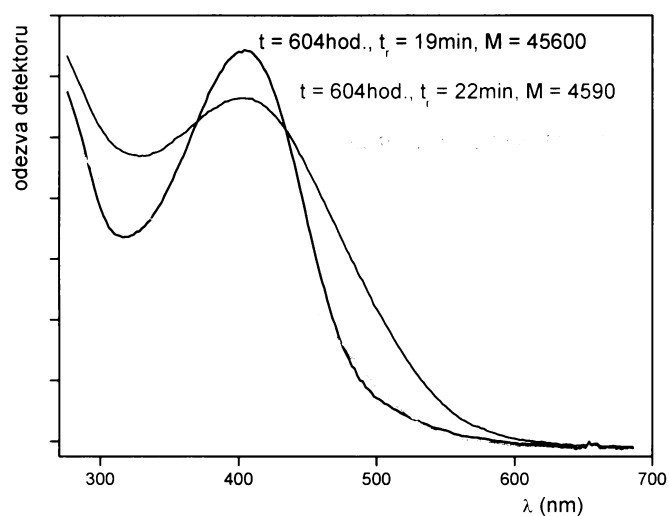
Je tedy možné konstatovat, že s narůstajícím časem stárnutí klesá ve všech vzorcích obsah původních výšemolekulárních frakcí s hodnotami $\lambda_{\max} \sim 405$ nm a $\lambda_t \sim 500 - 550$ nm, které odpovídají řetězcům s vysokým obsahem cis monomerních jednotek. Je třeba konstatovat, že UV/vis charakteristiky těchto frakcí jsou dlouhodobě neměnné (~ 1000 hod.). Pozorován je pouze mírný pokles molekulové hmotnosti těchto frakcí (viz Kap. 5.2.2.). Paralelně s poklesem zastoupení těchto frakcí narůstá ve vzorcích obsah nižemolekulárních frakcí s charakteristikami $\lambda_{\max} \sim 450$ nm a $\lambda_t \sim 600 - 620$ nm. Tyto charakteristiky odpovídají řetězcům s vyšším nebo dokonce převažujícím zastoupením trans konfigurace. Pro řetězce s nejnižší molekulovou hmotností v rámci těchto frakcí se pak stává absorpční maximum stále méně výrazné a λ_t se posouvá k hodnotě 550 nm. Ukazuje se dále, že přechod mezi frakcemi se spektrálními charakteristikami $\lambda_{\max} \sim 405$ nm a $\lambda_{\max} \sim 450$ nm je v rámci daného vzorku poměrně ostrý a uskuteční se v rozmezí poměrně úzkého molekulárně hmotnostního intervalu, v rámci kterého se nachází 10 - 15 % molekulárně-hmotnostně separovaného vzorku. V případě, že vzorek v určitých fázích stárnutí vykazuje dobře vyvinutou bimodální distribuci molekulových hmotností, odehrává se přechod mezi charakteristikami s $\lambda_{\max} \sim 405$ nm a $\lambda_{\max} \sim 450$ nm v rámci frakcí polymeru nacházejících se na chromatogramu v dobře lokalizovatelném minimu mezi oběma píky. Jednotlivé píky chromatogramů s bimodální distribucí proto byly jednoduchým pravoúhlým způsobem separovány (v místě minima mezi píky byla spuštěna kolmice na nulovou linii detektoru) a plochy pod jednotlivými píky ztotožněny se zastoupením řetězců s cis (výšemolekulární pík) a trans (nižemolekulární pík) konfigurací. Zastoupení cis dvojných vazeb v analyzovaném vzorku, vyplývající z tohoto způsobu určení, je v závislosti na čase stárnutí vyneseno na Obr. 8, str. 41 (prázdné symboly). Z Obr. 8 je patrná velmi dobrá shoda mezi obsahem cis dvojných vazeb určeným zavedenou metodou ^1H NMR a odhadnutým na základě SEC/DAD analýz.



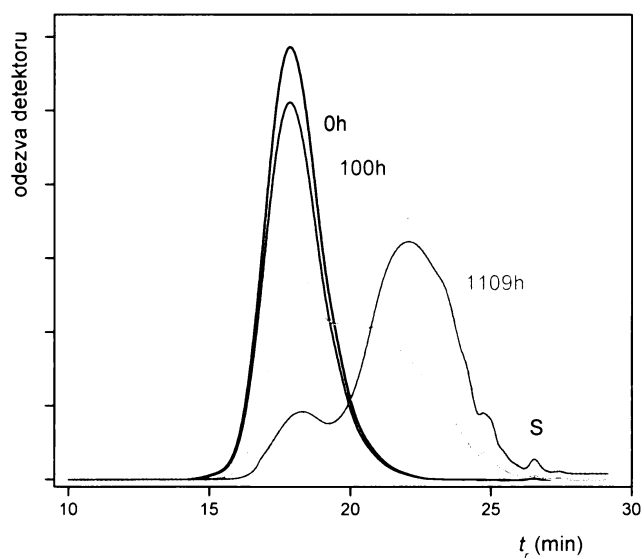
Obr. 9: Reprezentativní SEC chromatogramy ($\lambda = 254 \text{ nm}$) získané při studiu stárnutí PdFPhA (Tab. 1, vzorek č. 3) v THF roztoku vystaveném atmosférickým podmínkám za laboratorní teploty, koncentrace 35 mg/ml. S značí systémový pík.



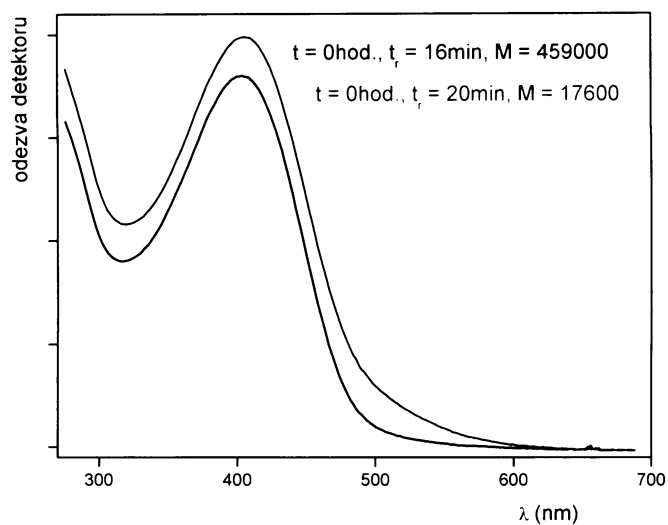
Obr. 10: Reprezentativní UV/vis spektra získaná při studiu stárnutí PdFPhA (Tab. 1, vzorek č. 3) v THF roztoku vystaveném atmosférickým podmínkám za laboratorní teploty, koncentrace 35 mg/ml, t vyjadřuje dobu stárnutí a M vyjadřuje molekulovou hmotnost SEC frakce polymeru.



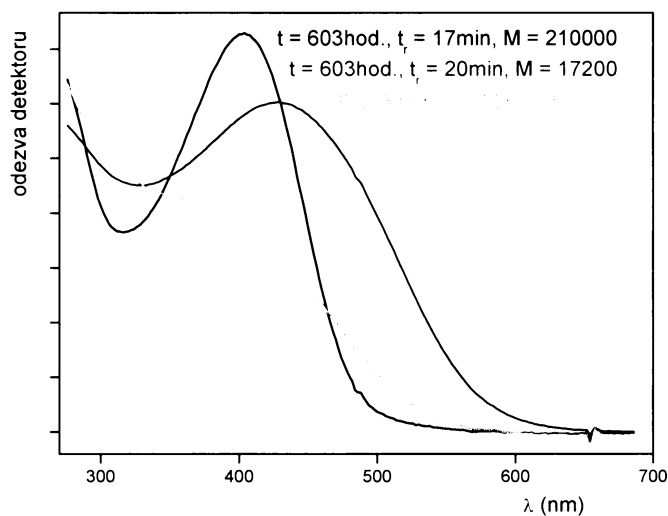
Obr. 11: Reprezentativní UV/vis spektra získaná při studiu stárnutí PdFPhA (Tab. 1, vzorek č. 3) v THF roztoku vystaveném atmosférickým podmínkám za laboratorní teploty, koncentrace 35 mg/ml, t vyjadřuje dobu stárnutí a M vyjadřuje molekulovou hmotnost SEC frakce polymeru.



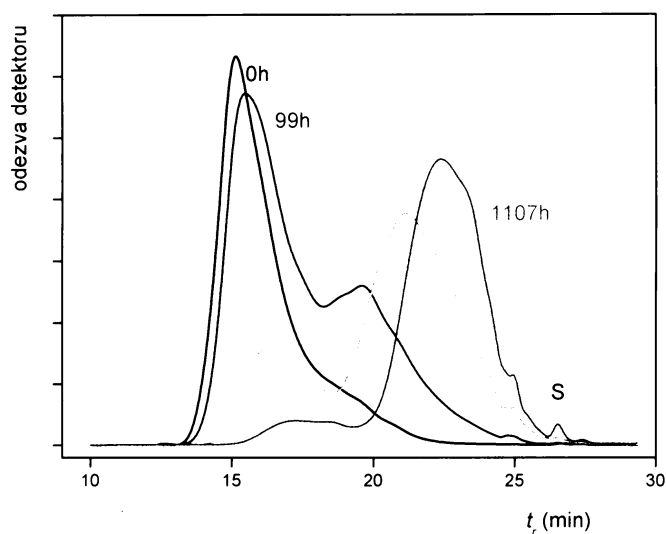
Obr. 12: Reprezentativní SEC chromatogramy ($\lambda = 254$ nm) získané při studiu stárnutí PdFPhA (Tab. 1, vzorek č. 2) v THF roztoku vystaveném atmosférickým podmínkám za laboratorní teploty, koncentrace 35 mg/ml. S značí systémový pík.



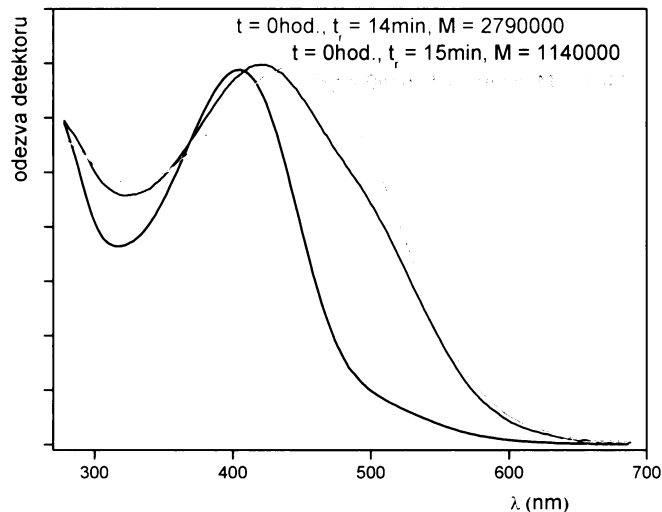
Obr. 13: Reprezentativní UV/vis spektra získaná při studiu stárnutí PdFPhA (Tab. 1, vzorek č. 2) v THF roztoku vystaveném atmosférickým podmínkám za laboratorní teploty, koncentrace 35 mg/ml, t vyjadřuje dobu stárnutí a M vyjadřuje molekulovou hmotnost SEC frakce polymeru.



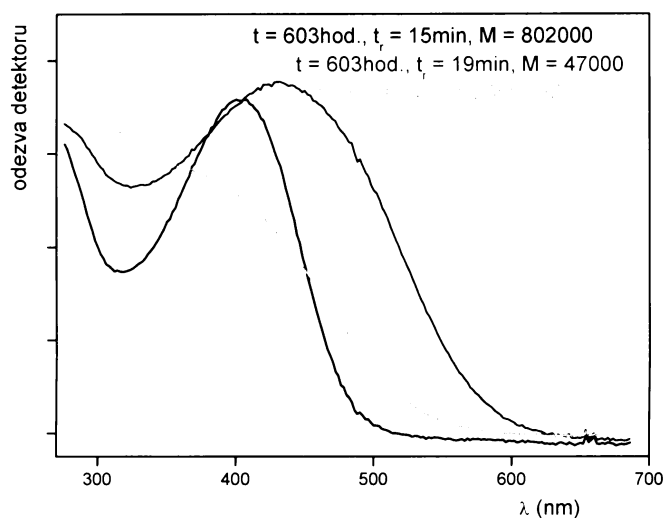
Obr. 14: Reprezentativní UV/vis spektra získaná při studiu stárnutí PdFPhA (Tab. 1, vzorek č. 2) v THF roztoku vystaveném atmosférickým podmínkám za laboratorní teploty, koncentrace 35 mg/ml, t vyjadřuje dobu stárnutí a M vyjadřuje molekulovou hmotnost SEC frakce polymeru.



Obr. 15: Reprezentativní SEC chromatogramy ($\lambda = 254 \text{ nm}$) získané při studiu stárnutí PdFPhA (Tab. 1, vzorek č. 1) v THF roztoku vystaveném atmosférickým podmínkám za laboratorní teploty, koncentrace 35 mg/ml. S značí systémový pík.



Obr. 16: Reprezentativní UV/vis spektra získaná při studiu stárnutí PdFPhA (Tab. 1, vzorek č. 1) v THF roztoku vystaveném atmosférickým podmínkám za laboratorní teploty, koncentrace 35 mg/ml, t vyjadřuje dobu stárnutí a M vyjadřuje molekulovou hmotnost SEC frakce polymeru.



Obr. 17: Reprezentativní UV/vis spektra získaná při studiu stárnutí PdFPhA (Tab. 1, vzorek č. 1) v THF roztoku vystaveném atmosférickým podmínkám za laboratorní teploty, koncentrace 35 mg/ml, t vyjadřuje dobu stárnutí a M vyjadřuje molekulovou hmotnost SEC frakce polymeru.

Na základě výše diskutovaných výsledků je možno učinit závěry:

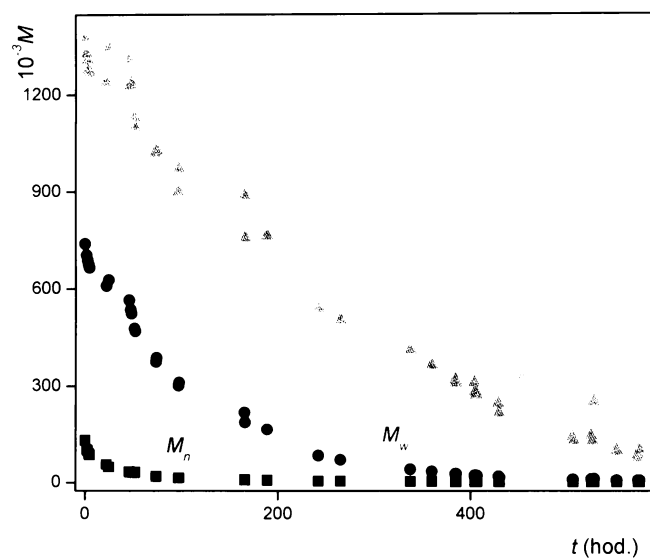
Charakter ^1H NMR spekter a SEC/DAD výsledků získaných pro pokročilou fázi stárnutí (dlouhodobě přetrvávající ^1H NMR signál 5,75 ppm a dlouhodobě přetrvávající SEC frakce s $\lambda_{\text{max}} \sim 405$ nm a $\lambda_{\text{max}} \sim 450$ nm) svědčí o tom, že i v pokročilé fázi stárnutí zůstává ve vzorku frakce konfiguračně neporušených makromolekul s cis konfigurací. Toto zjištění spolu s pozorovaným ostrým přechodem mezi SEC frakcemi se spektrálními charakteristikami $\lambda_{\text{max}} \sim 405$ nm (cis konfigurace) a $\lambda_{\text{max}} \sim 450$ nm (trans konfigurace) umožňuje formulovat závěr, že cis-trans izomerizace neprobíhá jako náhodný proces, který by měnil konfiguraci jednotlivých náhodně vybraných vazeb v náhodně vybraných makromolekulách. Výsledky naopak naznačují, že v průběhu izomerizace se mění konfigurační struktura všech nebo většiny vazeb v rámci jedné makromolekuly. Výběr makromolekuly, u které k této změně dojde, opět není náhodný. Pravděpodobnost izomerizace dané makromolekuly klesá s klesající molekulovou hmotností této makromolekuly.

5.2.2. SEC/DAD studie degradace PdFPhA v průběhu stárnutí v THF roztoku

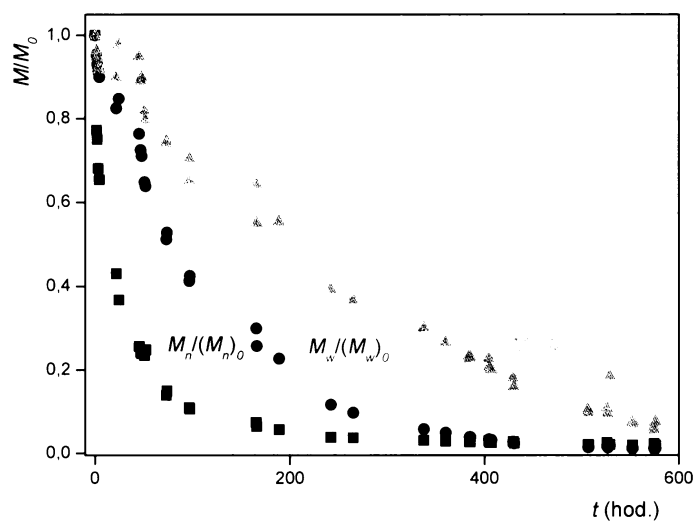
5.2.2.1. Primární SEC/DAD výsledky

Pro detailní SEC/DAD studii degradace PdFPhA v THF byly jednotlivé vzorky rozpuštěny na koncentraci 1 mg/ml, která odpovídá koncentraci, ve které jsou polymery injektovány na SEC kolony (injektovaný objem 20 μ l). V rámci stárnutí bylo pro každý vzorek provedeno cca. 70 SEC/DAD analýz v různých časech stárnutí. Primárním výstupem analýz byly chromatogramy získané pro vlnovou délku detektoru $\lambda = 254$ nm. Časové změny charakteru těchto chromatogramů byly diskutovány v předcházející Kapitole 5.2.1.. Zpracováním chromatogramů s využitím PS kalibrace byly získány příslušné středy molekulových hmotností (M_n , M_w , M_z) a hodnoty M_p , středy polymerizačních stupňů (P_p a P_n) a indexy polydisperzity (I_n a I_w). Všechny tyto veličiny jsou definovány v Kap. 4.3.1.

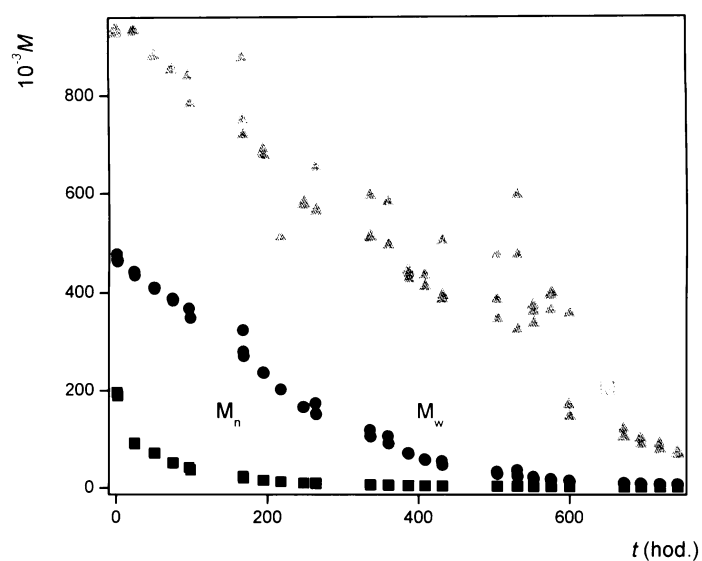
Na Obr. 18, 20, 22, 24 jsou pro jednotlivé vzorky ukázány poklesy absolutních hodnot M_n , M_w a M_z s časem stárnutí. Obr. 19, 21, 23, 25 pak ukazují časový pokles relativních hodnot těchto středů, tj. hodnot vztažených na hodnotu příslušného středu pro nulový čas stárnutí ($M_n/(M_n)_0$, $M_w/(M_w)_0$, $M_z/(M_z)_0$). Míra těchto poklesů je pro jednotlivé vzorky porovnána na Obr. 26 ($M_n/(M_n)_0$, vs. t), Obr. 27 ($M_w/(M_w)_0$, vs. t) a Obr. 28 ($M_z/(M_z)_0$ vs. t). Z Obr. 19, 21, 23 a 25 pak byly určeny poločasy poklesů, $t_{0.5}$, tedy doby, za které poklesnou příslušné středy molekulových hmotností na jednu polovinu výchozí hodnoty. Tyto hodnoty jsou pro jednotlivé vzorky uvedeny v Tab. 2.



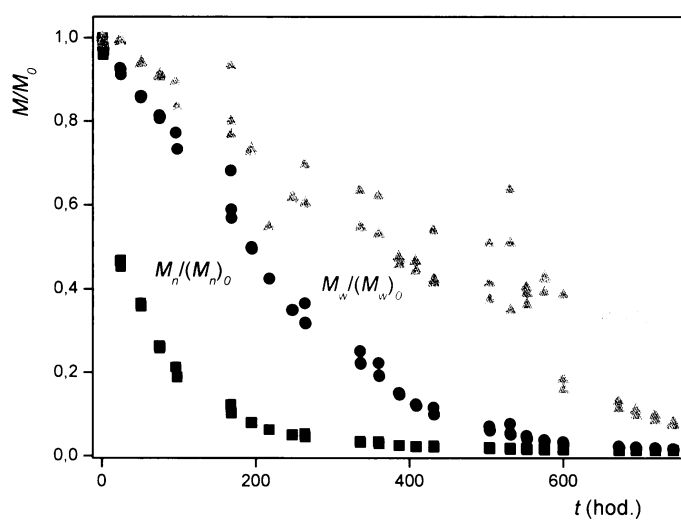
Obr. 18: Závislost středů molekulových hmotností pro PdFPhA (Tab. 1, vzorek č. 1) na době stárnutí v THF roztoku vystaveném atmosférickým podmínkám za laboratorní teploty, koncentrace 1 mg/ml.



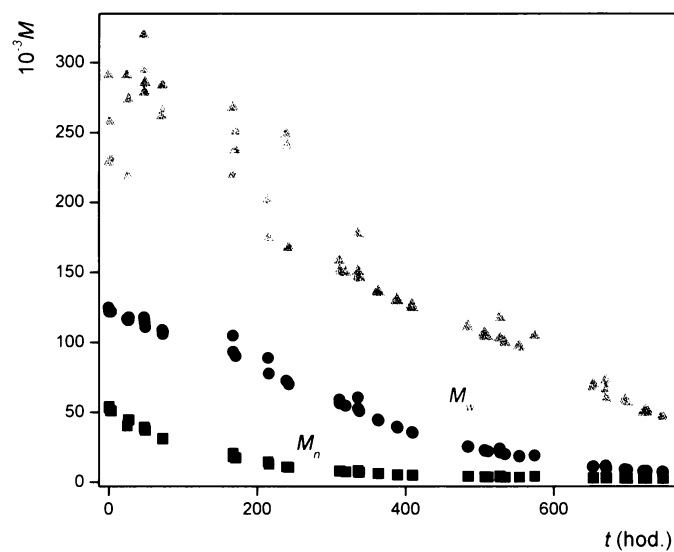
Obr. 19: Závislost hodnot $M_n/(M_n)_0$, $M_w/(M_w)_0$ a $M_z/(M_z)_0$ pro PdFPhA (Tab. 1, vzorek č. 1) na době stárnutí v THF roztoku vystaveném atmosférickým podmínkám za laboratorní teploty, koncentrace 1 mg/ml.



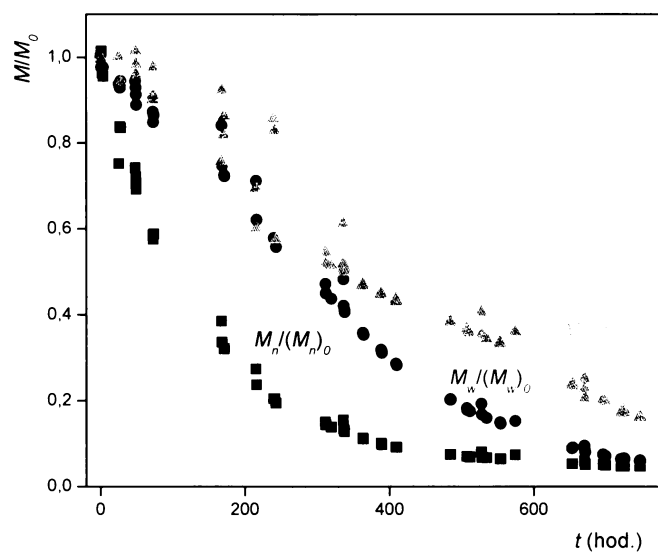
Obr. 20: Závislost středů molekulových hmotností pro PdFPhA (Tab. 1, vzorek č. 5) na době stárnutí v THF roztoku vystaveném atmosférickým podmínkám za laboratorní teploty, koncentrace 1 mg/ml.



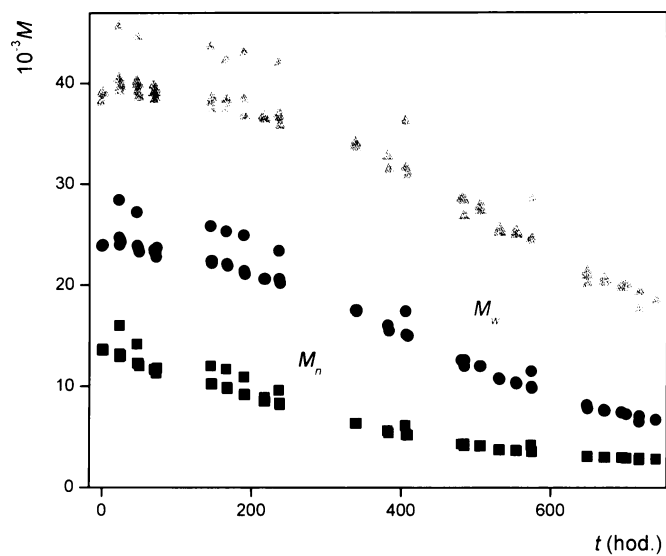
Obr. 21: Závislost hodnot $M_n/(M_n)_0$, $M_w/(M_w)_0$ a $M_z/(M_z)_0$ pro PdFPhA (Tab. 1, vzorek č. 5) na době stárnutí v THF roztoku vystaveném atmosférickým podmínkám za laboratorní teploty, koncentrace 1 mg/ml.



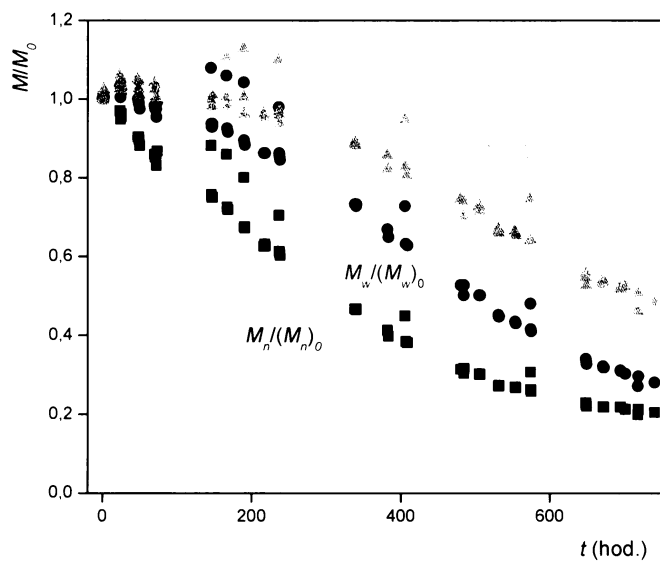
Obr. 22: Závislost středů molekulových hmotností pro PdFPhA (Tab. 1, vzorek č. 2) na době stárnutí v THF roztoku vystaveném atmosférickým podmínkám za laboratorní teploty, koncentrace 1 mg/ml.



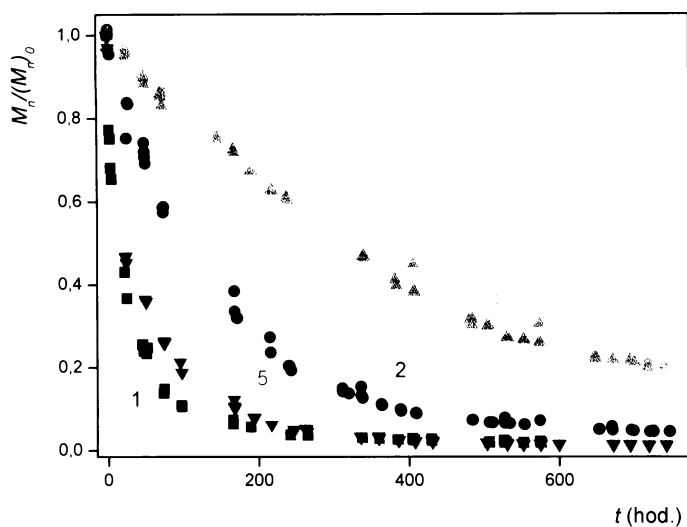
Obr. 23: Závislost hodnot $M_n/(M_n)_0$, $M_w/(M_w)_0$ a $M_z/(M_z)_0$ pro PdFPhA (Tab. 1, vzorek č. 2) na době stárnutí v THF roztoku vystaveném atmosférickým podmínkám za laboratorní teploty, koncentrace 1 mg/ml.



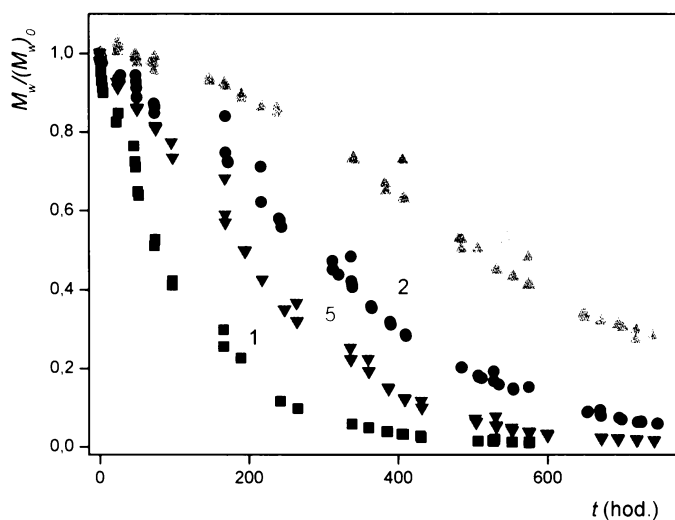
Obr. 24: Závislost středů molekulových hmotností pro PdFPhA (Tab. 1, vzorek č. 3) na době stárnutí v THF roztoku vystaveném atmosférickým podmínkám za laboratorní teploty, koncentrace 1 mg/ml.



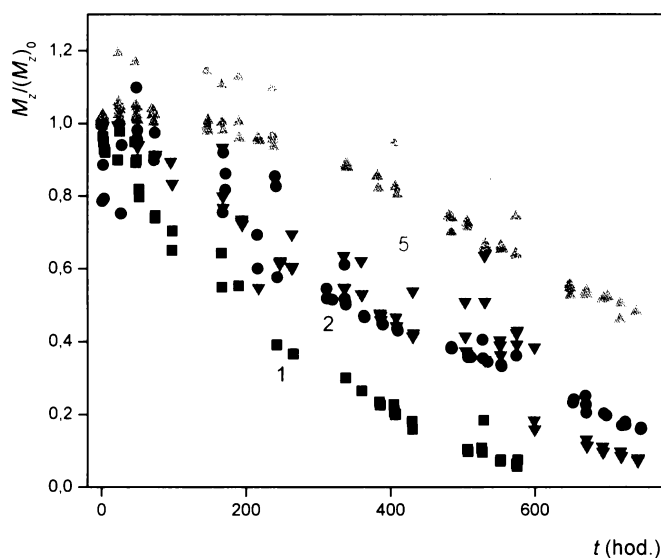
Obr. 25: Závislost hodnot $M_n/(M_n)_0$, $M_w/(M_w)_0$ a $M_z/(M_z)_0$ pro PdFPhA (Tab. 1, vzorek č. 3) na době stárnutí v THF roztoku vystaveném atmosférickým podmínkám za laboratorní teploty, koncentrace 1 mg/ml.



Obr. 26: Závislost hodnot $M_n/(M_n)_0$ pro jednotlivé vzorky PdFPhA (označení vzorků viz. Tab. 1) na době stárnutí v THF roztoku vystaveném atmosférickým podmínkám za laboratorní teploty, koncentrace 1 mg/ml.



Obr. 27: Závislost hodnot $M_w/(M_w)_0$ pro jednotlivé vzorky PdFPhA (označení vzorků viz. Tab. 1) na době stárnutí v THF roztoku vystaveném atmosférickým podmínkám za laboratorní teploty, koncentrace 1 mg/ml.



Obr. 28: Závislost hodnot $M_z/(M_z)_0$ pro jednotlivé vzorky PdFPhA (označení vzorků viz. Tab. 1) na době stárnutí v THF roztoku vystaveném atmosférickým podmínkám za laboratorní teploty, koncentrace 1 mg/ml.

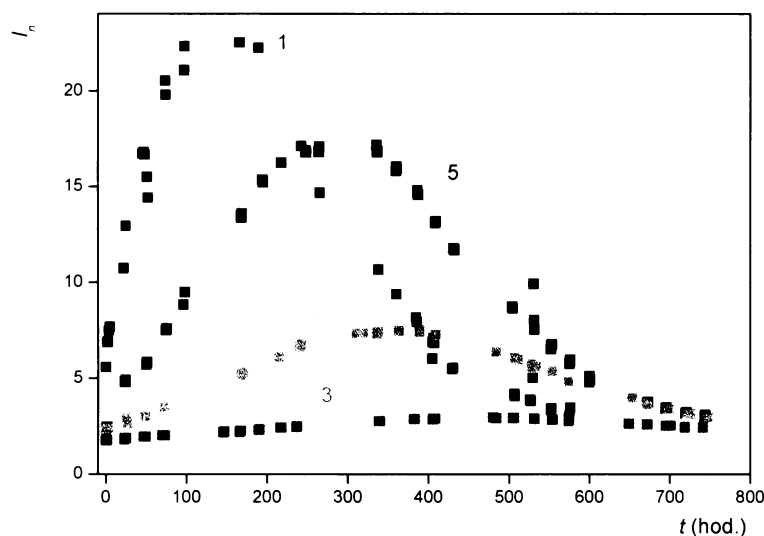
Tab. 2: Hodnoty poločasů, $t_{0,5}$ (doba, za které poklesnou příslušné středy molekulových hmotností na jednu polovinu výchozí hodnoty), určené při stárnutí jednotlivých vzorků PdFPhA v THF roztoku vystaveném atmosférickým podmínkám za laboratorní teploty, koncentrace = 1 mg/ml.

Vzorek č.	$10^{-3} \cdot (M_n)_0$	$(t_{0,5})_n$ (hod)	$10^{-3} \cdot (M_w)_0$	$(t_{0,5})_w$ (hod)	$10^{-3} \cdot (M_z)_0$	$(t_{0,5})_z$ (hod)
1	100	22	970	74	1400	210
5	150	24	430	200	940	350
2	60	100	120	310	290	350
3	11	340	22	510	38	720

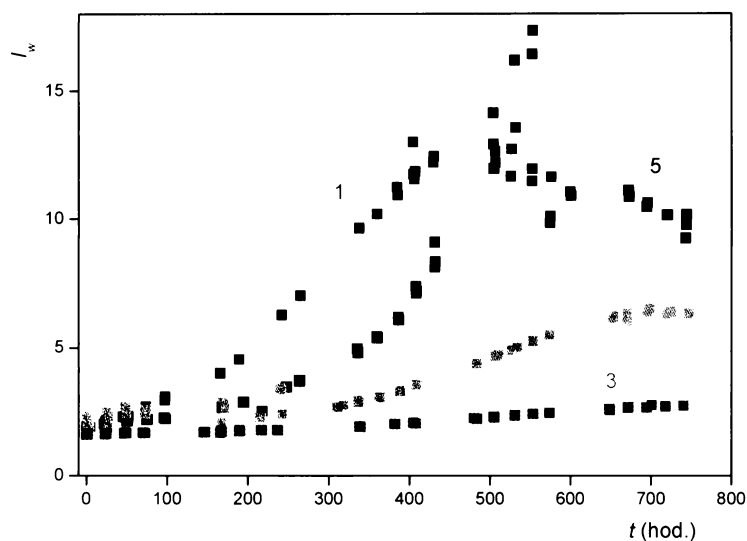
Na základě výše uvedených dat je možno učinit následující závěry. U všech studovaných vzorků byl pozorován dobře měřitelný pokles molekulových hmotností, odrážející degradaci polymerních řetězců v průběhu stárnutí v THF roztoku vystaveném atmosférickým podmínkám. V rámci daného vzorku klesá rychlost poklesu jednotlivých středů v řadě: $M_n > M_w > M_z$ (posuzováno na základě hodnot $t_{0,5}$). Rychlejší pokles

hodnot M_n odpovídá rychlé tvorbě krátkých polymerních řetězců ve vzorku, které svou přítomností výrazně snižují hodnotu číselného středu. Naopak relativně nejpomalejší pokles středů M_z potvrzuje, že ve vzorcích jsou stále zastoupeny relativně dlouhé polymerní sekvence, jejichž přítomnost (byť v nízkém zastoupení) „udržuje“ zetový střed stále ve vyšších hodnotách. Výše uvedený kvalitativní rozbor se opírá o definiční rovnice jednotlivých středů (Rovnice 8, 9 a 10, Kap. 4.3.1.). Porovnáme-li na základě hodnot $t_{0.5}$, určených pro poklesy jednotlivých středů, molekulárně hmotnostní stabilitu studovaných vzorků, je zřejmé, že stabilita klesá s narůstající počáteční molekulovou hmotností vzorku (Tab. 2).

Na Obr. 29 a 30 je porovnán časový vývoj indexů polydispersity jednotlivých vzorků. Ukazuje se, že jak hodnoty I_n , tak hodnoty I_w procházejí v závislosti na čase stárnutí přes maximum. Výška a ostrost tohoto maxima klesá s klesající počáteční molekulovou hmotností vzorku. S klesající počáteční molekulovou hmotností, tedy s klesající rychlostí degradace, se též posouvá poloha maxima k vyšším časům stárnutí.



Obr. 29: Závislost hodnot I_n pro jednotlivé vzorky PdFPhA (označení vzorků viz. Tab. 1) na době stárnutí v THF roztoku vystaveném atmosférickým podmínkám za laboratorní teploty, koncentrace 1 mg/ml.



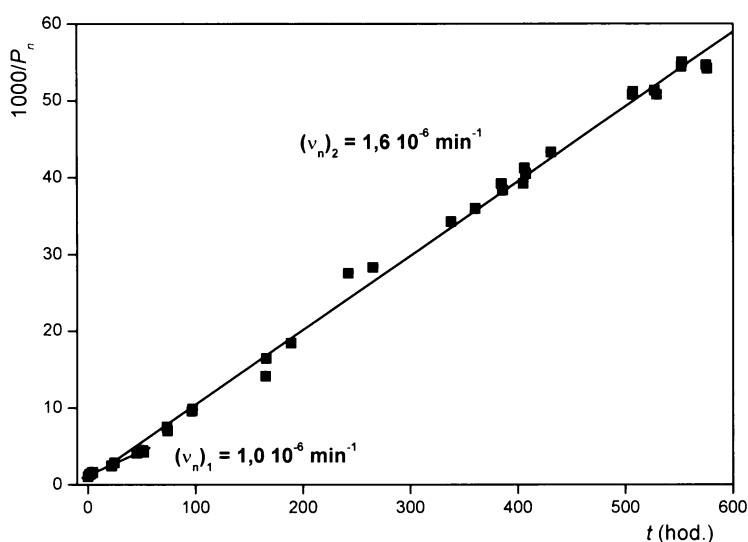
Obr. 30: Závislost hodnot I_w pro jednotlivé vzorky PdFPhA (označení vzorků viz. Tab. 1) na době stárnutí v THF roztoku vystaveném atmosférickým podmínkám za laboratorní teploty, koncentrace 1 mg/ml.

5.2.2.2. Kinetické zpracování SEC/DAD výsledků

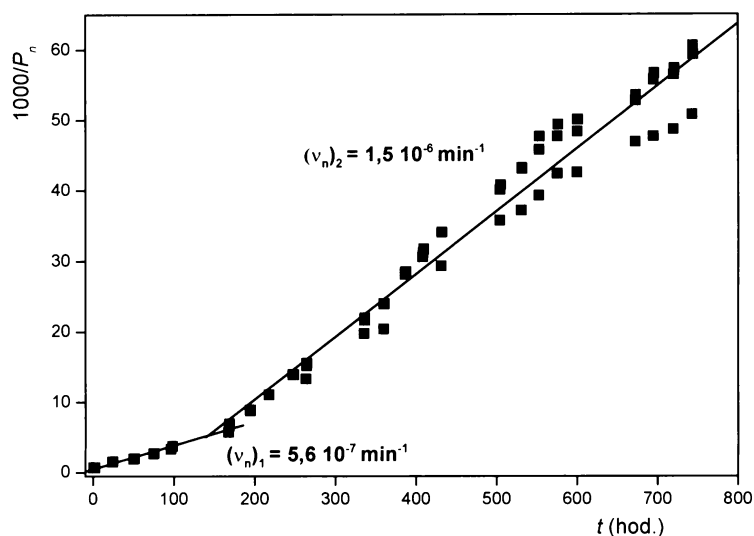
Z výše prezentovaných primárních SEC/DAD výsledků získaných v průběhu stárnutí je zcela evidentní, že budeme-li posuzovat chování vzorků jako celku, není možné toto chování ztotožnit s chováním polymeru při náhodné degradaci. Pro náhodně degradující vzorek např. platí, že bez ohledu na šířku původní distribuce molekulových hmotností se degradací tato distribuce monotónně mění na distribuci charakteristickou pro nejpravděpodobnější rozdělení molekulových hmotností s hodnotou $I_w = 1,5$ [24.31]. Maxima na křivkách I_w vs t (Obr. 30) a vysoké hodnoty I_w tedy vylučují popis degradace vzorku jako celku s pomocí modelu náhodné degradace.

S cílem vyhodnotit primární SEC/DAD data byly nejprve časové závislosti číselných středů polymerizačních stupňů, P_n , zpracovány podle Rovnice 4 (Kap. 2.4., str. 21), t.j. byly vyneseny závislosti $1/P_n$ vs t . Tyto závislosti jsou uvedeny na Obr. 31 – 34. Ukazuje se, že u všech vzorků je možné tyto závislosti proložit dvojicí přímek s rozdílnými směrnici, přičemž přímka s nižší směrnici charakterizuje počáteční fázi závislosti $1/P_n$ vs t (prvních 50 až 100 hodin stárnutí) a přímka s vyšší směrnici pak

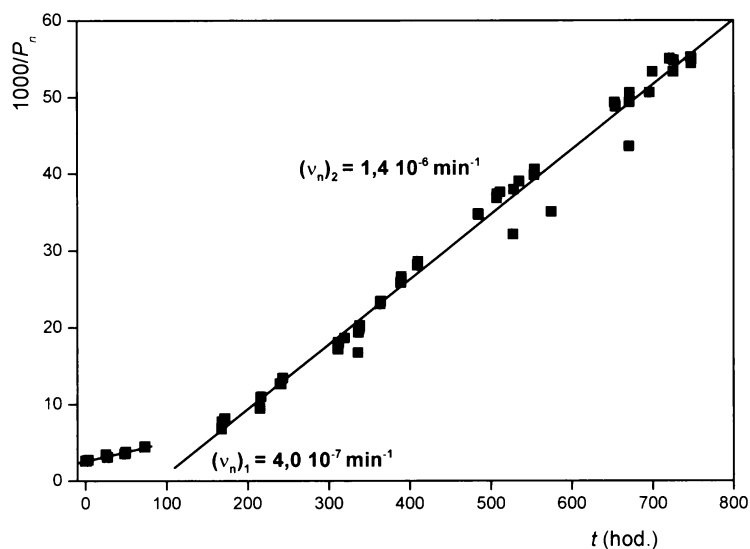
pokročilejší fázi stárnutí ($50 - 100 \text{ hod.} < t < 800 - 1000 \text{ hod.}$). Z porovnání závislosti na Obr. 31 – 34 s charakterem SEC/DAD chromatogramů (Obr. 9, 12 a 15 Kap. 5.2.1.) je zřejmé, že přímka s nižší směrnicí vystihuje situaci, kdy ve vzorku převažují konfiguračně neporušené makromolekuly s původní cis konfigurací. Přímka s vyšší směrnicí pak charakterizuje situaci, kdy je již vzorek z části zizomerizován a hodnoty P_n jsou výrazně ovlivňovány nížemolekulární frakcí makromolekul s trans konfigurací. Směrnice první přímky, $(v_n)_1$, pak může být interpretována jako rychlostní konstanta degradace cis formy PdFPhA, určená na základě číselných středů polymerizačních stupňů, směrnice druhé přímky, $(v_n)_2$, pak jako rychlostní konstanta degradace PdFPhA s převažující trans konfigurací, určená opět na základě číselných středů polymerizačních stupňů.



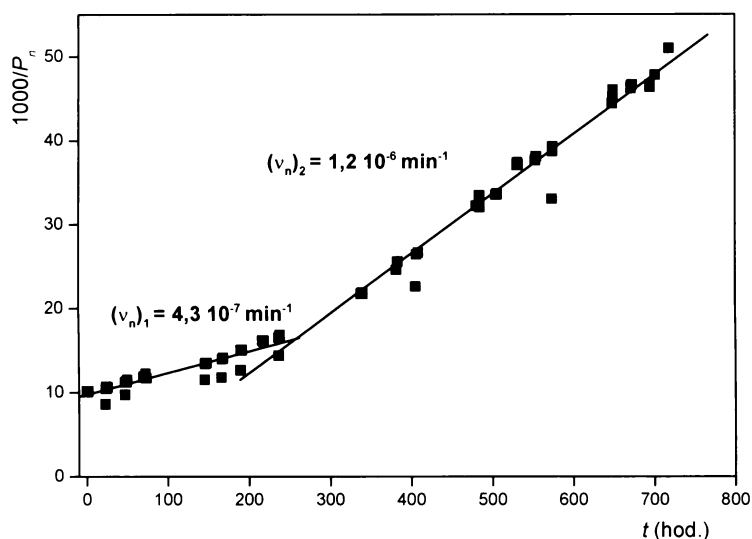
Obr. 31: Závislost reciproké hodnoty početně středního polymerizačního stupně pro PdFPhA (Tab. 1, vzorek č. 1) na době stárnutí v THF roztoku vystaveném atmosférickým podmínkám za laboratorní teploty, koncentrace 1 mg/ml.



Obr. 32: Závislost reciproké hodnoty početně středního polymerizačního stupně pro PdFPhA (Tab. 1, vzorek č. 5) na době stárnutí v THF roztoku vystaveném atmosférickým podmínkám za laboratorní teploty, koncentrace 1 mg/ml.



Obr. 33: Závislost reciproké hodnoty početně středního polymerizačního stupně pro PdFPhA (Tab. 1, vzorek č. 2) na době stárnutí v THF roztoku vystaveném atmosférickým podmínkám za laboratorní teploty, koncentrace 1 mg/ml.



Obr. 34: Závislost reciproké hodnoty početně středního polymerizačního stupně pro PdFPhA (Tab. 1, vzorek č. 3) na době stárnutí v THF roztoku vystaveném atmosférickým podmínkám za laboratorní teploty, koncentrace 1 mg/ml.

Tab 3: Hodnoty degradačních konstant určené pro PdFPhA při stárnutí v THF za atmosférických podmínek a laboratorní teploty, $(v_n)_1$ je rychlostní konstanta degradace cis formy, $(v_n)_2$, je rychlostní konstanta degradace formy s převažující trans konfigurací, konstanty určené na základě číselných středů polymerizačních stupňů, $(v_p)_1$ je rychlostní konstanta degradace cis formy a $(v_p)_2$ je rychlostní konstanta degradace formy s převažující trans konfigurací, které byly určeny na základě hodnot polymerizačních stupňů odpovídajících maximům píků.

Č.	10^{-3} (M_w) ₀	$(v_n)_1$ (min^{-1})	$(v_p)_1$ (min^{-1})	$(v_n)_2$ (min^{-1})	$(v_p)_2$ (min^{-1})
1	970	$1,3 \cdot 10^{-6}$	$1,3 \cdot 10^{-7}$	$1,6 \cdot 10^{-6}$	$1,9 \cdot 10^{-6}$
5	430	$5,6 \cdot 10^{-7}$	$1,3 \cdot 10^{-7}$	$1,5 \cdot 10^{-6}$	$1,8 \cdot 10^{-6}$
2	120	$4,0 \cdot 10^{-7}$	$5,2 \cdot 10^{-8}$	$1,4 \cdot 10^{-6}$	$1,4 \cdot 10^{-6}$
3	22	$4,3 \cdot 10^{-7}$	$1,4 \cdot 10^{-7}$	$1,2 \cdot 10^{-6}$	$1,7 \cdot 10^{-6}$
Průměry		$6,7 \cdot 10^{-7}$	$1,1 \cdot 10^{-7}$	$1,4 \cdot 10^{-6}$	$1,7 \cdot 10^{-6}$

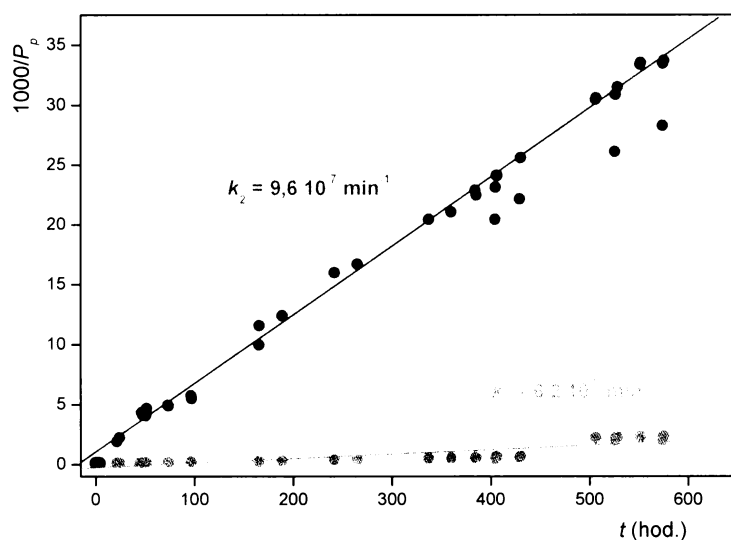
Hodnoty $(v_n)_1$ a $(v_n)_2$ jsou uvedeny v Tab. 3, ze které je patrná velmi dobrá shoda hodnot $(v_n)_2$ určených pro jednotlivé vzorky (hodnoty se pohybují v intervalu $1,2 \cdot 10^{-6}$ až

$1.6 \cdot 10^{-6} \text{ min}^{-1}$). Uspokojivá shoda je též patrná mezi hodnotami $(v_n)_1$ určenými pro jednotlivé vzorky, které se pohybují v intervalu $4,0 \cdot 10^{-7}$ až $13 \cdot 10^{-7} \text{ min}^{-1}$.

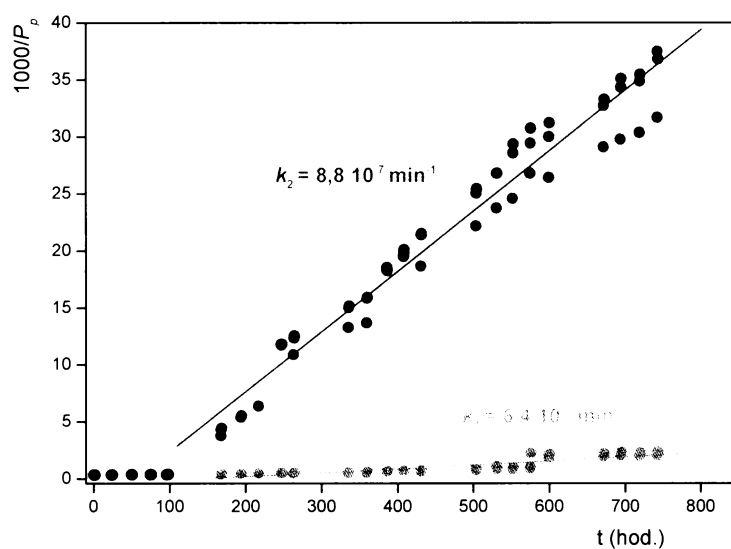
S ohledem na skutečnost, že v případě vyšemolekulárních vzorků (Tab. 1, č. 1, 5 a 2) je v průběhu stárnutí pozorována změna charakteru distribuce z původně unimodální na bimodální, ukázalo se jako zajímavé vyhodnotit časové změny polymerizačních stupňů, příslušející maximům jednotlivých píků chromatogramu, P_p . Za tímto účelem byly vyneseny závislosti $1/P_p$ vs t (Obr. 35 – 38). Na obrázcích jsou červeně označeny hodnoty získané z chromatogramů obsahujících jediné maximum (vzorky č. 1, 5 a 2, počáteční fáze stárnutí, a vzorek č. 3, celý průběh stárnutí), zeleně pak hodnoty pro vyšemolekulární pík a modře pro nižemolekulární pík, z chromatogramů s bimodální distribucí molekulových hmotností.

Ukazuje se, že závislosti pro jednotlivá maxima chromatogramů s bimodální distribucí lze dobře reprezentovat přímkami s rozdílnými směnicemi (Obr. 35 - 37). V případě vzorku s přetrvávající unimodální distribucí lze rozdílnými přímkami reprezentovat počáteční fázi degradace ($t < 250$ hod.) a pokročilou fázi degradace ($t > 250$ hod.) (Obr. 38).

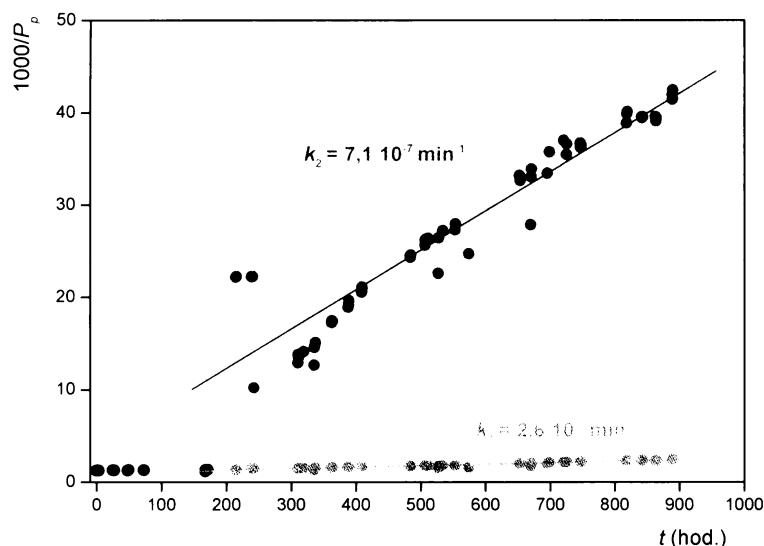
Pro všechny proložené přímkami byly odečteny směrnice, k_1 pro vyšemolekulární frakci s převažující cis konfigurací a k_2 pro izomerizaci vzniklou nižemolekulární frakci. Odečtené hodnoty k_1 a k_2 jsou uvedeny na Obr. 35 - 38. Budeme-li uvažovat, že se degradace obou frakcí daného vzorku řídí kinetikou náhodné degradace, je pak možné ze směnic k_1 a k_2 určit rychlostní konstantu degradace cis formy PdFPhA $(v_p)_1$ a rychlostní konstantu degradace pro PdFPhA s převažující trans konfigurací $(v_p)_2$. Rychlostní konstanty $(v_p)_1$ a $(v_p)_2$ jsou definovány Rovnicí 6 (Kap. 2.4., str. 21). Z rovnice je zřejmé, že $(v_p)_1 = 2 \cdot k_1$ a $(v_p)_2 = 2 \cdot k_2$. Index p u symbolů těchto konstant značí, že byly určeny na základě hodnot polymerizačních stupňů odpovídajících maximům píků.



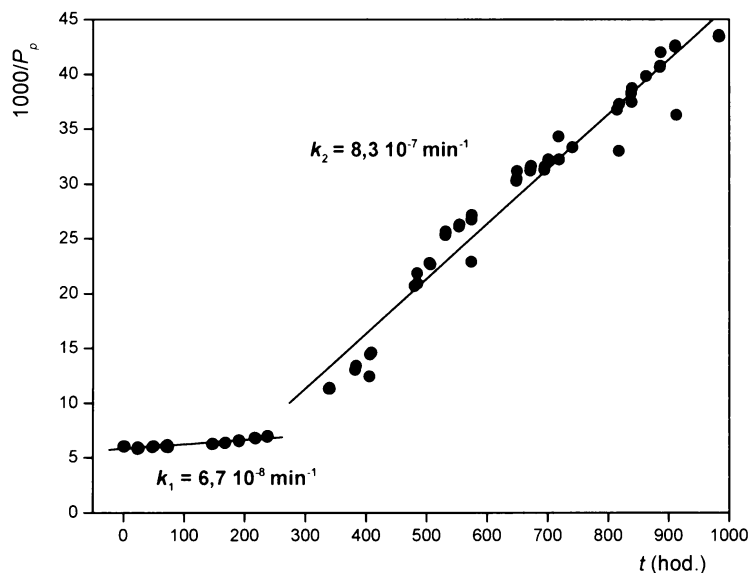
Obr. 35: Závislost reciproké hodnoty polymerizačního stupně, který odpovídá maximu SEC píku pro PdFPhA (Tab. 1, vzorek č. 1) na době stárnutí v THF roztoku vystaveném atmosférickým podmínkám za laboratorní teploty, koncentrace 1 mg/ml. Červené symboly odpovídají hodnotám pro počáteční unimodální distribuci (jeden společný pík), modré symboly odpovídají hodnotám nížemolekulárního píku a zelené symboly odpovídají hodnotám výšemolekulárního píku na chromatogramech, ve kterých se vyvinula bimodální distribuce molekulových hmotností.



Obr. 36: Závislost reciproké hodnoty polymerizačního stupně, který odpovídá maximu SEC píku pro PdFPhA (Tab. 1, vzorek č. 5) na době stárnutí v THF roztoku vystaveném atmosférickým podmínkám za laboratorní teploty, koncentrace 1 mg/ml. Červené symboly odpovídají hodnotám pro počáteční unimodální distribuci (jeden společný pík), modré symboly odpovídají hodnotám nížemolekulárního píku a zelené symboly odpovídají hodnotám výšemolekulárního píku na chromatogramech, ve kterých se vyvinula bimodální distribuce molekulových hmotností.



Obr. 37: Závislost reciproké hodnoty polymerizačního stupně, který odpovídá maximu SEC píku pro PdFPhA (Tab. 1, vzorek č. 2) na době stárnutí v THF roztoku vystaveném atmosférickým podmínkám za laboratorní teploty, koncentrace 1 mg/ml. Červené symboly odpovídají hodnotám pro počáteční unimodální distribuci (jeden společný pík), modré symboly odpovídají hodnotám nižemolekulárního píku a zelené symboly odpovídají hodnotám výšemolekulárního píku na chromatogramech, ve kterých se vyvinula bimodální distribuce molekulových hmotností.



Obr. 38: Závislost reciproké hodnoty polymerizačního stupně, který odpovídá maximu SEC píku pro PdFPhA (Tab. 1, vzorek č. 3) na době stárnutí v THF roztoku vystaveném atmosférickým podmínkám za laboratorní teploty, koncentrace 1 mg/ml. (Po celou dobu stárnutí unimodální distribuce molekulových hmotností)

Konstanty $(v_p)_1$ a $(v_p)_2$ jsou pro jednotlivé vzorky uvedeny v Tab. 3. Z Tab. 3 je patrná velmi dobrá shoda hodnot $(v_p)_2$ určených pro jednotlivé vzorky (hodnoty se pohybují v intervalu $1,4 \cdot 10^{-6}$ až $1,9 \cdot 10^{-6} \text{ min}^{-1}$). Uspokojivá shoda je též patrná mezi hodnotami $(v_p)_1$, určenými pro jednotlivé vzorky, které se pohybují v intervalu $5,2 \cdot 10^{-8} \text{ min}^{-1}$ až $14 \cdot 10^{-8} \text{ min}^{-1}$). Na základě porovnání hodnot rychlostních konstant uvedených v Tab. 3, je pak možno vyslovit následující závěry:

- **Na základě velmi dobré shody mezi hodnotami $(v_n)_2$ a $(v_p)_2$ je možno konstatovat, že degradace izomerizací vzniklé nízemolekulární frakce PdFPhA probíhá jako degradace náhodná, s průměrnými hodnotami $(v_n)_{2,\text{prům}} = 1,4 \cdot 10^{-6} \text{ min}^{-1}$ a $(v_p)_{2,\text{prům}} = 1,7 \cdot 10^{-6} \text{ min}^{-1}$.**
- **Degradace původní cis formy PdFPhA probíhá s jistou odchylkou od náhodného charakteru, jak je zřejmé z rozdílu mezi průměrnými hodnotami rychlostních konstant $(v_n)_{1,\text{prům}} = 6,7 \cdot 10^{-7} \text{ min}^{-1}$ a $(v_p)_{1,\text{prům}} = 1,4 \cdot 10^{-7} \text{ min}^{-1}$.**
- **Z porovnání hodnot rychlostních konstant degradace jednotlivých frakcí PdFPhA plyne, že degradace původní cis formy PdFPhA je zhruba pětkrát až desetkrát pomalejší než degradace izomerizací vzniklé trans formy PdFPhA.**

V Tab. 4 jsou průměrné hodnoty rychlostních konstant degradace, určené pro náhodně degradující izomerizací vzniklou trans frakci PdFPhA, porovnány s hodnotami určenými dříve pro jiné substituované polyfenylacetyleny. Polymery, se kterými je PdFPhA porovnáván, byly připraveny cestou metathesní polymerizace na katalyzátorech odvozených od sloučenin W (viz. Kap. 2.1.1.) a vykazovaly již před zahájením degradační studie vysokou mikrostrukturní neuniformitu (široké signály ^1H NMR spekter) a nízký obsah cis dvojných vazeb v hlavních řetězcích. Průběhy degradací těchto polymerů umožňuje určit s dostatečnou přesností hodnotu I_w a tedy i hodnotu rychlostní konstanty v_w podle Rovnice 5 (Kap. 2.4., str. 21). V případě

studované frakce trans PdFPhA, která nebyla v průběhu degradace dostatečně SEC separována od frakce cis PdFPhA, nebyla hodnota I_w , a tím pádem ani hodnota v_w dostatečně přesně stanovitelná. V Tab. 4 je proto uvedena pouze hodnota v_p , která by však měla být na základě představ o náhodné degradaci blízká hodnotě v_w .

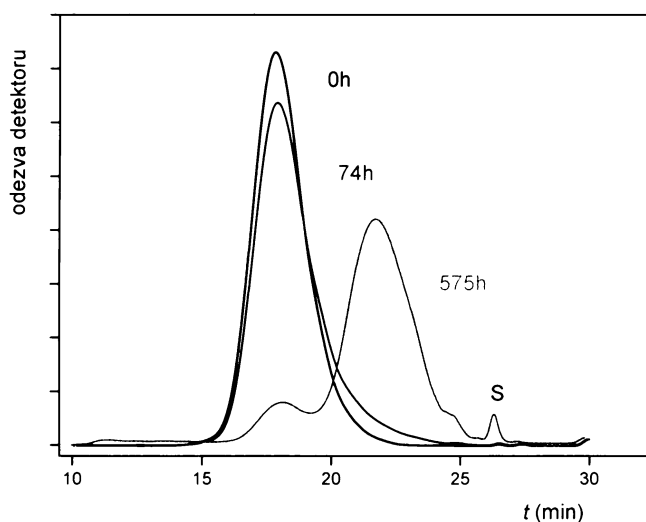
Rychlostní konstanty degradace dříve studovaných polyfenylacetylenů se v závislosti na typu substituentů pohybují v oboru hodnot $0,9 \cdot 10^{-6} \text{ min}^{-1}$ až $4,8 \cdot 10^{-6} \text{ min}^{-1}$. Do stejného intervalu hodnot spadají i námi určené rychlostní konstanty degradace trans formy PdFPhA. Detailnější rozbor ukazuje, že molekulárně hmotnostní stabilita trans formy PdFPhA je mírně vyšší než v případě nesubstituovaného PPhA a nejvíce se přibližuje stabilitě P2FPhA.

Tab 4: Hodnoty průměrných rychlostních konstant degradace určených pro náhodně degradující trans frakci PdFPhA v rámci této práce a pro poly(2-fluorfenyl)acetylen (P2FPhA), poly(4-fluorfenyl)acetylen (P4FPhA), polyfenylacetylen (PPhA) a poly(4-jodfenyl)acetylen (P4IPhA) (převzato z literatury). Stárnutí v THF za atmosférických podmínek a laboratorní teploty.

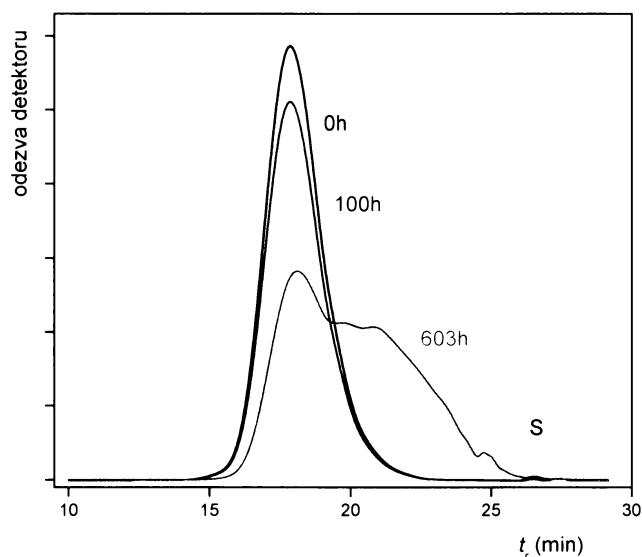
Polymer	$10^6 (v_n)_{\text{prům}}$ (min^{-1})	$10^6 (v_w)_{\text{prům}}$ (min^{-1})	$10^6 (v_p)_{\text{prům}}$ (min^{-1})	Reference
PdFPhA	1,4	nestanoveno	1,7	tato práce
P2FPhA	1,3	0,91	nestanoveno	[32]
P4FphA	4,8	4,6	nestanoveno	[32]
PPhA	2,5	2,8	nestanoveno	[23]
P4IPhA	2,6	2,6	nestanoveno	[31]

5.2.3. Vliv koncentrace PdFPhA na průběh stárnutí v THF roztoku

U vybraných vzorků dovolují získané výsledky porovnat průběh stárnutí PdFPhA při dvou různých koncentracích v THF roztoku, $c = 1 \text{ mg/ml}$ a 35 mg/ml . Na obr. 39 a 40 je ukázán soubor SEC chromatogramů ($\lambda = 254 \text{ nm}$) vzorku č. 2 (Tab. 1) získaných pro $c = 1 \text{ mg/ml}$ (Obr. 39) a $c = 35 \text{ mg/ml}$ (Obr. 40) pro zhruba stejné časy stárnutí.



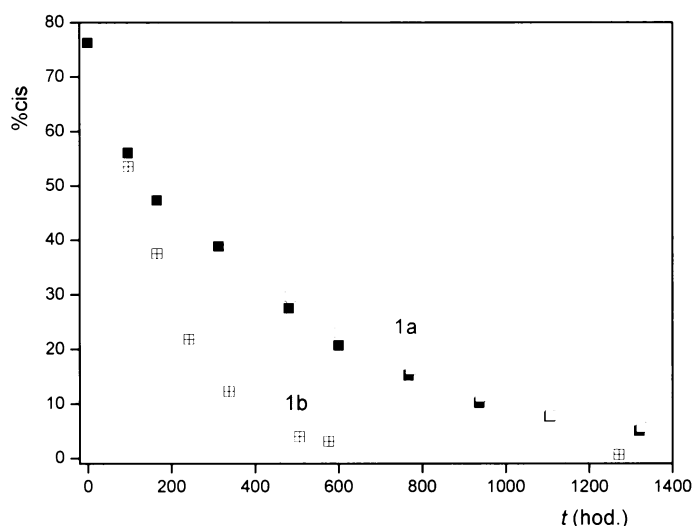
Obr. 39: Reprezentativní SEC chromatogramy ($\lambda = 254 \text{ nm}$) získané při studiu stárnutí PdFPhA (Tab. 1, vzorek č. 2) v THF roztoku vystaveném atmosférickým podmínkám za laboratorní teploty, koncentrace 1 mg/ml . S značí systémový pík.



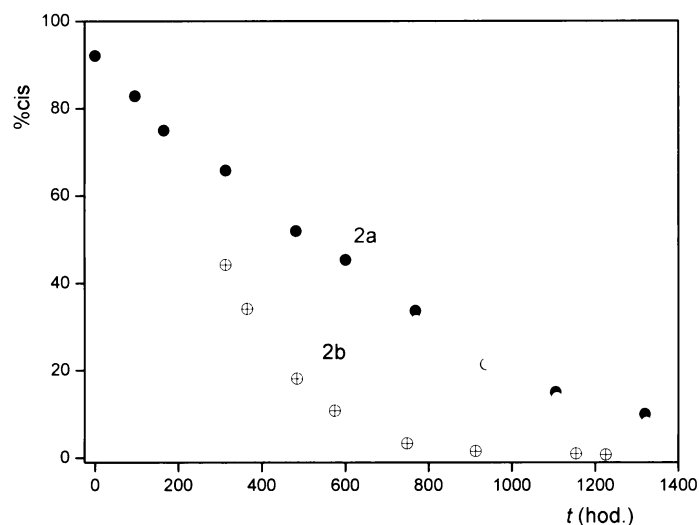
Obr. 40: Reprezentativní SEC chromatogramy ($\lambda = 254 \text{ nm}$) získané při studiu stárnutí PdFPhA (Tab. 1, vzorek č. 2) v THF roztoku vystaveném atmosférickým podmínkám za laboratorní teploty, koncentrace 35 mg/ml . S značí systémový pík.

Ze SEC/DAD chromatogramů vykazujících vyvinutou bimodální distribuci byl pro vzorky č. 1 a 2 s koncentrací 1 mg/ml určen obsah cis dvojných vazeb (viz. Kap. 5.2.1., koncentrace 1 mg/ml nedovolovala spolehlivé určení % cis metodou ^1H NMR). Určené hodnoty jsou v závislosti na čase stárnutí vyneseny na Obr. 41 a 42 spolu s hodnotami určenými pro $c = 35$ mg/ml metodami ^1H NMR a SEC/DAD. Ukazuje se, že s klesající koncentrací polymeru v roztoku narůstá rychlost cis-trans izomerizace, přičemž rozdíl je patrný především v pokročilejších fázích stárnutí.

SEC/DAD analýzy provedené v průběhu stárnutí při různých koncentracích PdFPhA v roztoku neprokázaly žádný měřitelný vliv koncentrace polymeru na charakter UV/vis spekter snímaných v průběhu stárnutí podél distribuce molekulových hmotností. Charakter UV/vis spekter a změn těchto spekter určených pro koncentraci 1 mg/ml byl stejný jako v případě spekter pro $c = 35$ mg/ml (diskutováno v Kap. 5.2.1.), nicméně rychlost změn byla vyšší v případě $c = 1$ mg/ml než v případě $c = 35$ mg/ml.



Obr. 41: Obsah cis dvojných vazeb v hlavním řetězci pro PdFPhA (Tab. 1, vzorek č. 1) v závislosti na době stárnutí v THF roztoku vystaveném atmosférickým podmínkám za laboratorní teploty. Koncentrace 35 mg/ml (1a, červené symboly) a 1 mg/ml (1b, černé symboly). Plné červené symboly značí hodnoty určené pomocí ^1H NMR, prázdné červené symboly značí hodnoty určené pomocí SEC/DAD.

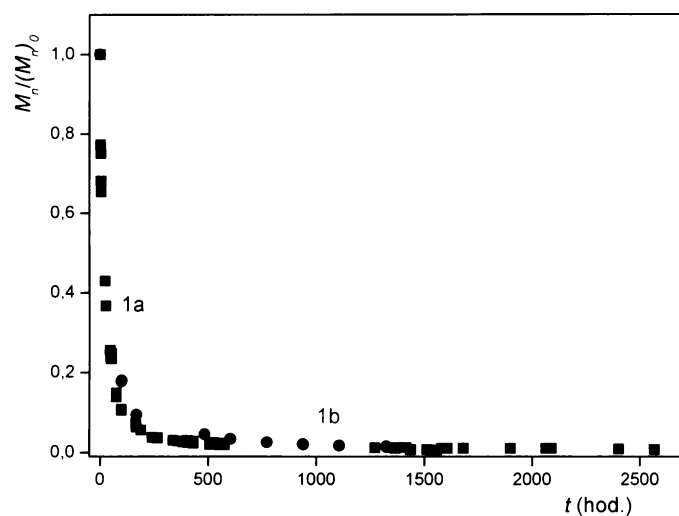


Obr. 42: Obsah cis dvojných vazeb v hlavním řetězci pro PdFPhA (Tab. 1, vzorek č. 2) v závislosti na době stárnutí v THF roztoku vystaveném atmosférickým podmínkám za laboratorní teploty. Koncentrace 35 mg/ml (2a, červené symboly) a 1 mg/ml (2b, černé symboly). Plné červené symboly značí hodnoty určené pomocí ^1H NMR, prázdné červené symboly značí hodnoty určené pomocí SEC/DAD.

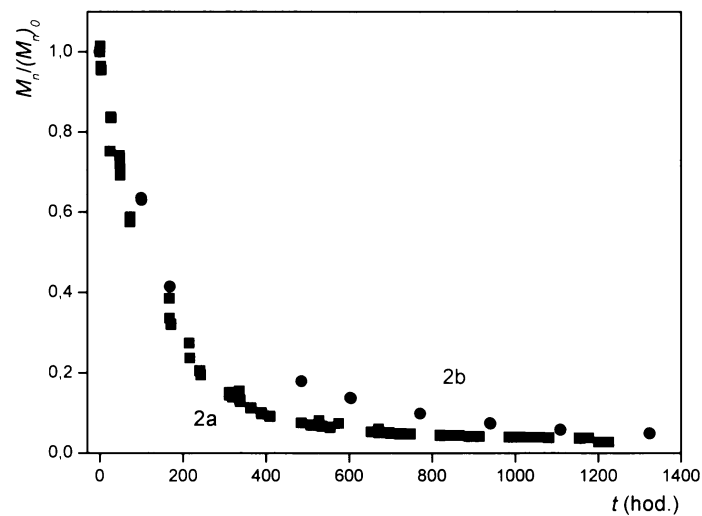
Vliv koncentrace na pokles relativních středů molekulových hmotností určených vždy pro analyzovaný vzorek jako celek ukazují Obr. 43 až 51. Z Obr. 43 - 51 pak byly určeny poločasy poklesů, $t_{0,5}$, tedy doby, za kterou poklesnou příslušné středy molekulových hmotností na jednu polovinu výchozí hodnoty. Tyto hodnoty jsou pro jednotlivé vzorky a jednotlivé koncentrace uvedeny v Tab. 5.

Tab. 5: Hodnoty poločasů, $t_{0,5}$, (doba, za kterou poklesnou příslušné středy molekulových hmotností na jednu polovinu výchozí hodnoty), při stárnutí jednotlivých vzorků PdFPhA v THF roztoku vystaveném atmosférickým podmínkám za laboratorní teploty, koncentrace = 1 mg/ml a 35 mg/ml.

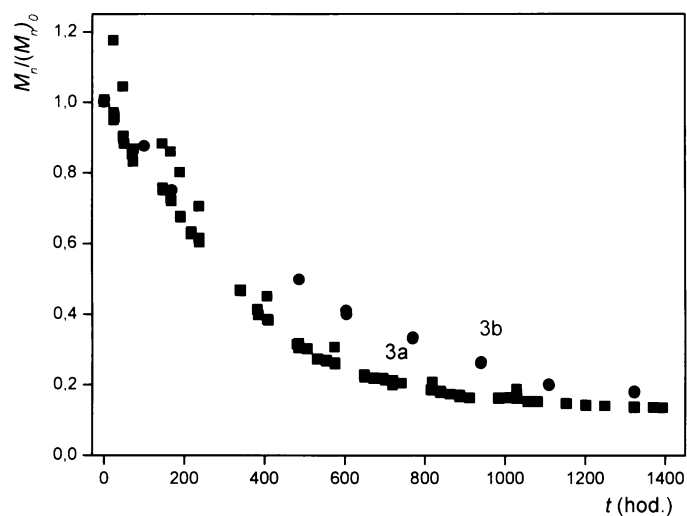
Vzorek č.	$(t_{0,5})_n$ (hod.)		$(t_{0,5})_w$ (hod.)		$(t_{0,5})_z$ (hod.)	
	c = 1mg/ml	c = 35mg/ml	c = 1mg/ml	c = 35mg/ml	c = 1mg/ml	c = 35mg/ml
1	22	nestanoveno	74	100	210	480
2	100	140	310	660	350	770
3	340	490	510	940	720	>1300



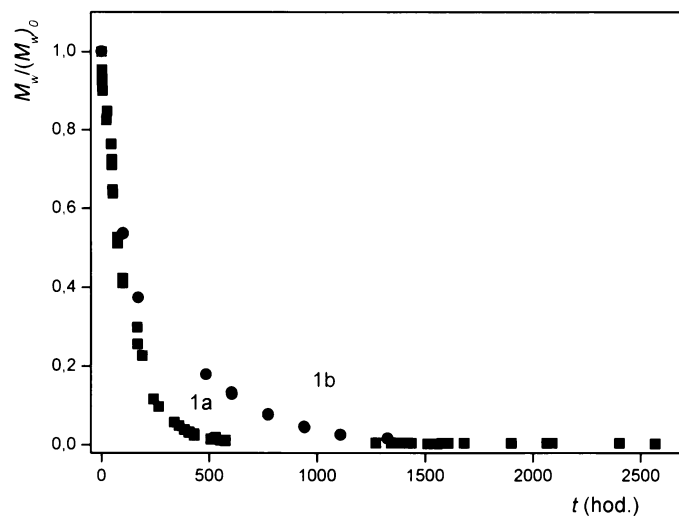
Obr. 43: Závislost hodnot $M_n/(M_n)_0$ pro PdFPhA (Tab. 1, vzorek č. 1) na době stárnutí v THF roztoku vystaveném atmosférickým podmínkám za laboratorní teploty, koncentrace 1 mg/ml (1a) a 35 mg/ml (1b).



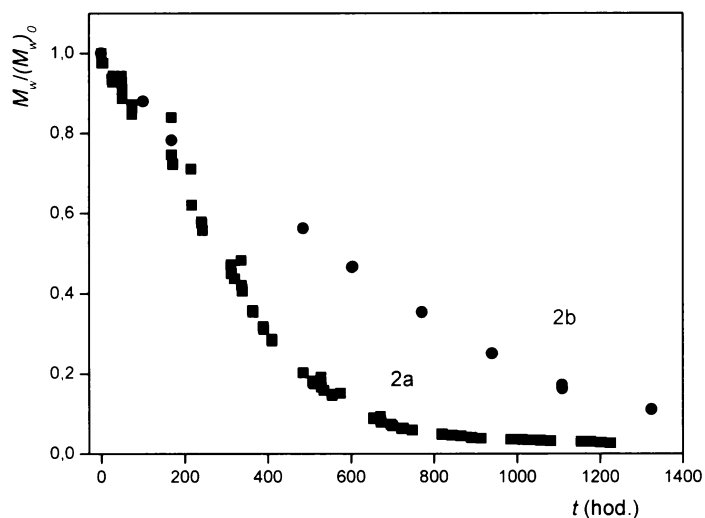
Obr. 44: Závislost hodnot $M_n/(M_n)_0$ pro PdFPhA (Tab. 1, vzorek č. 2) na době stárnutí v THF roztoku vystaveném atmosférickým podmínkám za laboratorní teploty, koncentrace 1 mg/ml (2a) a 35 mg/ml (2b).



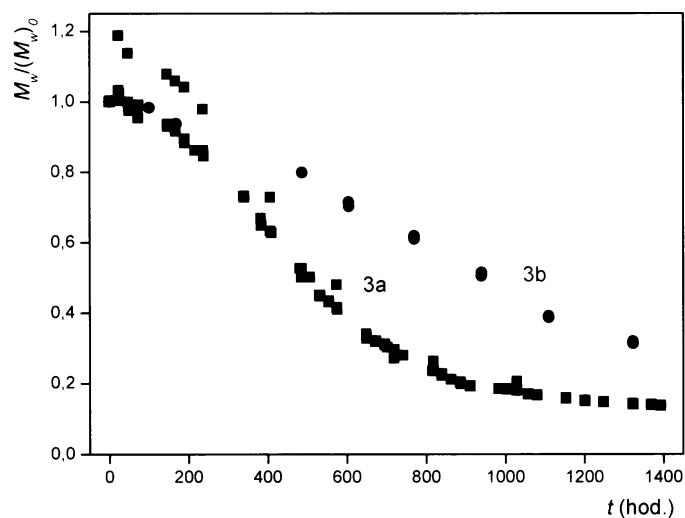
Obr. 45: Závislost hodnot $M_n/(M_n)_0$ pro PdFPhA (Tab. 1, vzorek č. 3) na době stárnutí v THF roztoku vystaveném atmosférickým podmínkám za laboratorní teploty, koncentrace 1 mg/ml (3a) a 35 mg/ml (3b).



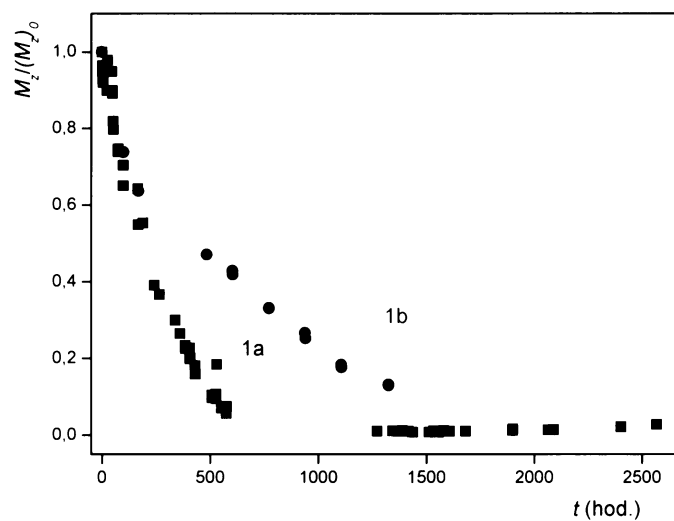
Obr. 46: Závislost hodnot $M_w/(M_w)_0$ pro PdFPhA (Tab. 1, vzorek č. 1) na době stárnutí v THF roztoku vystaveném atmosférickým podmínkám za laboratorní teploty, koncentrace 1 mg/ml (1a) a 35 mg/ml (1b).



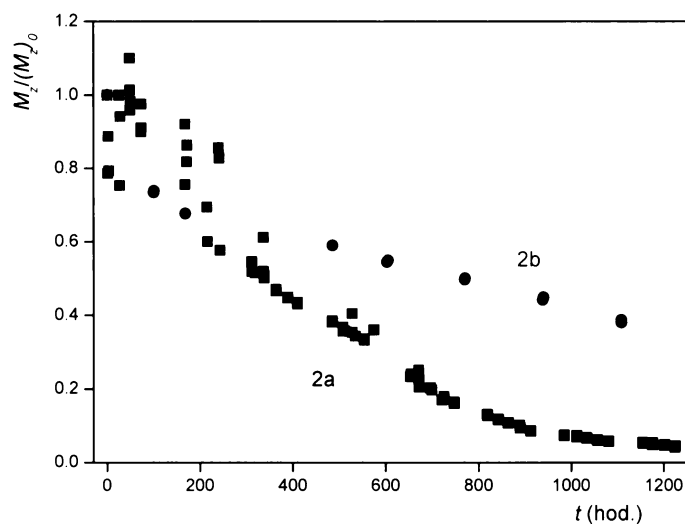
Obr. 47: Závislost hodnot $M_w/(M_w)_0$ pro PdFPhA (Tab. 1, vzorek č. 2) na době stárnutí v THF roztoku vystaveném atmosférickým podmínkám za laboratorní teploty, koncentrace 1 mg/ml (2a) a 35 mg/ml (2b).



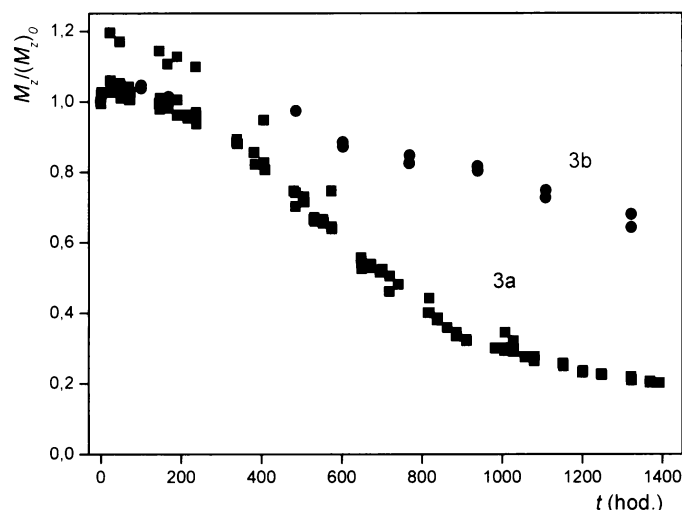
Obr. 48: Závislost hodnot $M_w/(M_w)_0$ pro PdFPhA (Tab. 1, vzorek č. 3) na době stárnutí v THF roztoku vystaveném atmosférickým podmínkám za laboratorní teploty, koncentrace 1 mg/ml (3a) a 35 mg/ml (3b).



Obr. 49: Závislost hodnot $M_z/(M_z)_0$ pro PdFPhA (Tab. 1, vzorek č. 1) na době stárnutí v THF roztoku vystaveném atmosférickým podmínkám za laboratorní teploty, koncentrace 1 mg/ml (1a) a 35 mg/ml (1b).



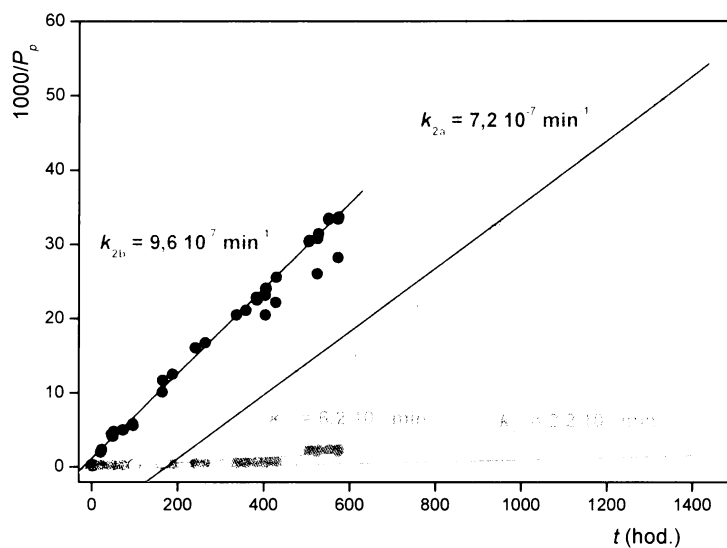
Obr. 50: Závislost hodnot $M_z/(M_z)_0$ pro PdFPhA (Tab. 1, vzorek č. 2) na době stárnutí v THF roztoku vystaveném atmosférickým podmínkám za laboratorní teploty, koncentrace 1 mg/ml (2a) a 35 mg/ml (2b).



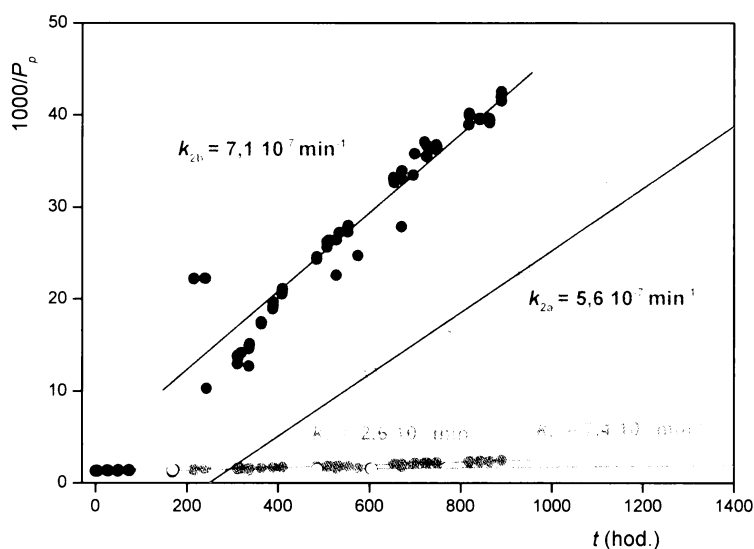
Obr. 51: Závislost hodnot $M_z/(M_z)_0$ pro PdFPhA (Tab. 1, vzorek č. 3) na době stárnutí v THF roztoku vystaveném atmosférickým podmínkám za laboratorní teploty, koncentrace 1 mg/ml (3a) a 35 mg/ml (3b).

Obecně lze konstatovat, že s přechodem od koncentrace 1 mg/ml ke koncentraci 35 mg/ml bylo zaznamenáno snížení rychlosti poklesů středů molekulových hmotností, tj. jistý nárůst molekulárně hmotnostní stability vzorku posuzovaného jako celek (molekulárně hmotnostní charakteristiky byly počítány pro cis frakci i postupně se tvořící trans frakci vzorku dohromady). Míra nárůstu stability: (i) klesá s narůstající počáteční molekulovou hmotností vzorku, (ii) je více zřetelná v pokročilejších fázích stárnutí ($t > 400$ h) a (iii) nejvíce ovlivňuje zetový střed molekulové hmotnosti, nejméně pak střed číselný (rychlost poklesu hodnot $M_n/(M_n)_0$ pro vzorek č. 1, tj. vzorek s nejvyšší počáteční molekulovou hmotností, již prakticky na koncentraci nezávisí, Obr. 43).

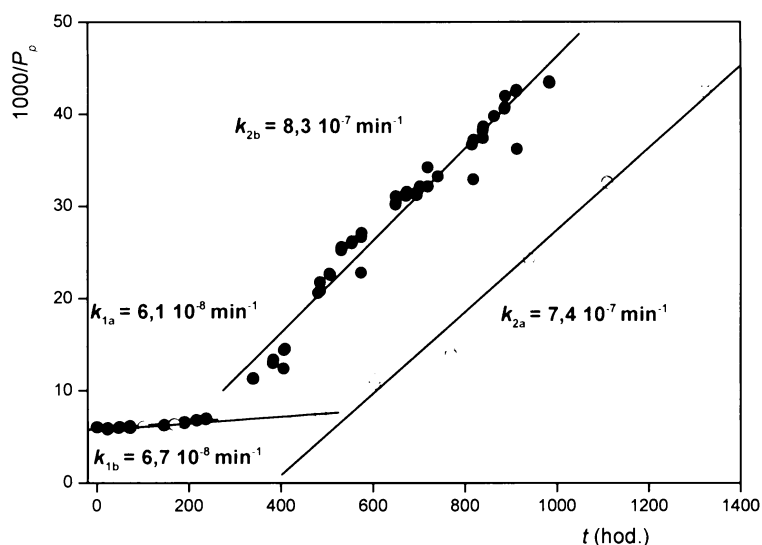
S cílem posoudit vliv koncentrace na změny molekulárně hmotnostních charakteristik izolovaně, jednak pro frakci s převažující cis konfigurací a frakci s převažující trans konfigurací, byly obdobně jako v Kap. 5.2.2.2. analyzovány závislosti $1/P_p$ vs t (Obr. 52 - 54).



Obr. 52: Závislost reciproké hodnoty polymerizačního stupně, který odpovídá maximu SEC píku pro PdFPhA (Tab. 1, vzorek č. 1) na době stárnutí v THF roztoku vystaveném atmosférickým podmínkám za laboratorní teploty, koncentrace 1 mg/ml (1b a 2b) a 35 mg/ml (1a a 2a). 1a, 1b – výšemolekulární pík, 2a, 2b – nížemolekulární pík, červené body – počáteční unimodální distribuce.



Obr. 53: Závislost reciproké hodnoty polymerizačního stupně, který odpovídá maximu SEC píku pro PdFPhA (Tab. 1, vzorek č. 2) na době stárnutí v THF roztoku vystaveném atmosférickým podmínkám za laboratorní teploty, koncentrace 1 mg/ml (1b a 2b) a 35 mg/ml (1a a 2a). 1a, 1b – výšemolekulární pík, 2a, 2b – nížemolekulární pík, červené body – počáteční unimodální distribuce.



Obr. 54: Závislost reciproké hodnoty polymerizačního stupně, který odpovídá maximu SEC píku pro PdFPhA (Tab. 1, vzorek č. 3) na době stárnutí v THF roztoku vystaveném atmosférickým podmínkám za laboratorní teploty, koncentrace 1 mg/ml (1b a 2b) a 35 mg/ml (1a a 2a). Po celou dobu stárnutí unimodální distribuce.

Na těchto obrázcích plné symboly odpovídají hodnotám určeným pro $c = 1$ mg/ml, prázdné symboly pak hodnotám pro $c = 35$ mg/ml. Další značení je pak shodné s Kap. 5.2.2.2., tzn. červeně jsou označeny hodnoty získané z chromatogramů obsahujících jediné maximum (vzorky č. 1 a 2, počáteční fáze stárnutí a vzorek č. 3 celý průběh stárnutí), zeleně pak hodnoty pro výšemolekulární pík a modře pro nižšemolekulární pík z chromatogramů s bimodální distribucí molekulových hmotností.

Ukazuje se, že pro obě koncentrace lze závislosti pro jednotlivá maxima chromatogramů s bimodální distribucí dobře reprezentovat přímkami s rozdílnými směrnici (Obr. 52 a 53). V případě vzorku č. 3 s přetrvávající unimodální distribucí pak lze, pro obě studované koncentrace, rozdílnými přímkami reprezentovat počáteční fázi degradace a pokročilou fázi degradace ($t > 250$ hod., $c = 1$ mg/ml a $t > 450$ hod., $c = 35$ mg/ml) (Obr. 54).

Pro všechny proložené přímkami byly odečteny směrnice k_1 (pro výšemolekulární frakci s převažující cis konfigurací) a k_2 (pro izomerizací vzniklou nižšemolekulární frakci). Na základě těchto směrnice pak byly určeny hodnoty rychlostních konstant $(v_p)_1$

a $(v_p)_2$, které jsou uvedeny v Tab. 6 spolu s hodnotami $(v_n)_1$ a $(v_n)_2$ určenými ze závislosti $1/P_n$ vs t .

Tab 6: Hodnoty rychlostních konstant degradace určené pro PdFPhA při stárnutí v THF za atmosférických podmínek a laboratorní teploty, $(v_n)_1$ je rychlostní konstanta degradace cis formy, $(v_n)_2$, je rychlostní konstanta formy s převažující trans konfigurací, konstanty byly určeny na základě číselných středů polymerizačních stupňů, $(v_p)_1$ je rychlostní konstanta degradace cis formy a $(v_p)_2$ je rychlostní konstanta degradace formy s převažující trans konfigurací, které byly určeny na základě hodnot polymerizačních stupňů odpovídajících maximum píků, při koncentraci 1 mg/ml a 35 mg/ml.

Vz. č.	$(v_n)_1$ min ⁻¹		$(v_p)_1$ min ⁻¹		$(v_n)_2$ min ⁻¹		$(v_p)_2$ min ⁻¹	
	c = 1mg/ml	c = 35mg/ml	c = 1mg/ml	c = 35mg/ml	c = 1mg/ml	c = 35mg/ml	c = 1mg/ml	c = 35mg/ml
1	$1,3 \cdot 10^{-6}$	nestanoveno	$1,2 \cdot 10^{-7}$	$4,4 \cdot 10^{-8}$	$1,6 \cdot 10^{-6}$	$9,2 \cdot 10^{-7}$	$1,9 \cdot 10^{-6}$	$1,4 \cdot 10^{-6}$
2	$4,0 \cdot 10^{-7}$	nestanoveno	$5,2 \cdot 10^{-8}$	$1,5 \cdot 10^{-8}$	$1,4 \cdot 10^{-6}$	$6,9 \cdot 10^{-7}$	$1,4 \cdot 10^{-6}$	$1,1 \cdot 10^{-6}$
3	$4,3 \cdot 10^{-7}$	nestanoveno	$1,3 \cdot 10^{-7}$	$1,2 \cdot 10^{-7}$	$1,2 \cdot 10^{-6}$	$6,3 \cdot 10^{-7}$	$1,7 \cdot 10^{-6}$	$1,5 \cdot 10^{-6}$
Průměr					$1,4 \cdot 10^{-6}$	$7,5 \cdot 10^{-7}$	$1,7 \cdot 10^{-6}$	$1,3 \cdot 10^{-6}$

Z kvalitativního rozboru na Obr. 52 - 54 je zřejmý obdobný charakter závislostí pro obě studované koncentrace. V porovnání s přímkovými závislostmi pro trans formu s $c = 1$ mg/ml jsou stejné závislosti pro $c = 35$ mg/ml výrazně posunuty po ose t k vyšším časům stárnutí (při obdobných hodnotách směrnice). S ohledem na způsob konstrukce závislostí na Obr. 52 - 54 je možno říci, že s narůstající koncentrací narůstá doba stárnutí potřebná k tomu, aby se vytvořila bimodální distribuce molekulových hmotností se zřetelným maximem nízemolekulární trans frakce. Z pohledu chování vzorku lze konstatovat, že s rostoucí koncentrací klesá rychlost cis-trans izomerizace vzorku, což je závěr shodný se závěrem vyplývajícím z Obr. 41 a 42. Z porovnání hodnot rychlostních konstant degradace trans formy PdFPhA (Tab. 6) je zřejmý: (i) velmi mírný pokles hodnot $(v_p)_2$ při přechodu od koncentrace 1 mg/ml ke koncentraci 35 mg/ml (z průměrné hodnoty $1,7 \cdot 10^{-6}$ na průměrnou hodnotu $1,3 \cdot 10^{-6}$) a (ii) výraznější pokles hodnot $(v_n)_2$ při stejném koncentračním přechodu (z průměrné hodnoty $1,4 \cdot 10^{-6}$ na průměrnou hodnotu $7,5 \cdot 10^{-7}$). Hodnoty degradačních konstant procesu pomalejšího, tj. degradace cis formy PdFPhA, $(v_p)_1$ vykazují v rámci obou studovaných koncentrací

výrazně vyšší rozptyl, který neumožňuje jednoznačně diskutovat vliv koncentrace na rychlost degradace cis formy PdFPhA. Na základě výše uvedených výsledků a diskuze je možno formulovat tyto závěry:

- **Se vzrůstem koncentrace z hodnoty 1 mg/ml na 35 mg/ml vzrostla celková konfigurační a molekulárně hmotnostní stabilita všech vzorků PdFPhA v roztoku THF vystaveném atmosférickým podmínkám.**
- **S ohledem na nevýraznou závislost rychlostních konstant degradace trans formy PdFPhA na koncentraci polymeru je možno usuzovat, že nárůst celkové molekulárně hmotnostní stability vzorku s nárůstem jeho koncentrace je dán především zpomalením tvorby rychle degradující trans formy cestou izomerizace původní formy cis.**
- **Pozorovaný pokles rychlosti cis-trans izomerizace při nárůstu koncentrace polymeru a tedy i viskozity systému je možno vysvětlit poklesem intenzity mikrobrownovských pohybů segmentů polymerních řetězců, díky kterým je izomerizační proces iniciován.**

6. ZÁVĚR

- S použitím homogenních katalyzátorů [Rh(NBD)acac], [Rh(COD)acac] a [Rh(ethylen)₂acac]/COT a heterogenního katalyzátoru [Rh(COT)Cl]₂/PBI byla připravena série rozpustných vzorků poly[(2,4-difluorfenyl)acetylen]ů (PdFPhA) s vysokou mikrostrukturní uniformitou a s vysokým obsahem cis monomerních jednotek s molekulovými hmotnostmi v intervalu $M_w = 2,2 \cdot 10^4 - 9,7 \cdot 10^5$.
- Pomocí metod ¹H NMR a SEC/DAD byly dlouhodobě sledovány změny konfiguračních a molekulárně hmotnostních charakteristik vzorků PdFPhA v průběhu jejich stárnutí v THF roztoku vystaveném atmosférickým podmínkám za laboratorní teploty.
- Pro všechny vzorky PdFPhA byl v průběhu stárnutí prokázán postupný pokles obsahu cis monomerních jednotek v důsledku cis–trans izomerizace hlavního řetězce. Nově aplikovaná metoda SEC/DAD, která umožňovala snímat UV/vis spektra podél distribucí molekulových hmotností, se v daném případě ukázala jako velmi účinná pro sledování a kvantifikaci procesu cis–trans izomerizace.
- Bylo prokázáno, že rychlost cis-trans izomerizace klesá: (i) s klesající molekulovou hmotností PdFPhA a (ii) s narůstající koncentrací PdFPhA v roztoku. V obou případech pokles rychlosti izomerizace zřejmě odráží pokles intenzity mikrobrownovských pohybů segmentů polymerních řetězců, díky kterým je izomerizační proces iniciován. V prvním případě je pokles intenzity mikrobrownovského pohybu segmentů dán klesající délkou vlastních polymerních řetězců. V druhém případě pak pokles mikrobrownovského pohybu vyplývá z narůstající viskozity systému.
- Bylo prokázáno, že proces cis-trans izomerizace neprobíhá jako náhodný proces, který by měnil konfiguraci jednotlivých náhodně vybraných vazeb

v náhodně vybraných makromolekulách. Výsledky naopak naznačují, že v průběhu izomerizace se mění konfigurační struktura všech nebo většiny vazeb v rámci jedné makromolekuly, přičemž pravděpodobnost izomerizace dané makromolekuly ve vzorku klesá s klesající molekulovou hmotností makromolekuly. Výsledkem tohoto procesu je postupná přeměna původního mikrostrukturně uniformního polymeru na polymer, ve kterém je vedle původních strukturně neporušených makromolekul s cis konfigurací přítomna frakce izomerizací generovaných makromolekul s převažující konfigurací trans.

- Metodou SEC/DAD byla jednoznačně potvrzena oxidativní degradace všech vzorků PdFPhA v průběhu stárnutí. Degradace byla sledována zejména na základě poklesů středů molekulových hmotností s časem stárnutí. Ukázalo se, že v rámci daného vzorku klesá rychlost poklesu těchto středů v řadě: $M_n > M_w > M_z$. Jsou-li vzorky PdFPhA posuzovány jako celek (cis a trans frakce společně), je možno konstatovat, že molekulárně hmotnostní stabilita PdFPhA v roztoku THF roste: (i) s klesající molekulovou hmotností PdFPhA a (ii) s narůstající koncentrací PdFPhA v roztoku.

- Ukázalo se, že degradační chování vzorků PdFPhA posuzovaných jako celek (cis a trans frakce společně) neodpovídá chování náhodně degradujícího polymeru. Modelem náhodné degradace lze naopak velmi dobře popsat změny molekulárně hmotnostních charakteristik izomerizací vzniklé frakce PdFPhA s převažující trans konfigurací dvojných vazeb. Pro tuto degradaci byly určeny rychlostní konstanty $v_n = 1,3 \cdot 10^{-6} \text{ min}^{-1}$ a $v_p = 1,7 \cdot 10^{-6} \text{ min}^{-1}$. Tyto hodnoty jsou blízké hodnotám rychlostních konstant degradace dříve studovaných metatheticky připravených substituovaných polyfenylacetylenů s vysokým zastoupením trans dvojných vazeb v nativním vzorku. Degradace původní cis formy PdFPhA probíhá s jistou odchylkou od náhodného charakteru, přičemž rychlost této degradace je zhruba pětkrát až desetkrát nižší než rychlost degradace izomerizací vzniklé trans formy PdFPhA.

- **Ukazuje se tedy, že na molekulárně hmotnostní stabilitu cis PdFPhA jako celku má zásadní vliv rychlost cis-trans izomerizace. Izomerizací vzniklé makromolekuly s převažující trans konfigurací totiž degradují výrazně rychleji než původně přítomné makromolekuly s konfigurací cis. Potlačení cis-trans izomerizace např. zvýšením viskozity systému a/nebo snížením teploty tedy může výrazněji zvýšit molekulárně hmotnostní stabilitu polymeru. V této souvislosti nelze vyloučit, že pozorovaná vysoká rychlost degradace trans PdFPhA může částečně odrážet skutečnost, že trans PdFPhA vzniká v roztoku izomerizací původní cis formy, v důsledku čehož mohou jeho řetězce obsahovat vyšší koncentraci nepárových elektronů. Tuto otázku by pomohlo vyřešit proměření degradace metatheticky připraveného trans PdFPhA, ve kterém je vysoký obsah trans dvojných vazeb dán způsobem přípravy.**

7. PODĚKOVÁNÍ

Děkuji vedoucímu své diplomové práce RNDr. Janu Sedláčkovi, Dr. za odborné a pečlivé vedení mé diplomové práce, za cenné rady, za pomoc při experimentální činnosti, za trvalý zájem, za trpělivost a ochotu.

Děkuji RNDr. Jiřímu Zedníkovi, PhD. za měření a za pomoc při interpretaci NMR spekter.

Děkuji všem členům KFMCH PřF UK, se kterými jsem se setkala, za vytvoření velmi příjemných pracovních podmínek, za jejich pomoc a ochotu.

8. SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY

- [1] Masuda T.: *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.* **2007**, *45*, 165
- [2] Masuda T., Sanda F.: In Handbook of Metathesis, Grubbs R. H. Ed. Wiley WCH, Weinheim **2003**, *3*, 375.
- [3] Sedláček J., Vohlídal J.: *Collect. Czech. Chem. Commun.* **2003**, *68*, 1745.
- [4] Mayershofer M. G., Nuyken O.: *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.* **2005**, *43*, 5723.
- [5] Katz T. J., Hacker S. M., Kendrick R. D., Yannoni C.S.: *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 2182.
- [6] Kishimoto Y., Eckerle P., Miyatake T., Ikariya T., Noyori R.: *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *119*, 12131.
- [7] Masuda T., Sasaki N., Higashimura T.: *Macromolecules* **1975**, *8*, 717.
- [8] Escudero A., Vilar R., Salcedo R., Ogawa T.: *Eur. Polym. J.* **1995**, *31*, 1135.
- [9] Kishimoto Y., Eckerle P., Miyatake T., Ikariya T., Noyori R.: *J. Am. Chem. Soc.*, **1994**, *116*, 12131.
- [10] Balcar H., Sedláček J., Vohlídal J., Zedník J., Blechta V.: *Macromol. Chem. Phys.* **1999**, *200*, 2597.
- [11] Vohlídal J., Sedláček J., Patev N., Lavastre O., Dixneuf P. H., Cabioch S., Balcar H., Pflieger J., Blechta V.: *Macromolecules* **1999**, *32*, 6439.
- [12] Vohlídal J., Sedláček J., Patev N., Pacovská M., Lavastre O., Cabioch S., Dixneuf P.H., Blechta V., Matějka P., Balcar H.: *Collect. Czech. Chem. Commun.* **1998**, *63*, 1815.
- [13] Balcar H., Čejka J., Sedláček J., Svoboda J., Bastl Z., Pacovská M., Vohlídal J.: *Kluwer Academic Publishers*, **2003**, 155.
- [14] Sedláček J., Pacovská M., Rédrová D., Balcar H., Biffis A., Corain B., Vohlídal J.: *Chem. Eur. J.* **2002**, *8*, 366.
- [15] Kishimoto Y., Eckerle P., Miyatake T., Kainosho M., Ono A., Ikariya T., Noyori R.: *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 12035.
- [16] Doležal Z., Kubinec R., Sedláček J., Pacáková V., Vohlídal J.: *J. Separ. Sci.* **2007**, *30*, (in press).

- [17] Sedláček J., Pacovská M., Vohlídal J., Grubišic-Gallot Z., Žigon M.: *Macromol. Chem. Phys.* **1995**, *196*, 1705.
- [18] Tabata M., Sone T., Sadahiro Y., Yokota K.: *Macromol. Chem. Phys.* **1998**, *199*, 1161.
- [19] Matsunami S., Watanabe T., Kamimura H., Kakuchi T., Ishii F., Tsuda K.: *Polymer*, **1996**, *37*, 4853.
- [20] D'Amato R., Sone T., Tabata M., Sadahiro Y., Russo M.V., Furlani A.: *Macromolecules*, **1998**, *31*, 8660.
- [21] Tabata M., Sone T., Sadahiro Y.: *Macromol. Chem. Phys.* **1999**, *200*, 265.
- [22] Chien J.C.W.: *Polyacetylenes – Chemistry, Physics, and Material Science*. Acad. Press. New York, **1984**, (Chap. 7.5).
- [23] Vohlídal J., Rédrová D., Pacovská M., Sedláček J.: *Collect. Czech. Chem. Commun.* **1993**, *58*, 2651.
- [24] Vohlídal J.: *Macromol. Rapid Commun.* **1994**, *15*, 765.
- [25] Vohlídal J., Sedláček J.: *ACS Symposium Series* (T. Provder Ed.) ACS Washington DC **1999**, p. 263.
- [26] Sedláček J., Pacovská M., Etrych T., Dlouhý M., Patev N., Cabioch S., Lavastre O., Balcar H., Žigon M., Vohlídal J.: *Polym. Mater. Sci. Eng.* **1997**, *77*, 52.
- [27] Karim S. M., Nomura R., Masuda T.: *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.* **2001**, *39*, 3130.
- [28] Percec V., Rudick J.G., Nombel P., Buchowicz W.: *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.* **2002**, *40*, 3212.
- [29] Percec V., Rudick J.G.: *Macromolecules* **2005**, *38*, 7241.
- [30] Dvořáková G.: Diplomová práce, Univerzita Karlova v Praze, Přírodovědecká fakulta **2005**.
- [31] Vohlídal J., Sedláček J., Pacovská M., Lavastre O., Dixneuf P.H., Balcar H., Pflieger J.: *Polymer* **1997**, *38*, 3359.

[32] Bondarev M.: Diplomová práce, Univerzita Karlova v Praze, Přírodovědecká fakulta **2001**.