

**MESOPORÉZNÍ RHODIOVÉ  
KATALYZÁTORY PRO POLYMERIZACE  
SUBSTITUOVANÝCH ACETYLÉNŮ**

Disertační práce

**JAN SVOBODA**

**Univerzita Karlova v Praze**  
Přírodovědecká fakulta  
Katedra fyzikální a makromolekulární chemie

Praha 2007

Tato práce byla vypracována na Katedře fyzikální a makromolekulární chemie Přírodovědecké fakulty Univerzity Karlovy v Praze v letech 2001 - 2007 pod vedením školitele Prof. RNDr. Jiřího Vohlídala, CSc.

Prohlašuji, že jsem disertační práci vypracoval samostatně a že jsem uvedl veškerou použitou literaturu. Dále prohlašuji, že jsem tuto práci ani její podstatnou část nepředložil k získání jiného nebo stejného akademického titulu.

V Praze, dne 21. února 2007

A handwritten signature in black ink, appearing to be 'S. Vohlídala', written in a cursive style.

Rád bych poděkoval svému školiteli Jiřímu Vohlídalovi; bez něhož by tato práce nemohla vzniknout. Dále děkuji školiteli-konzultantovi Janu Sedláčkovi a též Hynku Balcarovi za podnětné připomínky v průběhu práce a diskuze výsledků, dnes již zesnulé Martě Pacovské za pomoc a přátelskou atmosféru, kterou vytvářela v naší laboratoři, Jiřímu Čejkovi za pomoc při přípravě mesoporézních molekulových sít a všem členům Katedry fyzikální a makromolekulární chemie za pomoc a podporu. Děkuji všem, kteří mi pomohli.

Děkuji také MŠMT České republiky (výzkumný záměr PŘF UK v Praze č. MSM113100001 a MSM0021620857 a grant č. FRVŠ 2345/2002), GAČR (granty č. 203/03/H140 a 203/05/2194) za finanční podporu.

# OBSAH

<b>1.</b>	<b>ÚVOD</b>	<b>6</b>
<b>2.</b>	<b>LITERÁRNÍ PŘEHLED</b>	<b>7</b>
2.1.	Strukturní typy substituovaných polyacetylenů	7
2.2.	Příprava substituovaných polyacetylenů radikálovými a iontovými polymerizacemi	8
2.3.	Příprava substituovaných polyacetylenů koordinačními polymerizacemi	8
2.4.	Homogenní rhodiové katalyzátory polymerizací substituovaných acetylenů	11
2.5.	Heterogenní katalytické systémy pro přípravu substituovaných polyacetylenů	14
2.5.1.	Mesoporézní molekulová síta (MMS)	14
2.5.2.	Heterogenizovaný katalyzátor polymerizací fenylacetylenu a jeho substituovaných derivátů připravený zakotvením $[\text{Rh}(\text{cod})\text{OMe}]_2$ na MCM-41	17
2.5.3.	Heterogenizovaný katalyzátor připravený zakotvením $[\text{Rh}(\text{cod})\text{Cl}]_2$ na polybenzimidazol	17
2.5.4.	Heterogenní katalyzátor polymerizací fenylacetylenu připravený kopolymerizací komplexu $[\text{Rh}(\text{cod})\text{AAEMA}]$ s <i>N,N</i> -dimethylakrylamidem a <i>N,N'</i> -methylenebisakrylamidem	18
2.5.5.	Polymerizace PhA v iontových kapalinách	18
<b>3.</b>	<b>CÍLE PRÁCE</b>	<b>20</b>
<b>4.</b>	<b>EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST</b>	<b>21</b>
4.1.	Použité chemikálie	21
4.2.	Příprava mesoporézních nosičů	22
4.3.	Příprava rhodiových komplexů	23
4.4.	Příprava heterogenizovaných katalyzátorů	24
4.5.	Polymerizace	26
4.6.	Použité techniky	28
<b>5.</b>	<b>VÝSLEDKY A DISKUSE</b>	<b>32</b>
5.1.	Heterogenizované katalyzátory připravené zakotvením rhodiových komplexů na mesoporézní molekulová síta	32
5.1.1.	Příprava mesoporézních molekulových sít	32
5.1.2.	Příprava heterogenizovaných katalyzátorů kotvením komplexů $[\text{Rh}(\text{cod})\text{Cl}]_2$ a $[\text{Rh}(\text{nbd})\text{Cl}]_2$ na modifikovaná mesoporézní molekulová síta	32
5.1.3.	Příprava heterogenizovaných katalyzátorů přímým zakotvením komplexů $[\text{Rh}(\text{cod})\text{acac}]$ a $[\text{Rh}(\text{nbd})\text{acac}]$ na MCM-41	38

5.1.4.	Polymerizační aktivita katalyzátorů připravených zakotvením komplexů [Rh(cod)Cl] <sub>2</sub> a [Rh(nbd)Cl] <sub>2</sub> na modifikovaná mesoporézní molekulová síta	39
5.1.5.	Polymerizační aktivita katalyzátorů připravených zakotvením komplexů [Rh(cod)acac] a [Rh(nbd)acac] na MCM-41	55
5.1.6.	Charakterizace polymerů připravených na katalyzátorech na bázi mesoporézních molekulových sít	58
<b>5.2.</b>	<b>Příprava a polymerizační aktivita katalyzátoru PBI/[Rh(nbd)Cl]<sub>2</sub></b>	<b>62</b>
5.2.1.	Příprava katalyzátoru PBI/[Rh(nbd)Cl] <sub>2</sub>	62
5.2.2.	Polymerizační aktivita katalyzátoru PBI/[Rh(nbd)Cl] <sub>2</sub>	63
<b>5.3.</b>	<b>Polymerizační aktivita katalyzátoru styragel/[Rh(nbd)Cl(PPh<sub>3</sub>)]</b>	<b>65</b>
<b>5.4.</b>	<b>Polymerizace 3-ethynylthiofenu na homogenních a heterogenizovaných Rh katalyzátorech</b>	<b>69</b>
5.4.1.	Polymerizace 3-EtTh na homogenních katalyzátorech [Rh(cod)Cl] <sub>2</sub> , [Rh(nbd)Cl] <sub>2</sub> , [Rh(cod)acac] a [Rh(nbd)acac]	69
5.4.2.	Polymerizace 3-EtTh na heterogenizovaných Rh katalyzátorech	77
5.4.3.	Charakterizace P(3-EtTh)	79
<b>5.5.</b>	<b>Aktivita katalyzátorů PBI/[Rh(cod)Cl]<sub>2</sub> v průtokovém reaktoru</b>	<b>83</b>
5.5.1.	Polymerizace fenylacetyleny na PBI/[Rh(cod)Cl] <sub>2</sub> v průtokovém reaktoru připojeném na pístovou pumpu	83
5.5.2.	Polymerizace fenylacetyleny na PBI/[Rh(cod)Cl] <sub>2</sub> v průtokovém reaktoru s opakovaným průchodem reakční směsí	84
<b>6.</b>	<b>SHRnutí</b>	<b>87</b>
<b>7.</b>	<b>SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY</b>	<b>89</b>
<b>8.</b>	<b>SEZNAM POUŽITÝCH ZKRATEK</b>	<b>94</b>
<b>9.</b>	<b>SEZNAM PUBLIKACÍ</b>	<b>96</b>

# 1. ÚVOD

Přípravě a studiu vlastností konjugovaných polymerů je v posledních dvaceti letech věnována trvalá pozornost, protože tyto polymery vykazují funkční vlastnosti jako je fotovodivost, elektroluminiscence a nelineární optické vlastnosti, po dopování i polovodivost, případně až elektronovou vodivost. Potenciálně tedy mohou být využity jako aktivní organické materiály pro konstrukci fotovoltaiických článků, integrovaných obvodů a prvků pro optickou výpočetní techniku<sup>1-4</sup>. Jelikož podél svých makromolekulárních řetězců snadno a rychle transportují nosiče náboje a excitační energii, jsou též perspektivními látkami pro přípravu supramolekulárních elementů v současnosti vyvíjené molekulové elektroniky<sup>5</sup>. Příkladem fungujících supramolekulárních elementů obsahujících konjugované oligomery jsou fotosyntetické systémy rostlinných organismů, v nichž různé karoteny a zeaxanthiny, což jsou v podstatě oligomerní polyvinyleny, spolehlivě fungují jako přenašeče excitační energie z center záchytu fotonů do center její přeměny na energeticky bohaté sloučeniny. O významu výzkumu konjugovaných polymerů pro rozvoj vědy a technologií svědčí i udělení Nobelovy ceny za chemii za rok 2000 A. J. Heegerovi, A. G. MacDiarmidovi a H. Shirakawovi za objevy učiněné právě v této oblasti.

Fotoelektrické a fotonické vlastnosti polyvinylenu i dalších konjugovaných polymerů jsou značně citlivé na přítomnost stopových množství různých nízkomolekulárních látek, které v nich mohou, v závislosti na své chemické stavbě, působit např. jako: dopanty zvyšující elektrickou vodivost polymeru, pasti zachycující nosiče elektrického náboje, zhášedce excitovaných stavů fluorescenčních center, katalytická centra oxidační degradace polymerů apod., a tak ovlivňovat funkční vlastnosti konjugovaných polymerů. Jelikož chemické složení a koncentrace těchto příměsí nebyvají dostatečně spolehlivě známy (určeny), ovlivňují tyto příměsi v podstatě nedefinovaným způsobem naměřené hodnoty fyzikálních vlastností polymerů. Pro další rozvoj poznání vlastností konjugovaných polymerů je proto žádoucí vývoj metod získávání těchto polymerů s co nejnižším obsahem stopových příměsí.

Předložená práce spadá do oblasti výzkumu polyvinylenu (obvykle nazývaných polacetyleny), což jsou konjugované polymery s hlavními řetězci tvořenými systémem střídajících se dvojných a jednoduchých vazeb:  $(-CR_1=CR_2-)_n$  kde  $R_1$  a  $R_2$  je H nebo jednovazný substituent (základním polymerem této třídy je polyacetylen ( $R_1$  i  $R_2$  je H)). Poly(acetylen) a jeho deriváty jsou prakticky výhradně připravovány koordinačními polymerizacemi indukovanými různými homogenními katalyzátory. Připravené polymery proto zákonitě obsahují nežádoucí zbytky (residua) katalytických systémů, které se odstraňují opakovaným přesrážením polymeru z různých systémů rozpouštědlo – srážedlo. Tato operace však přináší další komplikace spočívající v tom, že mnohé substituované acetyleny poměrně rychle autooxidačně degradují, a to zejména v roztocích, které jsou ve styku se vzduchem. Jejich degradace v roztocích je asi 100-krát až 1000-krát rychlejší než v pevném stavu a navíc může být katalyzována právě katalytickými residui, která zpravidla obsahují atomy přechodových kovů schopných měnit své oxidační číslo. Při přesražování jsou tedy z polyvinylenu odstraňovány zbytky katalytických systémů, avšak současně jsou do něho zaváděny rovněž nežádoucí kyslíkaté skupiny, není-li při celé operaci vyloučen kontakt roztoku s atmosférou obsahující kyslík, což je experimentálně značně náročné. Proto je žádoucí vyvinout polymerizační postupy, které by minimalizovaly kontaminaci připraveného polymeru katalytickými residui. Schůdnou cestou k dosažení tohoto cíle je vývoj heterogenních nebo na heterogenních nosičích zakotvených (heterogenizovaných resp. heterofázových) katalyzátorů polymerizací substituovaných acetylenů. Takové katalyzátory lze použít buď jako katalytické lože průtokového reaktoru nebo ve formě suspenze v polymerizační směsi, ze které se po ukončení polymerizace od vzniklého roztoku polymeru snadno odstraní např. centrifugací nebo filtrací.

## 2. LITERÁRNÍ PŘEHLED

Konjugované polymery, tzn. polymery s konjugovanými vazbami v hlavním řetězci jsou v poslední době intenzivně studovány pro své význačné elektrooptické vlastnosti. Důležitou podskupinou těchto polymerů jsou polyacetyleny (polyvinyleny), tedy polyacetylen a jeho mono a disubstituované deriváty (Schéma 1).

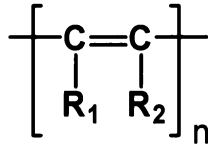


Schéma 1: Obecný vzorec polyacetylenů

### 2.1. Strukturální typy substituovaných polyacetylenů

Díky konjugaci podél hlavního řetězce, která brání volné rotaci kolem jednoduchých C-C vazeb, je kromě *cis-trans* izomerie na dvojných vazbách pozorována i *cisoid-transoid* izomerie na vazbách jednoduchých. Je tedy možno odlišit čtyři konfigurační izomery polyacetylenů: *trans-transoid*, *trans-cisoid*, *cis-transoid*, *cis-cisoid*. Při polymerizaci monosubstituovaných (nebo nesymetricky disubstituovaných) acetylenů je možno dále odlišit konstituční izomery hlava-pata (HT) a hlava-hlava, pata-pata (HH-TT). U izomeru HH-TT je možno dále odlišit, zda se dvojná vazba nachází mezi stejnými nebo různými skupinami. Záleží na tom, zda k přípravě došlo na metathesním nebo inzertním katalyzátoru (viz Kap. 2.3.). Celkem je tedy možno odlišit 12 různých izomerů (Schéma 2).

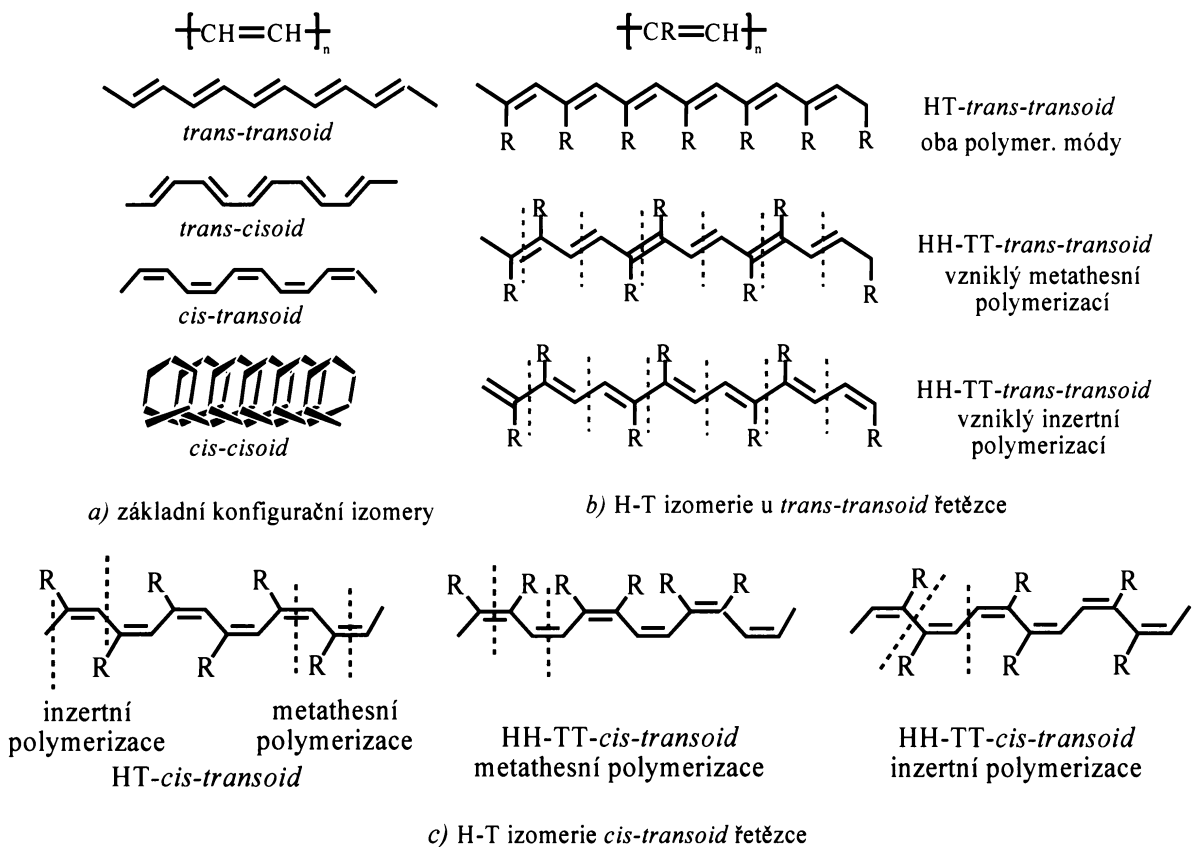


Schéma 2: Konfigurační a hlava-pata izomery polyvinylenového řetězce

Nejlépe jsou z uvedených stereoizomerů monosubstituovaných polyacetylenů prostudovány HT-*cis-transoid* polymery, které je jako jediné možné připravit v dostatečné čistotě. U nich je možné usuzovat na strukturu podle  $^1\text{H}$  NMR spekter<sup>6,7</sup>. HT-*cis-transoid* polymery monosubstituovaných acetylenů vykazují ostrý signál jejich olefinického vodíku mezi 5 a 6 ppm, v závislosti na substituentu. Pro HT-*cis-transoid* polyfenylacetylen (PPhA) je tento signál 5,84 ppm (s, CH=), ostatní vodíky mají signál mezi 6,6 ppm a 7,0 ppm. Pro *trans* PPhA je signál CH= vodíku při 6,78 ppm. Procentuální obsah *cis* je možné určit podle rovnice<sup>8</sup>:

$$\%cis = \frac{A_{5,84}}{A_{total}/6} \cdot 100 \quad (1)$$

kde  $A_{5,84}$  je plocha pod píkem u 5,84 ppm a  $A_{total}$  je plocha píků všech vodíků ve spektru.

Pozorovaný obsah *cis* bývá zpravidla menší než 100%, vzhledem k *cis-trans* izomerizaci, ke které dochází jak během vlastní polymerizace, tak i během NMR měření<sup>9</sup>.

Pro polymery s nahodilou strukturou doposud nebyly takovéto charakteristiky zjištěny. Jejich spektra zpravidla obsahují široký pás zahrnující aromatické i vinylické protony. U disubstituovaných polyacetylenů, které neobsahují vinylický proton, není možné usuzovat na jejich strukturu z  $^1\text{H}$  NMR spekter.

Na obsah *cis* vazeb je možno usoudit též z infračervených spekter. Simionescu a spol. proměřili pro PhA závislost obsahu *cis* vazeb (určeného na základě  $^1\text{H}$  NMR) na poměru ploch píků u  $760\text{ cm}^{-1}$  a  $740\text{ cm}^{-1}$ , ref.<sup>8</sup>. Z tohoto poměru je možné určit obsah *cis* vazeb jak pro rozpustný *cis-transoid*, tak i nerozpustný *cis-cisoid* PhA.

## 2.2. Příprava substituovaných polyacetylenů radikálovými a iontovými polymerizacemi

Radikálové a iontové reakce jsou v širokém rozsahu, včetně průmyslových aplikací, využívány pro polymerizace monomerů obsahujících dvojnou vazbu. Substituované acetyleny a zejména fenylacetylen (PhA) a jeho deriváty je možné též polymerizovat kationtově<sup>10,11</sup> nebo radikálově<sup>12-14</sup>, zpravidla jsou však získávány pouze oligomery (relativní molekulová hmotnost maximálně několik tisíc) a cyklotrimery. Nízká relativní molekulová hmotnost vznikajících produktů je pravděpodobně důsledkem snižující se reaktivity aktivních center v důsledku jejich delokalizace podél rostoucího polyenového řetězce<sup>15</sup>.

Úspěšně probíhá pouze spontánní polymerizace ethynylpyridinů za současně kvarternizace<sup>16-18</sup>. Například reakcí 2-ethynylpyridinu s 1-bromdodekanem byl připraven poly[(N-dodecylpyridinium-2-yl) acetylen bromid] ve vysokém výtěžku. Pro propagaci polymerizace je předpokládán aniontový mechanismus.

## 2.3. Příprava substituovaných polyacetylenů koordinačními polymerizacemi

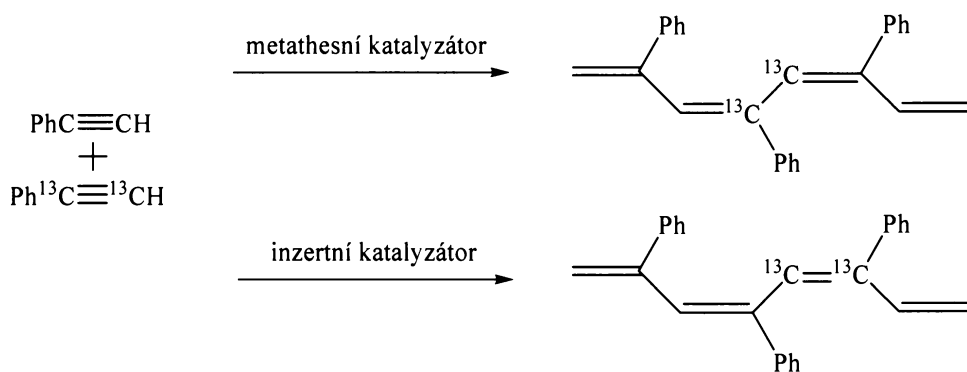
Pro přípravu dobře definovaných vysokomolekulárních polyacetylenů se jako vysoce účinné ukázaly koordinační polymerizace příslušných monomerů. Při koordinační polymerizaci je aktivní konec rostoucího makromolekulárního řetězce ligandem koordinační sloučeniny, která nemá plně vysyceny své vazebné možnosti. K tomuto koordinačnímu centru se nejprve koordinuje molekula monomeru a následným přeskupením vazebných elektronů



v rámci vzniklého komplexu dojde k přeměně monomeru na stavební jednotku zapojenou na konec rostoucí makromolekuly. Jedná se tedy o řetězové polymerizace. Koordinační katalyzátory polymerizací substituovaných acetylenů můžeme dále rozdělit do dvou skupin:

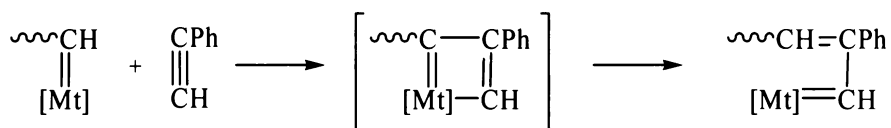
- metathesní katalyzátory, založené nejčastěji na komplexech a sloučeninách kovů 5 a 6 vedlejší skupiny (Nb, Ta, Mo, W).
- inzertní katalyzátory, založené nejčastěji na komplexech Ti, Fe a hlavně Rh.

Hlavní rozdíl v působení jednotlivých typů katalyzátorů spočívá v odlišném způsobu štěpení trojné vazby v propagačním kroku polymerizace. Zatímco metathesní katalyzátory štěpí dvě  $\pi$  vazby monomeru a mezi acetylenickými uhlíky vzniklé monomerní jednotky zůstává jednoduchá vazba, inzertní katalyzátory štěpí pouze jednu  $\pi$  vazbu monomeru (mezi acetylenickými uhlíky monomerní jednotky zůstává vazba dvojná). Tato skutečnost byla jednoznačně prokázána  $^{13}\text{C}$ -NMR analýzou polyfenylacetylenů vzniklých metathesními a inzertními polymerizacemi směsi PhA a PhA značeného na obou acetylenických uhlících nuklidem  $^{13}\text{C}$  (Schéma 3), ref.<sup>19</sup>.



**Schéma 3:** Koordinační polymerizace substituovaných acetylenů na metathesních a inzertních katalyzátorech

Pro metathesní polymerizace byl prokázán karbenový mechanismus propagace, který je v zásadě totožný s mechanismem metathese olefinů (Schéma 4), ref.<sup>20</sup>. Katalytickým aktivním centrem je metallakarbenový komplex přechodného kovu, ke kterému se koordinuje molekula monomeru a následně vzniká málo stabilní metallacyklobutenový intermediát, jehož rozpadem dochází k zabudování monomeru do polymerního řetězce a k regeneraci metallakarbenového aktivního centra. Primární metallakarben iniciující polymerizaci je buď přímo přítomen ve struktuře komplexu použitého jako katalyzátor, nebo vzniká in situ reakcí katalyzátoru s kokatalyzátorem nebo s monomerem<sup>21-25</sup>.



**Schéma 4:** Mechanismus propagace při polymerizaci PhA na metathesním katalyzátoru

O mechanismu propagace inzertních polymerizací neexistuje doposud jednotná představa. Mechanismus propagace polymerizací katalyzovaných komplexy rhodia, navržený Ogawou a kol.<sup>26</sup>, předpokládá v každém kroku koordinaci molekuly monomeru a přenos vodíku mezi koordinovanou molekulou monomeru a poslední monomerní jednotkou vznikajícího polymerního řetězce (Schéma 5). Novější návrh předpokládá v průběhu iniciace vznik částice  $\text{L}_n\text{Rh-H}$  a zabudování první molekuly monomeru inzercí do vazby Rh-H.

Zabudování dalších molekul monomeru probíhá inzercí do vazby Rh-C, mechanismus této inserce není dále diskutován<sup>6</sup>. Dále je, oproti Ogawovu mechanismu předpokládáno navázání rostoucího makromolekulárního řetězce na aktivní centrum jednoduchou vazbou.

Z pohledu obou představ je pro úspěšný průběh polymerizace nutná v první řadě přítomnost, a dále pak dostatečná kyselost, acetylenického vodíku. Toto je v souladu s experimentálním zjištěním, že na komplexech Rh byly dosud úspěšně polymerizovány pouze monosubstituované acetyleny, tedy monomery s dostatečně kyselým acetylenickým vodíkem, zejména PhA a jeho deriváty. Při pokusech o polymerizaci disubstituovaných acetylenů se Rh-komplexy ukázaly jako neaktivní. Pozitivní vliv kyselosti acetylenického vodíku na polymerizovatelnost monomeru byl detailně testován v rámci srovnávací studie polymerizací monomerů typu  $R-C_6H_4-CH=N-C_6H_4-C\equiv CH$  a  $R-C_6H_4-CH=N-C_6H_4-C\equiv CH$  s různým substituentem R, ref.<sup>27</sup>.

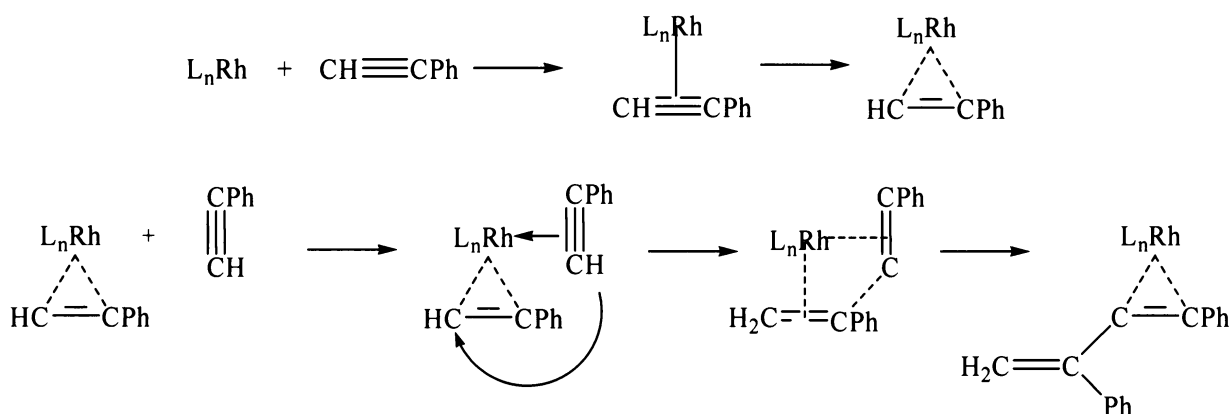


Schéma 5: Mechanismus propagace polymerizace PhA na Rh katalyzátoru navržený Ogawou a kol.<sup>26</sup>

V Tabulce 1 jsou shrnuty nejdůležitější přednosti a nedostatky v současné době aplikovaných metathesních a inzertních katalyzátorů.

Tabulka 1: Srovnání metathesních a inzertních katalyzátorů

	metathesní katalyzátory	inzertní katalyzátory typu komplexů Rh
odolnost vůči funkčním skupinám složek reakčních soustav	omezená a pouze po důkladné optimalizaci systému	velmi dobrá
odolnost vůči O <sub>2</sub> a H <sub>2</sub> O	nulová	vynikající
polymerizační aktivita na stericky bráněných monomerech	dobrá	omezená
substrátová selektivita vůči koncovým/vnitřním trojným vazbám	přednostně koncové	100 % na koncové
realizovatelnost živých polymerizačních soustav	za optimálních podmínek ano	za optimálních podmínek ano
možnost kotvení	ano	ano
dlouhodobá stabilita v pevné fázi na vzduchu	velmi omezená	dobrá
produktová stereoselektivita <i>cis-trans</i>	nízká	100 % <i>cis</i>

Mezi výhody polymerizačních systémů založených na komplexech rhodia patří tedy zejména stabilita v širokém spektru rozpouštědel a tolerance k rozličným funkčním skupinám, umožňující připravovat funkcionalizované polyeny. Všechny dosud testované rhodiové katalyzátory poskytují vysoce stereoregulární *cis-transoid* polyacetyleny. Ostatní známé katalyzátory polymerizace acetylenů tuto vysokou selektivitu nevykazují<sup>28</sup>.

## 2.4. Homogenní rhodiové katalyzátory polymerizací substituovaných acetylenů

Příprava polyacetylenů katalýzou komplexy rhodia je známa relativně dlouhou dobu, již na konci šedesátých let minulého století byly připravovány polyacetyleny za katalýzy hydratovaným chloridem rhoditým<sup>29</sup> nebo za katalýzy Wilkinsonovým katalyzátorem  $[\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3]$ , ref.<sup>30</sup>. Význačného posunu však dosáhl až Furlani v druhé polovině let osmdesátých, který použil pro přípravu polyfenylacetylenů komplexy  $[\text{Rh}(\text{cod})\text{Cl}]_2$ ,  $[\text{Rh}(\text{cod})(\text{bipy})\text{PF}_6]$  a  $[\text{Rh}(\text{nbd})(\text{bipy})\text{PF}_6]$  (kde cod je  $\eta^2:\eta^2$ -cyklookta-1,5-dien, nbd  $\eta^2:\eta^2$ -bicyklo-[2.2.1]hepta-1,4-dien a bipy 2,2'-bipyridyl)<sup>7,31,32</sup> a získal vysoce stereoregulární *cis-transoid* PPhA.

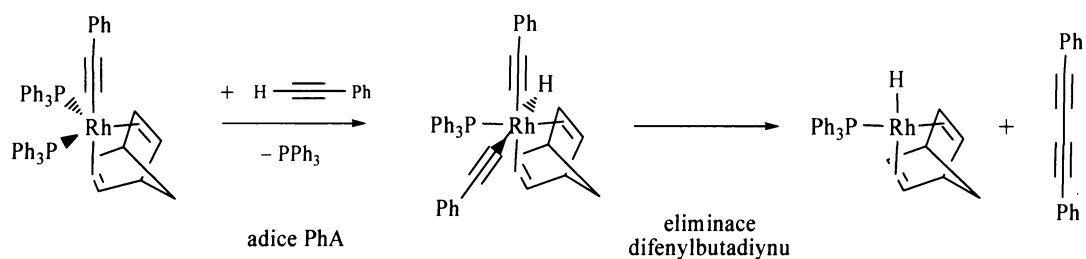
V současné době jsou pro přípravu substituovaných polyacetylenů používány hlavně neutrální dvoujaderné komplexy s chlorovým můstkem  $[\text{Rh}(\text{cod})\text{Cl}]_2$  a  $[\text{Rh}(\text{nbd})\text{Cl}]_2$ , ref.<sup>33-38</sup>, a dále komplex s methoxo- můstkem  $[\text{Rh}(\text{cod})\text{OMe}]_2$ , ref.<sup>39-41</sup>, monojaderné komplexy s acetylacetonátovým ligandem  $[\text{Rh}(\text{nbd})\text{acac}]$ , ref.<sup>42-44</sup> a  $[\text{Rh}(\text{cod})\text{acac}]$ , ref.<sup>44</sup> (kde acac je acetylacetonát) a některé další (jako  $[\text{Rh}(\text{CH}_3)(\text{nbd})(\text{PPh}_3)_2]$  a  $[\text{Rh}(\text{C}\equiv\text{C}_6\text{H}_5)(\text{nbd})(\text{PPh}_3)_2]$ , ref.<sup>6</sup>) a v omezené míře iontové (například  $[\text{Rh}^+(\text{cod})(\text{tos}^-)(\text{H}_2\text{O})]$  a  $[\text{Rh}^+(\text{nbd})(\text{tos}^-)(\text{H}_2\text{O})]$ , ref.<sup>45</sup> (kde  $\text{tos}^-$  je 4-toluensulfonát) nebo  $[\text{Rh}^+(\text{cod})_2(\text{BF}_4)^-]$ , ref.<sup>46</sup>).

Pro dvoujaderné komplexy  $[\text{Rh}(\text{cod})\text{Cl}]_2$  a  $[\text{Rh}(\text{nbd})\text{Cl}]_2$  je znám vliv použitého rozpouštědla na rychlost polymerizace, výtěžek polymeru i dosaženou molekulovou hmotnost. Pozitivní vliv mají jak rozpouštědla jako metanol nebo tetrahydrofuran (THF), ale i aminy a to i v kokatalytickém množství (např. triethylamin (TEA)) a další kokatalyzátory, např. organokovové sloučeniny (např. *n*-BuLi, MeLi, Et<sub>3</sub>Al). Při přidavku TEA se předpokládá disociace dvoujaderného komplexu na monojaderné částice, které jsou nezbytné pro vlastní iniciaci polymerizace (Schéma 6)<sup>33,37,47</sup>. Zároveň se předpokládá, že kokatalyzátory jako například TEA zabraňují nežádoucím bočním reakcím, které nevedou ke vzniku aktivního polymerizačního centra<sup>6</sup>.



Schéma 6: Disociace můstkových rhodiových katalyzátorů účinkem TEA

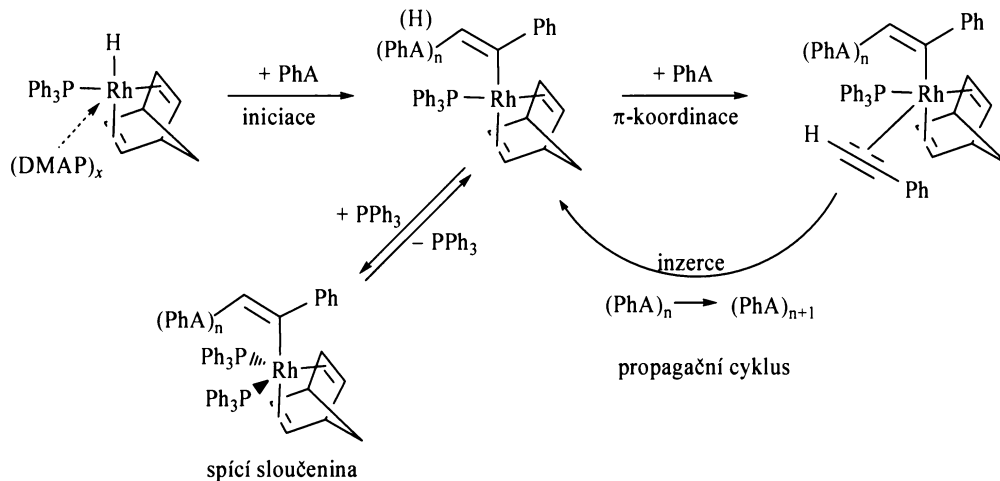
Je známo několik živých systémů pro polymerizace PhA založených na rhodiových komplexech. První živý polymerizační systém získali Kishimoto a kol.<sup>48</sup>, kteří polymerizovali PhA monojaderným komplexem  $[\text{Rh}(\text{C}\equiv\text{CPh})(\text{nbd})(\text{PPh}_3)_2]$  v přítomnosti 4-(dimethylamino)pyridinu (DMAP). Přítomnost DMAP byla prokázána jako zásadní pro živý průběh polymerizace. Kishimoto a kol. předpokládají, že z komplexu  $[\text{Rh}(\text{C}\equiv\text{CPh})(\text{nbd})(\text{PPh}_3)_2]$  nejprve vznikne reakcí s molekulou monomeru hydridový komplex rhodia za současného odštěpení 1,4-difenylbuta-1,3-diynu (Schéma 7)<sup>6</sup>.



**Schéma 7:** První krok transformace  $[\text{Rh}(\text{C}\equiv\text{CPh})(\text{nbd})(\text{PPh}_3)_2]$  na aktivní centrum

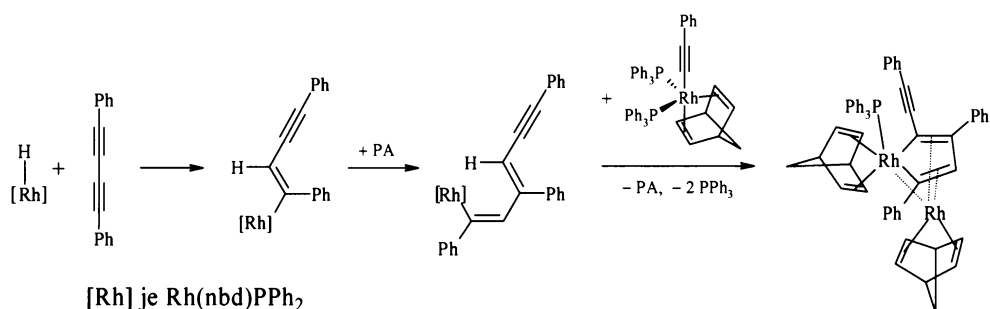
Na takto vzniklém komplexu dochází, v přítomnosti DMAP, k reakci s monomerem a dále k propagaci polymerizace. Pro živý průběh polymerizace je nezbytná přítomnost trifenylofosfinu ( $\text{PPh}_3$ ), jehož navázáním je katalytické centrum přeměněno ve spící, dočasně neaktivní, sloučeninu (Schéma 8).  $\text{PPh}_3$  je k aktivnímu centru vázán reverzibilně, je tedy možné ho vytěsnit molekulou monomeru. Nebrání tedy průběhu polymerizace, ale pouze ji zpomaluje. Zároveň navázáním na volné koordinační místo blokuje toto před nežádoucími vedlejšími reakcemi, které vedou k terminaci aktivního centra. Při výrazném nadbytku však  $\text{PPh}_3$  blokuje i propagaci.

Obdobná situace byla pozorována i u přidavku  $\text{PPh}_3$  do systému  $[\text{Rh}(\text{nbd})\text{Cl}]_2/n\text{-BuLi}$ . S narůstající koncentrací  $\text{PPh}_3$  dochází ke snižování rychlosti polymerizace a zároveň i ke snížení relativní molekulové hmotnosti vzniklého polymeru. Tento jev se opět vysvětluje kompetitivní koordinací další molekuly  $\text{PPh}_3$  za vzniku relativně stabilního, katalyticky neaktivního komplexu. V tomto komplexu je blokováno místo pro navázání další molekuly monomeru a tím dojde ke zpomalení propagace<sup>49</sup>.



**Schéma 8:** Předpokládaný průběh iniciace a propagace

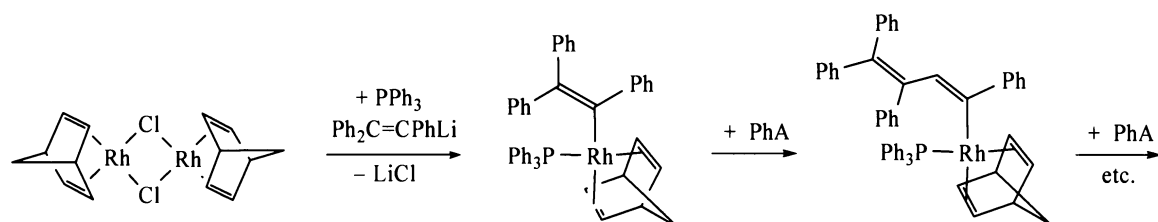
Při polymerizaci bez DMAP nebyl v reakční směsi pozorován 1,4-difenylbuta-1,3-diyen, ale bylo možné izolovat dvoujaderný, rhodacyklopentadienový komplex<sup>6</sup>. Pro vznik tohoto komplexu navrhli Kishimoto a kol. mechanismus vycházející z reakce hydridového komplexu s 1,4-difenylbuta-1,3-diyem (Schéma 9). Rhodacyklopentadienový komplex je aktivní při polymerizaci PhA, vykazuje však nižší aktivitu a polymerizace nevykazuje živý průběh.



**Schéma 9:** Předpokládaná tvorba dvoujaderného rhodacyklopentadienového komplexu

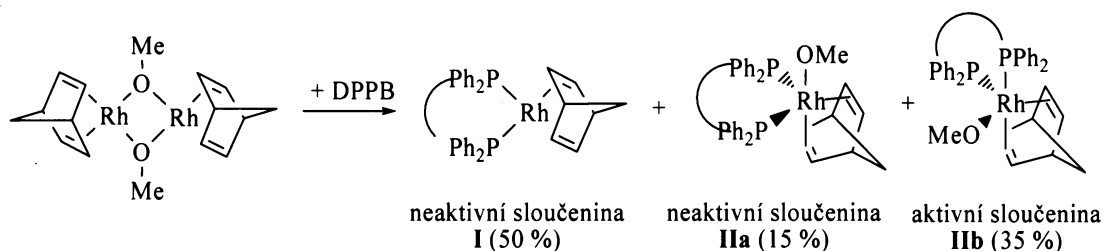
DMAP pravděpodobně blokuje tuto nežádoucí boční reakci. Podobný vliv je možno předpokládat i u systémů založených na můstkových komplexech. Zdá se, že nízká aktivita těchto komplexů v nepolárních rozpouštědlech může být, kromě potlačení disociace dvoujaderného komplexu, způsobena též vznikem rhodacyklopentadienového komplexu. Přítomnost kokatalyzátoru (např. TEA, ref.<sup>33</sup>) jeho vznik inhibuje.

Další katalytický systém s živým průběhem polymerizace, založený na rhodiových katalyzátorech, popsali Masuda a spol.<sup>50-52</sup>. Reakční centrum se  $\sigma$ -vázaným vinylickým ligandem připravili přímou reakcí [Rh(nbd)Cl]<sub>2</sub> s Ph<sub>2</sub>C=CPhLi za přítomnosti PPh<sub>3</sub>. Při tomto postupu odpadají výše diskutované problémy s Rh-ethynyl sloučeninami. Na takto připraveném katalyzátoru dále probíhá propagace (Schéma 10).



**Schéma 10:** Katalyzátor živé polymerizace PhA dle Masudy a spol.<sup>50-52</sup>

Jiný živý polymerizační systém popsali Farnetti a kol., kteří polymerizovali PhA komplexem [Rh(nbd)OMe]<sub>2</sub> v přítomnosti bidendátních fosfinů Ph<sub>2</sub>P(CH<sub>2</sub>)<sub>x</sub>PPh<sub>2</sub> (x = 2 - 4), ref.<sup>53</sup>. V systému s 1,4-bis(difenylfosfino)butanem (DPPB) vykazoval vznikající PPhA nízkou polydispersitu (*I<sub>n</sub>* od 1,09 do 1,33) a přibližně lineární závislost *M<sub>n</sub>* na stupni konverze, při přidání další dávky monomeru však polymerizace neproběhla úplně, zpolymerizováno bylo pouze asi 50% přidaného monomeru. Autoři prokázali, že při reakci [Rh(nbd)OMe]<sub>2</sub> s DPPB vznikají tři různé komplexy, z nichž pouze jeden je dále aktivní pro polymerizaci PhA (Schéma 11). Na tomto komplexu dále probíhá iniciace reakcí s molekulou PhA.



**Schéma 11:** Polymerizační katalytický systém dle Farnetti a spol.<sup>53</sup>

Všechny známé živé polymerizační systémy založené na komplexech rhodia obsahují jako dienový ligand  $\eta^2:\eta^2$ -norborna-1,4-dien; obdobné systémy s cod ligandem nevykazují živý průběh polymerizace<sup>6</sup>. Důvodem je silnější koordinace nbd ligandu v porovnání s cod, ref.<sup>54</sup>. Rekompexace Rh-komplexů s dienovými ligandy v byla v naší skupině studována v rámci diplomové práce J. Havlíčka<sup>55</sup>, přičemž byla prokázána náhrada cod ligandu za pevněji vázaný nbd ligand. V literatuře je popsána výměna cod za nbd ligand u komplexu  $[\text{Ir}(\text{cod})\text{Cl}]_2$ , ref.<sup>56</sup>.

## 2.5. Heterogenní katalytické systémy pro přípravu substituovaných polyacetylenů

Heterogenní katalyzátory jsou páteří současných průmyslových výrob. Mezi jejich největší výhody patří snadná separace reakčních produktů od katalyzátoru (nejčastěji prostou filtrací) a tím možnost přípravy velmi čistých produktů, dále jejich vyšší stabilita, možnost opakovaného použití, případně možnost použití v průtokovém reaktoru.

Zatímco heterogenní katalyzátory jsou již dlouhou dobu využívány v průmyslové praxi při přípravě nízkomolekulárních látek, jejich použití pro přípravu polymerů je zanedbatelné. Příčinou je objemnost na katalyzátoru vznikajících makromolekul, které jsou příliš velké na to, aby mohly být uvolňovány z pórů běžných mikroporézních nosičů. Proto i při prvních úspěšných polymerizacích acetylenických monomerů (acetylen, propyn, 1-butyn) na H-ZSM5 zeolitech modifikovaných  $\text{Co}^{2+}$  a  $\text{Ni}^{2+}$  byly získány pouze kompozitní materiály; polymer byl prokázán pouze spektroskopickými metodami, nebyl však detekován uvolněný v kapalně fázi reakční směsi a nepodařilo se ho ani izolovat<sup>57-60</sup>.

Aby bylo možné vznikající polymer izolovat, je tedy nutné místo mikroporézního nosiče (s póry o průměru do 1,5 nm, dle definice IUPAC) použít nosiče mesoporézní. Zakotvením homogenně polymerizačně aktivních organometalických komplexů na vhodné mesoporézní nosiče je možné připravit heterogenizované (též hybridní) katalyzátory.

Jako vhodné nosiče se ukazují např. nerozpustné organické polymery, jako například polybenzimidazol (PBI) a styragel a dále v poslední době stále více užívaná mesoporézní molekulová síta (MMS). Historii, přípravě, vlastnostem a využití MMS, jako jedněch z nejnadějnějších nosičů pro přípravu heterogenizovaných polymerizačních katalyzátorů je věnována následující podkapitola, již známé heterogenní systémy pro polymerizace substituovaných acetylenů jsou uvedeny v podkapitolách následujících.

### 2.5.1. Mesoporézní molekulová síta (MMS)

Nejdéle známou třídou molekulových sít jsou přírodní zeolity, vysoce krystalické aluminosilikáty s pravidelnou třidimensionální architekturou pórů<sup>61</sup>. První syntetický zeolit byl připraven Barrerem v roce 1938; v současné době je známo několik stovek typů syntetických zeolitů připravovaných různými metodami<sup>62</sup> a majících rozdílnou krystalickou strukturu<sup>63</sup>. Pro všechny tyto zeolity je však typický malý průměr pórů (~0,8 nm) i kavit (~1,3 nm). Podle klasifikace doporučené IUPAC jsou to tedy molekulová síta mikroporézního typu.

S rozvojem užití heterogenní katalýzy v chemickém průmyslu bylo na konci minulého století věnováno značné úsilí přípravě obdobných materiálů s větším průměrem pórů. V roce 1992 byla ve společnosti Mobil Oil Corporatin objevena přímá syntéza založená na templátech na bázi kapalných krystalů, vedoucí k první rozsáhlé skupině mesoporézních silikátů, MCM (Mobil composite of matter)<sup>64</sup>. Průměr pórů u těchto materiálů přesahuje 2 nm,

---

Klasifikace molekulových sít dle doporučení IUPAC:

mikroporézní	–	průměr pórů < 1,5 nm
mesoporézní	–	průměr pórů 1,5 až 50 nm
makroporézní	–	průměr pórů > 50 nm

plocha jejich povrchu dosahuje hodnot kolem 1000 m<sup>2</sup>/g. V dnešní době jsou známy i materiály s průměrem pórů až 30 nm, ref.<sup>65</sup>.

Nejznámější z mesoporézních molekulových sít je skupina materiálů M41S. Mezi ně patří zejména síto MCM-41 s hexagonálním uspořádáním jednodimensionálních pórů a trojdimensionální síto MCM-48 s kubickou architekturou pórů. Tyto materiály s pravidelnou strukturou se vyznačují uniformním průměrem pórů, který se pohybuje dle způsobu přípravy v rozmezí 2 – 10 nm. Jejich příprava vychází z hydrolyzy a následné kondenzace prekurzorů křemičitanových iontů ve vodném roztoku. Obdobně, jako při přípravě zeolitů, dochází za přítomnosti organických surfaktantů ke vzniku anorganicko-organického kompozitu, jehož tvorba je založena na elektrostatické interakci mezi kladně nabitou molekulou surfaktantu a křemičitanovými anionty v roztoku. Na rozdíl od zeolitů ale není templátem jediná organická molekula, nýbrž asociát amfifilních molekul uspořádaných do válcových micel.

Pro vznik materiálů typu MCM-41 byl navržen mechanismus, kdy nejprve vzniká templát na bázi kapalného krystalu (liquid-crystal templating mechanism, Schéma 12), ref.<sup>64</sup>. Autoři předpokládají dvě možnosti, podle první dochází nejprve ke vzniku kapalných krystalů bez účasti křemičitanového prekurzoru (1), podle druhé ke vzniku micel s navázaným křemičitanem, které se poté uspořádají do pravidelné struktury (2). Organický templát se odstraňuje z výsledného, vysušeného materiálu kalcinací.

Pro syntézu materiálu typu M41S je nezbytná přítomnost čtyř základních komponent. Zdroj křemíku (například křemičitan sodný, vodní sklo, tetraethylorthosilikát), strukturu řídící surfaktant (nejčastěji jsou používány alkyltrimethylammonium halogenidy), rozpouštědlo (voda) a přídavek kyseliny nebo hydroxidu upravující pH na vhodnou úroveň.

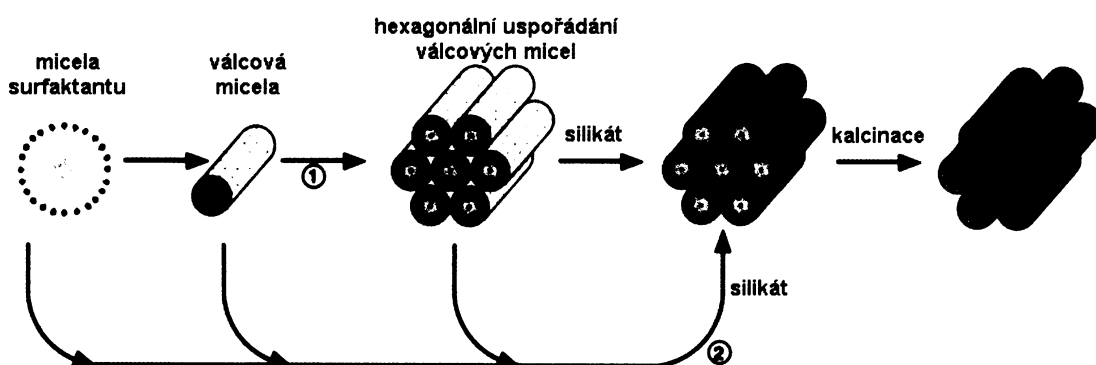
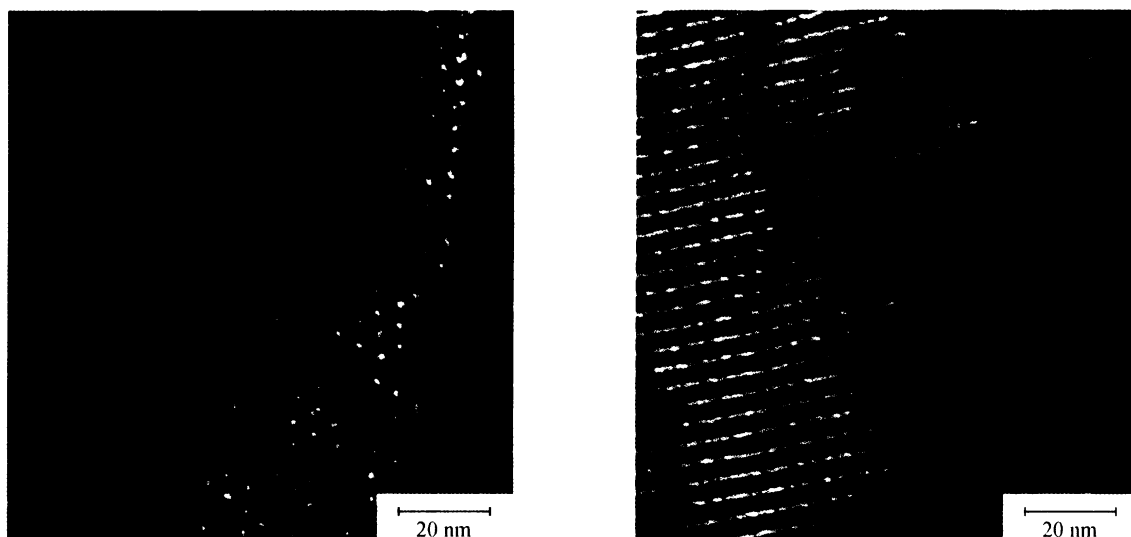


Schéma 12: Mechanismus přípravy mesoporézního molekulového síta MCM-41 podle Becka a kol.<sup>64</sup>

Při přípravě mesoporézních molekulových sít typu SBA-15 a SBA-16 se iontový surfaktant nahrazuje triblokovým kopolymerem poly(ethylenoxid)-poly(propylenoxid)-poly(ethylenoxid) (PEO<sub>x</sub>PPO<sub>y</sub>PEO<sub>x</sub>), který díky delším blokům tvoří válcové micely o větších průměrech, ref.<sup>65,66</sup>. Oproti ostatním typům MMS je možné tyto připravit s většími póry, až 30 nm a zároveň úzkými stěnami do 6,4 nm.

Mesoporézní molekulová síta se tedy vyznačují pravidelnou strukturou (viz snímek síta MCM-41 z transmisního elektronového mikroskopu, Obr. 1), úzkou distribucí dostatečně širokých pórů, jejichž průměr je možné měnit na základě přípravy nebo volbou vhodného typu síta, dále velkým povrchem a vysokou stabilitou. Mezi jejich další vlastnosti patří možnost modifikovat vnitřní povrch pórů vhodnými spojkami s různými koncovými skupinami, které mohou fungovat např. jako ligandy koordinačních sloučenin. Proto, vedle užití jako kyselých nebo bazických katalyzátorů, jsou MMS využívány též jako nosiče pro přípravu heterogenizovaných katalyzátorů<sup>67-69</sup>.



Obr. 1: TEM obrázek MCM-41

Přes vhodné spojky je možné na MMS zakotvit i rhodiové komplexy. Tyto spojky mohou být tvořeny trialkoxysilylovou skupinou, spojenou krátkým alkylovým řetězcem s vlastní funkční skupinou spojky, nejčastěji aminem, difenylfosfinem nebo thiolem. K navázání spojky na MMS dochází reakcí  $(\text{RO})_3\text{Si}$  skupiny s povrchovými OH skupinami síta za vzniku vazeb Si-O-Si a současného uvolnění příslušného alkoholu (Schéma 13).

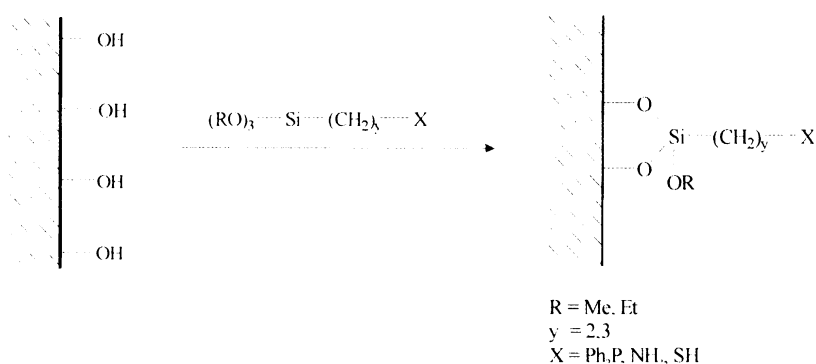


Schéma 1

Schéma 13: Modifikace povrchu MMS vhodnými spojky

Kawi a kol. zakotvili komplex  $[\text{Rh}(\text{CO})_2\text{Cl}]_2$  na síto MCM-41 přes spojku zakončenou aminovou, difenylfosfinovou a thiolovou skupinou, získaný heterogenizovaný katalyzátor úspěšně testovali jako katalyzátor hydrogenací aromatických uhlovodíků (benzenu, toluenu, *p*-xylenu a mesitylenu), ref.<sup>70</sup> a hydroformylace cyklohexenu<sup>71</sup>. Ve stejné skupině byl úspěšně zakotven komplex  $[\text{Rh}(\text{PPh})_3\text{Cl}]$  (Wilkinsonův katalyzátor) na MCM-41 modifikované spojky s aminovou a thiolovou koncovou skupinou. Výsledný katalyzátor byl rovněž úspěšně testován při hydroformylaci cyklohexenu<sup>72,73</sup>.

Byly připraveny i polymerizační katalyzátory založené na MMS jako nosičích. Rahiala a kol. zakotvili na MCM-41 zirkonocenový katalyzátor  $\text{Cp}_2\text{ZrCl}_2$  (kde Cp je cyklopentadienyl), výsledný heterogenizovaný katalyzátor byl aktivní při polymerizaci ethenu<sup>74</sup>. Verpoort a kol. zakotvili  $[(\text{R}_3\text{P})_2\text{Cl}_2\text{Ru}=\text{CHPh}]$  na MCM-41 modifikované difenylfosfinovou spojku, výsledný katalyzátor byl aktivní při polymerizaci norbornenu<sup>75</sup>.



### 2.5.2. Heterogenizovaný katalyzátor polymerizací fenylacetylenů a jeho substituovaných derivátů připravený zakotvením $[\text{Rh}(\text{cod})\text{OMe}]_2$ na MCM-41

Jediný heterogenizovaný katalyzátor pro polymerizaci PhA a jeho substituovaných derivátů založený na MMS byl připraven přímým zakotvením komplexu  $[\text{Rh}(\text{cod})\text{OMe}]_2$  na mesoporézní molekulová síta MCM-41<sup>76</sup>. Protože v supernatantu po kotvení komplexu byl pozorován methanol, autoři předpokládají, že během kotvení komplexu dochází k substituční reakci Si-OH skupiny s můstkovou methoxy skupinou Rh komplexu. Takto připravený katalyzátor byl aktivní pro polymerizaci PhA a jeho derivátů ((2-fluorofenyl)acetylen (2-FPhA), (4-fluorofenyl)acetylen (4-FPhA) a (4-pentylfenyl)acetylen (4-PePhA)). Výtěžek polymerů se pohyboval od 30% (4-PePhA) do 80% (2-FPhA), molekulové hmotnosti se pohybovaly od 48 000 ( $M_w$  4-PePhA) a 22 000 ( $M_n$  4-PePhA) do 180 000 ( $M_w$  2-FPhA) a 70 000 ( $M_n$  2-FPhA) (reakční doba 210 min,  $[\text{Rh}] = 3$  mmol/l,  $[\text{M}]_0 = 1,2$  mol/l, THF, lab. teplota). Vznikající polymery byly kontinuálně uvolňovány do kapalné fáze a podle  $^1\text{H}$  NMR spekter měly *cis-transoid* konfiguraci. Během polymerizačních experimentů nebylo pozorováno uvolňování aktivních center z nosiče.

### 2.5.3. Heterogenizovaný katalyzátor připravený zakotvením $[\text{Rh}(\text{cod})\text{Cl}]_2$ na polybenzimidazol

Další heterogenizovaný katalyzátor byl připraven zakotvením komplexu  $[\text{Rh}(\text{cod})\text{Cl}]_2$  na komerčním polybenzimidazolu (PBI, Hoechst-Celanese Corporation), ref.<sup>77</sup>. PBI (Schéma 14) je znám jako teplotně a oxidačně velmi stabilní polymer, který je nerozpustný v běžných rozpouštědlech díky tuhosti hlavního řetězce a stabilizujícím vodíkovým vazbám. Na druhou stranu PBI dobře bobtná v různých rozpouštědlech, jako je THF, voda a zároveň dochází k výraznému zvětšení jeho vnitřního povrchu. Nabobtnaný PBI vykazuje širokou distribuci průměrů pórů, od mikropórů přes vysoký obsah pórů průměru 10-20 nm až po 40 nm póry<sup>78</sup>.

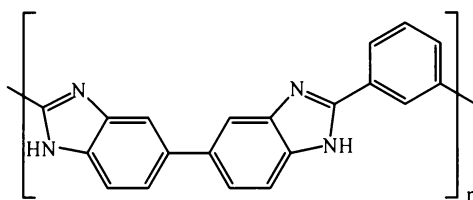


Schéma 14: Chemická struktura polybenzimidazolu (PBI)

Na tento nosič byl úspěšně a kvantitativně zakotven komplex  $[\text{Rh}(\text{cod})\text{Cl}]_2$ . Na základě známých interakcí Rh-dienových komplexů a aminů autoři předpokládají, že po zakotvení je v katalyzátoru přítomno rhodium jako monojaderná částice vázaná na dusíkové atomy PBI. Na takto připraveném katalyzátoru byl úspěšně polymerován PhA, 4-FPhA a 4-PePhA. PPhA vznikal ve výtěžku až 75% (reakční doba 500min,  $[\text{Rh}] = 4,47$  mmol/l,  $[\text{PhA}]_0 = 1,2$  mol/l, THF, lab. teplota), hmotnostní střed molekulové hmotnosti dosahoval až 300 000 na počátku polymerizace ( $[\text{Rh}] = 1,49$  mmol/l,  $[\text{PhA}]_0 = 2,4$  mol/l, THF, lab. teplota). Obdobně, jako v předešlém případě vykazoval vznikající polymer *cis-transoid* konfiguraci a nebylo pozorováno uvolňování aktivních center z nosiče.

#### 2.5.4. Heterogenní katalyzátor polymerizací fenylacetyleny připravený kopolymerizací komplexu [Rh(cod)AAEMA] s *N,N*-dimethylakrylamidem a *N,N'*-methylenebisakrylamidem

Třetí heterogenní katalytický systém byl připraven kopolymerizací komplexu [Rh(cod)AAEMA] (kde AAEMA<sup>-</sup> je deprotonizovaná forma 2-(acetoacetoxy)ethylmethakrylátu) s *N,N*-dimethylakrylamidem a *N,N'*-methylenebisakrylamidem za vzniku polymerní sítě s Rh(cod) částicemi vázanými prostřednictvím acac ligandů na boční skupiny ethylmethakrylátových monomerních jednotek. Tento katalyzátor byl úspěšně otestován pro hydrogenace různých organických substrátů jako olefinů, nenasycených aldehydů a ketonů, nitrobenzenu a nitrilů<sup>79</sup> a také pro polymerizace PhA a *p*-tolylacetyleny<sup>43,80</sup>. Výtěžek PPhA dosahoval v závislosti na zvoleném polymerizačním rozpouštědle až 98%,  $M_w$  vznikajícího polymeru se pohyboval v rozmezí 10 – 20.10<sup>3</sup> (reakční doba 1 hod, [M]<sub>0</sub>/[Rh] = 200, přídavek TEA jako kokatalyzátoru [TEA]/[Rh] = 10, teplota 22°C).

#### 2.5.5. Polymerizace PhA v iontových kapalinách

Heterogenní polymerizační systém je možné realizovat i za použití iontových kapalin. Jedná se o kapaliny, které obsahují pouze disociované ionty, s organickými rozpouštědly se zpravidla nemísí a tvoří s nimi dvoufázové systémy. V současné době je popsáno široké spektrum chemických reakcí, které v nich probíhají<sup>81-83</sup>.

Mastrorilli a kol. popsali polymerizaci PhA v 1-butyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborátu ([bmim]BF<sub>4</sub>) a *n*-butylpyridinium tetrafluoroborátu ([bupy]BF<sub>4</sub>) na komplexech [Rh(cod)Cl]<sub>2</sub>, [Rh(nbd)Cl]<sub>2</sub>, [Rh(cod)acac] a [Rh(nbd)acac] v přítomnosti TEA<sup>44,84</sup>. V tomto systému je možné snadno oddělit vznikající polymer i nezareagovaný monomer od rhodiového komplexu, který zůstává rozpuštěn v iontové kapalině, promytím toluenem. V závislosti na zvolené iontové kapalině a rhodiovém komplexu byl získáván PPhA ve výtěžku až 90%,  $M_w$  dosahoval až 200 tisíc (reakční doba 5 min, molární koncentrace Rh 8.10<sup>-3</sup> mol/kg, [PhA]<sub>0</sub>/[Rh] = 200, přídavek TEA jako kokatalyzátoru [TEA]/[Rh] = 10, teplota 25°C). Katalytický systém byl testován na opakované použití katalyzátoru po předchozím vymytí polymeru a monomeru, s katalyzátorem [Rh(NBD)acac] bylo dosaženo při druhém použití výtěžku polymeru až 85% s obdobnou molekulovou hmotností, jako při cyklu prvním.

Trzeciak a kol. polymerizovali PhA katalyzátory RhTp(cod) a RhBp(cod) (kde Tp je tris(pyrazolyl)borát a Bp je bis(pyrazolyl)borát) v iontových kapalinách [bmim]BF<sub>4</sub>, 1-butyl-3-methylimidazolium chloridu ([bmim]Cl), 1-methyl-3-oktylimidazolium tetrafluoroborátu ([mokt]BF<sub>4</sub>) a 1-butyl-4-methylpyridinium tetrafluoroborátu ([bumepy]BF<sub>4</sub>) v přítomnosti tetraalkylammonium chloridů a bromidů (R<sub>4</sub>N·X, kde R je butyl nebo ethyl a X je Cl nebo Br), ref.<sup>85</sup>. Tyto katalytické systémy byly aktivní, bylo dosaženo výtěžku PPhA až 58 % za 24 hod a hodnot  $M_w$  až 80 000. Zvýšení výtěžku PPhA a to až na 100 % bylo dosaženo přídavkem alkoholů jako CH<sub>3</sub>OH, (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CHOH nebo (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>COH. Zároveň docházelo i ke zvýšení hodnot  $M_w$  vznikajícího polymeru až na 140 000.

V navazující práci stejné skupiny je popsána polymerizace PhA za použití komplexu [Rh(cod)OMe]<sub>2</sub> v iontových kapalinách [mokt]BF<sub>4</sub>, [mokt]Cl, [bmim]BF<sub>4</sub>, [bmim]PF<sub>6</sub>, [bmim]I a [bumepy]BF<sub>4</sub>, ref.<sup>86</sup>. Nejvyšších výtěžků PPhA (až 92 %,  $M_w$  23 000) bylo dosaženo při použití iontové kapaliny [bumepy]BF<sub>4</sub>. V iontových kapalinách na bázi imidazolu s anionty PF<sub>6</sub> a BF<sub>4</sub> bylo možno dosáhnout přídavkem triethylaminu nebo cyklooktadienu výtěžku až 99 %. Při použití iontové kapaliny [mokt]Cl probíhala polymerizace pomaleji, než v ostatních testovaných kapalinách, naopak byl získán polymer s nejvyšší hodnotou  $M_w$  72 000. Směs [Rh(cod)OMe]<sub>2</sub> a [mokt]Cl byla studována pomocí

$^1\text{H}$  NMR spektroskopie, byl prokázán vznik nového monojaderného komplexu, který se dále zapojuje do vlastní polymerizace. Při použití iontové kapaliny  $[\text{makt}]\text{BF}_4$  nebyl žádný posun signálů a tím ani vznik nového komplexu pozorován.

### 3. CÍLE PRÁCE

Příprava substituovaných polyacetylenů je v současné době téměř výhradně založena na homogenně katalyzovaných polymerizacích. Zbytky katalyzátorů však negativně ovlivňují vlastnosti výsledných polymerů. Jednou z možností, jak tyto katalytická residua omezit, je připravovat tyto polymery pomocí heterogenně katalyzovaných polymerizací. Z tohoto zadání vyplynuly cíle této disertační práce:

- Připravit nové heterogenizované katalyzátory pro polymerizace monosubstituovaných acetylenů cestou zakotvení homogenně aktivních rhodiových komplexů na vhodné anorganické a organické nosiče a otestovat jejich polymerizační aktivitu při polymerizaci fenylacetylenu a jeho derivátů.
- Prostudovat na homogenních i heterogenizovaných katalyzátorech polymerizaci 3-ethynylthiofenu, monomeru, který dosud nebyl na rhodiových katalyzátorech úspěšně polymerizován.
- Prostudovat realizovatelnost použití heterogenizovaných katalyzátorů v průtokových reaktorech.

## 4. EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

### 4.1. Použité chemikálie

#### *Monomery*

Fenylacetylen 98 % (PhA, Aldrich)

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

(2-fluorofenyl)acetylen 97 % (2-FPhA, Aldrich)

(3-fluorofenyl)acetylen 98 % (3-FPhA, Aldrich)

(4-pentylfenyl)acetylen 97 % (4-PePhA, Aldrich)

4-ethynyl-N-{4-[(trimethylsilyl)-ethynyl]benzyliden}anilin (ETMSEBA) byl připraven RNDr. H. Balcarem, CSc. kondenzací 4-[(trimethylsilyl)ethynyl]benzaldehydu s 4-ethynylanilinem, ref.<sup>27</sup>.

Komerčně dostupné monomery byly použity bez dalšího čištění.

#### *Rhodiové komplexy*

Acetylacetonato(cyklookta-1,5-dien)rhodium (I) 99 % [Rh(cod)acac] (Aldrich)

Acetylacetonato(norbornadien)rhodium (I) 97 % [Rh(nbd)acac] (Aldrich)

Chloro(cyklookta-1,5-dien)rhodium(I) dimer 98 % [Rh(cod)Cl]<sub>2</sub> (Aldrich)

Chloro(norbornadien)rhodium(I) dimer 98 % [Rh(nbd)Cl]<sub>2</sub> (Aldrich)

Methoxy(cyklookta-1,5-dien)rhodium(I) dimer [Rh(cod)OMe]<sub>2</sub> (Aldrich)

Komplexy byly použity jako homogenní katalyzátory i pro přípravu heterogenizovaných katalyzátorů bez dalšího čištění.

#### *Heterogenizované katalyzátory*

Chloronorbornadientrifenyfosfinrhodium(I)/PS-DVB (Aldrich, FibreCat, 5 % hmotnostní Rh) (styragel/[Rh(nbd)Cl(PPh<sub>3</sub>)]). Tento katalyzátor byl použit bez dalšího čištění.

PBI/[Rh(cod)Cl]<sub>2</sub> heterogenizovaný katalyzátor byl připraven zakotvením [Rh(cod)Cl]<sub>2</sub> (Aldrich, 98 %) na komerční PBI (Hoechst-Celanese Corporation) Dr. A. Biffisem (University of Padova). Obsah Rh v připraveném PBI/[Rh(cod)Cl]<sub>2</sub> je 3,07 % hmotnostní, ref.<sup>77</sup>.

#### *Ostatní chemikálie*

3-aminopropyltrimethoxysilan 97 % (L-NH<sub>2</sub>, Aldrich)

2-(difenyfosfino)ethyltriethoxysilan 97 % (L-PPh<sub>2</sub>, ABCR GmbH)

Dichlordifenylsilan 95 % (Aldrich)

Ethylidifenyfosfin 98 % (Aldrich)

Ethylester kyseliny octové 99 % (Fluka)

3,5,7,9,11,13,15-heptacyklopentylpentacyklo[9.5.1.1<sup>3,9</sup>.1<sup>5,15</sup>.1<sup>7,13</sup>]oktasiloxan-1-ol (silsesquioxan, Aldrich)

Hexadecyltrimethylammonium bromid 96 % (Fluka)

Hexadecyltrimethylammonium chlorid 98 % (Fluka)

Chlordifenyfosfin 98 % (Aldrich)

Křemičitan sodný  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  (Aldrich)  
Kyselina chlorovodíková p.a. (Lachema)  
3-merkaptopropyltrimethoxysilan (L-SH) 97 % (Fluka)  
Oxid křemičitý Cab-O-Sil M5 (Cabot GmbH)  
Pluronic 123 [Poly(ethylen glykol)-*blok*-poly(propylen glykol)-*blok*-poly(ethylen glykol)]  
 $M_n \sim 5800$  (Aldrich)  
Polybenzimidazol (PBI, Hoechst-Celanese Corporation)  
*n*-propylamin 99 % (Fluka)  
Tetraethylorthosilikát 99 % (Fluka)  
Tetramethylammonium hydroxid 25 hm. % v  $\text{H}_2\text{O}$  (Aldrich)  
Thiofen 99 % (Aldrich)  
Triethylamin 99 % (TEA, Aldrich) Před použitím byl vakuově predestilován.  
Trifenylfosfin 99 % (Aldrich)  
Vodní sklo, čistý,  $\geq 10\%$  jako NaOH,  $\geq 27\%$  jako  $\text{SiO}_2$  (roztok křemičitanu sodného, Riedel-de Haën)  
Chemikálie, u nichž není uvedeno jinak, byly použity bez dalšího čištění.

#### *Rozpouštědla*

Dichlormethan, HPLC (Lachema) byl predestilován z  $\text{P}_2\text{O}_5$  na náplňové koloně a byl uchovávan nad molekulovým sítem 4A.  
Hexan p.a. (Lachema) Používán bez dalšího čištění.  
Methanol CHROMASOLV<sup>®</sup>, for HPLC, gradient grade,  $\geq 99.9\%$  (Riedel-de Haën) použit bez dalšího čištění.  
Tetrahydrofuran CHROMASOLV<sup>®</sup> Plus, for HPLC,  $\geq 99.9\%$ , inhibitor-free (THF, Aldrich)  
THF bez dalšího čištění byl používán jako kapalná fáze pro SEC chromatografii. Při použití jako polymerizační rozpouštědlo byl THF destilován z na  $\text{CaH}_2$  a  $\text{CuCl}$  na koloně.  
Toluen p.a. (Lachema) použit bez dalšího čištění jako kapalná fáze pro SEC-MALS chromatografii.

## **4.2. Příprava mesoporézních nosičů**

Mesoporézní molekulová síta byla připravena hydrotermální syntézou využívající jako strukturu řídicí templáty micely amfifilních látek<sup>69</sup>.

#### *Příprava mesoporézního síta MCM-41*

Hexadecyltrimethylammonium bromid (9,80 g) a křemičitan sodný  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  (10,01 g) byly rozpuštěny v destilované vodě (500 ml), k roztoku bylo přidáno 450 ml destilované vody a ethylester kyseliny octové (15 ml). Reakční směs byla ponechána v klidu po dobu 5 hod., během níž se počínají tvořit silikátové mesoporézní částice s póry vyplněnými templátovými micelami. Poté byla směs umístěna do sušárny a ponechána 48 hodin při  $90^\circ\text{C}$ . Během této doby se dokončí tvorba silikátových struktur a částice se stabilizují. Vzniklá bílá sraženina byla odfiltrována a několikrát promyta destilovanou vodou, sušena přes noc při  $50^\circ\text{C}$  a kalcinována při  $550^\circ\text{C}$  8 hodin v proudu vzduchu. Během kalcinace se molekuly organického templátu rozloží a produkty jejich rozkladu uvolní z pórů mesoporézního síta<sup>87</sup>.

### *Příprava mesoporézního síta MCM-48*

Oxid křemičitý (Cab-O-Sil M5, 5 g) byl dispergován ve 40ml destilované vody a k disperzi bylo za stálého míchání bylo přidáno vodní sklo (6,34 g) a poté tetramethylammonium hydroxid (6,3 ml). Po 15 minutách bylo přidáno 20ml dest. vody a hexadecyltrimethylammonium chlorid (34,68 g). Směs byla míchána dvě hodiny a poté zahřívána na 127°C v autoklávu po 48 hodin. Vzniklá bílá sraženina byla odfiltrována a několikrát promyta destilovanou vodou, sušena přes noc při 50°C a kalcinována při 550°C 8 hodin v proudu vzduchu.

### *Příprava mesoporézního síta SBA-15*

K roztoku triblokového kopolymeru Pluronic 123 (4 g) v destilované vodě (33 ml) byla přidána kyselina chlorovodíková (20 ml) a směs byla míchána po 60 minut. Poté byl za míchání přidán tetraethylorthosilikát (8,5 g) a směs byla bez míchání temperována na 90°C po dobu 48 hod. Vzniklá bílá sraženina byla odfiltrována, několikrát promyta destilovanou vodou, sušena přes noc při 50°C a kalcinována 8 hodin v proudu vzduchu při 550°C.

## **4.3. Příprava rhodiových komplexů**

Všechny komplexy byly připraveny postupy vycházejícími z ref.<sup>88</sup>.

### *Příprava komplexu chloro-(propylamino)-( $\eta^2:\eta^2$ -cyklookta-1,5-dien)-rhodium(I) [Rh(cod)(Pr-NH<sub>2</sub>)Cl]*

K roztoku [Rh(cod)Cl]<sub>2</sub> (257 mg) v dichlormethanu (13 ml) byl přidán propylamin (86  $\mu$ l). Směs byla odpařena v proudu argonu do sucha a produkt byl rekrystalizován z dichlormethanu a methanolu. <sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>), ppm: 0,92 (t, 3H, J=7,2, CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>NH<sub>2</sub>), 1,57 (m, 2H, CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>NH<sub>2</sub>), 1,70-1,81 (m, 4H, CH<sub>2</sub>-cod), 2,11 (s, 2H, CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>NH<sub>2</sub>), 2,32-2,50 (m, 4H, CH<sub>2</sub>-cod), 2,59 (m, 2H, CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>NH<sub>2</sub>), 3,40-4,70 (4H, =CH-cod). <sup>13</sup>C NMR (CDCl<sub>3</sub>), ppm: 11,00 (CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>NH<sub>2</sub>), 25,89 (CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>NH<sub>2</sub>), 30,73 (s, CH<sub>2</sub>-cod), 45,33 (CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>NH<sub>2</sub>), 74-77 + 80-83 (=CH-cod). Tento komplex již byl v literatuře popsán, avšak bez NMR spektra<sup>89</sup>.

### *Příprava komplexu chloro-(trifenyfosfino)-( $\eta^2:\eta^2$ -cyklookta-1,5-dien)-rhodium(I) [Rh(cod)(PPh<sub>3</sub>)Cl]*

Trifenyfosfin (121 mg) byl přidán k roztoku [Rh(cod)Cl]<sub>2</sub> (113,6 mg) v dichlormethanu (8 ml). Směs byla odpařena v proudu argonu do sucha, promyta hexanem a produkt byl rekrystalizován z směsi dichlormethan/hexan. <sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>), ppm: 1,87-2,12 (m, 4H, CH<sub>2</sub>-cod), 2,32-2,50 (m, 4H, CH<sub>2</sub>-cod), 3,15 (m, 2H, =CH-cod), 5,58 (m, 2H, =CH-cod), 7,35-7,45 (m, 9H, CH-fosfin), 7,70-7,77 (m, 6H, CH-fosfin). <sup>31</sup>P NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 30,6 ppm, d,  $J_{Rh-P}$  = 150 Hz. <sup>1</sup>H NMR odpovídá údajům z literatury, kde je zároveň publikována rentgenová struktura potvrzující monojadernost komplexu<sup>90</sup>.

### *Příprava komplexu chloro-(trifenyfosfino)-( $\eta^2:\eta^2$ -bicyklo[2.2.1]hepta-2,5-dien)-rhodium(I) [Rh(nbd)(PPh<sub>3</sub>)Cl]*

Trifenyfosfin (116 mg) byl přidán k roztoku [Rh(nbd)Cl]<sub>2</sub> (102 mg) v dichlormethanu (8 ml). Směs byla odpařena v proudu argonu do sucha, promyta hexanem a produkt byl rekrystalizován z směsi dichlormethan/hexan. <sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>), ppm: 1,34-1,42 (m, 2H, CH<sub>2</sub>-nbd), 3,00 (m, 2H =CH-nbd), 3,74 (m, 2H, CH-nbd), 5,31 (m, 2H, =CH-nbd),

7,35-7,45 (m, 9H, CH-fosfin), 7,60-7,68 (m, 6H, CH-fosfin).  $^{31}\text{P}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 31,0$  ppm, d,  $J_{\text{Rh-P}} = 169$  Hz. Tento komplex byl již v literatuře popsán<sup>91</sup>.

*Příprava komplexu chloro-(ethyl-difenylfosfino)-( $\eta^2$ : $\eta^2$ -cyklookta-1,5-dien)-rhodium(I) [Rh(cod)(PEtPh<sub>2</sub>)Cl]*

Ethyl-difenylfosfin (85  $\mu\text{l}$ ) byl přidán k roztoku [Rh(cod)Cl]<sub>2</sub> (102,6 mg) v dichlormethanu (8 ml). Směs byla odpařena v proudu argonu do sucha, promyta hexanem a produkt byl rekrystalizován z směsi dichlormethan/hexan.  $^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ ), ppm: 1,37 (dt, 3H,  $J_1=16,79$ ,  $J_2=7,48$ ,  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{Ph}_2\text{P}$ ), 1,83-2,08 (m, 4H,  $\text{CH}_2$ -cod), 2,25-2,45 (m, 4H,  $\text{CH}_2$ -cod), 2,49-2,59 (m, 2H,  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{Ph}_2\text{P}$ ), 3,01 (m, 2H, =CH-cod), 5,48 (m, 2H, =CH-cod), 7,35-7,44 (m, 6H, CH-fosfin), 7,61-7,68 (m, 4H, CH-fosfin).  $^{31}\text{P}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 28,1$  ppm, d,  $J_{\text{Rh-P}} = 148$  Hz. Tento komplex byl v literatuře popsán, publikovaná data  $^{31}\text{P}$  NMR jsou ve shodě s naměřenými<sup>92</sup>.

*Příprava komplexu chloro-(ethyl-difenylfosfino)-( $\eta^2$ : $\eta^2$ -bicyklo[2.2.1]hepta-2,5-dien)-rhodium(I) [Rh(nbd)(PEtPh<sub>2</sub>)Cl]*

Ethyl-difenylfosfin (145  $\mu\text{l}$ ) byl přidán k roztoku [Rh(nbd)Cl]<sub>2</sub> (164 mg) v dichlormethanu (8 ml). Směs byla odpařena v proudu argonu do sucha, promyta hexanem a produkt byl rekrystalizován z směsi dichlormethan/hexan.  $^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ ), ppm: 1,14 (dt, 3H,  $J_1=16,2$ ,  $J_2=7,6$ ,  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{Ph}_2\text{P}$ ), 1,33-1,39 (m, 2H,  $\text{CH}_2$ -nbd), 2,33-2,40 (m, 2H,  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{Ph}_2\text{P}$ ), 2,97 (m, 2H =CH-nbd), 3,71 (m, 2H, CH-nbd), 5,23 (m, 2H, =CH-nbd), 7,38-7,44 (m, 6H, CH-fosfin), 7,53-7,61 (m, 4H, CH-fosfin).  $^{31}\text{P}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 29,0$  ppm, d,  $J_{\text{Rh-P}} = 169$  Hz. Tento komplex doposud nebyl popsán.

*Příprava komplexu chloro-[2-(triethoxysilyl)ethyl-difenylfosfino]-( $\eta^2$ : $\eta^2$ -cyklookta-1,5-dien) -rhodium(I) [Rh(cod)(L-PPh<sub>2</sub>)Cl]*

2-(difenylfosfino)ethyltriethoxysilan (71  $\mu\text{l}$ ) byl přidán k roztoku [Rh(cod)Cl]<sub>2</sub> (46 mg) v dichlormethanu (8 ml). Směs byla odpařena v proudu argonu do sucha, promyta hexanem a produkt byl rekrystalizován z směsi dichlormethan/hexan.  $^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ ), ppm: 1,07-1,17 (m, 2H,  $\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{P}$ ), 1,22 (t, 9H,  $J=7,02$ ,  $\text{OCH}_2\text{CH}_3$ ), 1,81-2,08 (m, 4H,  $\text{CH}_2$ -cod), 2,23-2,45 (m, 4H,  $\text{CH}_2$ -cod), 2,52-2,61 (m, 2H,  $\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{P}$ ), 3,03 (m, 2H, =CH-cod), 3,83 (q, 6H,  $J=6,82$ ,  $\text{OCH}_2\text{CH}_3$ ), 5,47 (m, 2H, =CH-cod), 7,34-7,42 (m, 6H, CH-fosfin), 7,61-7,68 (m, 4H, CH-fosfin).  $^{31}\text{P}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 27,7$  ppm, d,  $J_{\text{Rh-P}} = 150$  Hz. Tento komplex doposud nebyl popsán.

#### 4.4. Příprava heterogenizovaných katalyzátorů

*Syntéza spojky (PPh<sub>2</sub>)<sub>2</sub>N(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>Si(OMe)<sub>3</sub> (L-N(PPh<sub>2</sub>)<sub>2</sub>)*

Syntéza vycházela z postupu popsaného v ref.<sup>93</sup>. 3-aminopropyltrimethoxysilan (2,7 ml, 15 mmol) a triethylamin (4,6 ml, 33 mmol) byly rozpuštěny v toluenu (60 ml). Směs byla ochlazená na  $-40^\circ\text{C}$  a za stálého míchání byl přidán  $\text{Ph}_2\text{PCl}$  (5,6 ml, 30 mmol). Reakční směs byla bez dalšího chlazení míchána 2 hod. Vyloučená amoniová sůl byla odfiltrována a rozpouštědlo bylo odpařeno pod vakuem.  $^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ ), ppm: 0,21 (m, 2H,  $\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}$ ), 1,21 (m, 2H,  $\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}$ ), 3,22 (m, 2H,  $\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}$ ), 3,37 (s, 9H,  $\text{Si}(\text{OMe})_3$ ), 7,20-7,45 (m, 20 H,  $\text{PPh}_2$ ).  $^{31}\text{P}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 62,2$  ppm, s.



### *Chemická modifikace MMS – zavádění kotvicích skupin*

Mesoporézní molekulové síto (MCM-41, MCM-48, SBA-15, každé 900 mg) bylo sušeno 6 hodin při 300°C ve vakuu. Po vychladnutí bylo síto pod atmosférou argonu suspendováno v CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (5 ml) a k suspenzi byl za stálého míchání přidán roztok příslušné spojky (L-NH<sub>2</sub> (1,08 g, 6,0 mmol), L-PPh<sub>2</sub> (2,26 g, 6,0 mmol), L-N(PPh<sub>2</sub>)<sub>2</sub> (3,29 g, 6,0 mmol) nebo L-SH (1,18 g, 6,0 mmol)) v CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (15 ml). Síto MCM-41 bylo též modifikováno ekvimolární směsí L-NH<sub>2</sub> (0,54 g, 3,0 mmol) a L-PPh<sub>2</sub> (1,13 g, 3,0 mmol). Po 3 hodinách bylo modifikované molekulové síto odděleno dekantací, čtyřikrát promyto CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (15 ml) a sušeno při 40-50°C v proudu argonu. Takto byla připravena modifikovaná MMS, která jsou dále značena jako MCM-41/L-NH<sub>2</sub>, MCM-48/L-NH<sub>2</sub>, SBA-15/L-NH<sub>2</sub>, MCM-41/L-PPh<sub>2</sub>, MCM-41/L-N(PPh<sub>2</sub>)<sub>2</sub>, MCM-41/L-SH a MCM-41/(L-NH<sub>2</sub>+L-PPh<sub>2</sub>).

### *Příprava katalyzátorů kotvením komplexů [Rh(cod)Cl]<sub>2</sub> a [Rh(nbd)Cl]<sub>2</sub> na modifikovaná MMS*

Molekulové síto modifikované spojkou bylo suspendováno v CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (5 ml) a za míchání byl k suspenzi přidán roztok rhodiového komplexu [Rh(cod)Cl]<sub>2</sub> nebo [Rh(nbd)Cl]<sub>2</sub> v CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (5 ml, množství komplexu bylo zvoleno tak, aby ve výsledném heterogenizovaném katalyzátoru byl obsah rhodia 1 % hm. Katalyzátor MCM-41/L-NH<sub>2</sub>/[Rh(cod)Cl]<sub>2</sub> byl připraven i s obsahem rhodia 2 % hm.). Směs byla míchána 3 hodiny, heterogenizovaný katalyzátor byl oddělen dekantací, čtyřikrát promyt CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (15 ml) a sušen při 40-50°C v proudu argonu. Připraveny byly následující katalyzátory: MCM-41/L-NH<sub>2</sub>/[Rh(cod)Cl]<sub>2</sub>, MCM-48/L-NH<sub>2</sub>/[Rh(cod)Cl]<sub>2</sub>, SBA-15/L-NH<sub>2</sub>/[Rh(cod)Cl]<sub>2</sub>, MCM-41/L-PPh<sub>2</sub>/[Rh(cod)Cl]<sub>2</sub>, MCM-41/L-SH/[Rh(cod)Cl]<sub>2</sub>, MCM-41/(L-NH<sub>2</sub>+L-PPh<sub>2</sub>)/[Rh(cod)Cl]<sub>2</sub>, MCM-41/L-NH<sub>2</sub>/[Rh(nbd)Cl]<sub>2</sub>, MCM-48/L-NH<sub>2</sub>/[Rh(nbd)Cl]<sub>2</sub>, SBA-15/L-NH<sub>2</sub>/[Rh(nbd)Cl]<sub>2</sub>, MCM-41/L-PPh<sub>2</sub>/[Rh(nbd)Cl]<sub>2</sub> a MCM-41/L-SH/[Rh(nbd)Cl]<sub>2</sub>.

### *Příprava katalyzátoru zakotvením komplexu [Rh(cod)Cl]<sub>2</sub> na MCM-41 s pasivovaným vnějším povrchem*

Pro ověření, zda k polymerizaci dochází uvnitř pórů, bylo připraveno MMS s povrchovými skupinami vysycenými reakcí s Ph<sub>2</sub>SiCl<sub>2</sub>, kdy je využita rychlá reakce Ph<sub>2</sub>SiCl<sub>2</sub> s Si-OH skupinami. Při použití správného množství Ph<sub>2</sub>SiCl<sub>2</sub> jsou tedy vysyceny povrchové Si-OH skupiny za vzniku ~SiO-SiPh<sub>2</sub>Cl nebo (~SiO)<sub>2</sub>-SiPh<sub>2</sub> a k následnému navázání spojky dojde pouze reakcí se zbývajícími Si-OH skupinami, které jsou uvnitř pórů. Pasivace vnějšího povrchu MCM-41 byla provedena podle ref.<sup>94</sup>. 400 mg MCM-41 bylo po vysušení suspendováno v 5 ml THF a za míchání bylo přidáno 120 μl Ph<sub>2</sub>SiCl<sub>2</sub> v 9 ml THF. Po 45 minutách bylo pasivované molekulové síto (MCM-41/Ph<sub>2</sub>SiCl<sub>2</sub>) odděleno dekantací, promyto čtyřikrát 15 ml THF a sušeno při 40-50°C v proudu argonu. Pasivované síto MCM-41 bylo modifikováno spojkou L-NH<sub>2</sub> a následně byl zakotven komplex [Rh(cod)Cl]<sub>2</sub> stejným postupem, jak je uvedeno výše. Výsledný heterogenizovaný katalyzátor je značen MCM-41/Ph<sub>2</sub>SiCl<sub>2</sub>/L-NH<sub>2</sub>/[Rh(cod)Cl]<sub>2</sub>.

### *Příprava katalyzátoru zakotvením komplexu [Rh(cod)(L-PPh<sub>2</sub>)Cl] na nemodifikované síto MCM-41*

Komplex [Rh(cod)(L-PPh<sub>2</sub>)Cl] obsahuje triethoxysilylovou skupinu, je tedy možné jej zakotvit na síto bez předchozí modifikace. Mesoporézní molekulové síto MCM-41 (100 mg) bylo sušeno 6 hodin při 300°C ve vakuu. Po vychladnutí bylo síto pod atmosférou argonu suspendováno v CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (3 ml) a k suspenzi byl za stálého míchání přidán roztok komplexu [Rh(cod)(L-PPh<sub>2</sub>)Cl] (6,44 mg, 0,0103 mmol) v CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (5 ml). Po 3 hodinách byl

heterogenizovaný katalyzátor MCM-41/[Rh(cod)(L-PPh<sub>2</sub>)Cl] oddělen dekantací, čtyřikrát promyt CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (5 ml) a sušen při 40-50°C v proudu argonu.

#### *Příprava katalyzátorů kotvením komplexů [Rh(cod)acac] a [Rh(nbd)acac]<sub>2</sub> na MCM-41*

Komplexy s acetylacetonátovým ligandem byly na MMS kotveny přímo bez použití spojky. Mesoporézní molekulové síto MCM-41 (900mg) bylo sušeno 6 hodin při 300°C ve vakuu a po vychladnutí bylo suspendováno v CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (5 ml) pod atmosférou argonu. K suspenzi byl za stálého míchání přidán roztok rhodiového komplexu [Rh(cod)acac] nebo [Rh(nbd)acac] v CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (5 ml, množství komplexu bylo zvoleno tak, aby při úplném zakotvení byl ve výsledném heterogenizovaném katalyzátoru obsah rhodia 1 % hm.). Směs byla míchána 3 hodiny, heterogenizovaný katalyzátor byl oddělen dekantací, promyt čtyřikrát 15 ml CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> a sušen při 40-50°C v proudu argonu. Připraveny byly následující katalyzátory: MCM-41/[Rh(cod)acac] a MCM-41/[Rh(nbd)acac].

#### *Příprava katalyzátoru PBI/[Rh(nbd)Cl]<sub>2</sub>*

Příprava katalyzátoru vycházela z postupu popsánoho v ref.<sup>77</sup> při přípravě katalyzátoru PBI/[Rh(cod)Cl]<sub>2</sub>. Roztok komplexu [Rh(nbd)Cl]<sub>2</sub> (30 mg) v THF (10 ml) byl přidán k suspenzi polybenzimidazolu (406 mg) v THF (10 ml) a směs byla míchána 24 hod. Katalyzátor byl oddělen dekantací, čtyřikrát promyt THF (15 ml) a sušen nejprve na vzduchu a nakonec v exsikátoru nad P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> při pokojové teplotě. Byl připraven katalyzátor s obsahem rhodia 3,07 hm. %.

Všechny připravené heterogenizované katalyzátory byly uchovávány v zatavených skleněných ampulích pod atmosférou argonu.

## **4.5. Polymerizace**

#### *Polymerizace PhA a 3-EtTh na homogenních katalyzátorech v míchaném reaktoru*

Navážené množství rhodiového komplexu bylo ve vialce rozpuštěno v příslušném rozpouštědle (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, THF; 1,5 - 4 ml), roztok byl umístěn na magnetickou míchačku a po 10 minutách k němu bylo přidáno odměřené množství monomeru. Průběh polymerizace byl monitorován pomocí gelové permeační chromatografie (size exclusion chromatography – SEC). V určených reakčních časech byly odebrány vzorky reakční směsi (5 μl), naředěny THF (množství zvoleno podle počáteční koncentrace monomeru, pro [M]<sub>0</sub> = 0,6 M bylo použito 0,5 ml THF) a injektovány do kolon SEC aparatury. Obsah polymeru a oligomerů v reakční směsi byl určen na základě absolutních ploch odpovídajících píků, pro kalibraci bylo použito gravimertické stanovení polymeru respektive oligomerů po skončení polymerizace. Zároveň byla získána molekulárně hmotnostní charakteristika vzniklého polymeru při příslušné reakční době. Po uplynutí zvolené maximální polymerizační doby (v závislosti na typu experimentu 210 min. až 24 hod.) byla reakční směs vlita do methanolu (50 ml). Vysrážený polymer byl několikrát promyt směsí methanol/THF (v objemovém poměru 4/1), odfiltrován na fritě a sušen ve vakuu při laboratorní teplotě. Oligomery byly izolovány z filtrátu po oddělení polymeru, a to odpařením rozpouštědla a zbytku monomeru při laboratorní teplotě. Výtěžek polymeru i oligomerů byl stanoven gravimetricky.

### *Polymerizace PhA na heterogenizovaných katalyzátorech na bázi MMS v míchaném vsádkovém reaktoru*

Při polymerizaci PhA na heterogenizovaných rhodiových katalyzátorech bylo postupováno obdobně, jako při polymerizaci na homogenních komplexech, rozdíly vyplývají pouze z možnosti snadné separace katalyzátoru z reakční směsi. Navážené množství heterogenizovaného katalyzátoru bylo suspendováno v rozpouštědle ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , THF; 1,5 - 4 ml) v centrifugační zkumavce, směs byla umístěna na magnetickou míchačku a po 10 minutách bylo přidáno odměřené množství monomeru. Před odběrem vzorku na SEC analýzu byla reakční směs po vyjmutí míchadla krátce zcentrifugována (2 min, 3000 otáček za min.) a vzorek byl odebírán ze supernatantu. Ředění vzorku pro SEC analýzu a její vyhodnocení bylo prováděno stejně, jako při homogenně katalyzované polymerizaci. Po uplynutí zvolené polymerizační doby byla směs opět centrifugována, supernatant byl kvantitativně oddělen od katalyzátoru a smíšen s methanolem. Polymer a oligomery byly dále zpracovávány stejně jako při homogenní polymerizaci. Použitý katalyzátor byl několikrát promyt polymerizačním rozpouštědlem, vysušen ve vakuu za laboratorní teploty a použit k analýzám nebo testu polymerizační aktivity použitého katalyzátoru.

### *Polymerizace 4-ethynyl-N-{4-[(trimethylsilyl)-ethynyl]benzyliden}anilinu (ETMSEBA) na homogenních a heterogenizovaných katalyzátorech v míchaném vsádkovém reaktoru*

Polymerizace ETMSEBA byla prováděna pouze v THF. Z důvodu omezené rozpustnosti tohoto monomeru a zvláště vznikajícího polymeru byla zvolena jeho nižší koncentrace ( $[\text{ETMSEBA}]_0 = 0,15 \text{ mol/l}$ ), než jaká byla použita při polymeracích PhA. Monomer byl do reakční směsi přidán jako roztok v THF (1 ml). V jiných aspektech se provedení polymerizace ETMSEBA nelišilo od polymerizací PhA popsané výše.

### *Polymerizace PhA a 3-EtTh na heterogenizovaných katalyzátorech na bázi PBI v míchaném vsádkovém reaktoru*

Z literatury je známo, že u PBI dochází v rozpouštědlech k nárůstu vnitřního povrchu (viz Kap 2.5.3.). Proto byla při použití katalyzátorů na bázi PBI na rozdíl od katalyzátorů využívajících jako nosiče MMS prodloužena doba, po kterou byl katalyzátor ponechán v rozpouštědle před přidáním monomeru, na 30 minut. Vlastní polymerizace byla sledována a vyhodnocena stejně, jako v případě polymerizace na katalyzátorech na bázi MMS.

### *Test stability zakotvení aktivních komplexů v heterogenizovaném katalyzátoru*

K ověření, zda nedochází k vymývání aktivních center z nosiče byly prováděny dva druhy experimentů. Prvním, základním, bylo testováno, zda nedochází k uvolňování zakotveného komplexu již pouhým rozpouštědlem (nebo kokatalyzátorem, byl-li přidán). Katalyzátor byl suspendován v objemu rozpouštědla zvýšeném oproti vypočtené hodnotě o 1 ml, případně byl přidán kokatalyzátor, pokud byla testována polymerizace v jeho přítomnosti, a směs byla umístěna na magnetickou míchačku. Po 1 hod byla zcentrifugována a byl odebrán 1 ml supernatantu, do kterého byl přidán monomer (PhA (70  $\mu\text{l}$ ) nebo 3-EtTh (63  $\mu\text{l}$ )) a po 7 hodinách bylo pomocí metody SEC zjišťováno, zda došlo k transformaci monomeru na polymer (nebo oligomery).

Druhý typ experimentů byl prováděn pouze tehdy, pokud byl první test negativní. V průběhu těchto experimentů bylo testováno, zda nedojde k vymývání aktivních částic katalyzátoru po přidavku monomeru. Experiment byl započat obvyklým způsobem jako normální polymerizační experiment, ale reakční směs byla po 30 minutách od přidání monomeru zcentrifugována a rozdělena na dva objemově stejné díly. Jeden obsahoval pouze

čistý supernatant, zatímco druhý supernatant a heterogenizovaný katalyzátor. Dále bylo metodou SEC sledováno složení obou frakcí reakční směsi. Pokračovala-li tvorba polymeru a oligomerů pouze ve frakci s heterogenizovaným katalyzátorem, nedocházelo k vymývání aktivních center z nosiče. Naopak, pokud pokračovala polymerizace v obou frakcích, dochází k přesunu polymerizační aktivity i do kapalné fáze, aktivní centra se tedy z nosiče vymývají.

#### *Polymerizace v průtokovém reaktoru připojeném na pístovou pumpu*

Pro realizaci reaktoru byly zvoleny skleněné chromatografické kolony o průměru 1 a 3 mm a délce 150 mm (Separon, Tessek ČR, původní chromatografická náplň odstraněna). Kolona byla naplněna odváženým množstvím katalyzátoru, který byl v kolonce zachycen buď kovovým sintrem nebo skelnou vatou. Kolona byla kovovou kapilárou připojena k pístové chromatografické pumpě HPP 5001, jejíž rezervoár byl naplněn roztokem PhA v THF (koncentrace 1,2 mol/l). Roztok monomeru byl převáděn přes katalyzátor rychlostí 0,1 ml/min. Prošlý roztok byl zachycován do jednotlivých vialek, z kterých byl odebrán vzorek 5  $\mu$ l, zředěn 500  $\mu$ l THF a analyzován metodou SEC na obsah PPhA a molekulárně hmotnostní charakteristiky vzniklého polymeru. Všechny získané frakce byly po skončení polymerizace sloučeny a převedeny do 4-násobného objemu methanolu. Vysrážený polymer byl několikrát promyt směsí methanol/THF (v objemovém poměru 4/1), odfiltrován na fritě a sušen ve vakuu při laboratorní teplotě. Výtěžek polymeru byl stanoven gravimetricky.

#### *Polymerizace v průtokovém reaktoru s opakovaným průchodem reakční směsi*

V tomto uspořádání byl průtokový reaktor realizován pomocí Pasteurovy pipety. Do té byla ve špičce natěsnána skelná vata a převrstvena odváženým množstvím katalyzátoru. Na horní konec Pasteurovy pipety navazoval zásobník pro případné použití většího množství roztoku monomeru. Špička pipety ústila přes teflonovou zátku do sběrné vialky. Experiment byl zahájen nalitím roztoku PhA v  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (koncentrace 0,6 nebo 2,4 mol/l) do Pasteurovy pipety. V tomto uspořádání tedy protékal roztok monomeru přes sloupec katalyzátoru pod hydrostatickým tlakem sloupce kapaliny nad katalyzátorem. Procházející roztok byl jímán do vialky, po průchodu většiny roztoku bylo odebráno 5  $\mu$ l roztoku, zředěno 0,5 ml THF (1 ml pro  $[\text{PhA}]_0 = 2,4 \text{ mol/l}$ ) a analyzováno metodou SEC. Zbytek roztoku monomeru a polymeru byl navrácen do Pasteurovy pipety a znovu procházel přes katalyzátor. Opětovným průchodem reakční směsi přes katalyzátor docházelo ke zvyšování výtěžku polymeru, který byl stanovován pomocí SEC na základě poměrů ploch polymeru a monomeru v chromatogramu. Pro přepočítání poměru extinkčních koeficientů polymeru a monomeru, který byl určen na základě proměření závislosti ploch píku polymeru (monomeru) na jeho koncentraci<sup>95</sup>. Tento přepočítání je možné použít tehdy, pokud vzniká pouze zanedbatelné množství oligomerů, což je v případě průtokových reaktorů splněno.

## **4.6. Použité techniky**

### *Rentgenová prášková difrakce*

Rentgenová prášková difrakce byla měřena pro nízké úhly ( $2\theta = 1 - 10^\circ$ ) na přístroji Siemens D5005 se zářením  $\text{Cu K}_\alpha$ . Analyzována byla připravená MMS.

### *N<sub>2</sub> adsorpční izotermy*

Adsorpční izotermy BET byly měřeny s použitím dusíku na přístroji Micrometrics ASAP 2010 při teplotě -196°C. Pro vyhodnocení izoterm byla použita metoda srovnávacích grafů<sup>96</sup> s využitím makroporézního silikagelu Davisil 663XWP (Sulpeko,  $S_{\text{BET}} = 82,5 \text{ m}^2/\text{g}$ ) a jeho formy modifikované spojkou L-NH<sub>2</sub> ( $S_{\text{BET}} = 75,7 \text{ m}^2/\text{g}$ ) jako referenčních adsorpčních materiálů.

### *Skenovací elektronová mikroskopie (SEM)*

Skenovací elektronová mikroskopie pro určení velikosti částic MMS byla provedena na mikroskopu JEOL 5500LW.

### *Hmotnostní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem (ICP-MS)*

Hmotnostní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem pro zjištění obsahu rhodia ve vzorcích byla provedena firmou Ecochem a.s., Praha metodou I-17294, ISO 17294, EPA 200.8 (Q21-340-002/01) s úpravou vzorku dle interního předpisu (Q21-340-004/01).

### *Elektronová spektroskopie pro chemickou analýzu (ESCA)*

Elektronová spektroskopie pro chemickou analýzu byla provedena na spektrometru ESCA 310 (Grammadata Scientia) s vysokovýkonnou rotující anodou a širokouhlovým křemenným monochomátorem. Pro excitaci elektronů bylo použito záření Al K<sub>α</sub> ( $h\nu = 1486,6 \text{ eV}$ ). Spektrometr byl kalibrován na pík Au 4f<sub>7/2</sub> (84,00 eV). Tlak během měření byl udržován pod  $10^{-7} \text{ Pa}$ . Kladný náboj byl na povrchu kompenzován elektrony s nízkou energií.

### *UV-vis spektroskopie*

UV-vis spektra v roztoku byla měřena na diode-array spektrometru Hewlett-Packard 8452, UV-vis reflexní spektra na spektrometru Perkin-Elmer UV-Vis/NIR Lambda.

### *IR a Ramanova spektroskopie*

Infračervená (IR) a Ramanova spektra byla měřena na spektrometru Nicolet Magma-IR 760, který je vybaven FT Raman modulem. IR spektra byla metodou difuzní reflexe měřena na vzorcích naředěných bromidem draselným.

### *NMR spektroskopie*

<sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C a <sup>31</sup>P NMR spektra byla naměřena na spektrometru Varian Unity Inova 400, <sup>1</sup>H spektra byla referencována na tetramethylsilan (0 ppm), <sup>13</sup>C spektra na signál rozpouštědla 77,00 ppm (CDCl<sub>3</sub>) a <sup>31</sup>P spektra na H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>. NOESY <sup>1</sup>H NMR spektra byla měřena ve fázově citlivém módu se standardní tří-pulzní sekvencí (směšovací čas 0,5 s, spektrální okno 5000 Hz).

<sup>29</sup>Si CP MAS NMR spektra pevných vzorků byla měřena na spektrometru Bruker DSX 200 v 4 mm rotoru.

### *Elementární analýza*

Elementární analýza byla provedena na ÚOCHB AV ČR.

### *Gelová permeační chromatografie (size exclusion chromatography – SEC)*

SEC analýzy byly měřeny na třech různých aparaturách lišících se použitými detektory. Základní analýzy byly prováděny na přístroji s UV detektorem (SEC-UV), vybrané vzorky z reakční směsi a připravené polymery byly studovány na přístrojích s detektorem umožňujícím měřit závislost UV-vis spektra na retenčním čase (Diode Array Detector, SEC-DAD) a na přístroji s rozptylovým detektorem (SEC-MALS).

#### *SEC-UV,*

Průběh polymerizací byl standardně sledován pomocí aparatury SEC (TSP, Thermo Separation Product, Florida, USA), se dvěma kolonami v sériovém uspořádání se styragelovou náplní Mixed B, Mixed C (Polymer Laboratories, UK) a koncentračním UV detektorem (TSP, Florida, USA). Detekce byla prováděna při vlnové délce 254 nm, což je vlnová délka, při které substituenty hlavního polymerního řetězce (fenyly nebo thienyly) vykazují intenzivní absorpci. Jako mobilní fáze byl použit THF při průtokové rychlosti 0,7 ml/min pro všechny SEC analýzy. Na kolony bylo injektováno 20  $\mu$ l analyzovaného roztoku pomocí stříkačky Hamilton. Hodnoty  $M_w$  a  $M_n$  byly určovány relativně vůči polystyrenovým standardům; ke kalibraci kolon byla používána série PS standardů s velmi úzkými distribucemi molekulových hmotností (kalibrační sada Polymer Laboratories, UK) umožňující kalibraci v rozsahu molekulových hmotností  $2 \cdot 10^2 - 2 \cdot 10^6$ .

#### *SEC-DAD*

Průběh vybraných polymerizací byl sledován pomocí aparatury SEC-DAD (chromatograf Hewlett Packard 1100 series) se dvěma kolonami v sériovém uspořádání se styragelovou náplní Mixed B, Mixed C (Polymer Laboratories, UK) a diode array UV detektorem. Tento detektor umožňuje získat UV VIS spektra (190 – 700 nm) pro jednotlivé retenční časy. Jako mobilní fáze byl opět použit THF při průtokové rychlosti 0,7 ml/min. Na kolony bylo dávkováno 20  $\mu$ l analyzovaného roztoku. Kalibrace kolon byla provedena stejnou sérií PS standardů (kalibrační sada Polymer Laboratories, UK). Na základě této kalibrace byly vyhodnocovány chromatogramy získané pro  $\lambda = 254$  nm.

#### *SEC-MALS, zpracování chromatogramů*

Průběh vybraných polymerizací a produkty dalších polymerizací byly charakterizovány pomocí aparatury SEC-MALS (Multi Angle Light Scattering) (Wyatt Technogy corporation, Santa Barbara, USA), se dvěma kolonami v sériovém uspořádání se styragelovou náplní Mixed B, Mixed C (Polymer Laboratories, UK) a sestavou rozptylového detektoru (DAWN EOS, Wyatt Technogy corporation, Santa Barbara, USA) a diferenciálního refraktometru (Optilab rEx). Jako mobilní fáze byl použit toluen při průtokové rychlosti 1,0 ml/min. Na kolony bylo injektováno 50  $\mu$ l analyzovaného roztoku. Naměřená data byla vyhodnocena pomocí programu ASTRA V (výrobce Wyatt Technogy corporation, Santa Barbara, USA) metodou Zimových diagramů.

#### *Zpracování chromatogramů*

Obsahy produktů (polymeru, oligomerů) a nezreagovaného monomeru v reakčních směsích byly určovány na základě absolutních ploch pod příslušnými SEC píky na základě kalibrace z gravimetrického stanovení polymeru (oligomerů) po ukončení polymerizace. V případě polymerizací v průtokovém reaktoru, kdy nebylo možné provést gravimetrické stanovení produktů, a zároveň vznikalo pouze zanedbatelné množství oligomerů, byl výtěžek

polymeru určován na základě poměru ploch příslušejících polymeru a monomeru. Pro přepočet byl použit poměr extinkčních koeficientů polymeru a monomeru získaný ze závislosti plochy příslušného píku k injektovanému množství polymeru respektive monomeru<sup>95</sup>.

Na základě výtěžku polymeru  $Y_p$  a hodnoty jeho  $M_n$  byla určena účinnost iniciace polymerizace,  $E_i$  podle vztahu platného pro polymerizaci bez přenosových reakcí (2):

$$E_i = [M]_0 \cdot M_j \cdot Y_p / (100 \cdot [Cat] \cdot M_n) \text{ (v \%)} \quad (2)$$

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

Hodnoty TON (turn over number), které vyjadřují počet katalytických cyklů vedoucích k zabudování molekuly monomeru do polymerního řetězce, jež proběhly na jednom katalytickém centru, byly počítány na základě vztahu (3):

$$TON = [M]_0 \cdot Y_p / [Cat] \quad (3)$$

## 5. VÝSLEDKY A DISKUSE

### 5.1. Heterogenizované katalyzátory připravené zakotvením rhodiových komplexů na mesoporézní molekulová síta

#### 5.1.1. Příprava mesoporézních molekulových sít

Byla připravena mesoporézní molekulová síta MCM-41 a SBA-15, která mají pravidelnou hexagonální strukturu, a MCM-48, které má strukturu kubickou. Pravidelnost struktury byla potvrzena práškovou rentgenovou difrakcí. Celkový povrch, objem pórů a průměr pórů byly určeny z adsorpčních izoterm  $N_2$  a jsou uvedeny v Tabulce 2. Velikost částic všech připravených sít a byla určena skenovací elektronovou mikroskopií a pohybovala se kolem 3  $\mu m$ .

Tabulka 2: Charakteristiky připravených mesoporézních nosičů

síto	struktura	průměr pórů	objem pórů	celkový povrch
MCM-41	jednodimensionální hexagonální	3,4 nm	0,72 $cm^3/g$	1030 $m^2/g$
MCM-48	třídimensionální kubické	3,2 nm	0,82 $cm^3/g$	1075 $m^2/g$
SBA-15	jednodimensionální hexagonální	7,7 nm	0,88 $cm^3/g$	720 $m^2/g$

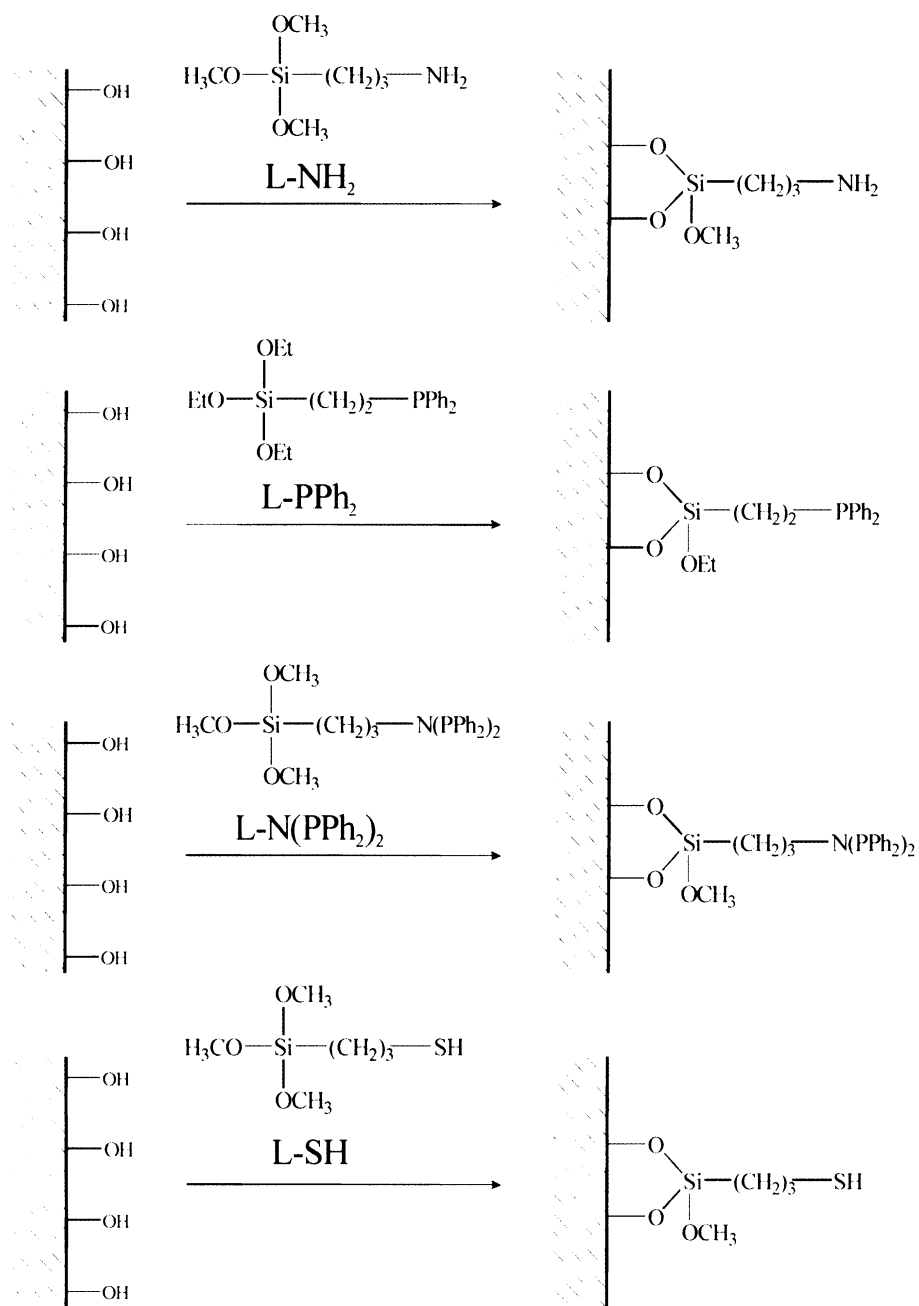
#### 5.1.2. Příprava heterogenizovaných katalyzátorů kotvením komplexů $[Rh(cod)Cl]_2$ a $[Rh(nbd)Cl]_2$ na modifikovaná mesoporézní molekulová síta

Z literatury je známo (Kapitola 2.5.2., str. 17), že je možné připravit aktivní heterogenizované katalyzátory přímým zakotvením komplexu  $[Rh(cod)OMe]_2$  na mesoporézní molekulová síta<sup>76</sup>. Avšak rhodiové komplexy s methoxo můstkem je často obtížné připravit čisté, zároveň vykazují pouze omezenou stabilitu; před každým kotvením je nutné je připravit znovu. Naopak komplexy s můstkovým chloro- ligandem jsou relativně stabilní, jsou snadno dostupné a to i komerčně. Při pokusu o přímé zakotvení komplexů  $[Rh(dien)Cl]_2$  (kde dien je cod nebo nbd) na mesoporézní molekulová síta však nebylo pozorováno odbarvování roztoku komplexu a nedocházelo tedy k zakotvení komplexu. Pro kotvení komplexů s chlorovým můstkovým ligandem bylo tedy nutné nejprve modifikovat síta spojkou s vhodnou koncovou kotvící skupinou vykazující afinitu vůči  $[Rh(dien)Cl]_2$  komplexům.

#### *Modifikace mesoporézních molekulových sít vhodnými spojkami*

Pro modifikaci mesoporézních molekulových sít byly zvoleny 4 různé spojky L-NH<sub>2</sub>, L-PPh<sub>2</sub>, L-N(PPh<sub>2</sub>)<sub>2</sub> a L-SH (Schéma 15), vnášejícími na povrch síta skupiny -NH<sub>2</sub>, -PPh<sub>2</sub>, -N(PPh<sub>2</sub>)<sub>2</sub> a -SH. O těchto skupinách je známo, že mohou působit jako ligandy rhodiových komplexů. Zároveň jsou publikovány heterogenizované rhodiové katalyzátory transformací nízkomolekulárních látek využívající nosiče modifikované těmito spojkami (Kapitola 2.5.1., str. 16). Při modifikaci MMS spojkou s koncovou trialkoxysilylovou skupinou dochází k reakci R-O-Si skupiny spojky s povrchovou -OH skupinou síta za vzniku vazby Si-O-Si a současného uvolnění příslušného alkoholu (MeOH nebo EtOH).





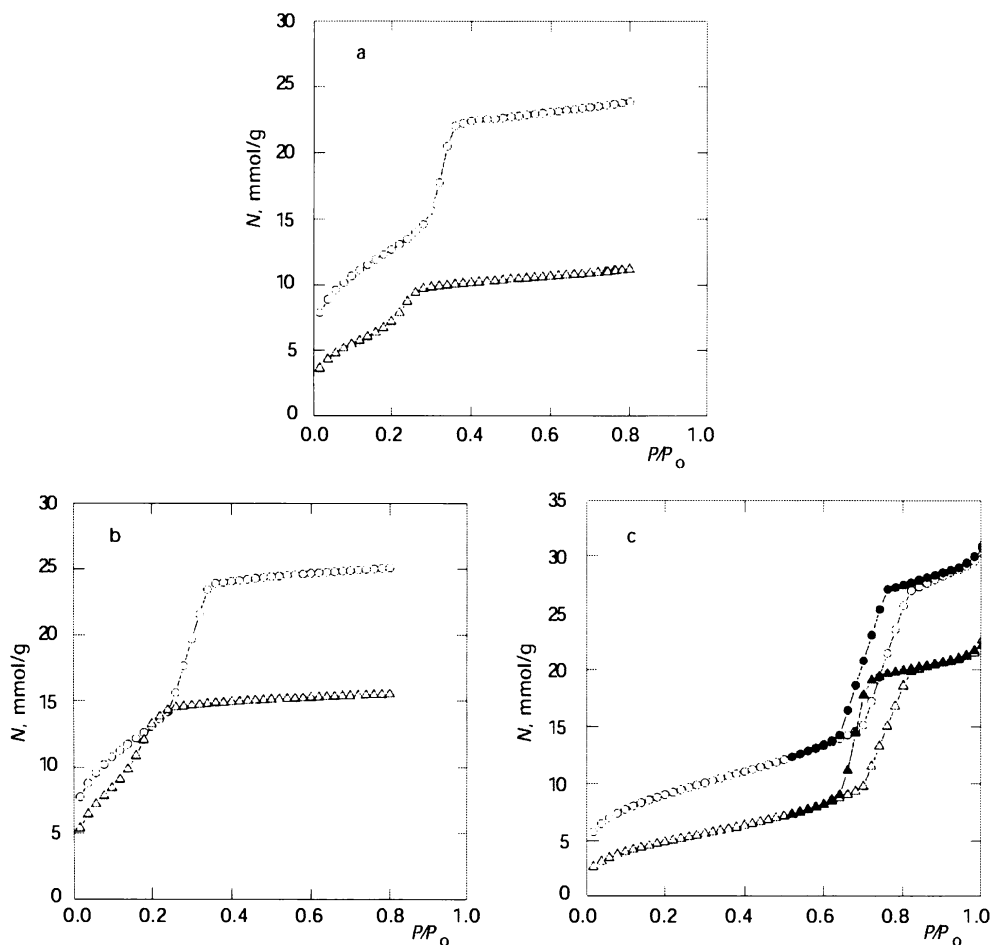
**Schéma 15:** Modifikace povrchu mesoporézních molekulových sít

Adsorpční izotermy dusíku na původní mesoporezní molekulová síta a síta modifikovaná spojkou L-NH<sub>2</sub> jsou ukázány na Obr. 2. Charakteristiky vybraných modifikovaných sít určených z těchto izoterem<sup>96,97</sup> jsou uvedeny v Tabulce 3, kde je zároveň uveden i obsah kotvící spojky v heterogenizovaném katalyzátoru vyjádřený v hmotnostních procentech heteroatomu (N, P, S). Z porovnání s Tabulkou 2 je zřejmé snížení celkového povrchu při modifikaci spojkou L-NH<sub>2</sub> jakož i zmenšení průměru pórů. <sup>29</sup>Si CP MAS NMR spektra MCM-41 a MCM-41/L-NH<sub>2</sub> (Obr.3) též ukazují v modifikovaném sítu výrazné oslabení pásu u -100 ppm (≡Si-OH), doprovázené přítomností nových pásů u -59 a -63 ppm, příslušejícím (SiO-)<sub>2</sub>Si(OMe)[(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>NH<sub>2</sub>] a (SiO-)<sub>3</sub>Si[(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>NH<sub>2</sub>], ref.<sup>98</sup>. Odtud vyplývá, že Si atom je ke skeletu MMS vázán přes dva až tři můstky -O-. Zároveň je možné z koncentrace N v modifikovaných sítích vypočítat hustotu navázání linkeru na ~ 1,5 - 2 molekuly spojky L-NH<sub>2</sub> na čtvereční nanometr. Pro různé křemičité materiály je

předpokládána<sup>99</sup> koncentrace povrchových OH skupin 4,9 na 1 nm<sup>2</sup>. Je tedy možné předpokládat téměř úplné vysycení povrchových OH skupin molekulami spojky.

U sít modifikovaných spojkami L-PPh<sub>2</sub>, L-N(PPh<sub>2</sub>)<sub>2</sub> a L-SH, která následně poskytovala výrazně méně aktivní katalyzátory, měření adsorpčních izoterem dusíku prováděno nebylo.

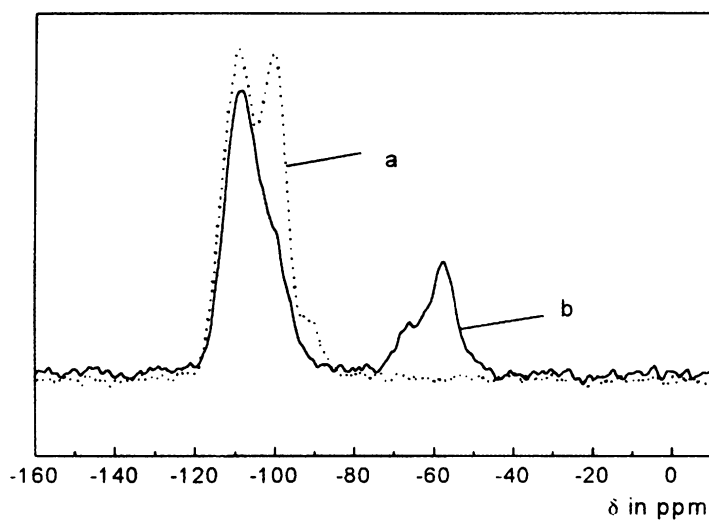
Průběh modifikace síta spojkou L-NH<sub>2</sub> byl dále studován IR spektroskopií (Obr. 4). U modifikovaného síta se objevují v IR spektru získaném metodou DRIFT pásy u 2941, 2841 a 1464 cm<sup>-1</sup>, odpovídající vibracím spojky.

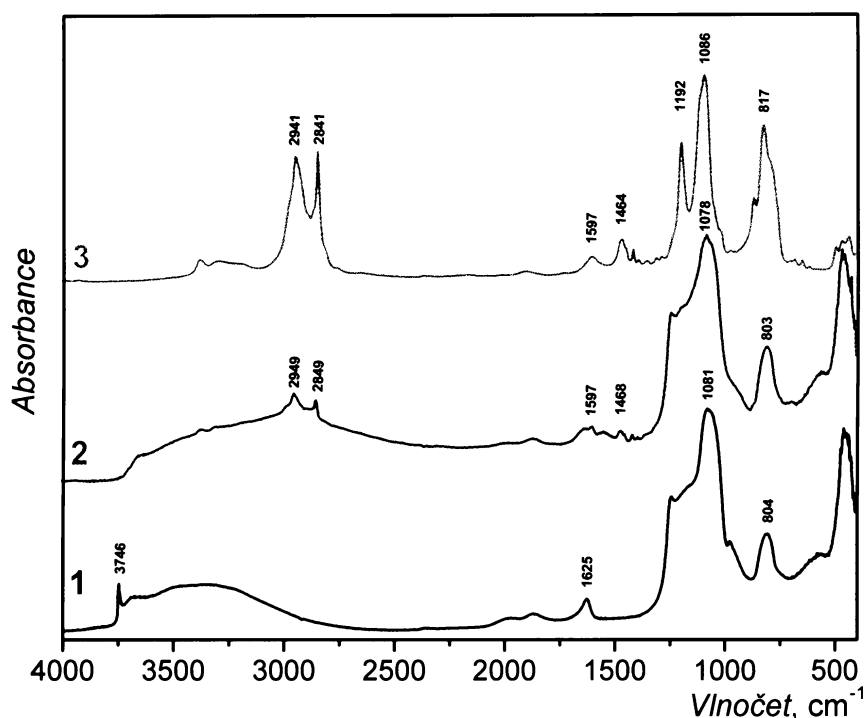


**Obr. 2:** Adsorpční izotermy dusíku pro MCM-41 a MCM-41/L-NH<sub>2</sub> (a), MCM-48 a MCM-48/L-NH<sub>2</sub> (b), a SBA-15 a SBA-15/L-NH<sub>2</sub> (c). Kolečka odpovídají původnímu materiálu, trojúhelníky modifikovanému. (*N*, adsorbované množství; *P/P<sub>0</sub>*, relativní tlak; prázdné symboly adsorpce, plné desorpce)

**Tabulka 3:** Charakteristiky původních a modifikovaných mezopórních nosičů

síto	obsah spojky (dle obsahu heteroatomu z elementární analýzy)	průměr pórů	celkový povrch
MCM-41		3,4 nm	1030 m <sup>2</sup> /g
MCM-48		3,2 nm	1075 m <sup>2</sup> /g
SBA-15		7,7 nm	720 m <sup>2</sup> /g
MCM-41/L-NH <sub>2</sub>	2,1 hm.% N	2,5 nm	800 m <sup>2</sup> /g
MCM-48/L-NH <sub>2</sub>	2,2 hm.% N	2,3 nm	910 m <sup>2</sup> /g
SBA-15/L-NH <sub>2</sub>	2,6 hm.% N	7,0 nm	400 m <sup>2</sup> /g
MCM-41/L-PPh <sub>2</sub>	2,9 hm.% P		
MCM-41/L-N(PPh <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	2,6 hm.% N; 3,0 hm.% P		
MCM-41/L-SH	2,8 hm.% S		

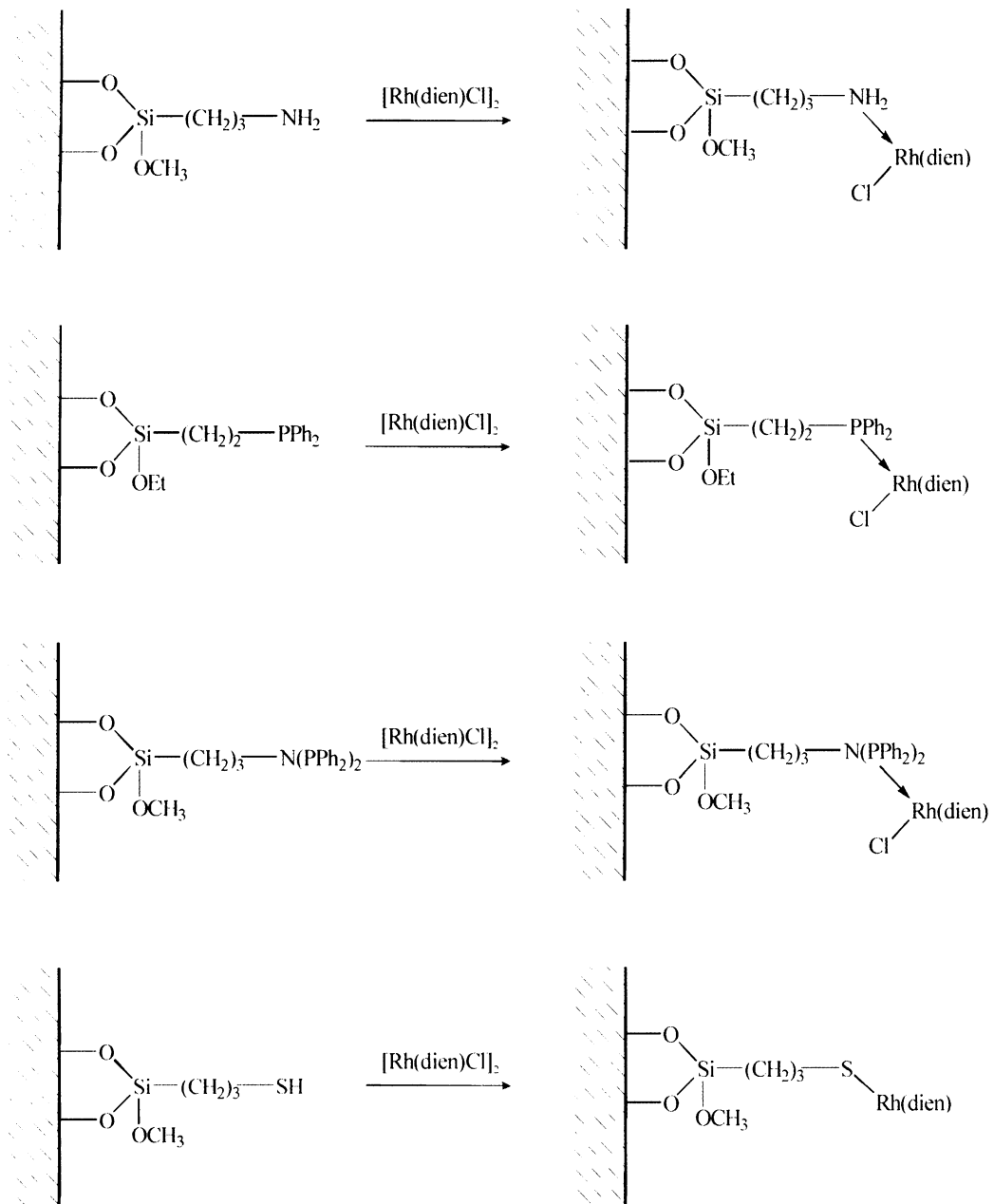
**Obr. 3:** <sup>29</sup>Si CP MAS NMR spektrum MCM-41 (a) a MCM-41/L-NH<sub>2</sub> (b).



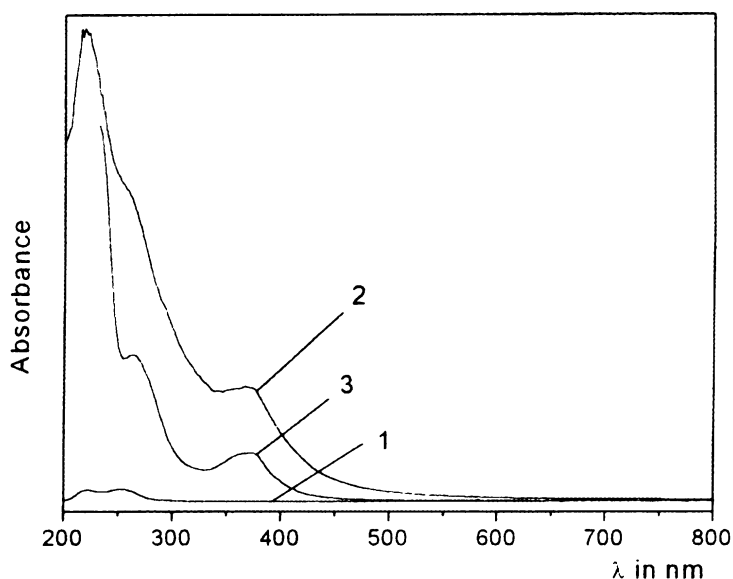
**Obr. 4:** IR spektra MCM-41 (1) a MCM-41/L-NH<sub>2</sub> (2). Pro srovnání uvedeno IR spektrum spojky L-NH<sub>2</sub> získané měřením na průchod (3).

#### *Příprava heterogenizovaných katalyzátorů kotvením komplexů [Rh(cod)Cl]<sub>2</sub> a [Rh(nbd)Cl]<sub>2</sub> na modifikovaná mesoporézní molekulová síta*

Síta modifikovaná spojkami L-NH<sub>2</sub>, L-PPh<sub>2</sub>, L-N(PPh<sub>2</sub>)<sub>2</sub> a L-SH reagují ochotně s rhodiovými komplexy s chlorovým můstkovým ligandem (Schéma 16). Toto bylo prokázáno prostřednictvím UV-vis spektroskopie, kdy bylo pozorováno vymizení absorpčního pásu příslušejícího komplexu. Kvantitativnost zakotvení byla též potvrzena ICP-MS analýzou supernatantu po kotvení, ve kterém bylo detegováno pouze 0,03% použitého Rh. Byly připravovány heterogenizované katalyzátory s obsahem rhodia 1 hm. %, u katalyzátoru MCM-41/L-NH<sub>2</sub>/[Rh(cod)Cl]<sub>2</sub> také 2 hm. %. U tohoto vzorku byla provedena ESCA analýza: naměřená povrchová stechiometrie Si<sub>1,00</sub>O<sub>1,84</sub>C<sub>0,72</sub>N<sub>0,11</sub>Cl<sub>0,02</sub>Rh<sub>0,014</sub> dobře odpovídá 2 %-nímu nasycení nosiče Rh komplexem. Z ESCA analýzy a z porovnání UV-vis reflexního spektra MCM-41/L-NH<sub>2</sub>/[Rh(cod)Cl]<sub>2</sub> se spektrem komplexu [Rh(cod)(Pr-NH<sub>2</sub>)Cl] v roztoku (Obr. 5) je možné předpokládat disociaci komplexu [Rh(cod)Cl]<sub>2</sub> na monojaderné částice v průběhu kotvení, vazbu ligandu NH<sub>2</sub> na uvolněnou vakanci rhodia a zakotvení jako -NH<sub>2</sub>RhCl(cod), jak je naznačeno v Schématu 16. Obdobně je možno předpokládat zakotvení komplexu na spojku L-PPh<sub>2</sub> a L-N(PPh<sub>2</sub>)<sub>2</sub> vazbou ligandu PPh<sub>2</sub>. V literatuře je tento způsob kotvení popsán při navázání komplexu [Rh(CO)<sub>2</sub>Cl]<sub>2</sub> na difenylfosfinovou spojku<sup>70,71</sup>. Pro spojku L-SH je v literatuře (pro komplex [Rh(CO)<sub>2</sub>Cl]<sub>2</sub>) předpokládáno zakotvení jako -SRh(CO)<sub>2</sub> (převažující způsob zakotvení) a -SRh<sub>2</sub>Cl(CO)<sub>4</sub> (menšinový způsob zakotvení), ref.<sup>71</sup>. Obdobný způsob kotvení je tedy možno předpokládat i pro komplexy [Rh(dien)Cl]<sub>2</sub> (ve Schématu 16 uveden pouze převažující způsob zakotvení jako SRh(dien)).



**Schéma 16:** Předpokládaný způsob kotvení komplexů  $[\text{Rh}(\text{cod})\text{Cl}]_2$  a  $[\text{Rh}(\text{nbd})\text{Cl}]_2$  na modifikovaná mesoporézní molekulová síta



**Obr. 5:** Reflexní UV-vis spektrum MCM-41 (1) a MCM-41/L-NH<sub>2</sub>/[Rh(cod)Cl]<sub>2</sub> (2) a UV-vis spektrum [Rh(cod)(Pr-NH<sub>2</sub>)Cl] v CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (c = 0,3 mg/ml, l = 0,1 cm) (3).

### 5.1.3. Příprava heterogenizovaných katalyzátorů přímým zakotvením komplexů [Rh(cod)acac] a [Rh(nbd)acac] na MCM-41

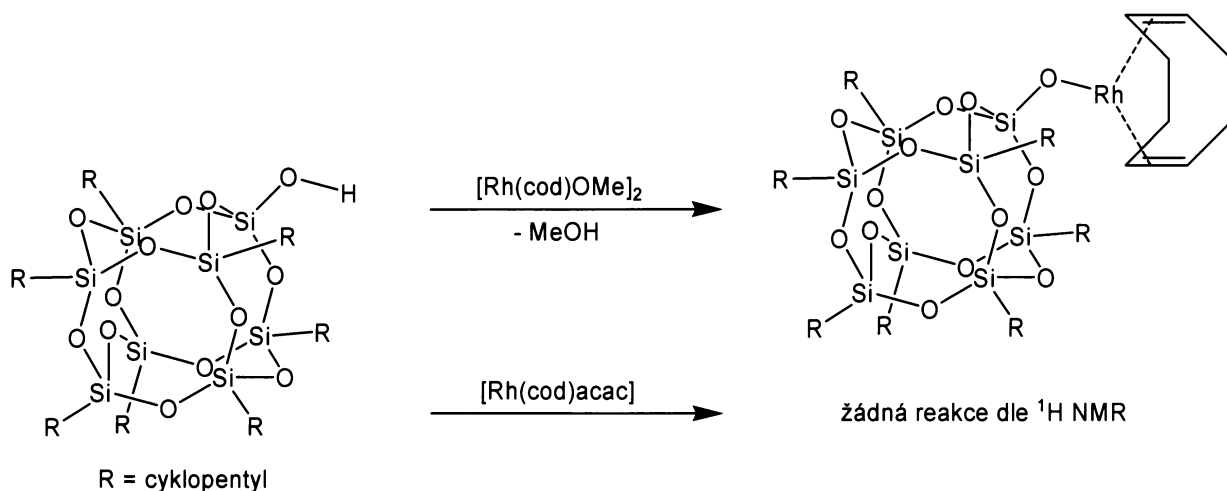
Příprava heterogenizovaných katalyzátorů přímým kotvením komplexů [Rh(cod)acac] a [Rh(nbd)acac] na MMS vycházela z literárních údajů, kdy při kotvení komplexu [Rh(CO)acac(Ph<sub>2</sub>PCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>Si(OMe)<sub>3</sub>] byl pomocí GC-MS pozorován uvolněný acetylaceton (Hacac), ref.<sup>100</sup>. Autoři předpokládají, že k imobilizaci dochází nejen vazbou Si-O-Si, ale zároveň i přímou vazbou rhodia přes kyslík za současného odštěpení acetylacetonu.

Jako nosič bylo použito mesoporézní molekulové síto MCM-41. Kotvení bylo prováděno z roztoku v CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, plánovaný obsah rhodia v katalyzátoru byl 1 hm. %. Z UV-vis analýzy supernatantu po kotvení komplexů bylo zřejmé, že k zakotvení nedochází kvantitativně. Přesné stanovení obsahu Rh bylo provedeno metodou ICP-MS a je uvedeno v Tabulce 4. Na rozdíl od kotvení komplexů [Rh(dien)Cl]<sub>2</sub> přes spojky tedy přímé kotvení komplexů [Rh(dien)acac] na MMS není kvantitativní.

**Tabulka 4:** Obsah Rh v připravených heterogenizovaných katalyzátorech

katalyzátor	obsah Rh (hm. %)
MCM-41/[Rh(cod)acac]	0,35
MCM-41/[Rh(nbd)acac]	0,72

Způsob zakotvení komplexu [Rh(cod)acac] byl podrobněji studován reakcí se silsesquioxanem, využívaným jako modelový systém pro katalyzátory na bázi siliky<sup>101-104</sup>. V této práci byl zvolen 3,5,7,9,11,13,15-heptacyklopentylpentacyklo[9.5.1.1<sup>3,9</sup>.1<sup>5,15</sup>.1<sup>7,13</sup>]-oktasiloxan-1-ol (dále označován pouze jako silsesquioxan), který obsahuje pouze jednu -OH skupinu na molekulu. Tento silsesquioxan byl ponechán reagovat s komplexy [Rh(cod)OMe]<sub>2</sub> a [Rh(cod)acac] v prostředí CDCl<sub>3</sub> (poměr [Rh]/[silsesquioxan] = 1/2, Schéma 17) a produkty byly *in situ* zjišťovány metodou <sup>1</sup>H NMR spektroskopie.



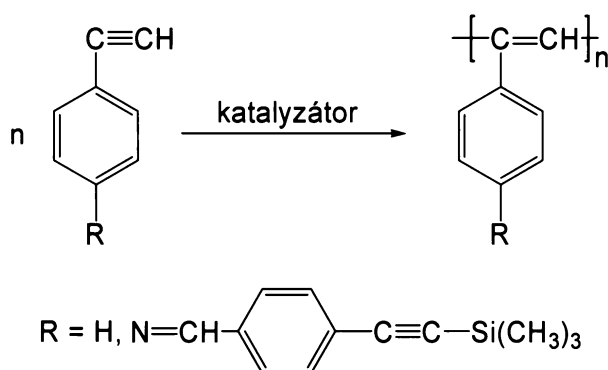
**Schéma 17:** Reakce silsesquioxanu s komplexy  $[\text{Rh}(\text{cod})\text{OMe}]_2$  a  $[\text{Rh}(\text{cod})\text{acac}]$ .

Po smísení komplexu  $[\text{Rh}(\text{cod})\text{OMe}]_2$  a silsesquioxanu byl pozorován posun signálů. Původní pásy cyklooktadienu při 2,45 ppm ( $\text{CH}_2$ ) a 3,9 ppm ( $\text{CH}=\text{}$ ) se posouvají k 2,5 a 4,25 ppm, zároveň široký pás při 3,5 ppm, příslušející vodíkům methyly v  $\mu$ -methoxy ligandu vykazuje po reakci zúžení na singlet 3,48 ppm příslušející methanolu. Signál cyklooktadienu u 1,6 ppm ( $\text{CH}_2$ ) není možné po reakci sledovat z důvodu splnutí se signály cyklopentylů silsesquioxanu. Po smísení  $[\text{Rh}(\text{cod})\text{acac}]$  se silsesquioxanem žádný posun signálů vodíků cod nebo acac a nebyly ani pozorovány signály volného Hacac a to ani po 24 hodinách.

Výsledný způsob zakotvení komplexu  $[\text{Rh}(\text{cod})\text{acac}]$  se tedy objasnit nepodařilo, je však odlišný od způsobu zakotvení komplexu  $[\text{Rh}(\text{cod})\text{OMe}]_2$ , kdy se předpokládá přímé zakotvení vazbou Rh-O-Si za současněho odštěpení methanolu<sup>76</sup>. Zakotvení je evidentně slabší, pravděpodobně se jedná o pouhou fyzisorpci van der Waalsovskou vazbou, nikoli o chemickou reakci s nosičem. Tomu odpovídá i nekompletnost zakotvení katalyzátoru a jeho uvolňování z nosiče i v průběhu polymerizace PhA v THF (Kapitola 5.1.5., str. 56). Na odlišný způsob zakotvení komplexů  $[\text{Rh}(\text{cod})\text{OMe}]_2$  a  $[\text{Rh}(\text{cod})\text{acac}]$  v připravených heterogenizovaných katalyzátorech lze usuzovat i z odlišné polymerizační aktivity (Kapitola 5.1.5., Tabulka 9, str. 56).

#### 5.1.4. Polymerizační aktivita katalyzátorů připravených zakotvením komplexů $[\text{Rh}(\text{cod})\text{Cl}]_2$ a $[\text{Rh}(\text{nbd})\text{Cl}]_2$ na modifikovaná mesoporézní molekulová síta

Připravené heterogenizované katalyzátory byly testovány při polymerizaci PhA a jeho derivátů (Schéma 18).



**Schéma 18:** Polymerizace PhA a ETMSEBA

### Vliv spojky, přes kterou byl Rh komplex zakotven na polymerizační aktivitu

Polymerizace byly studovány ve dvou rozpouštědlech: v THF, který se vyznačuje schopností koordinovat se k centrálnímu rhodiovému atomu, a v CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, který se k atomu Rh nekoordinuje. Obě rozpouštědla jsou dobrá jak pro používané rhodiové komplexy, tak pro vznikající polymery. Výsledky polymerizačních studií zabývajících se vlivem spojky, přes kterou je zakotven rhodiový komplex, jsou uvedeny v Tabulce 5.

**Tabulka 5:** Výtěžek PPhA,  $Y_p$ , hmotnostní ( $M_w$ ) a číselný ( $M_n$ ) střed relativní molekulové hmotnosti a výtěžek oligomerů,  $Y_o$  dosažené při polymerizaci PhA na heterogenizovaných katalyzátorech na bázi mesoporézních molekulových sít. [Rh] = 1,5 mmol, [PhA]<sub>0</sub> = 0,6 mol, laboratorní teplota, reakční doba 420 min.

heterogenizovaný katalyzátor	rozp.	$Y_p$	$10^{-3}M_w$	$10^{-3}M_n$	$Y_o$
MCM-41/L-NH <sub>2</sub> /[Rh(cod)Cl] <sub>2</sub>	THF	43	190	60	3,7
MCM-41/L-PPh <sub>2</sub> /[Rh(cod)Cl] <sub>2</sub>	THF	38	29	9,9	3,5
MCM-41/(L-NH <sub>2</sub> +L-PPh <sub>2</sub> )/[Rh(cod)Cl] <sub>2</sub>	THF	4	110	48	nest.
MCM-41/L-SH/[Rh(cod)Cl] <sub>2</sub>	THF	0	-	-	nest.
MCM-41/L-NH <sub>2</sub> /[Rh(cod)Cl] <sub>2</sub>	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	64	130	44	4,3
MCM-41/L-PPh <sub>2</sub> /[Rh(cod)Cl] <sub>2</sub>	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	20	5,6	3,3	19
MCM-41/[Rh(cod)(L-PPh <sub>2</sub> )Cl] <sub>2</sub>	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	5	50	14	19
MCM-41/(L-NH <sub>2</sub> +L-PPh <sub>2</sub> )/[Rh(cod)Cl] <sub>2</sub>	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	15	120	37	5
MCM-41/L-N(PPh <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> /[Rh(cod)Cl] <sub>2</sub>	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	0	-	-	nest.
MCM-41/L-SH/[Rh(cod)Cl] <sub>2</sub>	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	0	-	-	nest.
MCM-41/L-PPh <sub>2</sub> /[Rh(cod)Cl] <sub>2</sub> / TEA <sup>a)</sup>	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	75	150	57	nest.
MCM-41/L-PPh <sub>2</sub> /[Rh(nbd)Cl] <sub>2</sub> / TEA <sup>a)</sup>	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	45	510	100	nest.

<sup>a)</sup> [TEA] / [Rh] = 100/1. Dochází k vymývání částic Rh v průběhu polymerizace

Dobrych výtěžků polymeru při polymerizaci PhA (výtěžek PPhA 40 – 60 %,  $M_w > 100\,000$ ) bylo dosaženo pouze při zakotvení komplexu [Rh(cod)Cl]<sub>2</sub> přes spojku L-NH<sub>2</sub>, a to jak v THF, tak i v CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. Při polymerizacích katalyzovaných komplexem [Rh(cod)Cl]<sub>2</sub> zakotveným přes spojku L-PPh<sub>2</sub> vzniká PPhA v závislosti na použitém rozpouštědle ve výtěžcích 20 % (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) až 40 % (THF).  $M_w$  je výrazně nižší, než v případě kotvení přes spojku L-NH<sub>2</sub> a dosahuje pouze jednotek (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) nebo několika desítek tisíc (THF). Katalyzátor připravený navázáním komplexu [Rh(cod)Cl]<sub>2</sub> na MMS modifikované ekvimolární směsi spojek L-NH<sub>2</sub> a L-PPh<sub>2</sub> vykazoval při polymerizaci PhA nízkou polymerizační aktivitu (v závislosti na rozpouštědle mezi 4 % (THF) a 15 % (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>)), hmotnostní střed relativní molekulové hmotnosti zůstal obdobně vysoký jako při zakotvení komplexu pouze přes spojku L-NH<sub>2</sub>. To je možné vysvětlit tím, že k rhodiovému atomu se koordinují obě koncové skupiny a zpomalují tak polymerizaci tím, že blokují volnou vakanci pro koordinaci molekuly PhA. Katalyzátor připravený zakotvením komplexu [Rh(cod)Cl]<sub>2</sub> přes připravenou spojku L-N(PPh<sub>2</sub>)<sub>2</sub> nebyl pro polymerizaci PhA katalyticky aktivní. Zcela neaktivní pro polymerizaci PhA se ukázaly rovněž katalyzátory připravené zakotvením komplexu přes spojku obsahující koncovou –SH skupinu.

Příčinou nízké aktivity heterogenizovaných katalyzátorů, připravených kotvením [Rh(dien)Cl]<sub>2</sub> komplexů na MMS přes spojku L-PPh<sub>2</sub>, může být vysoká koncentrace –PPh<sub>2</sub> skupin v okolí aktivního centra katalyzátoru, které jsou koordinovány k rhodiu a znemožňují navázání molekuly monomeru a tím iniciaci polymerizace. Proto byl připraven reakcí



[Rh(cod)Cl]<sub>2</sub> se spojku L-PPh<sub>2</sub> komplex [Rh(cod)(L-PPh<sub>2</sub>)Cl], který byl posléze kotven na síto MCM-41. Tím je zaručen ekvimolární poměr [Rh]/[-PPh<sub>2</sub>]. Pro takto připravený katalyzátor jsou výtěžky polymeru při polymerizaci PhA v CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> nižší a naopak M<sub>w</sub> vyšší než u katalyzátoru připraveného kotvením komplexu [Rh(cod)Cl]<sub>2</sub> na předem modifikované síto (viz Tabulka 5).

Pro objasnění vlivu linkeru bylo připraveno několik obdobných homogenních komplexů a studována jejich polymerizační aktivita, výsledky jsou shrnuty v Tabulce 6.

**Tabulka 6:** Výtěžek PPhA, Y<sub>p</sub>, hmotnostní (M<sub>w</sub>) a číselný (M<sub>n</sub>) střed relativní molekulové hmotnosti a výtěžek oligomerů, Y<sub>o</sub> dosažené při polymerizaci PhA na homogenních katalyzátorech. [Rh] = 1,5 mmol, [PhA]<sub>0</sub> = 0,6 mol, laboratorní teplota, reakční doba 420 min.

homogenní katalyzátor	rozp.	Y <sub>p</sub>	10 <sup>-3</sup> ·M <sub>w</sub>	10 <sup>-3</sup> ·M <sub>n</sub>	Y <sub>o</sub>
[Rh(cod)Cl] <sub>2</sub>	THF	65	88	28	5,6
[Rh(cod)(Pr-NH <sub>2</sub> )Cl]	THF	31	61	20	5,8
[Rh(cod)(PEtPh <sub>2</sub> )Cl]	THF	49	76	25	7,7
[Rh(cod)Cl] <sub>2</sub> / Et-SH	THF	0	-	-	0
[Rh(cod)Cl] <sub>2</sub>	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	15	15	5,6	11
[Rh(cod)(Pr-NH <sub>2</sub> )Cl]	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	22	21	7,7	7
[Rh(cod)(PEtPh <sub>2</sub> )Cl]	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	5	1,6	0,85	19
[Rh(cod)(PPh <sub>3</sub> )Cl]	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	6,4	1,4	0,74	20
[Rh(cod)Cl] <sub>2</sub> / Et-SH	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	0	-	-	0
[Rh(cod)(Pr-NH <sub>2</sub> )Cl] / TEA <sup>a)</sup>	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	53	62	25	nest.
[Rh(cod)(PEtPh <sub>2</sub> )Cl] / TEA <sup>a)</sup>	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	81	77	28	nest.

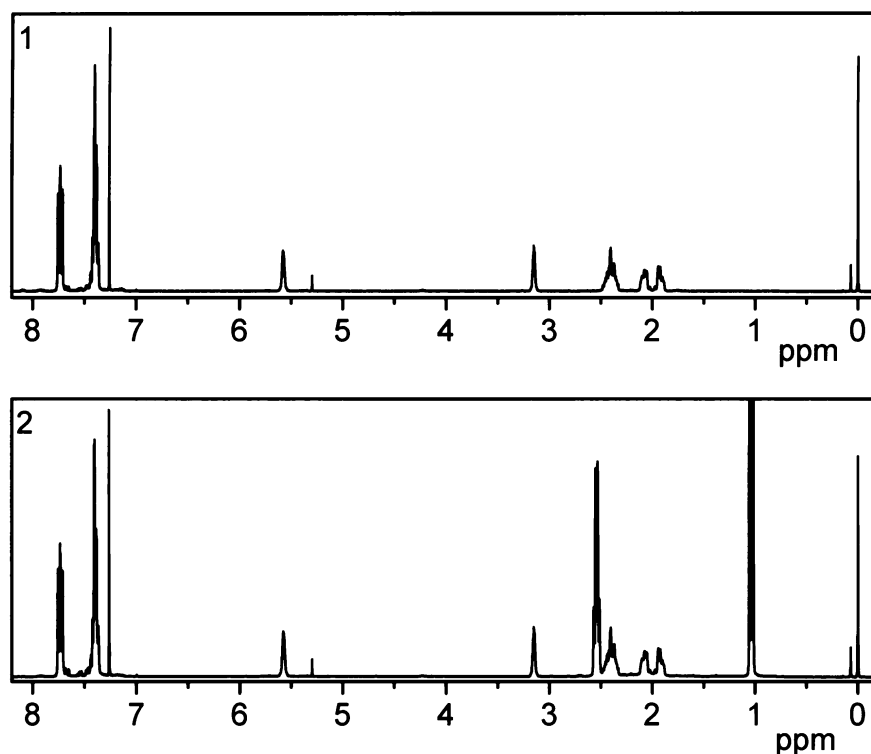
<sup>a)</sup> [TEA] / [Rh] = 100/1

Vyšších výtěžků PPhA bylo dosaženo pouze při polymerizaci katalyzované komplexy [Rh(cod)Cl]<sub>2</sub>, [Rh(cod)(Pr-NH<sub>2</sub>)Cl] a [Rh(cod)(PEtPh<sub>2</sub>)Cl] v THF. Při použití těchto komplexů v CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> byla pozorována nižší polymerizační aktivita; rovněž hmotnostní střed relativní molekulové hmotnosti připraveného polymeru byl nižší. Komplexy vzniklé reakcí původního můstkového komplexu s ethanthiolem, Et-SH, se nepodařilo vyizolovat, polymerizační aktivita byla proto testována v systému, kdy byl Et-SH přidán přímo do reakční směsi před přidáním monomeru ([Rh]/[Et-SH] = 1/8, poměr odpovídající zastoupení Rh a -SH skupin v připraveném heterogenizovaném katalyzátoru). V těchto systémech nebyla pozorována polymerizační aktivita v žádném se studovaných rozpouštědel, obdobně, jako byly neaktivní i heterogenizované katalyzátory připravené kotvením přes spojku L-SH.

Rozdíly v polymerizační aktivitě komplexů [Rh(cod)Cl]<sub>2</sub>, [Rh(cod)(Pr-NH<sub>2</sub>)Cl] a [Rh(cod)(PEtPh<sub>2</sub>)Cl] a odpovídajících heterogenizovaných katalyzátorů v různých rozpouštědlech se nepodařilo úspěšně vysvětlit. Ukazuje se kladný vliv THF jako rozpouštědla, které je schopno koordinace. Rovněž u všech těchto komplexů je známa aktivace triethylaminem (TEA). Při přidavku TEA do polymerizační směsi byl pozorován nárůst výtěžku polymeru i relativní molekulové hmotnosti vznikajícího PPhA a to jak u homogenních (Tabulka 6), tak heterogenizovaných katalyzátorů (Tabulka 5). Po přidání TEA do reakční směsi s heterogenizovaným katalyzátorem však nezůstává polymerizační aktivita vázána pouze na nosič, takže je zřejmé, že TEA vymývá zakotvený katalyzátor z pórů MMS do okolního roztoku. Byl proveden pokus objasnit strukturu uvolňovaného komplexu

metodou NMR, přes relativně dlouhou dobu měření (14 hod.) bohužel nebyl pozorován žádný signál, který by mohl být přiřazen komplexu. Při použití katalyzátoru MCM-48/L-NH<sub>2</sub>/[Rh(nbd)Cl]<sub>2</sub> (viz Tabulka 7) k aktivaci katalyzátoru nedochází, reakční centra pravděpodobně nejsou uvolňována z nosiče. Experimentálně bylo prověřeno, že přídavky TEA nevedou k aktivaci katalyzátoru připraveného kotvením přes spojku L-SH.

S cílem posoudit, zda vlivem TEA dochází k oslabení koordinace –PPh<sub>2</sub> skupiny na Rh byla provedena série NMR experimentů, snažících se o objasnění změn po přídavku TEA ke komplexu [Rh(cod)(PPh<sub>3</sub>)Cl] v homogenní fázi.

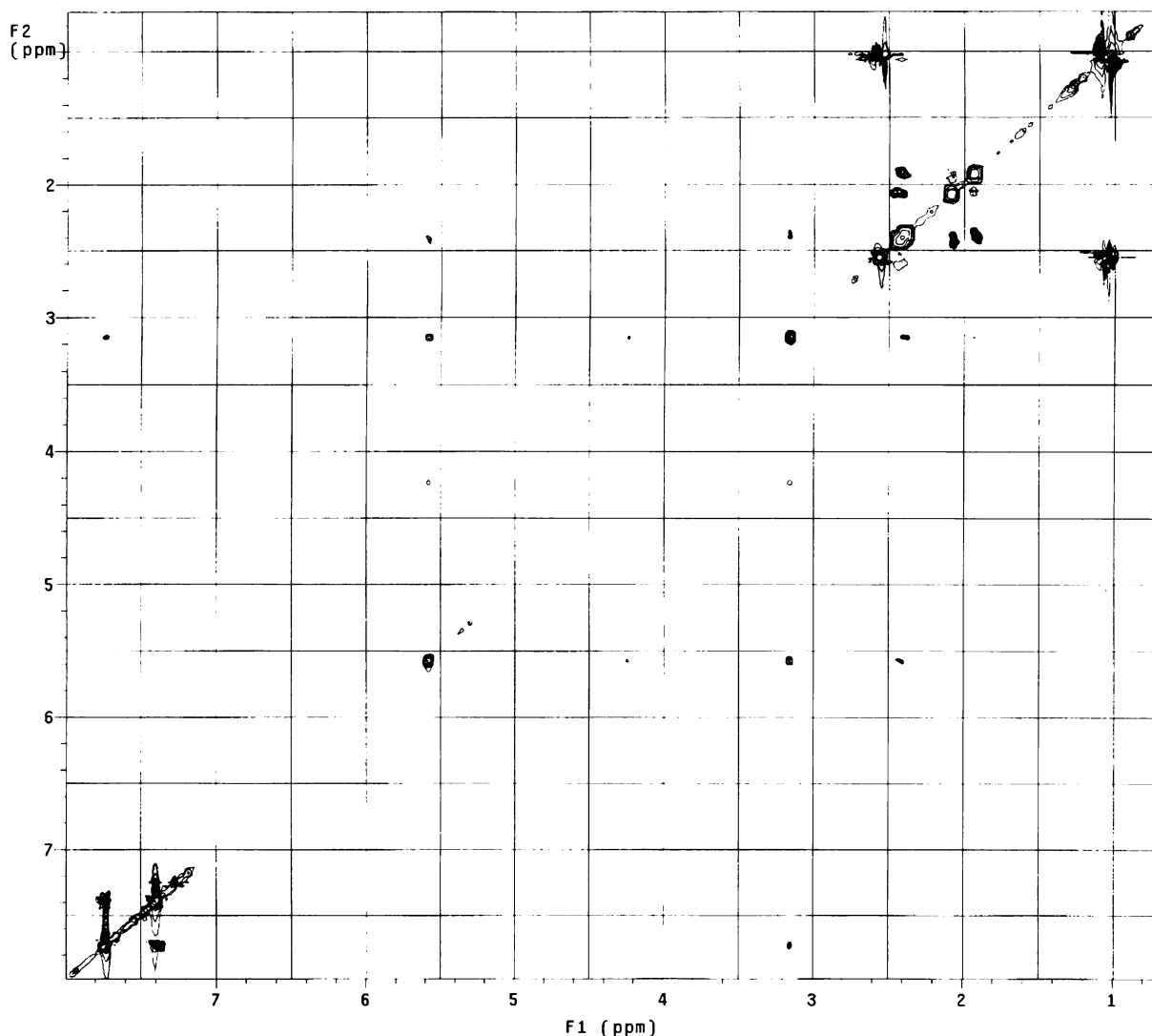


Obr. 6: <sup>1</sup>H NMR spektra [Rh(cod)(PPh<sub>3</sub>)Cl] (1) a [Rh(cod)(PPh<sub>3</sub>)Cl]/TEA (2); [[Rh(COD)(PPh<sub>3</sub>)Cl] / [TEA] = 1 / 5, CDCl<sub>3</sub>, 25°C).

Srovnání <sup>1</sup>H NMR spekter komplexu [Rh(cod)(PPh<sub>3</sub>)Cl] bez a v přítomnosti TEA je ukázáno na Obr. 6. Signály příslušející komplexu [Rh(cod)(PPh<sub>3</sub>)Cl] (1,87-2,12 (CH<sub>2</sub>-cod), 2,32-2,50 (CH<sub>2</sub>-cod), 3,15 (=CH-cod), 5,58 (=CH-cod), 7,35-7,45 (CH-fosfin), 7,70-7,77 (CH-fosfin)) zůstaly po přidání TEA (signály u 1,04 (t, CH<sub>3</sub>) a 2,54 (q, CH<sub>2</sub>)) nezměněny, a to z hlediska posunu i intenzity. Koordinace TEA k rhodiu by se ve spektru pravděpodobně projevila posunem signálů, příslušejícím vodíkům cyklooktadienu.

Pro potvrzení této hypotézy bylo proměřeno NOESY spektrum komplexu [Rh(cod)(PPh<sub>3</sub>)Cl] v přítomnosti TEA (Obr. 7). Ve spektru jsou patrné výměnné signály mezi =CH vodíky cyklooktadienu u 3,15 a 5,58 ppm. Oba tyto vodíky vykazují též výměnu, která by odpovídala signálu u 4,23 ppm, který však na hlavní diagonále (a zároveň v <sup>1</sup>H NMR spektru) chybí. Tento signál odpovídá vodíkům na dvojně vazbě v původním komplexu [Rh(cod)Cl]<sub>2</sub>. Dále jsou ve spektru prostorové kontakty mezi =CH a CH<sub>2</sub> vodíky cyklooktadienu (1,92, 2,08, 2,40, 3,15 a 5,58 ppm), mezi vodíky fenylů (7,40 a 7,73 ppm) a mezi vodíky v TEA (1,04 a 2,54 ppm). Není pozorován žádný signál, z kterého by bylo možno usoudit na prostorový kontakt mezi vodíky triethylaminu a cyklooktadienu. Naopak signály vodíků fenylů ligandu PPh<sub>3</sub> u 7,73 ppm vykazují prostorový kontakt s =CH vodíky

cyklooktadienu u 3,15 ppm. Kontakt pouze na jeden ze dvou signálů =CH vodíků také odpovídá předpokládané asymetrické struktuře komplexu.



**Obr. 7:** NOESY spektrum směsi  $[\text{Rh}(\text{cod})(\text{PPh}_3)\text{Cl}]/\text{TEA}$   
 $([[\text{Rh}(\text{cod})(\text{PPh}_3)\text{Cl}]] / [\text{TEA}] = 1 / 5, \text{CDCl}_3, 25^\circ\text{C})$ .

Ze spektra je tedy zřejmé, že nedošlo k nahrazení  $\text{PPh}_3$  ligandu triethylaminem,  $\text{PPh}_3$  zůstává navázán. Lze tedy konstatovat, že TEA žádným způsobem do chemické struktury komplexu v roztoku nezasahuje a kokatalyticky působí buď čistě prostřednictvím van der Waalových sil, nebo chemicky atakuje až růstová centra vzniklá reakcí Rh-částice s monomerem. Studium této případné interakce je však velmi obtížné, neboť po přidání PhA se NMR spektrum stává velice komplikovaným.

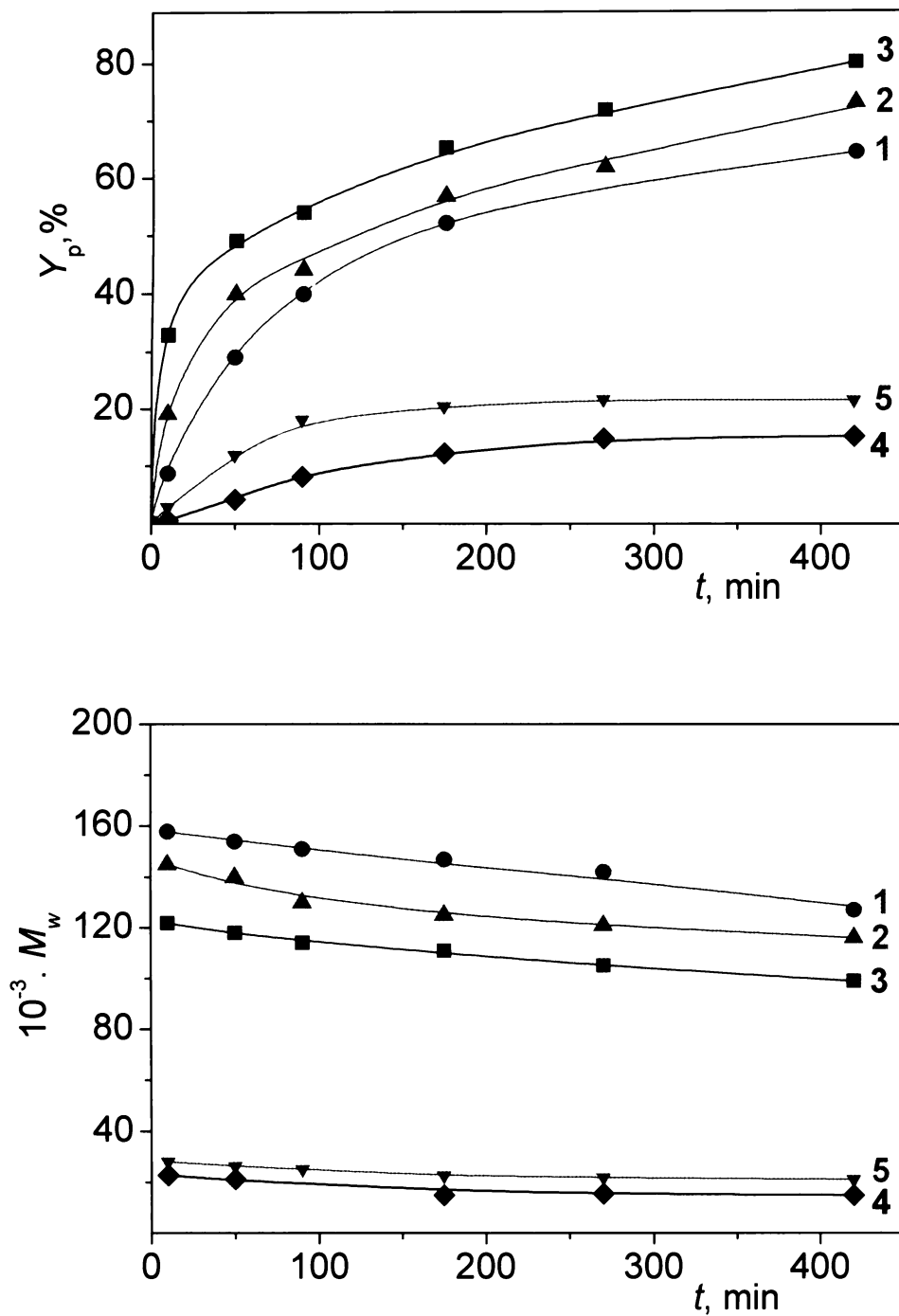
#### *Vliv architektury a velikosti pórů nosiče na polymerizační aktivitu*

U neaktivnějšího systému, komplexu  $[\text{Rh}(\text{cod})\text{Cl}]_2$  kotveného na mesoporézní molekulová síta přes spojku L-NH<sub>2</sub>, byl dále orientačně prostudován vliv architektury pórů nosiče na aktivitu heterogenizovaného katalyzátoru. Použité mesoporézní nosiče MCM-41 a MCM-48 mají stejné (prakticky) průměry pórů, avšak rozdílnou architekturu (MCM-41 hexagonální, MCM-48 kubickou); MCM-41 a SBA-15 se naopak liší průměrem pórů při téměř shodné architektuře (hexagonální). Na obrázcích 8 a 9 je ukázán časový vývoj výtěžku PPhA a hmotnostního středu relativní molekulové hmotnosti při polymerizaci PhA v  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$

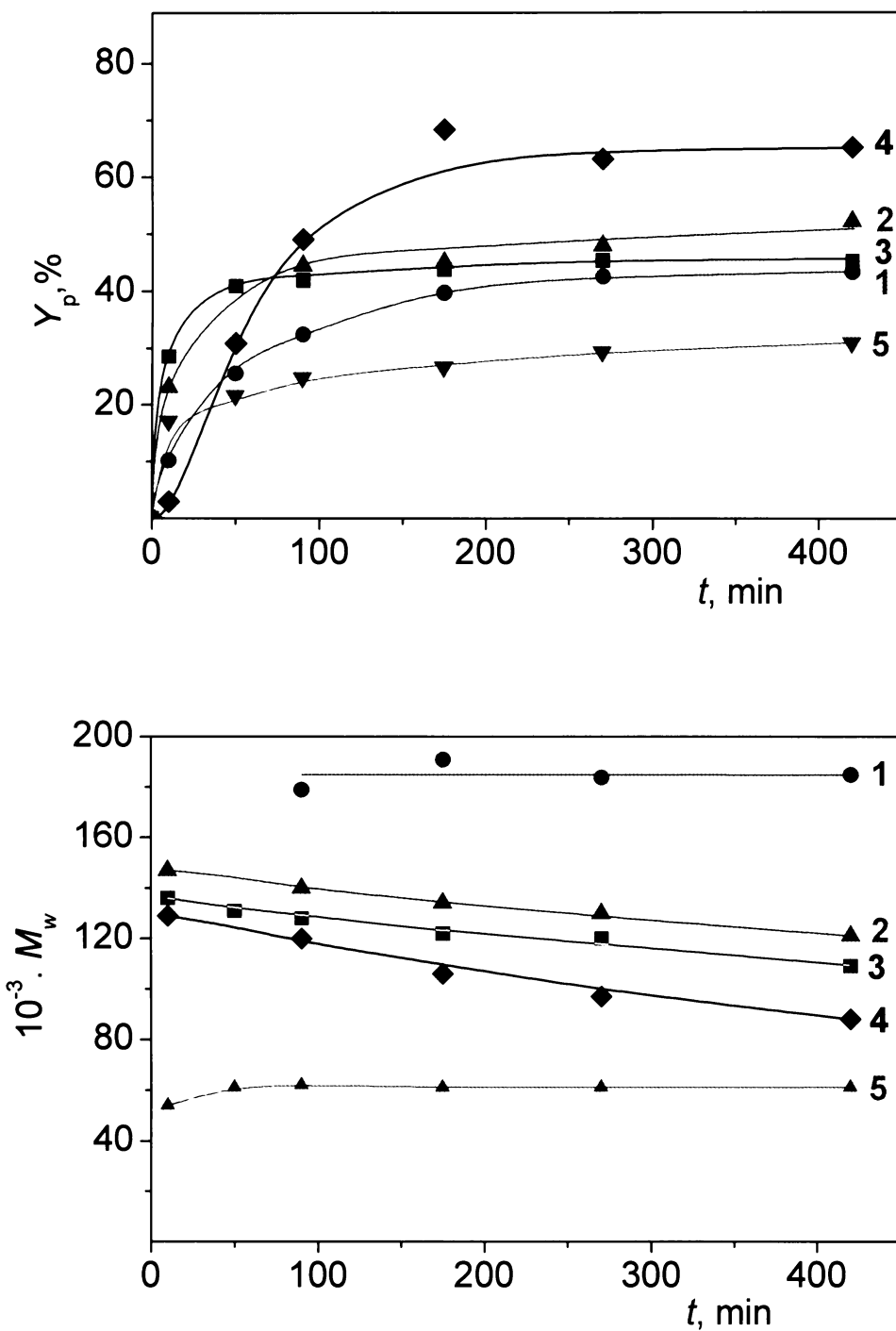
(Obr. 8) a THF (Obr. 9) katalyzované heterogenizovanými katalyzátory MCM-41/L-NH<sub>2</sub>/[Rh(cod)Cl]<sub>2</sub>, MCM-48/L-NH<sub>2</sub>/[Rh(cod)Cl]<sub>2</sub> a SBA-15/L-NH<sub>2</sub>/[Rh(cod)Cl]<sub>2</sub> a homogenními komplexy [Rh(cod)Cl]<sub>2</sub> a [Rh(cod)(Pr-NH<sub>2</sub>)Cl] za stejných reakčních podmínek. Při polymerizaci katalyzované heterogenizovanými katalyzátory byl v obou rozpouštědlech pozorován relativně vysoký finální výtěžek PhA. Nízký gravimetrický výtěžek PPhA získaný homogenně katalyzovanou polymerizací PhA v CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> je patrně způsoben nižší účinností disociace [Rh(cod)Cl]<sub>2</sub> a stabilizace mononukleárních center v nepolárním a nekoordinujícím se CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. Tato mononukleární centra jsou nezbytná pro iniciaci polymerizace<sup>37,47</sup>. Při polymerizaci na heterogenizovaných katalyzátorech předpokládáme vznik mononukleárních center již v průběhu zakotvování, a proto je polymerizační aktivita srovnatelná v obou sledovaných rozpouštědlech. Naopak, nižší výtěžek PPhA při heterogeně katalyzované polymerizaci v THF než při polymerizaci v CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, je možné vysvětlit koordinací molekuly THF, která částečně inhibuje navázání molekuly monomeru. Homogenní polymerizace katalyzovaná komplexem [Rh(cod)Cl]<sub>2</sub> v THF (Obr. 9) se na počátku vyznačuje krátkou indukční periodou, která může být způsobena pomalou disociací dvoujaderného komplexu [Rh(cod)Cl]<sub>2</sub>.

Počáteční rychlost polymerizace stoupá v obou sledovaných systémech v řadě MCM-41/L-NH<sub>2</sub>/[Rh(cod)Cl]<sub>2</sub> < MCM-48/L-NH<sub>2</sub>/[Rh(cod)Cl]<sub>2</sub> < SBA-15/L-NH<sub>2</sub>/[Rh(cod)Cl]<sub>2</sub>, která odpovídá rostoucí možnosti difuze molekul monomeru do pórů nosiče. Zlepšení difuze je možné jednak zvětšením póru nosiče (větší póry SBA-15 v porovnání s MCM-41), tak i přechodem od síta s jednodimensionální architekturou pórů (MCM-41) k sítu s architekturou trojdimensionální (MCM-48) při zachování obdobného průměru pórů. Hodnoty  $M_w$  polymeru připraveného na heterogenním katalyzátoru jsou vždy vyšší, než hodnoty  $M_w$  polymeru připraveném homogenně katalyzovanou polymerizací. Při polymerizaci v CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> je rozdíl v molekulové hmotnosti dokonce řádový. Omezený prostor a specifické okolí reakčního centra má tedy významný vliv na molekulovou hmotnost vznikajícího polymeru. V systémech na bázi heterogenizovaných katalyzátorů připravených zakotvením [Rh(cod)Cl]<sub>2</sub> na MMS vzrůstá  $M_w$ , v závislosti na použitém katalyzátoru v řadě SBA-15/L-NH<sub>2</sub>/[Rh(cod)Cl]<sub>2</sub> < MCM-48/L-NH<sub>2</sub>/[Rh(cod)Cl]<sub>2</sub> < MCM-41/L-NH<sub>2</sub>/[Rh(cod)Cl]<sub>2</sub>. Nejnižší hodnoty  $M_w$  byly v obou sledovaných rozpouštědlech získány při polymerizaci s katalyzátorem vycházejícím z SBA-15, tj. síta s největší velikostí pórů. Vliv zakotvení na nárůst molekulové hmotnosti je tedy omezen při narůstající velikosti pórů a tím způsobené snadnější dostupnosti reakčních center. Pro vysvětlení tohoto vlivu by bylo nutné znát mechanismus samovolné terminace růstu polymerního řetězce na rhodiových katalyzátorech, který bohužel doposud nebyl objasněn. Existuje pouze představa, že k terminaci růstu polymerního řetězce dochází v důsledku navázání jiného polymerního nebo oligomerního řetězce, nebo dvou molekul monomeru. Tato představa je ve shodě s našimi pozorováními. Při přechodu k systému omezujícím difuzi molekul k aktivnímu centru (od homogenního k heterogennímu systému, nebo při zmenšujícím se průměru pórů) dochází k potlačení terminace růstu polymerního řetězce a tím ke vzniku polymeru s větší molekulovou hmotností. Nárůst molekulové hmotnosti vznikajícího polymeru při přechodu od homogenního k heterogenizovanému katalyzátoru již byl pozorován pro katalyzátory připravené zakotvením komplexu [Rh(cod)OMe]<sub>2</sub> na MCM-41 a [Rh(cod)Cl]<sub>2</sub> na polybenzimidazol<sup>76,77</sup>.

Polydisperzita vzniklého PPhA byla mezi 2 a 3 ve všech studovaných systémech. Lehký pokles molekulové hmotnosti v průběhu polymerizace může být způsoben jednak vznikem kratších polymerních řetězců v pozdějších stádiích polymerizace, kdy je již snížena koncentrace monomeru a dále pomalou degradací vzniklého polymeru, ke které, jak je známo z literatury, v roztoku dochází<sup>105,106</sup>.

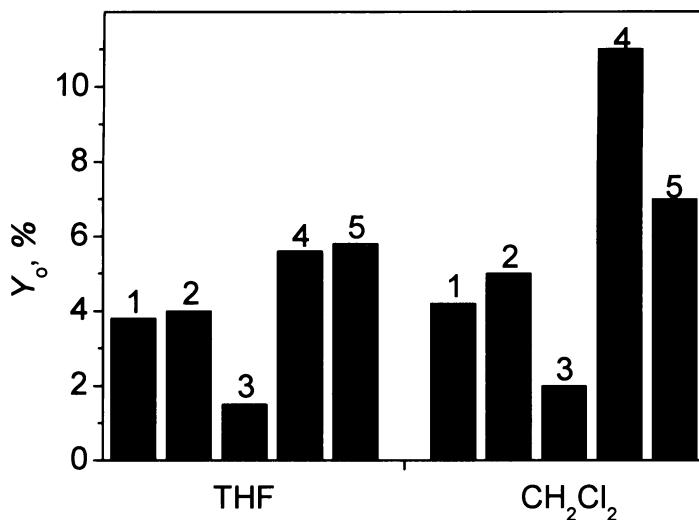


**Obr. 8:** Časová závislost výtěžku PPhA,  $Y_p$ , a hmotnostního středu relativní molekulové hmotnosti,  $M_w$ , pro polymerizaci PhA v  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ . Katalyzátory: MCM-41/L-NH<sub>2</sub>/[Rh(cod)Cl]<sub>2</sub> (1), MCM-48/L-NH<sub>2</sub>/[Rh(cod)Cl]<sub>2</sub> (2), SBA-15/L-NH<sub>2</sub>/[Rh(cod)Cl]<sub>2</sub> (3), [Rh(cod)Cl]<sub>2</sub> (4) a [Rh(cod)(Pr-NH<sub>2</sub>)Cl] (5). [Rh] = 1,5 mmol/l, [PhA]<sub>0</sub> = 0,6 mol/l, laboratorní teplota.



**Obr. 9:** Časová závislost výtěžku PPhA,  $Y_p$ , a hmotnostního středů relativní molekulové hmotnosti,  $M_w$ , pro polymerizaci PhA v THF. Katalyzátory: MCM-41/L-NH<sub>2</sub>/[Rh(cod)Cl]<sub>2</sub> (1), MCM-48/L-NH<sub>2</sub>/[Rh(cod)Cl]<sub>2</sub> (2), SBA-15/L-NH<sub>2</sub>/[Rh(cod)Cl]<sub>2</sub> (3), [Rh(cod)Cl]<sub>2</sub> (4) a [Rh(cod)(Pr-NH<sub>2</sub>)Cl] (5). [Rh] = 1,5 mmol/l, [PhA]<sub>0</sub> = 0,6 mol/l, laboratorní teplota.

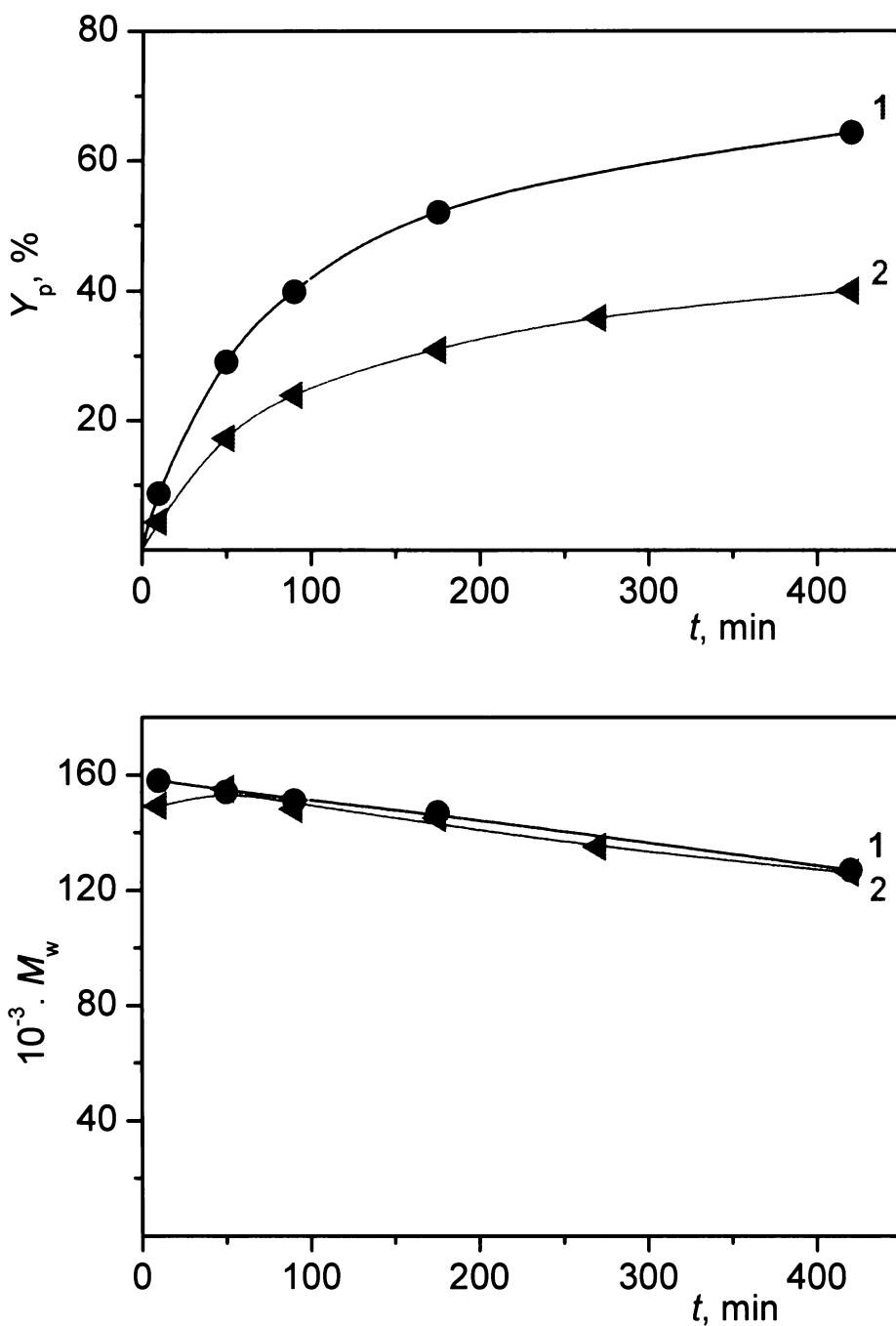
Polymerizace PhA byla ve všech případech provázena i tvorbou oligomerů s molekulovou hmotností 1000 – 2000. Finální výtěžky oligomerů jsou znázorněny na Obr. 10. V obou rozpouštědlech byl vždy výtěžek oligomerů nižší v případě použití heterogenizovaného katalyzátoru než pro polymerizaci katalyzovanou komplexem  $[\text{Rh}(\text{cod})\text{Cl}]_2$ .



**Obr.10:** Finální výtěžek oligomerů,  $Y_o$ , získaných při polymerizaci PhA v THF a  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  s katalyzátory: MCM-41/L-NH<sub>2</sub>/[Rh(cod)Cl]<sub>2</sub> (1), MCM-48/L-NH<sub>2</sub>/[Rh(cod)Cl]<sub>2</sub> (2), SBA-15/L-NH<sub>2</sub>/[Rh(cod)Cl]<sub>2</sub> (3), [Rh(cod)Cl]<sub>2</sub> (4) a [Rh(cod)(Pr-NH<sub>2</sub>)Cl] (5). [Rh] = 1,5 mmol/l, [PhA]<sub>0</sub> = 0,6 mol/l, laboratorní teplota, reakční doba 7 hod.

#### *Polymerizační aktivita katalyzátoru MCM-41/Ph<sub>2</sub>SiCl<sub>2</sub>/L-NH<sub>2</sub>/[Rh(cod)Cl]<sub>2</sub>*

Při polymerizacích katalyzovaných heterogenizovanými katalyzátory na bázi mesoporézních molekulových sít může vyvstát otázka, zda nedochází k polymerizaci pouze na povrchu síta, ale skutečně i uvnitř pórů. Pro objasnění této otázky byl proveden experiment vycházející z práce Rohlřinga a kol.<sup>94</sup> Při tomto postupu je využita rychlá reakce  $\text{Ph}_2\text{SiCl}_2$  s Si-OH skupinami lokalizovanými na površích částic MMS. Při použití správného množství  $\text{Ph}_2\text{SiCl}_2$  lze vysytit pouze povrchové Si-OH skupiny za vzniku  $\sim\text{SiO-SiPh}_2\text{Cl}$  nebo  $(\sim\text{SiO})_2\text{-SiPh}_2$ . K následnému navázání spojky pak dojde pouze reakcí se zbývajícími Si-OH skupinami, které jsou uvnitř pórů. Na takto povrchově pasivované MMS byl zakotven komplex  $[\text{Rh}(\text{cod})\text{Cl}]_2$  (obsah Rh 1 hm. %) a aktivita připraveného katalyzátoru byla testována při polymerizaci fenylnacetyleny při stejných podmínkách, jako při použití odpovídajícího heterogenizovaného katalyzátoru připraveného obvyklým postupem. Srovnání závislosti výtěžku polymeru a hmotnostního středu relativní molekulové hmotnosti na čase je ukázáno na Obr. 11. U katalyzátoru s pasivovaným vnějším povrchem došlo k částečnému poklesu polymerizační aktivity. To je pravděpodobně způsobeno zúžením vstupních okrajů pórů v důsledku pasivace. Pravděpodobně dochází i k reakci -OH skupin na koncích pórů s  $\text{Ph}_2\text{SiCl}_2$ , katalyticky aktivní rhodiová centra se tedy nacházejí hlouběji uvnitř pórů. Hmotnostní středy relativní molekulové hmotnosti a jejich vývoj v čase jsou téměř identické, pasivace na ně nemá vliv. Z toho je možno usoudit, že k polymerizaci PhA na vysokomolekulární PPhA skutečně dochází především uvnitř pórů, a to i v případě nepasivovaných katalyzátorů typu MMS/L-NH<sub>2</sub>/[Rh(cod)Cl]<sub>2</sub>.



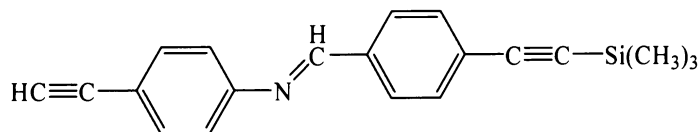
**Obr. 11:** Časová závislost výtěžku PPhA,  $Y_p$ , a hmotnostního středu relativní molekulové hmotnosti,  $M_w$ , pro polymerizaci PhA s katalyzátory: MCM-41/L-NH<sub>2</sub>/[Rh(cod)Cl]<sub>2</sub> (1) a MCM-41/Ph<sub>2</sub>SiCl<sub>2</sub>/L-NH<sub>2</sub>/[Rh(cod)Cl]<sub>2</sub> (2).  
[Rh] = 1,5 mmol/l, [PhA]<sub>0</sub> = 0,6 mol/l, laboratorní teplota.

### *Polymerizace objemného monomeru 4-ethynyl-N-{4-[(trimethylsilyl)-ethynyl]benzyliden}-anilinu*

S cílem ověřit, zda je možno na heterogenizovaných katalyzátorech na bázi mesoporézních molekulových sít polymerovat i objemnější monomer, byla studována polymerace 4-ethynyl-N-{4-[(trimethylsilyl)-ethynyl]benzyliden}anilinu (ETMSEBA, Schéma 19), monomeru s relativně rigidním postraním řetězce (Obr. 12). Pro tento postraní řetězec byla vypočtena délka 1,74 nm, která se blíží průměru pórů u modifikovaných sít

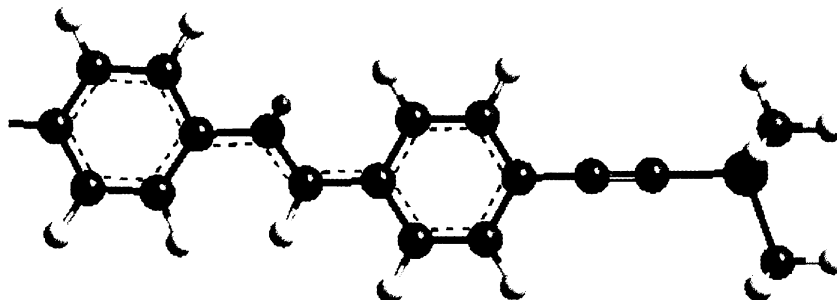


MCM-41 a MCM-48 (2,5 a 2,3 nm). Pro uvolnění makromolekul z pórů katalyzátoru je tedy nutné předpokládat „plazivý pohyb“.

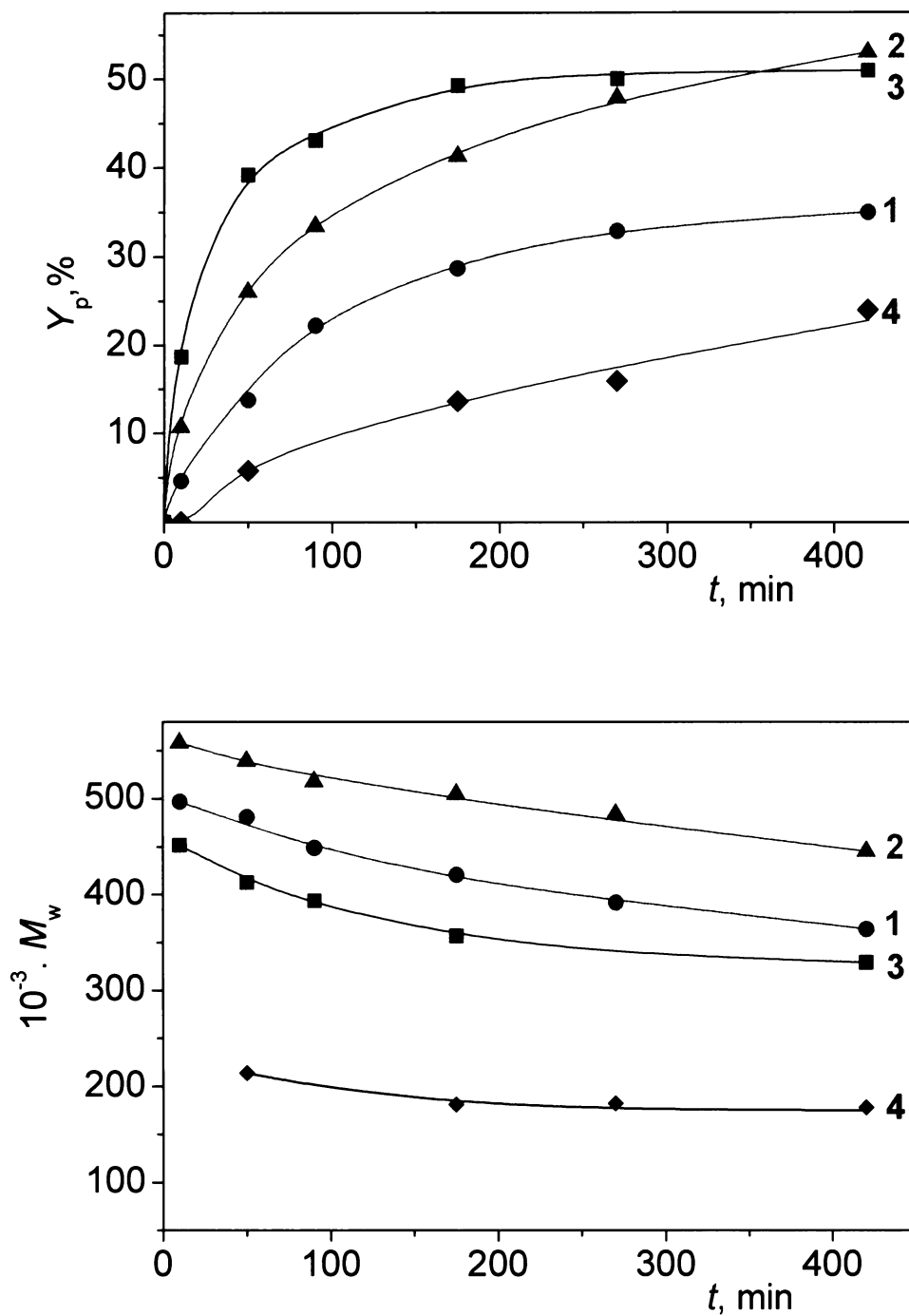


**Schéma 19:** 4-ethynyl-N-{4-[(trimethylsilyl)-ethynyl]benzyliden}-anilin (ETMSEBA)

Pro experimenty byla zvolena z důvodu menší rozpustnosti ETMSEBA nižší koncentrace monomeru, než byla použita při polymeracích PhA. Srovnání závislosti výtěžku polymeru a  $M_w$  na čase pro polymerizaci katalyzovanou heterogenizovanými a homogenními katalyzátory je uvedeno na Obr. 12. Ve všech studovaných systémech docházelo při polymerizaci katalyzované heterogenními katalyzátory na bázi MMS k tvorbě vysokomolekulárního polymeru. Hodnota  $M_w$  Poly(4-ethynyl-N-{4-[(trimethylsilyl)-ethynyl]benzyliden}anilinu) (P(ETMSEBA)) připraveného polymerizací na heterogenizovaných katalyzátorech byla vyšší než v případě použití homogenního komplexu  $[\text{Rh}(\text{cod})\text{Cl}]_2$ , obdobně, jako při polymerizaci PhA v THF. Oproti polymerizaci PhA v THF byl na heterogenizovaných katalyzátorech získán i vyšší výtěžek polymeru. Rychlost polymerizace v počátečním stadiu narůstá v řadě  $\text{MCM-41/L-NH}_2/[\text{Rh}(\text{cod})\text{Cl}]_2 < \text{MCM-48/L-NH}_2/[\text{Rh}(\text{cod})\text{Cl}]_2 < \text{SBA-15/L-NH}_2/[\text{Rh}(\text{cod})\text{Cl}]_2$ , stejně jako při polymerizaci PhA. Hodnoty  $M_w$  mírně rostou, v závislosti na typu použitého nosiče v řadě  $\text{SBA-15/L-NH}_2/[\text{Rh}(\text{cod})\text{Cl}]_2 < \text{MCM-41/L-NH}_2/[\text{Rh}(\text{cod})\text{Cl}]_2 < \text{MCM-48/L-NH}_2/[\text{Rh}(\text{cod})\text{Cl}]_2$ . Nejnižší hodnoty  $M_w$  byly, stejně jako při polymerizaci PhA získány při použití katalyzátoru vycházejícího z SBA-15. Pro vysvětlení obou závislostí je tedy možné předpokládat stejné důvody, které byly uvedeny při polymerizaci PhA.



**Obr. 12:** Model struktury boční skupiny P(ETMSEBA)

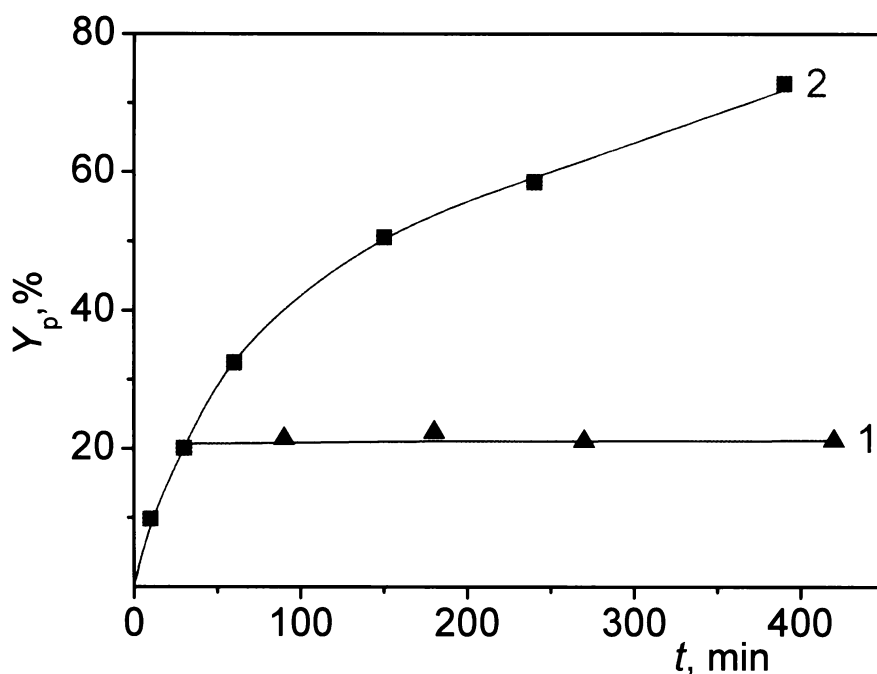


**Obr. 13:** Časová závislost výtěžku P(ETMSEBA),  $Y_p$ , a hmotnostního středu relativní molekulové hmotnosti,  $M_w$ , pro polymerizaci ETMSEBA v THF. Katalyzátory: MCM-41/L-NH<sub>2</sub>/[Rh(cod)Cl]<sub>2</sub> (1), MCM-48/L-NH<sub>2</sub>/[Rh(cod)Cl]<sub>2</sub> (2), SBA-15/L-NH<sub>2</sub>/[Rh(cod)Cl]<sub>2</sub> (3), [Rh(cod)Cl]<sub>2</sub> (4). [Rh] = 3 mmol/l, [ETMSEBA]<sub>0</sub> = 0,15 mol/l, laboratorní teplota.

### Test stability zakotvení aktivních center v heterogenizovaném katalyzátoru

Provádění testů stability zakotvení aktivních center je popsáno v Kapitole 4.5., str. 27. Výsledky jednoho z testů stability pro katalyzátor MCM-41/L-NH<sub>2</sub>/[Rh(cod)Cl]<sub>2</sub> jsou uvedeny na Obr. 14. Je zřejmé, že po rozdělení reakční směsi polymerizace pokračovala pouze v části obsahující heterogenizovaný katalyzátor, zatímco v části reakční směsi bez nosičového katalyzátoru již další polymerizace pozorována nebyla. Aktivní centra tedy zůstávají pevně vázána na nosič, takže polymerizace na tomto katalyzátoru skutečně probíhá jako heterogenní reakce.

U všech testovaných heterogenizovaných katalyzátorů na bázi MMS nedocházelo při polymerizaci v čistém rozpouštědle (THF nebo CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) k vymývání aktivních center do kapalné fáze; polymerizační aktivita zůstává vázaná pouze na pevný katalyzátor. Přesun polymerizační aktivity do roztoku byl pozorován pouze při přidávku kokatalyzátoru TEA do reakční směsi, a to u katalyzátorů připravených kotvením přes spojku L-PPh<sub>2</sub>.



**Obr. 14:** Výsledky testu stability zakotvení aktivních center pro systém MCM-41/L-NH<sub>2</sub>/[Rh(cod)Cl]<sub>2</sub>. Y<sub>p</sub> – výtěžek PPhA. Frakce po centrifugaci obsahující pouze supernatant (1), supernatant a heterogenizovaný katalyzátor (2). Katalyzátor MCM-41/L-NH<sub>2</sub>/[Rh(cod)Cl]<sub>2</sub>, [Rh] = 1,5 mmol/l, [PhA]<sub>0</sub> = 0,6 mol/l, laboratorní teplota.

### Polymerizační aktivita heterogenizovaných katalyzátorů s nbd ligandem

V této podkapitole je diskutována polymerizační aktivita heterogenizovaných katalyzátorů připravených zakotvením komplexu [Rh(nbd)Cl]<sub>2</sub> na různá a různě modifikovaná mesoporézní molekulová síta. Finální výtěžek polymeru a oligomerů a případné hodnoty molekulových hmotností pro polymerizaci fenylacetyleny na připravených heterogenizovaných katalyzátorech a pro srovnání při použití [Rh(nbd)Cl]<sub>2</sub> jako homogenního katalyzátoru jsou uvedeny v Tabulce 7.

**Tabulka 7:** Výtěžek PPhA,  $Y_p$ , hmotnostní ( $M_w$ ) a číselný ( $M_n$ ) střed relativní molekulové hmotnosti a výtěžek oligomerů,  $Y_o$ , dosažené při polymerizaci PhA na heterogenizovaných a homogenních katalyzátorech odvozených od  $[\text{Rh}(\text{nbdc})\text{Cl}]_2$ ,  $[\text{Rh}] = 1,5 \text{ mmol}$ ,  $[\text{PhA}]_0 = 0,6 \text{ mol}$ , laboratorní teplota, reakční doba 420 min.

katalyzátor	rozp.	$Y_p$	$10^{-3} \cdot M_w$	$10^{-3} \cdot M_n$	$Y_o$
MCM-41/L-NH <sub>2</sub> /[Rh(nbd)Cl] <sub>2</sub>	THF	0	-	-	0
MCM-48/L-NH <sub>2</sub> /[Rh(nbd)Cl] <sub>2</sub>	THF	0	-	-	0
SBA-15/L-NH <sub>2</sub> /[Rh(nbd)Cl] <sub>22</sub>	THF	0	-	-	0
SBA-15/L-NH <sub>2</sub> /[Rh(nbd)(PPh <sub>3</sub> )Cl]	THF	0	-	-	0
MCM-41/L-PPh <sub>2</sub> /[Rh(nbd)Cl] <sub>2</sub>	THF	0	-	-	0
MCM-41/L-SH/[Rh(nbd)Cl] <sub>2</sub>	THF	0	-	-	0
[Rh(nbd)Cl] <sub>2</sub>	THF	59	230	100	5
MCM-41/L-NH <sub>2</sub> /[Rh(nbd)Cl] <sub>2</sub>	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	0	-	-	0
MCM-48/L-NH <sub>2</sub> /[Rh(nbd)Cl] <sub>2</sub>	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	9	370	98	2,3
SBA-15/L-NH <sub>2</sub> /[Rh(nbd)Cl] <sub>2</sub>	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	4	240	56	<1
SBA-15/L-NH <sub>2</sub> /[Rh(nbd)(PPh <sub>3</sub> )Cl]	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	0	-	-	0
MCM-41/L-PPh <sub>2</sub> /[Rh(nbd)Cl] <sub>2</sub>	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	0	-	-	0
MCM-41/L-SH/[Rh(nbd)Cl] <sub>2</sub>	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	0	-	-	0
[Rh(nbd)Cl] <sub>2</sub>	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	22	119	30	5
MCM-41/L-NH <sub>2</sub> /[Rh(nbd)Cl] <sub>2</sub> / TEA <sup>a)</sup>	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	5	140	26	2
MCM-41/L-PPh <sub>2</sub> /[Rh(nbd)Cl] <sub>2</sub> / TEA <sup>b)</sup>	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	45	510	100	nest.

<sup>a)</sup>  $[\text{TEA}] / [\text{Rh}] = 100/1$ .

<sup>b)</sup>  $[\text{TEA}] / [\text{Rh}] = 100/1$ . Dochází k vymývání částic Rh v průběhu polymerizace.

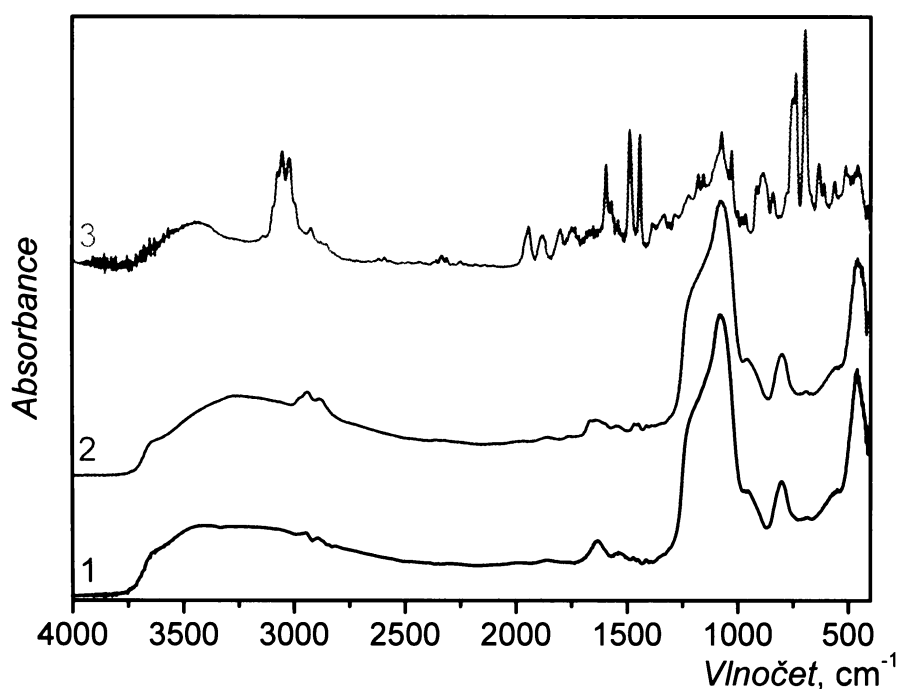
Ve všech provedených experimentech při použití heterogenizovaného katalyzátoru s nbd ligandem nebyla pozorována žádná nebo byla pozorována pouze nízká polymerizační aktivita. Vznik měřitelného množství polymeru byl pozorován pouze u katalyzátorů využívajících jako nosič síta MCM-48 a SBA-15 modifikovaná spojkou L-NH<sub>2</sub>. Tato síta mají v porovnání se sítem MCM-41 kubickou, trojdimensionální strukturu (MCM-48) nebo větší průměr pórů (SBA-15). Lze tedy předpokládat, že snazší dostupnost pórů hraje rozhodující roli. Vždy, když byl pozorován vznikající polymer, vykazoval výrazně vyšší molekulovou hmotnost při porovnání s katalyzátorem s cod ligandem, a to jak při použití homogenního, tak i heterogenizovaného katalyzátoru ( $M_w \sim 100\,000 - 500\,000$ ). Je tedy možno předpokládat zhoršený export relativně objemného vysoce stereoregulárního polymeru ven z pórů. Současně může docházet k tvorbě nadmolekulárních „kolumnárních“ struktur s hexagonálně uspořádanými makromolekulami PPhA. Zároveň jsou na nbd komplexech založeny všechny známé systémy pro živé polymerizace substituovaných acetylenů (viz Kapitola 2.4.). Příčinou toho je patrně stabilita struktury nbd ligandu, který nemůže podléhat dynamickým konverzím zjištěným pro cod ligand vázaný na Rh komplexu<sup>107</sup>. Aby bylo možno detekovat vzniklý polymer v kapalně fázi je nutné uvolnění rostoucího řetězce z reakčního centra, a to buď terminací nebo přenosem. Tyto reakce jsou při užití nbd komplexů potlačeny. Pro nízkou aktivitu zakotvených nbd katalyzátorů jsou tedy možná tato vysvětlení:

- a) vzniklé makromolekuly se neuvolňují z růstových center. Toto vysvětlení podporují údaje z literatury, kdy Kishimoto a kol. izolovali komplex s navázaným polymerním řetězcem

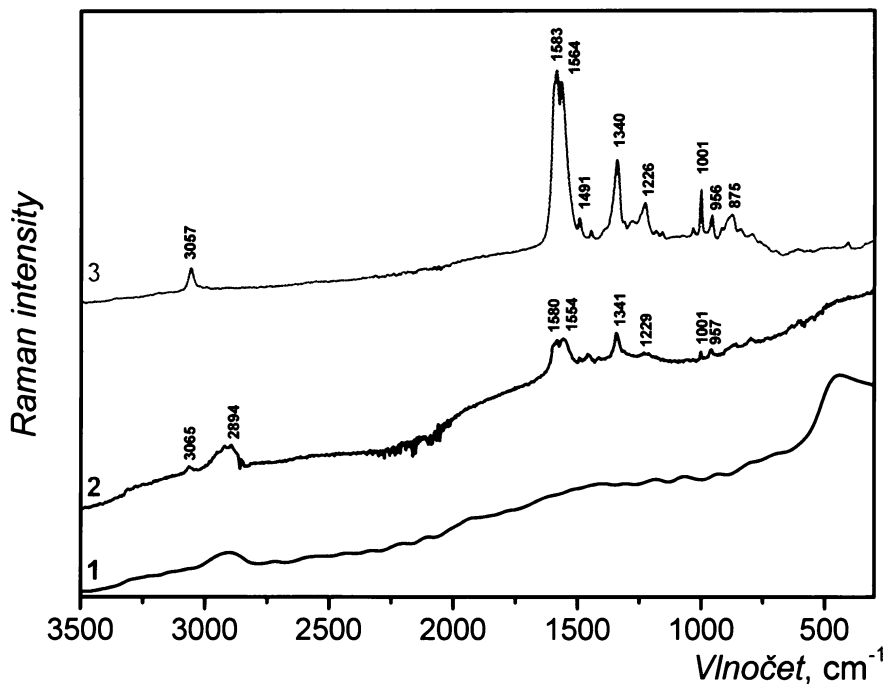
[Rh(PPhA)(nbd)(PPh<sub>3</sub>)] ( $M_n = 9\,700$ ,  $M_w/M_n = 1,14$ ), který inicioval polymerizaci další dávky monomeru<sup>6</sup>.

- b) vzniklé řetězce stereoregulárního PPhA tvoří v pórech heterogenizovaného katalyzátoru „kolumnární“ nadmolekulární struktury, které nejsou rozpustné a zároveň ani dostatečně ohebné, aby se dostaly z pórů „plazivým“ módem translace, který lze jinak pro pohyb volných makromolekul ( $M_w \sim 10^5$ ) považovat za jediný možný.
- c) uplatňuje se obojí.

S cílem prokázat v katalyzátoru SBA-15/L-NH<sub>2</sub>/[Rh(nbd)Cl]<sub>2</sub> po polymerizaci zachycený PPhA bylo měřeno IR (Obr. 15) a Ramanské (Obr. 16) spektrum. V IR spektru katalyzátoru po reakci nebyly objeveny pásy odpovídající PhA. Naopak v Ramanském spektru katalyzátoru po reakci byly pozorovány pásy u 3065, 1580, 1554, 1341 1229 1001 a 957 cm<sup>-1</sup>, které s dobrou přesností odpovídají pásům PhA. Je tedy možno konstatovat, že dochází k polymerizaci i na katalyzátorech s nbd ligandem, vznikající polymer je však uvolňován do kapalné fáze pouze v omezené míře.



**Obr.15:** IR spektra katalyzátoru SBA-15/L-NH<sub>2</sub>/[Rh(nbd)Cl]<sub>2</sub> před (1) a po polymerizaci PhA (2) [Rh] = 1,5 mmol/l, [PhA]<sub>0</sub> = 0,6 mol/l, reakční čas 7 hod., laboratorní teplota. Pro srovnání IR spektrum PPhA (3) připraveném na katalyzátoru SBA-15/L-NH<sub>2</sub>/[Rh(cod)Cl]<sub>2</sub>, [Rh] = 1,5 mmol/l, [PhA]<sub>0</sub> = 0,6 mol/l, reakční čas 7 hod., laboratorní teplota.



**Obr.16:** Ramanská spektra katalyzátoru SBA-15/L-NH<sub>2</sub>/[Rh(nbd)Cl]<sub>2</sub> před (1) a po polymerizaci PhA (2) [Rh] = 1,5 mmol/l, [PhA]<sub>0</sub> = 0,6 mol/l, reakční čas 7 hod., laboratorní teplota. Pro srovnání Ramanské spektrum PPhA (3) připraveném na katalyzátoru SBA-15/L-NH<sub>2</sub>/[Rh(cod)Cl]<sub>2</sub>, [Rh] = 1,5 mmol/l, [PhA]<sub>0</sub> = 0,6 mol/l, reakční čas 7 hod., laboratorní teplota.

Prakticky nulových výtěžků polymeru bylo dosaženo i při použití katalyzátoru SBA-15/L-NH<sub>2</sub>/[Rh(nbd)(PPh<sub>3</sub>)Cl] a to při polymerizaci v THF i CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> a také při polymerizaci čistého PhA bez přítomnosti rozpouštědla katalyzátorem MCM-48/L-NH<sub>2</sub>/[Rh(nbd)Cl]<sub>2</sub>. Tento katalyzátor byl rovněž testován při polymerizaci monomerů (3-FPhA) a (4-PePhA), jejichž polymery vykazují vyšší rozpustnost v porovnání s PPhA, ani v jednom případě nebyla pozorována přítomnost polymeru v kapalně fázi reakční směsi. Prokazatelný vznik PPhA ve vyšších výtěžcích a jeho přechod do kapalně fáze byl pozorován pouze tehdy, pokud byl použit katalyzátor MCM-41/L-PPh<sub>2</sub>/[Rh(nbd)Cl]<sub>2</sub> a do reakční směsi byl přidán triethylamin jako kokatalyzátor ([Rh] / [TEA] = 100/1, Tabulka 7), v tomto případě ale nebyla polymerizace vázána pouze na nosič a pokračovala i v kapalně fázi (obdobně jako při užití kat. MCM-41/L-PPh<sub>2</sub>/[Rh(cod)Cl]<sub>2</sub> při přidavku TEA).

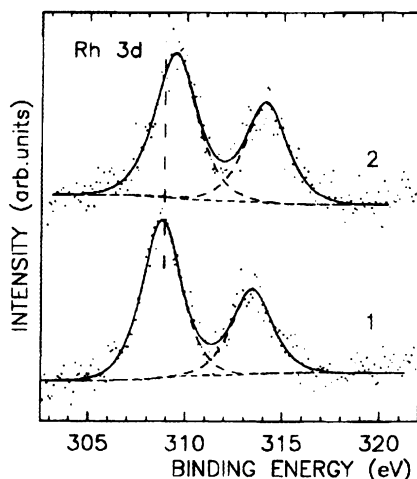
#### *Polymerizační aktivita heterogenizovaných katalyzátorů při opakovaném použití*

Jednou z potenciálních výhod heterogenních katalyzátorů je možnost jejich opakovaného použití. Po ukončení polymerizace a důkladném vymytí polymeru a zbytků monomeru proto byla testována schopnost připravených heterogenizovaných katalyzátorů polymerovat novou dávkou monomeru. Získané výsledky jsou shrnuty v Tabulce 8. Ve všech studovaných systémech byl výtěžek polymeru výrazně nižší, než při polymerizaci první dávky monomeru, při užití zakotveného nbd komplexu, nebo cod komplexu zakotveného přes spojku L-PPh<sub>2</sub> dokonce nebyla pozorována žádná polymerizační aktivita.

**Tabulka 8:** Výtěžek PPhA,  $Y_p$ , hmotnostní ( $M_w$ ) a číselný ( $M_n$ ) střed relativní molekulové hmotnosti a výtěžek oligomerů,  $Y_o$ , dosažené při polymerizaci PhA na heterogenizovaných katalyzátorech na bázi mesoporézních molekulových sít při opakovaném použití.  $[Rh] = 1,5$  mmol,  $[PhA]_0 = 0,6$  mol, laboratorní teplota, reakční doba 24 hod.

katalyzátor	rozp.	$Y_p$	$10^{-3} \cdot M_w$	$10^{-3} \cdot M_n$	$Y_o$
MCM-41/L-NH <sub>2</sub> /[Rh(cod)Cl] <sub>2</sub>	THF	2,0	90	14	-
MCM-41/L-NH <sub>2</sub> /[Rh(cod)Cl] <sub>2</sub>	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	3,3	160	44	1,6
SBA-15/L-NH <sub>2</sub> /[Rh(cod)Cl] <sub>2</sub>	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	2,8	150	63	-
MCM-48/L-NH <sub>2</sub> /[Rh(cod)Cl] <sub>2</sub>	THF	1,3	-	-	0,5
MCM-48/L-NH <sub>2</sub> /[Rh(cod)Cl] <sub>2</sub>	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	4,8	69	16	3,2
MCM-48/L-NH <sub>2</sub> /[Rh(nbd)Cl] <sub>2</sub>	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	0	-	-	0
MCM-41/L-PPh <sub>2</sub> /[Rh(cod)Cl] <sub>2</sub>	THF	0	-	-	0
MCM-41/L-PPh <sub>2</sub> /[Rh(cod)Cl] <sub>2</sub>	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	0	-	-	0

Pro zjištění možných příčin deaktivace byl katalyzátor MCM-41/L-NH<sub>2</sub>/[Rh(cod)Cl]<sub>2</sub> (obsah Rh 2 hm.%) po polymerizaci PhA důkladně promyt THF, vysušen v proudu Ar a studován metodou ESCA. Při porovnání tohoto použitého katalyzátoru s čerstvým katalyzátorem MCM-41/L-NH<sub>2</sub>/[Rh(cod)Cl]<sub>2</sub> nebyl zjištěn žádný úbytek Rh z povrchu. Oproti tomu se výrazně liší hodnota vazebné energie 3d elektronů v čerstvém (308,8 eV) a použitém (309,4 eV) katalyzátoru (Obr. 17). Tento nárůst vazebné energie odpovídá růstu pozitivního náboje na Rh atomu, který je zřejmě způsoben výměnou některého z jeho ligandů ligandem více odčerpávajícím elektrony. Charakter této transformace není doposud objasněn, můžeme ale předpokládat, že je hlavním důvodem pro deaktivaci katalyzátoru.



**Obr.17:** Spektra vysokého rozlišení Rh (3d) elektronů pro katalyzátor MCM-41/L-NH<sub>2</sub>/[Rh(cod)Cl]<sub>2</sub> před (1) a po (2) polymerizaci PhA.

### 5.1.5. Polymerizační aktivita katalyzátorů připravených zakotvením komplexů [Rh(cod)acac] a [Rh(nbd)acac] na MCM-41

Polymerizační aktivita katalyzátorů MCM-41/[Rh(cod)acac] a MCM-41/[Rh(nbd)acac] při polymerizaci PhA byla rovněž studována ve dvou rozpouštědlech THF a CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. Při provedení polymerizace v THF dochází k přesunu

polymerizační aktivity i do kapalné fáze, což prokazuje, že reakční centra nezůstávají pevně vázána na nosič. Dále tedy byly studovány polymerizace pouze v  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , kdy polymerizace probíhá jako heterogenní a nedochází k vymývání aktivních částic do roztoku. To bylo ověřeno i stanovením obsahu rhodia v supernatantu po polymerizaci PhA na katalyzátoru MCM-41/[Rh(COD)acac] metodou ICP-MS, došlo k vyloužení pouze 0,34 % původně přítomného Rh za dobu 7 hodin. Zároveň byl určován obsah Rh v katalyzátoru před a po polymerizaci, hodnoty se v rámci experimentální chyby shodují, zastoupení Rh bylo metodou ICP-MS určeno na 0,35%, respektive 0,34%.

**Tabulka 9:** Výtěžek PPhA,  $Y_p$ , hmotnostní ( $M_w$ ) a číselný ( $M_n$ ) střed relativní molekulové hmotnosti dosažené při polymerizaci PhA na MCM-41/[Rh(cod)acac] a MCM-41/[Rh(nbd)acac] v prostředí  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , laboratorní teplota,  $t$  – reakční doba.

katalyzátor	[PhA] <sub>0</sub> mol/l	[Rh] mmol/l	[PhA] <sub>0</sub> / [Rh]	$t$ hod	$Y_p$ %	$10^{-3}$ $M_w$	$10^{-3}$ $M_n$	TON
MCM-41/[Rh(nbd)acac]	0,6	4,8	125/1	7	15	96	18	19
MCM-41/[Rh(cod)acac]	0,24	2,4	100/1	4,5	21	15	5,2	21
MCM-41/[Rh(cod)acac]	0,24	2,4	100/1	24	29	13	5,0	29
MCM-41/[Rh(cod)acac]	0,6	2,4	250/1	7	29	11	3,9	73
MCM-41/[Rh(cod)acac]	2,4	2,4	1000/1	7	11	12	3,9	110
MCM-41/[Rh(cod)OMe] <sub>2</sub> <sup>a)</sup>	0,9	1,5	600/1	7	58	160	41	
MCM-41/[Rh(cod)OMe] <sub>2</sub> <sup>a)</sup>	1,2	3,0	400/1	7	76	140	34	

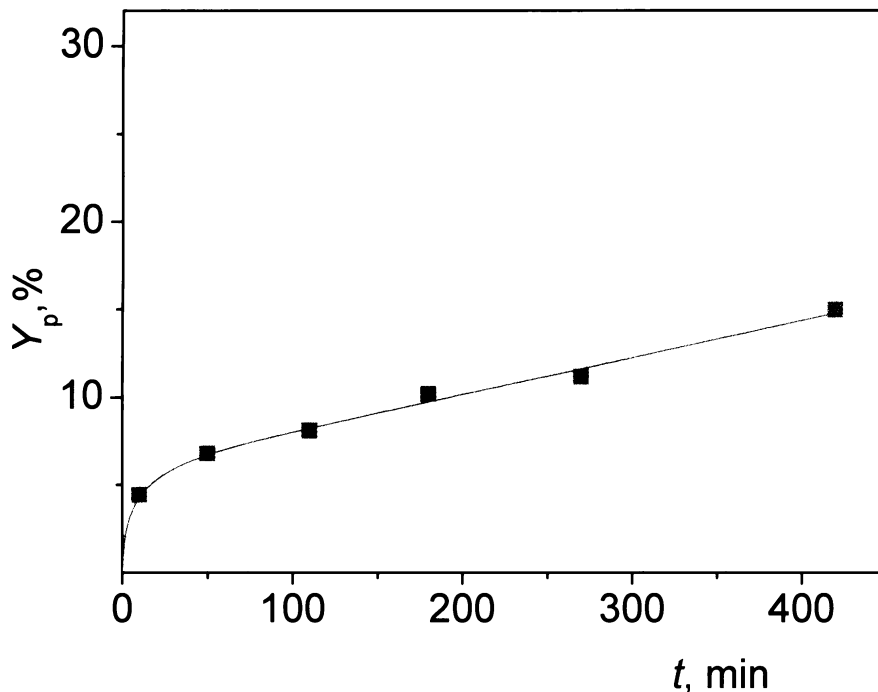
<sup>a)</sup> Data převzata z ref.<sup>76</sup>

Při použití katalyzátoru MCM-41/[Rh(nbd)acac] bylo dosaženo maximálních výtěžků PPhA 15 %. Vznikal polymer s relativně vysokou molekulovou hmotností,  $M_w = 96\ 000$ ,  $M_n = 18\ 000$ . Vyšších polymerních výtěžků bylo dosahováno na katalyzátoru MCM-41/[Rh(cod)acac], kdy pro koncentrace  $[\text{Rh}] = 2,4$  mmol/l bylo dosaženo výtěžku 29 %. Vyšších výtěžků by bylo pravděpodobně dosaženo dalším zvýšením koncentrace katalyzátoru, to však nebylo vzhledem k obsahu Rh v katalyzátoru technicky možné. Hmotnostní střed relativní molekulové hmotnosti PPhA připraveného na katalyzátoru MCM-41/[Rh(cod)acac] se pohyboval od 10 do 15 tisíc, číselný střed v rámci jednotek tisíc. Pro srovnání jsou v Tabulce 9 uvedeny výsledky dvou z literatury převzatých<sup>76</sup> polymerizačních experimentů při použití katalyzátoru připraveného zakotvením komplexu  $[\text{Rh}(\text{cod})\text{OMe}]_2$  na síto MCM-41. Z uvedených výsledků je zřejmé, že při použití katalyzátoru MCM-41/[Rh(cod)OMe]<sub>2</sub> je dosahováno vyšších výtěžků polymeru než při polymerizacích katalyzovaných katalyzátorem MCM-41/[Rh(cod)acac], rovněž hodnoty  $M_w$  a  $M_n$  jsou vyšší. Pokud by bylo kotvení acetylacetonátových komplexů provázeno odštěpením acetylacetonu a navázáním vazbou Si-O-Rh(dien), je možné předpokládat, že polymerizační aktivita takto připravených heterogenizovaných katalyzátorů by byla obdobná. Z rozdílné polymerizační aktivity zakotvených komplexů  $[\text{Rh}(\text{cod})\text{acac}]$  a  $[\text{Rh}(\text{cod})\text{OMe}]_2$  je možno usuzovat na odlišný způsob zakotvení komplexů (u  $[\text{Rh}(\text{cod})\text{OMe}]_2$  předpokládá se zakotvení jako Si-O-Rh(cod), ref.<sup>76</sup>), jak bylo diskutováno v Kapitole 5.1.3., str. 39.

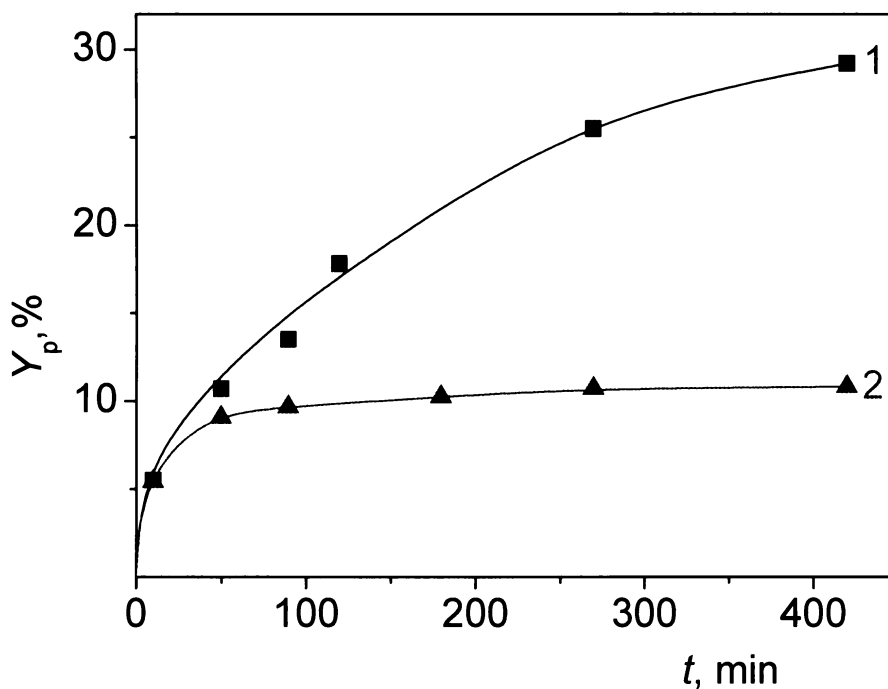
Závislost výtěžku PPhA na čase pro polymerizaci na katalyzátoru MCM-41/[Rh(nbd)acac] je uvedena na Obr.18, stejné závislosti pro polymerizaci na katalyzátoru MCM-41/[Rh(cod)acac] pro dvě různé počáteční koncentrace monomeru 0,6 a 2,4 mol/l jsou uvedeny na Obr.19. U katalyzátoru MCM-41/[Rh(cod)acac] byla



proměřena závislost výtěžku polymeru a hodnot TON na počáteční koncentraci monomeru (Tabulka 9). Ukazuje se, že hodnoty TON stoupají se vzrůstající počáteční koncentrací monomeru, hodnoty finálního výtěžku se při změně počáteční koncentrace monomeru z 0,24 na 0,6 mol/l nemění, při dalším zvýšení koncentrace na 2,4 mol/l již dochází k poklesu výtěžku (Obr. 19).



**Obr. 18:** Časová závislost výtěžku PPhA,  $Y_p$ , pro polymerizaci PhA na katalyzátoru MCM-41/[Rh(nbd)acac] v  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ .  $[\text{Rh}] = 4,8 \text{ mmol/l}$ ,  $[\text{PhA}]_0 = 0,6 \text{ mol/l}$ , laboratorní teplota.

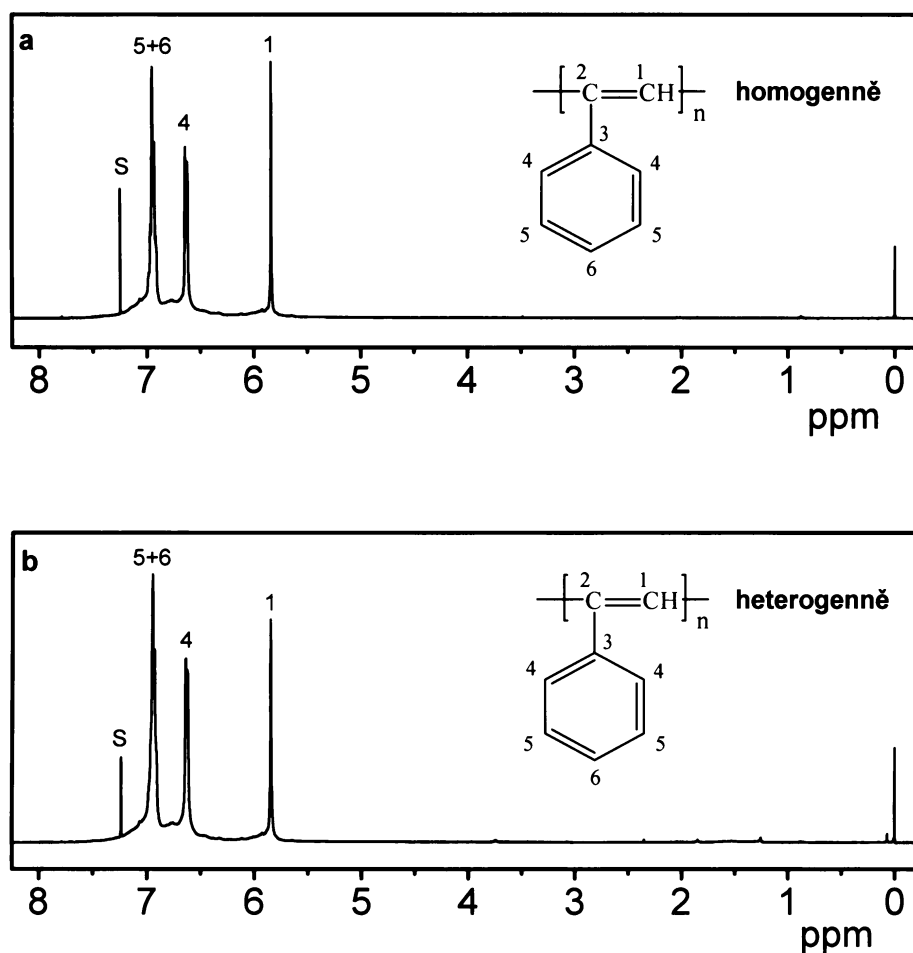


**Obr. 19:** Časová závislost výtěžku PPhA,  $Y_p$ , pro polymerizaci PhA na katalyzátoru MCM-41/[Rh(cod)acac] v  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ .  $[\text{Rh}] = 2,4 \text{ mmol/l}$ ,  $[\text{PhA}]_0 = 0,6 \text{ mol/l}$  (1);  $[\text{Rh}] = 2,4 \text{ mmol/l}$ ,  $[\text{PhA}]_0 = 2,4 \text{ mol/l}$  (2), laboratorní teplota.

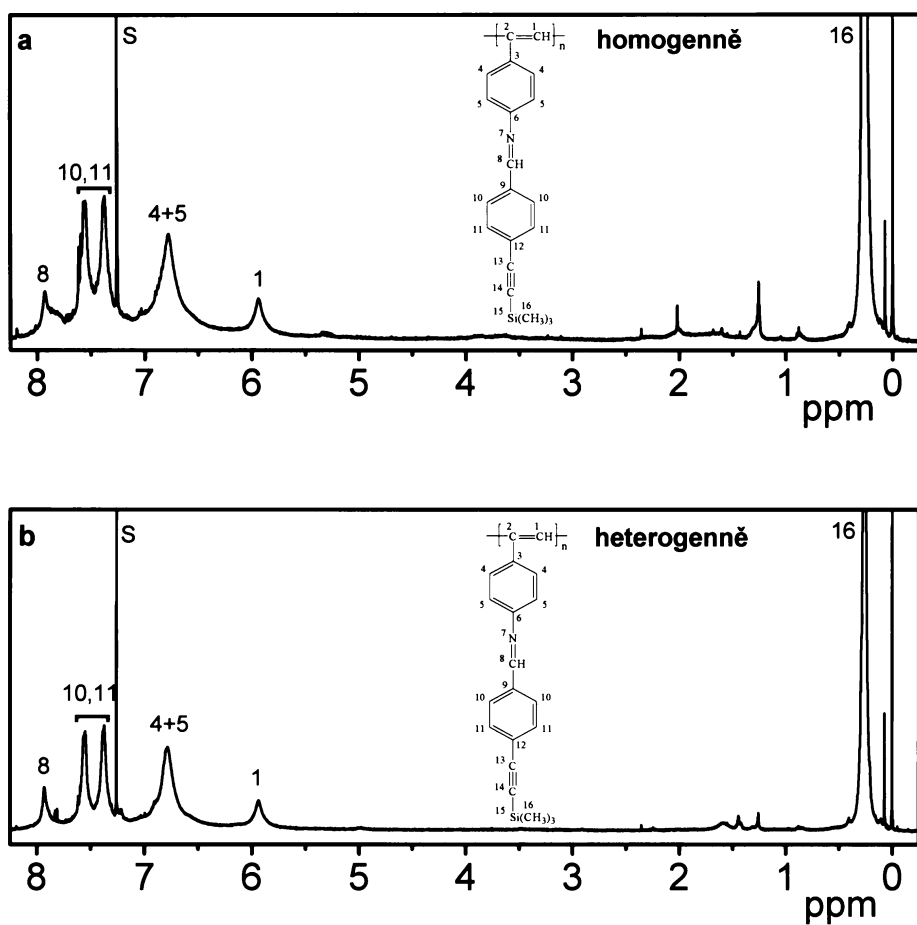
### 5.1.6 Charakterizace polymerů připravených na katalyzátorech na bázi mesoporézních molekulových sít

U připravených polymerů byla metodami FT-IR a  $^1\text{H}$  NMR potvrzena jejich polyvinylenová struktura. Nebyly pozorovány žádné rozdíly mezi polymery připravenými na homogenních a heterogenizovaných katalyzátorech ani mezi polymery připravenými v prostředí THF nebo  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ . Z  $^1\text{H}$  NMR spektra byl určen obsah *cis* vazeb v hlavním řetězci polymeru (viz Kapitola 2.1.), ve všech studovaných vzorcích se pohyboval mezi 90 a 95%. Srovnání  $^1\text{H}$  NMR, FT-IR a Ramanských spekter PPhA, připraveného polymerizací na homogenním a heterogenizovaném katalyzátoru, jsou uvedena na Obr. 20, 22 a 23. Porovnání  $^1\text{H}$  NMR spekter P(ETMSEBA) připraveného na homogenním a heterogenizovaném katalyzátoru je uvedeno na Obr. 21.

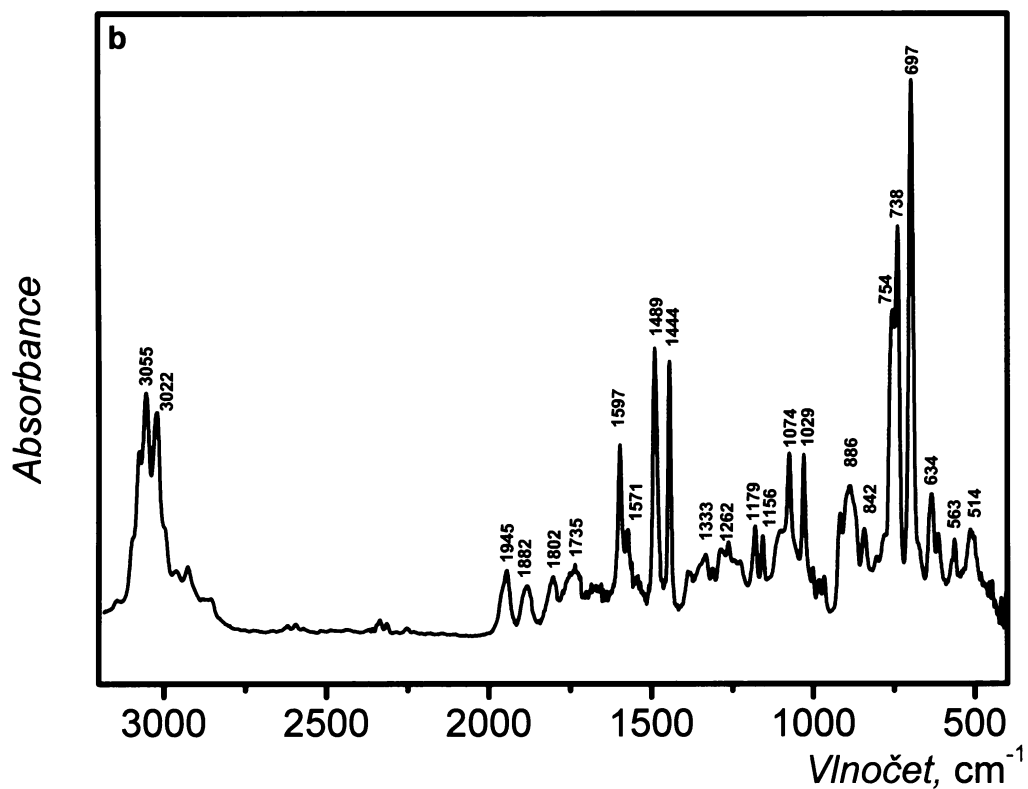
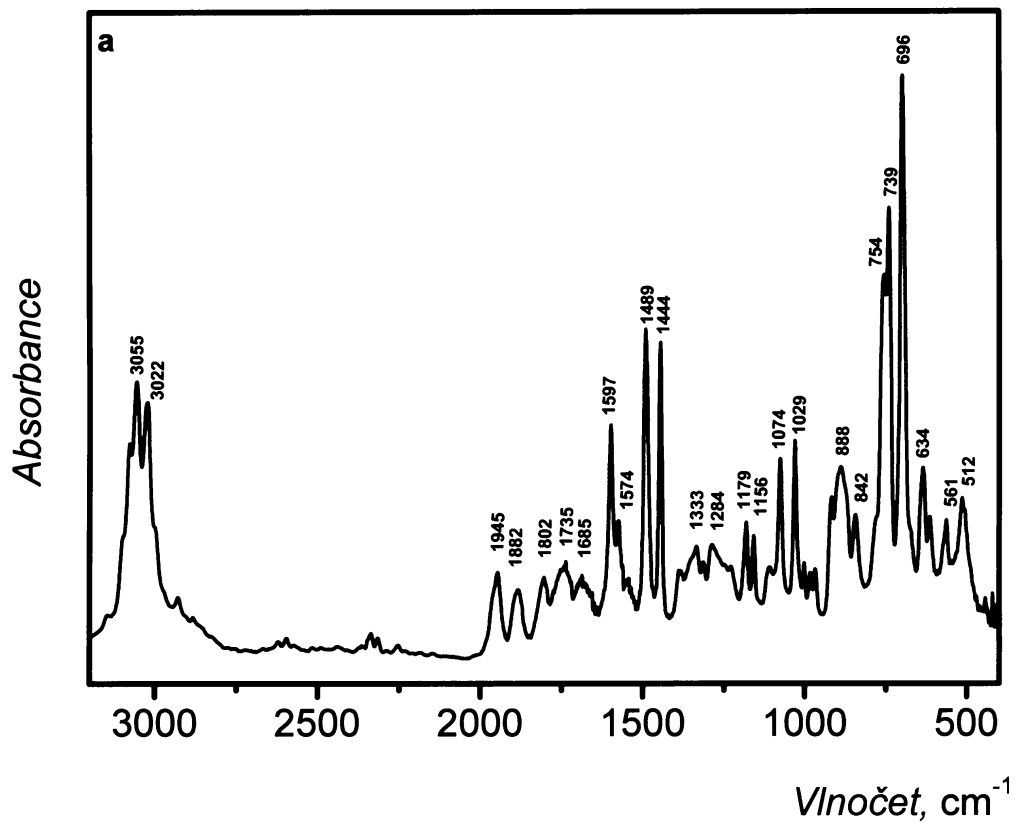
Metodou ICP-MS byl určován obsah rhodia ve vybraných vzorcích PPhA. U PPhA připraveném na heterogenizovaném katalyzátoru se obsah rhodia pohyboval od 0,00002 do 0,0001 hmotnostních procent, což představuje 0,002 – 0,015 % rhodia užitého v katalyzátoru. Oproti tomu ve vzorku PPhA připraveném homogenní katalýzou, který byl po polymerizaci zpracován stejným postupem, jako vzorek připravený na heterogenizovaném katalyzátoru, byl určen obsah rhodia 0,01 – 0,1 hmotnostních procent, což odpovídá 1 – 15 % rhodia užitého v katalyzátoru. Přechodem od homogenního k heterogenizovanému katalyzátoru je tedy možno snížit obsah nežádoucích příměsí ve výsledném polymeru až 1000x.



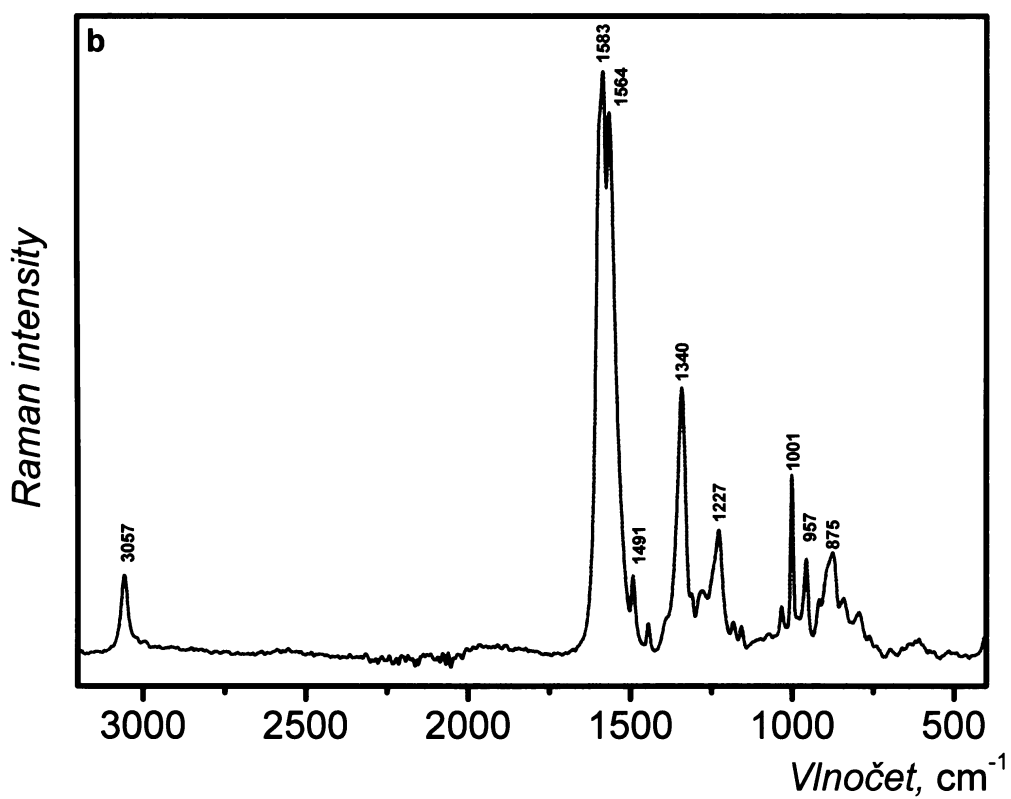
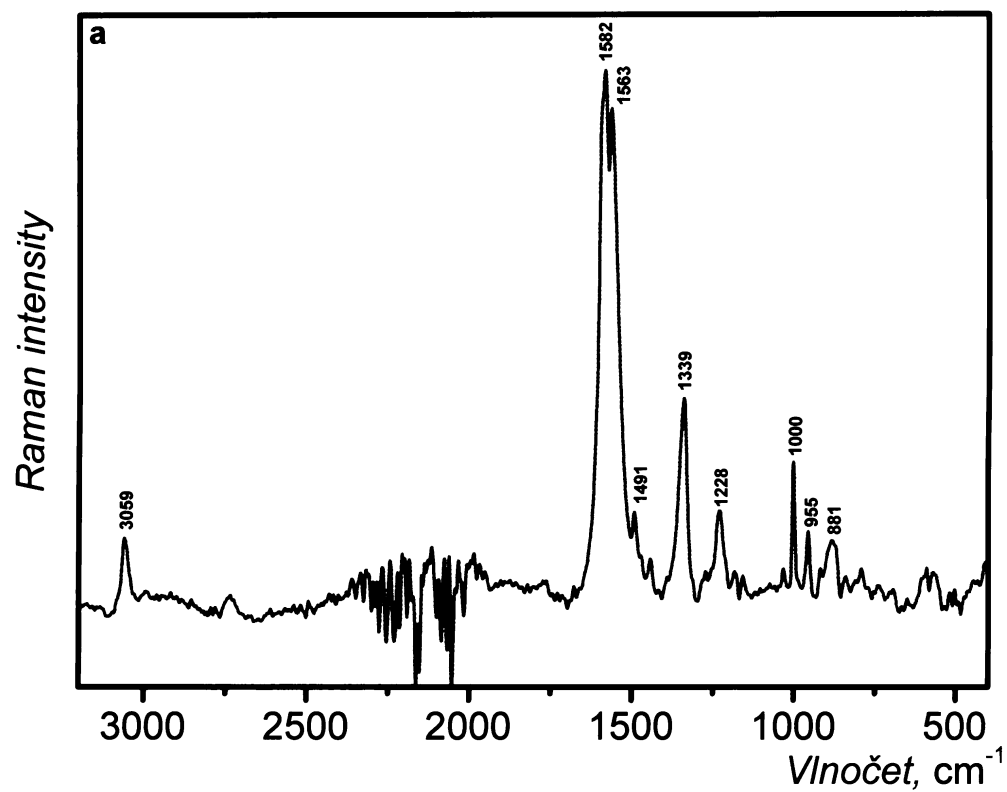
Obr. 20:  $^1\text{H}$  NMR spektra PPhA, připraveného polymerizací PhA katalyzovanou  $[\text{Rh}(\text{cod})\text{Cl}]_2$  (a) a SBA-15/L- $\text{NH}_2/[\text{Rh}(\text{cod})\text{Cl}]_2$  (b).  $\text{CDCl}_3$ , S = signál rozpouštědla.



**Obr. 21:**  $^1\text{H}$  NMR spektra P(ETMSEBA), připraveného polymerizací ETMSEBA katalyzovanou  $[\text{Rh}(\text{cod})\text{Cl}]_2$  (a) a SBA-15/L-NH $_2$ /[Rh(cod)Cl] $_2$  (b). CDCl $_3$ , S = signál rozpouštědla.



**Obr. 22:** FT-IR spektra PPhA, připraveného polymerizací PhA katalyzovanou  $[\text{Rh}(\text{cod})\text{Cl}]_2$  (a) a  $\text{MCM-41/L-NH}_2/[\text{Rh}(\text{cod})\text{Cl}]_2$  (b).



Obr. 23: Ramanská spektra PPhA, připraveného polymerizací PhA katalyzovanou  $[\text{Rh}(\text{cod})\text{Cl}]_2$  (a) a SBA-15/L-NH<sub>2</sub>/[Rh(cod)Cl]<sub>2</sub> (b).

## 5.2. Příprava a polymerizační aktivita katalyzátoru PBI/[Rh(nbd)Cl]<sub>2</sub>

Heterogenizované katalyzátory s nbd ligandy, založené na mesoporézních molekulových sítích, jako nosičích, se ukázaly jako málo aktivní pro polymerizaci fenylacetyleny (Kapitola 5.1.4., str. 51). S cílem připravit a otestovat polymerizační aktivitu u dalšího heterogenizovaného katalyzátor s nbd ligandem bylo navázáno na práci autorů z našeho pracoviště popisující úspěšnou přípravu heterogenizovaného katalyzátoru cestou zakotvení komplexu [Rh(cod)Cl]<sub>2</sub> na porézní polybenzimidazol (PBI). Připravený katalyzátor, PBI/[Rh(cod)Cl]<sub>2</sub>, se ukázal jako velmi aktivní při heterogenně katalyzované polymerizaci PhA a některých jeho derivátů<sup>77</sup> (Kapitola 2.5.3.).

### 5.2.1. Příprava katalyzátoru PBI/[Rh(nbd)Cl]<sub>2</sub>

Jako nosič byl použit komerční PBI, chemická struktura tohoto polymeru je uvedena ve Schématu 20. Použitý PBI vykazuje bimodální distribuci velikostí pórů. Parametry PBI v prostředí THF, ve kterém dochází k jeho nabobtnání, byly určeny v rámci práce<sup>78</sup> a jsou shrnuty v Tabulce 10.

Tabulka 10: Charakteristika PBI (nabobtnaného v THF).

	průměr pórů	objem pórů	povrch pórů
menší póry	10 – 20 nm	2,25 cm <sup>3</sup> /g	643 m <sup>2</sup> /g
větší póry	40 – 80 nm	0,29 cm <sup>3</sup> /g	14,7 m <sup>2</sup> /g

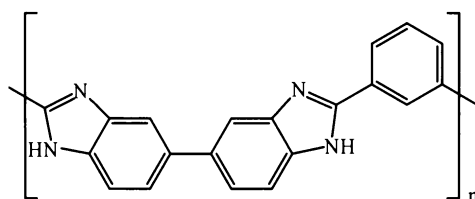


Schéma 20: Chemická struktura polybenzimidazolu (PBI)

Zakotvení komplexu [Rh(nbd)Cl]<sub>2</sub> bylo provedeno v prostředí THF. Výchozí poměr hmotností PBI a komplexu [Rh(nbd)Cl]<sub>2</sub> byl volen tak, aby při 100 %-ní účinnosti zakotvení činil obsah kovu v rezultujícím heterogenizovaném katalyzátoru 3 % hmotnostní.

Při reakci komplexu [Rh(nbd)Cl]<sub>2</sub> s PBI došlo během 24 hod k dokonalému odbarvení kapalně fáze systému. UV-vis analýza (provedená po 24 hod) prokázala pokles koncentrace komplexu v kapalně fázi pod měřitelnou hodnotu. Stejný průběh reakce byl popsán při přípravě katalyzátoru PBI/[Rh(cod)Cl]<sub>2</sub>, ref.<sup>77</sup>. Došlo tedy úspěšně k zakotvení komplexu na nosič, účinnost zakotvení se blíží hodnotě 100 % a obsah kovu v rezultujícím heterogenizovaném katalyzátoru hodnotě 3 % hmotnostní.

V práci zabývající se přípravou PBI/[Rh(cod)Cl]<sub>2</sub> byla vyslovena hypotéza, že v tomto heterogenizovaném katalyzátoru jsou na povrchu PBI zakotveny monojaderné Rh-částice vzniklé disociací původně dvoujaderného komplexu [Rh(cod)Cl]<sub>2</sub> a že tyto částice jsou vázány (koordinovány) k povrchu PBI vazbou Rh atomů s dusíky benzimidazolové monomerní jednotky. Stejný způsob zakotvení Rh-částice je tedy možné předpokládat i pro katalyzátor PBI/[Rh(nbd)Cl]<sub>2</sub>.

### 5.2.2. Polymerizační aktivita katalyzátoru PBI/[Rh(nbd)Cl]<sub>2</sub>

Aktivita připraveného heterogenizovaného katalyzátoru byla testována při polymerizaci PhA. Výsledky polymerizačních experimentů jsou shrnuty v Tabulce 11.

**Tabulka 11:** Výtěžek PPhA,  $Y_p$ , hmotnostní ( $M_w$ ) a číselný ( $M_n$ ) střed relativní molekulové hmotnosti a výtěžek oligomerů,  $Y_o$  dosažené při polymerizaci PhA na PBI/[Rh(nbd)Cl]<sub>2</sub> v prostředí THF.

katalyzátor	[PhA] <sub>0</sub> mol/l	[Rh] mmol/l	<i>t</i> hod	$Y_p$ %	$10^{-3}$ $M_w$	$10^{-3}$ $M_n$	$Y_o$ %	Teplota
PBI/[Rh(nbd)Cl] <sub>2</sub>	1,2	4,5	7	12	220	95	1	laboratorní
PBI/[Rh(nbd)Cl] <sub>2</sub>	1,2	13,5	7	48	290	93	7	laboratorní
PBI/[Rh(nbd)Cl] <sub>2</sub> <sup>b)</sup>	1,2	13,5	24	17	120	26	15	laboratorní
PBI/[Rh(nbd)Cl] <sub>2</sub>	1,2	4,5	5 <sup>a)</sup>	30	36	8	18	50°C
PBI/[Rh(nbd)Cl] <sub>2</sub> <sup>b)</sup>	1,2	4,5	5	0	-	-	8	50°C
PBI/[Rh(cod)Cl] <sub>2</sub> <sup>c)</sup>	1,2	4,47	8	75	120	-	-	laboratorní
PBI/[Rh(cod)Cl] <sub>2</sub> <sup>c)</sup>	0,6	1,49	8	26	94	-	-	laboratorní
PBI/[Rh(cod)Cl] <sub>2</sub> <sup>b,c)</sup>	0,6	1,49	8	17	180	-	-	laboratorní

<sup>a)</sup> Dosaženo limitní konverze

<sup>b)</sup> Opakované použití katalyzátoru

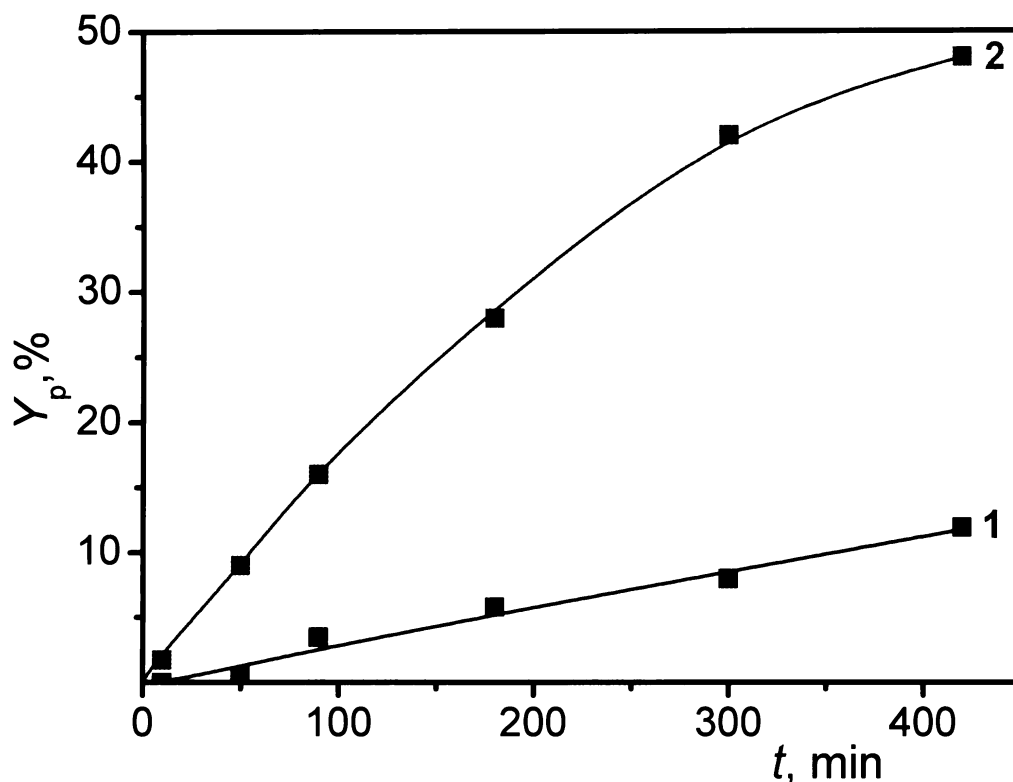
<sup>c)</sup> Data převzata z ref.<sup>77</sup>

Připravený katalyzátor PBI/[Rh(nbd)Cl]<sub>2</sub> se ukázal jako polymerizačně aktivní. Nicméně z Tabulky 11 je patrné, že nově testovaný heterogenizovaný katalyzátor poskytuje nižší finální výtěžek PPhA v porovnání s již popsáním katalyzátorem PBI/[Rh(cod)Cl]<sub>2</sub>; naopak molekulová hmotnost připraveného PPhA je u katalyzátoru PBI/[Rh(nbd)Cl]<sub>2</sub> vyšší v porovnání s hodnotami dosaženými na PBI/[Rh(cod)Cl]<sub>2</sub>.

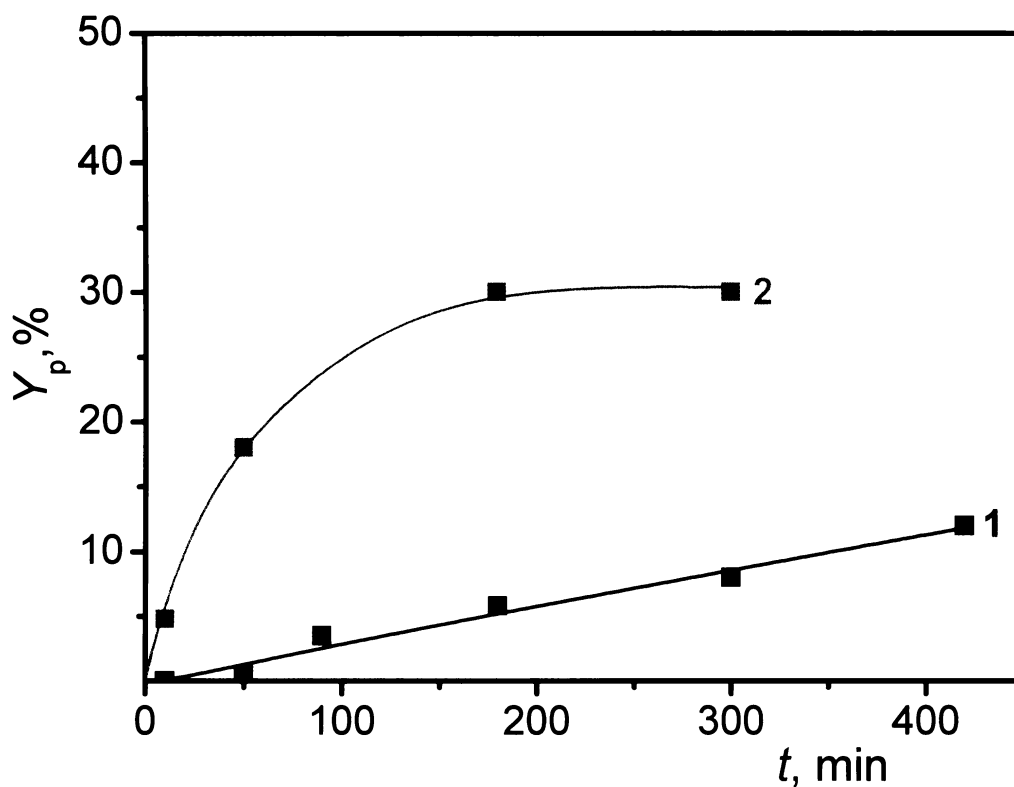
S cílem najít podmínky zvyšující výtěžek PPhA byla polymerizace PhA na katalyzátoru PBI/[Rh(nbd)Cl]<sub>2</sub> studována v závislosti na (i) reakční teplotě a (ii) koncentraci katalyzátoru v reakční směsi. V návaznosti na tyto pokusy byla též studována aktivita PBI/[Rh(nbd)Cl]<sub>2</sub> při jeho opakovaném použití. Výsledky této studie jsou uvedeny na Obr. 24 a 25 a v Tabulce 11. Z výsledků je patrné, že zvýšením koncentrace katalyzátoru z hodnoty [Rh] = 4,5 mmol/l na [Rh] = 13,5 mmol/l došlo k výraznému nárůstu výtěžku PPhA, a to při téměř nezměněné hodnotě molekulové hmotnosti PPhA. K nárůstu výtěžku PPhA dochází též při zvýšení reakční teploty z teploty laboratorní na 50°C, paralelně však bohužel dochází k výraznému nárůstu výtěžku oligomerů a především pak k dramatickému, téměř řádovému, poklesu molekulové hmotnosti PPhA.

Z výsledků orientačních pokusů sledujících polymerizační aktivitu PBI/[Rh(nbd)Cl]<sub>2</sub> při jeho opakovaném použití vyplývají následující zjištění: za laboratorní teploty vykazuje PBI/[Rh(nbd)Cl]<sub>2</sub> určitou polymerizační aktivitu i při druhém použití ( $M_w$  vznikajícího PPhA ~ 100 000), tato aktivita je však výrazně nižší než při prvním použití katalyzátoru (Tabulka 11). Výtěžek PPhA dosažený při druhém použití PBI/[Rh(nbd)Cl]<sub>2</sub> ( $Y_p$  = 17 %,  $t$  = 24 hod, laboratorní teplota) je mírně nižší v porovnání s výtěžky dosaženými v analogických experimentech při použití PBI/[Rh(cod)Cl]<sub>2</sub>, ref.<sup>77</sup> a zároveň vyšší než u katalyzátorů typu MMS/[Rh(dien)Cl]<sub>2</sub> (Kapitola 5.1.4., str. 54). Za zvýšené reakční teploty (50°C) nebyla při druhém použití PBI/[Rh(nbd)Cl]<sub>2</sub> tvorba PPhA prokázána. Na základě těchto výsledků je možno konstatovat, že v průběhu prvního polymerizačního cyklu dochází k deaktivaci

PBI/[Rh(nbd)Cl]<sub>2</sub> a že tato deaktivace je za laboratorní teploty pouze částečná, za teploty 50°C pak totální.



**Obr. 24:** Výtěžek PPhA,  $Y_p$ , v závislosti na reakčním čase,  $t$ , pro polymerizace PhA katalyzované PBI/[Rh(nbd)Cl]<sub>2</sub> v THF při různé koncentraci katalyzátoru: [Rh] = 4,5 mmol/l (1) a [Rh] = 13,5 mmol/l (2). [PhA]<sub>0</sub> = 1,2 mol/l, laboratorní teplota.



**Obr. 25:** Výtěžek PPhA,  $Y_p$ , v závislosti na reakčním čase,  $t$ , pro polymerizace PhA katalyzované PBI/[Rh(nbd)Cl]<sub>2</sub> v THF za různé teploty: laboratorní teplota (1) a 50°C (2). [PhA]<sub>0</sub> = 1,2 mol/l, [Rh] = 4,5 mmol/l.



### 5.3. Polymerizační aktivita katalyzátoru styragel/[Rh(nbd)Cl(PPh<sub>3</sub>)]

Za stejným účelem, který je zmíněn v předchozí kapitole, byl studován další heterogenizovaný katalyzátor obsahující zakotvený rhodiový komplex s nbd ligandem, a to komerční katalyzátor styragel/[Rh(nbd)Cl(PPh<sub>3</sub>)] (obsah Rh 5 % hm.) (Schéma 21) při polymerizaci PhA a 2-FPhA. Tento katalyzátor s komerčním názvem fibrecat je v literatuře popsán pouze jako katalyzátor hydroformylací ethenu<sup>108</sup>. Nebyl tedy dosud testován jako katalyzátor polymerizací substituovaných acetylenů.

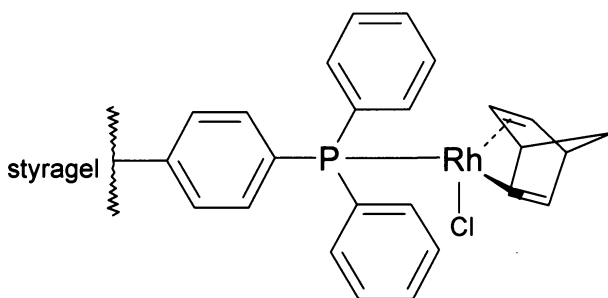


Schéma 21: Heterogenní katalyzátor styragel/[Rh(nbd)Cl(PPh<sub>3</sub>)] - fibrecat

Pro tento katalyzátor udává výrobce pouze celkový objem materiálu po nabobtnání THF (4, 99 ml/g) vlastní objem pórů není udán a není ani na našem pracovišti stanovitelný (stanovení vyžaduje techniku inverzní SEC chromatografie). Pro studium polymerizační aktivity byl jako rozpouštědlo zvolen jednak CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> a jednak THF, a to v objemu zhruba pětinasobném v porovnání s objem nutným pro nabobtnání katalyzátoru.

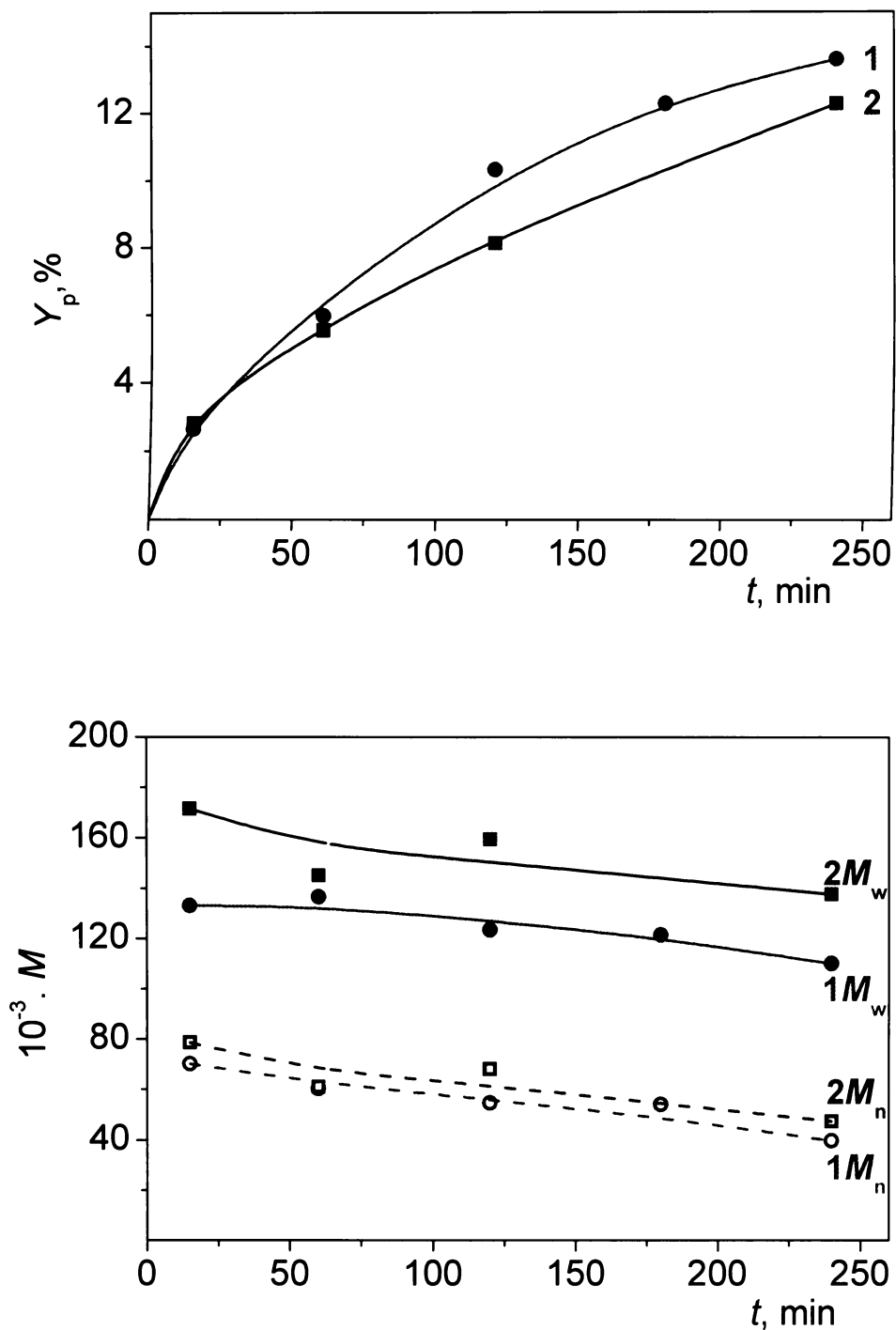
Výsledky polymerizačních pokusů, v rámci kterých byly sledovány pouze výtěžky a molekulárně hmotnostní charakteristiky vzniklých polymerů jsou uvedeny v Tabulce 12 a na Obr. 26 a 27. Z výsledků je zřejmé, že tento katalyzátor je neaktivní v prostředí CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. V tomto rozpouštědle je však možno tento katalyzátor aktivovat přidávkem kokatalytického množství TEA, který ovšem zapříčiňuje rozsáhlé vymývání Rh částic z nosiče do kapalně fáze. Tento jev byl prokázán testy na ověření stability katalyzátoru (Kapitola 4.5., str. 27), při kterých i oddělená kapalná fáze vždy vykazovala vysokou polymerizační aktivitu.

Čistě heterogenní katalytickou aktivitu vykazuje styragel/[Rh(nbd)Cl(PPh<sub>3</sub>)] pouze v prostředí THF. Maximální výtěžky PPhA se však pohybují maximálně okolo 20 % a to bohužel při poměrně nízkých hodnotách TON (viz Kapitola 4.6., str. 31) a nízkých účinnostech iniciace,  $E_i$ . Jak je zřejmé z Tabulky 12, při konstantní koncentraci katalyzátoru dochází při zvýšení počáteční koncentrace monomeru k nárůstu hodnot TON, nicméně pouze na hodnotu ~ 30, a to zřejmě jako důsledek intenzivnější difuze monomeru do pórů katalyzátoru. Poněkud vyšší aktivitu vykazuje styragel/[Rh(nbd)Cl(PPh<sub>3</sub>)] při polymerizaci monomeru 2-FPhA, a to zejména v počáteční fázi reakce (Obr. 27). Zvýšená reaktivita 2-FPhA (v porovnání s PhA) je odrazem zvýšené kyselosti acetylenického vodíku způsobené vlivem substituentu se záporným indukčním efektem na Ph skupině tohoto monomeru. Nicméně, dosažený výtěžek P(2-FPhA) činí pouze 33 % a to opět při nízké hodnotě TON.

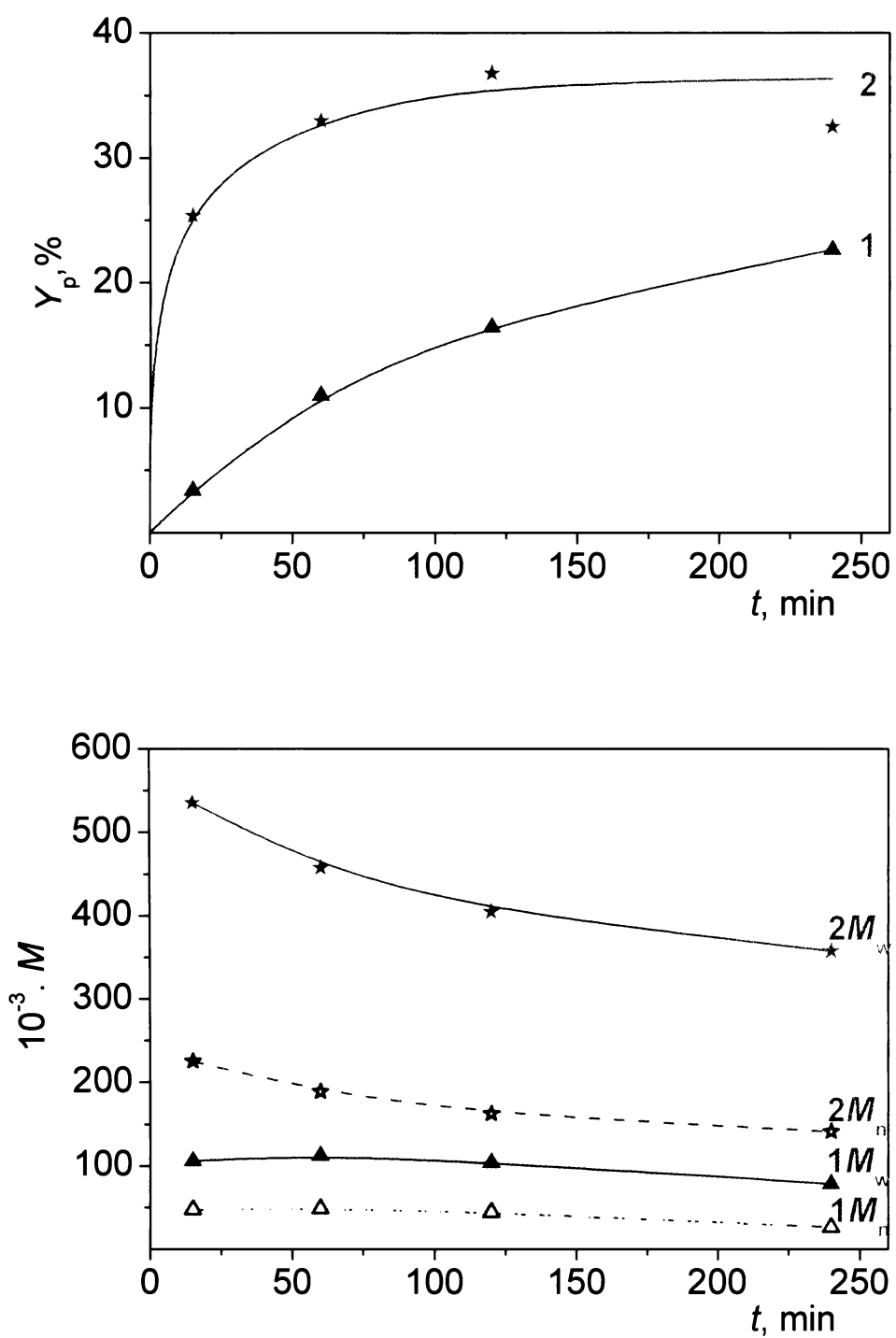
**Tabulka 12:** Výtěžek polymeru,  $Y(P)$ , hmotnostní ( $M_w$ ) a číselný ( $M_n$ ) střed molekulové hmotnosti, hodnoty TON a  $E_1$  dosažené při polymerizaci PhA a 2-FPhA na katalyzátoru styragel/[Rh(nbd)Cl(PPh<sub>3</sub>)], laboratorní teplota,  $t$  = reakční doba.

monomer	rozp.	[M] <sub>0</sub> mol/l	[Rh] mmol/l	[M] <sub>0</sub> / [Rh]	$t$ hod	$Y_p$ %	$10^{-3}$ $M_w$	$10^{-3}$ $M_n$	TON	$E_1$ %
PhA	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	0,6	1,5	400	24	0	-	-	0	0
PhA	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> <sup>a)</sup>	0,6	1,5	400	24	28	260	30	112	0,4
PhA	THF	0,6	1,5	400	24	2,0	20	7,0	8	1,2
PhA	THF	1,2	13,5	89	4	14	110	39	12	3,3
PhA	THF	3,6	13,5	267	4	12	140	47	32	7,0
PhA	THF	1,2	27	44	4	23	78	26	10	4,0
PhA	THF	3,6	27	133	4	19	110	34	25	7,6
2-FPhA	THF	1,2	27	44	4	33	360	140	15	1,0

<sup>a)</sup> kokatalytický přírůstek TEA, [Rh]/[TEA] 1/10, dochází k vymývání Rh



**Obr. 26:** Časová závislost výtěžku,  $Y_p$ , hmotnostního ( $M_w$ ) a číselného ( $M_n$ ) středu relativní molekulové hmotnosti PPhA pro polymerizaci PhA v THF na katalyzátoru styragel/[Rh(nbd)Cl(PPh<sub>3</sub>)],  $[\text{PhA}]_0 = 1,2 \text{ mol/l}$ ,  $[\text{Rh}] = 13,5 \text{ mmol/l}$ , (1);  $[\text{PhA}]_0 = 3,6 \text{ mol/l}$ ,  $[\text{Rh}] = 13,5 \text{ mmol/l}$ , (2); laboratorní teplota.



**Obr. 27:** Časová závislost výtěžku PPhA,  $Y_p$ , a hmotnostního ( $M_w$ ) a číselného ( $M_n$ ) středu relativní molekulové hmotnosti při polymerizaci PPhA (1) a 2-FPhA (2) na katalyzátoru styragel/[Rh(nbd)Cl(PPh<sub>3</sub>)] v prostředí THF,  $[M]_0 = 1,2 \text{ mol/l}$ ,  $[Rh] = 27 \text{ mmol/l}$ , laboratorní teplota.

## 5.4. Polymerizace 3-ethynylthiofenu na homogenních a heterogenizovaných Rh katalyzátorech

Mezi intenzivně studované polymery patří i polyacetyleny s heteroatomem, zejména dusíkem nebo sírou, v postraní řetězci. Jedněmi z těchto polymerů jsou i polyethynylthiofeny. Z literatury je známo, že 3-ethynylthiofen (3-EtTh) a 2-ethynylthiofen (2-EtTh) je možné polymerizovat na molybdenových a wolframových metathesních katalyzátorech. Byl získán částečně rozpustný P(3-EtTh), ref.<sup>109</sup> a dobře rozpustný P(2-EtTh) s relativním číselným středem molekulové hmotnosti do 20 000, ref.<sup>110</sup>. Dále byl úspěšně polymerizován 2,5-bis(trifluoromethyl)-3-ethynylthiofen na katalyzátoru  $WCl_6/Ph_4Sn$ . Byl získán rozpustný polymer s  $M_n \sim 3.10^5$ , ref.<sup>111</sup>.

Polymerizaci 2-EtTh a 3-EtTh na inzertním katalyzátoru  $[Rh(nbd)Cl]_2$  v prostředí triethylaminu nebo ethanolu studovali Tabata a kol.<sup>112</sup>. Získali dobře rozpustný, vysoce stereoregulární *cis-transoid* P(2-EtTh) a studovali jeho fotoindukovanou *cis-trans* izomerizaci. Při pokusu o polymerizaci 3-EtTh na stejném katalytickém systému autoři získali pouze nízký výtěžek omezeně rozpustného polymeru.

V této práci byla studována polymerizace 3-EtTh, a to nejprve v homogenních systémech na katalyzátorech  $[Rh(dien)Cl]_2$  v přítomnosti kokatalytického množství triethylaminu a  $[Rh(dien)acac]$  bez kokatalyzátoru a dále i na připravených heterogenizovaných katalyzátorech.

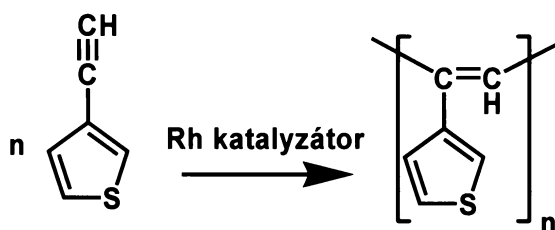


Schéma 22: Polymerizace 3-ethynylthiofenu

### 5.4.1. Polymerizace 3-EtTh na homogenních katalyzátorech $[Rh(cod)Cl]_2$ , $[Rh(nbd)Cl]_2$ , $[Rh(cod)acac]$ a $[Rh(nbd)acac]$

Výsledky polymerizací 3-EtTh na homogenních katalyzátorech jsou uvedeny v Tabulce 13. Je zřejmé, že oba katalytické systémy  $[Rh(dien)Cl]_2/TEA$  a  $[Rh(dien)acac]$  jsou vysoce aktivní při polymerizacích 3-EtTh. Dále je možné konstatovat, že:

- s katalyzátory  $[Rh(dien)Cl]_2/TEA$  je získán vyšší výtěžek P(3-EtTh) (80 – 90 %) v porovnání s katalyzátory  $[Rh(dien)acac]$  (výtěžek 50 – 60 %) za stejných podmínek ( $[Rh] = 6 \text{ mmol/l}$ ).
- katalyzátory s nbd ligandem poskytují mírně vyšší výtěžek polymeru v porovnání s jejich cod analogy.
- finální hodnoty TON získané na jednotlivých katalyzátorech jsou přibližně úměrné počáteční koncentraci monomeru.
- finální výtěžek oligomerů klesá se vzrůstající počáteční koncentrací monomeru.

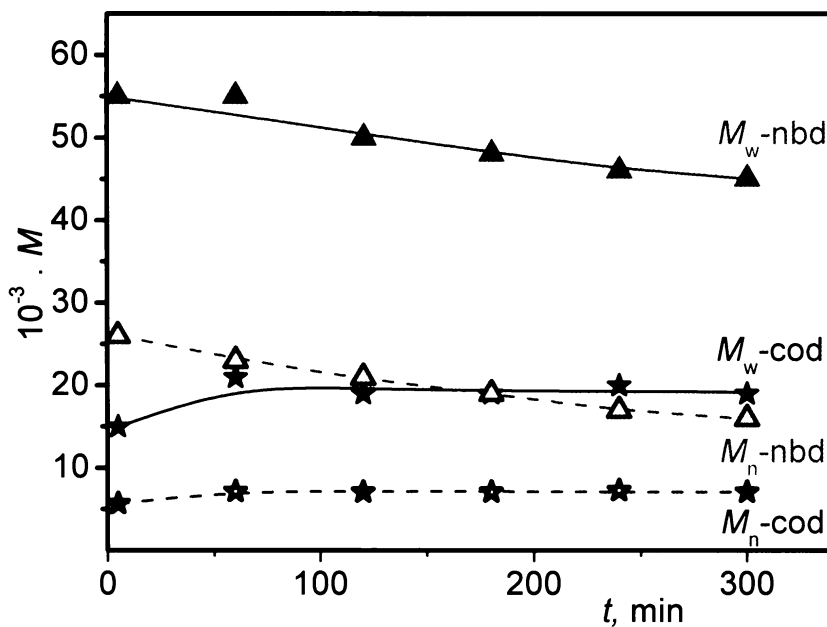
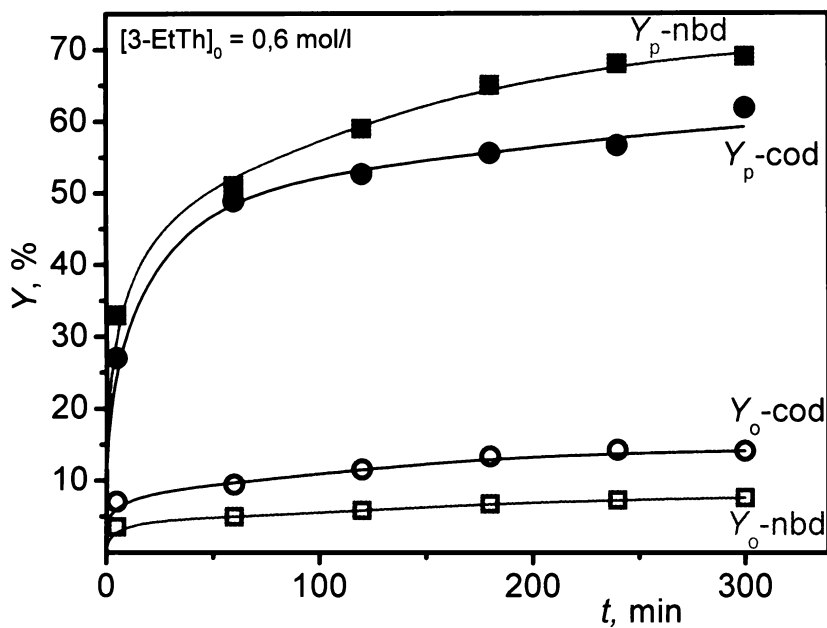
Omezená rozpustnost a nízké výtěžky P(3-EtTh), který získali Tabata a kol., byla pravděpodobně způsobena použitím triethylaminu nebo ethanolu jako polymerizačního rozpouštědla. Tento problém je možné odstranit, pokud se použije TEA pouze jako kokatalyzátor, kdy je katalytický systém dostatečně aktivní a zároveň vzniká rozpustný polymer.

**Tabulka 13:** Výtěžek P(3-EtTh),  $Y(P)$ , oligomerů,  $Y(O)$ , hodnoty TON a hmotnostní ( $M_w$ ) a číselné ( $M_n$ ) středy relativní molekulové hmotnosti P(3-EtTh) dosažené při polymerizacích 3-EtTh homogenními Rh-katalyzátory. Laboratorní teplota,  $CH_2Cl_2$ , reakční doba 5 h. ( $M_n$ )<sub>teor</sub> je hodnota číselného středu relativní molekulové hmotnosti vypočtená při předpokladu 100% účinnosti iniciace.

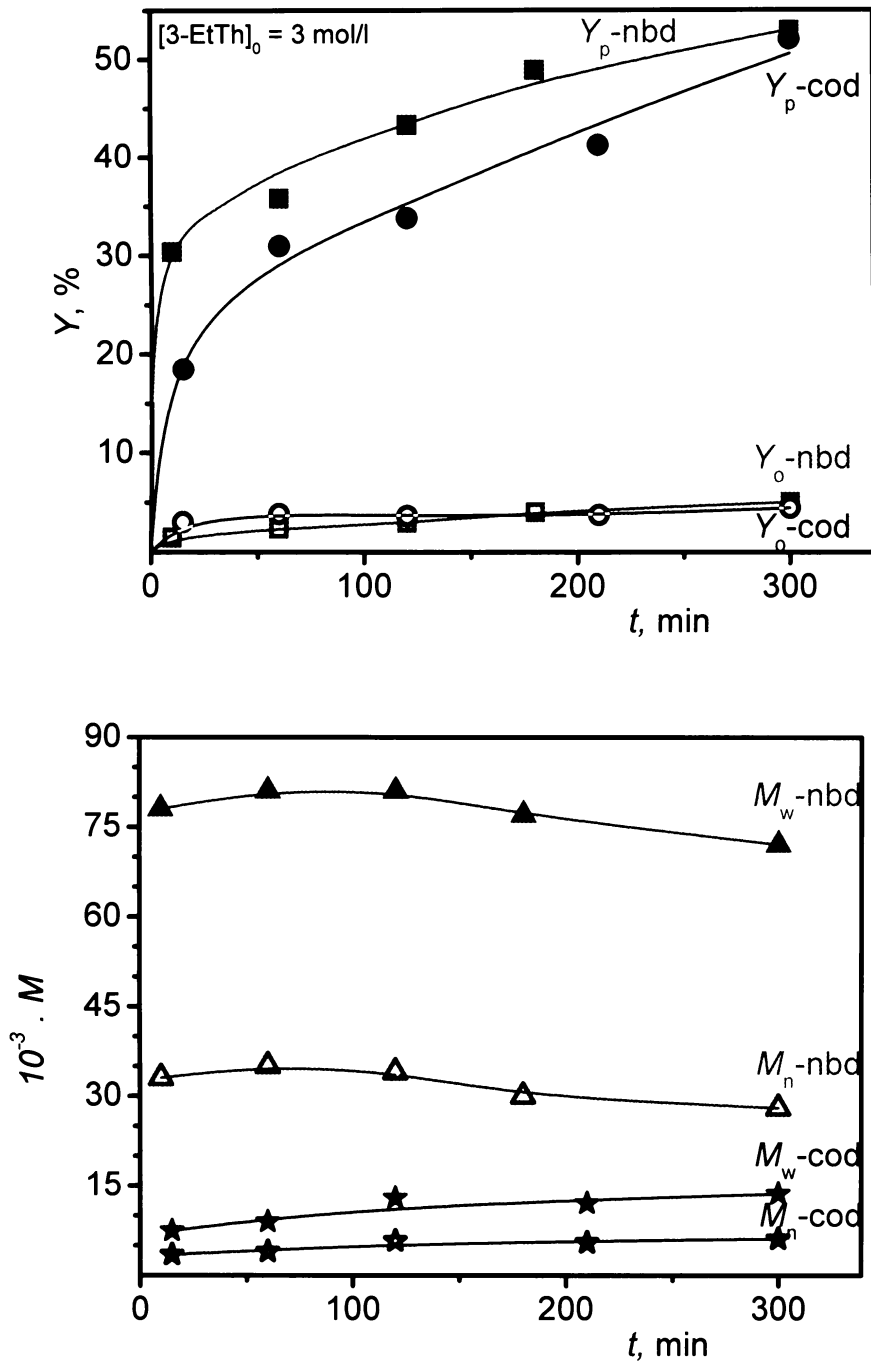
katalyzátor	[3-EtTh] <sub>0</sub> mol/l	[Rh] mmol/l	$Y_p$ %	$Y_o$ %	TON	$10^{-3}$ $M_w$	$10^{-3}$ $M_n$	$10^{-3}$ ( $M_n$ ) <sub>teor</sub>
[Rh(nbd)Cl] <sub>2</sub>	0,6	6	17	6,0	17	15	7,2	1,8
[Rh(nbd)Cl] <sub>2</sub> /TEA	0,6	6	92 <sup>a)</sup>	6,7 <sup>a)</sup>	92 <sup>a)</sup>	38 <sup>a)</sup>	21 <sup>a)</sup>	10
[Rh(nbd)Cl] <sub>2</sub> /TEA	3,0	6	93	2,3	465	110	46	50
[Rh(nbd)Cl] <sub>2</sub> /TEA	0,6	2	25	4,3	75	36	17	8,1
[Rh(cod)Cl] <sub>2</sub>	0,6	6	9,6	-	9,6	7,4	3,8	1,0
[Rh(cod)Cl] <sub>2</sub> /TEA	0,6	6	81	7,5	81	51	19	8,8
[Rh(cod)Cl] <sub>2</sub> /TEA	3,0	6	89	3,5	445	91	31	48
[Rh(cod)Cl] <sub>2</sub> /TEA	0,6	2	23	5,0	69	37	9,0	7,5
[Rh(nbd)acac]	0,6	6	69	8,0	69	45	17	7,5
[Rh(nbd)acac]	3,0	6	53	5,0	265	72	28	29
[Rh(nbd)acac]	0,6	2	26	3,8	78	54	28	8,4
[Rh(cod)acac]	0,6	6	57	14	57	19	7,1	6,2
[Rh(cod)acac]	3,0	6	52	4,4	260	14	6,1	28
[Rh(cod)acac]	0,6	2	29	4,9	87	22	6,0	9,4

<sup>a)</sup> Reakční doba 2 hod.

Na Obr. 28 a 29 jsou závislosti výtěžku P(3-EtTh), výtěžku oligomerů a zároveň  $M_w$  a  $M_n$  na čase pro polymerizace katalyzované katalyzátory [Rh(nbd)acac] a [Rh(cod)acac] při různých počátečních koncentracích monomeru; na Obr. 30 časová závislost výtěžku polymeru pro polymerizace katalyzované systémy [Rh(nbd)Cl]<sub>2</sub>/TEA a [Rh(cod)Cl]<sub>2</sub>/TEA. Podobné časové závislosti byly pozorovány i pro ostatní experimenty uvedené v Tabulce 13. Polymerizace probíhaly velice rychle v počáteční fázi, po které došlo ke zpomalení polymerizace i v systémech, kde dosud nebyl vyčerpán monomer. Ve všech experimentech byl pozorován nárůst výtěžku oligomerů paralelně s nárůstem výtěžku polymeru.

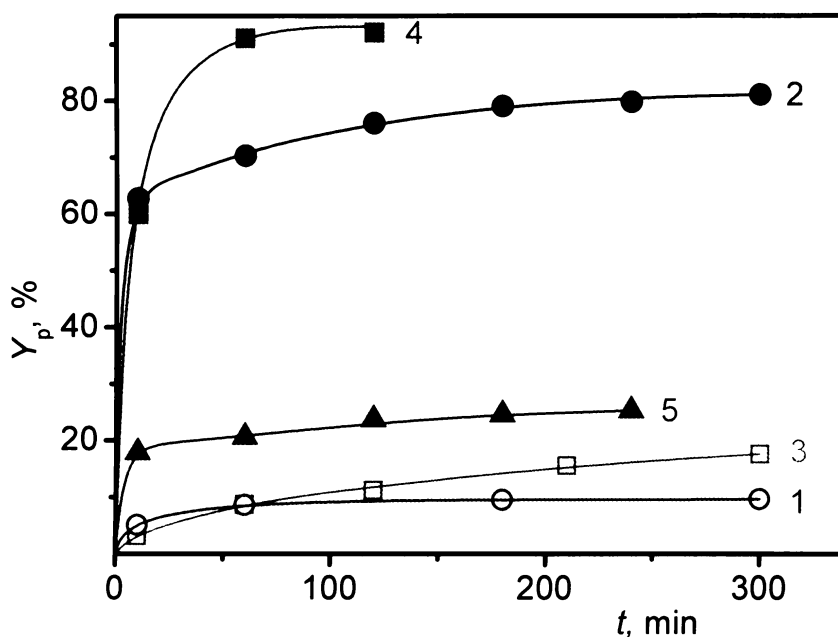


**Obr. 28:** Časová závislost výtěžku produktů ( $Y$ ) a hmotnostního ( $M_w$ ) a číselného ( $M_n$ ) středu relativní molekulové hmotnosti P(3-EtTh) pro polymerizaci 3-EtTh. Katalyzátor [Rh(cod)acac]: výtěžek P(3-EtTh) ( $Y_p$ -cod), výtěžek oligomerů, ( $Y_o$ -cod), hodnoty  $M_w$  ( $M_w$ -cod), hodnoty  $M_n$  ( $M_n$ -cod). Katalyzátor [Rh(nbd)acac]: výtěžek P(3-EtTh) ( $Y_p$ -nbd), výtěžek oligomerů, ( $Y_o$ -nbd), hodnoty  $M_w$  ( $M_w$ -nbd), hodnoty  $M_n$  ( $M_n$ -nbd). [Rh] = 6 mmol/l, [3-EtTh]<sub>0</sub> = 0,6 mol/l, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, laboratorní teplota.



**Obr. 29:** Časová závislost výtěžku produktů ( $Y$ ) a hmotnostního ( $M_w$ ) a číselného ( $M_n$ ) středu relativní molekulové hmotnosti P(3-EtTh) pro polymerizaci 3-EtTh. Katalyzátor [Rh(cod)acac]: výtěžek P(3-EtTh) ( $Y_p$ -cod), výtěžek oligomerů, ( $Y_o$ -cod), hodnoty  $M_w$  ( $M_w$ -cod), hodnoty  $M_n$  ( $M_n$ -cod). Katalyzátor [Rh(nbd)acac]: výtěžek P(3-EtTh) ( $Y_p$ -nbd), výtěžek oligomerů, ( $Y_o$ -nbd), hodnoty  $M_w$  ( $M_w$ -nbd), hodnoty  $M_n$  ( $M_n$ -nbd). [Rh] = 6 mmol/l, [3-EtTh]<sub>0</sub> = 3 mol/l, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, laboratorní teplota.



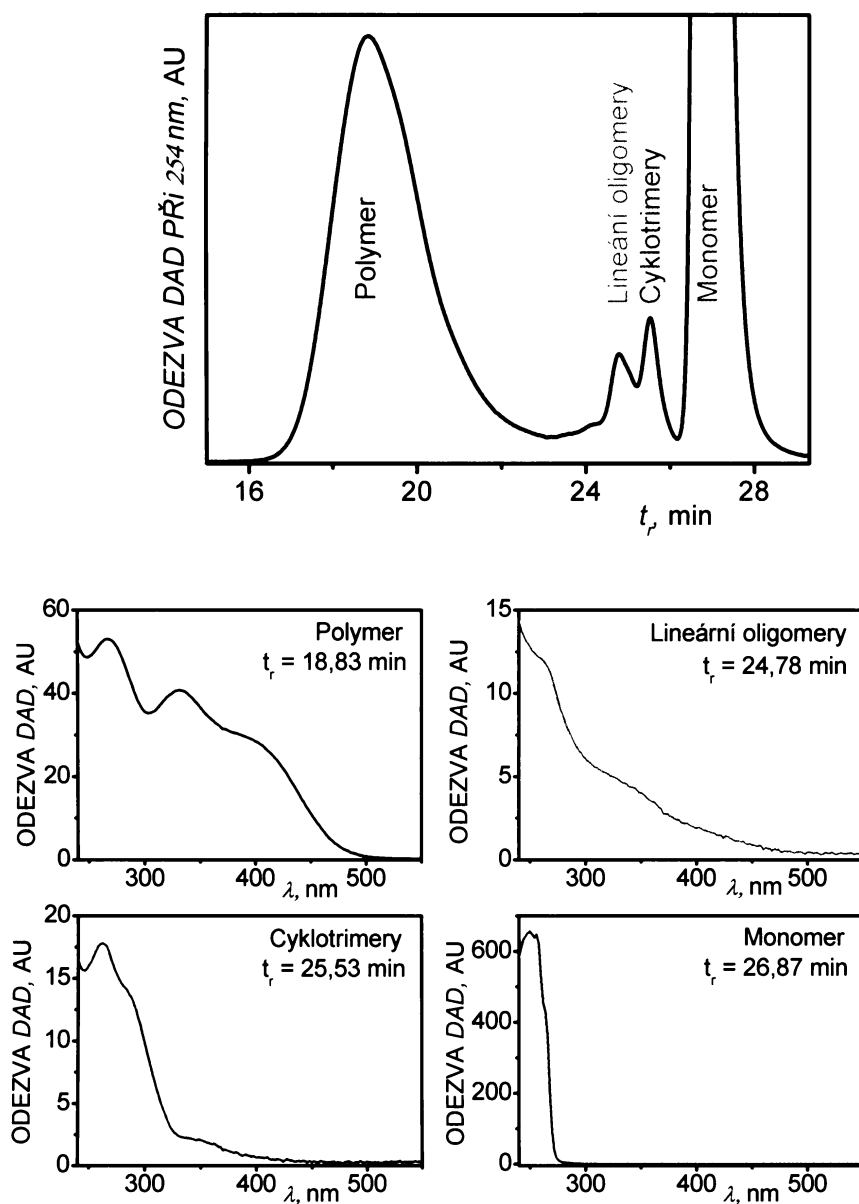


**Obr. 30:** Časová závislost výtěžku P(3-EtTh),  $Y_p$ , při polymerizaci 3-EtTh. Katalyzátory:  $[\text{Rh}(\text{cod})\text{Cl}]_2$ ,  $[\text{Rh}] = 6 \text{ mmol/l}$  (1),  $[\text{Rh}(\text{cod})\text{Cl}]_2/\text{TEA}$ ,  $[\text{Rh}] = 6 \text{ mmol/l}$  (2),  $[\text{Rh}(\text{nbd})\text{Cl}]_2$ ,  $[\text{Rh}] = 6 \text{ mmol/l}$  (3),  $[\text{Rh}(\text{nbd})\text{Cl}]_2/\text{TEA}$ ,  $[\text{Rh}] = 6 \text{ mmol/l}$  (4) a  $[\text{Rh}(\text{nbd})\text{Cl}]_2/\text{TEA}$ ,  $[\text{Rh}] = 2 \text{ mmol/l}$  (5).  $[\text{3-EtTh}]_0 = 0,6 \text{ mol/l}$ ,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , laboratorní teplota.

Z Tabulky 13 a časových závislostí molekulové hmotnosti uvedených na Obr. 28 – 30 je možné konstatovat, že:

- při stejných polymerizačních podmínkách vzniká na katalyzátorech  $[\text{Rh}(\text{nbd})\text{Cl}]_2/\text{TEA}$  a  $[\text{Rh}(\text{nbd})\text{acac}]$  P(3-EtTh) s obdobnou molekulovou hmotností.
- naopak molekulová hmotnost P(3-EtTh) získaného při polymerizaci na  $[\text{Rh}(\text{cod})\text{Cl}]_2/\text{TEA}$  je výrazně vyšší než při použití  $[\text{Rh}(\text{cod})\text{acac}]$
- na katalyzátorech  $[\text{Rh}(\text{cod})\text{Cl}]_2/\text{TEA}$ ,  $[\text{Rh}(\text{cod})\text{Cl}]_2/\text{TEA}$  a  $[\text{Rh}(\text{nbd})\text{acac}]$  narůstá molekulová hmotnost vznikajícího P(3-EtTh) se vzrůstající počáteční koncentrací monomeru. Naopak na katalyzátoru  $[\text{Rh}(\text{cod})\text{acac}]$  byl pozorován pokles molekulové hmotnosti vznikajícího polymeru se vzrůstající počáteční koncentrací monomeru. To je pravděpodobně způsobeno nárůstem přenosových reakcí. Uplatnění přenosových reakcí je patrné i z Tabulky 13; při polymerizaci na katalyzátoru  $[\text{Rh}(\text{cod})\text{acac}]$  ( $[\text{Rh}] = 6 \text{ mmol/l}$ ,  $[\text{3-EtTh}]_0 = 3,0 \text{ mol/l}$ ) je dosažená hodnota  $M_n$  výrazně nižší než její teoretická hodnota  $(M_n)_{\text{teor.}}$ , vypočítaná za předpokladu 100 % účinnosti katalyzátoru. Pro reálnou hodnotu účinnosti, která musí být nižší než 1, musí být  $M_n > (M_n)_{\text{teor.}}$ . Je-li  $M_n < (M_n)_{\text{teor.}}$ , pak při polymerizaci musí docházet k přenosu kinetického řetězce. Ze skutečnosti, že ke zvratu nerovnosti  $M_n > (M_n)_{\text{teor.}}$  v nerovnost  $M_n < (M_n)_{\text{teor.}}$  došlo zvýšením koncentrace monomeru v reakční směsi, lze usuzovat, že v případě polymerizace 3-EtTh je přenašečem kinetického řetězce monomer. Pozorované zvyšování molekulové hmotnosti v průběhu polymerizace na katalyzátoru  $[\text{Rh}(\text{cod})\text{acac}]$  (Obr. 29) pak může odrážet postupně se snižující rozsah přenosových reakcí v důsledku poklesu koncentrace monomeru, který je postupně zabudován do rostoucího polymerního řetězce.
- se všemi testovanými katalytickými systémy byl pozorován pouze mírný vliv koncentrace katalyzátoru na molekulovou hmotnost vznikajícího polymeru.

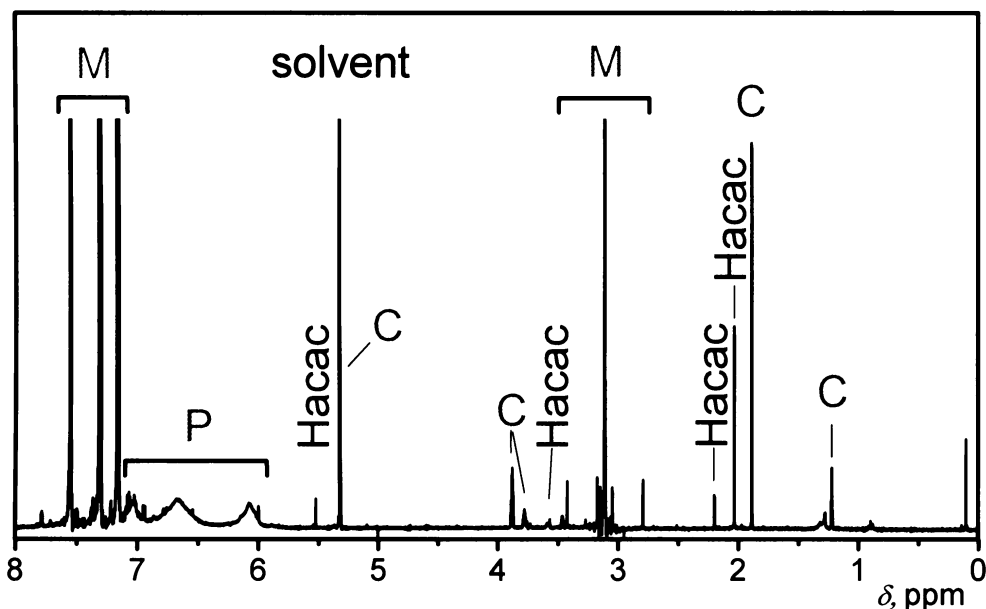
Tvorba P(3-EtTh) byla zároveň doprovázena vznikem dvou typů oligomerů, lišících se molekulovou hmotností. Na Obr. 31 je znázorněn SEC/DAD chromatogram reakční směsi (3-EtTh/[Rh(nbd)acac]/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) společně s UV-vis spektry polymeru, oligomerů a monomeru. Oligomery s vyšší molekulovou hmotností ( $M_p$  cca 600 podle polystyrenové kalibrace), které vykazují široký absorpční pás končící u 450 nm jsou pravděpodobně lineární oligomery 3-EtTh. Oligomery s nižší molekulovou hmotností ( $M_p$  cca 180 podle polystyrenové kalibrace) jsou pravděpodobně cyklotrimery, tedy 1,3,5- a 1,2,4-tri(3-thienyl)benzeny a případně vedlejší produkt iniciace, bis(3-thienyl)butadiyn. Toto přiřazení bylo podpořeno i SEC analýzou dostupných referentních sloučenin 1,3,5-trifenylbenzenu ( $M_p = 170$ ) a difenylbutadiynu ( $M_p = 135$ ), které jsou co do molekulové hmotnosti a struktury velmi blízké předpokládaným produktům 1,2,4-tri(3-thienyl)benzenu a bis(3-thienyl)butadiynu.



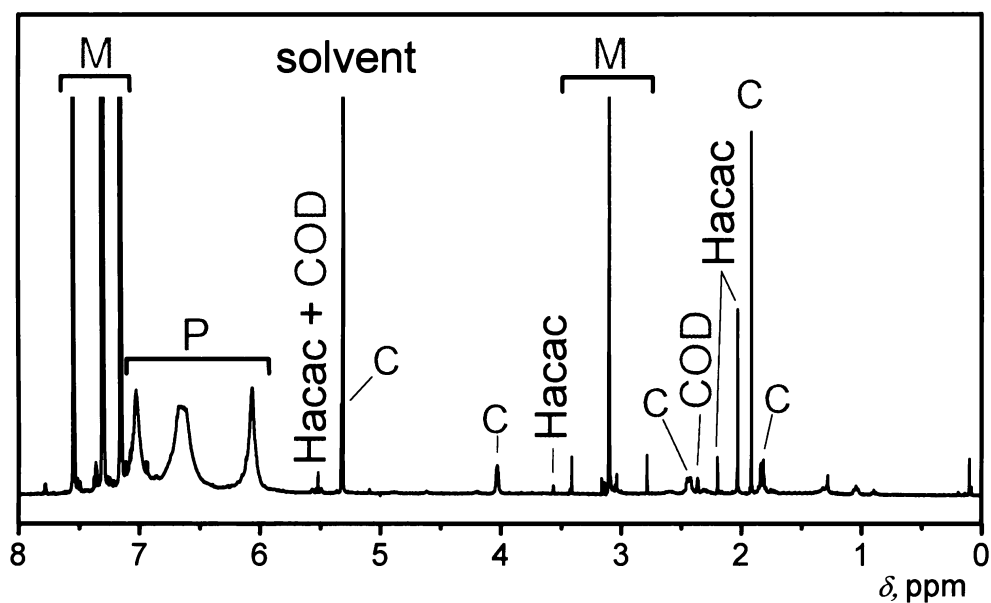
**Obr. 31:** SEC chromatogram (UV detektor při  $\lambda = 254$  nm) reakční směsi při polymerizaci 3-EtTh na [Rh(nbd)acac] a UV-vis spektra 3-EtTh, P(3-EtTh) a 3-EtTh oligomerů, získané při maximech odpovídajících píků. [Rh] = 2 mmol/l, [3-EtTh]<sub>0</sub> = 0,6 mol/l, reakční doba 5 min, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, laboratorní teplota.

Komplexy  $[\text{Rh}(\text{nbd})\text{Cl}]_2$  a  $[\text{Rh}(\text{cod})\text{Cl}]_2$  byly použity v přítomnosti kokatalyzátoru TEA ( $[\text{Rh}]/[\text{TEA}] = 1/10$ ). Při experimentech prováděných bez přítomnosti kokatalyzátoru byl pozorován pouze nízký výtěžek nízkomolekulárního P(3-EtTh) (viz Tabulka 13). Z Obr. 30 je zřejmé, že přidavek kokatalyzátoru výrazně urychluje počáteční fázi polymerizace, nejspíše podpořením disociace můstkových komplexů na monojaderné částice, které jsou pro vlastní zahájení polymerizace nezbytné<sup>33,37</sup>. V pozdějších fázích polymerizace dochází k poklesu katalytické aktivity i u systémů  $[\text{Rh}(\text{dien})\text{Cl}]_2/\text{TEA}$  a to i pokud v reakční směsi zbývá monomer, TEA tedy nezabraňuje deaktivaci aktivních center.

Pro katalyzátory  $[\text{Rh}(\text{dien})\text{acac}]$  doposud v literatuře neexistuje žádná představa o mechanismu úvodního kroku polymerizace. S cílem objasnit tento procesu byla studována reakce  $[\text{Rh}(\text{nbd})\text{acac}]$  a  $[\text{Rh}(\text{cod})\text{acac}]$  s 3-EtTh metodou  $^1\text{H}$  NMR ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ,  $25^\circ\text{C}$ ,  $[\text{3-EtTh}]_0 = 0,6 \text{ mol/l}$ ,  $[[\text{Rh}(\text{dien})\text{acac}]]_0 = 6 \text{ mmol/l}$ ). Po přidání 3-EtTh (NMR signály v ppm: 3,11 1H s (HC $\equiv$ ), 7,55 1H m (Th-kruh), 7,31 1H m (Th-kruh), 7,16 1H m (Th-kruh) k roztoku katalyzátoru  $[\text{Rh}(\text{nbd})\text{acac}]$  (NMR signály v ppm: 1,21 2H m (CH $_2$ , nbd), 1,87 6H s (CH $_3$ , acac), 3,77 2H m (CH, nbd), 3,86 4H m (CH=, nbd), 5,29 1H s (CH, acac)) nebo  $[\text{Rh}(\text{cod})\text{acac}]$  (NMR signály v ppm: 1,82 4H m (CH $_2$ , cod), 1,90 6H s (CH $_3$ , acac), 2,42 4H m (CH $_2$ , cod), 4,01 4H bs (HC=, cod), 5,33 1H s (CH, acac)) byly v reakčních směsích pozorovány i nové signály. Ty byly přiřazeny vznikajícímu polymeru (NMR signály v ppm: 6,0 1H bs (HC=, vodík na uhlíku hlavního řetězce v *cis* konfiguraci) 6,6 2H bs (Th-kruh), 7,0 1H bs (Th-kruh)) a dále volnému acetylacetonu (Hacac, NMR signály v ppm: 2,03 6H s (CH $_3$ , enol), 2,20 6H s (CH $_3$ , keto), 3,56 2H s (CH $_2$ , keto), 5,52 1H s (CH, enol)) (viz Obr. 32 a 33). Pokud byl jako katalyzátor použit  $[\text{Rh}(\text{cod})\text{acac}]$ , byly ve NMR spektru reakční směsi pozorovány i signály volného cyklookta-1,5-dienu (cod, NMR signály v ppm: 2,36 8H s (CH $_2$ ), 5,56 4H s (HC=)) (Obr. 33). V případě  $[\text{Rh}(\text{nbd})\text{acac}]$  žádný uvolněný nbd pozorován nebyl.



**Obr. 32:**  $^1\text{H}$  NMR spektrum reakční směsi  $[\text{Rh}(\text{nbd})\text{acac}]$  s 3-EtTh. Počáteční koncentrace  $[\text{Rh}]_0 = 6 \text{ mmol/l}$ ,  $[\text{3-EtTh}]_0 = 0,6 \text{ mol/l}$ ,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , teplota  $25^\circ\text{C}$ , reakční doba 8 min.  
M – signály 3-EtTh, P – signály P(3-EtTh), C – signály  $[\text{Rh}(\text{nbd})\text{acac}]$ , Hacac – signály volného acetylacetonu.



**Obr. 33:**  $^1\text{H}$  NMR spektrum reakční směsi  $[\text{Rh}(\text{cod})\text{acac}]$  s 3-EtTh. Počáteční koncentrace  $[\text{Rh}]_0 = 6 \text{ mmol/l}$ ,  $[\text{3-EtTh}]_0 = 0,6 \text{ mol/l}$ ,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , teplota  $25^\circ\text{C}$ , reakční doba 8 min.  
 M – signály 3-EtTh, P – signály P(3-EtTh), C – signály  $[\text{Rh}(\text{cod})\text{acac}]$ ,  
 ( COD – signály volného cykloookta-1,5-dienu, Hacac – signály volného acetylacetonu.

Časový vývoj uvolňování Hacac a cod z komplexů v průběhu polymerizace (z  $^1\text{H}$  NMR) a zároveň vývoj konverze monomeru (z SEC) jsou uvedeny v Tabulce 14.

**Tabulka 14:** Obsah uvolněného dienu a Hacac v průběhu polymerizace 3-EtTh na katalyzátoru  $[\text{Rh}(\text{dien})\text{acac}]$  z  $^1\text{H}$  NMR měření, konverze 3-EtTh určena z SEC měření. Teplota  $25^\circ\text{C}$ ,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ .

katalyzátor	$[\text{3-EtTh}]_0$ mol/l	$[\text{Rh}]$ mmol/l	t min	$[\text{Hacac}]/$ $[\text{Rh}(\text{dien})\text{acac}]_0\%$	$[\text{dien}(\text{volný})]/$ $[\text{Rh}(\text{dien})\text{acac}]_0$ %	3-EtTh konverze %
$[\text{Rh}(\text{cod})\text{acac}]$	0,6	6	8	40	10	30
			80	90	50	68
			1440	90	60	85
$[\text{Rh}(\text{nbd})\text{acac}]$	0,6	6	8	30	0	30
			75	70	0	65
			1440	80	0	90
$[\text{Rh}(\text{cod})\text{acac}]$	0,6	2	8	40	20	20
			75	96	>90	32
			1440	100	100	35
$[\text{Rh}(\text{nbd})\text{acac}]$	0,6	2	8	40	0	18
			150	~100	0	26
			1440	100	0	32

Je tedy možno předpokládat, že k uvolnění Hacac dochází reakcí s molekulou monomeru, jak je naznačeno ve Schématu 23 (při srovnávacím pokusu nebyl v roztocích komplexů [Rh(dien)acac] v CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> detegován žádný Hacac v průběhu 24 hodin).

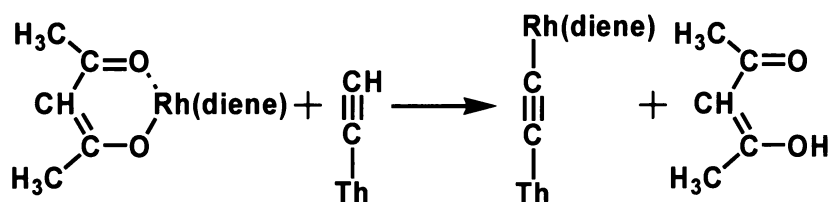


Schéma 23: Předpokládaný průběh prvního kroku iniciace polymerizace 3-EtTh na katalyzátoru [Rh(dien)acac].

Vznik komplexu (dien)Rh-C≡C-Th je pravděpodobně první krok iniciace, která dále pokračuje přímou inzercí molekuly monomeru do vazby Rh-C nebo pravděpodobněji koordinací další molekuly monomeru a následným odštěpením bis(3-thienyl)butadiynu a vznikem částice s Rh-H vazbou, obdobně, jak pro polymerizaci PhA předpokládá Kishimoto a kol.<sup>6</sup>

Uvolňování cod z katalyzátoru [Rh(cod)acac] bylo v porovnání s uvolňováním Hacac pomalejší. Cod je pravděpodobně uvolňován až z katalytických částic modifikovaných ligandovou výměnou acac v průběhu propagace.

#### 5.4.2. Polymerizace 3-EtTh na heterogenizovaných Rh katalyzátorech

Polymerizace 3-EtTh byla testována také na heterogenizovaných katalyzátorech MCM-41/L-NH<sub>2</sub>/[Rh(cod)Cl]<sub>2</sub>, PBI/[Rh(cod)Cl]<sub>2</sub> a PBI/[Rh(nbd)Cl]<sub>2</sub>. U prvního katalyzátoru, založeném na mesoporézním molekulovém sítu, nebyla zaznamenána žádná polymerizační aktivita. Pro ověření, zda polymerizaci na katalyzátoru MCM-41/L-NH<sub>2</sub>/[Rh(cod)Cl]<sub>2</sub> neinhibuje přítomnost thienylového kruhu, byl na tomto katalyzátoru polymerizován fenylacetylen v přítomnosti thiofenu (počáteční molární poměr PhA/thiofen = 1:1). V tomto případě probíhala polymerizace PhA obvyklým způsobem a byl obdržen výtěžek PPhA odpovídající polymerizaci bez přítomnosti thiofenu. Jako aktivní katalyzátory polymerizace 3-EtTh se ukázaly pouze katalyzátory připravené kotvením komplexů [Rh(dien)Cl]<sub>2</sub> na PBI.

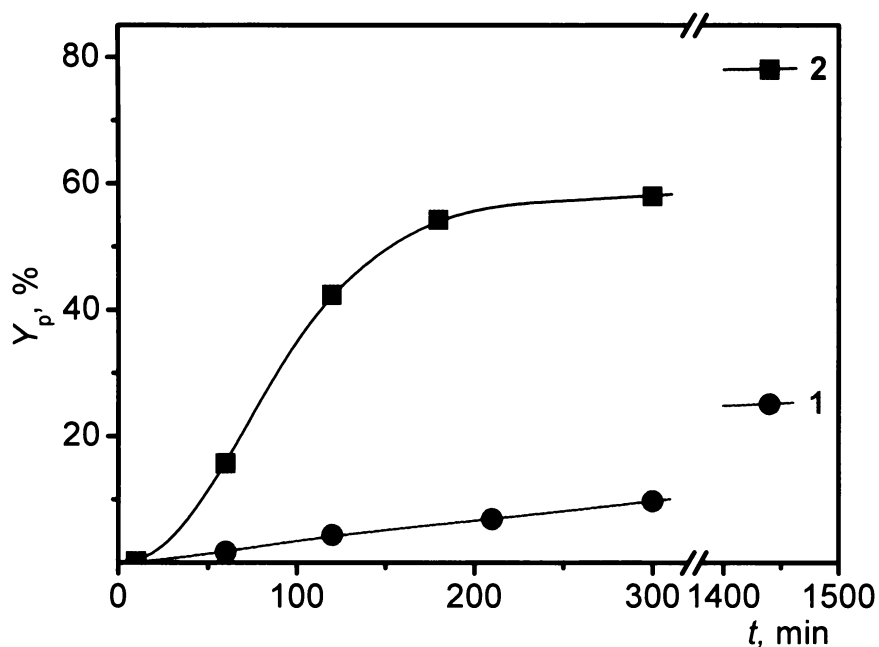
Katalyzátory PBI/[Rh(cod)Cl]<sub>2</sub> a PBI/[Rh(nbd)Cl]<sub>2</sub> jsou aktivní při polymerizaci 3-EtTh, vznikající P(3-EtTh) je kontinuálně uvolňován do kapalné fáze a na obou katalyzátorech dochází, obdobně jako při homogenně katalyzované polymerizaci, k tvorbě dvou typů oligomerů. Polymerizace byly prováděny v THF. Výsledky polymerizačních experimentů jsou shrnuty v Tabulce 15.

**Tabulka 15:** Výtěžek P(3-EtTh),  $Y_p$ , oligomerů,  $Y_o$ , hodnoty TON a hmotnostní ( $M_w$ ) a číselné ( $M_n$ ) středy relativní molekulové hmotnosti dosažené při polymerizaci 3-EtTh na katalyzátorech PBI/[Rh(dien)Cl]<sub>2</sub>. Laboratorní teplota, THF, reakční doba 24 hod. ( $M_n$ )<sub>teor</sub> je hodnota číselného středu relativní molekulové hmotnosti vypočtená při předpokladu 100% účinnosti iniciace.

katalyzátor	[3-EtTh] <sub>0</sub> mol/l	[Rh] mmol/l	$Y_p$ %	$Y_o$ %	TON	$10^{-3}$ $M_w$	$10^{-3}$ $M_n$	$10^{-3}$ ( $M_n$ ) <sub>teor</sub>
PBI/[Rh(cod)Cl] <sub>2</sub>	0,6	6	8,5	4,4	8,5	10	4,5	0,92
PBI/[Rh(cod)Cl] <sub>2</sub>	0,6	24	20	10	5	8,5	3,7	0,54
PBI/[Rh(cod)Cl] <sub>2</sub>	3,0	24	87	6,0	109	55 <sup>a)</sup>	27 <sup>a)</sup>	12
PBI/[Rh(nbd)Cl] <sub>2</sub>	0,6	6	4,3	1,8	4,3	31	13	0,47
PBI/[Rh(nbd)Cl] <sub>2</sub>	0,6	24	25	4,4	6,3	26	14	0,68
PBI/[Rh(nbd)Cl] <sub>2</sub>	3,0	24	78	3,6	98	140	35	11

<sup>a)</sup> hodnoty frakce rozpustné v THF

Z porovnání s výsledky homogenně katalyzovaných polymerizací (Tabulka 13) je zřejmé, že heterogenní katalyzátory vykazují výrazně sníženou polymerizační aktivitu. V obou heterogenních systémech, PBI/[Rh(cod)Cl]<sub>2</sub> a PBI/[Rh(nbd)Cl]<sub>2</sub>, byla pozorována výrazná závislost výtěžku polymeru na počáteční koncentraci monomeru. To je pravděpodobně způsobeno zásadním vlivem difuze monomeru do pórů katalyzátoru na průběh polymerizace. Časová závislost výtěžku polymerizace pro katalyzátor PBI/[Rh(nbd)Cl]<sub>2</sub> a dvě počáteční koncentrace monomeru je ukázána na Obr. 34. Pro katalyzátor PBI/[Rh(cod)Cl]<sub>2</sub> byly tyto závislosti obdobné.



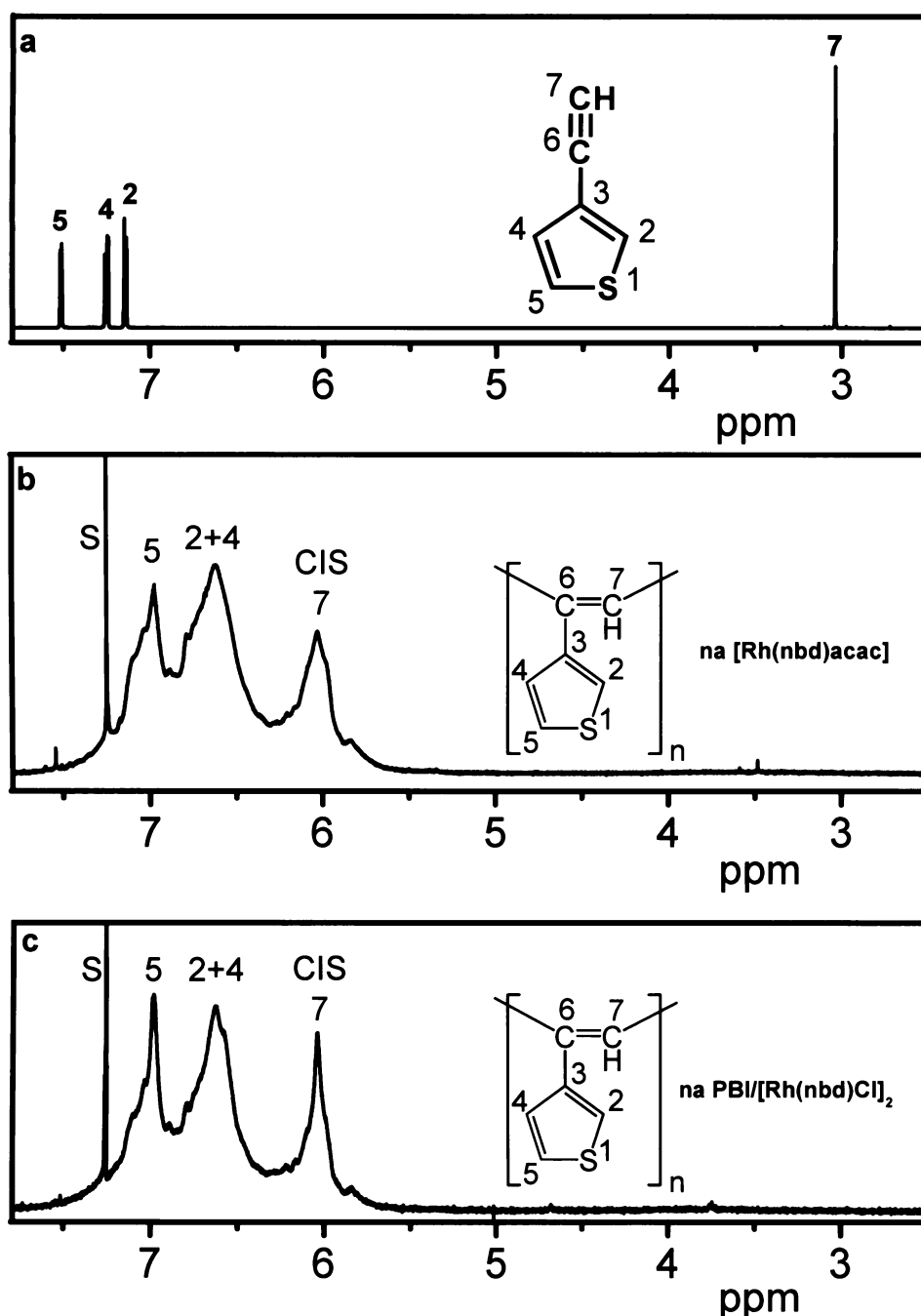
**Obr. 34:** Časová závislost výtěžku P(3-EtTh),  $Y_p$ , při polymerizaci 3-EtTh na katalyzátoru PBI/[Rh(nbd)Cl]<sub>2</sub>. [Rh] = 24 mmol/l, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, laboratorní teplota. [3-EtTh]<sub>0</sub> = 0,6 mol/l (1), [3-EtTh]<sub>0</sub> = 3 mol/l (2).

Z Obr. 34 je zřejmé, že polymerizace 3-EtTh na heterogenizovaných katalyzátorech PBI/[Rh(dien)Cl]<sub>2</sub> probíhá v porovnání s polymerizacemi homogenními s výrazně nižší počáteční reakční rychlostí. Nepříliš rychlý počátek reakce byl pozorován i při polymerizaci

PhA na PBI/[Rh(dien)Cl]<sub>2</sub> (Kapitola 5.2., Obr. 24, str. 64). Domníváme se, že tato skutečnost je dána nižší rychlostí transformace zakotvených Rh-částic na aktivní centra polymerizace v porovnání s rychlostí této transformace v homogenním systému.

### 5.4.3. Charakterizace P(3-EtTh)

Všechny připravené vzorky P(3-EtTh) jsou žlutohnědé pevné látky většinou dobře rozpustné v THF, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, CHCl<sub>3</sub> a v toluenu. Pouze částečná rozpustnost byla pozorována u vzorků izolovaných z reakční směsi s vysokou koncentrací polymeru. Ke snižování rozpustnosti dále dochází v důsledku stárnutí vzorku v pevné fázi za atmosférických podmínek. Pokles rozpustnosti je pravděpodobně způsoben pomalou tvorbou tzv. kolumnárních struktur v důsledku intermolekulárních interakcí několika polymerních řetězců.

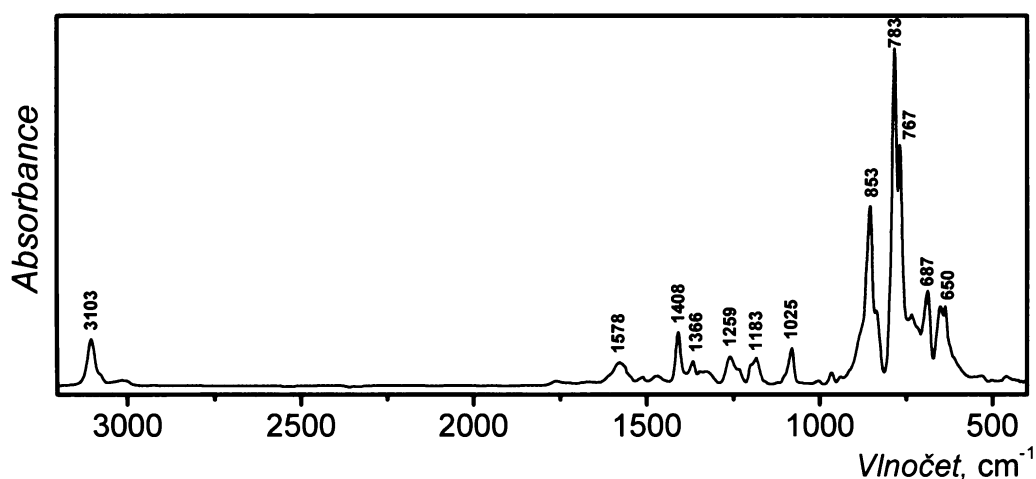


Obr. 35: <sup>1</sup>H NMR spektra 3-EtTh (a) a P(3-EtTh) připraveného na homogenním katalyzátoru [Rh(nbd)acac] (b) CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, [Rh] = 6 mmol/l, [3-EtTh]<sub>0</sub> = 0,6 mol/l a na heterogenizovaném katalyzátoru PBI/[Rh(nbd)Cl]<sub>2</sub> (c) THF, [Rh] = 24 mmol/l, [3-EtTh]<sub>0</sub> = 3,0 mol/l.

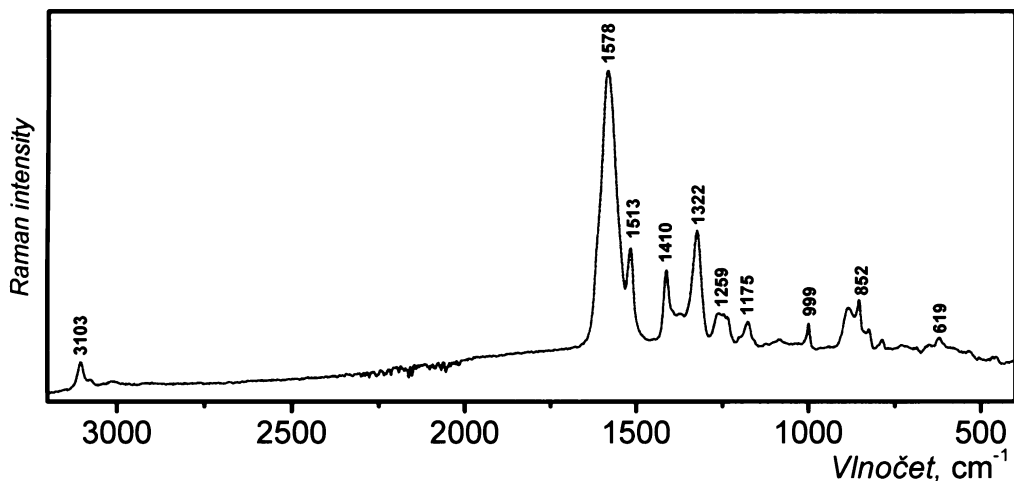
Vybrané vzorky P(3-EtTh) byly charakterizovány metodou  $^1\text{H}$  NMR, FT-IR, Raman, DSC a SEC/MALS. Na Obr. 35 je uvedeno  $^1\text{H}$  NMR spektrum 3-EtTh a P(3-EtTh) připraveného polymerizací na homogenním a heterogenizovaném katalyzátoru. Přiřazení signálů bylo provedeno na základě spekter 3-ethyltiofenu a PPhA.

Z Obr. 35 je zřejmé, že došlo k vymizení signálu acetylenického vodíku monomeru ( $\equiv\text{CH}$ ) u 3,05 ppm v důsledku polymerizace při zachování signálů vodíků thienylového kruhu ve spektru P(3-EtTh), což potvrzuje, že polymerizace probíhá v souladu se Schématem 22. Analogicky, jako v případě  $^1\text{H}$  NMR spekter PPhA a dalších polymerů substituovaných acetylenů, je možno signál 5,97 ppm ve spektru P(3-EtTh) přiřadit vinylickým vodíkům hlavního polyenového řetězce v monomerních jednotkách s *cis-transoid* konfigurací. Relativně ostrý charakter tohoto signálu svědčí o vysoké mikrostrukturní uniformitě P(3-EtTh) s výrazně převažující *cis-transoid* konfigurací. Pro analyzované vzorky byl určen obsah dvojných vazeb s *cis* konfigurací v rozmezí 80 – 90 %.  $^1\text{H}$  NMR spektra jednotlivých vzorků se nelišila v závislosti na použitém katalyzátoru, koncentraci monomeru nebo katalyzátoru a rozpouštědle použitém pro polymerizaci.

Na Obr. 36 a 37 jsou FT-IR a Ramanská spektra P(3-EtTh). Spektra jednotlivých vzorků se opět nelišila v závislosti na použitém katalyzátoru, koncentraci monomeru nebo katalyzátoru a rozpouštědle použitém pro polymerizaci.



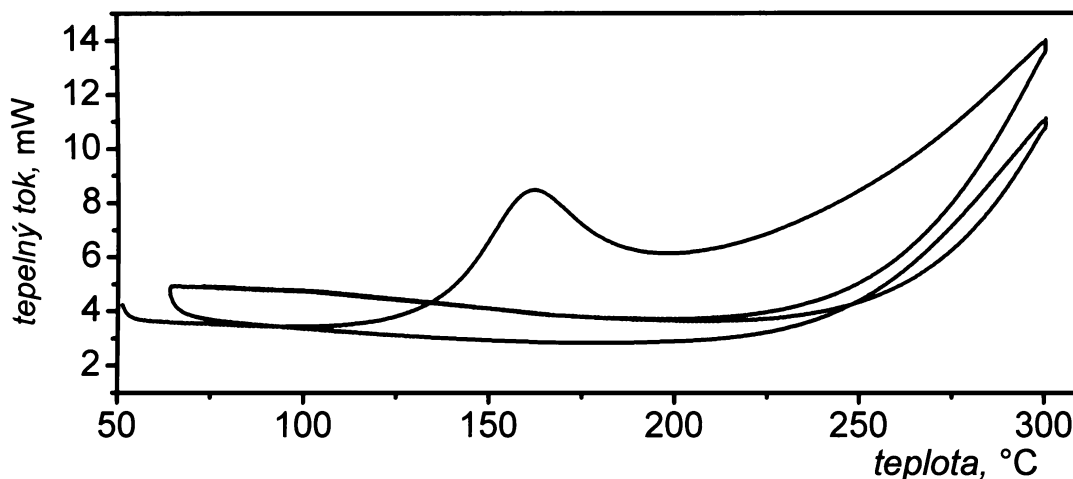
Obr. 36: FT-IR spektrum P(3-EtTh) připraveného na katalyzátoru  $[\text{Rh}(\text{nbd})\text{Cl}]_2/\text{TEA}$  v prostředí  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ .



Obr. 37: Ramanské spektrum P(3-EtTh) připraveného na katalyzátoru  $[\text{Rh}(\text{nbd})\text{Cl}]_2/\text{TEA}$  v prostředí  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ .



Vybrané vzorky byly dále studovány metodou DSC. Záznam závislosti tepelného toku na teplotě je ukázán na Obr. 38. Je patrné, že při prvním ohřevu vzorku je možno pozorovat exotermní fázový přechod u 160°C, který při chlazení vzorku a dalších následných ohřevech není patrný. Jedná se o teplotně indukovanou, ireverzibilní *cis* – *trans* izomerizaci, která byla pozorována u PPhA, ref.<sup>113-115</sup> i u jiných substituovaných polyacetylenů při DSC měření<sup>116</sup>. Teplota přechodu byla určena na 160°C,  $\Delta H = -348 \text{ J.g}^{-1}$ .

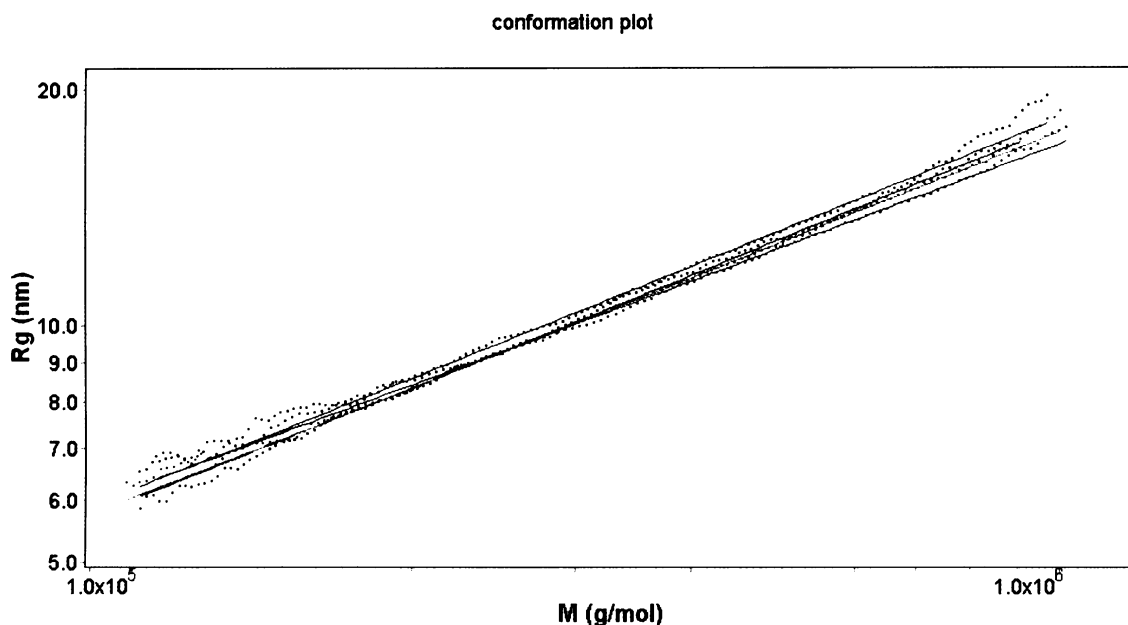


**Obr. 38:** DSC záznam pro P(3-EtTh) připravený na katalyzátoru  $[\text{Rh}(\text{nbd})\text{Cl}]_2/\text{TEA}$  v prostředí  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ .

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

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

Ve vztahu (4) symboly  $K$  a  $\sigma$  značí teplotně závislé konstanty specifické pro daný systém polymer rozpouštědlo, které je možno ze závislosti  $\log R_g$  vs.  $\log M$  určit. Exponent  $\sigma$  je funkcí tvaru a rigidity makromolekul rozpuštěných v daném rozpouštědle. Z teorie vyplývá, že pro kompaktní světlo rozptylující částice platí  $\sigma = 1/3$ , pro makromolekuly typu tuhých tyček (rod-like macromolecules) pak  $\sigma = 1$ . Pro makromolekuly typu náhodného klubka (random-coil macromolecules) se hodnota  $\sigma$  pohybuje v intervalu 0,5 – 0,6, ref.<sup>117,118</sup>.



**Obr. 39:** Závislost gyračního poloměru ( $R_g$ ) na molekulové hmotnosti ( $M$ ) určená metodou SEC/MALS v toluenu za laboratorní teploty pro vzorky P(3-EtTh) v reakční směsi při polymerizaci 3-EtTh na katalyzátoru  $[\text{Rh}(\text{nbd})\text{Cl}]_2/\text{TEA}$ .  $[\text{Rh}] = 1 \text{ mmol/l}$ ,  $[\text{3-EtTh}]_0 = 0,6 \text{ mol/l}$ ,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , laboratorní teplota.

Z Obr. 39 je zřejmé, že i v případě P(3-EtTh) lze závislost  $R_g$  vs.  $M$  velmi dobře vystihnout rovnicí (4). Z jednotlivých analýz byly určeny hodnoty  $\sigma$  uvedené v Tabulce 16. Z těchto hodnot je zřejmé, že makromolekuly P(3-EtTh) vykazují v toluenu za laboratorní teploty rozptylové vlastnosti blízké vlastnostem makromolekul typu statistického klubka.

**Tabulka 16:** Hodnoty exponentu  $\sigma$  určené z rovnice (4) pro P(3-EtTh) na základě SEC/MALS analýz vzorků reakční směsi odebíraných v jednotlivých reakčních časech,  $t$  při polymerizaci 3-EtTh na katalyzátoru  $[\text{Rh}(\text{nbd})\text{Cl}]_2/\text{TEA}$ .  $[\text{Rh}] = 1 \text{ mmol/l}$ ,  $[\text{3-EtTh}]_0 = 0,6 \text{ mol/l}$ ,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , laboratorní teplota.

$t$ min	$\sigma$
30	0,47
120	0,44
180	0,47
240	0,46

## 5.5. Aktivita katalyzátorů PBI/[Rh(cod)Cl]<sub>2</sub> v průtokovém reaktoru

V rámci této práce byly provedeny první experimenty studující možnost využití známých heterogenních systémů, které byly doposud studovány pouze v míchaných reaktorech, i v reaktorech průtokových. Zatímco pro katalytické transformace v nízkomolekulárních systémech jsou průtokové reaktory pro své výhody (snadná separace produktů, kontinuální provoz) často využívány, jejich využití pro katalyzované polymerizace není doposud příliš prostudováno. Jedinou prací, která se zabývá obdobným typem polymerizací v průtokovém reaktoru je práce Stelzera a kol.<sup>119</sup> věnovaná metathesní polymerizaci norbornenyl acetátu otvíráním kruhu na zakotveném molybdenovém katalyzátoru. Autoři konstatují vcelku očekávatelný fakt, že katalytickou polymerizaci lze provést v průtokovém reaktoru pouze tehdy, když při ní probíhají přenosové reakce, jimiž je vznikající polymer uvolňován do kapalné fáze. Ve všech studovaných systémech dále pozorovali rychlý pokles katalytické aktivity, v nejlepších na 1% původní aktivity v řádu stovek minut.

Jako katalyzátor, studovaný v průtokových systémech, byl zvolen PBI/[Rh(cod)Cl]<sub>2</sub>, ref.<sup>77</sup>, a to z důvodu, že u něj byly pozorovány nejvyšší výtěžky polymeru při opakovaném použití katalyzátoru v míchaném reaktoru ze všech v rámci naší laboratoře studovaných systémů (Kapitola 5.2.2.). Byly použity dva způsoby experimentálního uspořádání. Při prvním z nich procházela reakční směs přes katalytické lože konstantní průtokovou rychlostí zajišťovanou pístovou pumpou, při druhém byl průtok zajišťován pouze hydrostatickým tlakem reakční směsi.

### 5.5.1. Polymerizace fenylacetyleny na PBI/[Rh(cod)Cl]<sub>2</sub> v průtokovém reaktoru připojeném na pístovou pumpu

V tomto experimentálním uspořádání byl katalyzátor PBI/[Rh(cod)Cl]<sub>2</sub> umístěn do skleněné chromatografické kolony (délka 15 cm) připojené na pístovou pumpu HP 5001. Původním cílem experimentu bylo převést přes sloupec katalyzátoru při průtokové rychlosti 0,1 ml/min (nejnižší hodnota, kterou pumpa umožňuje) celkem 200 ml roztoku PhA v THF (koncentrace 1,2 mol/l) a vyhodnotit průběh polymerizace především na základě hodnot TON, celkové hmotnosti připraveného PPhA, popř. na základě hodnot  $Y_p$  a středů molekulových hmotností dosahovaných v průběhu experimentu. Výsledky jsou shrnuty v Tabulce 17.

Ukázalo se, že důležitými parametry v tomto experimentálním uspořádání jsou především průměr kolony a způsob zakončení kolony na výstupu. Úvodní experiment byl proveden s kolonou o průměru 3 mm zakončenou kovovým sintrem. V průběhu experimentu docházelo postupně k nárůstu tlaku na koloně (viz. dále), po převedení zhruba 150 ml roztoku PhA tlak překročil limit 5 MPa a pokus byl ukončen s výsledky uvedenými v Tabulce 17 č. 1. S cílem omezit nárůst tlaku na koloně byl sinter na výstupu nahrazen skelnou vatou a byla snížena navážka katalyzátoru v koloně. V rámci tohoto uspořádání byly testovány kolony s průměrem 1 a 3 mm, Tabulka 17 č. 2 a 3. V obou případech docházelo opět k nárůstu tlaku na koloně, přičemž při použití kolony s průměrem 1 mm byl tlakový limit (5 MPa) překročen po převedení pouze 20 ml roztoku PhA, při použití kolony s průměrem 3 mm se podařilo převést celý objem (200 ml) roztoku PhA. Při tomto nejúspěšnějším experimentu bylo dosaženo hodnoty TON = 239, tedy hodnoty podobné, jako při polymerizacích v míchaném reaktoru (viz. Tabulka 18). Nicméně výtěžek PPhA v reakční směsi prošlé přes katalyzátor byl poměrně nízký (0,7 % v počáteční fázi až 0,4 % ve fázi závěrečné). Obdobně nízkých výtěžků bylo dosahováno i v pokusech, které musely být ukončeny před převedením celého objemu roztoku PhA přes katalyzátor (Tabulka 17 č. 1 a 3). Ve všech pokusech vznikala vysokomolekulární PPhA ( $M_w = 6 \cdot 10^4 - 1,6 \cdot 10^5$ ) jako jediný produkt transformace PhA.

**Tabulka 17:** Výsledky polymerizace PhA na PBI/[Rh(cod)Cl]<sub>2</sub> v průtokovém reaktoru realizovaném chromatografickou kolonou připojenou k pístové pumpě. *V* – objem roztoku PhA v THF (koncentrace 1,2 mol/l), který prošel přes katalyzátor (průtok 0,1 ml/min.) před dosažením tlakového limitu 5 MPa, *m*<sub>cat</sub> – hmotnost katalyzátoru, *m*(PPhA) – celková hmotnost připraveného PPhA.

č.	průměr kolony mm	zakončení kolony na výstupu	<i>m</i> <sub>cat</sub> mg	<i>V</i> ml	<i>m</i> (PPhA) mg	<i>Y</i> <sub>p</sub> %	TON	počáteční fáze		závěrečná fáze	
								10 <sup>-3</sup> <i>M</i> <sub>w</sub>	10 <sup>-3</sup> <i>M</i> <sub>n</sub>	10 <sup>-3</sup> <i>M</i> <sub>w</sub>	10 <sup>-3</sup> <i>M</i> <sub>n</sub>
1	3	kovový sintr	61,8	150	0,090	0,5	48	160	80	120	66
2	3	skelná vata	20,6	200	0,150	0,5	239	78	50	65	31
3	1	skelná vata	20,6	20	0,012	0,5	19	56	42	68	44

**Tabulka 18:** Výtěžek PPhA, *Y*<sub>p</sub>, hodnoty TON a hmotnostní (*M*<sub>w</sub>) a číselné (*M*<sub>n</sub>) středy relativní molekulové hmotnosti dosažené při polymerizaci PhA na katalyzátoru PBI/[Rh(cod)Cl]<sub>2</sub> v míchaném reaktoru. *m*<sub>cat</sub> – hmotnost katalyzátoru, *t* – reakční doba, laboratorní teplota.

rozp.	[PhA] <sub>0</sub> mol/l	<i>m</i> <sub>cat</sub> mg	[Rh] mmol/l	<i>t</i> hod	<i>Y</i> <sub>p</sub> %	10 <sup>-3</sup> <i>M</i> <sub>w</sub>	10 <sup>-3</sup> <i>M</i> <sub>n</sub>	TON
THF	1,2	12,28	1,22	29	25	160	90	246
CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	2,4	30,40	4,53	24	40	110	50	210

Výsledky této studie ukazují, že v průtokovém reaktoru s konstantním průtokem je možné dosáhnout poměrně vysokých hodnot TON, avšak při tomto experimentálním uspořádání se setkáváme s celou řadou komplikací. Především se jedná o pozorovaný nárůst tlaku. K prvotnímu nárůstu tlaku dochází patrně v důsledku nárůstu viskozity reakční směsi, ve které se tvoří vysokomolekulární PPhA. Tento prvotní nárůst tlaku pak zřejmě indukuje agregaci řetězců PPhA a vznik nerozpustných „kolumnárních“ struktur. Agregace může vést až ke vzniku mikrosraženiny ucpávající kanálky mezi zrny katalyzátoru a také výstup z kolony, čímž samozřejmě dochází k dalšímu nárůstu tlaku na koloně. Nárůst tlaku může též vyvolat *cis* – *trans* izomerizace PPhA; tlakem indukovaná *cis* – *trans* izomerizace řetězců polymerů typu PPhA a následný pokles rozpustnosti polymeru jsou v literatuře popsány<sup>120</sup>. Další komplikací studovaného uspořádání s pístovou pumpou je nemožnost opětovného převedení roztoku reakční směsi přes katalyzátor, což by bylo s ohledem na nízké dosahované hodnoty *Y*<sub>p</sub> žádoucí.

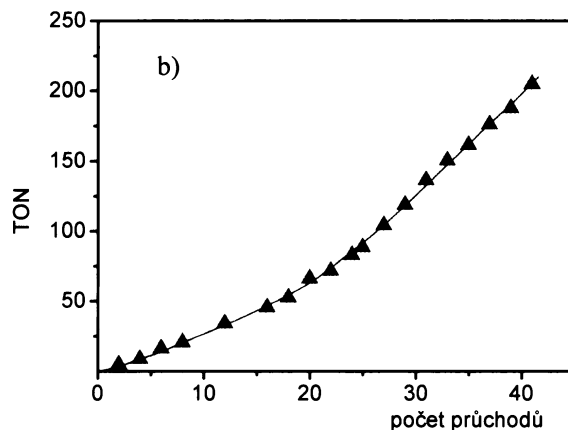
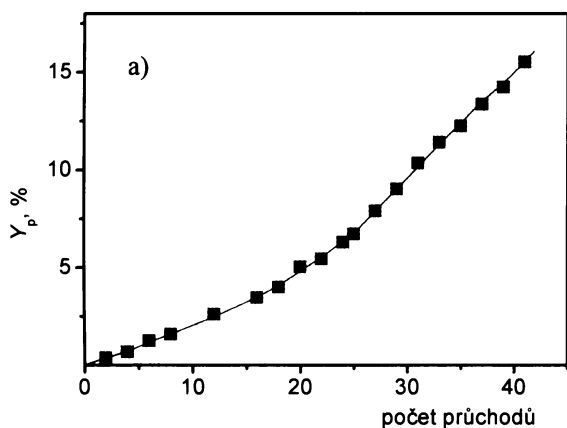
### 5.5.2. Polymerizace fenylacetyleny na PBI/[Rh(cod)Cl]<sub>2</sub> v průtokovém reaktoru s opakovaným průchodem reakční směsi

S ohledem na komplikace při provádění polymerizace v reaktoru s konstantním průtokem (diskutované v kapitole 5.5.1.) byly další experimenty prováděny ve skleněném reaktoru, ve kterém reakční směs prochází ložem katalyzátoru pouze pod hydrostatickým tlakem sloupce kapaliny a v němž lze převádět reakční směs přes katalyzátor v opakovaných cyklech. V rámci jednotlivých experimentů bylo udržováno konstantní množství použitého PBI/[Rh(cod)Cl]<sub>2</sub> (30,5 mg) a sledován vliv koncentrace PhA (0,6 a 2,4 mol/l) a objemu roztoku PhA (2 a 5 ml) převáděného přes katalyzátor na výtěžek a středy molekulových hmotností PPhA a na hodnoty TON. Pokusy byly prováděny v prostředí CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, v rozpouštědle, kde v míchaném reaktoru vzniká PPhA s nižší molekulovou hmotností než při polymerizaci v THF (Tabulka 18). Nejdůležitější výsledky jsou uvedeny v Tabulce 19.

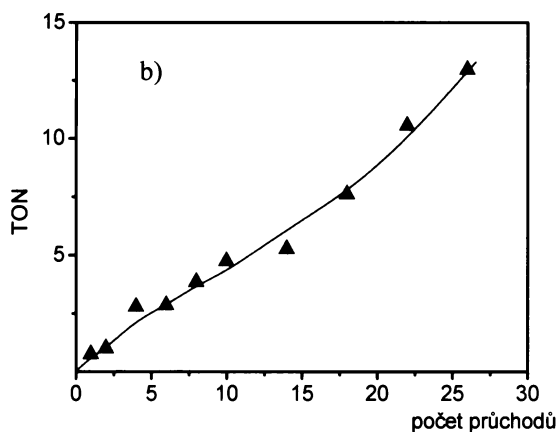
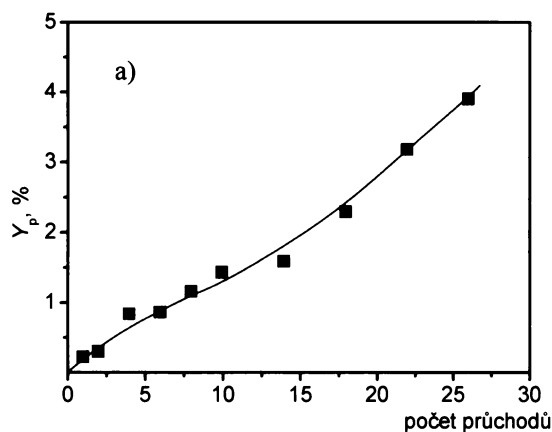
**Tabulka 19:** Výtěžek PPhA,  $Y_p$ , a hmotnostní ( $M_w$ ) a číselný ( $M_n$ ) střed relativních molekulových hmotností PPhA při polymerizaci PhA na PBI/[Rh(cod)Cl]<sub>2</sub> v CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> v průtokovém reaktoru.  $V$  – počáteční objem roztoku PhA v CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> o koncentraci [PhA]<sub>0</sub>, který byl opakovaně převáděn přes katalyzátor (hmotnost katalyzátoru 30,5 mg),  $n_{\text{PhA}}/n_{\text{Rh}}$  – molární poměr PhA ku Rh v momentě zahájení pokusu,  $N$  – počet průchodů reakční směsi přes katalyzátor.

č.	$V$ ml	[PhA] <sub>0</sub> mol/l	$n_{\text{PhA}}/n_{\text{Rh}}$	hodnoty po dvacátém průchodu reaktorem			finální hodnoty				
				$Y_p$ %	$10^{-3}$ $M_w$	$10^{-3}$ $M_n$	$N$	$Y_p$ %	$10^{-3}$ $M_w$	$10^{-3}$ $M_n$	TON
1	2	2,4	530	nebylo dosaženo 20 průchodů			11	33	140	47	177
2	5	2,4	1363	5	30	13	53	24	27	8	320
3	5	0,6	326	3	31	15	44	25	90	22	81

Ukázalo se, že v tomto experimentálním uspořádání je možno opakovaně převádět reakční směs přes katalyzátor, přičemž při každém dalším převedení dochází k nárůstu výtěžku PPhA, který je opět jediným produktem transformace PhA. S ohledem na postupně narůstající koncentraci PPhA narůstala samozřejmě viskozita reakční směsi a narůstala postupně i doba potřebná k převedení studovaného objemu reakční směsi přes katalyzátor (a tím i kontaktní doba reakční směsi s katalyzátorem). V počátečních fázích pokusů nebyl tento nárůst významný. Závislosti  $Y_p$  a hodnot TON na počtu opakovaných převedení reakční směsi přes katalyzátor jsou pro počáteční fáze pokusů s objemem reakční směsi 5 ml ukázány na Obr. 40 a 41. Z těchto závislostí je zřejmé, že v systému s nižší koncentrací PhA [PhA]<sub>0</sub> = 0,6 mol/l) narůstá jak relativní výtěžek polymeru, tak hodnota TON pomaleji než v systému s vyšší koncentrací PhA [PhA]<sub>0</sub> = 2,4 mol/l). Přesná interpretace těchto zjištění není na základě provedených pokusů pro takto komplikovaný a nově studovaný systém možná. Je pravděpodobné, že důležitou roli v systému hraje rychlost pronikání monomeru k aktivním centrům polymerizace uvnitř zrn katalyzátoru, která je ovlivňována tokem reakční směsi přes sloupec katalyzátoru a zejména difúzí monomeru dovnitř zrn, přičemž rychlost difúze je samozřejmě vyšší v systému s vyšší koncentrací PhA. Jak již bylo uvedeno, s narůstající koncentrací PPhA v reakční směsi klesá v důsledku rostoucí viskozity rychlost průtoku směsi přes katalyzátor. Experimenty byly proto ukončeny při dosažení výtěžku PPhA 24 – 33 %. Finální sledované hodnoty jsou uvedeny v Tabulce 19. Lze konstatovat, že v experimentálním uspořádání použitým v této studii je možno dosáhnout, zejména v systému s vyšší koncentrací monomeru, uspokojivých výtěžků polymeru a hodnot TON dokonce mírně vyšších v porovnání s hodnotami získávanými v míchaném reaktoru.



**Obr. 40:** Výtěžek PPhA,  $Y_p$  (a), a hodnoty TON (b) v závislosti na počtu průchodů při polymerizaci PhA.  $[\text{PhA}]_0 = 2,4 \text{ mol/l}$ , hmotnost katalyzátoru 30,5 mg, objem reakční směsi 5 ml,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , laboratorní teplota.



**Obr. 41:** Výtěžek PPhA,  $Y_p$  (a), a hodnoty TON (b) v závislosti na počtu průchodů při polymerizaci PhA.  $[\text{PhA}]_0 = 0,6 \text{ mol/l}$ , hmotnost katalyzátoru 30,5 mg, objem reakční směsi 5 ml,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , laboratorní teplota.

## 6. SHRNU TÍ

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

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

- Heterogenizované katalyzátory připravené zakotvením komplexu  $[\text{Rh}(\text{nbd})\text{Cl}]_2$  na modifikovaná mesoporézní síta nebo porézní polybenzimidazol a komplexu  $[\text{Rh}(\text{nbd})\text{acac}]$  na nemodifikované síto MCM-41 vykazovaly ve všech studovaných případech nižší polymerizační aktivitu, než jejich analoga s *cod* ligandy. Rovněž aktivita komerčního katalyzátoru styragel/ $[\text{Rh}(\text{nbd})\text{Cl}(\text{PPh}_3)]$  při polymerizaci PhA byla obdobná a nebyly získány vyšší výtěžky polymeru. Zvýšení výtěžku polymeru je možné dosáhnout optimalizací reakčních podmínek, na katalyzátoru  $\text{PBI}/[\text{Rh}(\text{nbd})\text{Cl}]_2$  byl získán výtěžek PPhA až 48 %. Nízká polymerizační aktivita heterogenizovaných katalyzátorů s *nbd* ligandem v porovnání s katalyzátory s *cod* ligandem je pravděpodobně způsobena zhoršeným uvolňováním vzniklého polymeru z reakčních center v důsledku potlačení přenosových reakcí a/nebo omezením difuze vzniklého polymeru ven z pórů síta. Na omezení přenosových (nebo terminačních) reakcí, které jsou však pro úspěšnou aplikaci heterogenizovaných katalyzátorů nezbytné, ukazuje i vyšší molekulová hmotnost polymeru připraveného na katalyzátorech s *nbd* ligandem ( $M_w$  až 400 000) v porovnání s katalyzátory s *cod* ligandem. Srovnatelných výtěžků polymeru bylo dosaženo při polymerizaci 3-ethynylthiofenu na katalyzátorech  $\text{PBI}/[\text{Rh}(\text{cod})\text{Cl}]_2$  a  $\text{PBI}/[\text{Rh}(\text{nbd})\text{Cl}]_2$ . Je možné předpokládat, že při polymerizaci tohoto monomeru probíhají při použití obou katalyzátorů přenosové reakce v dostatečném rozsahu.
- Byla testována polymerizační aktivita připravených heterogenizovaných katalyzátorů při opakovaném použití, ve všech testovaných případech byl získán nižší výtěžek polymeru než v prvním polymerizačním cyklu. Nejlepších výsledků bylo dosaženo při použití katalyzátorů připravených zakotvením rhodiových komplexů na porézní polybenzimidazol, tzn. u nově připraveného katalyzátoru  $\text{PBI}/[\text{Rh}(\text{nbd})\text{Cl}]_2$  a již publikovaného  $\text{PBI}/[\text{Rh}(\text{cod})\text{Cl}]_2$ , ref.<sup>77</sup>.
- S použitím homogenních katalyzátorů  $[\text{Rh}(\text{cod})\text{acac}]$  a  $[\text{Rh}(\text{nbd})\text{acac}]$  a katalytických systémů  $[\text{Rh}(\text{cod})\text{Cl}]_2/\text{TEA}$  a  $[\text{Rh}(\text{nbd})\text{Cl}]_2/\text{TEA}$  byl v prostředí THF a  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  úspěšně polymerizován 3-ethynylthiofen na dosud nepopsaný rozpustný vysokomolekulární poly(3-ethynylthiofen). Tento monomer byl dále úspěšně zpolymerován na heterogenizovaných katalyzátorech  $\text{PBI}/[\text{Rh}(\text{nbd})\text{Cl}]_2$  a  $\text{PBI}/[\text{Rh}(\text{cod})\text{Cl}]_2$ .  $^1\text{H}$  NMR analýza připravených polymerů potvrdila polyenový charakter P(3-EtTh) s vysokým obsahem (80 – 90%) dvojných vazeb s *cis* konfigurací. Metodou SEC/MALS bylo studováno roztokové chování P(3-EtTh) v toluenu za laboratorní teploty. Z hodnoty exponentu empirického vztahu  $R_g = KM^\sigma$  ( $\sigma = 0,46$ ) lze usuzovat, že uspořádání makromolekul P(3-EtTh) je za těchto podmínek blízké uspořádání náhodného klubka.
- Bylo prokázáno, že heterogenizovaný katalyzátor  $\text{PBI}/[\text{Rh}(\text{COD})\text{Cl}]_2$ , doposud používaný v míchaném reaktoru jako účinný katalyzátor polymerizace fenylacetyleny, je možno úspěšně aplikovat pro tuto reakci i v reaktoru průtokovém, přičemž jediným produktem transformace PhA je vysokomolekulární PPhA ( $M_w = 27\ 000 - 140\ 000$ ). Byly testovány dvě možnosti realizace průtokového reaktoru. V průtokovém reaktoru připojeném k pístové pumpě s konstantním průtokem bylo dosaženo obdobných hodnot TON jako v reaktoru míchaném (240), což ukazuje, že i v tomto experimentálním uspořádání si  $\text{PBI}/[\text{Rh}(\text{cod})\text{Cl}]_2$  zachovává vysokou katalytickou aktivitu. Nicméně s ohledem na možnost pouze jednorázového převedení reakční směsi přes sloupec katalyzátoru, byly rezultující výtěžky polymeru nízké (~1 %). Proces polymerizace byl komplikován nárůstem tlaku v systému, zřejmě v důsledku agregace produktu v reaktoru. Výtěžek polymeru byl výrazně zvýšen (~25 %) při použití reaktoru, ve kterém bylo možno opakovaně převádět reakční směs přes sloupec katalyzátoru, a to pouze pod hydrostatickým tlakem reakční směsi. Hodnoty TON dosažené při použití tohoto reaktoru (320) byly dokonce mírně vyšší než v pokusech provedených v reaktoru míchaném.



## 7. SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY

1. Brédas J. L., Silbey R. Eds., Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, **1991**.
2. *Handbook of Organic Conductive Molecules and Polymers*, Nalwa H. S. Ed., Wiley, New York, **1996**.
3. *Conjugated conducting polymers*, Kiess G. H. Ed., Springer Verlag, Berlin, **1992**.
4. *Nonlinear Optical and Electroactive Polymers*, Prasad P. N., Ulrich D. R. Eds., Plenum, New York, **1988**.
5. Lehn J.-M.: *Supramolecular Chemistry, Concepts and Perspectives*, VCH, Weinheim, **1995**.
6. Kishimoto Y., Eckerle P., Miyatake T., Kainosho M., Ono A., Ikariya T., Noyori R.: *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 12035-12044.
7. Furlani A., Napoletano C., Russo M. V., Feast W. J.: *Polym. Bull.* **1986**, *16*, 311-317.
8. Simionescu C. I., Percec V., Dumitrescu S.: *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.* **1977**, *15*, 2497-2509.
9. Percec V., Rudick J. G., Nombel P., Buchowicz W.: *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2002**, *40*, 3212-3220.
10. Kambara S., Noguchi H.: *Makromol. Chem.* **1964**, *73*, 244-246.
11. Lee B. E., North A. M.: *Makromol. Chem.* **1964**, *79*, 135-148.
12. Chauser M. G., Rodionov Y. M., Cherkashin M. J.: *J. Macromol. Sci., Chem.* **1977**, *A11*, 1113-1135.
13. Amdur S., Cheng A. T. Y., Wong C. J., Ehrlich P., Allendoerfer R. D.: *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.* **1978**, *16*, 407-414.
14. Simionescu C. I., Natansohn A., Percec V.: *J. Macromol. Sci., Chem.* **1981**, *A15*, 643-657.
15. Simionescu C. I., Percec V.: *Prog. Polym. Sci.* **1982**, *8*, 133-214.
16. Subramanyam S., Blumstein A.: *Macromolecules* **1991**, *24*, 2668-2674.
17. Subramanyam S., Blumstein A., Li K. P.: *Macromolecules* **1992**, *25*, 2065-2069.
18. Subramanyam S., Chetan M. S., Blumstein A.: *Macromolecules* **1993**, *26*, 3212-3217.
19. Katz T. J., Hacker S. M., Kendrick R. D., Yannoni C. S.: *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 2182-2183.
20. Masuda T., Sasaki N., Higashimura T.: *Macromolecules* **1982**, *8*, 717-721.
21. Grubbs R. H., Hoppin C. R.: *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1977**, 634-635.
22. Balcar H., Matyska B.: *React. Kinet. Catal. Lett.* **1982**, *20*, 187-191.
23. Matyska B., Balcar H., Smutek M.: *React. Kinet. Catal. Lett.* **1982**, *20*, 193-196.
24. Thorn-Csanyi E., Timm H.: *J. Mol. Catal.* **1985**, *28*, 37-48.
25. Ivin K. J., Milligan B. D.: *Makromol. Chem., Rapid Commun.* **1987**, *8*, 269-271.
26. Escudero A., Vilar R., Salcedo R., Ogawa T.: *Eur. Polym. J.* **1995**, *31*, 1135-1138.
27. Balcar H., Sedláček J., Zedník J., Blechta V., Kubát P., Vohlídal J.: *Polymer* **2001**, *42*, 6709-6721.
28. Shirakawa H., Masuda T., Takeda K. in *The Chemistry of Tripple-Bonded Functional Groups*, Patai S. Ed., Wiley, New York, **1994**, 945-1016.
29. Tripier F., Francois B., Sinn V., Parrod J.: *C. R. Acad. Sc. Paris, Chimie/Chemistry* **1968**, *267*, 1296-1299.

30. Kern R. J.: *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **1969**, *7*, 621-631.
31. Furlani A., Licoccia S., Russo M. V., Camus A., Marsich N.: *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **1986**, *24*, 991-1005.
32. Furlani A., Napoletano C., Russo M. V., Camus A., Marsich N.: *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **1989**, *27*, 75-86.
33. Tabata M., Yang W., Yokota K.: *Polym. J.* **1990**, *22*, 1105-1107.
34. Lindgren M., Lee H. S., Yang W., Tabata M., Yokota K.: *Polymer* **1991**, *32*, 1531-1534.
35. Yang W., Tabata M., Kobayashi S., Yokota K., Shimizu A.: *Polym. J.* **1991**, *23*, 1135-1138.
36. Cataldo F.: *Polymer* **1992**, *33*, 3073-3075.
37. Tabata M., Yang W., Yokota K.: *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **1994**, *32*, 1113-1120.
38. Goldberg Y., Alper H.: *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1994**, 1209-1210.
39. 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*, 1815-1838.
40. Lavastre O., Cabioch S., Dixneuf P. H., Sedláček J., Vohlídal J.: *Macromolecules* **1999**, *32*, 4477-4481.
41. Gil W., Lis T., Trzeciak A. M., Ziolkowski J. J.: *Inorg. Chim. Acta* **2006**, *359*, 2835-2841.
42. Hori H., Six C., Leitner W.: *Macromolecules* **1999**, *32*, 3178-3182.
43. Mastrorilli P., Nobile C. F., Suranna G. P., Corradi A., Leonelli C., Veronesi P.: *Appl. Organomet. Chem.* **2003**, *17*, 711-716.
44. Mastrorilli P., Nobile C. F., Gallo V., Suranna G. P., Farinola G.: *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2002**, *184*, 73-78.
45. Tang B. Z., Poon W. H., Leung S. M., Leung W. H., Peng H.: *Macromolecules* **1997**, *30*, 2209-2212.
46. Maeda K., Goto H., Yashima E.: *Macromolecules* **2001**, *34*, 1160-1164.
47. Tabata M., Sone T., Sadahiro Y.: *Macromol. Chem. Phys.* **1999**, *200*, 265-282.
48. Kishimoto Y., Eckerle P., Miyatake T., Ikariya T., Noyori R.: *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 12131-12132.
49. Kanki K., Misumi Y., Masuda T.: *Macromolecules* **1999**, *32*, 2384-2386.
50. Misumi Y., Masuda T.: *Macromolecules* **1998**, *31*, 7572-7573.
51. Misumi Y., Kanki K., Miyake M., Masuda T.: *Macromol. Chem. Phys.* **2000**, *201*, 2239-2244.
52. Miyake M., Misumi Y., Masuda T.: *Macromolecules* **2000**, *33*, 6636-6639.
53. Falcon M., Farnetti E., Marsich N.: *J. Organomet. Chem.* **2001**, *629*, 187-193.
54. Buhl M., Hakansson M., Mahmoudkhani A. H., Ohrstrom L.: *Organometallics* **2000**, *19*, 5589-5596.
55. Havlíček J.: Diplomová práce, Univerzita Karlova v Praze, Přírodovědecká fakulta, **2003**.
56. Kanki K., Misumi Y., Masuda T.: *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2002**, *40*, 1075-1080.

57. Dutta P. K., Puri M.: *J. Catal.* **1988**, *111*, 453-456.
58. Cox S. D., Stucky G. D.: *J. Phys. Chem.* **1991**, *95*, 710-720.
59. Pereira C., Kokotailo G. T., Gorte R. J.: *J. Phys. Chem.* **1991**, *95*, 705-709.
60. Bordiga S., Ricchiardi G., Spoto G., Scarano D., Carnelli L., Zecchina A., Arean C. O.: *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* **1993**, *89*, 1843-1855.
61. Dyer A.: *An introduction to Zeolite Molecular Sieves*, Wiley, New York, **1988**.
62. Barrer R. M.: *Hydrothermal chemistry of zeolites*, Academic Press, London, **1982**.
63. Smith J. V.: *Chem. Rev.* **1988**, *88*, 149-182.
64. Kresge C. T., Leonowicz M. E., Roth W. J., Vartuli J. C., Beck J. S.: *Nature* **1992**, *359*, 710-712.
65. Zhao D. Y., Huo Q. S., Feng J. L., Chmelka B. F., Stucky G. D.: *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 6024-6036.
66. Zhao D. Y., Feng J. L., Huo Q. S., Melosh N., Fredrickson G. H., Chmelka B. F., Stucky G. D.: *Science* **1998**, *279*, 548-552.
67. Corma A.: *Chem. Rev.* **1997**, *97*, 2373-2419.
68. Ying J. Y., Mehnert C. P., Wong M. S.: *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 56-77.
69. Oye G., Sjöblom J., Stöcker M.: *Adv. Colloid Interface Sci.* **2001**, *89*, 439-466.
70. Liu A. M., Hidajat K., Kawi S.: *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2001**, *168*, 303-306.
71. Huang L., Kawi S.: *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2004**, *77*, 295-302.
72. Huang L., Kawi S.: *Catal. Lett.* **2004**, *92*, 57-62.
73. Huang L., Kawi S.: *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2004**, *211*, 23-33.
74. Rahiala H., Beurroies I., Eklund T., Hakala K., Gougeon R., Trens P., Rosenholm J. B.: *J. Catal.* **1999**, *188*, 14-23.
75. Melis K., De Vos D., Jacobs P., Verpoort F.: *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2001**, *169*, 47-56.
76. Balcar H., Sedláček J., Čejka J., Vohlídal J.: *Macromol. Rapid Commun.* **2002**, *23*, 32-37.
77. Sedláček J., Pacovská M., Rédrová D., Balcar H., Biffis A., Corain B., Vohlídal J.: *Chem. Eur. J.* **2002**, *8*, 366-371.
78. D'Archivio A. A., Galantini L., Biffis A., Jerabek K., Corain B.: *Chem. Eur. J.* **2000**, *6*, 794-799.
79. Mastrorilli P., Rizzuti A., Suranna G. P., Nobile C. F.: *Inorg. Chim. Acta* **2000**, *304*, 17-20.
80. Mastrorilli P., Nobile C. F., Rizzuti A., Suranna G. P., Acierno D., Amendola E.: *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2002**, *178*, 35-42.
81. Welton T.: *Chem. Rev.* **1999**, *99*, 2071-2083.
82. Wasserscheid P., Keim W.: *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 3773-3789.
83. Sheldon R.: *Chem. Commun.* **2001**, 2399-2407.
84. Mastrorilli P., Nobile C. F., Gallo V., Suranna G. P., Giannandrea R.: *Stud. Surf. Sci. Catal.* **2003**, *145*, 535-536.
85. Trzeciak A. M., Ziolkowski J. J.: *Appl. Organomet. Chem.* **2004**, *18*, 124-129.
86. Gil W., Trzeciak A. M., Ziolkowski J. J.: *Appl. Organomet. Chem.* **2006**, *20*, 766-770.
87. Kooyman P. J., Slabová M., Bosáček V., Čejka J., Rathouský J., Zukal A.: *Collect. Czech. Chem. Commun.* **2001**, *66*, 555-566.

88. Chatt J., Venanzi L. M.: *J. Chem. Soc.* **1957**, 4735-4740.
89. Robb W., Nicholson C. G.: *Inorg. Chim. Acta* **1973**, 7, 645-650.
90. Tiburcio J., Bernes S., Torrens H.: *Polyhedron* **2006**, 25, 1549-1554.
91. Denise B., Pannetier G.: *J. Organomet. Chem.* **1978**, 148, 155-164.
92. Grim S. O., Fraile J. M.: *Inorg. Chim. Acta* **1970**, 4, 277-282.
93. Braunstein P., Kormann H. P., Meyer-Zaika W., Pugin R., Schmid G.: *Chem. Eur. J.* **2000**, 6, 4637-4646.
94. Rohlfiing Y., Wöhrle D., Wark M., Schulz-Eclloff G., Rathousky J., Zukal A.: *Stud. Surf. Sci. Catal.* **2000**, 129, 295-302.
95. Trhlíková O.: Bakalářská práce, Univerzita Karlova v Praze, Přírodovědecká fakulta, **2005**.
96. Čejka J., Žilková N., Rathouský J., Zukal A.: *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2001**, 3, 5076-5081.
97. Balcar H., Sedláček J., Svoboda J., Žilková N., Rathouský J., Vohlídal J.: *Collect. Czech. Chem. Commun.* **2003**, 68, 1861-1876.
98. *NMR Techniques in Catalysis*, Bell T. A., Pines A. Eds., Marcel Dekker, New York, **1994**, 269.
99. Zhuravlev L. T.: *Langmuir* **1987**, 3, 316-318.
100. Standfest-Hauser C. M., Lummerstorfer T., Schmid R., Hoffmann H., Kirchner K., Puchberger M., Trzeciak A. M., Mieczynska E., Tylus W., Ziolkowski J. J.: *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2004**, 210, 179-187.
101. Duchateau R.: *Chem. Rev.* **2002**, 102, 3525-3542.
102. Duchateau R., Abbenhuis H. C. L., van Santen R. A., Thiele S. K. H., van Tol M. F. H.: *Organometallics* **1998**, 17, 5222-5224.
103. Dijkstra T. W., Duchateau R., van Santen R. A., Meetsma A., Yap G. P. A.: *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, 124, 9856-9864.
104. Fraile J. M., Garcia J. I., Mayoral J. A., Vispe E.: *J. Catal.* **2005**, 233, 90-99.
105. Sedláček J., Vohlídal J., Grubišic-Gallot Z.: *Makromol. Chem., Rapid Commun.* **1993**, 14, 51-53.
106. Vohlídal J., Rédrová D., Pacovská M., Sedláček J.: *Collect. Czech. Chem. Commun.* **1993**, 58, 2651-2662.
107. Zedník J., Sejbal J., Svoboda J., Sedláček J., Vohlídal J.: *Collect. Czech. Chem. Commun.* **2006**, 71, 423-433.
108. Zeelie T. A., Root A., Krause A. O. I.: *Appl. Catal. , A* **2005**, 285, 96-109.
109. Tanaka S., Okuhara K., Kaeriyama K.: *Macromol. Chem. Phys.* **1986**, 187, 2793-2800.
110. Gal Y. S., Cho H. N., Choi S. K.: *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **1986**, 24, 2021-2025.
111. Hayakawa Y., Nishida M., Okumura A., Matsui M., Muramatsu H.: *Polym. Bull.* **1992**, 28, 293-299.
112. Nakamura M., Tabata M., Sone T., Mawatari Y., Miyasaka A.: *Macromolecules* **2002**, 35, 2000-2004.
113. Kyotani H., Shimomura M., Tanabe Y., Akagi K., Kasai T., Zhang Y., Shirakawa H.: *Synth. Met.* **1991**, 41, 151-154.
114. Sakamaki K., Akagi K., Shirakawa H., Kyotani H.: *Synth. Met.* **1995**, 69, 57-58.

115. Luyt A. S., Vosloo H. C. M., Reading M.: *Thermochim. Acta* **1998**, 320, 135-140.
116. Goto H., Nimori S., Akagi K.: *Synth. Met.* **2005**, 155, 576-587.
117. Rédrová D., Sedláček J., Žigon M., Vohlídal J.: *Collect. Czech. Chem. Commun.* **2005**, 70, 1787-1798.
118. Vohlídal J.: *Macromol. Chem. Phys.* **2006**, 207, 224-230.
119. Preishuber-Pflugl P., Eder E., Stelzer F.: *E-Polymers* **2002**, 045.
120. Tabata M., Takamura H., Yokota K., Nozaki Y., Hoshina T., Minakawa H., Kodaira K.: *Macromolecules* **1994**, 27, 6234-6236.

## 8. SEZNAM POUŽITÝCH ZKRATEK

AAEMA <sup>-</sup>	deprotonizovaná forma 2-(acetoacetoxy)ethylmethakrylátu
acac	acetylacetonát
bipy	2,2'-bipyridyl
[Cat]	molární koncentrace katalyzátoru
cod	$\eta^2:\eta^2$ -cyklookta-1,5-dien
dien	$\eta^2:\eta^2$ -cyklookta-1,5-dien (cod) nebo $\eta^2:\eta^2$ -bicyklo-[2.2.1]hepta-1,4-dien (nbd)
DMAP	4-(dimethylamino)pyridin
DPPB	1,4-bis(difenyfosfino)butan
DVB	divinylbenzen
ETMSEBA	4-ethynyl-N-{4-[(trimethylsilyl)-ethynyl]benzyliden}anilin
3-EtTh	3-ethynylthiofen
[3-EtTh] <sub>0</sub>	počáteční koncentrace 3-ethynylthiofenu
$E_1$	účinnost iniciace
2-FPhA	(2-fluorofenyl)acetylen
3-FPhA	(3-fluorofenyl)acetylen
4-FPhA	(4-fluorofenyl)acetylen
Hacac	acetylaceton
$I_n$	index polydispersity
$\lambda$	vlnová délka
L-NH <sub>2</sub>	3-aminopropyltrimethoxysilan
L-PPh <sub>2</sub>	2-(difenfosfino)ethyltriethoxysilan
L-N(PPh <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	3-[bis(difenfosfino)amino]propyltrimethoxysilan
L-SH	3-merkaptopropyltrimethoxysilan
$M$	molekulová hmotnost
$M_n$	číselný střed relativní molekulové hmotnosti
$(M_n)_{\text{teor}}$	teoretická hodnota číselného středu relativní molekulové hmotnosti za předpokladu 100 % účinnosti iniciace
$M_p$	relativní molekulová hmotnost odpovídající maximu píku
$M_w$	hmotnostní střed relativní molekulové hmotnosti
[M] <sub>0</sub>	počáteční koncentrace monomeru
MMS	mesoporézní molekulové síto (mesoporézní molekulová síta)
nbd	$\eta^2:\eta^2$ -bicyklo-[2.2.1]hepta-1,4-dien (norbornadien)
nest.	nestanoveno
PBI	polybenzimidazol
P(ETMSEBA)	poly(4-ethynyl-N-{4-[(trimethylsilyl)-ethynyl]benzyliden}anilin)
P(3-EtTh)	poly(3-ethynylthiofen)
P(2-FPhA)	poly(2-fluorofenylacetylen)
PhA	fenylacetylen
[PhA] <sub>0</sub>	počáteční koncentrace fenylacetylenu

PPhA	polyfenylacetylen
4-PePhA	(4-pentylfenyl)acetylen
PS	polystyren
$Y_p$	výtěžek polymeru
$Y_o$	výtěžek oligomerů
$t$	čas
[Rh]	molární koncentrace rhodia
SEC	Size Exclusion Chromatography
TEA	triethylamin
THF	tetrahydrofuran
TON	počet katalytických cyklů vedoucích k zabudování molekuly monomeru do polymerního řetězce, jež proběhly na jednom katalytickém centru (turn over number)

## 9. SEZNAM PUBLIKACÍ

1. Opstal T., Zedník J., Sedláček J., Svoboda J., Vohlídal J., Verpoort. F.: **Atom Transfer Radical Polymerization of Styrene and Methyl Methacrylate Induced by Rh<sup>I</sup>(cycloocta-1,5-diene) Complexes**; *Collect. Czech. Chem. Commun.* **2002**, *67*, 1858-1871
2. Balcar H., Čejka J., Sedláček J., Svoboda J., Zedník J., Bastl Z., Bosáček V., Vohlídal J.: **[Rh(cod)Cl]<sub>2</sub> Complex Immobilized on Mesoporous Molecular Sieves MCM-41 – A New Hybrid Catalyst for Polymerization of Phenylacetylene**; *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **2003**, *203*, 287-298
3. Balcar H., Čejka J., Sedláček J., Svoboda J., Bastl Z., Pacovská M., Vohlídal J.: **Mesoporous molecular sieves immobilized catalysts for polymerization of phenylacetylene and its derivatives** in *Novel Metathesis Chemistry: Well-Defined Initiator Systems for Specialty Chemical Synthesis, Tailored Polymers and Advanced Material Applications*, *Kluwer Academic Publishers*, **2003**, 155-165
4. Vohlídal J., Pacovská M., Sedláček J., Svoboda J., Zedník J., Balcar H.: **Polymerizations Catalyzed with Rhodium Complexes** in *Novel Metathesis Chemistry: Well-Defined Initiator Systems for Specialty Chemical Synthesis, Tailored Polymers and Advanced Material Applications*, *Kluwer Academic Publishers*, **2003**, 131-154
5. Balcar H., Sedláček J., Svoboda J., Žilková N., Rathouský J., Vohlídal J.: **Hybrid catalysts for acetylenes polymerization prepared by anchoring [Rh(cod)Cl]<sub>2</sub> on MCM-41, MCM-48 and SBA-15 mesoporous molecular sieves - the effect of support structure on catalytic activity in polymerization of phenylacetylene and N-(4-trimethylsilylethynylbenzylidene)-4-ethynylaniline.**; *Collect. Czech. Chem. Commun.* **2003**, *68*, 1861-1876.
6. Zedník J., Sejbal J., Svoboda J., Sedláček J., Vohlídal J.: **Structure dynamics of bis[μ-(2-methylphenolato)]bis[η<sup>2</sup>:η<sup>2</sup>-cycloocta-1,5-diene]rhodium(I) complex**; *Collect. Czech. Chem. Commun.* **2006**, *71*, 423-433.
7. Svoboda J., Bláha M., Sedláček J., Vohlídal J., Balcar H., Mav-Golež I., Žigon M.: **New Approaches to the Synthesis of Pure Conjugated Polymers**; *Acta Chim. Slov.* **2006**, *53*, 407-416.
8. Svoboda J., Sedláček J., Dvořáková G., Rédrová D., Balcar H., Vohlídal J.: **Polymerization of 3-Ethynylthiophene with Homogeneous and Heterogeneous Rh Catalysts** in preparation