

UNIVERZITA KARLOVA V PRAZE

Přírodovědecká fakulta

Katedra fyzikální a makromolekulární chemie

---

POLYMERIZACE 1,3 – DIETHYNYLBENZENU

KATALYZOVANÁ KOMPLEXY RHODIA

Bakalářská práce

studijního programu Klinická a toxikologická

analýza

Praha 2008

Eva SLOVÁKOVÁ

Tato bakalářská práce vznikla v souvislosti s řešením výzkumného záměru MSM0021620857.

## PROHLÁŠENÍ

Prohlašuji, že jsem tuto bakalářskou 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.....

.....

Podpis

## PODĚKOVÁNÍ

Chtěla bych poděkovat svému školiteli **RNDr. Janu Sedláčkovi, Dr.**, za odborné vedení bakalářské práce, neustálý zájem, za pomoc při experimentální části práce a jejím vyhodnocování, za ochotu a trpělivost a za velmi cenné rady, které mi pomohly při vypracování mé bakalářské práce.

Děkuji také RNDr. Jiřímu Zedníkovi, PhD za změření NMR spekter. Dále děkuji všem členům KFMCH PřF UK, kteří mi ochotně pomohli s experimentální částí mé bakalářské práce a všem děkuji, za jejich poskytnuté rady a za vytvoření příjemného pracovního prostředí.

**Předmětová slova:** Makromolekulární chemie, SEC – Size Exclusion Chromatography,  $^1\text{H}$  NMR spektroskopie, IR a Ramanova spektroskopie, koordinační polymerizace.

**Klíčová slova:** Rh katalyzátory, polymerizace, 1,3-diethynylbenzen, bifunkční monomery, větvení polymerů, síťování polymerů, gyrační poloměr, závislost  $R_g$  na  $M$ .

## OBSAH

<b>Seznam použitých zkratk</b> .....	<b>8</b>
<b>1. Úvod</b> .....	<b>9</b>
<b>2. Literární přehled</b> .....	<b>10</b>
2.1. Syntéza substituovaných polyacetylenů koordinačními polymerizacemi monofunkčních monomerů .....	10
2.1.1. Mechanismus metathesních polymerizací substituovaných acetylenů.....	11
2.1.2. Mechanismus inzertních polymerizací substituovaných acetylenů.....	11
2.1.2.1. Homogenní inzertní katalyzátory typu komplexu Rh.....	12
2.2. Polymerizace bifunkčních substituovaných acetylenů .....	13
2.2.1. Polycyklotrimerizace .....	13
2.2.2. Polymerizace .....	15
<b>3. Cíl práce</b> .....	<b>16</b>
<b>4. Experimentální část</b> .....	<b>17</b>
4.1. Použité chemikálie.....	17
4.2. Polymerizace na vybraných katalyzátorech .....	18
4.3. Metody.....	18
4.3.1. Size exclusion chromatography – SEC .....	18
4.3.1.1. Princip.....	18
4.3.1.2. Zpracování výstupů analýz.....	19
4.3.1.3. Experimentální uspořádání SEC/PS .....	20

4.3.1.4.	Experimentální uspořádání SEC/DAD/PS .....	20
4.3.1.5.	Experimentální uspořádání SEC/MALS .....	21
4.3.2.	Nukleární magnetická rezonance – NMR .....	21
4.3.3.	Infračervená a Ramanova spektroskopie .....	22
<b>5.</b>	<b>Výsledky a diskuze .....</b>	<b>23</b>
5.1.	Polymerizace 1,3-DEB katalyzovaná komplexy [Rh(diene)acac] .....	23
5.1.1.	Polymerizace 1,3-DEB katalyzovaná komplexy [Rh(diene)acac] v prostředí THF .....	23
5.1.2.	Polymerizace 1,3-DEB katalyzovaná [Rh(COD)acac] – vliv rozpouštědla a koncentrace .....	25
5.2.	Polymerizace 1,3-DEB katalyzovaná komplexy [Rh(COD)X] <sub>2</sub> .....	29
5.3.	Charakterizace poly(1,3-DEB) .....	30
5.3.1.	Molekulárně hmotnostní stabilita v roztoku .....	31
5.3.2.	Závislost $R_g$ na $M$ .....	32
5.3.3.	Infračervená a Ramanova spektra .....	33
5.3.4.	Monitorování reakce pomocí <sup>1</sup> H NMR .....	36
5.3.5.	UV/VIS spektra .....	38
<b>6.</b>	<b>Závěr .....</b>	<b>39</b>
<b>7.</b>	<b>Seznam použité literatury .....</b>	<b>40</b>

## SEZNAM POUŽITÝCH ZKRATEK

$M_n$	Číselný střed relativní molekulové hmotnosti
$M_w$	Hmotnostní střed relativní molekulové hmotnosti
$M_z$	Zetový střed relativní molekulové hmotnosti
$R_g$	Gyrační poloměr makromolekul [nm]
SEC	Size Exclusion Chromatography
MALS	Multi – Angle Light Scattering
NMR	Nukleární magnetická rezonance
THF	Tetrahydrofuran
1,3-DEB	1,3-Diethynylbenzen
poly(1,3-DEB)	Polymer vzniklý polymerizací 1,3-diethynylbenzenu
$Y(P)$	Výtěžek polymerů (%)
[KAT]	Koncentrace katalyzátoru
[1,3-DEB]	Koncentrace monomeru
[Rh]	Koncentrace rhodia
$t_r$	Retenční čas
$t$	Reakční doba
PPhA	Polyfenylacetylen
PS	Polystyren



## 1. ÚVOD

Polymery připravované polymerizací acetylenických monomerů [1] patří mezi  $\pi$  – konjugované polymery, které jsou s ohledem na své vlastnosti intenzivně studovány, jako materiály s řadou potenciálních aplikačních výstupů zejména v oblasti mikroelektroniky, optoelektroniky a molekulární elektroniky, ale též např. v oblasti membránových separací a adsorpce [2 - 5]. Počátek systematického výzkumu acetylenických polymerů je datován do sedmdesátých let minulého století, přičemž impulsem pro tento výzkum byl bezesporu objev H. Shirakawy a spolupracovníků, kteří cestou koordinační polymerizace acetyleny připravili nesubstituovaný vysokomolekulární polyacetylen (polyvinylen) a prokázali jeho elektrickou vodivost v dopovaném stavu [6]. Za tento objev a za celkový přínos k rozvoji polyacetylenické chemie obdržel H. Shirakawa spolu s A. J. MacDiarmidem a A. G. Heegerem v roce 2000 Nobelovu cenu za chemii.

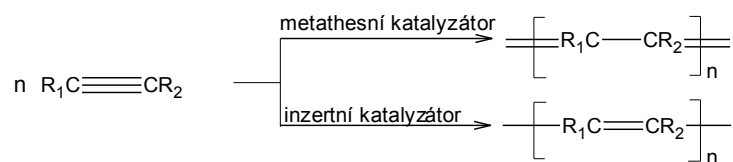
Výchozími látkami pro přípravu polymerů typu substituovaných polyacetylenů jsou acetylenické monomery, které jsou polymerizovány řetězovými koordinačními polymerizacemi. Tímto způsobem bylo připraveno několik set lineárních polyacetylenových polymerů různého složení. V posledních několika letech jsou testovány též možnosti polymerizační transformace bifunkčních acetylenických monomerů a to cestou polycyklotrimerizace a klasické polymerizace. S ohledem na bifunkčnost monomerů je nutné předpokládat větvení, popř. síťování vznikajícího produktu a tedy i případnou ztrátu jeho rozpustnosti. Nerozpustnost však může být pro některé aplikace výhodná, zejména v případě použití produktu pro separační a sorpční aplikace.

Výzkumná skupina speciálních polymerů na katedře fyzikální a makromolekulární chemie PřF UK se ve spolupráci s pracovišti AV ČR dlouhodobě zabývá přípravou, charakterizací a studiem vlastností speciálních polymerů, přičemž největší pozornost je věnována právě polymerům typu substituovaných polyacetylenů. **Předpokládaná práce spadá do oblasti tohoto výzkumu a představuje studii věnovanou řízené polymerizační transformaci bifunkčního acetylenického monomeru s využitím katalýzy komplexu Rh. Práce se konkrétně zabývá transformací 1,3-diethynylbenzenu cestou řetězové polymerizace.**

## 2. LITERÁRNÍ PŘEHLED

### 2.1. Syntéza substituovaných polyacetylenů koordinačními polymerizacemi monofunkčních monomerů.

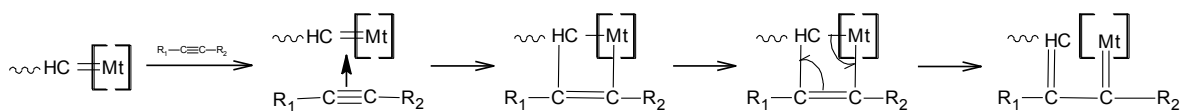
Polymerizace je proces, při kterém se nízkomolekulární látky (monomery), přeměňují na vysokomolekulární produkt (polymery), katalyzovaný sloučeninami a komplexy přechodných kovů. Vlastní polymerizace může probíhat jako řetězová reakce. V případě řetězové polymerizace dělíme tyto reakce podle charakteru aktivního centra na polymerizace: (i) iontové, (ii) radikálové, (iii) koordinační. V případě koordinačních polymerizací je aktivním centrem částice, k níž je jako jeden z ligandů centrálního atomu, vázán rostoucí konec makromolekuly. Právě tento typ polymerizací se ukázal jako nejvhodnější pro přípravu substituovaných polyacetylenů [7]. Obecný propagační krok těchto polymerizací sestává z koordinace molekuly monomeru k aktivnímu centru (AC), následované vznikem nestabilního komplexu AC – monomer. V důsledku redistribuce vazebných elektronů v tomto komplexu se pak mění molekula monomeru v monomerní jednotku zabudovanou na konec rostoucího polymerního řetězce. Pro koordinační polymerizace substituovaných acetylenů se používají dva rozdílné typy katalyzátorů: (i) katalyzátory metathesní, tvořené zejména sloučeninami a komplexy kovů 5 a 6 vedlejší skupiny W, Mo, Nb a Ta a (ii) katalyzátory inzertní, tvořené komplexy Ti, Fe a hlavně Rh [7]. Hlavní rozdíl mezi těmito polymerizacemi spočívá především ve způsobu štěpení trojné vazby monomeru v propagačním kroku polymerizace. Metathesní katalyzátory štěpí dvě  $\pi$  vazby monomeru (mezi acetylenickými uhlíky monomerní jednotky zůstává jednoduchá vazba). Inzertní katalyzátory štěpí pouze jednu  $\pi$  vazbu monomeru (mezi acetylenickými uhlíky monomerní jednotky zůstává dvojná vazba). Rozdílné štěpení trojné vazby monomeru je znázorněno na Obr. 1.



**Obr. 1:** Koordinační polymerizace substituovaných acetylenů na metathesních a inzertních katalyzátorech.

### 2.1.1. Mechanismus metathesních polymerizací substituovaných acetylenů

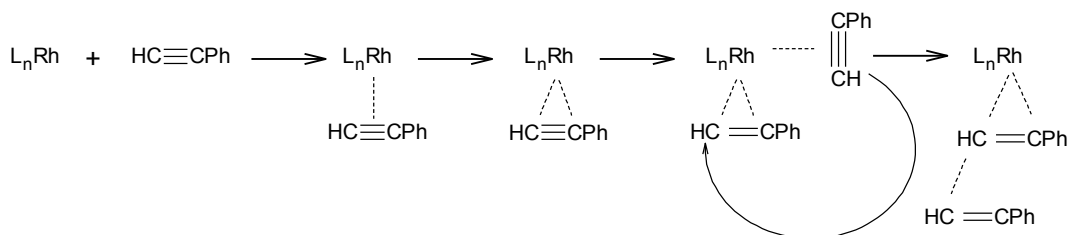
Propagace u metathesních polymerizací probíhá řetězovým metallakarbenovým mechanismem (Obr. 2) [8]. Jako katalytické aktivní centrum zde slouží metallakarbenový komplex přechodného kovu, který interaguje s molekulou monomeru, za vzniku málo stabilního metallacyklobutenového intermediátu. Jeho rozpadem se monomerní jednotka zabudovává do polymerního řetězce a metallakarbenové aktivní centrum se regeneruje. Primární metallakarben může být přímo přítomen ve struktuře komplexu použitého katalyzátoru anebo vzniká in situ reakcí katalyzátoru s kokatalyzátorem, popřípadě s monomerem.



**Obr. 2:** Metallakarbenový mechanismus propagace metathesní polymerizace.

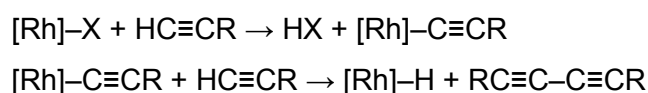
### 2.1.2. Mechanismus inertních polymerizací substituovaných acetylenů

Mechanismus propagace polymerizací katalyzovaných komplexy rhodia, navrhl Ogawa a kolektiv [9] (Obr. 3). Tato představa předpokládá přenos acetylenického protonu z molekuly monomeru, která je koordinovaná k aktivnímu centru, na poslední monomerní jednotku rostoucího polymerního řetězce.



**Obr. 3:** Mechanismus propagace při polymerizaci fenylacetyleny na monometalickém Rh katalyzátoru navrženém Ogawou a kolektivem.

Novější návrh mechanismu zpřesňuje průběh iniciace, kdy je předpokládán vznik částic  $[\text{Rh}]\text{-H}$  reakcí katalyzátoru postupně se dvěma molekulami monomeru [10] (Obr. 4). Další (třetí) molekula monomeru se inzerčí zabudovává do vazby  $\text{Rh-H}$ . Následné propagační zabudování molekul monomeru probíhá inzerčí do vazby  $\text{Rh-C}$ , ovšem mechanismus této inzerce není dále diskutován. Oproti Ogawovu mechanismu se však předpokládá, že se rostoucí makromolekulární řetězec váže na aktivní centrum jednoduchou vazbou  $\text{Rh-C}$ .



**Obr. 4:** Mechanismus iniciační fáze polymerizace na Rh katalyzátoru navrženým Kishimotem a kolektivem [10].

#### 2.1.2.1. Homogenní inzerční katalyzátory typu komplexu Rh

Jako aktivní katalyzátory inzerčních polymerizací substituovaných acetylenů jsou v literatuře popsány dva druhy Rh komplexů: (i) neutrální monojaderné a bijaderné komplexy a (ii) monojaderné komplexy iontové [11]. Nejčastěji používané neutrální komplexy jsou uvedeny v následujícím výčtu.

##### Molekulární komplexy monojaderné:

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

##### Neutrální komplexy bijaderné

- \*  $[\text{Rh}(\text{dien})\text{X}]_2$ , kde X je můstkový ligand a dien bidentálně koordinovaný ligand cyklodienového typu.

Iontové komplexy jsou používány méně často než komplexy neutrální. Úspěšně testované iontové komplexy jsou uvedeny v následujícím výčtu.

### **Iontové komplexy**

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

Testované polymerizační komplexy na bázi Rh vykazují, na rozdíl od katalyzátorů metathesních, vysokou odolnost vůči polárním skupinám polymerizačního systému (monomer, rozpouštědlo) a jsou aktivní i při polymerizacích prováděných v prostředí silně polárních rozpouštědel (alkoholy, aminy, voda, iontové kapaliny). Tyto katalyzátory nejsou deaktivovány přítomností vzdušného kyslíku v polymerizačních systémech a dále vykazují na vzduchu dlouhodobou stabilitu v pevné fázi.

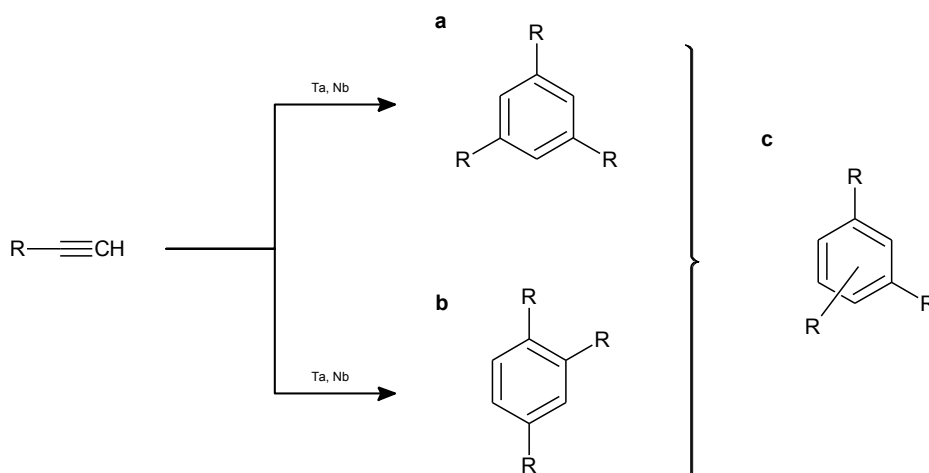
S použitím homogenizačních katalyzátorů typu komplexů Rh bylo úspěšně polymerizováno více než sto různých monosubstituovaných acetylenů [11], některé z nich též na katedře fyzikální a makromolekulární chemie PŘF UK [12 - 16]. Vysokých polymerních výtěžků a vysokých hodnot molekulových hmotností polymerů je dosahováno, zejména při polymerizaci monoarylacetylenů. Snížení elektronové hustoty na trojné vazby, způsobující zvýšení kyselosti acetylenického vodíku a tím i snadnější polymerizovatelnost, je v případě těchto monomerů dáno konjugacním efektem aromatického substituentu (tj. částečným zapojením  $\pi$  elektronů trojné vazby do aromatického systému substituentu). Nejpoužívanějšími katalyzátory při těchto polymerizacích jsou můstkové komplexy typu  $[\text{Rh}(\text{dien})\text{X}]_2$  ( $\text{X} = \text{Cl}, \text{OCH}_3$ ).

## **2.2. Polymerizace bifunkčních substituovaných acetylenů**

### **2.2.1. Polycyklotrimerizace**

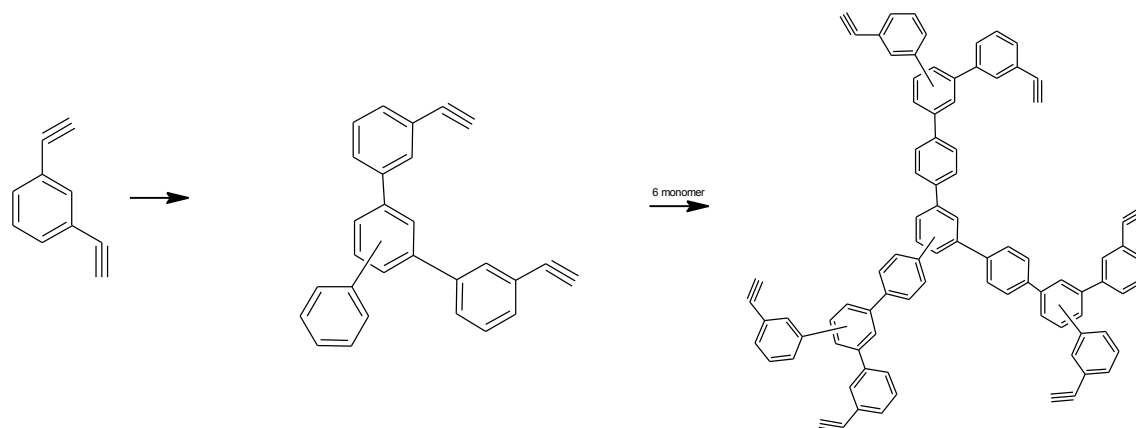
Na Obr. 5 je znázorněna cyklotrimerizace monofunkčního substituovaného acetylenů, při které vznikají ze tří molekul monomeru dva různé produkty: (i) 1,3,5-

trisubstituovaný benzen (Obr. 5a), (ii) 1,2,4-trisubstituovaný benzen (Obr. 5b). Takto vzniklé produkty se pro zjednodušení zapisují jedním vzorcem, který je uveden na Obr. 5c. Cyklotrimerizace může být katalyzována sloučeninami a komplexy řady přechodných kovů (Nb, Ta, Rh).



**Obr. 5:** Cyklotrimerizace monosubstituovaných acetylenů

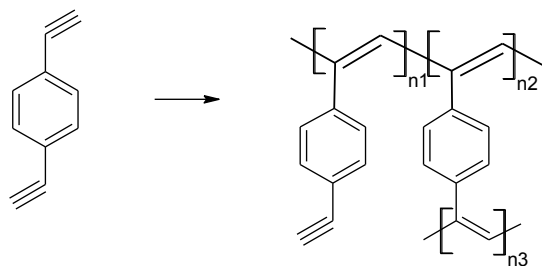
Je-li použito k reakci bifunkčních substituovaných acetylenů, hovoříme už o polycyklotrimerizaci. Zastavení reakce ve chvíli, kdy vznikne trisubstituovaný benzen, je v tomto případě téměř nemožné, neboť funkční skupiny (nezreagované ethynylové vazby), které jsou navázány na benzenovém jádře, obsahují trojné vazby, které mohou dále reagovat (Obr. 6). V takovémto případě vzniká struktura polycyklotrimeru zvaná „hyperbranched“. Reakce může probíhat dále jako reakce extramolekulární (na již vzniklou makromolekulu se dále váží jednotky bifunkčního monomeru), ale můžou probíhat i intramolekulární reakce (reakce uvnitř molekuly kdy na základě dostatečného rozvětvení již vzniklého polymeru, mezi sebou reagují některé konce za vzniku makrocyclických struktur). Problémem regulace v průběhu reakce se zabýval Matthias Häbler a kolektiv [17]. Navrhl přidat do reakční směsi substituovaný acetylen, díky kterému nevznikají na koncích makromolekuly volné trojné vazby v tak vysokém počtu. Aby se reakce zastavila v okamžiku, kdy vznikne dobře definovaný polymer a ne v době již hustého sesítování, kdy se polymer stává nerozpustným, je velmi důležité zvolit vhodný výchozí poměr bifunkčního a monofunkčního monomeru.



**Obr. 6:** Polycyklotrimerizace 1,3-DEB

### 2.2.2. Polymerizace

Polymerizace bifunkčních acetylenů je poměrně málo prostudovaná reakce. Detailněji se touto reakcí zabýval X. Zhan, který použil některé katalyzátory na bázi Pd a Ni pro polymerizaci 1,3-diethynylbenzenu. Zejména s katalyzátory typu  $\text{Ni}(\text{L}_2)(\text{C}\equiv\text{CC}_6\text{H}_4\text{C}\equiv\text{CH})_2$  ( $\text{L} = \text{PPH}_3, \text{PBu}_3, \text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{PPh}_2$ ) [18] bylo dosaženo uspokojivých polymerních výtěžků až do 95 % (za optimalizovaných podmínek). Molekulová hmotnost vznikajícího produktu však byla relativně nízká ( $M_w = 1 - 2 \cdot 10^4$ ) a to při koncentraci  $[\text{MON}]_0 = 1,0 \text{ mol/l}$ ,  $[\text{KAT}]_0 = 10 \text{ mmol/l}$ . Vznikající polymer byl překvapivě dobře rozpustný, a to i přestože polymerizovaný monomer je monomer bifunkčního typu, při jehož polymerizaci je nutno předpokládat větvení až síťování produktu.  $^1\text{H}$  NMR analýzou produktu autoři nicméně prokázali, že u nezanedbatelné frakce monomerních jednotek, došlo k vyreagování obou trojných vazeb původně přítomných v monomeru. Na základě tohoto zjištění navrhli pro vznikající produkt vzorec, který je na Obr. 7 [19].



**Obr. 7:** Polymerizace poly(1,4-DEB)

### 3. CÍL PRÁCE

- \* Prostudovat možnost transformace bifunkčního 1,3-diethynylbenzenu řetězovou polymerizací katalyzovanou komplexy Rh na polymer, jehož substituenty budou obsahovat nezreagované ethynylové skupiny vhodné pro následné reakce.
- \* Ověřit vhodnost vybraných fyzikálně chemických technik pro sledování tohoto typu polymerizace a pro charakterizaci připraveného polymeru.



## 4. EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

### 4.1. Použité chemikálie

#### Monomer

- \* 1,3-Diethynylbenzen (DEB) (Aldrich, 97%) (žlutý homogenní roztok, bod varu 188 - 189 °C) byl používán bez dalšího čištění, jako výchozí bifunkční monomer pro polymerizaci

#### Katalyzátory

- \* (Acetylacetonato)(1,5-cyklooktadien)rhodium, [Rh(COD)acac] (Aldrich 99%)
- \* (Acetylacetonato)(2,5-norbornadien)rhodium, [Rh(NBD)acac] (Aldrich)
- \* Chloro(1,5-cyklooctadien)rhodium dimer, [Rh(COD)Cl]<sub>2</sub> (Aldrich 98%)
- \* Methoxo(1,5-cyclooctadien)rhodium dimer, [Rh(COD)OCH<sub>3</sub>]<sub>2</sub> (Aldrich)
- \* (Acetylacetonato)(7-terc-butoxy-2,5-norbornadien)rhodium, [Rh(7-tBuONBD)acac], byl připraven RNDr. Jiřím Zedníkem, PhD. z [Rh(C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>)<sub>2</sub>acac] a 7-terc-butoxy-2,5-norbornadienu
- \* (Acetylacetonato)(cyklooktatetraen)rhodium, [Rh(COT)acac], byl připraven RNDr. Jiřím Zedníkem, PhD. z [Rh(C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>)<sub>2</sub>acac] a cyklooktatetraenu

#### Rozpouštědla

- \* Tetrahydrofuran (THF) (Aldrich), jako polymerizační rozpouštědlo byl predestilován z LiAlH<sub>4</sub>
- \* Dichlormethan (Aldrich) byl predestilován z P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>
- \* 1,4-Dioxan (anhydrous - Aldrich) byl používán bez dalšího čištění

#### Další chemikálie

- \* Tetrahydrofuran (THF) (Aldrich) byl používán bez dalšího čištění jako eluční činidlo pro SEC chromatografii
- \* Methanol (Aldrich) byl používán bez dalšího čištění

## 4.2. Polymerizace na vybraných katalyzátorech

Polymerizace byly provedeny za laboratorních podmínek v rozpouštědlech THF, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> a 1,4-dioxan.

Po rozpuštění katalyzátoru v rozpouštědle, byl do roztoku přidán monomer, čímž byla zahájena polymerizace. Výchozí koncentrace základních reaktantů v polymerizační směsi byly tyto: koncentrace monomeru [MON] = 0,6 nebo 2,4 mol/l, koncentrace katalyzátoru [KAT] = 6 nebo 24 mmol/l.

Průběh polymerizace byl sledován v čase metodami SEC (SEC/PS a SEC/MALS) souběžně. První vzorek byl odebrán a analyzován po 5 minutách po začátku polymerizace, poslední potom byl odebírán většinou po 180 minutách. Bylo odebíráno 20 µl reakční směsi, které byly rozpuštěny v 0,5 ml THF. Pomocí mikrostříkačky Hamilton bylo injektováno 20 µl roztoku do aparatury SEC/PS a 50 µl roztoku do aparatury SEC/MALS. Po posledním odběru byla reakční směs terminována vlitím do methanolu (35 ml). Polymer, který vzniknul během polymerizace, byl vysrážen, přefiltrován a vysušen za laboratorní teploty. Výtěžek polymeru,  $Y(P)$ , byl stanoven gravimetricky. Hodnoty  $Y(P)$  v průběhu polymerizace byly vypočteny z ploch píků, získaných chromatografickou metodou SEC/PS.

## 4.3. Metody

### 4.3.1. Size exclusion chromatography – SEC

#### 4.3.1.1. Princip

Principem metody je chromatografická separace výšemolekulárních látek na základě jejich hydrodynamického objemu. Metoda je založena na difúzi molekul stanovované látky (v našem případě polymeru) do vnitřních pórů gelu, kterým je kolona naplněna a protéká jí rozpouštědlo (mobilní fáze). Během průchodu analytu kolonou, difundují jeho makromolekuly do pórů gelu. Menší makromolekuly difundují velmi dobře do pórů gelu, větší makromolekuly difundují hůře nebo se v gelu vůbec nezachytí, a proto se v koloně zdržují nejkratší dobu. S narůstajícím retenčním časem se na výstupu kolony

objevují menší makromolekuly. Konkrétním parametrem, na základě kterého se makromolekuly v koloně dělí, je hydrodynamický objem makromolekuly, který zjednodušeně vyjadřuje objem, který makromolekula v příslušném rozpouštědle zaujímá.

Na výstupu z kolon musí být vždy zařazen koncentrační detektor - např. diferenciální refraktometr nebo spektrofotometr. Záznamem tohoto detektoru je většinou jeden široký pík, který představuje jistou formu distribuce (rozdělení) relativních molekulových hmotností v daném polymerním vzorku. Pokud je na výstupu z kolon pouze koncentrační detektor, je nutno kolony okalibrovat pomocí série standardů se známou hodnotou relativní molekulové hmotnosti. V našem případě byla použita série polystyrenových (PS) standardů od firmy Polymer Laboratorie (Bristol, UK) s úzkými distribucemi molekulových hmotností v rozsahu  $2 \cdot 10^2$  -  $2 \cdot 10^6$ . Metoda používající tuto kalibraci bude dále v této práci označena, jako metoda SEC/PS. Je nutno zdůraznit, že pokud jsou touto metodou analyzovány polymery jiné než PS, získají se tzv. zdánlivé hodnoty molekulárně hmotnostních charakteristik, které se mohou od hodnot skutečných odlišovat. Důvodem možných odlišností je jiná závislost hydrodynamického objemu na relativní molekulové hmotnosti u PS a u analyzovaného polymeru.

Kromě koncentračního detektoru může být též na výstupu z kolon zařazen některý z detektorů absolutních hodnot relativních molekulových hmotností, které jednotlivým frakcím na koloně rozděleného polymeru přiřazuje přímo skutečné (kalibrací nezkreslené) hodnoty molekulových hmotností. V našem případě byl použit detektor víceúhlového rozptylu světla (MALS - z anglického Multi Angle Light Scattering). Metoda využívající této detekce bude dále označována jako SEC/MALS.

#### 4.3.1.2. Zpracování výstupů analýz

Na základě kalibrace kolon nebo pomocí MALS detektoru, lze každé frakci analyzovaného vzorku přiřadit hodnotu relativní molekulové hmotnosti a relativní zastoupení této frakce ve vzorku. Počítačovým zpracováním pak jsou určeny tyto charakteristiky: číselný střed molekulové hmotnosti ( $M_n$ ), hmotnostní střed molekulové hmotnosti ( $M_w$ ) a zetový střed molekulové hmotnosti ( $M_z$ ) definované vztahy (1 – 3).

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

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

$$M_z = \sum [(M_i)^2 m_i / \sum M_i m_i] \quad (3)$$

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

#### 4.3.1.3. Experimentální uspořádání SEC/PS

Tato metoda byla použita k průběžnému sledování reakční směsi. Aparatura SEC je složena z vysokotlaké pumpy (LabAlliance Series 1500), ze šesticestného dávkovacího ventilu (Rheodyne) a ze tří kolon Mixed B, Mixed C, Mixed E se styragelovou náplní (Polymer Laboratories Bristol, UK) v sériovém uspořádání. K detekci byl na konec kolony zařazen UV detektor, pracující na vlnové délce 254 nm. Zvolená vlnová délka odpovídá intenzivní absorpci substituentu hlavního polymerního řetězce (substituovaný fenyl). Absorbance při této vlnové délce není pak ovlivněna délkou polymerního řetězce, ale odráží pouze hmotnostní koncentraci monomerních jednotek v eluátu. Jako mobilní fáze byl použit THF, s průtokovou rychlostí 0,7 ml/min.

Na kolony bylo pomocí mikrostřičkačky Hamilton vždy injektováno 20  $\mu$ l analyzovaného vzorku.

Systém kolon byl kalibrován pomocí série polystyrenových (PS) standardů. Kalibrací byla získána závislost  $\log M_p$  na  $t_r$ , kde  $M_p$  je molekulová hmotnost PS standardu a  $t_r$  je retenční čas odpovídající maximu píku.

#### 4.3.1.4. Experimentální uspořádání SEC/DAD/PS

Tato metoda byla použita k průběžnému sledování reakční směsi, v rámci kterého bylo pro každou frakci analyzovaného vzorku polymeru sejmuto UV/VIS spektrum v oboru vlnových délek 230 – 750 nm pomocí Daode Arry UV/VIS spektrofotometrického detektoru.

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 pomocí mikrostřikačky Hamilton vždy injektováno 20  $\mu\text{l}$  analyzovaného vzorku.

K detekci na výstupu z kolony byl zařazen UV/VIS detektor s diodovým polem, Daode 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 byla zvolena frekvence 5 spekter za sekundu. Závislost charakteru spektra na retenčním čase je tedy primárním výstupem této analýzy.

#### **4.3.1.5. Experimentální uspořádání SEC/MALS**

Aparatura byla složena z vysokotlaké pumpy (Agilent Series 1100), ze šesticestného dávkovacího ventilu (Rheodyne) a ze tří kolon Mixed B, Mixed C, Mixed E se styragelovou náplní (Polymer Laboratories Bristol, UK) v sériovém uspořádání. K detekci byl na konec kolony zařazen diferenciální refraktometr (Optilab, Wyatt Technology) a detektor rozptylu světla (Dawn EOS, Wyatt technology) Multi Angle Light Scattering (MALS) pracujícím na 18 úhlech. Jako mobilní fáze byl použit THF s průtokovou rychlostí 1 ml/min.

Na kolony bylo pomocí mikrostřikačky Hamilton vždy injektováno 50  $\mu\text{l}$  analyzovaného vzorku.

Data z MALS detektoru byla vyhodnocena pomocí programu Astra, díky kterému byly získány absolutní hodnoty relativních molekulových hmotností a absolutní středy relativních molekulových hmotností  $M_n$ ,  $M_w$ ,  $M_z$  a dále byly získány hodnoty gyračních poloměrů jednotlivých frakcí makromolekul  $R_g$ , a hodnoty středů gyračních poloměrů, a to především zetový střed  $(R_g)_z$ .

#### **4.3.2. Nukleární magnetická rezonance – NMR**

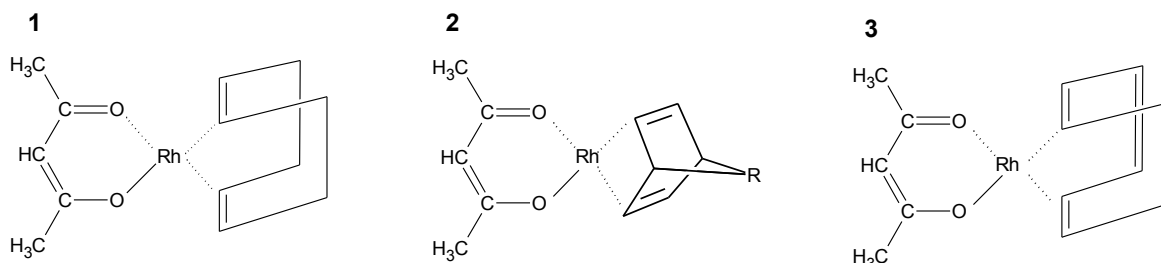
$^1\text{H}$  NMR analýzy byly prováděny na spektrometru Varian Unity Inova 400. Vzorky byly rozpuštěny a měřeny v THF –  $d_8$ . Měření provedl RNDr. J. Zedník, PhD (KMFCH).

### **4.3.3. Infračervená a Ramanova spektroskopie**

Produkty vzniklé polymerizací byly analyzovány pomocí infračervené a Ramanovy spektroskopie. Na přístroji Nicolet Magma IR 760, vybaveného FT Raman modulem. Vzorky byly měřeny reflexní difúzí v bromidu draselném. Pokud byl měřen monomer, bromid draselný nebyl použit k ředění, neboť monomer byl v kapalném stavu. Při infračervené spektroskopii byla kapka monomeru kápnuta mezi dvě skleněné destičky, které byly vloženy do přístroje, při Ramanově spektroskopii byl vzorek převeden do skleněné vialky, ve které byl měřen.

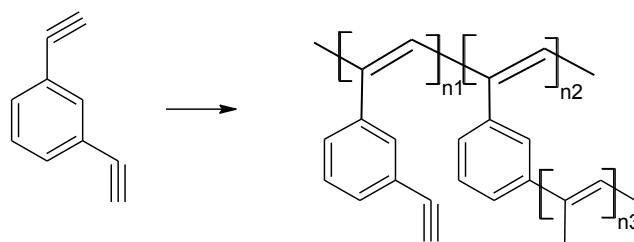
## 5. VÝSLEDKY A DISKUZE

### 5.1. Polymerizace 1,3-DEB katalyzovaná komplexy [Rh(diene)acac]



**Obr. 8:** Komplex [Rh(COD)acac] (1), komplex [Rh(NBD)acac], R = H, [Rh(7-tBuONBD)acac], R = tuBO (2) a komplex [Rh(COT)acac] (3).

#### 5.1.1. Polymerizace 1,3-DEB katalyzovaná komplexy [Rh(diene)acac] v prostředí THF



**Obr. 9:** Polymerizace 1,3-diethynylbenzenu

U všech testovaných katalyzátorů (Obr. 8) bylo zjištěno, že transformují 1,3-DEB na vysokomolekulární produkt poly(1,3-DEB) (Obr. 9). Výsledky získané v průběhu monitorování reakcí jsou shrnuty v Tab. 1. Výtěžek polymeru nad 50%, byl dosažen s katalyzátory [Rh(7-tBuONBD)acac] a [Rh(NBD)acac]. Výtěžek klesá v závislosti na dienovém ligandu komplexu v řadě: (7-tBuONBD) > (NBD) > (COD) > (COT).

V průběhu polymerizace byly sledovány molekulárně hmotnostní charakteristiky

vznikajícího produktu, a to metodou SEC/MALS a SEC/PS. Z Tab. 1 je zřejmý: (i) nárůst středů molekulových hmotností v průběhu reakce a (ii) výrazný rozdíl mezi hodnotami určenými metodou SEC/MALS a SEC/PS, přičemž vždy platí  $M$  (SEC/MALS) >  $M$  (SEC/PS). Rozdíly v hodnotách, určených jednotlivými metodami odpovídají tvorbě větveného polymeru v průběhu reakce. Z nárůstu relativního rozdílu s reakčním časem je dále možno usoudit, že rozsah větvení s reakčním časem narůstá. Větvený polymer dané relativní molekulové hmotnosti má totiž výrazně nižší hydrodynamický objem než lineární polymer téže molekulové hmotnosti. Metoda SEC/PS (kalibrovaná standardy lineárního PS) pak poskytuje zdánlivé charakteristiky, které jsou výrazně podhodnocené oproti skutečným hodnotám určeným metodou SEC/MALS. Z teorie SEC i z řady praktických aplikací je známo, že nejpřesněji bývají touto metodou určovány hmotnostní středy relativních molekulových hmotností,  $M_w$ , proto v této i v následujících kapitolách, zabývajících se rozdíly mezi molekulárně hmotnostními charakteristikami určenými jednotlivými technikami, budou diskutovány pouze středy  $M_w$  a jako parametr vyjadřující míru větvení bude uvažován podíl  $M_w(\text{SEC/MALS})/M_w(\text{SEC/PS})$ .

Jak bylo řečeno v minulém odstavci, podíl  $M_w(\text{SEC/MALS})/M_w(\text{SEC/PS})$  odráží rozsah větvení polymerního produktu. S ohledem na bifunkční charakter polymerizovaného monomeru je nutno větvení produktu předpokládat, nicméně, pro další aplikace (postpolymerizační transformace) je nejvhodnější poly(1,3-DEB) s co nejnižším rozsahem větvení. Z Tab. 1 je zřejmé, že v závislosti na dienovém ligandu komplexu klesá podíl  $M_w(\text{SEC/MALS})/M_w(\text{SEC/PS})$ , v závislosti na dienovém ligandu v řadě (7-tBuONBD) > (COD) > (COT). V případě reakčního systému s katalyzátorem [Rh(NBD)acac], u kterého docházelo v průběhu polymerizace k postupnému pomalému srážení produktu, nebyla možná molekulárně hmotnostní charakterizace rozpustného produktu metodou SEC/PS. Aparatura SEC/PS totiž nebyla vybavena dostatečně účinným mikrofilmem na vstupu do kolon, který by dokonale odfiltroval vznikající drobné částičky sraženiny polymeru.

Pro další experimenty byl hledán optimální katalyzátor, který poskytne uspokojivý polymerní výtěžek s co možná nejnižší hodnotou podílu  $M_w(\text{SEC/MALS})/M_w(\text{SEC/PS})$ . Pro další experimenty byl tedy na základě naměřených dat uvedených v Tab. 1 vybrán katalyzátor [Rh(COD)acac].



**Tab. 1:** Výtěžek a molekulárně hmotnostní charakteristiky poly(1,3-DEB) dosažené při polymerizaci 1,3-DEB, katalyzované katalyzátory typu [Rh(diene)acac]. Počáteční koncentrace monomeru,  $[1,3\text{-DEB}]_0 = 0,6 \text{ mol/l}$ , koncentrace katalyzátoru vyjádřená jako koncentrace Rh,  $[\text{Rh}] = 6 \text{ mmol/l}$ . THF, laboratorní teplota.

Č.	Katalyzátor	$t$ (min)	$Y$ (%)	SEC/PS		SEC/MALS			
				$10^{-3}M_n$	$10^{-3}M_w$	$10^{-3}M_n$	$10^{-3}M_w$	$R_g$ (nm)	$M_w(\text{SEC/MALS})/$ $M_w(\text{SEC/PS})$
1a	[Rh(NBD)acac]	5	34	-	-	2400	2700	31,2	-
1b	[Rh(NBD)acac]	60	52	-	-	3300	3600	37,7	-
1c	[Rh(NBD)acac]	180	52	nerozpustné		nerozpustné		-	
2a	[Rh(7- <i>t</i> BuONBD)acac]	5	53	140	210	500	930	20,0	4,4
2b	[Rh(7- <i>t</i> BuONBD)acac]	60	58	170	340	2400	2500	34,5	7,4
2c	[Rh(7- <i>t</i> BuONBD)acac]	120	57	160	330	2600	2700	41,1	8,2
2d	[Rh(7- <i>t</i> BuONBD)acac]	180	57	160	310	2100	2800	43,5	9,0
3a	[Rh(COD)acac]	5	20	20	33	98	110	-	3,3
3b	[Rh(COD)acac]	60	25	76	93	120	360	11,9	3,9
3c	[Rh(COD)acac]	120	36	120	170	250	590	16,2	3,5
3d	[Rh(COD)acac]	180	43	140	206	360	840	19,4	4,1
4a	[Rh(COT)acac]	5	5	17	26	28	39	-	1,5
4b	[Rh(COT)acac]	60	20	23	50	85	120	-	2,4
4c	[Rh(COT)acac]	120	29	26	69	100	110	-	1,6
4d	[Rh(COT)acac]	180	34	30	92	180	240	9,2	2,6

### 5.1.2. Polymerizace 1,3-DEB katalyzovaná [Rh(COD)acac] – vliv rozpouštědla a koncentrace

Vliv rozpouštědla: Z Tab. 2 je zřejmé, že v THF a v 1,4-dioxanu probíhá polymerizace, jako roztoková reakce. V  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  se polymer v průběhu reakce sráží a to zhruba od 10. minuty reakce (vysrážený polymer je dále nerozpustný v THF a  $\text{CHCl}_3$ ). Nicméně přestože poly(1,3-DEB), vznikající v prostředí THF a 1,4-dioxanu, je v reakční směsi rozpustný, ztrácí tento polymer rozpustnost po vysrážení v metanolu. Z Tab. 2 je dále zřejmé, že v 1,4-dioxanu byl dosažen mírně vyšší výtěžek,  $Y(P)$ , bohužel však v 1,4-dioxanu výrazně narostl podíl  $M_w(\text{SEC/MALS})/M_w(\text{SEC/PS})$  v porovnání s reakčním systémem v prostředí THF.

Na základě malého podílu  $M_w(\text{SEC/MALS})/M_w(\text{SEC/PS})$  bylo pro další studie

vybráno rozpouštědlo THF. V tomto rozpouštědle se dále studoval vliv koncentrace monomeru a katalyzátoru. Výsledky této studie jsou shrnuty v Tab. 3.

Z Tab. 3 je zřejmé, že nárůst počáteční koncentrace monomeru v reakční směsi nemá prakticky vliv na výtěžek polymeru (pokus 1 – 3, Tab. 3), při nejvyšší testované koncentraci (1,2 mol/l) se však již polymer sráží z reakční směsi a to zhruba po 1. minutě reakce. Grafické znázornění výtěžku polymeru v závislosti na čase v průběhu reakce je na Obr. 10 (pokus 1 a 2).

Z Tab. 3 je dále zřejmé, že s narůstající koncentrací monomeru, vzrůstají hodnoty  $M_w$  a  $M_n$ , získané metodami SEC/MALS a SEC/PS (Tab. 3, pokus 1 a 2). Na Obr. 11. je dále znázorněna závislost hodnot  $M_w$  (metoda SEC/MALS) na reakčním čase. Poměr  $M_w(\text{SEC/MALS})/M_w(\text{SEC/PS})$  není příliš ovlivněn výchozí koncentrací monomeru, jeho závislost na reakčním čase ukazuje Obr. 12.

**Tab. 2:** Výtěžek a molekulárně hmotnostní charakteristiky poly(1,3-DEB) dosažené při polymerizaci 1,3-DEB katalyzované [Rh(COD)acac] v různých rozpouštědlech. Počáteční koncentrace monomeru,  $[1,3\text{-DEB}]_0 = 0,6 \text{ mol/l}$ , koncentrace katalyzátoru vyjádřená jako koncentrace Rh,  $[\text{Rh}] = 6 \text{ mmol/l}$ , laboratorní teplota.

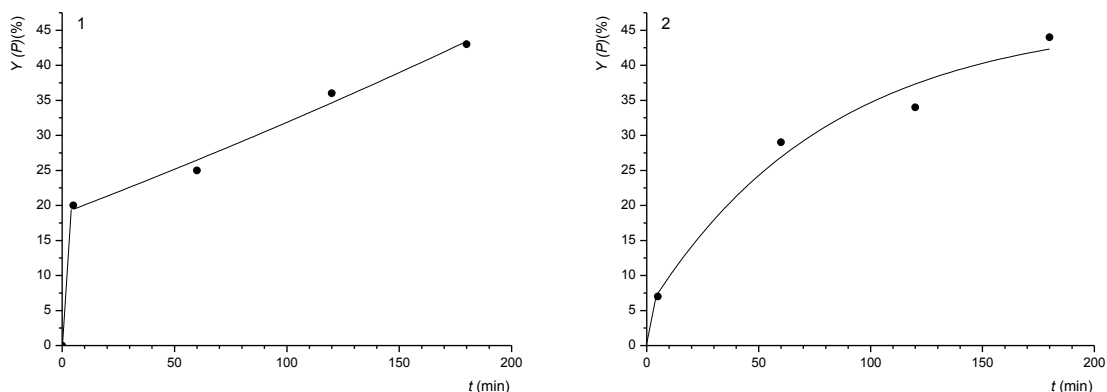
Č.	Rozpouštědlo	$t$ (min)	Y (%)	SEC/PS		SEC/MALS			
				$10^{-3}M_n$	$10^{-3}M_w$	$10^{-3}M_n$	$10^{-3}M_w$	$R_g$ (nm)	$M_w(\text{SEC/MALS})/$ $M_w(\text{SEC/PS})$
1a	1,4 - dioxan	5	6,5	27	44	63	120	-	2,7
1b	1,4 – dioxan	60	54	42	110	220	650	18,0	5,9
1c	1,4 – dioxan	120	54	48	180	1100	1600	28,1	8,9
1d	1,4 – dioxan	180	56	46	200	2600	3400	34,8	17,0
2a	THF	5	20	20	33	98	110	-	3,3
2b	THF	60	25	76	93	120	360	11,9	3,9
2c	THF	120	36	120	170	250	590	16,2	3,5
2d	THF	180	43	140	206	360	840	19,4	4,1
3a	$\text{CH}_2\text{Cl}_2$	5	nestano- veno <sup>a)</sup>	120	210	27	290	27,0	1,4
3b	$\text{CH}_2\text{Cl}_2$	30	64	nerozpuštěné				-	

<sup>a)</sup> Rozpuštěné pouze částečně.

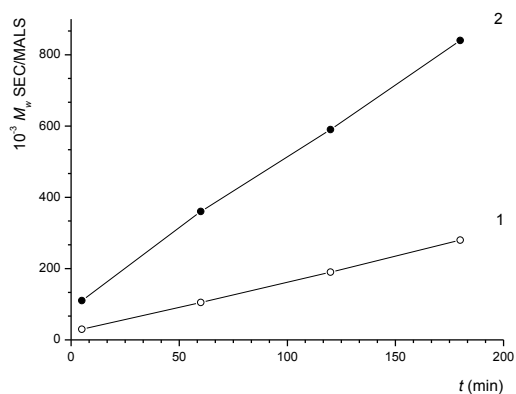
**Tab. 3:** Výtěžek a molekulárně hmotnostní charakteristiky poly(1,3-DEB) dosažené při polymerizaci 1,3-DEB, katalyzované [Rh(COD)acac] při různých koncentracích monomeru a katalyzátoru. THF, laboratorní teplota.

Č.	[Rh] (mmol/l)	[1,3-DEB] <sub>0</sub> (mol/l)	t (min)	Y (%)	SEC/PS		SEC/MALS			
					10 <sup>-3</sup> M <sub>n</sub>	10 <sup>-3</sup> M <sub>w</sub>	10 <sup>-3</sup> M <sub>n</sub>	10 <sup>-3</sup> M <sub>w</sub>	R <sub>g</sub> (nm)	M <sub>w</sub> (SEC/MALS)/ M <sub>w</sub> (SEC/PS)
1a	6	0,3	5	7	10	15	19	30	-	2,0
1b	6	0,3	60	29	14	33	40	105	-	3,2
1c	6	0,3	120	34	16	49	54	190	-	3,9
1d	6	0,3	180	44	16	60	68	280	10,6	4,7
2a	6	0,6	5	20	20	33	98	110	-	3,3
2b	6	0,6	60	25	76	93	120	360	11,9	3,9
2c	6	0,6	120	36	120	170	250	590	16,2	3,5
2d	6	0,6	180	43	140	206	360	840	19,4	4,1
3	6	1,2	180	49	nerozpustné		nerozpustné			-
4	24	1,2	180	53	nerozpustné		nerozpustné			-

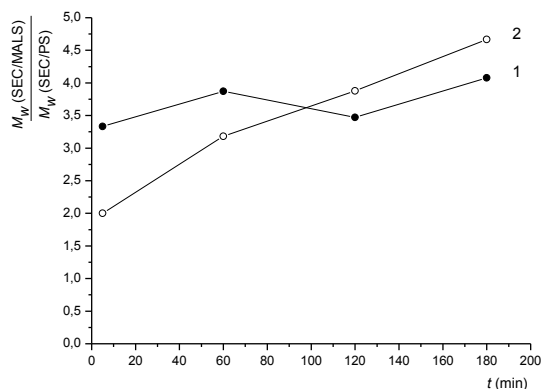
Vliv koncentrace katalyzátoru byl sledován při nejvyšší studované koncentraci monomeru (1,2 mol/l), s cílem zjistit, zda výrazné snížení molárního poměru monomer/katalyzátor realizované navýšením koncentrace katalyzátoru, nepřispěje k vyšší rozpustnosti produktu. Z pokusů 3 a 4 v Tab. 3, je zřejmé, že při obou testovaných koncentracích katalyzátoru byl průběh reakce obdobný – tj. srážení polymeru velmi záhy po zahájení reakce (1 min).



**Obr. 10:** Závislost výtěžku polymeru,  $Y(P)$ , na reakčním čase  $t$  při polymerizaci 1,3-DEB katalyzované  $[\text{Rh}(\text{COD})\text{acac}]$  v THF. Počáteční koncentrace monomeru,  $[1,3\text{-DEB}]_0 = 0,6 \text{ mol/l}$  (1) a  $[1,3\text{-DEB}]_0 = 0,3 \text{ mol/l}$  (2), koncentrace katalyzátoru vyjádřená jako koncentrace Rh,  $[\text{Rh}] = 6 \text{ mmol/l}$ , laboratorní teplota.

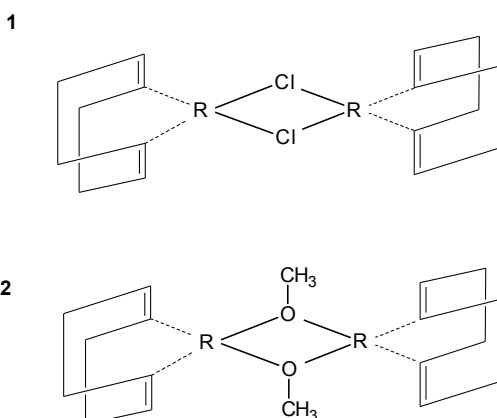


**Obr. 11:** Závislost hmotnostních středů relativní molekulové hmotnosti polymeru,  $M_w$ , na reakčním čase  $t$  při polymerizaci 1,3-DEB katalyzované  $[\text{Rh}(\text{COD})\text{acac}]$  v THF. Počáteční koncentrace monomeru,  $[1,3\text{-DEB}]_0 = 0,6 \text{ mol/l}$  (2) a  $[1,3\text{-DEB}]_0 = 0,3 \text{ mol/l}$  (1), koncentrace katalyzátoru vyjádřená jako koncentrace Rh,  $[\text{Rh}] = 6 \text{ mmol/l}$ , laboratorní teplota.



**Obr. 12:** Závislost poměru hmotnostních středů relativní molekulové hmotnosti polymeru získaných metodami SEC/MALS a SEC/PS, na reakčním čase  $t$  při polymerizaci 1,3-DEB katalyzované  $[\text{Rh}(\text{COD})\text{acac}]$  v THF. Počáteční koncentrace monomeru,  $[\text{1,3-DEB}]_0 = 0,6 \text{ mol/l}$  (1) a  $[\text{1,3-DEB}]_0 = 0,3 \text{ mol/l}$  (2), koncentrace katalyzátoru vyjádřená jako koncentrace Rh,  $[\text{Rh}] = 6 \text{ mmol/l}$ , laboratorní teplota.

## 5.2. Polymerizace 1,3-DEB katalyzovaná komplexy $[\text{Rh}(\text{COD})\text{X}]_2$



**Obr. 13:** Komplex  $[\text{Rh}(\text{COD})\text{Cl}]_2$  (1), komplex  $[\text{Rh}(\text{COD})\text{OCH}_3]_2$  (2).

Pro tyto polymerizace byly testovány katalyzátory  $[\text{Rh}(\text{COD})\text{Cl}]_2$  a  $[\text{Rh}(\text{COD})\text{OCH}_3]_2$  (Obr. 13) v prostředí THF, výsledky jsou shrnuty v Tab. 4.

Přijatelný výtěžek (58 % za 180 minut) polymeru byl dosažen v případě použití katalyzátoru  $[\text{Rh}(\text{COD})\text{OCH}_3]_2$ . Polymer v průběhu reakce se však stává molekulárně hmotnostně bimodálním. Při použití katalyzátoru  $[\text{Rh}(\text{COD})\text{Cl}]_2$  byly pozorovány nízké

relativní hodnoty podílu  $M_w(\text{SEC/MALS})/M_w(\text{SEC/PS})$ , ovšem výtěžek polymeru byl nízký (25 % za 180 minut).

**Tab. 4:** Výtěžek a molekulárně hmotnostní charakteristiky poly(1,3-DEB) dosažené při polymerizaci 1,3-DEB, katalyzované katalyzátory typu  $[\text{Rh}(\text{COD})\text{X}]_2$ . Počáteční koncentrace monomeru,  $[1,3\text{-DEB}]_0 = 0,6 \text{ mol/l}$ , koncentrace katalyzátoru vyjádřená jako koncentrace Rh,  $[\text{Rh}] = 6 \text{ mmol/l}$ , THF, laboratorní teplota.

Č.	Katalyzátor	$t$ (min)	Y (%)	SEC/PS		SEC/MALS		
				$10^{-3}M_n$	$10^{-3}M_w$	$10^{-3}M_n$	$10^{-3}M_w$	$M_w(\text{SEC/MALS})/M_w(\text{SEC/PS})$
1a	$[\text{Rh}(\text{COD})\text{Cl}]_2$	5	1,9	11	22	nestanoveno		-
1b	$[\text{Rh}(\text{COD})\text{Cl}]_2$	60	9,6	18	35	42	55	1,6
1c	$[\text{Rh}(\text{COD})\text{Cl}]_2$	120	20	20	51	44	90	1,8
1d	$[\text{Rh}(\text{COD})\text{Cl}]_2$	180	25	22	120	110	240	2,0
2a	$[\text{Rh}(\text{COD})\text{OCH}_3]_2$	5	46	740	3600			-
				18	50 <sup>a)</sup>			-
2b	$[\text{Rh}(\text{COD})\text{OCH}_3]_2$	60	52	870	3600			-
				17	49			-
2c	$[\text{Rh}(\text{COD})\text{OCH}_3]_2$	120	51	860	3400	nestanoveno		-
				16	47			-
2d	$[\text{Rh}(\text{COD})\text{OCH}_3]_2$	180	58	880	3400			-
				16	46 <sup>b)</sup>			-

<sup>a)</sup> Zastoupení nízkomolekulární frakce 26 %

<sup>b)</sup> Zastoupení nízkomolekulární frakce 24 %

### 5.3. Charakterizace poly(1,3-DEB)

Všechny vzorky poly(1,3-DEB) připravené na  $[\text{Rh}]$  katalyzátorech byly převážně oranžové až tmavě červené pevné látky, které byly po svém vysrážení v metanolu nerozpustné v rozpouštědle THF a  $\text{CHCl}_3$ .

### 5.3.1. Molekulárně hmotnostní stabilita v roztoku

Polymery monosubstituovaných monofunkčních acetylenů jsou poměrně náchylné k oxidativní degradaci, zejména pokud jsou rozpuštěné v roztoku, který je v kontaktu se vzduchem. Projevuje se to rychlým snižováním středů relativní molekulové hmotnosti.

S cílem orientačně otestovat stabilitu připraveného poly(1,3-DEB) v roztoku, byl vzorek odebraný v průběhu polymerizace (tedy před vysrážením do metanolu) analyzován metodami SEC bezprostředně po odběru a dále pak po 220 minutách stání na vzduchu. Z Tab. 5 je zřejmé, že molekulárně hmotnostní charakteristiky byly v různých časech stárnutí vzorku téměř stejné, dá se tedy říct, že v průběhu 220 minut vzorek výrazně nedegradoval.

Toto zjištění se ukáže zajímavým zejména při porovnání s výsledky obdobného experimentu, při kterém byly sledovány molekulárně hmotnostní změny u polyfenylacetylenů (polyPhA) v THF roztoku (Tab. 5). V případě polyPhA poklesla za zhruba 200 minut stárnutí relativní molekulová hmotnost na méně než polovinu výchozí hodnoty. Zvýšení stability poly(1,3-DEB) v porovnání s poly(PhA) zřejmě odráží větvení či případné částečné síťování řetězců poly(1,3-DEB), které znesnadňuje rotační štěpení dvojných vazeb hlavního řetězce. V případě poly(PhA), který je lineárním nevětveným polymerem monofunkčního fenylacetylenů (ethynylbenzenu), tento způsob bránění rotace samozřejmě neexistuje.

**Tab. 5:** Molekulárně hmotnostní charakteristiky poly(1,3-DEB) (vzorek č. 2a, Tab. 1) v závislosti na době stárnutí v THF roztoku. Laboratorní teplota. Pro porovnání výsledky obdobného pokusu pro poly(PhA) převzaté z práce [20].

Polymer	Doba stárnutí $t$ (min)	SEC/PS		SEC/MALS		
		$10^{-3} M_n$	$10^{-3} M_w$	$10^{-3} M_n$	$10^{-3} M_w$	$M_w$ (SEC/MALS)/ $M_w$ (SEC/PS)
poly(1,3-DEB)	5	140	210	500	930	4,4
poly(1,3-DEB)	220	130	190	600	980	5,2
poly PPhA	15	-	-	523	707	-
poly PPhA	195	-	-	213	307	-

### 5.3.2. Závislost $R_g$ na $M$

Pomocí aparatury SEC/MALS je pro každou monodisperzní frakci na koloně rozděleného polymeru určena hodnota  $M$  a současně hodnota gyračního poloměru  $R_g$ , díky tomu je možno sledovat závislost  $R_g$  na  $M$ . Tuto závislost většinou dostatečně přesně vystihuje vztah (4).

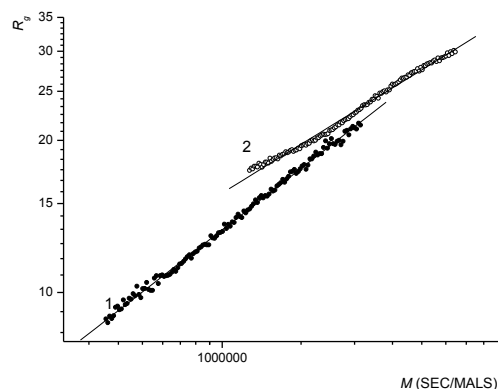
$$R_g = K \cdot M^\sigma \quad (4)$$

Kde  $K$  a  $\sigma$  jsou konstanty závislé pouze na teplotě a jsou specifické pro daný systém polymer-rozpouštědlo a je možné je určit ze závislosti  $\log R_g$  vs.  $\log M$  (Obr. 14). Exponent  $\sigma$  je funkcí tvaru a rigidity makromolekul rozpuštěných v daném rozpouštědle. Z teorie vyplývá, že pro kompaktní rozptylující částici platí  $\sigma = 1/3$ , pro makromolekulu typu tuhých tyček (rod – like macromolecules) pak  $\sigma = 1$  a pro makromolekuly typu náhodného klubka (random – coil macromolecules) se hodnota  $\sigma$  pohybuje v rozmezí 0,5 – 0,6.

Z Obr. 14 je zřejmé, že směrnice přímky pro reakční čas 60 minut spíše odpovídá typu makromolekuly náhodného klubka a pro čas 180 minut spíše odpovídá typu kompaktní rozptylující částice. Tuto změnu z náhodného klubka směrem ke kompaktní částici je možno interpretovat jako důsledek narůstání rozsahu větvení polymeru.

Na Obr. 14 jsou znázorněny dvě závislosti  $\log M$  vs.  $\log R_g$  a to pro polymer (vzorek č. 3, Tab. 1), konkrétně závislost 1 pro reakční čas 60 minut a závislost 2 pro reakční čas 180 minut.



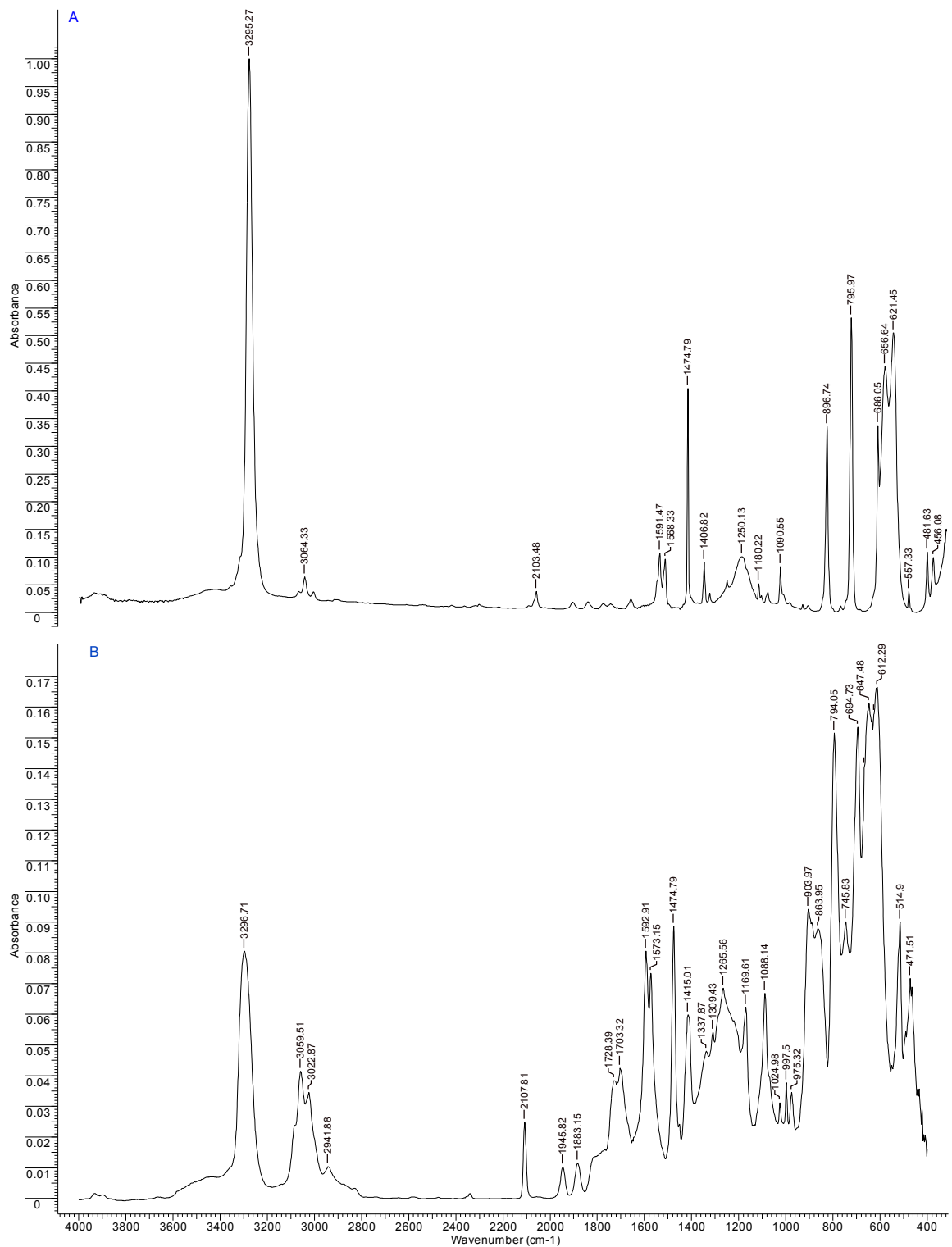


**Obr. 14:** Bilogarithmická závislost gyračních poloměrů makromolekul,  $R_g$ , na molekulové hmotnosti frakcí polymeru,  $M$  (SEC/MALS), při polymerizaci 1,3-DEB katalyzované  $[\text{Rh}(\text{COD})\text{acac}]$  v THF. Reakční čas 60 minut (1) (směrnice = 0,47) a 180 minut (2) (směrnice = 0,38). Počáteční koncentrace monomeru,  $[\text{1,3-DEB}]_0 = 0,6 \text{ mol/l}$ , koncentrace katalyzátoru vyjádřená jako Rh,  $[\text{Rh}] = 6 \text{ mmol/l}$ , laboratorní teplota.

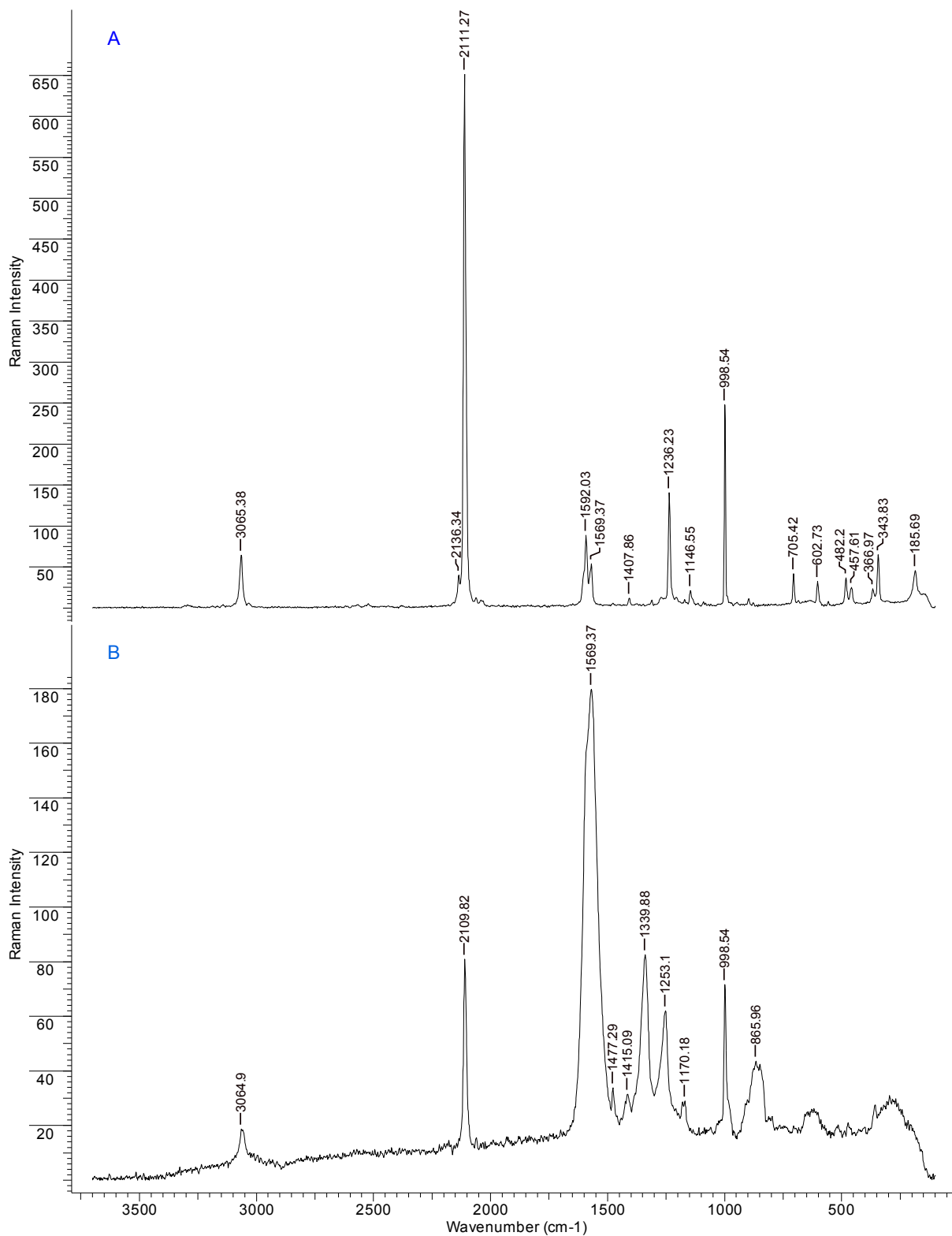
### 5.3.3. Infračervená a Ramanova spektra

S ohledem na svou nerozpustnost byly vzorky poly(1,3-DEB) po vysrážení charakterizovány infračervenou a Ramanovou spektroskopií. Typická infračervená a Ramanova spektra poly(1,3-DEB) spolu s monomerem 1,3-DEB, jsou uvedena na Obr. 15 a Obr. 16.

Z infračervených spekter je zřejmé, že poly(1,3-DEB) obsahuje výrazné množství skupin  $-\text{C}\equiv\text{CH}$  (pásky  $3300 \text{ cm}^{-1}$  a  $2100 \text{ cm}^{-1}$ ). V oblasti pod  $1500 \text{ cm}^{-1}$  je infračervené spektrum poly(1,3-DEB) kvalitativně shodné s infračerveným spektrem 1,3-DEB. Změnu pozorujeme v oblasti kolem  $900 \text{ cm}^{-1}$ , zde došlo k rozšíření pásu poly(1,3-DEB) oproti 1,3-DEB. Při přechodu od monomeru k polymeru dále sledujeme posun řady pásů k vyšším vlnočtům, signál trojné vazby poly(1,3-DEB), který vznikl reakcí katalyzovanou různými katalyzátory, se posouvá v rozmezí  $5 \text{ cm}^{-1}$  oproti 1,3-DEB a signál alifatické a aromatické dvojně vazby ( $1580 \text{ cm}^{-1}$ ) se posouvá v rozmezí  $10 \text{ cm}^{-1}$  oproti 1,3-DEB viz Obr. 15.



**Obr. 15:** IR spektrum 1,3-DEB (A) a poly(1,3-DEB) (B), připraveného na [Rh(COD)acac] v THF.



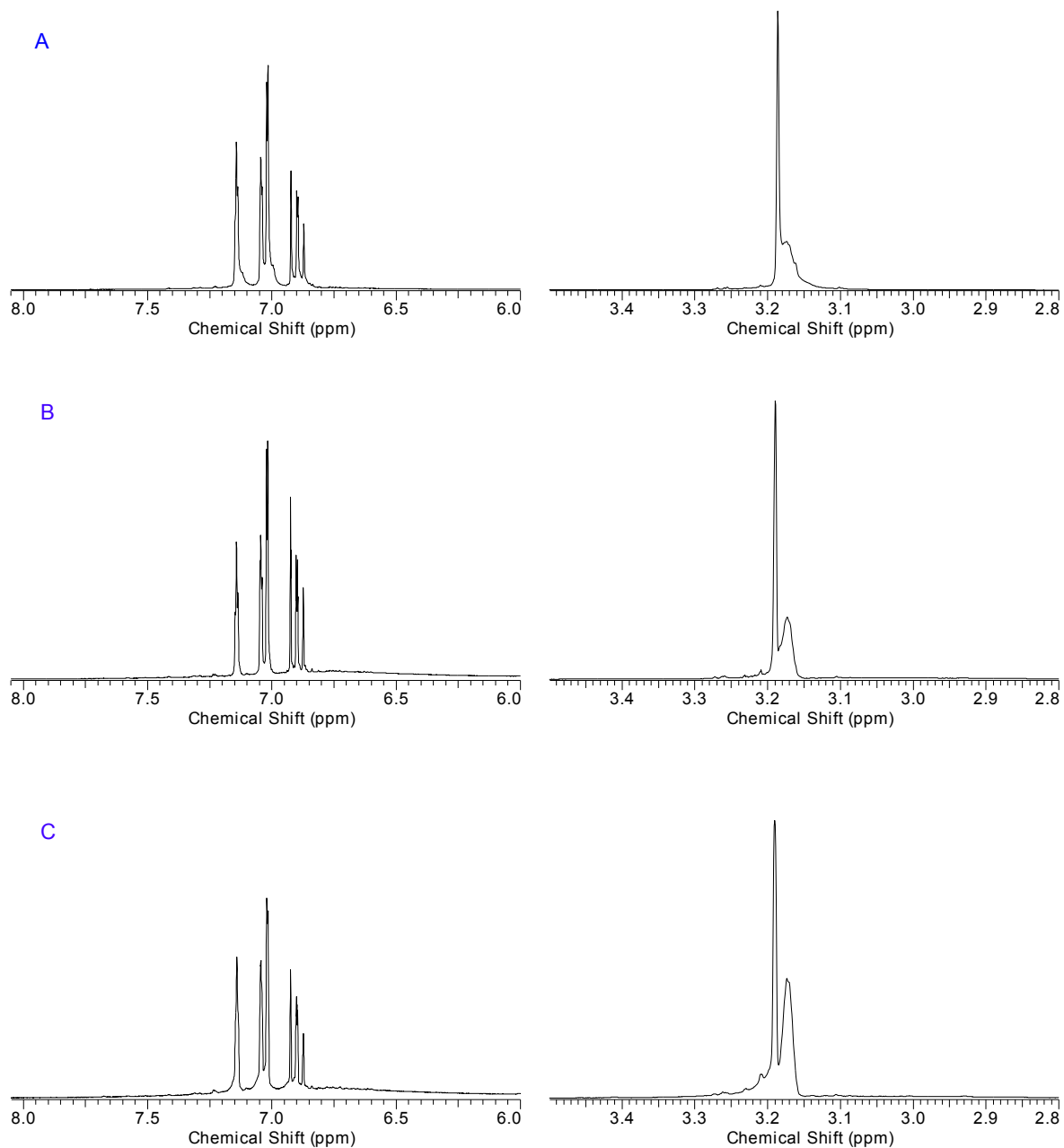
**Obr. 16:** Ramanovo spektrum 1,3-DEB (A) a poly(1,3-DEB) (B), připraveného na [Rh(COD)acac] v THF.

Z Ramanových spekter (Obr. 16) je zřejmé, že poloha píku trojné vazby ( $2100\text{ cm}^{-1}$ ) je jak u 1,3-DEB, tak i u poly(1,3-DEB) na stejném vlnočtu. Pásky okolo  $1590\text{ cm}^{-1}$  (odpovídá alifatickým a aromatickým dvojným vazbám) jsou značně v poly(1,3-DEB) rozšířeny, což můžeme připisovat tvorbě částečně konjugovaného hlavního řetězce při přechodu od monomeru k polymeru. Oproti 1,3-DEB ve spektru poly(1,3-DEB) přibyl pás  $1339\text{ cm}^{-1}$ . Pod  $1000\text{ cm}^{-1}$  je spektrum poly(1,3-DEB) výrazně zatíženo šumem.

#### 5.3.4. Monitorování reakce pomocí $^1\text{H}$ NMR

K monitorování průběhu jedné z polymerizací byla použita metoda  $^1\text{H}$  NMR, konkrétně byla sledována polymerizace 1,3-DEB katalyzovaná  $[\text{Rh}(\text{COD})\text{acac}]$  v prostředí THF –  $d_8$ , počáteční koncentrace katalyzátoru  $[\text{Rh}]_0 = 6\text{ mmol/l}$ , počáteční koncentrace monomeru  $[1,3\text{-DEB}]_0 = 0,6\text{ mol/l}$ . Pomocí této metody byly získány  $^1\text{H}$  NMR spektra pro různé reakční časy (Obr. 17), ze kterých je patrné, jak narůstá polymer v závislosti na čase.

Na Obr. 17 je uvedeno  $^1\text{H}$  NMR spektrum poly(1,3-DEB). Spektrum sestává ze signálu  $3,19\text{ ppm}$  odpovídajícího acetylenickým protonům a ze signálu v oblasti  $7,5 - 6,5\text{ ppm}$ , které odpovídá aromatickým protonům. V průběhu polymerizace, pozorujeme nárůst širokého pásu cca  $3,17\text{ ppm}$ , který jsme přiřadili nezreagovaným ethynylovým vodíkům na postranním řetězci. Odpovídající aromatické signály a signály vodíků na trojné vazbě hlavního řetězce, tvoří velmi široký pás v oblasti  $7,5 - 6,5\text{ ppm}$  (ostré signály položené na tomto širokém pásu odpovídají aromatickým protonům nezreagovaného monomeru). Na základě výrazné šířky pásu aromatických protonů polymeru, je možno usuzovat na nízkou uniformitu struktury polymeru.

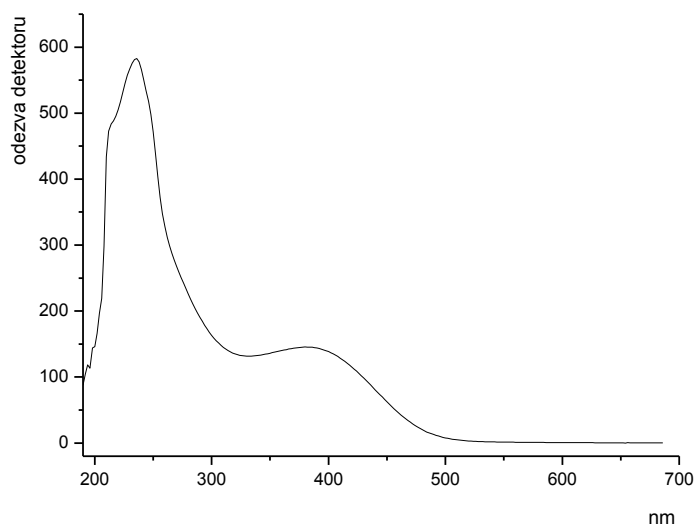


**Obr. 17:**  $^1\text{H}$  NMR spektrum poly(1,3-DEB) získané v průběhu polymerizace 1,3-DEB na  $[\text{Rh}(\text{COD})\text{acac}]$ , THF –  $\text{d}_8$ . Reakční čas 5 minut (A), 6 hodin (B) a 24 hodin (C).

### 5.3.5. UV/VIS spektra

Díky detektoru Daode Array (DAD), který byl použit při analýze vzorku metodou SEC/DAD/PS (viz. Experimentální část), bylo možné porovnat UV/VIS spektra jednotlivých frakcí odebraných v průběhu polymerizace.

Metodou SEC/DAD/PS byla sledována polymerizace 1,3-DEB katalyzována [Rh(COD)acac] (vzorek č. 3d, Tab. 1). Výsledky ukázaly, že se charakter UV/VIS spektra (pozice maxima a hrany ve VIS oblasti) nemění (i) v závislosti na reakčním čase (kdy dochází k narůstání rozsahu větvení) a (ii) v závislosti na relativní molekulové hmotnosti frakcí poly(1,3-DEB) a to v měřitelném rozsahu hodnot  $M = 8900 - 500.000$  (podle PS kalibrace). Jedno z UV/VIS spekter získaných v průběhu SEC/DAD/PS monitorování je ukázáno na Obr. 18. Spektrum sestává z pásu s maximem okolo 250 nm, který odpovídá absorpci postraních fenylových skupin, a pásu ve VIS oblasti, který odpovídá absorpci konjugovaného hlavního řetězce.



**Obr. 18:** UV/VIS spektrum poly(1,3-DEB) (vzorek č. 3d, Tab. 1), získané v průběhu syntézy metodou SEC/DAD/PS, relativní molekulové hmotnosti  $M = 100.000$  (podle PS kalibrace), reakční doba 180 minut.

## 6. ZÁVĚR

- \* Byla prokázána schopnost katalyzátorů typu  $[\text{Rh}(\text{dien})\text{acac}]$  a  $[\text{Rh}(\text{dien})\text{X}]_2$  transformovat bifunkční monomer 1,3-DEB na vysokomolekulární částečně větvený poly(1,3-DEB) s výtěžkem ~ 50 %, který zůstává po dobu polymerizace rozpustný v reakční směsi a je tak vhodný pro okamžitou postpolymerizační modifikaci cestou reakce postranních skupin. Bylo prokázáno, že poly(1,3-DEB) vykazuje v roztoku zvýšenou molekulárně hmotnostní stabilitu (v porovnání s polyPhA, tj. polymerem vzniklým polymerizací monofunkčního PhA).
- \* Byla provedena jednoduchá optimalizace polymerizačního systému cílená na vysoký výtěžek a nízkou míru větvení poly(1,3-DEB). Ze studovaných katalyzátorů se jako nejvhodnější ukázal komplex  $[\text{Rh}(\text{COD})\text{acac}]$ , a to v prostředí THF, při koncentraci  $[\text{Rh}] = 6 \text{ mmol/l}$  a  $[1,3\text{-DEB}] = 0,6 \text{ mol/l}$ .
- \* Při sledování průběhu polymerizace a při analýzách produktu bylo otestováno několik metod s ohledem na posouzení jejich vhodnosti pro tento typ polymerizace. Ukázalo se, že kombinace těchto technik SEC/PS a SEC/MALS poskytuje velmi cenné informace nejen o molekulárně hmotnostních charakteristikách, ale též o míře větvení polymeru, a to na základě porovnání hodnot zdánlivých a skutečných středů molekulových hmotností a na základě vývoje závislosti  $R_g$  vs.  $M$ . Obdobně cenné informace poskytlo i monitorování reakčního systému pomocí  $^1\text{H}$  NMR spektroskopie, které po provedení dalších optimalizací zřejmě umožní odhadnout stupeň konverze postranních ethynylových skupin polymeru. Naopak, IR a Ramanova spektroskopie a spektroskopie v UV/VIS oblasti poskytuje pouze základní informace o struktuře polymeru a tyto techniky nebudou zřejmě vhodné např. pro detailnější studium polymerní mikrostruktury.

## 7. SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY

- [1] Tang, B. Z.: *Macromol. Chem, Phys.*, 2008, 209, 1303.
- [2] Lai, L. M.; Lam, J. W. Y.; Qin, A. J.; Dong, Y. Q.; Tang, B. Z.: *J. Phys. Chem. B*, 2006, 110, 11128.
- [3] Yin, S. C.; Xu, H. Y.; Su, X. Y.; Li, G.; Song, Y. L.; Lam, J.; Tang, B. Z.: *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.*, 2006, 44, 2346.
- [4] Hua, J. L.; Lam, J. W. Y.; Dong, H. C.; Wu, L. J.; Wong, K. S.; Tang, B. Z.: *Polymer*, 2006, 47, 18.
- [5] Sakaguchi, T.; Shiotsuki, M.; Sanda, F.; Masuda, T. J.: *Membrane Sci.*, 2006, 280, 720.
- [6] Shirakawa, H.; Louis, E. J.; MacDiarmid, A. G.; Chiang, K. C.; Heeger, A. J.: *Chem. Soc., Chem. Commun*, 1977, 578.
- [7] Vohlídal, J.: *Makromolekulární chemie*, učební text, UK Praha, (1995).
- [8] Masuda, T.; Sasaki N.; Higashimura, T.: *Macromolecules*, 1975, 8, 717.
- [9] Escudero, A.; Vilar, R.; Salcedo, R.; Ogawa, T.: *Eur. Polym. J.*, 1995, 31, 1135.
- [10] Kishimoto, Y.; Eckerle, P.; Miaytake, T.; Ikarita, T.; Noyori, R.: *J. Am. Chem. Soc.*, 1994, 116, 12131.
- [11] Sedláček, J.; Vohlídal, J.: *Collect. Czech. Chem. Commun.*, 2003, 68, 1745.
- [12] Balcar, H.; Sedláček, J.; Zedník, J.; Blecha, V.; Kubát, P.; Vohlídal, J.: *Polymer*, 2001, 42, 6709.
- [13] Balcar, H.; Sedláček, J.; Zedník, J.; Blecha, V.: *Macromol. Chem. Phys.*, 1999, 200, 2597.



- [14] Vohlídal, J.; Sedláček, J.; Patev, N.; Lavastre, O.; Dixneuf, P. H.; Cabioch, S.; Balcar, H.; Pflieger, J.; Blecha, V.: *Macromolecules*, 1999, 32, 6439.
- [15] Sedláček, J.; Vohlídal, J.; Patev, N.; Pacovská, M.; Cabioch, S.; Lavastre, O.; Dixneuf, P. H.; Balcar, H.; Pflieger, J.; Matějka, P.: *Macromol. Chem. Pphys.*, 1999, 200, 972.
- [16] Vohlídal, J.; Sedláček, J.; Patev, N.; Pacovská, M.; Lavastre, O.; Cabioch, S.; Dixneuf, P. H.; Blecha V.; Matějka, P.; Balcar, H.: *Collect. Czech. Chem. Commun.*, 1998, 63, 1815.
- [17] Häbler, M.; Qui, A.; Tang, B. Z.: *Polymer*, 2007, 48, 6181.
- [18] Zhan, X.; Yang, M.: *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 2001, 169, 27.
- [19] Zhan, X.; Yang, M.: *Europ. Poly. J.*, 2001, 37, 1649.
- [20] Sedláček, J.; Vohlídal, J.: *Macromol. Chem., Rapid Commun*, 1993, 14, 51.