

**UNIVERZITA KARLOVA V PRAZE**

Přírodovědecká fakulta

Katedra fyzikální a makromolekulární chemie

**OXIDATIVNÍ DEGRADACE A CIS-TRANS  
IZOMERIZACE SUBSTITUOVANÝCH  
POLYACETYLENŮ**

**DMITRIJ BONDAREV**

**Diplomová práce**



**PRAHA 2001**

Prohlašuji, že jsem svou diplomovou práci vypracoval samostatně na Katedře fyzikální a makromolekulární chemie Přírodovědecké fakulty UK pod odborným vedením RNDr. Jana Sedláčka, Dr. V případě, že jsem využil cizí nebo již publikované výsledky, uvedl jsem zdroje v seznamu použité literatury.

Souhlasím s případným zapůjčením této diplomové práce.

V Praze, dne 30. dubna 2001

Děkuji svému školitelovi RNDr. Janu Sedláčkovi, Dr. za pečlivé vedení mé diplomové práce, cenné rady, pomoc při experimentální činnosti a především při vyhodnocování a interpretaci získaných výsledků.

Děkuji RNDr. Martě Pacovské za neocenitelnou pomoc při počítačovém zpracování experimentálních dat.

Děkuji Mgr. Ivě Tišlerové za změření NMR spekter.

Děkuji Mgr. Z. Doležalovi za výsledky Pyro/GC analýz.

Děkuji rodičům za podporu, kterou mi poskytovali během studia.

<b>ÚVOD</b> .....	1
<b>1. TEORETICKÝ ÚVOD</b> .....	2
1.1. Polyacetyleny - materiály s aktivními funkčními vlastnostmi .....	2
1.2. Příprava substituovaných polyacetylenů koordinačními polymerizacemi .....	3
1.3. Úspěšně zpolymerizované substituované acetyleny .....	4
1.4. Strukturální typy substituovaných polyacetylenů .....	6
1.5. Procesy spojené se stárnutím polyacetylenů .....	8
<b>2. EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST</b> .....	13
2.1. Studované polymery .....	13
2.2. Metody .....	19
<b>3. VÝSLEDKY A DISKUSE</b> .....	22
<b>3.1. SEC a UV-VIS studie oxidativní degradace poly(fluorfenyl)acetylenů připravených metathetickou polymerizací na WOCl<sub>4</sub>/Ph<sub>4</sub>Sn</b> .....	22
3.1.1. SEC studie oxidativní degradace P2FPhA/W, P3FPhA/W a P4FPhA/W v tetrahydrofuranovém roztoku na vzduchu .....	22
3.1.2. UV-VIS studie oxidativní degradace P2FPhA/W, P3FPhA/W a P4FPhA/W v tetrahydrofuranovém roztoku na vzduchu .....	30
3.1.3. SEC studie oxidativní degradace P2FPhA/W a P4FPhA/W v pevné fázi na vzduchu .....	32
3.1.4. Shrnutí a diskuse .....	34
<b>3.2. SEC, UV-VIS a NMR studie oxidativní degradace a cis-trans izomerizace polyfenylacetylenů připravených inertní polymerizací na [Rh(COD)OCH<sub>3</sub>]<sub>2</sub></b> .....	35
3.2.1. SEC studie degradace P2FPhA/Rh, P3FPhA/Rh, P4FPhA/Rh, P4MePhA/Rh, P4PePhA/Rh a P3CF <sub>3</sub> PhA/Rh v tetrahydrofuranovém roztoku na vzduchu .....	35
3.2.2. SEC studie oxidativní degradace P2FPhA/Rh a P4FPhA/Rh v pevné fázi na vzduchu .....	46
3.2.3. Vzájemné porovnání stability vzorků P2FPhA/W, P4FPhA/W a P2FPhA/Rh, P4FPhA/Rh na základě výsledků SEC studie .....	48
3.2.4. UV-VIS studie stárnutí P2FPhA/Rh, P3FPhA/Rh, P4FPhA/Rh, P4MePhA/Rh, P4PePhA/Rh a P3CF <sub>3</sub> PhA/Rh v tetrahydrofuranovém roztoku na vzduchu. ....	49
3.2.5. NMR studie cis-trans izomerizace P2FPhA/Rh, P3FPhA/Rh, P4FPhA/Rh, P4MePhA/Rh, P4PePhA/Rh a P3CF <sub>3</sub> PhA/Rh v tetrahydrofuranovém roztoku na vzduchu .....	53
3.2.6. Shrnutí a diskuse .....	58
<b>ZÁVĚR</b> .....	60
<b>SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY</b> .....	62

# Úvod

Konjugované polymery, jako materiály potenciálně aplikovatelné pro konstrukci aktivních elektronických a optoelektronických prvků, představují významný subjekt současného speciálního materiálového výzkumu. Důležitou skupinou studovaných polymerů tvoří substituované polyacetyleny (polyvinyleny), jejichž speciální, funkčně využitelné vlastnosti jsou dány především konjugovaným polyenovým charakterem hlavních polymerních řetězců. Trvalý zájem o tyto polymery vychází jednak z jejich většinou dobré rozpustnosti a jednak z lákavé možnosti ovlivňovat funkční vlastnosti polyacetylenů volbou substituentů s různými elektronickými a sterickými vlivy. Převažující úsilí v oblasti polyacetylenové chemie je zaměřeno především na zdokonalování metod syntézy, mikrostrukturní charakterizaci a na studium funkčních vlastností polyacetylenů. Výrazně menší pozornost je věnována studiu procesů v průběhu stárnutí těchto polymerů, a to i přes zjištění, že substituované polyacetyleny podléhají ochotně reakci s atmosférickým kyslíkem vedoucí ke snižování délky polymerních řetězců, tedy oxidativní degradaci. Tento aspekt není přitom zdaleka pouze aspektem akademickým. Praktické využití polyacetylenů předpokládá zpracování těchto polymerů a přípravu funkčních prvků nanášením polymerních filmů z roztoku v atmosférických podmínkách.

V posledním desetiletí byla na Katedře fyzikální a makromolekulární chemie PřFUK, ve spolupráci s Ústavem fyzikální chemie J. H. AVČR, úspěšně provedena řada studií zabývajících se syntézou, charakterizací a funkčními vlastnostmi substituovaných polyfenylacetylenů. V rámci tohoto studia byla věnována též pozornost otázce stability a oxidativní degradace polyacetylenů. Byla navržena metodika monitorování průběhu a kinetiky oxidativní degradace a tato úspěšně aplikována na polyfenylacetylen a některé jeho deriváty. Ukázalo se, že průběh oxidativní degradace může být ovlivněn typem substituentu na aromatickém jádře polyfenylacetylenů a zřejmě i mikrostrukturou hlavního polymerního řetězce. Poměrně úzká skupina dosud studovaných polymerů však zatím nedovolovala činit obecnější závěry. Z těchto skutečností vyplynulo zadání této diplomové práce: **(i) detailně prostudovat oxidativní degradaci v průběhu dlouhodobého stárnutí v roztoku i v pevné fázi pro co nejširší skupinu substituovaných polyfenylacetylenů, lišících se jednak typem a polohou substituentu na aromatickém jádře a jednak mikrostrukturou hlavních polymerních řetězců v důsledku různého způsobu přípravy, (ii) pokusit se, na základě získaných údajů, o zobecnění vztahů mezi charakterem a rychlostí oxidativní degradace a strukturou polymerů.**

# 1. Teoretický úvod

## 1.1. Polyacetyleny - materiály s aktivními funkčními vlastnostmi

V posledním čtvrtstoletí jsou polyacetyleny (polyvinyleny), tedy polyacetylen a jeho monosubstituované a disubstituované deriváty, poměrně intenzivně studovány jako materiály využitelné pro jejich některé specifické vlastnosti [1-6]. K takovým vlastnostem (označovaným též jako aktivní funkční vlastnosti) patří elektroluminiscence - optická odezva na elektrický signál, fotokonduktivita - elektrická odezva na optický signál a nelineární optické vlastnosti. To umožňuje tyto materiály potenciálně využít ve vývoji a konstrukci kvalitativně nových typů mikroelektronických a optoelektronických prvků. Polyacetyleny bývají někdy také označovány jako polymerní polovodiče. Nejvyšší vodivost ze své skupiny má samotný polyacetylen (v konfiguraci trans-transoid) [1], který je ovšem z hlediska potenciálních aplikací obtížně využitelný, protože je nerozpustný. Rozpustných je naopak mnoho jeho mono- a disubstituovaných derivátů. Rozpustnost je důležitým faktorem při úvahách o využití, neboť kromě relativně jednoduché přípravy mají rozpustné polyacetyleny jasnou výhodu při konstrukci funkčních prvků, kdy je možné využívat jednoduché nanášení polymerních filmů přímo z roztoku.

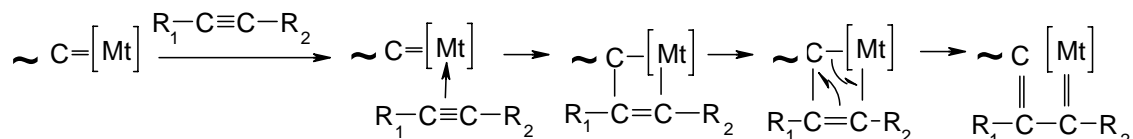
Hlavním důvodem, proč mohou substituované polyacetyleny vykazovat výše zmíněné vlastnosti, je charakter hlavního polymerního řetězce. Ten je lineární a tvoří ho alternující jednoduché a dvojně vazby, které se dostávají do vzájemné konjugace. Proto bývají polyacetyleny řazeny do skupiny tzv. konjugovaných polymerů, kam právě kvůli charakteru hlavního řetězce patří dále např. polyaniliny, polypyrroly, polythiofeny, polyvinylfenyleny [7]. Míra konjugace dvojných vazeb (zavádí se často i termín efektivní délka konjugace - reprezentující délku ideálně konjugovaných sekvencí v hlavním řetězci) závisí na několika faktorech. Důležitá je samozřejmě délka hlavního řetězce. Pro vznik výše konjugovaných sekvencí v hlavním řetězci je nutný určitý počet monomerních jednotek (řádově desítky) [8]. Cis – trans izomerie na dvojných vazbách a s konjugací těchto vazeb související izomerie na formálně jednoduchých vazbách (označovaná jako cisoid – transoid) [1,8] ovlivňuje prostorové uspořádání segmentů makromolekuly, a tím i vzájemnou konjugaci dvojných vazeb (viz Kap. 1.4.). Vyšší míra konjugace se většinou projevuje u polyacetylenů s vyšším obsahem trans dvojných vazeb [9]. Svou roli ve výsledné konjugaci řetězce může mít i orientační izomerie monomerních jednotek (viz Kap. 1.4.). Dalším důležitým faktorem je velikost substituentů hlavního řetězce. Objemnost substituentů přispívá ke křížení rovin  $\pi$ -vazeb, což snižuje míru konjugace. Míra konjugace je poměrně dobře dokumentována barvou substituovaných polyacetylenů (čím větší míra konjugace, tím je absorpce v UV-VIS oblasti posunuta k vyšším vlnovým délkám) [10]. Disubstituované polyacetyleny bývají bezbarvé nebo jen nažloutlé, totéž platí i pro monosubstituované polyacetyleny s objemnými substituenty (např. poly(t-butylacetylen)). Naopak většina monosubstituovaných polyacetylenů s méně objemnými substituenty jsou intenzivně žluté, oranžové nebo červené látky. I když nízká míra konjugace u disubstituovaných polyacetylenů neumožňuje jejich případné využití v mikroelektronických a optoelektronických aplikacích, velmi nadějně se rysuje použitelnost těchto materiálů pro konstrukci membrán určených k separaci látek v kapalně i plynné fázi [10,11,12].

Velmi důležitou a intenzivně studovanou skupinu substituovaných polyacetylenů tvoří polyarylacetyleny a polyacetyleny s krátkými konjugovanými postranními řetězci (např.

fenylenethynylenového a příbuzného typu) [13-17]. Význam těchto materiálů spočívá v možnostech propojení konjugace hlavního řetězce s konjugací postranních skupin (řetězců). V této souvislosti se ukazuje jako velmi zajímavé a významné elektronické působení heteroatom obsahujících skupin (např. NO<sub>2</sub>, NR<sub>2</sub>, CN, Cl, I), přítomných jako substituenty na postranních arylech, popř. řetězcích. Parciální kladné nebo záporné náboje (popř. volné elektronové páry na těchto skupinách) mají totiž díky konjugaci přímý vliv na elektronovou hustotu a její distribuci v hlavním polymerním řetězci. Toto působení, označované jako elektrodonáční a elektroakceptační efekty, může mít značný vliv na funkční vlastnosti takto substituovaných polyacetylenů, jak bylo v řadě případů prokázáno [18-21].

## 1.2. Příprava substituovaných polyacetylenů koordinačními polymerizacemi

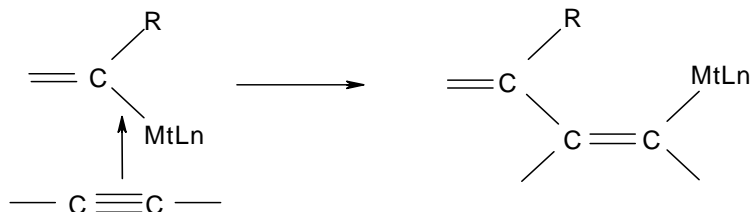
Pro přípravu substituovaných polyacetylenů se jako naprosto nejefektivnější a univerzální jeví řetězové koordinační polymerizace příslušných mono- a disubstituovaných acetylenů pomocí homogenních katalyzátorů a katalytických systémů metathetického a inzertního typu. Katalyzátory metathetického typu jsou tvořeny především sloučeninami přechodných kovů V.B a VI.B skupiny (Nb, Ta, Mo, W), katalyzátory inzertních polymerizací jsou většinou sloučeniny Ti, Rh nebo Fe. Rozdílnost působení těchto dvou typů katalyzátorů spočívá především ve způsobu štěpení trojné vazby monomeru. Tato skutečnost byla prokázána na základě experimentu, při kterém byla polymerizována směs fenylicetyleny (PhA) a PhA značeného na obou acetylenických uhlících nuklidem <sup>13</sup>C (asi 5% ve směsi) nezávisle oběma typy katalyzátorů [22]. <sup>13</sup>C-NMR analýza produktů ukázala, že v případě metathetického katalyzátoru zůstává mezi acetylenickými uhlíky jednoduchá vazba, při použití inzertního katalyzátoru vazba dvojná. Z toho plyne, že při použití metathetického katalyzátoru se štěpí 2 π-vazby monomeru, v případě inzertní polymerizace jen jedna z π-vazeb. Tato skutečnost bývá někdy zdůrazňována rozdílným zápisem opakujících se monomerních jednotek v lineárních řetězcích polyacetylenů: =[CR<sub>1</sub>-CR<sub>2</sub>]<sub>n</sub>= pro polymery vzniklé metathetickou polymerizací a -[CR<sub>1</sub>=CR<sub>2</sub>]<sub>n</sub>- pro polymery připravené s použitím inzertních katalyzátorů. Metathetické polymerizace probíhají řetězovým karbenovým mechanismem (Schéma 1) [23,24]. Katalyticky aktivní centrum je metallakarbenový komplex přechodného kovu, se kterým v propagačních krocích interaguje molekula monomeru a vzniká málo stabilní metallacyklobutenový intermediát. Jeho rozpadem se regeneruje metallakarbenový komplex a jednotka monomeru se zabudovává do polymerního řetězce.



**Schéma 1:** Metallakarbenový řetězový mechanismus metathetické polymerizace

Pro inzertní polymerizace neexistuje dosud jednotná představa mechanismu. Pro tzv. bimetalické inzertní katalyzátory se předpokládají reakce, kde aktivními centry jsou můstkové

komplexy s elektronově deficitními vazbami, vzniklé např. z  $\text{TiCl}_3/\text{Et}_3\text{Al}$ . Pro monometalické katalyzátory (např. sloučeniny Rh) je možný monometalický elektronově deficitní mechanismus (Schéma 2). Prvním krokem je koordinace monomeru  $\pi$ -vazbou k atomu přechodného kovu, následuje zřejmě vznik elektronově deficitního metallacyklobutenového meziprojektu, jehož rozpadem se monomer zabudovává do polymerního řetězce a obnovuje se monometalický komplex.



**Schéma 2:** Inzertní zapojení monomeru na monometalickém katalyzátoru

### 1.3. Úspěšně zpolymerizované substituované acetyleny

V polymerní literatuře se především v devadesátých letech objevuje každoročně několik desítek významnějších publikací zabývajících se syntézou, charakterizací a funkčním studiem substituovaných polyacetylenů. S cílem demonstrovat širší zájmu o tyto materiály je v této kapitole uveden přehled hlavních skupin úspěšně zpolymerizovaných monomerů, včetně nejdůležitějších příkladů, a dále pak ukázka méně obvyklých monomerů úspěšně zpolymerizovaných na substituované polyacetyleny v posledních letech. Vzhledem k velké rozsáhlosti literatury si tento přehled v žádném případě nečiní nárok na úplnost. První část přehledu vychází ze souborných dat publikovaných v [10,25], shrnujících literaturu do roku 1995.

#### MONOSUBSTITUOVANÉ ACETYLENY, $\text{HC}\equiv\text{CR}$

Substituentem jsou následující alkyly nebo aryly

- primární, sekundární, terciální alkyl
- cyklohexyl
- fenyl
- o-(n-alkylfenyl)
- p-methylfenyl
- 2,5-di-terc-butylfenyl

Substituent obsahuje heteroatom

- (a) substituce na benzenovém jádře fenylacetyleny substituenty
- p-X (X = F, Cl)
  - p-CF<sub>3</sub>
  - o-Me<sub>3</sub>Si



- o-Me<sub>2</sub>PhSi
- o-Me<sub>3</sub>Ge
- p-COOR (R = n-alkyl, fenyl)
- m,m-(t-Bu)<sub>2</sub>-p-OH
- p-Bu-o,o,m,m-F<sub>4</sub>
- (b) substituované n-alkylacetyleny obsahující
  - silylovou skupinu SiMe<sub>2</sub>R (R = n-alkyl, fenyl, -CH<sub>2</sub>Ph, -OEt)
  - jiné skupiny - monomery typu
    - HC≡C(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>X (X = Cl, Br n = 1-4)
    - HC≡CX (X = CN, 1-hydroxycyklohexyl)
    - HC≡CCOOR (R = H, Me, cholesteryl)
    - HC≡CCH<sub>2</sub>OR (R = H, Me, Ph)
    - HC≡CFc (Fc = ferrocenyl)

## DISUBSTITUOVANÉ ACETYLENY CR<sub>1</sub>≡CR<sub>2</sub>

Substituenty - kombinace alkylů a arylů

- di-n-alkyl
- n-alkyl-sec-alkyl
- di-aryl (difenylacetylen a para-substituované arylacetyleny: 1-(p-fenylfenyl)-2-fenylacetylen, 1-(p-terc-butylfenyl)-2-fenylacetylen, 1-(β-naftyl)-2-fenylacetylen)
- n-alkyl-aryl

Substituenty obsahují heteroatom

- monomery obsahující křemík
  - MeC≡CSiMe<sub>2</sub>R (R = n-alkyl, fenyl)
  - MeC≡SiMe<sub>2</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>SiMe<sub>3</sub> (n = 1,2)
  - PhC≡CPhR (R = p-SiMe<sub>3</sub>, m-SiMe<sub>3</sub>, p-SiMe<sub>2</sub>-t-Bu)
- monomery typu XC≡CPh (X = Cl, Br, I, COOH)
- 1-chlor-1-alkiny
- monomery s vysokým obsahem fluoru
  - MeC≡CC<sub>6</sub>F<sub>5</sub>
  - 1-(p-(heptadekafluorononyloxy)fenyl)-1-hexin
  - 1-(p-(heptadekafluorononyloxy)fenyl)-2-fenylacetylen

V posledních letech (od roku 1995) byla úspěšně zpolymerizována celá řada dalších mono- i disubstituovaných acetylenů i s velmi nevšedními substituenty. Některé z těchto monomerů jsou uvedeny v následujícím odstavci.

- p-adamantylfenylacetylen [26]
- 1-(p-adamantylfenyl)-2-chloracetylen [27]
- 1-{4-[dimethyl(10-pinanyl)silyl]fenyl}-2-fenylacetylen [28]
- 3-ethinylazobenzen, 4-ethinylazobenzen [29]
- FcC≡C-Ph-C≡C-PhC≡CH [30]
- 1-ethinylantracen, 2-ethinylantracen, 2-ethinylfenantren, 3-ethinylfenantren [31]
- 3-(N,N-difenylamino)-1-propin, N(propargyl)indol [32]
- CH<sub>3</sub>O-PhPh-O-(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>-O-CH<sub>2</sub>C≡CH (n = 4-8) [33]

- 9-hexoxykarbonyl-10-ethinylantryl [34]

Řada monomerů byla v poslední době zpolymerizována i na KFMCh PřFUK a na kooperujícím pracovišti AVČR.

Jedná se o substituované fenylacetyleny

- m-IPhC≡C, o-IPhC≡C, p-NO<sub>2</sub>PhC≡C, p-IPhC≡C [19,21,35]

Acetyleny s konjugovanými rigidními substituenty

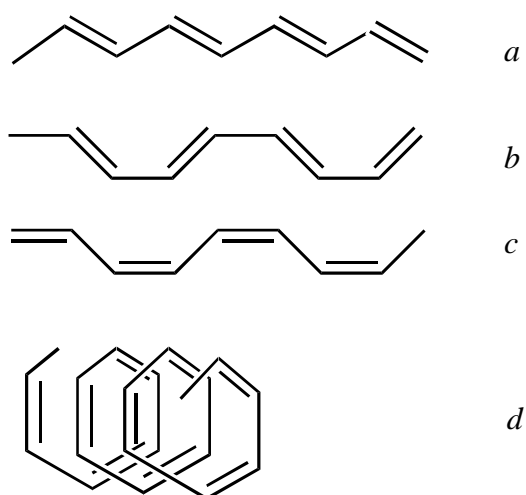
- p-(i-Pr)<sub>3</sub>SiC≡C-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-C≡C-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-C≡CH [14]
- p-(i-Pr)<sub>3</sub>SiC≡C-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-C≡CH [14,36]
- p-RC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-CH=N-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-C≡CH [15]
- p-RC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-N=CH-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-C≡CH
- p-Fc-C≡C-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-C≡CH [17]

Fenylpropargylethery

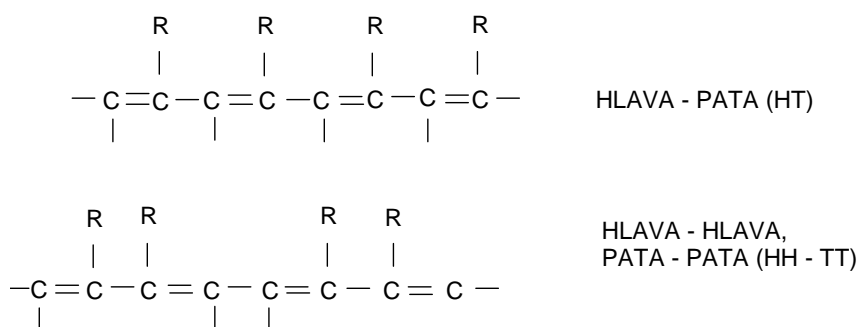
- NO<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-O-CH<sub>2</sub>-C≡CH [37]
- m-Et<sub>2</sub>N-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-O-CH<sub>2</sub>-C≡CH [38]

## 1.4. Strukturní typy substituovaných polyacetylenů

Velmi zajímavým rysem substituovaných polyacetylenů je rozmanitost jejich možných mikrostrukturních typů. Lineární hlavní řetězce polyacetylenů jsou tvořeny alternujícími jednoduchými a dvojnými vazbami. Dvojně vazby vykazují cis – trans izomerii. Rotace kolem formálně jednoduchých vazeb je ve větší či menší míře omezená kvůli konjugaci dvojných vazeb a s tím související delokalizací π-elektronů. Hustota π-elektronů se zvyšuje i na jednoduchých vazbách (částečně se zvyšuje řád vazby). Z toho plyne konfigurační izomerie i na jednoduchých vazbách, která se označuje cisoid – transoid. Pro nesubstituovaný hlavní řetězec přicházejí v úvahu čtyři základní typy konfigurace. Tyto struktury jsou znázorněny ve Schématu 3. Mikrostrukturní uspořádání trans – transoid (a), trans – cisoid (b) a cis – transoid (c) vede k napřímeným řetězcům, konfigurace cis – cisoid formuje hlavní řetězce do spirálovitých útvarů. U substituovaných polyacetylenů však k výše uvedené konfigurační izomerii přibývá i takzvaná orientační izomerie monomerních jednotek, které mohou být propojeny dvěma způsoby (Schéma 4). Jedná se o spojení typu hlava – pata (HT) nebo hlava – hlava, pata – pata (HH-TT) (z anglického head, tail). Navíc u uspořádání HH-TT mohou být dvojně vazby lokalizovány buď uvnitř monomerní jednotky (inzertní polymerizace), nebo jsou monomerní jednotky dvojnými vazbami propojeny (metathetické polymerizace). Tím se počet typů makromolekul podle jejich prostorového uspořádání zvyšuje na 12. Přesné určení mikrostruktury polyacetylenů je poměrně komplikované. Mimo jiné i proto, že celá makromolekula polyacetylenů nemusí být mikrostrukturně uniformní. To znamená, že v řetězci mohou existovat oblasti (sekvence) s různou mikrostrukturou. Tedy v řetězci s polovičním obsahem cis jednotek mohou tyto jednotky v prvním mezním případě tvořit jeden blok, ve druhém mohou přesně alternovat s trans jednotkami. Pro studium mikrostruktury se v příznivých případech hodí metoda NMR. U polymerů s vyšší mikrostrukturní pravidelností resultují poměrně jednoznačně rozlišená spektra. V ostatních případech se rozlišení NMR signálů snižuje. V případě polymerů typu substituovaných polyfenylacetylenů je možno z <sup>1</sup>H NMR určit či odhadnout celkový obsah cis monomerních jednotek ve vzorku [9,39]. V některých případech je tento odhad možný i z IR spekter [40,41]. Pro studium orientační izomerie monomerních jednotek se jeví jako slibná nově zaváděná metoda pyrolyzní plynové chromatografie (Pyro-GC) [42].



**Schéma 3:** Čtyři základní konfigurace polyacetylenového řetězce: trans – transoid (a), trans – cisoid (b), cis – transoid (c), cis – cisoid (d).



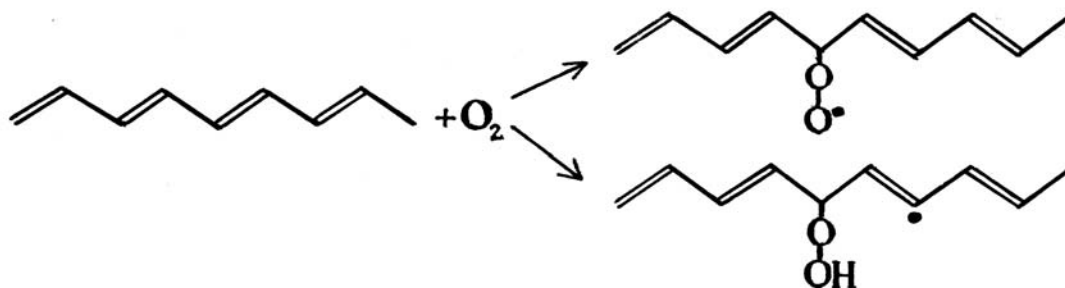
**Schéma 4:** Dva základní typy orientační izomerie monomerních jednotek.

Studie z posledních zhruba pěti let stále více potvrzují, že mikrostruktura monosubstituovaných polyacetylenů je výrazně ovlivněna typem katalyzátoru použitým pro polymerizaci. Polymery připravené na Rh-katalyzátorech vykazují většinou velmi vysokou mikrostrukturní uniformitu s vysokým zastoupením cis monomerních jednotek a předpokládaným vysokým podílem propojení monomerních jednotek typu HT. U polymerů připravených na W- a Mo- katalyzátorech je mikrostrukturní uniformita obecně nižší. Obsah cis monomerních jednotek obvykle podle typu katalyzátoru narůstá v řadě  $W < Mo < Rh$  [9,14,35,39].

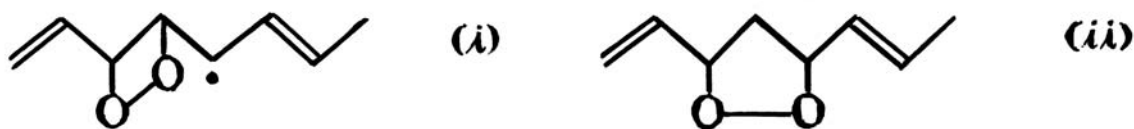
## 1.5. Procesy spojené se stárnutím polyacetylenů

### Oxidativní degradace

Na rozdíl od polymerů s nasyceným a velmi stabilním hlavním řetězcem představují substituované polyacetyleny, díky přítomnosti více či méně konjugovaných dvojných vazeb na řetězci, poměrně reaktivní systém. Řada pozorování i studií ukazují, že tato reaktivita se bohužel nežádoucím způsobem projevuje při styku těchto polymerů s běžnou atmosférou. Ukazuje se totiž, že substituované polyacetyleny poměrně ochotně reagují s kyslíkem, a to i při jeho velmi nízké koncentraci. Jedná se zřejmě výhradně o reakce kyslíku s hlavním makromolekulárním řetězcem a tato vlastnost je velmi pravděpodobně společným rysem pro celou skupinu těchto polymerů. Reakci s kyslíkem a následné procesy nazýváme autooxidativní degradací, neboť (i) je k ní postačující samotná přítomnost kyslíku v okolí polyacetylenů a (ii) vede jednoznačně ke snižování molekulové hmotnosti (polymerizačního stupně) polymerů. Je zřejmé, že autooxidativní degradace v závislosti na rozsahu částečně mění fyzikálně chemické charakteristiky polyacetylenů (vedle snížení molekulové hmotnosti i modifikací konců makromolekulárních řetězců). Reakční mechanismus autooxidativní degradace byl detailně studován pouze pro poly(methylacetylen) (PMeA) [1]. Ukázalo se, že reakce probíhá bez indukční periody a že je velmi pravděpodobně podmíněna existencí (tvorbou) neutrálních poruch (nepárových elektronů) na hlavním řetězci. Segmenty řetězce s tímto nepárovým elektronem – makroradikály - pak podléhají vlastní reakci s kyslíkem vedoucí k degradaci. V rámci navrženého molekulárního mechanismu autooči jako jednu z možností uvažují zapojení kyslíku do iniciačního procesu autooxidace tím, že katalyzuje tvorbu neutrálních poruch na řetězci. Tyto poruchy však spíše vznikají samovolně bez přítomnosti kyslíku, a to v zásadě dvěma způsoby. Jednak působením jiných vnějších vlivů, například tvrdšího záření, jednak především v důsledku namáhání řetězců difuzními pohyby jednotlivých částí (segmentů) řetězce. Pravděpodobnost takovýchto procesů je u polyacetylenů velká vzhledem k tuhosti makromolekulárních řetězců (polovina vazeb je dvojných). Navržený mechanismus dále uvažuje v propagační fázi reakci makroradikálů s kyslíkem za vzniku především peroxidových radikálů nebo za vzniku hydroperoxidového produktu s nepárovým elektronem lokalizovaným na řetězci (Schéma 5a). V jistém rozsahu pak zřejmě dochází k tvorbě cyklických peroxidů se strukturou uvedenou ve schématu 5b.

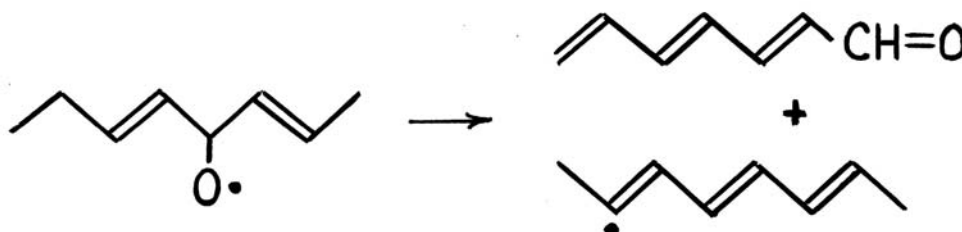


**Schéma 5a:** Reakce kyslíku s hlavním řetězcem. Vznikají peroxidové a hydroperoxidové radikály.



**Schéma 5b:** Cyklické peroxidy vznikající při autooxidativní degradaci.

Štěpením cyklických peroxidů nebo přímo z nocyklických hydroperoxidů se generují alkoxylové radikály, které jsou považovány za centra vlastního štěpení makromolekul (Schéma 5c).



**Schéma 5 c:** Vlastní štěpení makromolekuly obsahující alkoxylovou skupinu.

Reakční mechanismus oxidativní degradace PMeA obsahuje dále řadu dalších, zřejmě v menším rozsahu paralelně probíhajících reakcí, navržených na základě širokého spektra detekovaných meziproduktů. Radikálový charakter celého procesu byl velmi výrazně podpořen výsledky studia degradace PMeA v přítomnosti „lapačů radikálů“. Ukázalo se, že tato aditiva (především na bázi stericky bráněných fenolů) degradaci zpomalují. Radikálový charakter navrženého mechanismu degradace PMeA se dá považovat za obecně platný pro celou skupinu substituovaných polyacetylenů, jednotlivé dílčí kroky či jejich rozsah se však mohou lišit v závislosti na typu substituentu na polyacetylenovém řetězci.

Pro obecný popis kinetiky degradace polymerů byla odvozena rovnice (Simhova-Montrollova) [43,44,45], která popisuje časovou změnu distribuce molekulových hmotností, respektive polymerizačních stupňů, v průběhu degradace (Rov.1):  $k(X,p)$ ,  $k(S,X)$  jsou rychlostní konstanty štěpení řetězců o polymerizačním stupni  $X$  resp.  $S$  v bodě  $p$  resp.  $X$  od konce řetězce.  $N_x$  a  $N_s$  jsou počty makromolekul o daném polymerizačním stupni v čase  $t$ .

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

Pro kinetiku chemicky indukovaných degradací přicházejí do úvahy dva mezní případy: náhodná degradace a degradace „od konců řetězců“ – depolymerizace. Při čistě náhodné degradaci mají všechny vazby makromolekulárního řetězce stejnou pravděpodobnost štěpení, bez ohledu na délku tohoto řetězce. Řešením Simhovy-Montrollovy rovnice (Rov.1) pro náhodnou degradaci byly získány rovnice popisující závislost reciprokových hodnot polymerizačních stupňů na degradačním čase  $t$  [44,46] (Rov. 2a, 2b). V těchto rovnicích  $P_n$  a  $P_w$  značí číselný (početní) a hmotnostní střed polymerizačních stupňů v čase  $t$ ,  $P_n^0$  a  $P_w^0$  tyto středy pro  $t = 0$ ,  $I_w$  index polydispersity definovaný:  $I_w = P_z/P_w$ , ( $P_z$  - z-tový střed polymerizačních stupňů),  $v_n$  a  $v_w$  jsou rychlostní konstanty degradace (degradační konstanty).

$$\frac{1}{P_n} = \frac{1}{P_n^0} + v_n t \quad (2a)$$

$$\frac{1}{P_w} = \frac{1}{P_w^0} + \frac{v_w}{3} \int_0^t I_w dt \quad (2b)$$

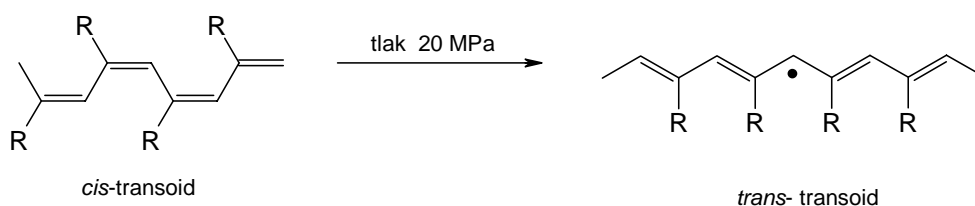
Zpracování dat získaných v průběhu degradace podle Rov.2 umožňuje rozhodnout, zda studovaná degradace je náhodného charakteru, popř. odhadnout míru odchylky od náhodnosti. Degradaci lze považovat za náhodnou, pokud jsou splněna kritéria: (i) závislosti  $1/P_n$  vs.  $t$  a  $1/P_w$  vs.  $t$  jsou lineární, a (ii) z těchto závislostí rezultující hodnoty  $v_n$  a  $v_w$  jsou shodné. Uvážíme-li radikálový mechanismus degradace substituovaných polyacetylenů a náhodnou distribuci nepárových elektronů na řetězci, je náhodný charakter degradace pro tyto polymery velmi pravděpodobný.

Přes značný počet publikací zaměřených na substituované polyacetyleny je v literatuře věnována poměrně malá pozornost důkladnému studiu jejich stability a autooxidativní degradace. Občas se objevuje kvalitativní vzájemné posouzení polymerních vzorků ve smyslu stabilnější/méně stabilní, popř. ukázka relativního poklesu některé z molekulárně hmotnostních charakteristik pro poměrně krátký degradační čas, např. [16]. Detailněji byla kromě PMeA studována pouze autooxidativní degradace PPhA a omezeného počtu derivátů PPhA se substituentem na aromatickém kruhu [21,41,47,48,49]. V případě PPhA připraveného metathetickou polymerizací (nejrozsáhlejší studie) výsledky prokazují náhodný charakter degradace v roztoku (tetrahydrofuran, chlorbenzen, doba degradace 3 dny) i v pevné fázi. Degradace v pevné fázi je zhruba stokrát pomalejší v porovnání s degradací v roztoku. Ve velmi pokročilých fázích degradace byly pomocí IR ve vzorku PPhA detekovány kyslíkaté, převážně aldehydické a ketonické skupiny. Bylo prokázáno, že degradace není ovlivněna rozptýleným denním světlem. Náhodný charakter byl jednoznačně potvrzen i pro roztokovou degradaci metatheticky připraveného poly(4-jodfenylacetyleny) (P4IPhA). Stejná degradace obdobně připraveného statistického kopolymeru PhA a 4-nitrofenylacetyleny vykazovala naopak nenáhodný charakter daný zřejmě různou stabilitou vazeb mezi jednotlivými komonomerními jednotkami. Nenáhodný charakter byl určen i pro roztokovou degradaci inzertně připraveného PPhA a inzertně i metatheticky připraveného poly(4-triisopropylsilyl ethinyl)fenylacetyleny. U všech těchto polymerů byla v průběhu degradace pozorována zvýšená tvorba oligomerů. Pro vysvětlení tohoto jevu byla navržena hypotéza vycházející z předpokladu, že v momentu rozštěpení řetězce se jeho nově vzniklé konce nacházejí v energeticky obohaceném (excitovaném) stavu. Tento přebytek energie může být nereaktivně rozptýlen především na molekuly rozpouštědla. Při vhodné konformaci řetězce dané např. mikrostrukturou (PPhA) a/nebo objemností substituentu může však tato deexcitace probíhat cestou „back biting“ reakce spojenou s odštěpováním oligomerních produktů.

## Cis-trans izomerizace

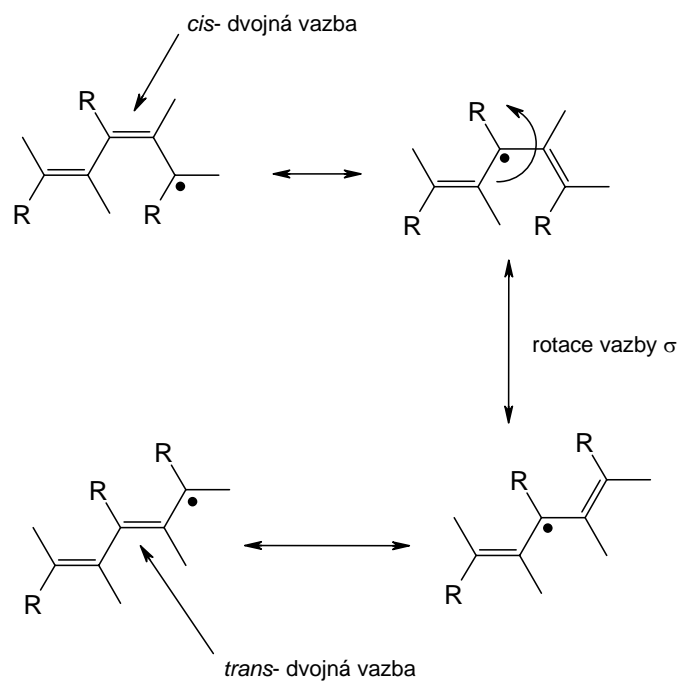
Substituované polyacetyleny nepodléhají vlivem zatížení pouze oxidativní degradaci. Dalším, potenciálně možným procesem, který se projeví na fyzikálně - chemických vlastnostech polymeru, je cis - trans izomerizace. Jedná se o změny geometrické izomerie na dvojných vazbách hlavních polyacetylenových řetězců (orientační izomerie monomerních jednotek se nemůže měnit, protože je dána způsobem jejich zabudování do polymerního řetězce).

V posledních letech byly publikovány studie zabývající se cis-trans izomerizací některých monosubstituovaných polyacetylenů v pevné fázi bez přístupu vzduchu působením (i) vysokého tlaku, (ii) zvýšené teploty. Byly studovány především polyfenylacetyleny substituované na aromatickém jádře s převažující cis – transoid mikrostrukturou připravené inertními polymerizacemi na komplexech Rh. Jednalo se především o tyto polymery: PPhA [50], poly(4-nitrofenyl)acetylen [51], poly(2-metoxyfenyl)acetylen, poly(4-metoxyfenyl)acetylen [52] a poly(4-etoxyfenyl)acetylen [9]. V případě působení vysokého tlaku byla jednoznačně prokázána částečná změna cis konfigurace dvojných vazeb na konfiguraci trans. Rozsah těchto změn narůstal se zvyšujícím se tlakem (nejvyšší použité hodnoty tlaku: 10 – 20 MPa). Nárůst obsahu trans dvojných vazeb byl potvrzen: (i) zvýšenou VIS absorpcí polymeru v oblasti vyšších vlnových délek ukazující na vyšší zastoupení více konjugovaných trans sekvencí (měřeno reflexní technikou), (ii) z rezonančních Ramanových spekter, kde se objevují pásy přiřaditelné nově vzniklým trans sekvencí.



**Schéma 6:** Změna konfigurace polyacetylenového řetězce působením velmi vysokého tlaku.

Byl navržen izomerizační mechanismus uvažující (i) změnu konfigurace dvojných vazeb cestou rotačního „rozštěpení“ namáhané cis dvojných vazeb spojeného s generací nepárových elektronů na řetězci (formálně ve Schématu 6) a (ii) proces, který předpokládá zapojení nepárových elektronů řetězce do izomerizace (Schéma 7) [9]. Metodou ESR byl jednoznačně prokázán nárůst obsahu nepárových elektronů v průběhu tlakem indukované izomerizace polymerů (cca trojnásobně vyšší počet nepárových elektronů po vystavení polymeru vysokému tlaku). Méně jednoznačné závěry byly publikovány pro izomerizaci indukovanou zvýšenou teplotou (180 °C), neboť, jak se ukazuje, je tento proces doprovázen částečnou degradací spojenou s poměrně výraznou (intramolekulární) tvorbou cyklotrimerů (v případě PPhA, zhruba 20 % polymeru bylo přeměněno na 1,3,5-trifenylbenzen) [50].



**Schéma 7:** Možný mechanismus tlakem indukované izomerizace sekvence polyacetylenového řetězce nesoucí nepárový elektron.



## 2. Experimentální část

### 2.1. Studované polymery

V rámci této diplomové práce bylo studováno 9 různých polymerů, připravených jak metathetickými tak inzerčními polymerizacemi. Jako katalytický systém metathetických polymerizací byl použit  $\text{WOCl}_4/\text{Ph}_4\text{Sn}$  v prostředí benzen/1,4-dioxan (50/50 v/v), pro inzerční polymerizace komplex  $[\text{Rh}(\text{COD})\text{OCH}_3]_2$  v tetrahydrofuranu (THF). Polymerizace (metathetické i inzerční) všech (fluorfenyl)acetylenů provedl Dr. Sedláček postupy uvedenými v [14,41], ostatní polymerizace autor diplomové práce.

Jednotlivé připravené a studované polymery budou dále značeny následujícími kódy (zkratkami):

Poly(2-fluorfenyl)acetylen připravený na  $\text{WOCl}_4/\text{Ph}_4\text{Sn}$  – **P2FPhA/W**

Poly(3-fluorfenyl)acetylen připravený na  $\text{WOCl}_4/\text{Ph}_4\text{Sn}$  – **P3FPhA/W**

Poly(4-fluorfenyl)acetylen připravený na  $\text{WOCl}_4/\text{Ph}_4\text{Sn}$  – **P4FPhA/W**

Skupina všech tří Poly(fluorfenyl)acetylenů připravených na  $\text{WOCl}_4/\text{Ph}_4\text{Sn}$  – **PFPhA/W**

Poly(2-fluorfenyl)acetylen připravený na  $[\text{Rh}(\text{COD})\text{OCH}_3]_2$  – **P2FPhA/Rh**

Poly(3-fluorfenyl)acetylen připravený na  $[\text{Rh}(\text{COD})\text{OCH}_3]_2$  – **P3FPhA/Rh**

Poly(4-fluorfenyl)acetylen připravený na  $[\text{Rh}(\text{COD})\text{OCH}_3]_2$  – **P4FPhA/Rh**

Skupina všech tří Poly(fluorfenyl)acetylenů připravených na  $[\text{Rh}(\text{COD})\text{OCH}_3]_2$  – **PFPhA/Rh**

Poly(4-methylfenyl)acetylen připravený na  $[\text{Rh}(\text{COD})\text{OCH}_3]_2$  – **P4MePhA/Rh**

Poly(4-*n*-pentylfenyl)acetylen připravený na  $[\text{Rh}(\text{COD})\text{OCH}_3]_2$  – **P4PePhA/Rh**

Poly(3-trifluormethylfenyl)acetylen připravený na  $[\text{Rh}(\text{COD})\text{OCH}_3]_2$  – **P3CF<sub>3</sub>PhA/Rh**

Výsledky budou v některých případech porovnávány s dříve publikovanými daty pro polymery označené následujícími kódy:

Polyfenylacetylen připravený na  $\text{WOCl}_4/\text{Ph}_4\text{Sn}$  – **PPhA/W**

Polyfenylacetylen připravený na  $[\text{Rh}(\text{COD})\text{OCH}_3]_2$  – **PPhA/Rh**

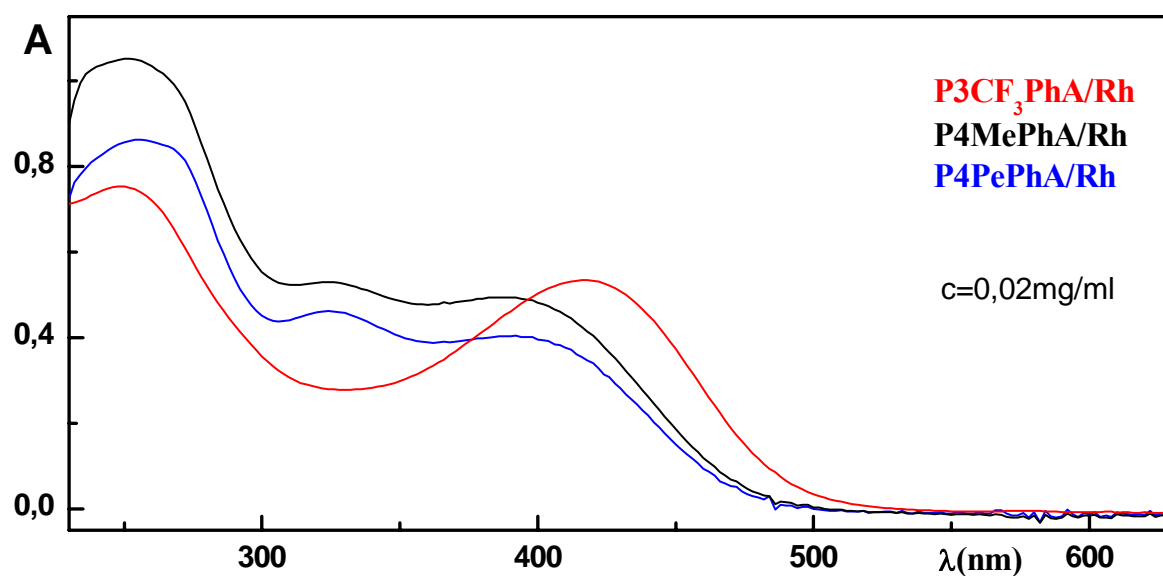
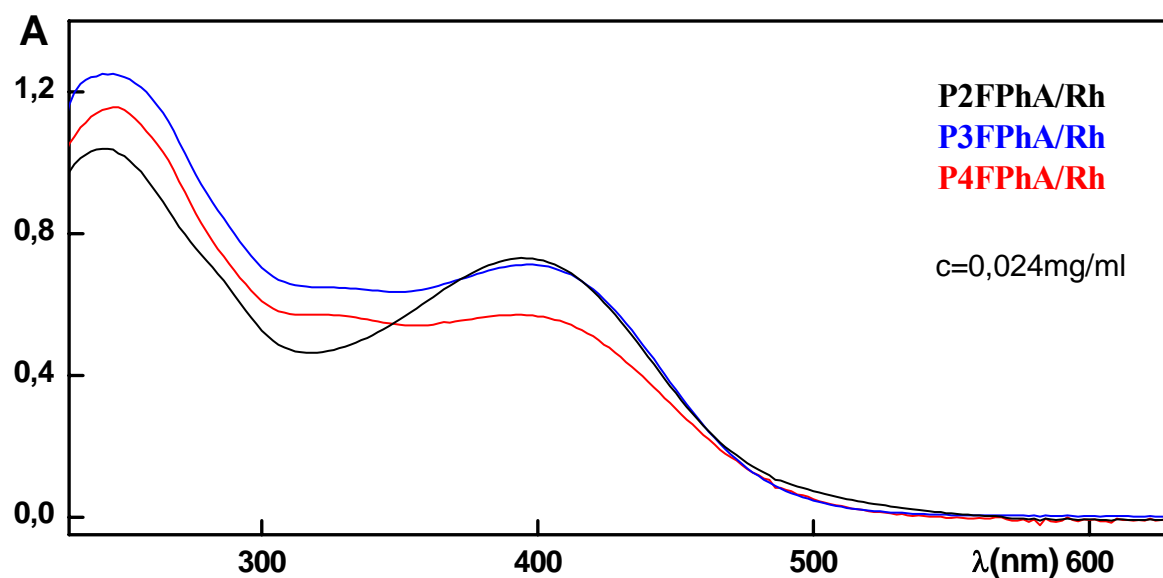
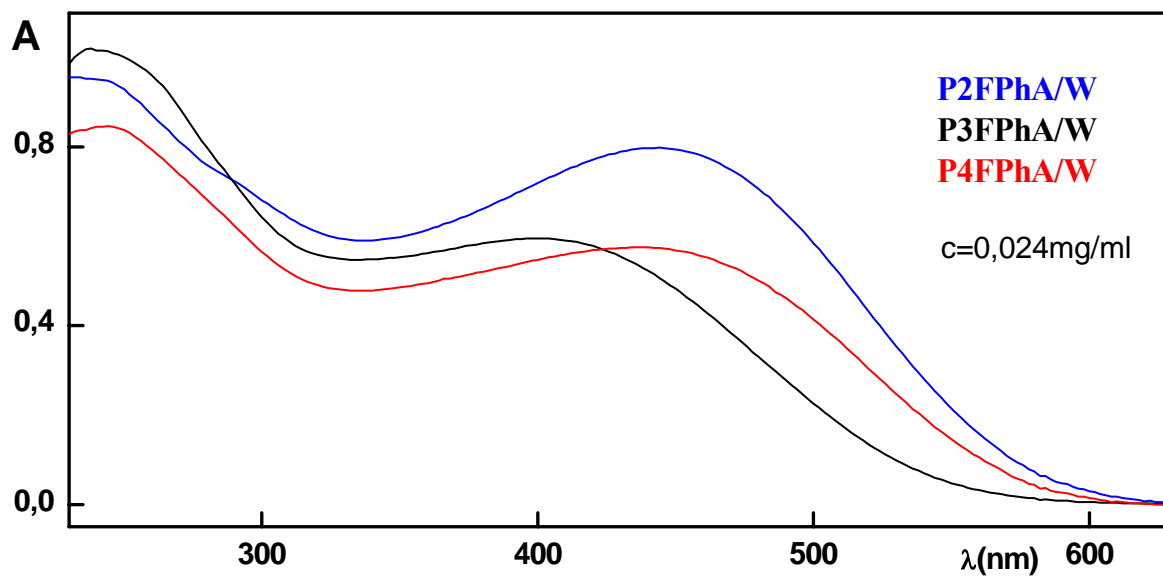
Poly(4-jodfenyl)acetylen připravený na  $\text{WOCl}_4/\text{Ph}_4\text{Sn}$  – **P4IPhA/W**

Polymery syntetizované v rámci této diplomové práce (P4MePhA/Rh, P4PePhA/Rh, P3CF<sub>3</sub>PhA/Rh) byly připraveny polymerizací komerčně dostupných monomerů (Aldrich, použité bez dalšího čištění). Katalyzátor,  $[\text{Rh}(\text{COD})\text{OCH}_3]_2$ , byl připraven Dr. J. Zedníkem, (UK PřF). Tetrahydrofuran (THF) (Aldrich), použitý jako rozpouštědlo, byl před polymerizací čištěn standardní destilací na koloně z  $\text{CaH}_2 + \text{Cu}_2\text{Cl}_2$ . Polymerizace byly prováděny pod argonem za laboratorní teploty a za následujících podmínek: počáteční koncentrace katalyzátoru 3 mmol/l, počáteční molární poměr monomer/katalyzátor 100/1, v případě polymerizace (4-methylfenyl)acetylenů 500/1, reakční doba 1 hod, v případě polymerizace (4-methylfenyl)acetylenů 5 min. Polymerizace byly terminovány přidáním nadbytku methanolu, který sráží vzniklé polymery. Sraženina byla zbavena oligomerů a zbytků monomeru po opakovaném promytí methanolem resp. směsí methanol/THF (5/1 v/v). Prováděné polymerizace poskytly vysoké polymerní výtěžky (> 80%). P3CF<sub>3</sub>PhA/Rh a P4PePhA/Rh připravené v rámci této diplomové práce představují nové, v literatuře dosud nepopsané polymery.

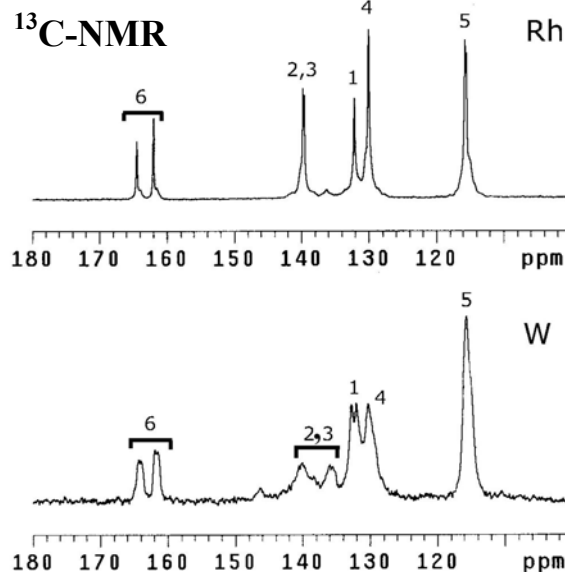
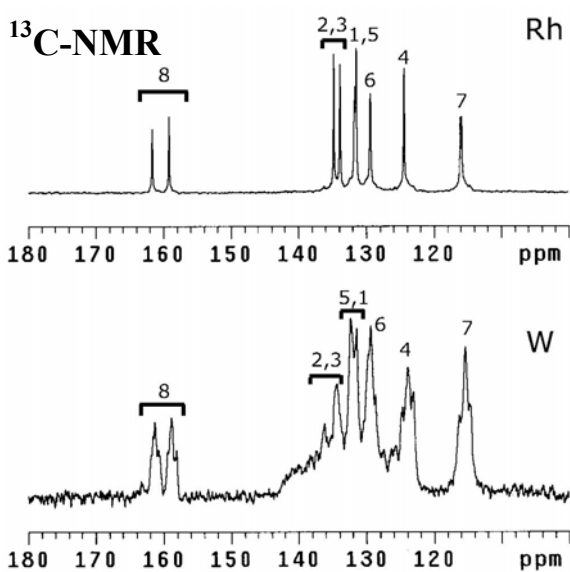
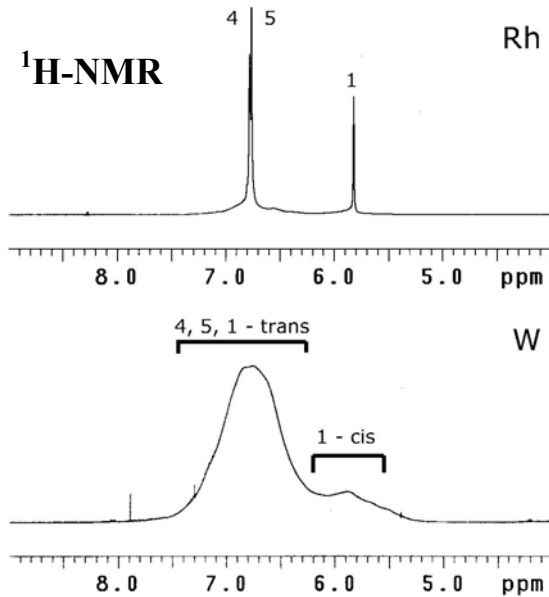
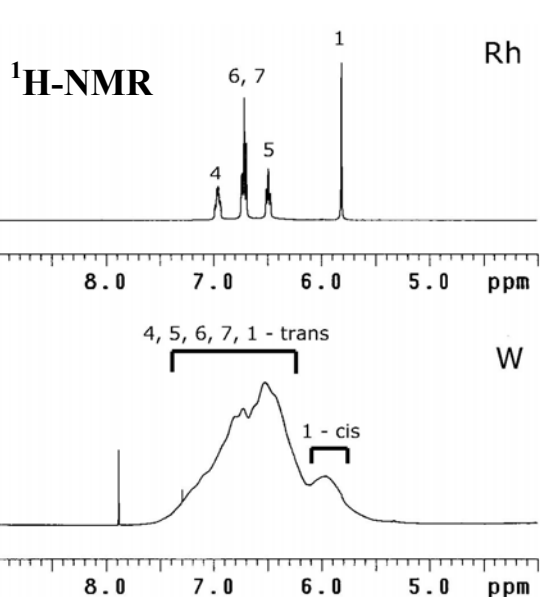
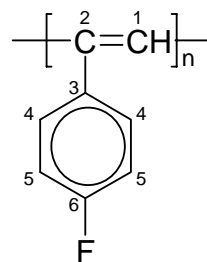
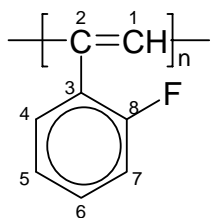
**Tab. 1:** Základní charakteristiky studovaných polymerů:  $M_w$ ,  $M_n$ ,  $I_w$ ,  $I_n$  – molekulárně hmotnostní charakteristiky získané metodou SEC a definované v Rov. 4, 5,  $\lambda_{max}$  a  $\lambda_{edge}$  – poloha absorpčního maxima a hrany absorpce ve viditelné oblasti, cis jednotky – obsah cis monomerních jednotek ve vzorku (podle  $^1H$  NMR), HT – obsah „hlava-pata“ spojení monomerních jednotek (podle Pyro/GC), P – výtěžek polymeru v jednotlivých polymerizacích.

polymer	$M_w$ .10 <sup>-3</sup>	$M_n$ .10 <sup>-3</sup>	$I_w$	$I_n$	$\lambda_{max}$ (nm)	$\lambda_{edge}$ (nm)	cis jednotky (%)	HT(%)	barva	%P
P2PhA/W	390	150	1,67	2,60	~440	610	70-75	83	červená	100
P3PhA/W	120	56	1,67	2,14	~400	580	65-70	71	oranžová	95
P4PhA/W	160	68	1,75	2,35	~440	600	60-70	57	červená	97
P2PhA/Rh	220	86	2,00	2,56	~400	540	94	87	oranžová	96
P3PhA/Rh	200	83	1,77	2,41	~400	530	98	85	oranžová	90
P4PhA/Rh	180	64	1,72	2,81	~400	530	94	90	žlutá	91
P4MePhA/Rh	73	20	2,12	3,65	~400	500	94	-	žlutá	81
P4PePhA/Rh	290	120	1,68	2,42	~390	500	99	-	oranžová	93
P3CF <sub>3</sub> PhA/Rh	270	110	2,04	2,45	~420	540	97	-	oranžová	95

Všechny studované polymery byly kompletně rozpustné v THF, do koncentrace minimálně 2 mg/ml, s výjimkou P4MePhA/Rh, který obsahoval v THF nerozpustnou frakci (cca 20 – 30 %). Pro všechny následující roztokové charakterizace a studie tohoto polymeru byla vždy nerozpustná frakce z roztoku oddělena filtrací. Všechny studované polymery byly charakterizovány pomocí SEC, UV-VIS a NMR, nejdůležitější výsledky těchto analýz jsou shrnuty v Tab. 1. SEC charakterizace prokázala vysokomolekulární charakter s unimodální distribucí molekulových hmotností u všech vzorků s výjimkou P3CF<sub>3</sub>PhA/Rh, kde bylo vedle hlavní polymerní frakce ( $M_w = 270\ 000$ ) detekováno malé množství (< 3 %) frakce s velmi vysokou hodnotou molekulové hmotnosti ( $\sim 2 \cdot 10^6$ , na hranici dělicí schopnosti SEC aparatury). Tvorba malého množství velmi vysokomolekulární polymerní frakce byla pozorována již dříve při použití Rh-katalyzátorů pro polymerizace fenylacetylenů substituovaných především objemnějšími skupinami [53]. Tento jev nebyl doposud uspokojivě vysvětlen. NMR a UV-VIS analýzy jednoznačně potvrdily polyacetylenový charakter všech studovaných polymerů, t.j. polyenový hlavní řetězec s postranními skupinami tvořenými příslušnými substituovanými fenyle. UV-VIS spektra jednotlivých polymerů jsou uvedena na Obr. 1. UV-VIS spektra všech vzorků obsahují absorpční UV pás s maximem okolo 250 nm příslušející substituovaným fenylům a dále široký pás v oblastech cca 300 až 610 nm odpovídající konjugaci v hlavním řetězci. Pás ~250 nm není příliš ovlivněn typem substituentu na fenylech ani typem použitého polymerizačního katalyzátoru. Rozdíly jsou však patrné ve viditelné části spektra: (i) hrana optické absorpce pro celou skupinu vzorků připravených na  $[Rh(COD)OCH_3]_2$  (500 - 530 nm) je výrazně posunuta k nižším vlnovým délkám v porovnání



**Obr. 1:** UV-VIS spektra studovaných polymerů v THF, koncentrace jsou uvedeny u jednotlivých soutisků. Tloušťka kvety byla 1 cm.



Obr. 2: <sup>1</sup>H a <sup>13</sup>C NMR spektra P2FPhA/W, P2FPhA/Rh, P4FPhA/W a P4FPhA/Rh.

s hranou optické absorpce vzorků připravených na  $\text{WOCl}_4/\text{Ph}_4\text{Sn}$  [ $\sim 580$  nm (P3FPhA/W)  $\sim 600$  nm (ostatní vzorky)], (ii) obdobný trend je patrný i pro polohy maxim absorpčních pásů ve viditelné oblasti. Uvážíme-li známý fakt, že se hrana optické absorpce konjugovaných polyenových struktur posouvá k vyšším hodnotám vlnových délek s prodlužující se délkou konjugace [54], **svědčí tyto rozdíly o vyšší míře konjugace hlavního řetězce ve skupině metatheticky připravených vzorků v porovnání se skupinou vzorků připravených inzertní polymerizací.** Detailnější rozbor VIS části spekter ukazuje zajímavou skutečnost: nejmenší rozdíl mezi jednotlivými skupinami vzorků (metathezní/inzertní) je evidentní v případě polymerů 3-substituovaných fenylacetylenů. Na základě výše uvedené interpretace viditelné části spektra vykazuje P3FPhA/W nejnižší míru konjugace v sérii studovaných metathetických polymerů, a naopak P3FPhA/Rh a především P3CF<sub>3</sub>PhA/Rh nejvyšší míru konjugace, tentokrát v rámci série inzertně připravených polymerů. Interpretace tohoto zajímavého experimentálního zjištění je nad rámec této studie. U inzertně připravených vzorků (s výjimkou P2FPhA/Rh a P3CF<sub>3</sub>PhA/Rh) je v širokém pásu 300 –  $\sim 530$  nm kromě maxima ve viditelné oblasti patrné různě výrazné maximum  $\lambda \sim 320$  nm. Obdobný charakter UV-VIS pásu odpovídajícího konjugaci hlavního řetězce byl publikován i pro jiné inzertně připravené polyacetyleny [26], bohužel bez interpretace maxima na pomezí UV a VIS oblasti. Tvar pásu odpovídajícího konjugaci hlavního řetězce je zřejmě výrazně určován zastoupením jednotlivých různě dlouhých konjugovaných sekvencí ve vzorku. Vzájemné vztahy mezi distribucí délek konjugovaných sekvencí a charakterem UV-VIS spektra však nejsou v literatuře studovány. Je možno se pouze domnívat, že pozorovaný výskyt maxima u nižších vlnových délek reflektuje zvýšenou frakci kratších konjugovaných sekvencí ve vzorku.

<sup>1</sup>H a <sup>13</sup>C NMR spektra P2FPhA/W, P2FPhA/Rh, P4FPhA/W a P4FPhA/Rh jsou uvedena na Obr. 2, uvedené přiřazení bylo provedeno na základě konzultací s Dr. V. Blechtou (AV ČR) metodou porovnání se spektry monomerů a s přiřazenými v literatuře publikovanými spektry jiných polyfenylacetylenů. <sup>1</sup>H NMR spektra ostatních vzorků jsou prezentována v Kap. 3. 2. v rámci diskuse stárnutí polymerů v roztoku. NMR spektra všech vzorků připravených na  $[\text{Rh}(\text{COD})\text{OCH}_3]_2$  vykazovala velmi dobré <sup>1</sup>H i <sup>13</sup>C rozlišení s velmi ostrými signály. V <sup>1</sup>H NMR spektrech byl vždy velmi dobře patrný ostrý a dobře separovaný signál v rozmezí 5,79 – 5,89 ppm (podle typu vzorku) odpovídající protonu na hlavním řetězci v monomerních jednotkách s cis konfigurací, u některých vzorků byly též velmi dobře rozlišené jednotlivé aromatické protony. NMR spektra vzorků připravených na  $\text{WOCl}_4/\text{Ph}_4\text{Sn}$  vykazují podstatně nižší rozlišení, tento fakt je zřejmý z Obr. 2 především při porovnání <sup>1</sup>H NMR spekter. Nicméně, i u těchto vzorků je patrný částečně rozlišený signál protonů na hlavním řetězci v jednotkách s cis konfigurací. Z <sup>1</sup>H NMR spekter byl pro všechny polymery určen obsah cis monomerních jednotek (Tab. 1) podle [9,39] s použitím rovnice (Rov. 3):

$$\% \text{cis} = 100 \cdot (n+1) A_{\text{cis}} / A_{\text{Tot}} \quad (3)$$

kde n je počet aromatických protonů,  $A_{\text{cis}}$  plocha signálu odpovídajícího protonům v cis jednotkách hlavního řetězce,  $A_{\text{Tot}}$  celková plocha olefinických a aromatických signálů.

Skupiny vzorků PPhA/W a PPhA/Rh byly dále charakterizovány metodou pyrolyzní plynové chromatografie (Pyro/GC) s cílem určit podíl HT/HH-TT propojení monomerních jednotek v hlavním řetězci. Tato metoda je založena na rychlé pyrolýze tuhého vzorku a následné GC analýze produktů. Hlavním produktem pyrolýzy polyfenylacetylenů s nepříliš komplikovanými a pevně vázanými substituenty jsou příslušné cyklotrimery typu 1,3,5- a 1,2,4- trifenylbenzenů. Podíl HT propojení monomerních jednotek se dá určit ze zastoupení

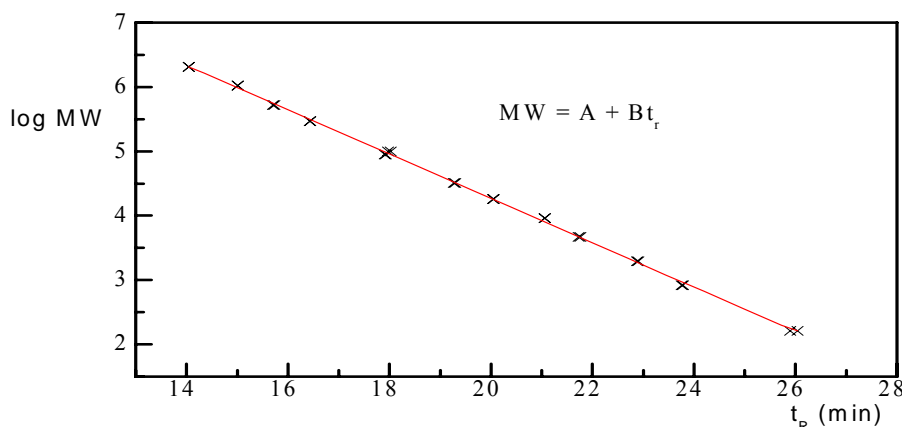
1,3,5- a 1,2,4- trifenylbenzenů ve zpyrolyzovaném vzorku [42]. Výsledky Pyro/GC analýzy jsou uvedeny v Tab. 1.

Výsledky charakterizace ukazují: **(i) vysokou mikrostrukturní uniformitu s velmi vysokým podílem cis monomerních jednotek (94 - 99 %) u všech inertně připravených vzorků bez ohledu na typ substituentu na aromatickém jádře, u analyzovaných PFPhA/Rh též vysokou hodnotu HT/HH-TT podílu, (ii) nižší mikrostrukturní uniformitu u vzorků připravených metatheticky s nižším obsahem cis monomerních jednotek a s nižším HT/HH-TT podílem.** Evidentní nárůst podílu HT/HH-TT ve skupině PFPhA/W v řadě P4FPhA/W < P3FPhA/W < P2FPhA/W (Tab. 1) svědčí zřejmě o tom, že při metathetické polymerizaci narůstající sterický vliv F-substituentu na monomeru omezuje pravděpodobnost vzniku HH-TT spojení monomerních jednotek v řetězci.

## 2.2. Metody

### Size Exclusion Chromatography - SEC

Jelikož je degradace studovaných polymerů provázena výrazným poklesem molekulových hmotností a změnou jejich distribuce, ukazuje se Size Exclusion Chromatography (SEC, starší a do češtiny překládaný název – gelová permeační chromatografie, GPC) jako metoda velmi vhodná pro sledování těchto procesů. Principy stanovení molekulárně hmotnostních charakteristik polymerů pomocí této chromatografické metody jsou známé z řady makromolekulárních učebnic a monografií [55]. V rámci této diplomové práce byla použita standardní SEC aparatura (TSP, Thermo Separation Products, Florida, USA) se dvěma sériově umístěnými kolonami se styragelovou náplní Mixbed B, Mixbed C (Polymer Laboratories, Bristol, UK). Aparatura byla opatřena koncentračním UV detektorem (TSP, Florida, USA) nastaveným na 254 nm, což je vlnová délka intenzivní absorpce substituentů hlavního řetězce (všechny studované polymery obsahují fenylové skupiny). Elučním činidlem byl THF (Aldrich, pro kapalinovou chromatografii), používaný bez úprav. Pro všechny analýzy byla používána průtoková rychlost 0,7 ml/min, na kolony bylo dávkováno 10  $\mu$ l vzorku o koncentraci 1 mg/ml. Technika SEC použitá ve výše uvedeném standardním uspořádání (t.j. pouze s koncentračním detektorem) není metodou absolutní a vyžaduje kalibraci systému kolon. V rámci této práce byla použita standardní kalibrace pomocí série polystyrenových (PS) standardů s velmi úzkou distribucí molekulových hmotností (kalibrační sada Polymer Laboratories, Bristol, UK). Výsledkem této kalibrace je závislost  $\log MW$  na  $t_R$ , kde  $MW$  značí molekulovou hmotnost standardu a  $t_R$  retenční čas odpovídající maximu píku standardu (Obr. 3). Lineární oblast závislosti  $\log MW$  vs  $t_R$  ukazuje dělicí rozsah použitého systému kolon.



**Obr. 3:** Kalibrace SEC aparatury polystyrenovými standardy.

## Zpracování chromatogramů

Primární data SEC analýzy jsou počítačově shromažďována a následně zpracována. Každému retenčnímu času,  $t_R$ , je na základě kalibrace přiřazena odpovídající hodnota molekulové hmotnosti ( $M_i$ ). Odezva detektoru ( $y_i$ ) pro tento retenční čas je úměrná hmotnostnímu zastoupení frakce s hodnotou  $M_i$  ve zkoumaném polymerním vzorku. Hodnoty středů molekulových hmotností ( $M_n$  – číselný střed,  $M_w$  – hmotnostní střed,  $M_z$  – z-tový střed molekulové hmotnosti) jsou pak určeny podle rovnic (4).

$$M_n = \frac{\sum_{i=1}^{\infty} y_i}{\sum_{i=1}^{\infty} y_i / M_i} \quad M_w = \frac{\sum_{i=1}^{\infty} y_i M_i}{\sum_{i=1}^{\infty} y_i} \quad M_z = \frac{\sum_{i=1}^{\infty} y_i M_i^2}{\sum_{j=1}^{\infty} y_j M_j} \quad (4)$$

Z takto získaných středů molekulových hmotností jsou určeny indexy polydisperzity vzorku,  $I_n$  a  $I_w$ , a pro potřeby zpracování dat v této diplomové práci dále převrácené hodnoty polymerizačních stupňů (viz. Kap. 1.5),  $M_m$  je molekulová hmotnost monomerní jednotky (Rov. 5). K automatickému výpočtu středů molekulových hmotností a indexů polydisperzity byl použit program sestavený Mgr. F. Uhlíkem.

$$I_w = \frac{M_z}{M_w} \quad I_n = \frac{M_w}{M_n} \quad 1/P_n = M_m/M_n \quad 1/P_w = M_m/M_w \quad (5)$$

V některých případech je dále užitečné určení hodnoty molekulové hmotnosti odpovídající koncentračnímu maximu píku SEC chromatogramu –  $M_p$ . Veškeré výše uvedené molekulárně hmotnostní charakteristiky získané s použitím PS kalibrace nejsou pro jiné než pro PS vzorky hodnotami absolutními a jejich správné označení by mělo být: např. pro hodnotu  $M_w$  – zdánlivý hmotnostní střed molekulové hmotnosti vztahovaný na polystyrenový standard. V literatuře se však (po uvedení typu SEC kalibrace) běžně používá zkrácené označení: opět např. pro  $M_w$  – hmotnostní střed molekulové hmotnosti. Tento způsob je zvolen i v této diplomové práci. Přepočtení zdánlivých molekulárně hmotnostních charakteristik na hodnoty absolutní je principiálně možné (s využitím konceptu tzv. univerzální SEC kalibrace [56]), vyžaduje však znalost parametrů závislosti hydrodynamického objemu na molekulové hmotnosti pro daný polymer. Tyto parametry jsou však známy jen pro úzkou skupinu polymerů, pro většinu méně běžných polymerů, včetně speciálních polymerů studovaných v rámci této práce, nejsou dostupné. V nedávné době bylo provedeno několik studií potvrzujících spolehlivost závěrů získaných pro průběh a charakter degradace monosubstituovaných polyacetylenů na základě zdánlivých charakteristik rezultujících z PS kalibrace. Jedná se především o teoretický matematický model degradace monitorované pomocí SEC s různým způsobem vyhodnocení (absolutní, relativní) [49,57] a o experimentální studie počáteční fáze degradace PPhA a některých jeho derivátů pomocí SEC techniky kombinované s absolutními detektory rozptylu světla (SEC/LS) [48,58]. Je třeba zdůraznit, že speciální SEC/LS techniky sice poskytují absolutní hodnoty molekulárně



hmotnostních charakteristik, jejich experimentální náročnost však zatím jen velmi těžko umožňuje dostatečně důkladné monitorování dlouhodobého průběhu degradace.

### ***Příprava a uchování vzorků pro SEC-analýzy***

Malá množství polymeru (cca 2 mg) byla odebírána z argonem naplněných ampulí, ve kterých jsou vzorky uchovávány. Každý vzorek byl na vzduchu převeden do roztoku o koncentraci cca 1mg/ml – rozpouštění trvalo zhruba 10-15 minut, poté byla ihned provedena první SEC analýza. Roztoky během celé doby degradace stály ve vialkách na rozptýleném denním světle. Pro každou analýzu bylo v daném čase z vialky odebráno 10  $\mu$ l (objem nástřiku do kolony). Vialky byly uzavřeny standardním šroubovacím uzávěrem, aby se zabránilo odpařování THF. Po celou dobu degradace byl rozpuštěný polymer v kontaktu s kyslíkem rozpuštěným v THF, jeho koncentrace odpovídá rovnovážné koncentraci kyslíku v THF za laboratorní teploty a atmosférického tlaku vzduchu. Degradací spotřebovaný kyslík byl do roztoku doplňován rozpouštěním ze vzduchu nad roztokem. Obsah kyslíku v plynné fázi nad roztokem je možno považovat za konstantní díky difuzi vzduchu do vialky přes uzávěr a v důsledku otevírání uzávěru vialky před každým odběrem pro SEC analýzu. Předcházející studie potvrzují dobře reprodukovatelné výsledky oxidativní degradace při tomto způsobu uchování roztoků polyacetylenů [47,48,49]. Ukazuje se totiž, že spotřeba kyslíku v průběhu degradace je velmi malá a při studované koncentraci polymeru (1mg/ml) nezpůsobuje výkyvy v rovnovážném obsahu kyslíku v roztoku. Vzorky pro studium degradace v pevné fázi byly umístěny v Petriho miskách a permanentně vystaveny působení vzdušného kyslíku. Před každou SEC-analýzou bylo odebráno cca 0,5 mg polymeru a co nejrychleji převedeno do roztoku o koncentraci 1mg/ml. Z tohoto roztoku se odebraných 10 $\mu$ l okamžitě injektovalo na kolony.

### **UV-VIS spektrometrie**

UV-VIS analýzy byly prováděny na spektrofotometru Hewlett Packard HP 8452 A v křemenných kyvetách tloušťky 1 cm. Vzorky byly rozpouštěny v THF čerstvě destilovaném z  $\text{CaH}_2$  a  $\text{Cu}_2\text{Cl}_2$ , koncentrace polymeru byla 0,024 až 0,04 mg/ml.

### **NMR spektroskopie**

NMR analýzy byly provedeny na přístroji Varian Unity INOVA 400.  $^{13}\text{C}$  spektra byla měřena na frekvenci 100.57 MHz,  $^1\text{H}$  spektra na 400 MHz. Vzorky byly měřeny jako roztoky v izotopově značeném tetrahydrofuranu ( $\text{THF-}d_8$ ) a spektra jsou vztahována k TMS, který byl použit jako standard. NMR analýzy provedla Mgr. I. Tišlerová (Katedra organické chemie PŘF UK).

### **Pyrolyzní plynová chromatografie (Pyro GC)**

Analýzy byly prováděny na plynovém chromatografu Labio GC 95 v teplotním režimu 155  $^{\circ}\text{C}$  až 275  $^{\circ}\text{C}$  (4 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ ) a s použitím plameno – ionizačního detektoru (délka kapilární kolony 10 m, stacionární fáze – polydimethylsiloxan). Pyrolýza se uskutečňovala na pyrolyzáru Pyr 01 s odporovým vyhříváním na teplotu cca 550  $^{\circ}\text{C}$  a dobou vlastní pyrolýzy v řádu desetin sekundy. Tato měření provedl Mgr. Z. Doležal (Katedra analytické chemie PŘF UK).

### 3. Výsledky a diskuse

#### 3.1. SEC a UV-VIS studie oxidativní degradace poly(flouorfenyl)acetylenů připravených metathetickou polymerizací na $\text{WOCl}_4/\text{Ph}_4\text{Sn}$

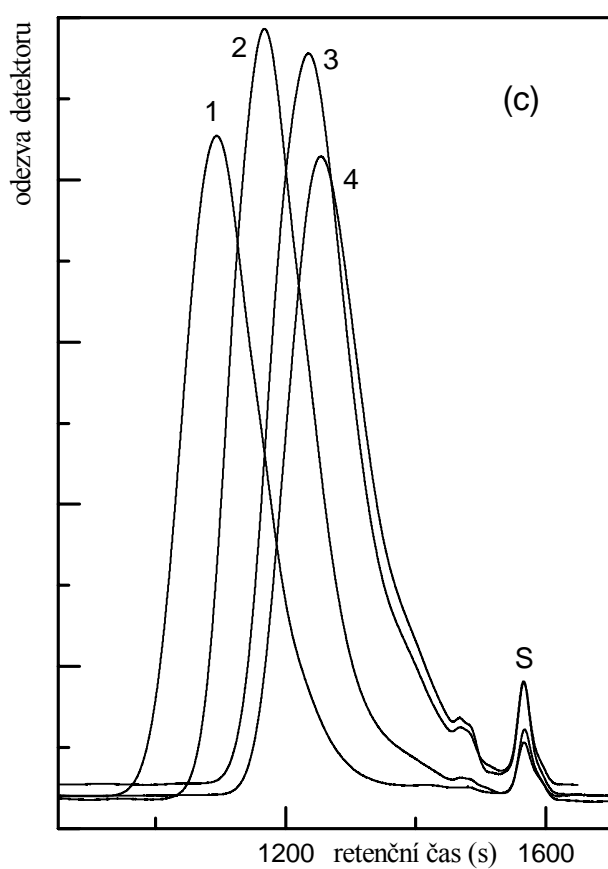
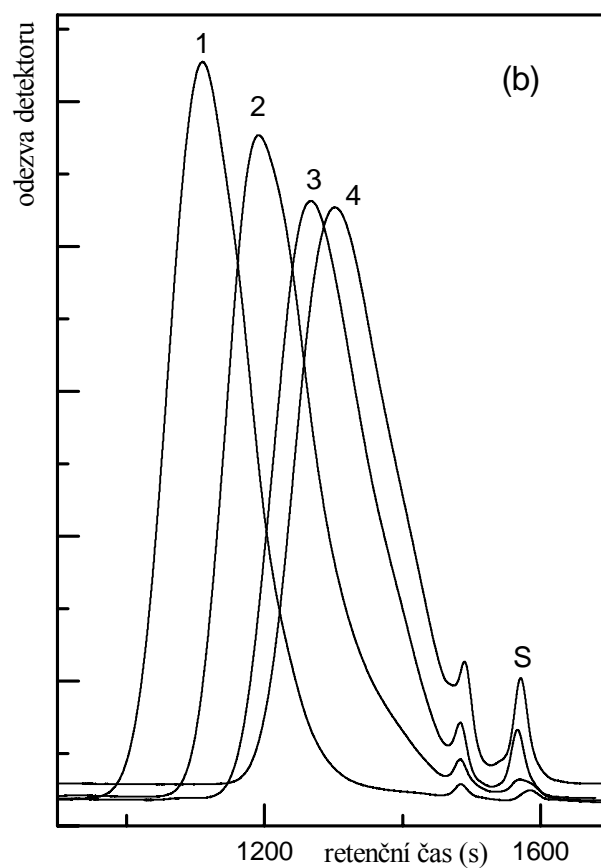
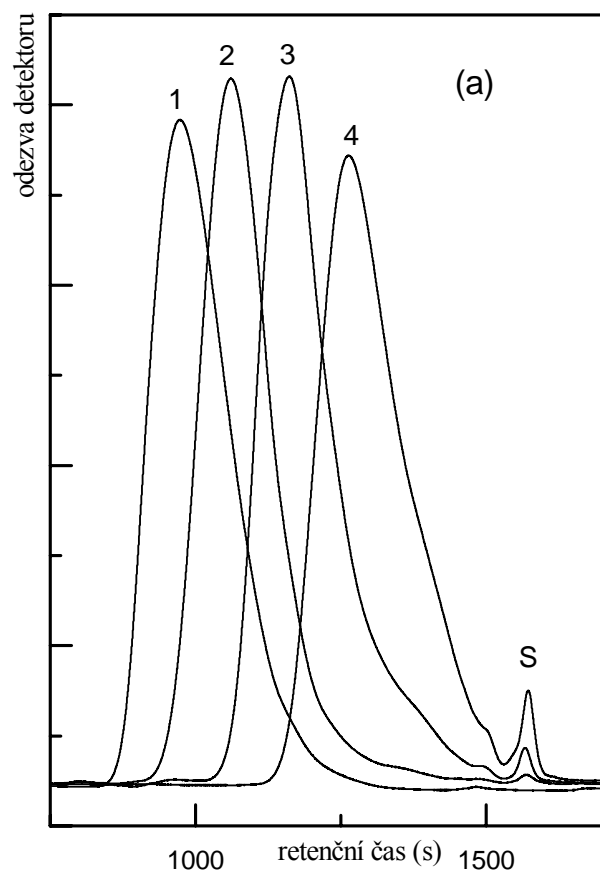
Molekulárně hmotnostní charakteristiky polymerů v okamžiku zahájení studie jsou uvedeny v Tab. 2. Rozdíl mezi těmito hodnotami a hodnotami pro čerstvě připravené vzorky (Kap. 2, Tab. 1) je způsoben částečnou oxidativní degradací v době mezi přípravou vzorku a zahájením této studie, která se pro jednotlivé polymery lišila (P3FPhA/W a P4FPhA/W cca 18 měsíců, P2FPhA/W 2 měsíce). Během této doby byly polymery uchovávány pod argonovou atmosférou v ampulích umožňujících snadný odběr vzorků (např. pro fyzikální charakterizace v rámci jiných studií), kde nebylo evidentně možné absolutně eliminovat přítomnost stop vzdušného kyslíku.

Tab. 2: Molekulárně hmotnostní charakteristiky P2FPhA/W, P3FPhA/W a P4FPhA/W v okamžiku zahájení degrační studie

Polymer	$10^{-3} \cdot M_n$	$10^{-3} \cdot M_w$	$I_n$	$I_w$
P2FPhA/W	142	357	2,51	1,62
P3FPhA/W	30	63	2,12	1,60
P4FPhA/W	36	80	2,20	1,62

##### 3.1.1. SEC studie oxidativní degradace P2FPhA/W, P3FPhA/W a P4FPhA/W v tetrahydrofuranovém roztoku na vzduchu

SEC studie byla prováděna za podmínek uvedených v Kap. 2. Degradace byla sledována dlouhodobě (řádově několik týdnů, několik desítek SEC analýz). Během této doby (i) nebylo u žádného vzorku pozorováno srážení polymeru, které by signalizovalo síťování či agregaci a (ii) podařilo se udržet téměř konstantní koncentraci polymeru v roztoku (důležité pro vyloučení koncentračních vlivů jak na rychlost degradace, tak na průběh a výsledky SEC analýz). Ukázka získaných primárních dat je zachycena na Obr. 4, kde jsou prezentovány soutisky reprezentativních SEC chromatogramů z průběhu degrační studie. Obr. 4 jednoznačně prokazuje degradaci všech tří vzorků (posun polohy chromatogramů k vyšším retenčním časům). Dále je patrné zachování unimodálního charakteru distribuce molekulových hmotností polymerů pouze s jejím mírným rozšířením a tvorba malého množství nízkomolekulární (oligomerní) frakce v průběhu degradace. Tato frakce je nejlépe patrná u P3FPhA/W, kde tyto oligomery tvoří samostatný pík. Pouze v případě P3FPhA/W lze u tohoto píku určit maximum, v ostatních případech je toto maximum evidentně hůře rozlišitelné od hlavní polymerní frakce. Pro P3FPhA/W poskytuje SEC kalibrace pro toto maximum hodnotu  $M_p = 400 - 430$  v závislosti na době degradace, a tedy i míry rozlišení od hlavního polymerního píku (jak je patrné z Obr. 4, toto rozlišení s časem klesá). Pro vzorky P2FPhA/W a P4FPhA/W je možno analogickou hodnotu  $M_p$  pouze odhadnout:  $M_p \sim 400 - 500$ .



**Obr. 4:** Reprezentativní SEC-chromatogramy získané při degradaci v THF roztoku pro: (a) **P2FPhA/W**, doba degradace: 1-0 hod, 2-28 hod, 3-167 hod, 4-816 hod; (b) **P3FPhA/W**, doba degradace: 1-0 hod, 2-51 hod, 3-340 hod, 4-650 hod; (c) **P4FPhA/W**, doba degradace: 1-0 hod, 2-28 hod, 3-195 hod, 4-340 hod. Systémové píky jsou v soutiscích značeny S.

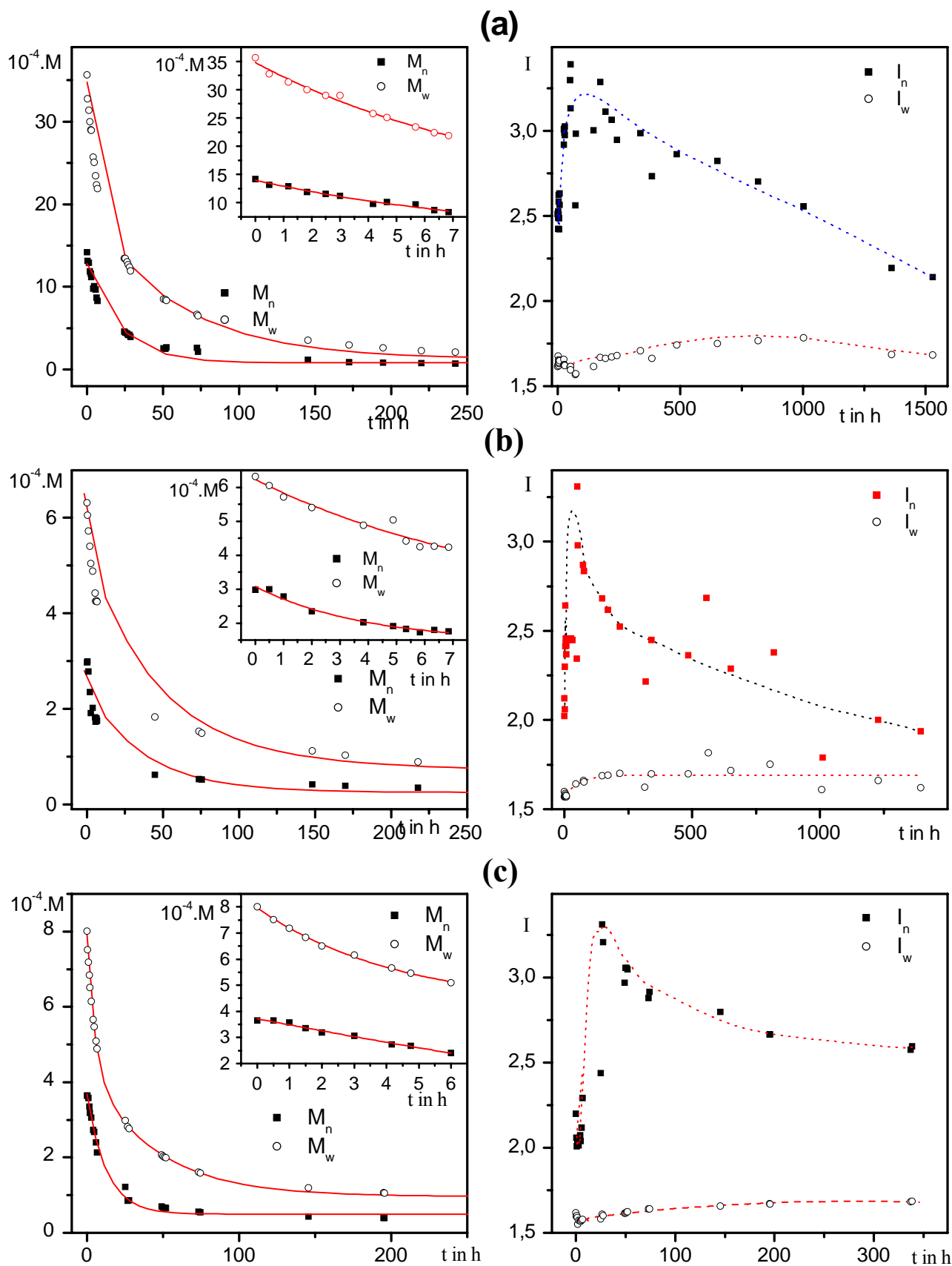
**Tab. 3:** Molekulárně hmotnostní charakteristiky **P2FPhA/W** získané v průběhu degradace v THF roztoku.

<b>Doba degradace v hod</b>	$10^{-3} \cdot M_n$	$10^{-3} \cdot M_w$	$10^{-3} \cdot M_z$	$1/P_n$	$1/P_w$	$I_n$	$I_w$
<b>0,0</b>	142	357	576	0,00084	0,00033	2,51	1,62
<b>0,5</b>	132	328	532	0,00091	0,00036	2,49	1,63
<b>1,2</b>	130	314	510	0,00092	0,00038	2,42	1,63
<b>1,8</b>	119	300	502	0,00101	0,00040	2,52	1,68
<b>2,5</b>	116	290	480	0,00104	0,00041	2,51	1,66
<b>3,0</b>	112	290	469	0,00107	0,00041	2,58	1,62
<b>4,2</b>	98,1	257	424	0,00122	0,00046	2,62	1,65
<b>4,7</b>	101	250	409	0,00119	0,00047	2,48	1,63
<b>5,7</b>	96,8	234	383	0,00124	0,00051	2,42	1,64
<b>6,3</b>	87,2	224	369	0,00138	0,00053	2,56	1,65
<b>6,8</b>	83,1	219	361	0,00144	0,00054	2,63	1,65
<b>24,7</b>	46,1	134	219	0,00261	0,00089	2,92	1,63
<b>25,2</b>	44,7	134	223	0,00269	0,00089	3,01	1,66
<b>26,3</b>	43,7	131	212	0,00275	0,00092	2,99	1,63
<b>27,0</b>	42,2	127	206	0,00285	0,00094	3,01	1,62
<b>28,0</b>	41,6	124	201	0,00288	0,00097	2,97	1,62
<b>28,7</b>	39,5	120	194	0,00304	0,00100	3,02	1,62
<b>50,5</b>	25,8	85,1	137	0,00465	0,00141	3,30	1,61
<b>51,5</b>	25,0	84,8	137	0,00479	0,00142	3,39	1,62
<b>52,2</b>	26,7	83,7	133	0,00449	0,00143	3,13	1,60
<b>73,0</b>	21,8	65,0	102	0,00551	0,00185	2,98	1,57
<b>145,3</b>	11,9	35,7	57,7	0,01010	0,00336	3,00	1,62
<b>172,3</b>	9,10	29,9	49,9	0,01320	0,00401	3,29	1,67
<b>194,6</b>	8,53	26,5	44,1	0,01410	0,00452	3,11	1,66
<b>219,8</b>	7,51	23,0	38,5	0,01600	0,00521	3,06	1,67
<b>242,2</b>	7,06	20,8	34,9	0,01700	0,00577	2,95	1,68
<b>336,9</b>	5,43	16,2	27,6	0,02200	0,00741	2,98	1,71
<b>384,7</b>	5,12	14,0	23,2	0,02340	0,00858	2,73	1,66
<b>485,7</b>	4,19	12,0	20,9	0,02860	0,01000	2,86	1,74
<b>651,6</b>	3,49	9,86	17,2	0,03430	0,01220	2,82	1,75
<b>817,6</b>	2,77	7,47	13,2	0,04340	0,01610	2,70	1,77
<b>1001,6</b>	2,42	6,19	11,1	0,04950	0,01940	2,55	1,78
<b>1167,0</b>	2,53	5,11	8,15	0,04740	0,02350	2,02	1,59
<b>1529,0</b>	1,97	4,21	7,08	0,06100	0,02850	2,14	1,68

Úvahy o charakteru oligomerů generovaných v průběhu zatížení polyacetylenů vedou vždy v první řadě k cyklotrimerním strukturám. Cyklotrimery (trisubstitované benzeny) odvozené od příslušných monosubstituovaných acetylenů představují poměrně stabilní struktury, jejichž tvorba byla jednoznačně prokázána při teplotním zatížení (zahřívání až pyrolýze) monosubstituovaných polyacetylenů [42,50]. V rámci této studie byly k dispozici dva cyklotrimerní standardy: (i) směs 1,3,5- a 1,2,4- tris(2-fluorfenyl)benzenu (CT2FPhA) a (ii) směs 1,3,5- a 1,2,4- tris(4-fluorfenyl)benzenu (CT4FPhA), které byly připraveny cyklotrimerizací příslušných monomerů s použitím  $\text{NbCl}_5$  (izomerní složení obou standardů podle GC: 1,3,5-/1,2,4- = 20/80). SEC analýza poskytla hodnoty  $M_p = 372$  pro CT2FPhA a  $M_p = 430$  pro CT4FPhA (tyto hodnoty jsou zdánlivými, na základě PS kalibrace určenými molekulovými hmotnostmi, což vysvětluje jejich rozdíl od skutečné hodnoty  $MW = 360$ ). Porovnání s daty z degrační studie evidentně ukazuje molekulárně hmotnostní podobnost dostupných cyklotrimerních standardů a oligomerů generovaných v průběhu degradace, u kterých lze považovat z chromatogramů odhadnutou hodnotu  $M_p$  za mírně nadhodnocenou vzhledem k nedokonalé SEC separaci oligomery/hlavní polymerní frakce. Tvorba cyklotrimerů v průběhu oxidativní degradace je vysvětlitelná jako back biting reakce termodynamicky motivovaná tvorbou stabilních cyklotrimerních struktur a kineticky umožněná velmi pravděpodobnou existencí energeticky obohacených (excitovaných) konců řetězců, generovaných v rámci štěpení makromolekul [49]. Nicméně, pouze na základě prokázané molekulárně hmotnostní podobnosti stanovené pomocí SEC, nemůžeme v rámci této studie jednoznačně potvrdit cyklotrimerní charakter tvořících se oligomerů.

Tab. 3 obsahuje molekulárně hmotnostní charakteristiky P2FPhA/W (definované v Kap. 2) získané zpracováním všech chromatogramů v závislosti na době degradace. Její grafická podoba je znázorněna na Obr. 5a. Pro všechny ostatní polymery v rámci této i následujících kapitol jsou výsledky uváděny pouze v grafické formě. Hodnoty získané metodou SEC jsou zatíženy určitou experimentální chybou, danou jednak vlastním charakterem metody a jednak možnou subjektivní nepřesností při vyhodnocování chromatogramů, kdy do jisté míry záleží na přesnosti zvolení mezí integrace. Tato volba mezí bývá někdy komplikována nejednoznačností linie nulové odezvy detektoru. Rezultující nepřesnosti při započítávání oblasti odpovídající nízkým molekulovým hmotnostem ovlivní především hodnoty  $M_n$  a tím i  $I_n$ . Naopak, přesnost volby mezí v oblasti nižších retenčních časů (vyšší molekulové hmotnosti) má vliv především na  $M_z$  a tím i na hodnoty  $I_w$ . SEC laboratoře udávají běžnou chybu stanovení  $M_n$ ,  $M_w$ ,  $M_z$  pro nekomplikované vzorky asi 10%, přičemž nejpřesněji bývá stanovena hodnota  $M_w$  (nejméně ovlivněna volbou mezí integrace chromatogramu) Z výše uvedeného vyplývá: (i) spolehlivé posouzení časových závislostí molekulárně hmotnostních charakteristik vyžaduje provedení dostatečného počtu analýz v průběhu celé degradace (přístup aplikovaný i v této práci), (ii) přirozenost určitého rozptylu především u hodnot  $I_n$  a  $I_w$ , a s tím související možný výskyt ojedinělých, nesystematicky odchylených hodnot opět především v  $I_n$  vs.  $t$  a  $I_w$  vs.  $t$  závislostech.

Z Obr. 5, znázorňujícím poklesy hodnot  $M_w$  a  $M_n$  v průběhu degradace a vývoj indexů polydisperzity, je možno vyvodit následující závěry. Všechny vzorky vykazují relativně prudký pokles  $M_w$  a  $M_n$  v počátku degradace. Zpomalení tohoto poklesu v pokročilejších časech zřejmě odráží vyšší stabilitu kratších řetězců, což je v souladu s představami o mechanismu oxidativní degradace. Na pravděpodobnost štěpení některé z vazeb má vliv jednak míra konjugace dvojných vazeb v hlavním řetězci a jednak zřejmě i tuhost polymerního řetězce. V dostatečně krátkém řetězci klesá pravděpodobnost výskytu delších konjugovaných sekvencí stabilizujících nepárové elektrony a současně narůstá tuhost řetězce, která zřejmě může potlačovat generaci těchto nepárových elektronů (tužší řetězec – nižší namáhání  $\pi$ -vazeb v důsledku difuzních pohybů jednotlivých sekvencí řetězce).



Obr. 5: Závislosti středů molekulových hmotností a indexů polydisperzity na čase degradace v tetrahydrofuranovém roztoku pro **P2FPhA/W** (a), **P3FPhA/W** (b) a **P4FPhA/W** (c).

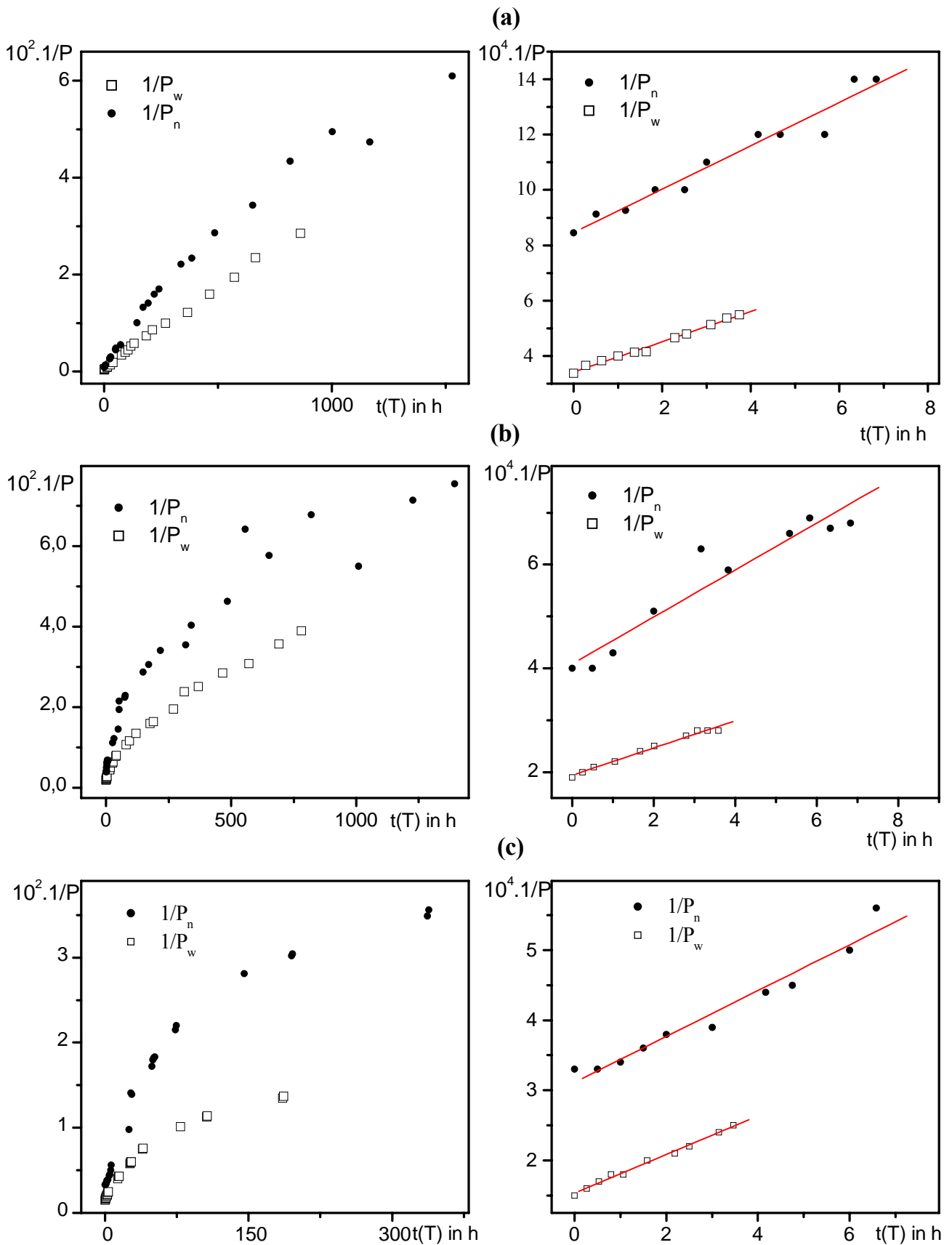
Skutečnost, že se degradace řetězců s hodnotou polymerizačního stupně 15-30 limitně zpomalí až zastaví, logicky koresponduje s existencí stabilních nižších polyenových struktur známých především z přírodních materiálů. Např. molekuly karotenoidů vlastně představují nepravidelně substituovaný polyacetylenový řetězec s 10 - 11 formálně konjugovanými dvojnými vazbami. V časovém vývoji indexu  $I_n$  se též projeví vyšší stabilita kratších řetězců. Nárůst tohoto indexu je dán dílem mírným rozšířením distribuce hlavní frakce a zřejmě především příspěvkem tvořící se oligomerní frakce, snižující výrazně hodnotu  $M_n$ . Snižování  $I_n$  v pokročilých degradačních časech lze vysvětlit právě vyšší stabilitou vzniklých kratších řetězců. Delší řetězce degradují rychleji a  $M_w$  tedy klesá rychleji než  $M_n$ .

### ***Vyhodnocení na základě modelu náhodné degradace***

Molekulárně hmotnostní charakteristiky polymerů byly vyhodnocovány podle teorie náhodné degradace (Rov. 2a, 2b). Tento postup byl použit pro všechny vzorky v této i následující kapitole. Na Obr. 6 jsou výnosy reciprokových polymerizačních stupňů v závislosti na době degradace. Výnos  $1/P_n$  je čínen proti degradačnímu času  $t$  (hod), hodnoty  $1/P_w$  jsou v grafech vyneseny proti tzv. integrálnímu času  $T(\text{hod}) = 1/3 \int I_w dt$  (od 0 do  $t$ ) v soulase s rovnicí (Rov. 2b). Celkové závislosti  $1/P_w$  a  $1/P_n$  na  $T(t)$  vykazují jasnou s časem narůstající nelinearitu. Tento fakt je ve shodě se zpomalením poklesu hodnot  $M_w$  a  $M_n$  vlivem větší stability kratších řetězců. Zřetelná odchylka od linearity se projevuje nejpozději u P2FPhA/W, který z kvalitativního pohledu degraduje nejpomaleji a má též největší počáteční molekulovou hmotnost, tedy, dostatečně krátké řetězce vznikají za delší čas než u ostatních vzorků. Z důvodu limitního směřování procesu degradace ke kratším stabilním polyenovým strukturám je pochopitelná narůstající odchylka od linearity pro závislosti  $1/P_w$  a  $1/P_n$  na  $T(t)$ . Z toho lze vyvodit závěr, že vyhodnocovat a porovnávat data podle modelu náhodné degradace má smysl jen pro počáteční fáze, kdy je možné zanedbat vliv obsahu kratších řetězců na rychlost a průběh degradace. Výnosy  $1/P_w$  a  $1/P_n$  vs.  $T(t)$  pro počáteční fázi degradace (prvních 4-6 hodin) byly reprezentovány přímkami (Obr. 6). Směrnice těchto přímk, na základě kinetického modelu náhodné degradace, představují degradační konstanty (Rov. 2a, 2b):  $v_n$  určeno ze závislosti  $1/P_n$  vs.  $t$ ,  $v_w$  ze závislosti  $1/P_w$  vs.  $T$ . V Tab. 4 jsou uvedeny tyto konstanty pro vzorky z této studie a pro srovnání uvádím i hodnoty získané z dříve provedených studií některých derivátů polyfenylacetylenů připravených na wolframovém katalyzátoru ( $v_{\text{prům}}$  je průměr hodnot  $v_n$  a  $v_w$ ).

**Tab. 4:** Degradační konstanty určené na základě modelu náhodné degradace pro oxidativní degradaci P2FPhA/W v THF roztoku a jejich porovnání s hodnotami pro PPhA/W P4IPhA/W.

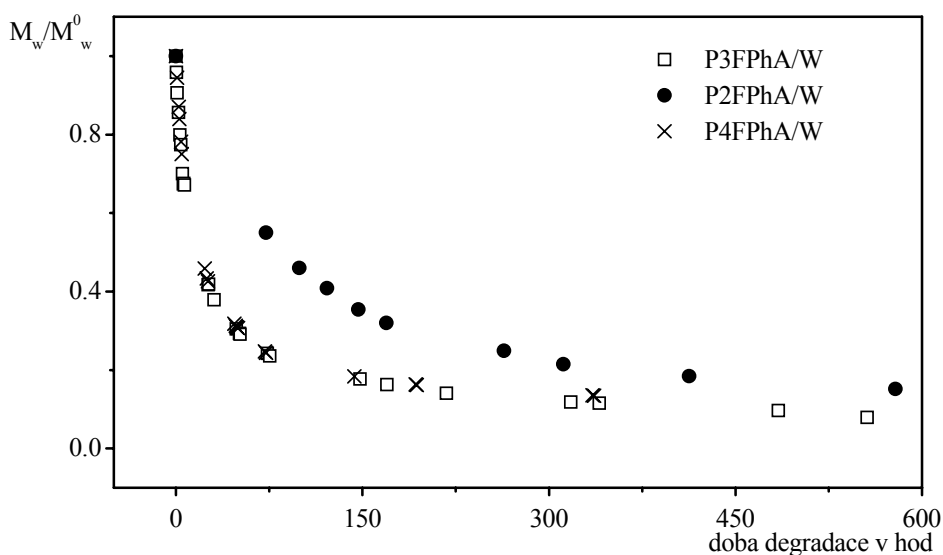
<b>Polymer</b>	<b><math>10^6 \cdot v_n</math> (<math>\text{min}^{-1}</math>)</b>	<b><math>10^6 \cdot v_w</math> (<math>\text{min}^{-1}</math>)</b>	<b><math>10^6 \cdot v_{\text{prům}}</math> (<math>\text{min}^{-1}</math>)</b>	<b>ref.</b>
<b>P2FPhA/W</b>	1,3	0,91	1,1	
<b>P3FPhA/W</b>	7,6	4,4	6,0	
<b>P4FPhA/W</b>	4,8	4,6	4,7	
<b>PPhA/W</b>	2,5	2,8	2,65	[47]
<b>P4IPhA/W</b>	--	--	2,6	[21]



**Obr. 6:** Časová závislost recipročních polymerizačních stupňů (podle Rov 2a, 2b) v průběhu degradace v THF roztoku. (a) P2FPhA/W, (b) P3FPhA/W, (c) P4FPhA/W.



Kriteriem náhodného charakteru degradace je shoda hodnot  $v_n$  a  $v_w$  pro daný vzorek (Kap. 1.5.). Porovnání hodnot  $v_n$  a  $v_w$  pro každý ze studovaných PFPhA/W ukazuje, že náhodný charakter degradace klesá v řadě P4FPhA/W, P2FPhA/W, P3FPhA/W, vyšší odchylka hodnot pro P3FPhA/W je zřejmě způsobena příspěvkem oligomerní frakce generované od počátku degradace (Obr. 4), která zvyšuje hodnotu  $v_n$ . I přes určité rozdíly mezi hodnotami  $v_n$  a  $v_w$  lze nicméně považovat počáteční fázi degradace všech tří studovaných vzorků za náhodnou, popř. náhodnému charakteru blízkou. Ze srovnání hodnot pro jednotlivé studované vzorky vyplývá zřetelně vyšší stabilita P2FPhA/W v porovnání se zbývajícím dvěma izomery a to i přes to, že počáteční molekulárně hmotnostní charakteristiky P2FPhA/W byly značně vyšší než v případě P3FPhA/W a P4FPhA/W (Tab. 2). Vyšší stabilitu P2FPhA/W dokazuje i Obr. 7, který nezávisle na modelu náhodné degradace srovnává relativní pokles hodnot  $M_w$  jednotlivých vzorků. Za počáteční molekulovou hmotnost pro všechny izomery je zvolena hodnota  $M_w^0 = 63000$ , tedy počáteční molekulová hmotnost P3FPhA/W. Důvodem pro tuto volbu je eliminace případného vlivu různé počáteční molekulové hmotnosti na rychlost degradace.



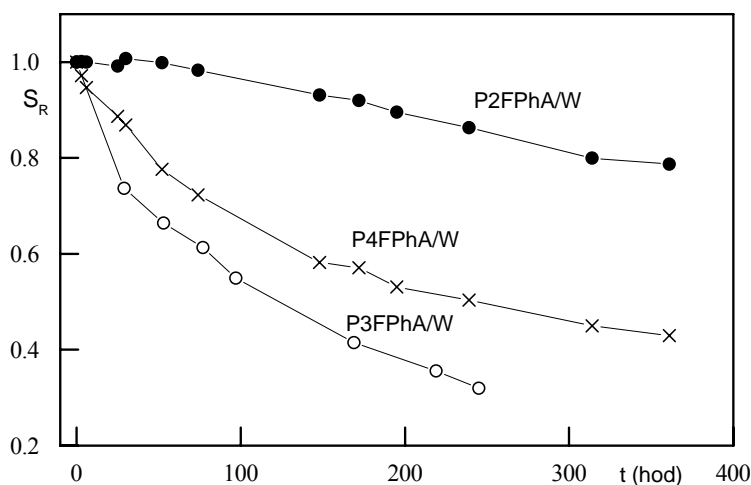
**Obr. 7:** Srovnání relativního poklesu hodnot  $M_w$  pro **P2FPhA/W**, **P3FPhA/W** a **P4FPhA/W** pro degradaci v tetrahydrofuranovém roztoku.  $M_w^0 = 63000$ .

### 3.1.2. UV-VIS studie oxidativní degradace P2FPhA/W, P3FPhA/W, P4FPhA/W v terahydrofuranovém roztoku na vzduchu

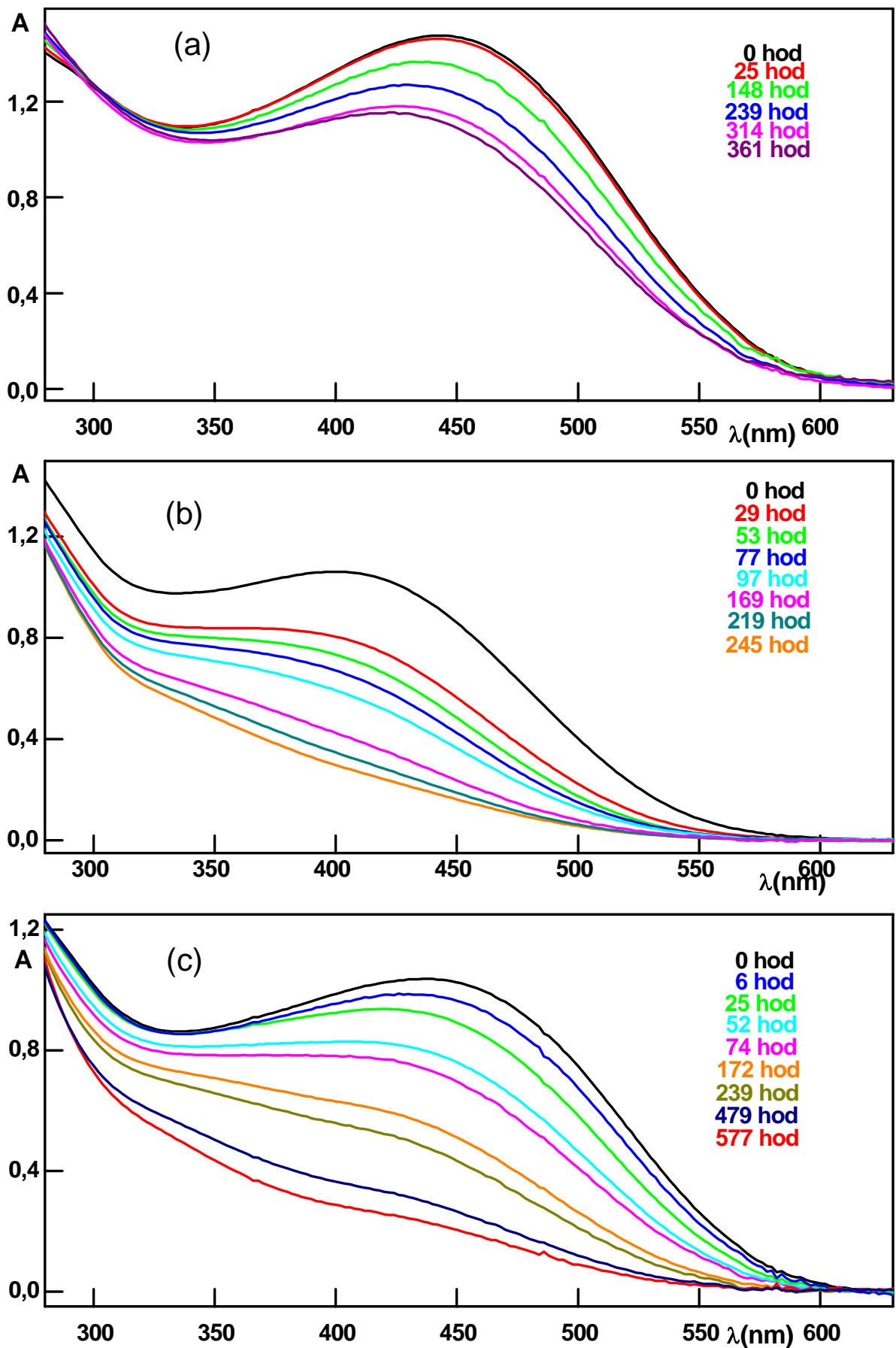
Procesy spojené s oxidativní degradací PFPhA/W byly studovány i pomocí UV-VIS spektroskopie. Obr. 8 (str. 31) obsahuje soutisky UV-VIS spekter jednotlivých vzorků v průběhu degradace. Presentován je pouze široký pás cca 300-600 nm odpovídající absorpci konjugovaných sekvencí v hlavních polyenových řetězcích. Intenzivní pás  $\lambda \sim 250$  nm odpovídající absorpci fenylových substituentů se co do polohy a intenzity v průběhu degradace prakticky nemění. Relativní pokles celkové absorbance,  $A$ , ve studované oblasti je ukázán na Obr. 9, reprezentujícím časovou závislost hodnot  $S_R$ , které jsou definovány následující rovnicí.  $A_0$  je absorbance v čase degradace 0 hod.

$$S_R = \int_{315}^{hrana} A d\lambda / \int_{315}^{hrana} A_0 d\lambda \quad (6)$$

Ze spekter je patrné, že s časem klesá celková absorbance vzorků ve studované oblasti vlnových délek, maxima absorpčních pásů se posouvají k nižším vlnovým délkám a stejný posun vykazují i hodnoty absorpčních hran příslušných pásů. Při interpretaci zjištěných skutečností lze vycházet z velmi dobře známého faktu, že hrana optické absorpce konjugovaných polyenových struktur se posouvá k vyšším hodnotám vlnových délek s prodlužující se délkou konjugace. Pozorovaný posun maxim i hran pásů k nižším hodnotám vlnových délek tedy jednoznačně odráží zkracování konjugovaných sekvencí ve studovaných vzorcích. V souvislosti se zkracováním délky makromolekulárních řetězců v průběhu degradace tyto výsledky odpovídají výsledkům SEC studie. Na základě této interpretace výsledky UV-VIS studie též potvrzují značně vyšší stabilitu P2FPhA/W v porovnání s P3FPhA/W a P4FPhA/W (podstatně pomalejší změna charakteru spektra i hodnot  $S_R$ ). Detailnější porovnání vývoje UV-VIS spekter v oblasti kratších vlnových délek (do ca 340 nm) ukazuje další rozdíl v chování během degradace mezi vzorkem P2FPhA/W a vzorky P3FPhA/W a P4FPhA/W. Tato oblast spektra reprezentuje kratší konjugované sekvence zastoupené ve studovaných vzorcích. Tyto kratší segmenty také podléhají degradaci (štěpí se), současně se však tvoří štěpením sekvencí delších. V případě P2FPhA/W jsou však tyto procesy zhruba vyrovnány. U P3FPhA/W a P4FPhA/W není pokles zastoupení kratších segmentů vyrovnáván jejich vznikem ze segmentů delších. Tento fakt zároveň ospravedlňuje volbu výnosu  $S_R$  vs.  $t$ , neboť pokles absorbance pro jen jednu vlnovou délku by vypovídal o časové závislosti obsahu pouze určitých konjugovaných sekvencí ve vzorku.



**Obr. 9:** Porovnání poklesu hodnoty  $S_R$  při degradaci v THF roztoku pro P2FPhA/W, P3FPhA/W a P4FPhA/W.  $t$ -doba degradace v hodinách.



Obr. 8: Reprezentativní soubory UV-VIS spekter pro (a) P2FPhA/W, (b) P3FPhA/W, (c) P4FPhA/W dgeradující v THF roztoku. Příslušné degradační časy jsou uvedeny

### 3.1.3. SEC studie oxidativní degradace P2FPhA/W a P4FPhA/W v pevné fázi na vzduchu

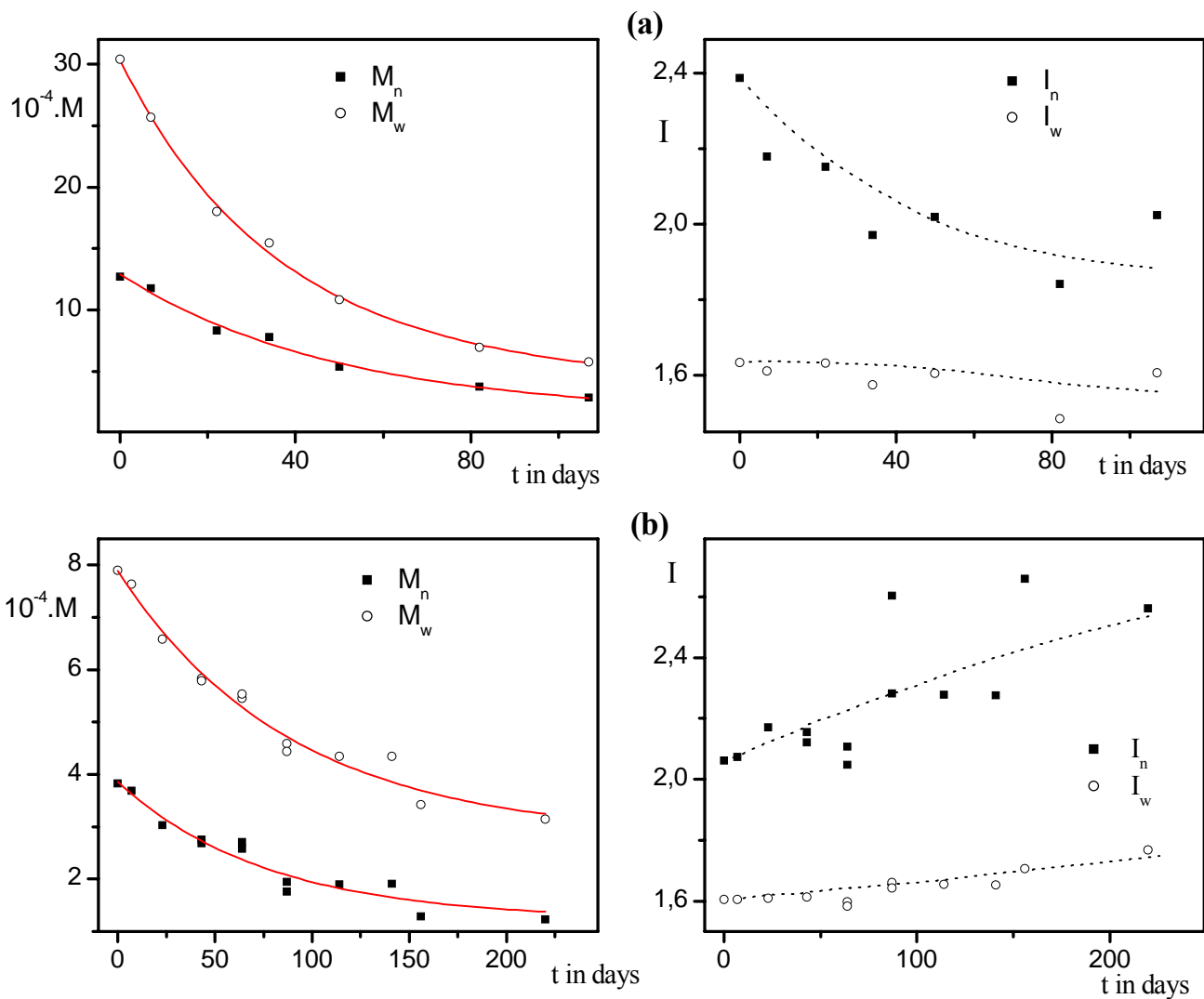
U dvou vzorků (P2FPhA/W a P4FPhA/W) byla studována degradace i pevné fázi metodou SEC. Experimenty byly prováděny za podmínek uvedených v Kap. 2. V průběhu této studie nebyly v chromatogramech zaznamenány oligomerní píky, tvořící se při degradaci stejných vzorků v roztoku a přispívající k rozšíření distribuce molekulových hmotností. Nutno poznamenat, že tato skutečnost může být ovlivněna i faktem, že tato studie dokumentuje degradaci nepostoupivší do tak pokročilých stádií jako v případě obdobných procesů v roztoku. Výsledkem této studie jsou molekulárně hmotnostní charakteristiky vzorků v závislosti na době degradace (Obr. 10). Zpracování dat na základě modelu náhodné degradace ukazuje Obr. 11, ze kterého je patrná ve výnosu  $1/P_n$  vs.  $t$  a  $1/P_w$  vs.  $T$  linearita, která dovoluje proložit tyto závislosti přímkami v celém rozsahu sledovaného degradačního času, a tím určit i degradační konstanty (Tab. 5) pro P2FPhA/W a P4FPhA/W (postupem jako v Kap. 3.1.1.).

**Tab. 5:** Degradační konstanty určené na základě modelu náhodné degradace pro degradaci P2FPhA/W a P4FPhA/W v pevné fázi.

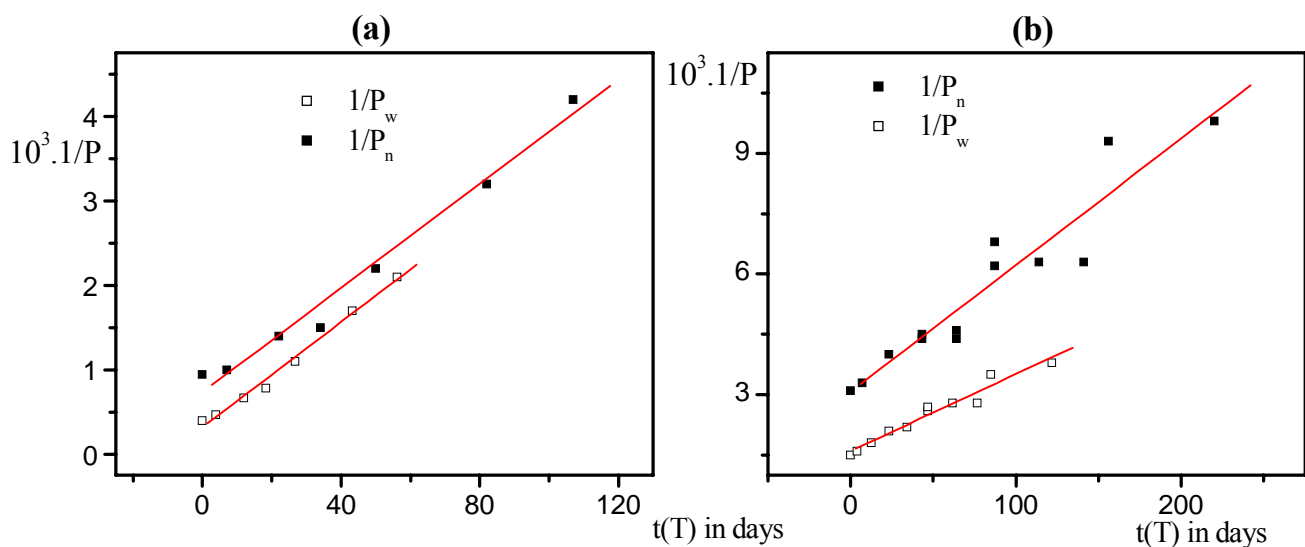
Polymer	$v_n(\text{min}^{-1})$	$v_w(\text{min}^{-1})$	$v_{\text{prům}}(\text{min}^{-1})$
P2FPhA/W	$2,1 \cdot 10^{-8}$	$2,2 \cdot 10^{-8}$	$2,2 \cdot 10^{-8}$
P4FPhA/W	$2,2 \cdot 10^{-8}$	$1,3 \cdot 10^{-8}$	$1,8 \cdot 10^{-8}$
PPhA/W <sup>a)</sup>	$2,1 \cdot 10^{-8}$	$2,2 \cdot 10^{-8}$	$2,2 \cdot 10^{-8}$

<sup>a)</sup>Převzato z [47]

Získané údaje dovolují konstatovat náhodný či náhodnému mechanismu blízký charakter degradace v pevné fázi pro oba studované vzorky, a to se zhruba stejnými hodnotami rychlostních konstant degradace. Dále je zcela evidentní skutečnost, že degradace v pevné fázi je mnohem pomalejší než degradace v roztoku a to cca 50 krát pro P2FPhA/W a cca 250 krát pro P4FPhA/W (uvažováno na základě hodnot  $v_{\text{prům}}$ ). Toto očekávatelné zjištění odráží především fakt, (i) že degradace v pevné fázi je procesem heterogenního charakteru a dále pak zřejmě i (ii) skutečnost, že v pevné fázi je výrazně omezen difuzní pohyb jednotlivých segmentů řetězce přispívající k tvorbě nepárových elektronů na řetězci.



**Obr. 10:** Závislosti středů molekulových hmotností a indexů polydisperzity na době degradace v pevné fázi pro (a) P2FPhA/W, (b) P4FPhA/W.



**Obr. 11:** Časová závislost recipročných polymerizačních stupňů (podle Rov. 2a,2b) v průběhu degradace v pevné fázi pro (a) P2FPhA/W, (b) P4FPhA/W.

### 3.1.4. Shrnutí a diskuse

- **Výsledky SEC a UV-VIS studie prokázaly oxidativní degradaci vzorků PFPhA/W, a to jak v pevné fázi, tak v THF roztoku.** Průběh degradace je manifestován především (i) výrazným a dobře měřitelným poklesem středů molekulových hmotností, (ii) posunem maxim a hran absorpčních pásů ve viditelné oblasti k nižším vlnovým délkám a (iii) poklesem celkové absorpance v oblasti 315 – 600 nm. **Primárně získaná SEC data ukazují rozsah a charakter časových změn molekulárně hmotnostních charakteristik, které je nutno očekávat při práci s těmito vzorky v atmosférických podmínkách** (např. v rámci fyzikálního studia funkčních vlastností).
- **SEC studie prokázala tvorbu malého množství oligomerního produktu** částečně separovaného od hlavní polymerní frakce především v pokročilejších stadiích roztokové degradace všech PFPhA/W. **Tyto oligomery vykazují molekulárně hmotnostní podobnost s cyklotrimery (fluorfenyl)acetylenů.**
- **SEC výsledky prokazují náhodný či náhodnému charakteru blízký průběh degradace studovaných vzorků: (i) v pevné fázi a (ii) v počáteční fázi degradace v THF roztoku.** V pokročilejších fázích se rychlost degradace v roztoku snižuje (oproti modelu náhodné degradace) v důsledku zvyšujícího se obsahu kratších stabilnějších řetězců ve vzorku.
- **Výsledky studia roztokové degradace prokazují jednoznačný vliv polohy F-substituentu na stabilitu PFPhA/W: P2FPhA/W je v porovnání s P3FPhA/W a P4FPhA/W výrazně stabilnější.** Tento trend však není patrný z výsledků degradace v pevné fázi. **Pozorované rozdíly v degradačním chování izomerů PFPhA/W a částečně zřejmě i pokles rychlosti degradace s klesající délkou řetězců pozorovaný u všech vzorků odráží velmi pravděpodobně vliv tuhosti polymerních řetězců.** Vyšší tuhost řetězce snižuje namáhání  $\pi$  vazeb v důsledku potlačení difuzního pohybu jednotlivých segmentů řetězce, což snižuje tvorbu nepárových elektronů na řetězci. (i) Nárůst tuhosti s klesající délkou řetězce je velmi dobře známá skutečnost. (ii) V důsledku sterického vlivu F-substituentu v poloze 2 na fenylech P2FPhA/W je tuhost řetězců tohoto polymeru vyšší v porovnání s P3FPhA/W a P4FPhA/W, kde je F-substituent v poloze vzdálenější od polyenového řetězce. Vliv vyšší tuhosti řetězce na snížení tvorby nepárových elektronů a tím i na snížení rychlosti degradace se však může projevit pouze v roztoku. V pevné fázi omezující principiálně difuzní pohyby segmentů se tento vliv na rychlost degradace neprojeví.
- Porovnání hodnot degradačních konstant v určených na základě modelu náhodné degradace pro substituentem stericky neovlivňované P3FPhA/W a P4FPhA/W s výsledky získanými dříve pro PPhA/W a P4IPhA/W (Tab. 4, 5) ukazuje: **(i) V pevné fázi není rychlost degradace ovlivněna F-substituentem – vzorky PFPhA/W i PPhA/W degradují zhruba stejně rychle. (ii) V roztoku je patrná rychlejší degradace P3FPhA/W a P4FPhA/W oproti PPhA/W a P4IPhA/W.** Tento fakt může odrážet snížení elektronové hustoty  $\pi$  vazeb hlavního řetězce vlivem silně elektronegativního F-substituentu přispívající ke snazší tvorbě nepárových elektronů v rámci difuzních pohybů segmentů řetězců v roztoku.

### 3.2. SEC, UV-VIS a NMR studie oxidativní degradace a cis-trans izomerizace polyfenylacetylenů připravených inzertní polymerizací na $[\text{Rh}(\text{COD})\text{OCH}_3]_2$

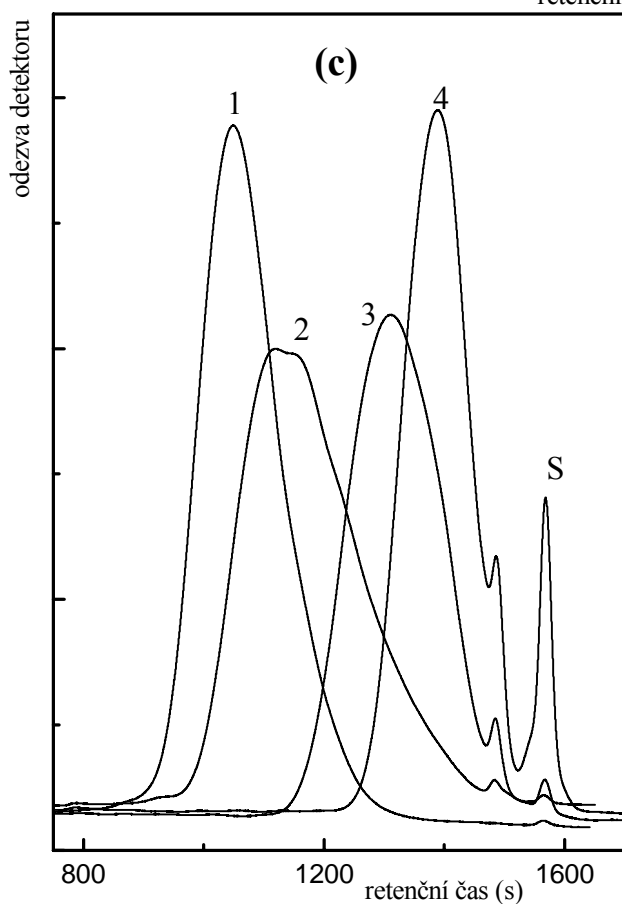
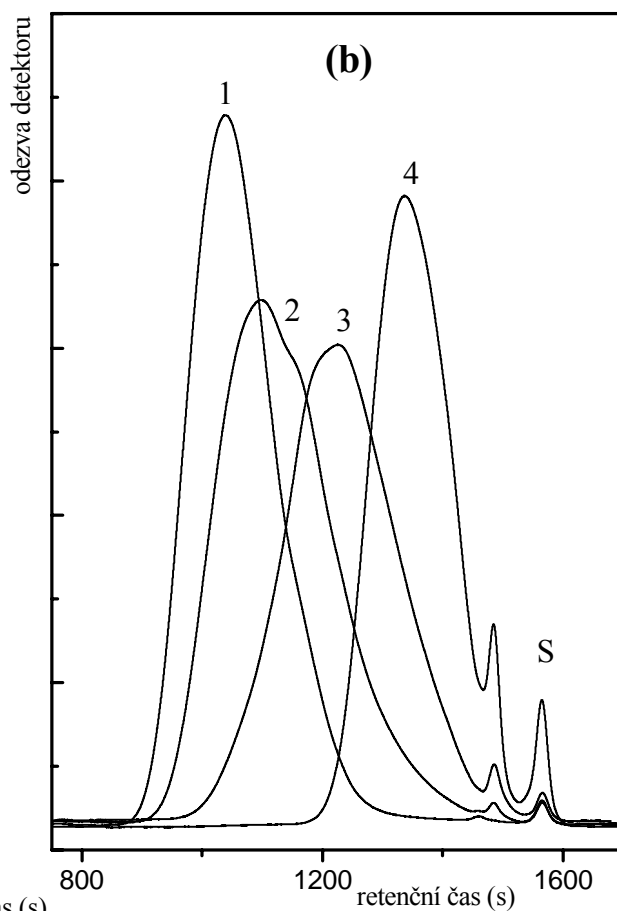
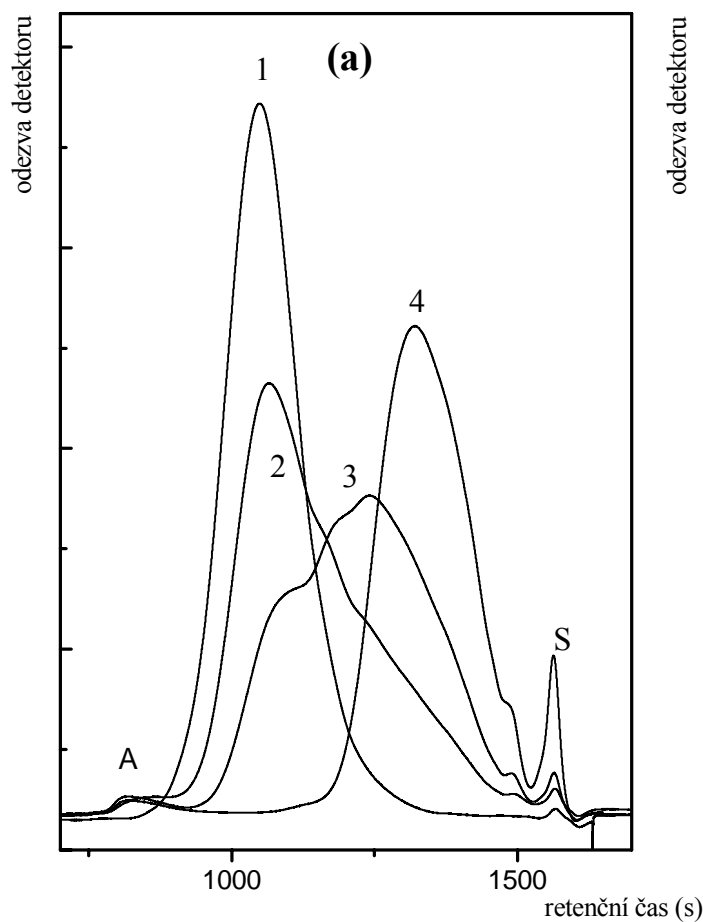
Molekulárně hmotnostní charakteristiky polymerů v okamžiku zahájení degradační studie jsou uvedeny v Tab. 6. Ze stejných důvodů jako u PFPhA/W se některé hodnoty liší od hodnot pro čerstvě připravené vzorky (Tab. 1). Doba mezi přípravou a zahájením degradační studie, během které byly vzorky uchovávané v ampulích pod argonovou atmosférou, byla dva týdny až dva měsíce.

**Tab. 6:** Molekulárně hmotnostní charakteristiky P2FPhA/Rh, P3FPhA/Rh, P4FPhA/Rh, P4MePhA/Rh, P4PePhA/Rh a P3CF<sub>3</sub>PhA/Rh v okamžiku zahájení degradační studie.

Polymer	$10^{-3} \cdot M_n$	$10^{-3} \cdot M_w$	$I_n$	$I_w$
<b>P2FPhA/Rh</b>	65	180	2,75	1,87
<b>P3FPhA/Rh</b>	74	180	2,45	1,79
<b>P4FPhA/Rh</b>	69	158	2,27	1,92
<b>P4MePhA/Rh</b>	19	57	3,04	2,19
<b>P4PePhA/Rh</b>	120	267	2,22	1,63
<b>P3CF<sub>3</sub>PhA/Rh</b>	95	238	2,51	2,20

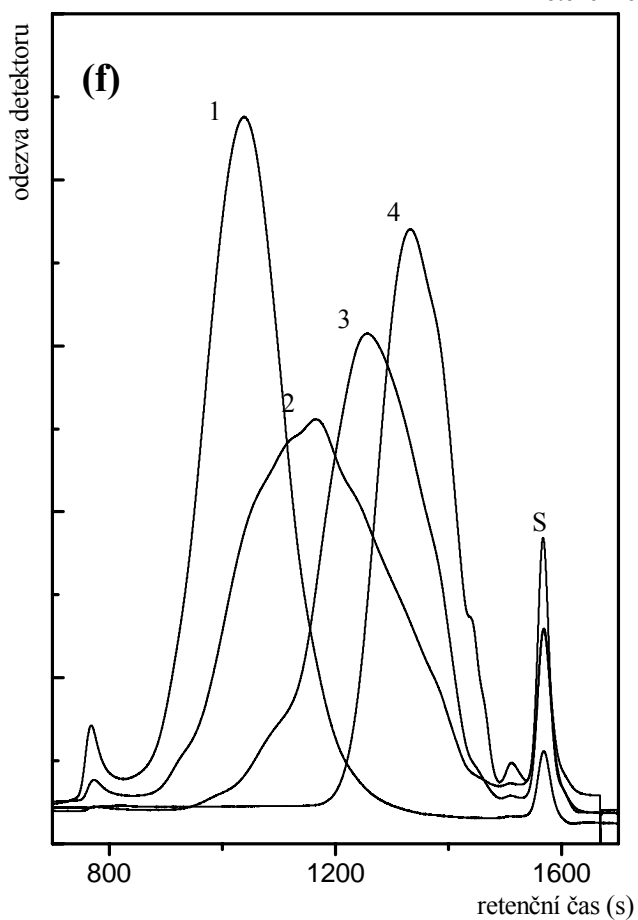
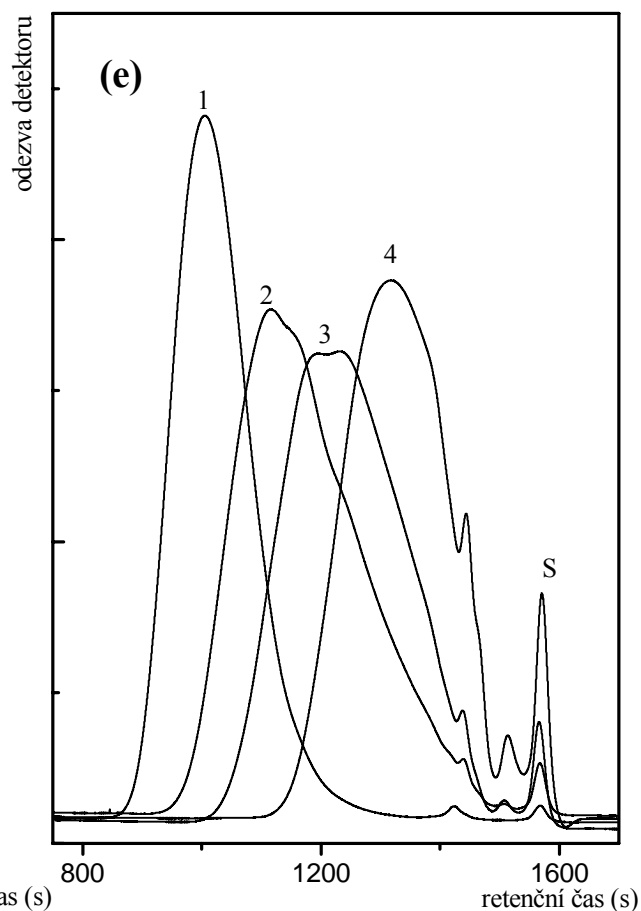
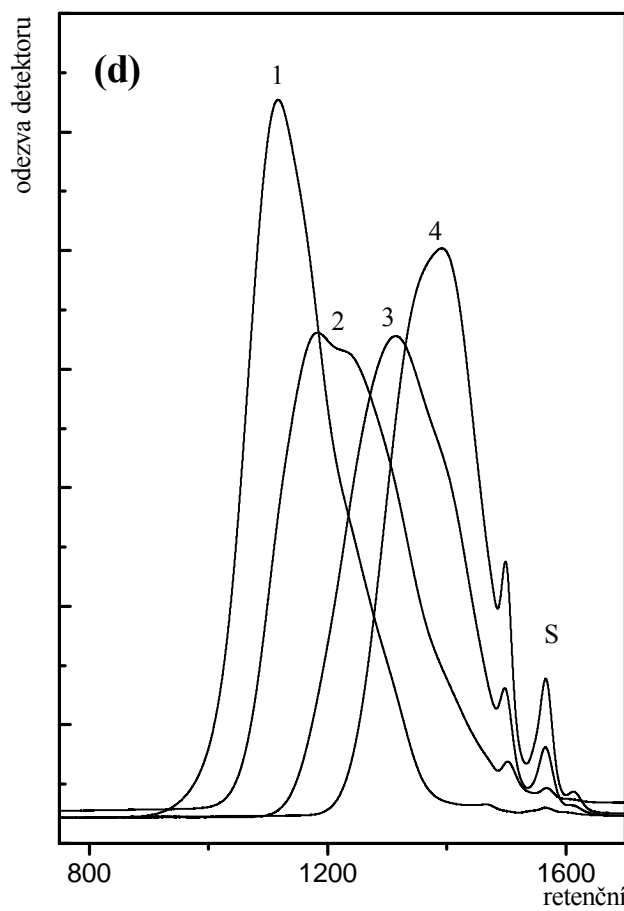
#### 3.2.1. SEC studie oxidativní degradace P2FPhA/Rh, P3FPhA/Rh, P4FPhA/Rh, P4MePhA/Rh, P4PePhA/Rh a P3CF<sub>3</sub>PhA/Rh v terahydrofuranovém roztoku na vzduchu

SEC studie byly prováděny za podmínek uvedených v Kap. 2, degradace byla sledována dlouhodobě po zhruba dva týdny až měsíc. Během této doby nebylo u žádného vzorku pozorováno srážení a u všech vzorků se podařilo udržet téměř konstantní koncentraci polymeru v roztoku (usuzujeme z konstantní plochy pod křivkou chromatogramu). Ukázka získaných primárních dat je na Obr. 12, představujícím soubor reprezentativních chromatogramů z průběhu degradace. Obr. 12 jednoznačně potvrzuje degradaci všech vzorků (posun polohy chromatogramů k vyšším retenčním časům). Obdobně jako u vzorků PFPhA/W i v tomto případě se v průběhu roztokové degradace všech polymerů tvoří oligomerní produkty. Tato nízkomolekulární frakce tvoří u P3FPhA/Rh, P4FPhA/Rh, P4MePhA/Rh a P3CF<sub>3</sub>PhA/Rh píky se zřetelným maximem, kterému je možné na základě kalibrace přiřadit odpovídající hodnoty  $M_p$ . Obdobné určení je možné i u P4PePhA/Rh, kde se v průběhu degradace tvoří dva zřetelné oligomerní píky. V případě P2FPhA/Rh je pík příslušející oligomerním produktům málo rozlišený od hlavní polymerní frakce, což umožňuje hodnotu  $M_p$  pouze odhadnout. Pro větší přehlednost jsou jednotlivé hodnoty  $M_p$  uvedeny v Tab. 7, spolu s hodnotami pro PFPhA/W (Kap. 3.1.1.).



**Obr. 12 a, b, c:** Reprezentativní SEC chromatogramy získané při degradaci v THF roztoku pro: **P2FPhA/Rh** (a), doba degradace: 1-0 hod, 2-28 hod, 3-167 hod, 4-816 hod; **P3FPhA/Rh** (b), doba degradace: 1-0 hod, 2- 5,5 hod, 3-70 hod, 4-380 hod; **P4FPhA/Rh** (c), doba degradace: 1-0 hod, 2-6 hod, 3-54 hod, 4-500 hod. Systémové píky jsou v soutiscích značeny S. Asociáty u P2FPhA/Rh jsou označeny A.





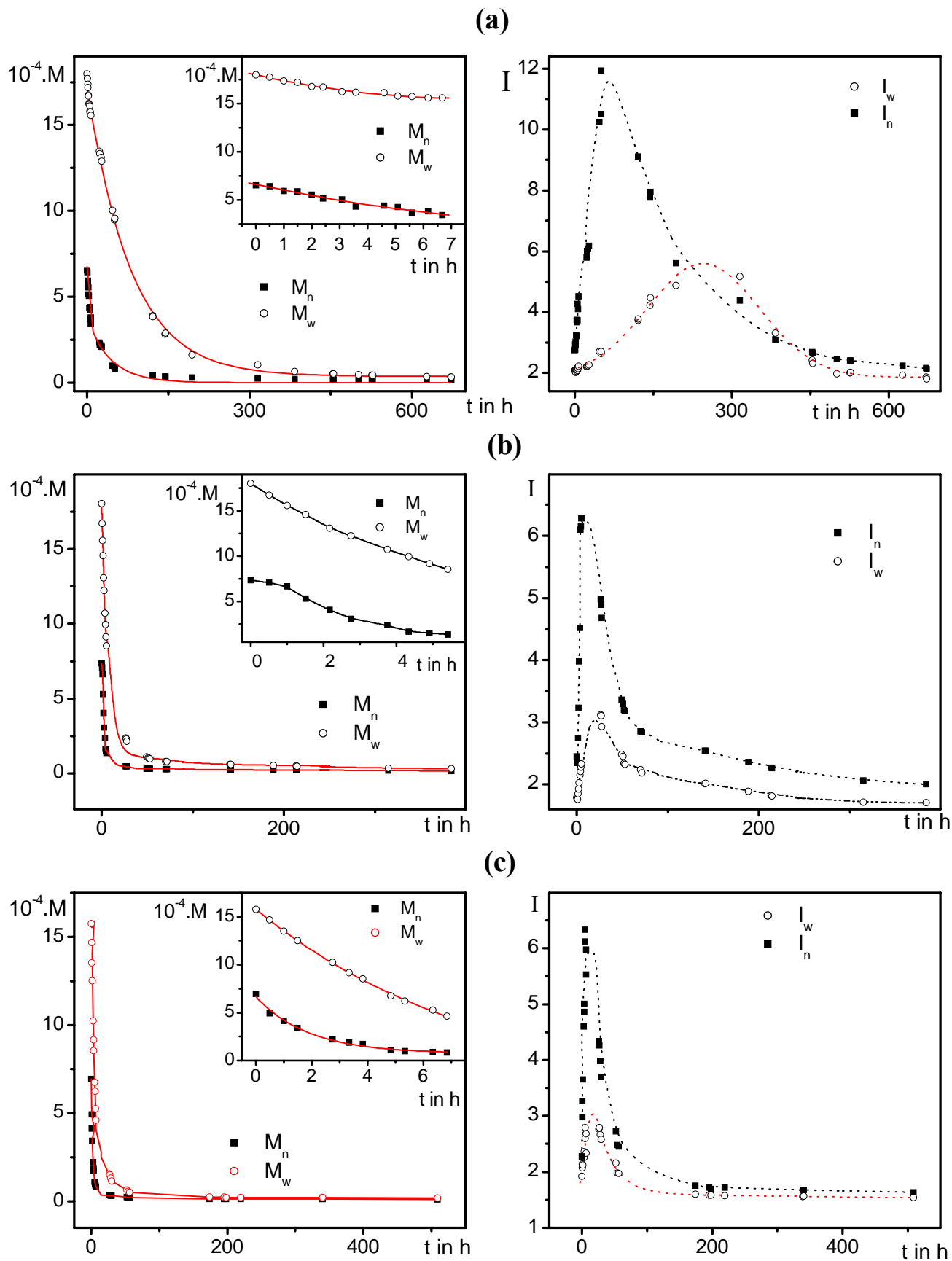
**Obr. 12 d, e, f:** Reprezentativní SEC chromatogramy získané při degradaci v THF roztoku pro: **P4MePhA/Rh** (d), doba degradace: 1-0 hod, 2-26 hod, 3-215 hod, 4-650 hod; **P4PePhA/Rh** (e) doba degradace: 1-0 hod, 2-72 hod, 3-240 hod, 4-460 hod; **P3CF<sub>3</sub>PhA/Rh** (f), doba degradace: 1-0 hod, 2-27 hod, 3-74 hod, 4-576 hod. Systémové píky jsou v soutiscích značeny S.

**Tab. 7:** Hodnoty  $M_p$  pro oligomery tvořící se v průběhu roztokové degradace PFPhA/Rh, P4MePhA/Rh, P4PePhA/Rh a P3CF<sub>3</sub>PhA/Rh a jejich srovnání s hodnotami pro vzorky PFPhA/W.

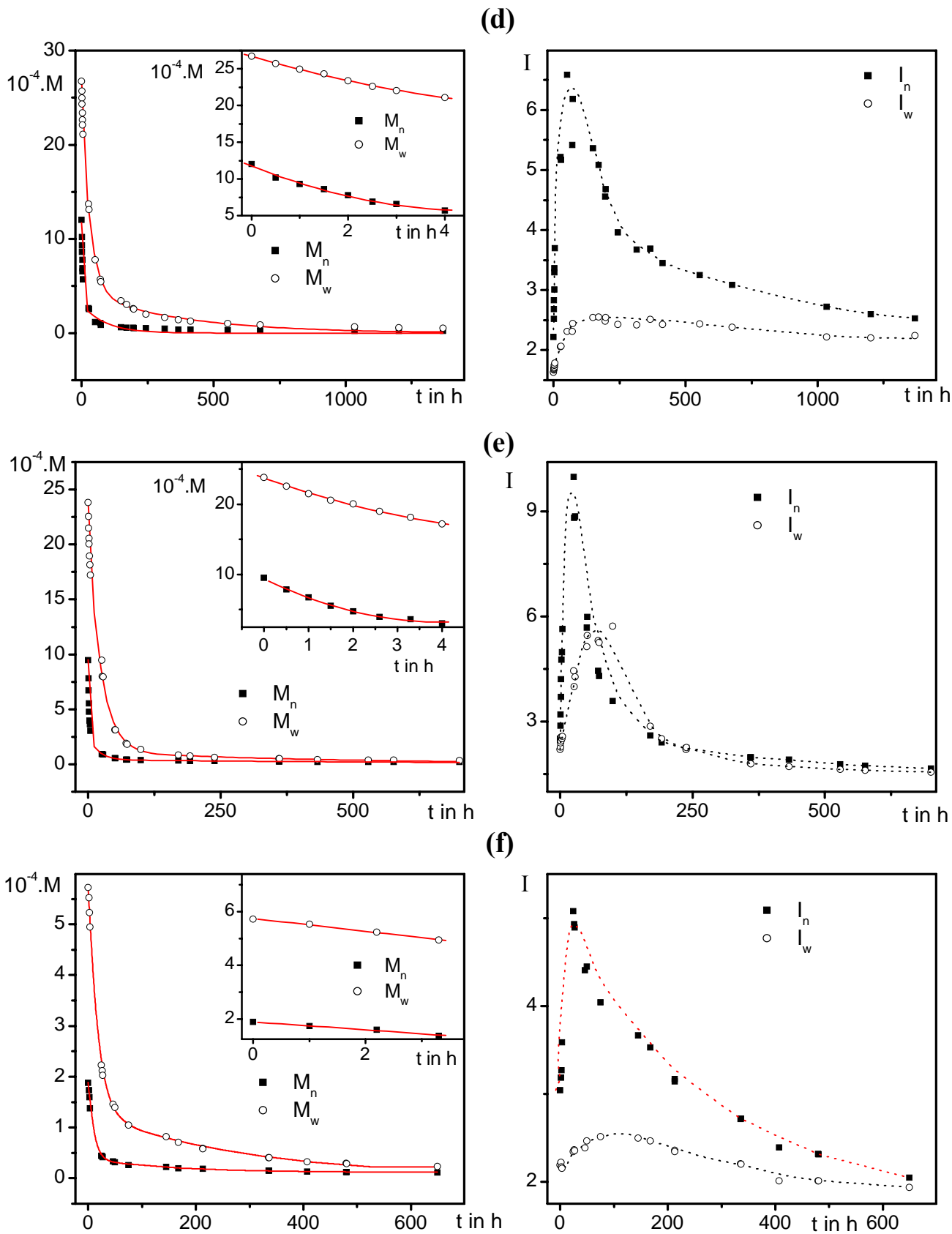
<b>Polymer</b>	<b><math>M_p</math></b>	<b>Polymer</b>	<b><math>M_p</math></b>
P2FPhA/Rh	~400	P2FPhA/W	~400-500
P3FPhA/Rh	430	P3FPhA/W	400-430
P4FPhA/Rh	415	P4FPhA/W	~400-500
P4MePhA/Rh	350		
P4PePhA/Rh	750,300		
P3CF <sub>3</sub> PhA/Rh	300		

Tab. 7 dokumentuje podobnost hodnot  $M_p$  pro vzorky PFPhA/Rh a PFPhA/W. Lze tedy usuzovat na podobný (případně shodný), zřejmě cyklotrimerní charakter oligomerů tvořených při roztokové degradaci obou dvou skupin vzorků. Tvorba oligomerů je však výraznější při degradaci vzorků PFPhA/Rh, jak plyne z porovnání ploch oligomerních píků na Obr. 4 a Obr. 12 a, b, c. Tento fakt podporuje představu cyklotrimerní struktury oligomerů. Ve smyslu diskuse vedené v Kap. 1.5. a Kap. 3.1.1. je totiž uzavření cyklotrimerního cyklu cestou back biting reakce geometricky snazší v případě cis konfigurace dvojných vazeb, tedy pravděpodobnější právě u inzertně připravených vzorků s vysokým podílem cis vazeb. Cyklotrimerní charakter je pravděpodobný i pro oligomery tvořené při degradaci P4MePhA/Rh, alespoň na základě podobnosti  $M_p$  a hodnoty MW příslušných tritolylybenzenů. Zřejmě poněkud odlišná a komplikovanější je tvorba oligomerů doprovázející degradaci P4PePhA/Rh a PCF<sub>3</sub>PhA/Rh. Z obou vzorků se generují oligomery s  $M_p=300$ . Tato hodnota je výrazně nižší než MW příslušných cyklotrimerů a odpovídá spíše fragmentům monomerního typu (modifikovaný monomer). Tvorba velmi nízkých a monomeru blízkých fragmentů byla již pozorována při roztokové degradaci PPhA s velmi objemným substituentem (iPr<sub>3</sub>SiC≡C-) a byla vysvětlena potlačením „cyklotrimerizačního odštěpování“ ze sterických důvodů spolu se stabilizací excitovaných (nově vzniklých) konců řetězce působením objemného substituentu [49]. Deexcitace pak může s větší pravděpodobností proběhnout jako štěpení vazby blízké konci řetězce, tedy odštěpením fragmentu monomerního typu. Skutečnost, že tvorba nižších oligomerů probíhá u polymerů s objemnými substituenty (P4PePhA/Rh a PCF<sub>3</sub>PhA/Rh), podporuje výše uvedené vysvětlení. O charakteru vyššího oligomerního produktu vznikajícího při degradaci P4PePhA/Rh ( $M_p=750$ ) nemůžeme rozhodnout bez srovnání s cyklotrimerním standardem.

Určitou abnormalitu během degradace vykazuje P2FPhA/Rh. Po určitém čase degradace (cca 20 hod) se začíná tvořit pík odpovídající molekulové hmotnosti přesahující dělicí schopnosti kolon. Je velmi pravděpodobné, že tato frakce (cca 1 % plochy chromatogramu) obsahuje asociáty makromolekul P2FPhA/Rh. I přes tvorbu vysokomolekulární frakce nebylo v průběhu studia degradace (celkem asi 30 dní) pozorováno srážení ani zakalení roztoku. Tvorba asociátů byla kvalitativně potvrzena nezávislou orientační analýzou P2FPhA/Rh pomocí SEC/LS techniky (LS detektor je velmi citlivý na stopy asociátů). Tuto analýzu provedli Dr. Sedláček a Dr. Žigon na Národním chemickém ústavu v Ljubljani. Pozorovaná tvorba asociátů koresponduje s publikovanými experimenty Tabaty a kol. [9]. Tito autoři zjistili u některých inzertně připravených polyfenylacetylenů zvýšenou pravidelnost.



**Obr. 13 a, b, c:** Závislosti středů molekulových hmotností a indexů polydisperzity na době degradace v THF roztoku pro **P2FPhA/Rh** (a), **P3FPhA/Rh** (b), **P4FPhA/Rh** (c).



**Obr. 13 d, e, f:** Závislosti středů molekulových hmotností a indexů polydisperzity na době degradace v THF roztoku pro **P4PePhA/Rh** (d), **P3CF<sub>3</sub>PhA/Rh** (e), **P4MePhA/Rh** (f).

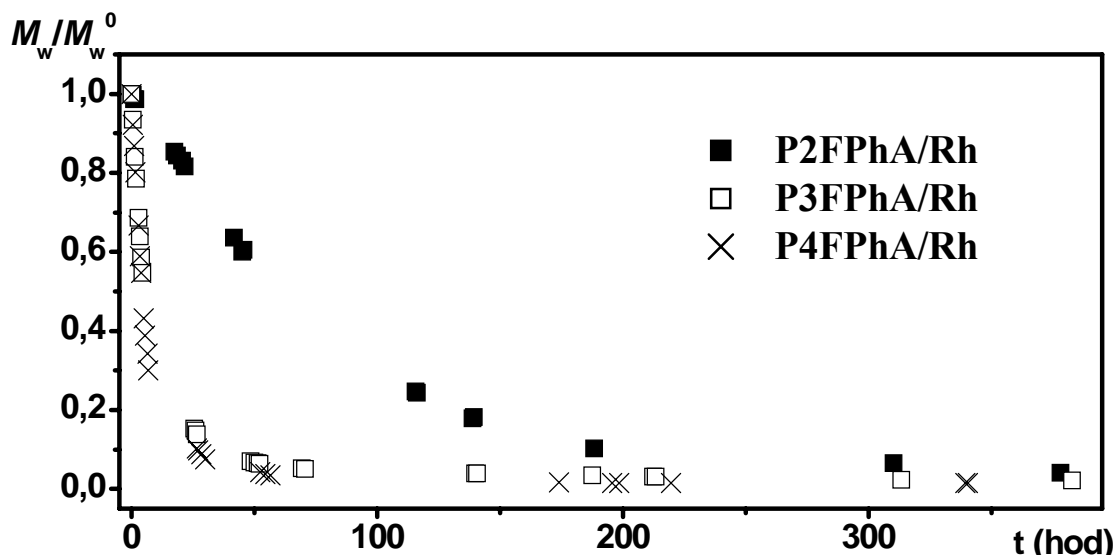
vzájemného uspořádání řetězců v pevné fázi. Části řetězců (zřejmě díky vysoké mikrostrukturní uniformitě) se orientují do částečně pravidelné nadmolekulární struktury (označováno jako sloupcovitá struktura). Domníváme se, že pozorovaná agregace P2FPhA/Rh v roztoku vyplývá z výše popsané afinity ke tvorbě uspořádaných nadmolekulárních struktur. Při vyhodnocování chromatogramů P2FPhA/Rh nebyla frakce asociátů zahrnuta do integrované oblasti chromatogramů. Vzhledem k velmi malému rozsahu asociace nejsou molekulárně hmotnostní charakteristiky zatíženy závažnou chybou, přestože je část molekul asociací odčerpávána z hlavní integrované frakce. V případě PCF<sub>3</sub>PhA/Rh je přítomna vysokomolekulární frakce již v počátku degradace a odpovídá vysokomolekulárnímu produktu vznikajícímu při syntéze polymeru (viz Kap. 2.1.). I v tomto případě nebyla vysokomolekulární frakce zahrnuta do integrované oblasti chromatogramů. Jak je vidět na Obr. 12f, vysokomolekulární frakce také podléhá degradaci a v jejím průběhu nově vzniklé kratší polymerní řetězce se podílejí na nárůstu obsahu řetězců některých molekulových hmotností v hlavní (vyhodnocované) frakci. To do jisté malé míry snižuje výpovědní hodnotu dat získaných v průběhu degradace (část makromolekul hlavní frakce je doplňována degradací vysokomolekulárního podílu). Nicméně jiný způsob vyhodnocování chromatogramů tohoto vzorku není možný (část píku vysokomolekulární frakce přesahuje dělicí mez kolon).

Na rozdíl od polymerů připravených metathetickou polymerizací není zachován při degradaci inertně připravených polymerů unimodální charakter distribuce molekulových hmotností, což se projevuje jako výrazné rozšíření chromatogramů (Obr. 12) poměrně záhy od začátku degradace. Tento jev je patrný u všech vzorků pouze s různou intenzitou a dobou, kdy dojde k maximálnímu rozšíření distribuce molekulových hmotností. Časová změna v distribuci molekulových hmotností je dokumentována i vývojem indexů polydisperzity v průběhu degradace (Obr. 13), kdy především závislost  $I_n$  vs.  $t$  prochází přes výrazné maximum. Nejvyšších hodnot  $I_n$  a  $I_w$  dosahují v průběhu degradace P2FPhA/Rh a P3CF<sub>3</sub>PhA/Rh ( $I_n \sim 10$ ,  $I_w \sim 5$ ). Pro posouzení vlivu oligomerů tvořících se v průběhu degradace na časový vývoj hodnot  $I_n$  a  $I_w$  bylo provedeno přibližné vyhodnocení chromatogramů, kdy do integrované oblasti byla zahrnuta jen hlavní frakce bez částečně separované frakce oligomerů. Ukázalo se, že pozorovaný nárůst hodnot  $I_n$  a  $I_w$  není hlavní měrou způsoben tvorbou oligomerů. Výše uvedené vyhodnocení není pro popis průběhu degradace korektní, neboť tvořící se oligomery jsou součástí studovaného vzorku, a proto nejsou výsledky tohoto typu vyhodnocení prezentovány.

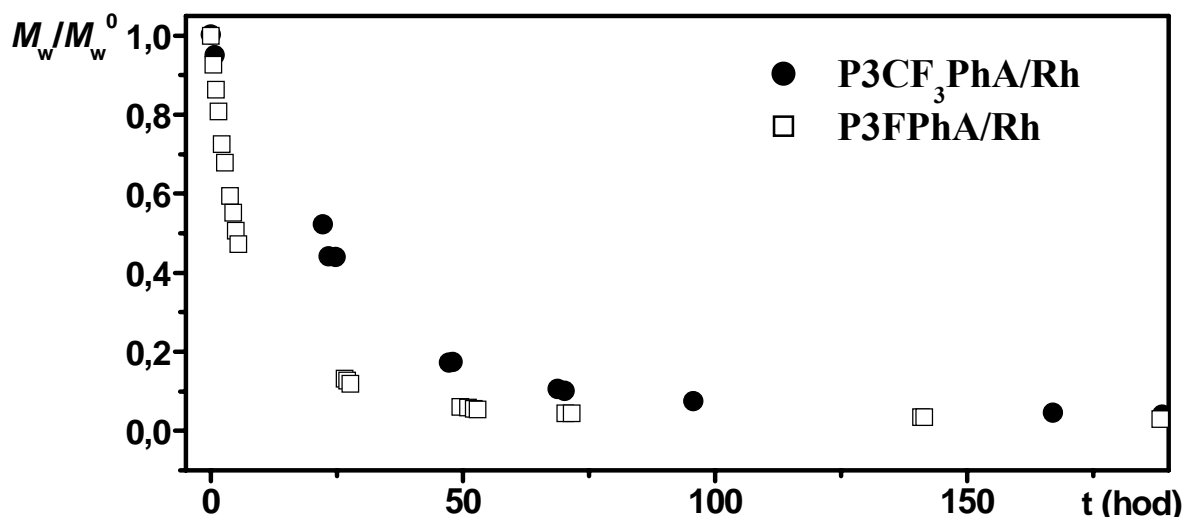
Časový vývoj středů molekulových hmotností a indexů polydisperzity je zachycen na Obr. 13 a pro všechny studované vzorky dokládá relativně prudký pokles  $M_w$  a  $M_n$  v počátku degradace, méně prudký je tento pokles u P2FPhA/Rh a P4PePhA/Rh. Zpomalení prudkého poklesu molekulových hmotností u všech studovaných polymerů v pokročilých časech degradace lze obdobně jako u PFPhA/W vysvětlit vyšší stabilitou kratších řetězců, jejichž podíl se s postupující degradací zvyšuje.

### Vyhodnocení na základě modelu náhodné degradace

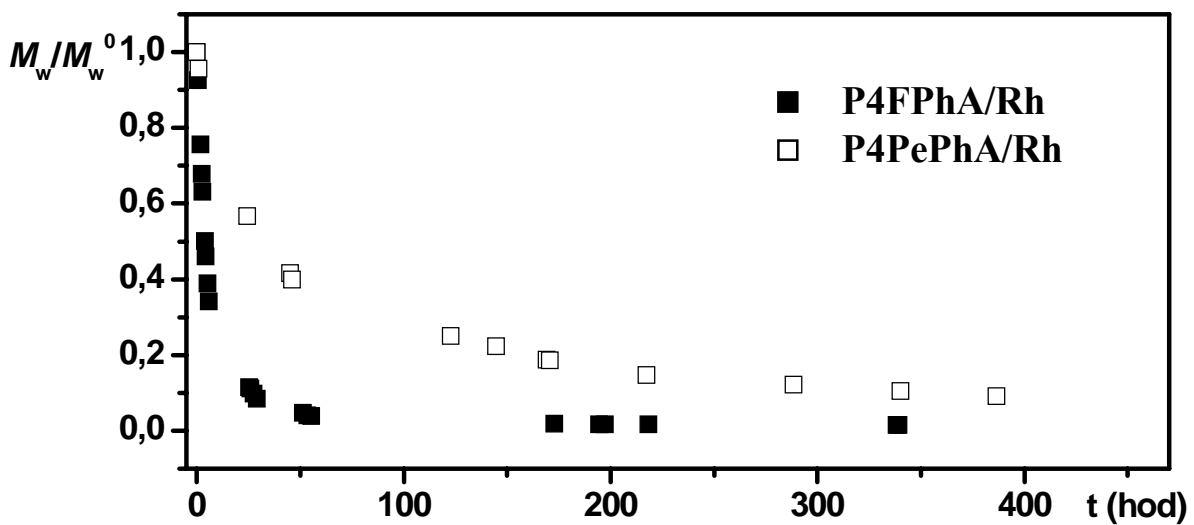
Molekulárně hmotnostní charakteristiky polymerů byly vyhodnocovány na základě modelu náhodné degradace. Na Obr. 15 jsou výnosy reciprokových polymerizačních stupňů v závislosti na  $t(T)$  (Rov. 2a, 2b). Časové závislosti  $1/P_n$  a  $1/P_w$  vykazují u většiny vzorků jasnou s časem narůstající nelinearitu, což je plně ve shodě se zpomalením poklesu hodnot  $M_n$  a  $M_w$  vlivem vyšší stability kratších řetězců. Nejvýraznější nelinearita je zřejmá u závislosti  $1/P_n$  vs.  $t$ . Naopak lineární charakter je patrný u některých závislostí  $1/P_w$  vs.  $T$  (P3CF<sub>3</sub>PhA/Rh, P4MePhA/Rh) v rozsahu celého studovaného degradačního času. Obdobně



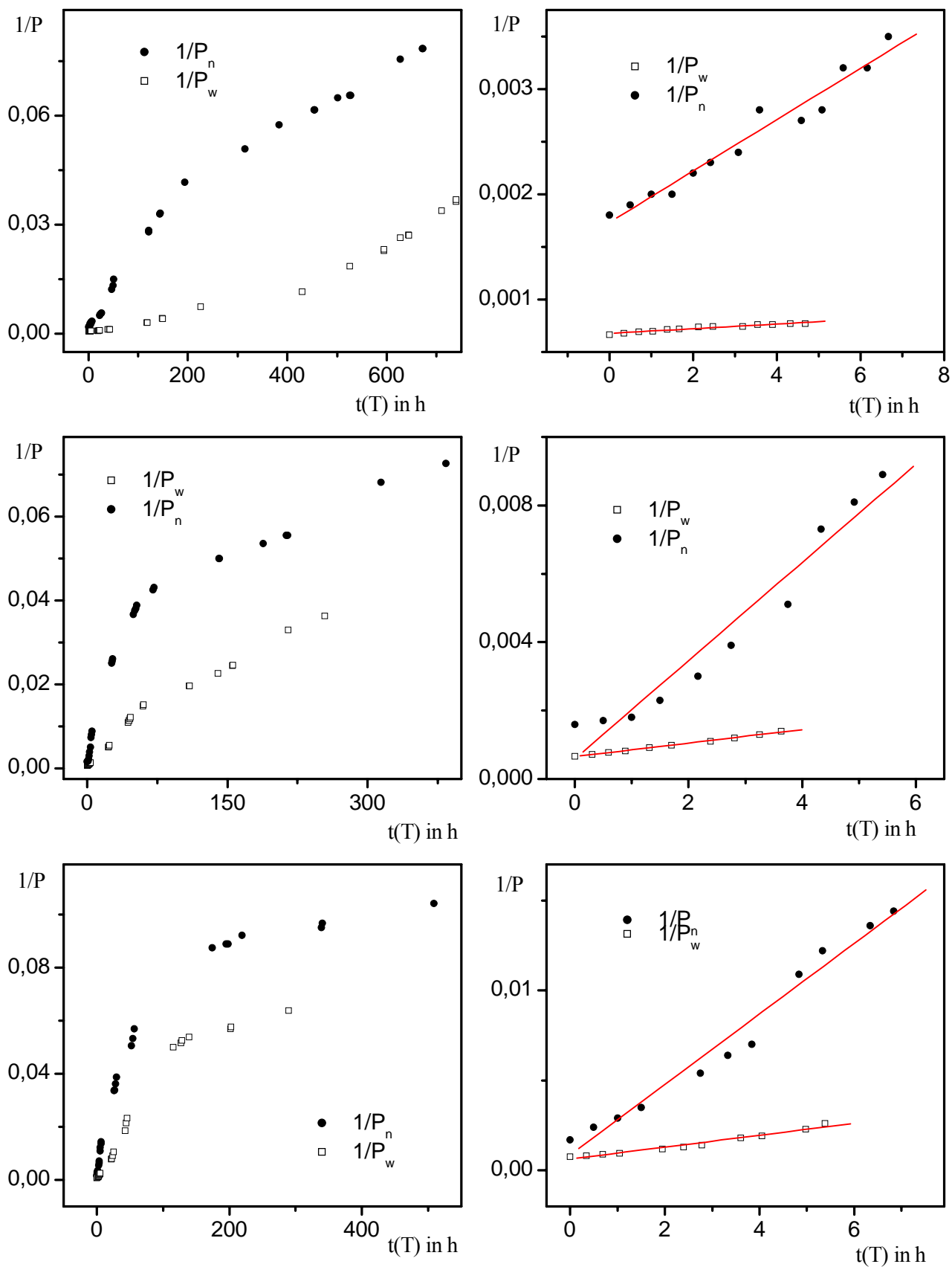
Obr. 14a: Relativní pokles hodnot  $M_w$  pro PFPhA/Rh degradující v THF na vzduchu  $M_w^0 = 158000$



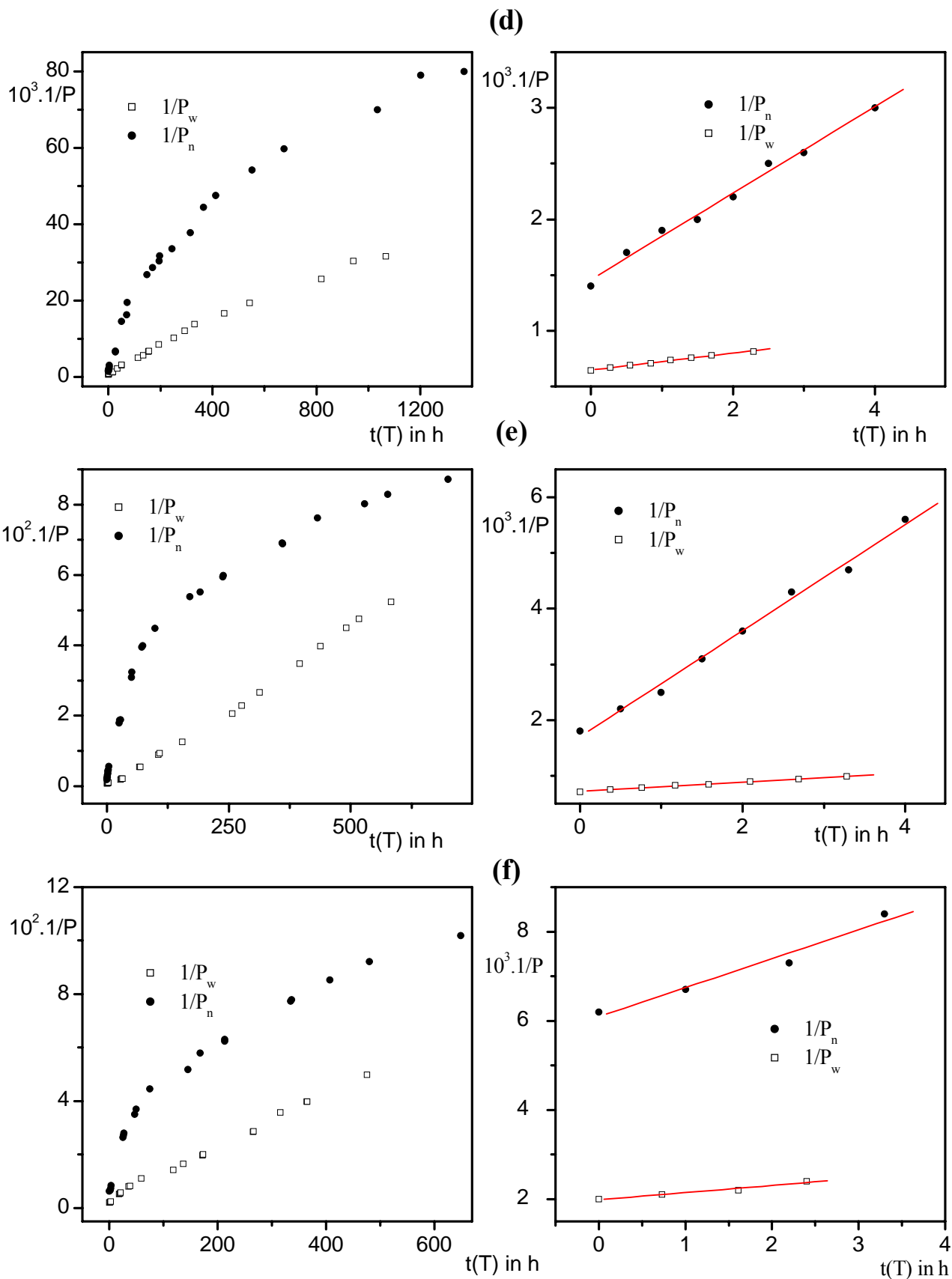
Obr. 14b: Relativní pokles hodnot  $M_w$  pro P3FPhA/Rh a P3CF<sub>3</sub>PhA/Rh degradující v THF na vzduchu,  $M_w^0 = 180000$



Obr. 14c: Relativní pokles hodnot  $M_w$  pro P4FPhA/Rh a P4PePhA/Rh degradující v THF na vzduchu,  $M_w^0 = 158000$



**Obr. 15 a, b, c:** Časová závislost recipročních polymerizačních stupňů v průběhu degradace v THF roztoku. **P2FPhA/Rh** (a), **P3FPhA/Rh** (b), **P4FPhA/Rh** (c).



**Obr. 15 d, e, f:** Časová závislost recipročních polymerizačních stupňů v průběhu degradace v THF roztoku. **P4PePhA/Rh** (d), **P3CF<sub>3</sub>PhA/Rh** (e), **P4MePhA/Rh** (f).



jako pro PFPhA/W byla na základě modelu náhodné degradace vyhodnocována data pro počáteční fáze degradace (prvních 4 – 6 hod), kde je možná lineární reprezentace pro všechny studované vzorky, a to pro výnosy obou reciprokových polymerizačních stupňů. Vyhodnocován byl i P3CF<sub>3</sub>PhA/Rh, kde dochází k degradaci vysokomolekulární části polymeru, která však v počátečních fázích výrazně neovlivnila distribuci molekulových hmotností ve vyhodnocované hlavní frakci polymeru. Hodnoty  $v_n$  a  $v_w$  získané z výnosů  $1/P_n$  a  $1/P_w$  vs.  $t(T)$  pro počátek degradace jsou uvedeny v Tab. 8.

Kritériem náhodného charakteru degradace je shoda hodnot  $v_n$  a  $v_w$  pro studovaný vzorek. Na základě vysokých poměrů  $v_n/v_w$  (Tab. 8) je nutné degradaci všech studovaných polymerů považovat za nenáhodnou, a to i v počátečních fázích, kdy se ještě neprojevuje zvýšený obsah kratších stabilnějších řetězců. Ze srovnání podílů  $v_n/v_w$  pro PFPhA/Rh plyne nárůst odchylky od náhodnosti degradace v řadě P4FPhA/Rh, P3FPhA/Rh, P2FPhA/Rh. Ze stejného srovnání pro skupinu parasubstituovaných vzorků vyplývá zhruba stejná odchylka od náhodnosti degradace pro všechny studované vzorky. U dvou studovaných metasubstituovaných polymerů je větší odchylka od náhodnosti degradace u P3FPhA/Rh než u P3CF<sub>3</sub>PhA/Rh. S konstatováním nenáhodného charakteru degradace ztrácejí hodnoty  $v_n$  a  $v_w$  uvedené v Tab. 8 význam rychlostních konstant degradace. Použití těchto hodnot pro vzájemné porovnání stability vzorků se proto může jevit jako diskutabilní. Nezpochybnitelným kritériem stability může být pouze hodnota  $v_n$ , která na základě Rov. 2a představuje směrnici lineární časové závislosti  $1/P_n$  (vyšší hodnota této směrnice odpovídá rychlejšímu poklesu hodnot  $M_n$ ). Na základě tohoto kritéria je zřejmý pokles stability v řadě P2FPhA/Rh > P3FPhA/Rh ~ P4FPhA/Rh pro studované fluorderiváty. Tento fakt je podpořen i porovnáním relativních poklesů hodnot  $M_w$  (Obr. 14a) pro uvedenou skupinu vzorků (za počáteční molekulovou hmotnost je brána hodnota  $M_w^0=158000$ , tedy počáteční hodnota pro P4FPhA/Rh). Ve skupině parasubstituovaných vzorků je na základě hodnot  $v_n$  evidentní pokles stability v řadě P4PePhA/Rh > P4MePhA/Rh > P4FPhA/Rh. V tomto případě je možné provádět srovnání relativního poklesu  $M_w$  jen pro P4PePhA/Rh a P4FPhA/Rh (Obr 14b), neboť jejich počáteční molekulová hmotnost je dostatečně podobná. U P4MePhA/Rh je  $M_w^0$  výrazně nižší ( $M_w^0=57000$ ) a u zbylých dvou polymerů je při této hodnotě  $M_w$  již velké zastoupení oligomerní frakce ve studovaném vzorku a distribuce molekulových hmotností je značně rozšířená. Ze srovnání metasubstituovaných derivátů je zřejmá vyšší stabilita P3CF<sub>3</sub>PhA/Rh oproti P3FPhA/Rh. Porovnání relativních poklesů  $M_w$  potvrzujících tento závěr je na Obr. 14c. Výše uvedené porovnání rychlostí degradace v jednotlivých skupinách inertně připravených vzorků ukazuje, že na stabilitu polymeru pozitivně působí narůstající sterický vliv substituentu na benzenovém jádře. V porovnávané skupině 4- a 3-substituovaných vzorků jsou stabilnější polymery s objemnými substituenty (Pe a CF<sub>3</sub>); ve skupině PFPhA/Rh je nejstabilnější P2FPhA/Rh (obdobně jako v sérii PFPhA/W), tedy polymer s F- substituentem v poloze nejbližší hlavnímu polymernímu řetězci. Nižší stabilita P4FPhA/Rh v řadě 4-substituovaných polymerů může být dále vysvětlena částečně vlivem elektronegativního působení F-substituentu na snížení hustoty  $\pi$ -elektronů na hlavním řetězci.

**Tab. 8:** Hodnoty  $v_n$  a  $v_w$  určené na základě modelu náhodné degradace pro degradaci P2FPhA/Rh, P3FPhA/Rh, P4FPhA/Rh, P4MePhA/Rh, P4PePhA/Rh a P3CF<sub>3</sub>PhA/Rh v THF roztoku.

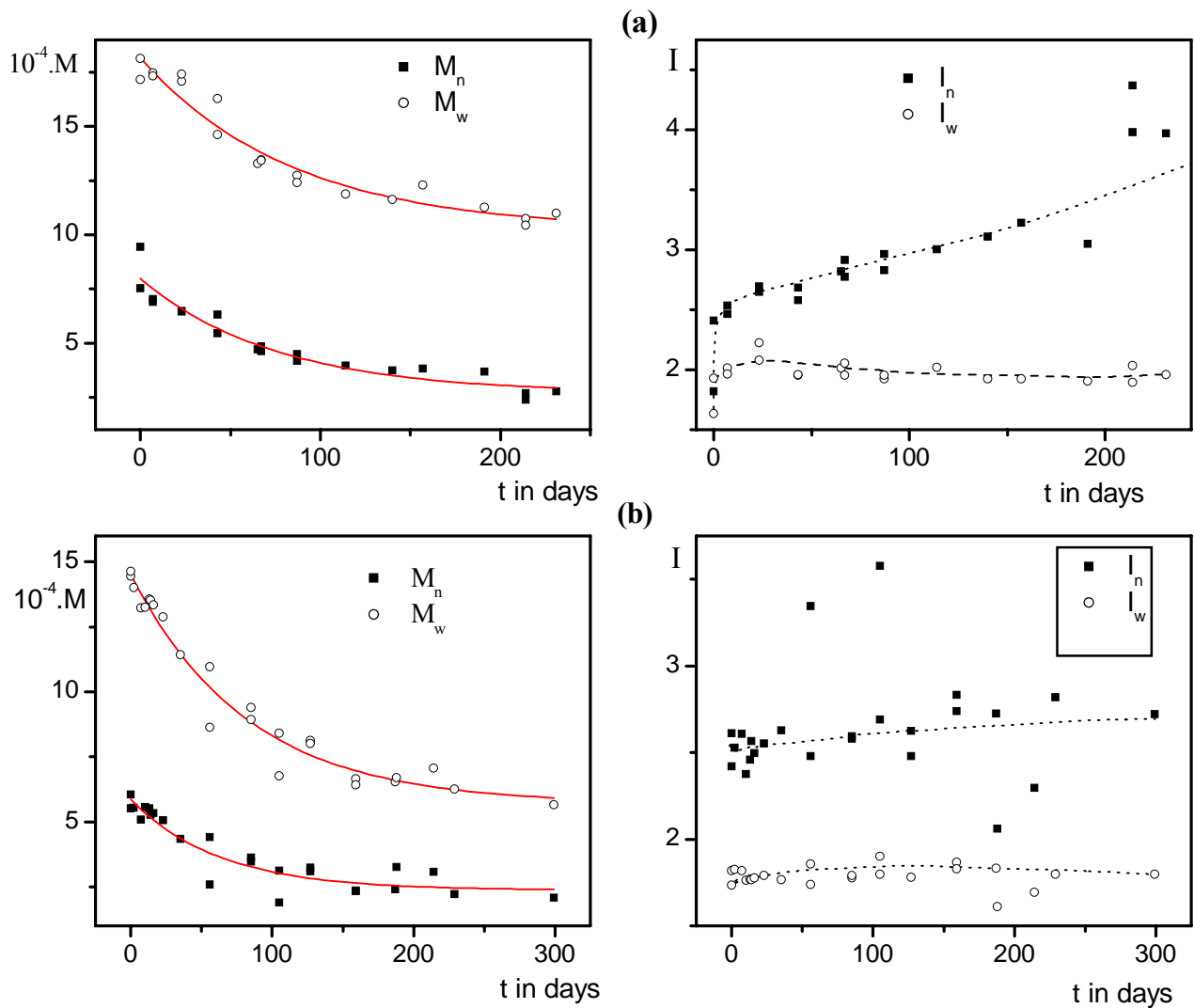
Polymer	$10^6 \cdot v_n$ (min <sup>-1</sup> )	$10^6 \cdot v_w$ (min <sup>-1</sup> )	$v_n / v_w$
<b>P2FPhA/Rh</b>	4,0	0,37	10,8
<b>P3FPhA/Rh</b>	28	3,4	8,2
<b>P4FPhA/Rh</b>	33	5,5	6,0
<b>P4MePhA/Rh</b>	11	2,2	5,0
<b>P4PePhA/Rh</b>	6,5	1,3	5,0
<b>P3CF<sub>3</sub>PhA/Rh</b>	16	1,4	11,4

### 3.2.2. SEC studie oxidativní degradace P2FPhA/Rh a P4FPhA/Rh v pevné fázi na vzduchu

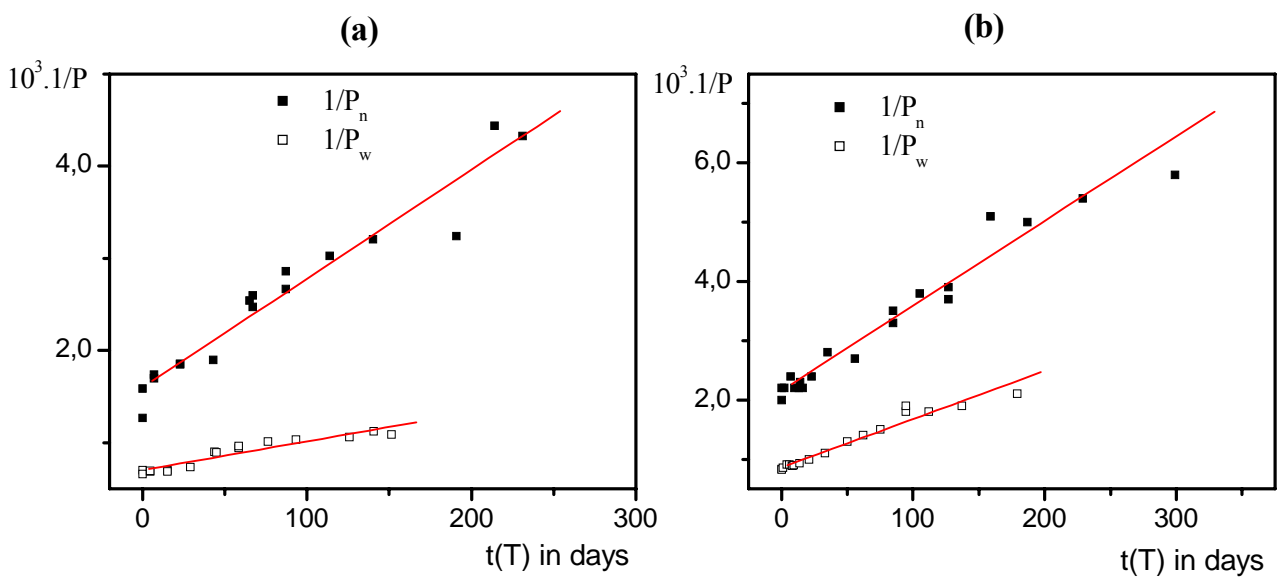
U P2FPhA/Rh a P4FPhA/Rh byla degradace studována i v pevné fázi. Experiment byl proveden za podmínek uvedených v Kap. 2. Vzorky zdegradovaly na 60% (P2FPhA/Rh) a 40% (P4FPhA/Rh) své původní hodnoty  $M_w$ . V průběhu degradace nebyla pozorována tvorba oligomerů ani výrazné rozšíření distribuce molekulových hmotností jako u degradace v roztoku. Hodnoty  $I_w$  se během degradace v pevné fázi téměř nemění. Hodnota  $I_n$  narůstá mírně jen u P2FPhA/Rh, což by odpovídalo malému nárůstu obsahu kratších řetězců. Molekulárně hmotnostní charakteristiky vzorků v závislosti na době degradace jsou uvedeny na Obr. 16, Obr. 17 představuje časovou závislost reciprokových polymerizačních stupňů. Tyto závislosti na Obr. 17 lze proložit přímkami a určit hodnoty  $v_n$  a  $v_w$  (Tab. 9). Z výsledků v Tab. 9 při porovnání s hodnotami v Tab. 8 plynou následující závěry: (i) v pevné fázi se degradace více blíží náhodnému charakteru než degradace stejných vzorků v roztoku (v případě P4FPhA/Rh je možné degradaci v pevné fázi považovat za náhodnou popř. náhodnému charakteru blízkou), (ii) na základě hodnot  $v_n$  vykazují oba studované vzorky v pevné fázi zhruba stejnou stabilitu, (iii) oba studované vzorky jsou v pevné fázi mnohem stabilnější než v roztoku. Použijeme-li jako kritérium hodnotu  $v_n$ , vychází pro P2FPhA/Rh 500 krát a pro P4PhA/Rh dokonce 3000 krát vyšší stabilita v pevné fázi než v roztoku.

**Tab. 9:** Hodnoty  $v_n$  a  $v_w$  určené na základě Rov. 2a a 2b pro degradaci P2FPhA/Rh a P4FPhA/Rh v pevné fázi.

Polymer	$v_n$ (min <sup>-1</sup> )	$v_w$ (min <sup>-1</sup> )	$v_n / v_w$
<b>P2FPhA/Rh</b>	$8,2 \cdot 10^{-9}$	$2,2 \cdot 10^{-9}$	3,7
<b>P4FPhA/Rh</b>	$9,9 \cdot 10^{-9}$	$5,7 \cdot 10^{-9}$	1,7



**Obr. 16:** Závislosti středů molekulových hmotností a indexů polydisperzity na době degradace v pevné fázi pro P2FPhA/Rh (a), P4FPhA/Rh (b)



**Obr. 17:** Časová závislost recipročních polymerizačních stupňů (podle Rov. 2a,2b) v průběhu degradace v pevné fázi pro (a) P2FPhA/Rh, (b) P4FPhA/Rh.

### 3.2.3. Vzájemné porovnání stability vzorků P2FPhA/W, P4FPhA/W a P2FPhA/Rh, P4FPhA/Rh na základě výsledků SEC studie

Pro tyto dvě dvojice polymerů byla provedena nejdůkladnější SEC studie oxidativní degradace (v roztoku i v pevné fázi). Jelikož pro polymery připravené inertně byl konstatován nenáhodný charakter degradace, je možné pouze kvalitativní vzájemné porovnání stability a to na základě hodnot  $v_n$ . Tyto hodnoty jsou pro větší přehlednost uvedeny v Tab. 10.

**Tab. 10:** Hodnoty  $v_n$  (podle Rov. 2a a 2b) pro degradaci P2FPhA/W, P4FPhA/W, P2FPhA/Rh a P4FPhA/Rh v THF roztoku a v pevné fázi.

Polymer	$10^6 v_n$ (roztok)( $\text{min}^{-1}$ )	$10^8 v_n$ (pevná fáze)( $\text{min}^{-1}$ )
P2FPhA/W	1,3	2,1
P2FPhA/Rh	4,0	0,82
P4FPhA/W	4,8	2,2
P4FPhA/Rh	33	0,99

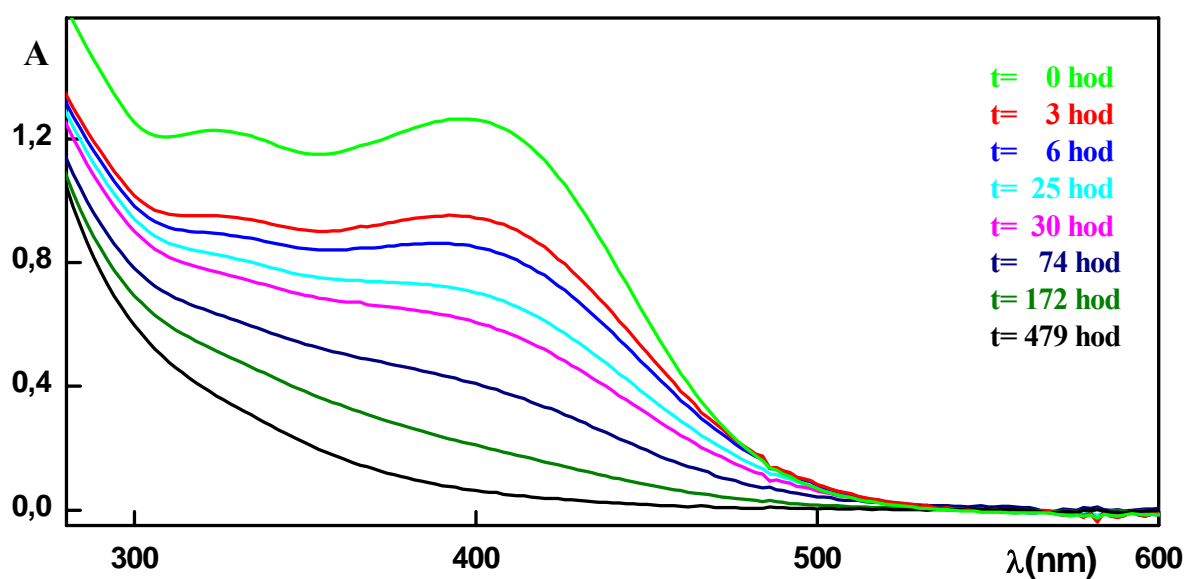
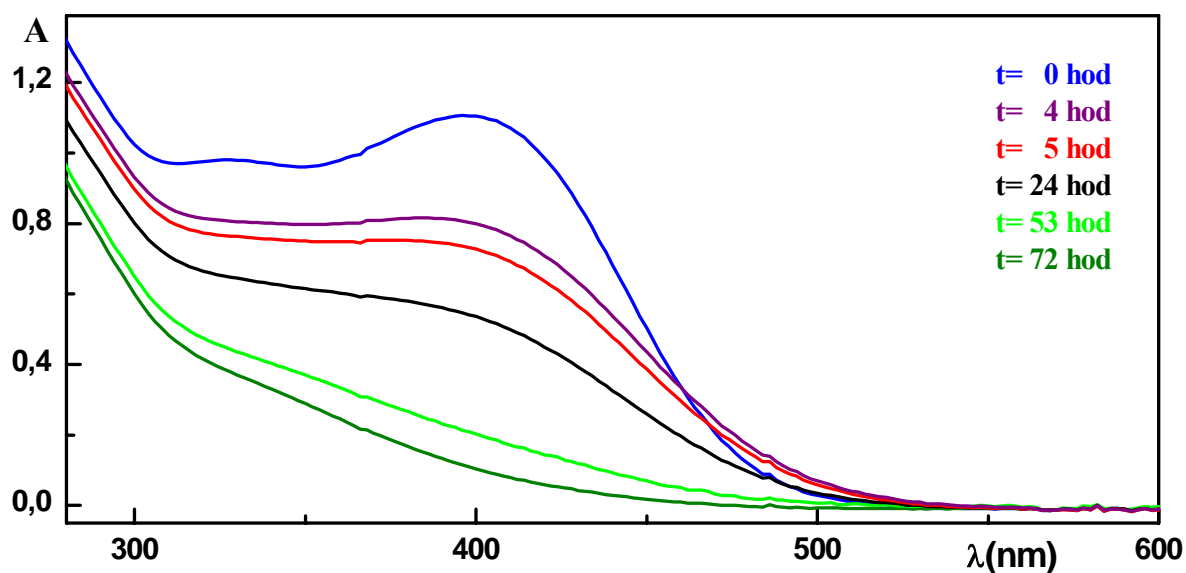
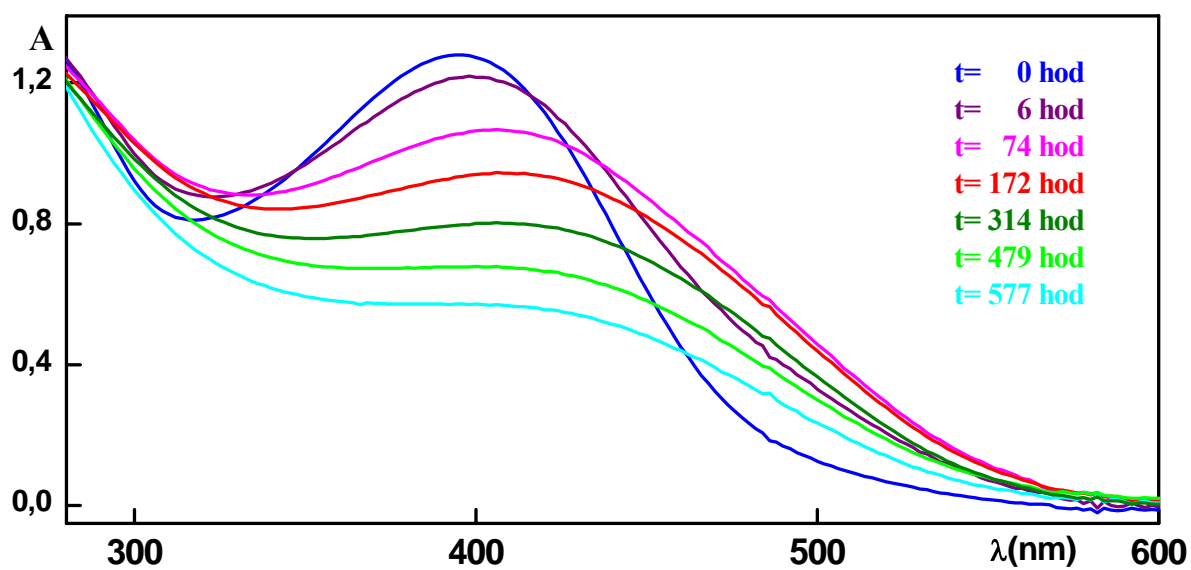
Kromě již zmiňované vyšší roztokové stability 2-substituovaných polyfenylacetylenů v rámci sérií PPhA/W a PPhA/Rh plyne z Tab. 10 další závěr: na základě kritéria  $v_n$  je zřejmá vyšší stabilita v pevné fázi pro inertně připravené vzorky v porovnání s polymery připravenými metathetickou polymerizací. Pro degradaci v roztoku je však závěr právě opačný: metatheticky připravený polymer degraduje vždy pomaleji v porovnání s odpovídajícím vzorkem připraveným inertně. Závěr pro roztokovou degradaci je překvapivý, uvažíme-li vliv použitého katalyzátoru na mikrostrukturu polymerů a především na míru konjugace dvojných vazeb v hlavním řetězci. Jak vyplývá z UV-VIS charakterizace (Kap. 2), inertně připravené vzorky vykazují nižší míru konjugace v hlavním řetězci než stejné polymery připravené metatheticky. Na základě obecných představ, ale i konkrétních závěrů (např. zvýšená stabilita pouze slabě konjugovaných polymerů disubstituovaných acetylenů), by tedy nižší konjugace inertně připravených vzorků měla přispívat k vyšší stabilitě, a to nejen v pevné fázi, ale i v roztoku. Vysvětlení tohoto zdánlivého rozporu bude podáno v následujících kapitolách.

### 3.2.4. UV-VIS studie stárnutí P2FPhA/Rh, P3FPhA/Rh, P4FPhA/Rh, P4MePhA/Rh, P4PePhA/Rh a P3CF<sub>3</sub>PhA/Rh v tetrahydrofuranovém roztoku na vzduchu

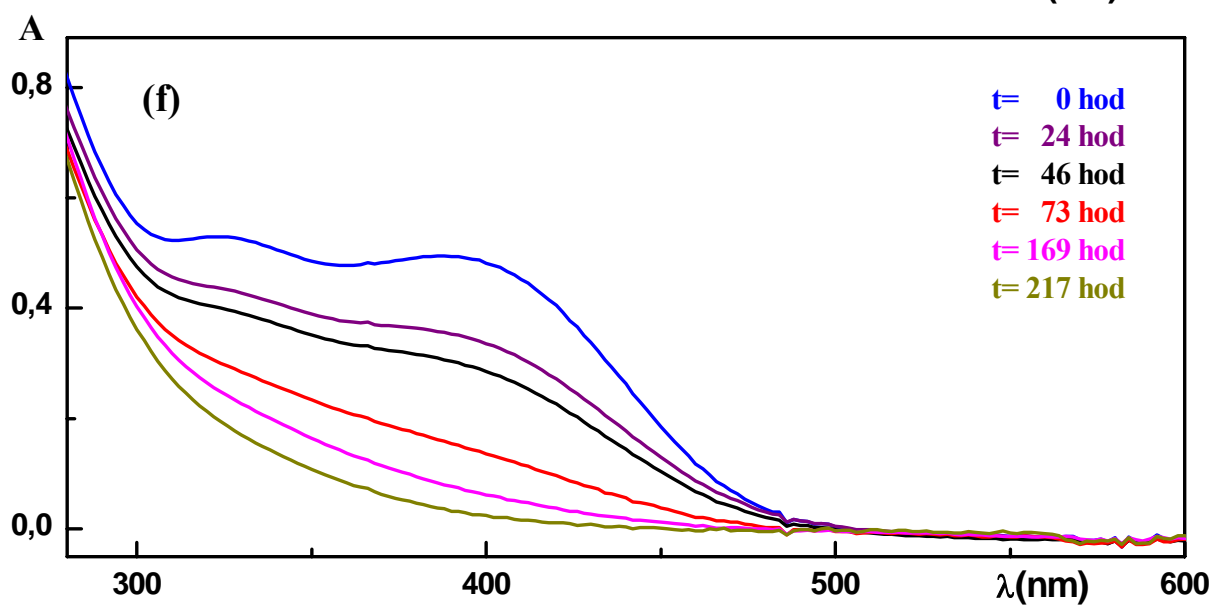
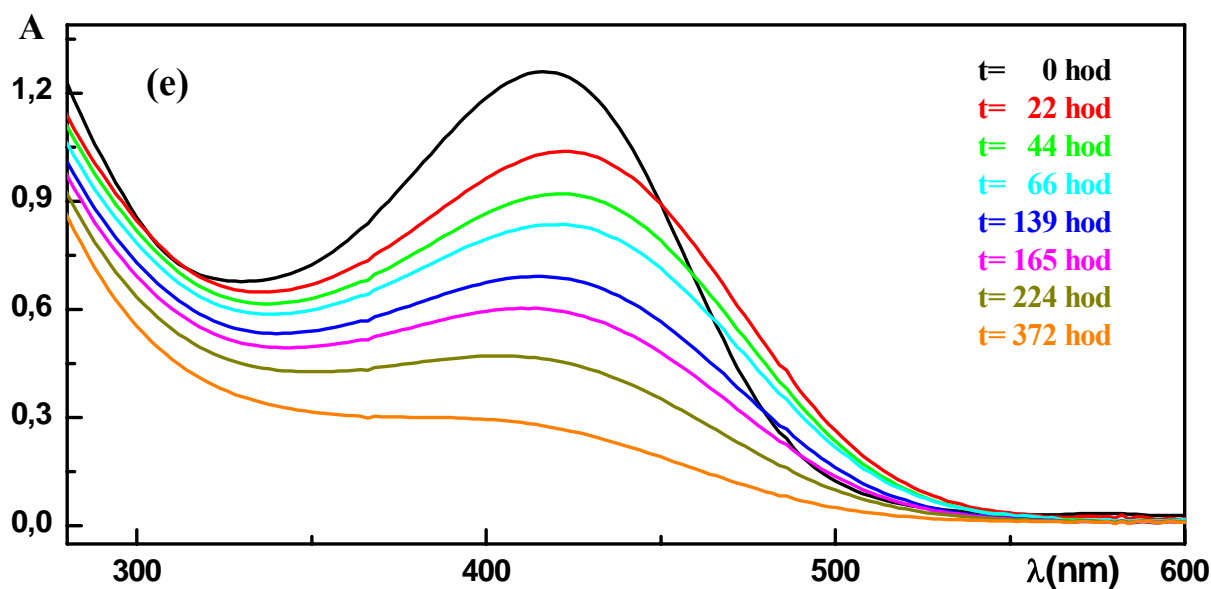
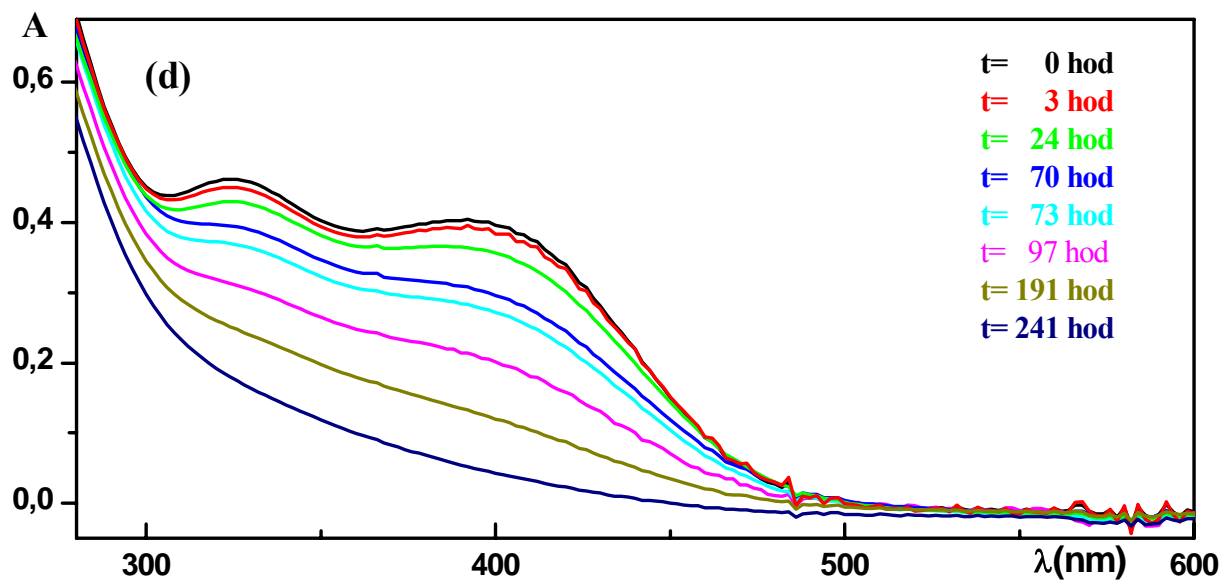
Procesy spojené s roztokovým stárnutím polymerů připravených inertními polymerizacemi byly studovány též pomocí UV-VIS spektroskopie. Výsledky analýz jsou ukázány na Obr. 18 a Obr. 19. První z nich obsahuje soutisky reprezentativních UV-VIS spekter v závislosti na čase stárnutí v THF roztoku. Podobně jako v Kap. 3.1.2. jsou prezentovány pouze části spekter, tedy oblast absorpce konjugovaných sekvencí hlavních polyenových řetězců (cca 300 až 600 nm). Obdobně jako u série PFPhA/W ani u polymerů připravených inertně se s časem stárnutí roztoku nemění pás ~250 nm odpovídající absorpci fenylových skupin. Časový vývoj hodnoty  $S_R$  (Rov. 6) je zachycen na Obr. 19.

Ve spektrech P4FPhA/Rh, P4MePhA/Rh a P4PePhA/Rh je patrný stejný časový vývoj jako u vzorků připravených metathetickou polymerizací. S časem klesá celková absorbance ve studované oblasti vlnových délek a snižují se hodnoty vlnových délek hran absorpčních pásů a maxim těchto pásů. Toto pozorování je v souladu s výsledky SEC analýz, tedy dokumentuje zkracování konjugovaných sekvencí vlivem oxidativní degradace vzorku. Zásadně odlišný je však časový vývoj UV-VIS spekter u P3CF<sub>3</sub>PhA/Rh, P3FPhA/Rh a především u P2FPhA/Rh. U těchto polymerů dochází v první fázi stárnutí k nárůstu vlnových délek hran absorpčních pásů. U P3CF<sub>3</sub>PhA/Rh a P2FPhA/Rh je tento jev navíc doprovázen i posunem maxima absorpčního pásu k vyšším vlnovým délkám (u P2FPhA/Rh až o cca 20 nm). Nárůst absorbance při vyšších hodnotách vlnových délek je nejvýraznější u P2FPhA/Rh, kde vede dokonce ke zvýšení celkové absorbance roztoku polymeru (hodnoty  $S_R$ ) (Obr. 19a). Po dosažení nejvyšší hodnoty vlnové délky hrany absorpčního pásu je další časový vývoj UV-VIS spekter obdobný jako u vzorků P4FPhA/Rh, P4MePhA/Rh a P4PePhA/Rh. Vezmeme-li v úvahu, že hrana optické absorpce se posouvá k vyšším vlnovým délkám s rostoucí efektivní délkou konjugace, z výsledku UV-VIS analýz P3CF<sub>3</sub>PhA/Rh, P3FPhA/Rh a P2FPhA/Rh vyplývá, že u těchto vzorků dochází v průběhu stárnutí v roztoku ke zvyšování míry konjugace dvojných vazeb. Vyšší míru konjugace (i) mají v rámci dané mikrostruktury řetězce s vyšší délkou, (ii) ze stejně dlouhých řetězců jsou lépe konjugovány řetězce s trans konfigurací na dvojných vazbách. Jelikož u všech studovaných vzorků bylo jednoznačně prokázáno zkracování řetězců vlivem oxidativní degradace, jako jediné možné vysvětlení pozorovaného nárůstu absorpce při vyšších vlnových délkách se jeví nárůst obsahu trans monomerních jednotek cestou izomerizace cis jednotek na trans jednotky. Tento závěr je podpořen též skutečností, že obdobné změny v charakteru UV-VIS spekter byly pozorovány při tlakově indukované cis-trans izomerizaci některých inertně připravených polyfenylacetylenů v pevné fázi [9] (Kap. 1.5).

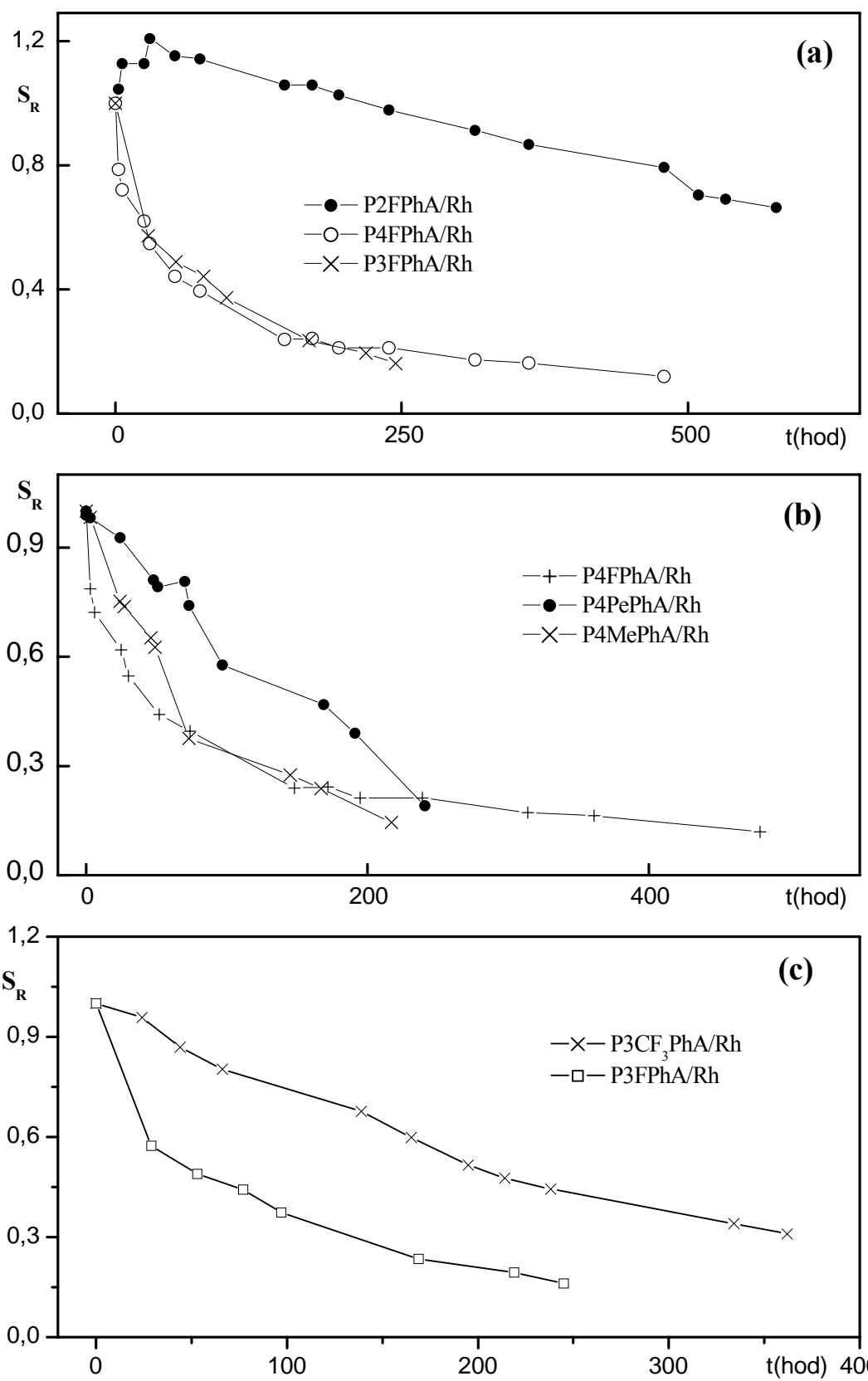
Výše popsaný časový vývoj UV-VIS spekter P3CF<sub>3</sub>PhA/Rh, P3FPhA/Rh a P2FPhA/Rh spolu s výsledky SEC studie svědčí o tom, že v průběhu stárnutí těchto polymerů v THF roztoku probíhají paralelně dva děje, které mají vzájemně opačný vliv na míru konjugace v hlavních řetězcích: (i) oxidativní degradace snižující délku řetězců a tím i možnou míru konjugace dvojných vazeb, a (ii) cis-trans izomerizace, která naopak míru konjugace zvyšuje díky nárůstu obsahu trans monomerních jednotek. Pozorovaný posun hran a maxim ve VIS oblasti spekter k vyšším vlnovým délkám svědčí o tom, že v počátečních fázích stárnutí těchto vzorků převažuje izomerizační efekt nad efektem degradačním. Je oprávněné uvažovat, že stejné paralelní procesy probíhají i při roztokovém stárnutí ostatních tří inertně připravených vzorků (P4FPhA/Rh, P4MePhA/Rh a P4PePhA/Rh), v tomto případě však po celou dobu stárnutí zřejmě převažuje snižování konjugace způsobené degradací nad jejím zvyšováním



Obr. 18 a, b, c: Reprezentativní soubory UV-VIS spekter pro P2FPhA/Rh (a), P3FPhA/Rh (b) a P4FPhA/Rh (c) degradující v THF roztoku. Příslušné degradační časy jsou uvedeny v jednotlivých souborech.



Obr. 18 d, e, f: Reprezentativní soubory UV-VIS spekter pro P4PePhA/Rh (d), P3CF<sub>3</sub>PhA/Rh (e) a P4MePhA/Rh degradujících v THF roztoku. Příslušné degradační časy jsou uvedeny v jednotlivých souborech.



**Obr. 19 a, b, c:** Porovnání vývoje hodnot  $S_R$  při degradaci v THF roztoku pro  
 (a) P2FPhA/Rh, P3FPhA/Rh, P4FPhA/Rh, (b) P4FPhA/Rh, P4PePhA/Rh, P4MePhA/Rh  
 (c) P3CF<sub>3</sub>PhA/Rh, P3FPhA/Rh

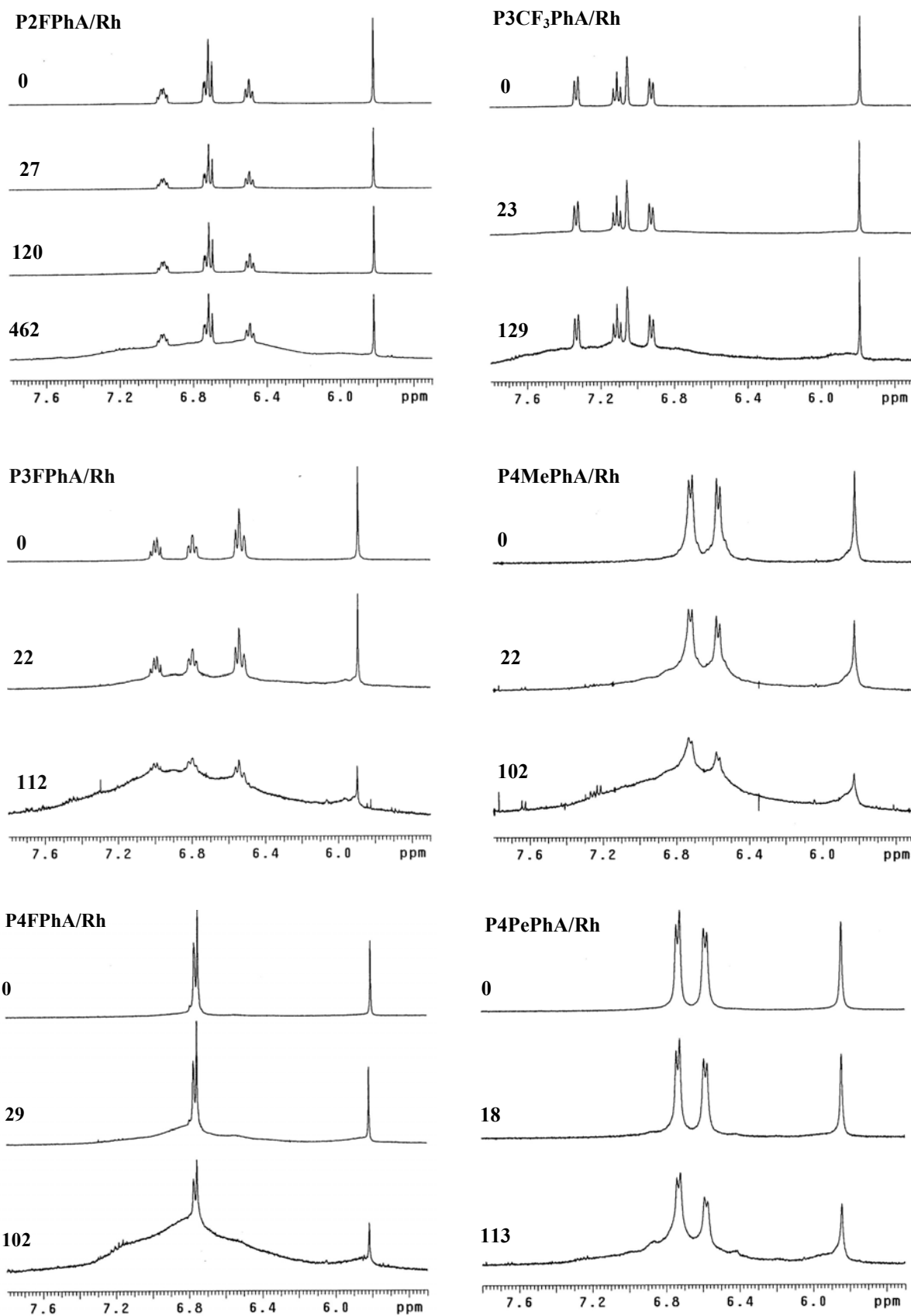


v důsledku izomerizace a izomerizační příspěvek tedy není manifestován v UV-VIS spektrech. S cílem potvrdit tyto závěry a získat detailnější informace o cis-trans izomerizaci všech inertně připravených vzorků byl tento proces dále studován metodou  $^1\text{H}$  NMR. Výsledky této studie jsou uvedeny v následující kapitole.

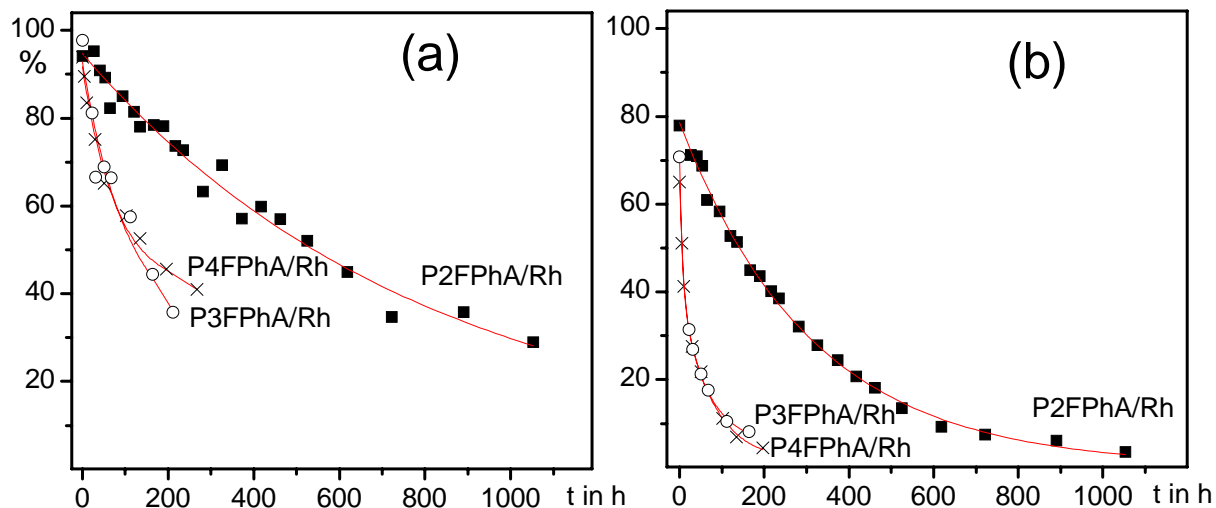
### 3.2.5. $^1\text{H}$ NMR studie cis-trans izomerizace PFPhA/Rh, P4MePhA/Rh, P4PePhA/Rh a P3CF<sub>3</sub>PhA/Rh v tetrahydrofuranovém roztoku na vzduchu

Vzorky připravené inertní polymerizací vykazují díky vysoké mikrostrukturní uniformitě velmi dobře rozlišená  $^1\text{H}$  NMR spektra, především je velmi dobře patrný ostrý signál protonů hlavního řetězce v monomerních jednotkách s cis konfigurací ( $\text{H}_{\text{cis}}$ ) (Kap. 2.1.). Ukázalo se, že výrazná ostrost a rozlišení signálů dovoluje získat kvalitní  $^1\text{H}$  NMR spektra i při koncentraci vzorku 2 mg/ml, tedy hodnotě blízké koncentraci používané při SEC degradační studii (takto nízká koncentrace je v případě NMR analýz většiny polymerů nedostačující). Tento fakt byl s úspěchem využit v rámci této NMR studie, při které byly dlouhodobě, po dobu několika dnů, sledovány změny v  $^1\text{H}$  NMR spektrech polymerů rozpuštěných v THF- $d_8$  na vzduchu. Výsledky jsou uvedeny na Obr. 20 obsahujícím reprezentativní  $^1\text{H}$  NMR spektra získaná v průběhu studie. Ukazuje se, že s časem stárnutí v roztoku se signály jednotlivých protonů rozšiřují a snižuje se intenzita signálu  $\text{H}_{\text{cis}}$ . V pokročilých fázích stárnutí se charakter spektra stále více blíží  $^1\text{H}$  NMR spektrům mikrostrukturně neuniformních metatheticky připravených polyfenylacetylenů (např. PFPhA/W, Obr. 2, nebo [39]). Stárnutí všech studovaných vzorků v roztoku tedy způsobuje pokles mikrostrukturní uniformity polymerů způsobený zřejmě převážně postupným poklesem původně dominantního obsahu cis monomerních jednotek cestou cis-trans izomerizace. Ukazuje se tedy, že cis na trans izomerizace inertně připravených polyacetylenů probíhá nejen v důsledku tlakového nebo teplotního zatížení [9, 51] (Kap. 1. 5.), ale i při pouhém stárnutí polymerů v roztoku. Detailní rozbor  $^1\text{H}$  NMR spekter pro pokročilé fáze stárnutí ukazuje zajímavou skutečnost: i přes značný pokles celkové mikrostrukturní uniformity dokumentovaný především výrazným rozšířením signálu v aromatické oblasti, zůstává ve spektrech stále patrný, byť málo intenzivní, přesto ostrý signál  $\text{H}_{\text{cis}}$  s nezměněnou hodnotou chemického posunu. Současně jsou na širokém společném signálu aromatických protonů stále patrné původní rozlišené signály jednotlivých protonů, a to mnohdy včetně štěpení pozorovaného u čerstvě rozpuštěných vzorků. Tento fakt je na Obr. 20 nejlépe patrný pro P3FPhA/Rh, P4FPhA/Rh a P4MePhA/Rh, nicméně byl pozorován u všech studovaných vzorků v pokročilejších, na Obr. 20 neprezentovaných, stádiích stárnutí. Toto zjištění zřejmě svědčí o tom, že i v pokročilé fázi stárnutí se ve vzorku stále nachází určité množství řetězců s dostatečně dlouhými mikrostrukturně neporušenými a cis-uniformními sekvencemi. Na základě NMR výsledků není možné učinit závěr o délce těchto neporušených sekvencí, taktéž není možné jednoznačně rozhodnout, proč proces cis-trans izomerizace neprobíhá rovnoměrně a proč i přes pokročilou fázi tohoto procesu jisté množství mikrostrukturně neporušených cis-uniformních sekvencí ve vzorku zůstává.

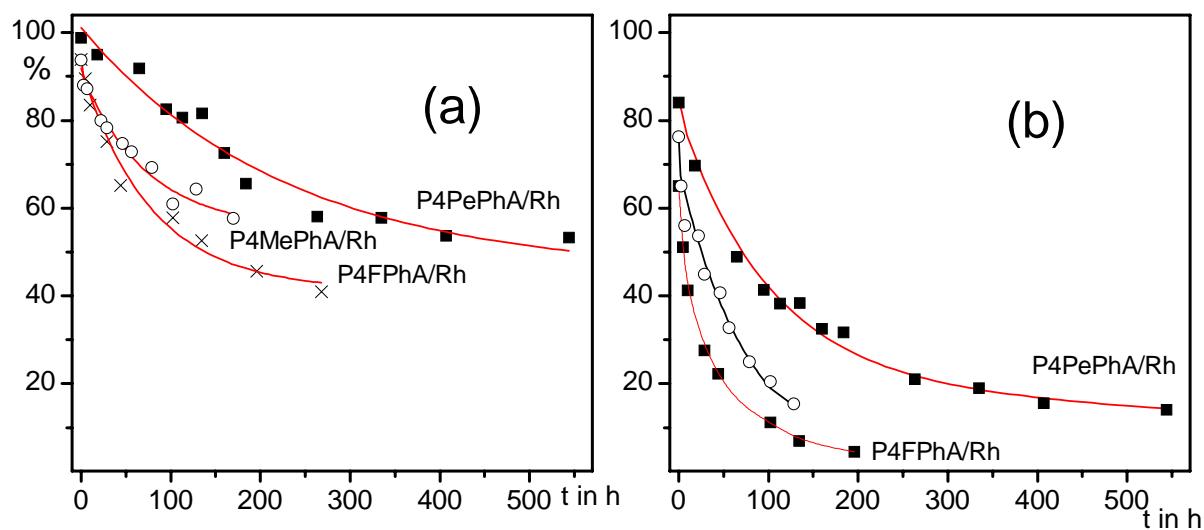
Vyhodnocením  $^1\text{H}$  NMR spekter [39, 40] (Rov. 3) byl získán jednak (i) obsah cis monomerních jednotek nacházejících se pouze v dlouhých cis-uniformních sekvencích (cis – dlouhé sekvence), a jednak (ii) celkový obsah cis monomerních jednotek (cis – celkové). V prvním případě byla uvažována pouze plocha ostrého  $\text{H}_{\text{cis}}$  signálu, v druhém případě plocha signálu v rozmezí 5,30 až 6,10 ppm, tedy přibližně integrace v mezích používaných pro stanovení obsahu cis jednotek z hůře rozlišených  $^1\text{H}$  NMR spekter neuniformních polymerů (viz např. Obr. 2 a Tab. 1, nebo [39]). Druhý způsob vyhodnocení zahrnuje i signály protonů hlavního řetězce v kratších cis sekvencích popř. v samostatných cis vazbách. Tyto signály



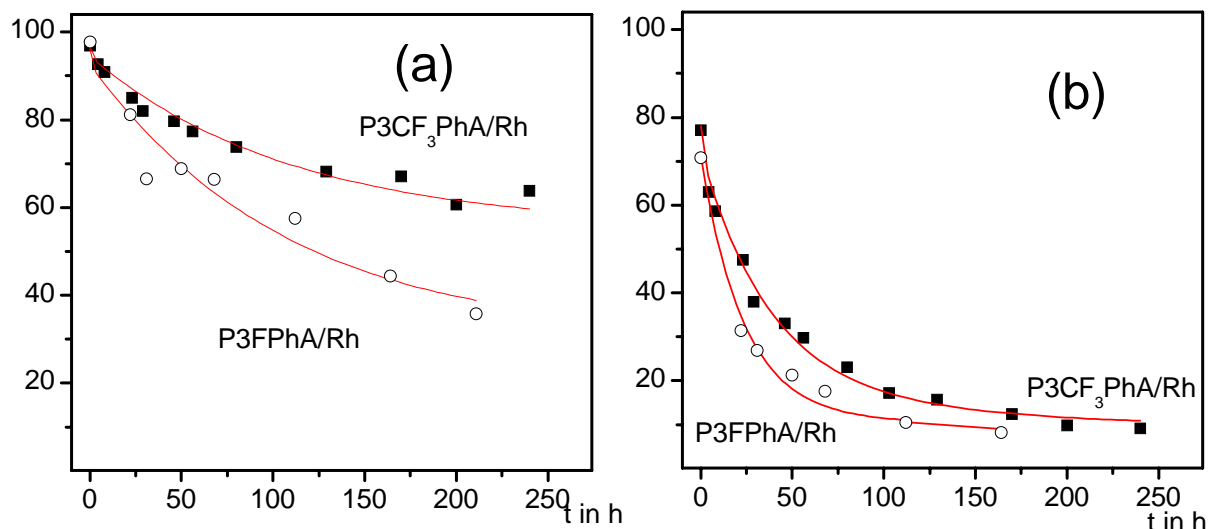
**Obr. 20:** Časové změny  $^1\text{H}$  NMR spekter všech (inertně připravených) studovaných vzorků. Doby izomerizace vzorků jsou uvedeny v jednotlivých soutiscích.



**Obr. 21:** časový vývoj zastoupení celkového obsahu cis jednotek (a) a obsahu dlouhých cis sekvencí v průběhu degradace v THF  $d_8$  roztoku pro vzorky PFPhA/Rh



**Obr. 22:** časový vývoj zastoupení celkového obsahu cis jednotek (a) a obsahu dlouhých cis sekvencí v průběhu degradace v THF  $d_8$  roztoku pro vzorky P4FPhA/Rh, P4MePhA/Rh a P4PePhA/Rh



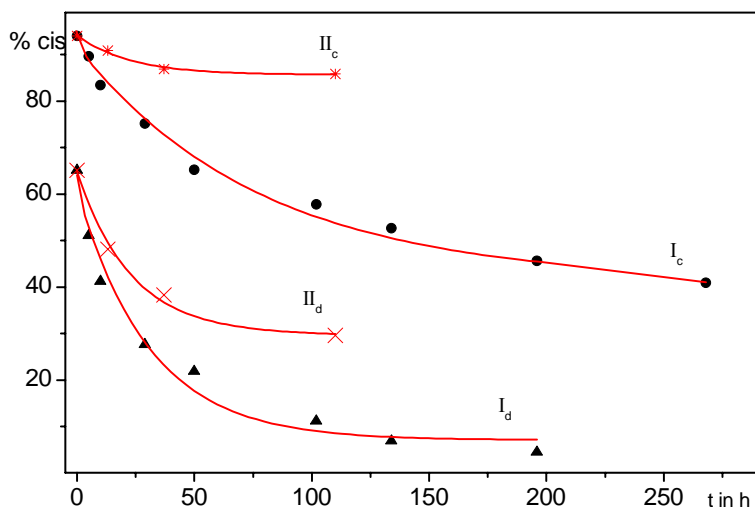
**Obr. 23:** časový vývoj zastoupení celkového obsahu cis jednotek (a) a obsahu dlouhých cis sekvencí v průběhu degradace v THF  $d_8$  roztoku pro vzorky P3FPhA/Rh a P3CF<sub>3</sub>PhA/Rh

jsou více rozptýlené od ostrého  $H_{cis}$  signálu vzhledem k různému vlivu okolních trans jednotek (sekvencí) na polymerním řetězci.

Časové závislosti takto získaných hodnot jsou uvedeny na Obr. 21 – 23. Z těchto závislostí je patrná různá rychlost cis-trans izomerizace jednotlivých studovaných vzorků. Všechny studované vzorky měly podobnou výchozí mikrostrukturní uniformitu (Tab. 1), t.j. velmi podobný vysoký obsah cis monomerních jednotek a vysoké zastoupení HT spojení monomerních jednotek. U P4PePhA/Rh, P4MePhA/Rh a P3CF<sub>3</sub>PhA/Rh nebyla sice orientační izomerie stanovována, můžeme však předpokládat podobné hodnoty jako u vzorků PFPhA/Rh vzhledem k použití stejného polymerizačního katalyzátoru. Na Obr. 21 znázorněné časové závislosti poklesu obsahu cis monomerních jednotek ukazují pomalejší cis-trans izomerizaci P2FPhA/Rh oproti P3FPhA/Rh a P4FPhA/Rh (u posledních dvou je tato rychlost srovnatelná). Pro série 4- a 3- substituovaných polymerů rezultuje pokles rychlosti cis-trans izomerizace v řadách P4FPhA/Rh > P4MePhA/Rh > P4PePhA/Rh, resp. P3FPhA/Rh > P3CF<sub>3</sub>PhA/Rh. Pokles rychlosti izomerizace v jednotlivých sériích kvalitativně odpovídá narůstajícímu sterickému vlivu substituentů na aromatickém jádře: pomaleji izomerizují polymery (i) s objemným substituentem v polohách 3 a 4 (Pe, CF<sub>3</sub>) a (ii) v rámci série PFPhA/Rh izomer s F-substituentem v poloze 2, tedy v poloze nejbližší hlavnímu polyenovému řetězci. Tento závěr velmi dobře koresponduje s představou změny konfigurace cestou rotačního štěpení dvojně vazby, tak jak je uvedeno v návrhu mechanismu tlakově indukované izomerizace v tuhé fázi [9] (Schéma 7). Porovnání výše uvedených závěrů pro rychlost cis-trans izomerizace se závěry pro rychlost oxidativní degradace (SEC studie, Kap. 3.2.1.) ukazuje kvalitativně shodnou závislost rychlostí obou procesů na typu substituentu: jak rychlost degradace tak rychlost cis-trans izomerizace s narůstajícím sterickým efektem substituentu klesají. Nabízí se proto otázka, zda pozorovaný pokles obsahu cis monomerních jednotek není způsoben jejich přednostním zánikem v průběhu degradace. Ukazuje se však, že takováto interpretace zásadně neodpovídá zjištěným experimentálním faktům: (i) Pokud by byl nárůst obsahu trans jednotek ve vzorku dán pouhým zánikem (štěpením) jednotek cis, nebyl by v UV-VIS spektrech na Obr. 18 pozorován posun hrany a maxima absorpce k vyšším hodnotám  $\lambda$ . (ii) Uvažujme dále nejrychleji degradující a izomerizující vzorek P4FPhA/Rh. U tohoto vzorku po degradaci z hodnoty  $M_n=68000$  na  $M_n=7000$  poklesl celkový obsah cis vazeb z 94% na 77%. V případě, že by úbytek cis vazeb byl způsoben jen jejich výhradním štěpením, poklesl by obsah cis vazeb o pouhé 2%.

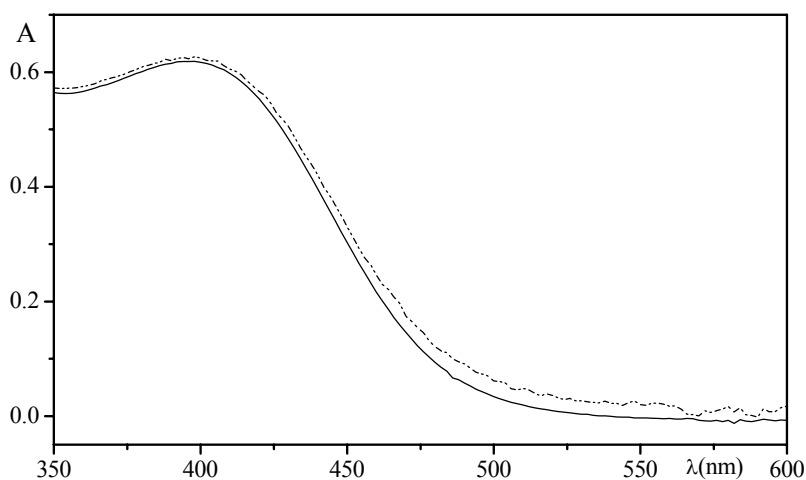
Jelikož degradace a izomerizace v roztoku probíhají paralelně, nabízí se další otázka – zda a případně do jaké míry jsou tyto dva procesy vzájemně podmíněny. Zamezení roztokové degradace je možno dosáhnout rozpuštěním polymeru v odplyněném rozpouštědle za podmínek zabraňujících přístupu vzduchu. Byl proto proveden experiment, ve kterém bylo sledováno stárnutí P4FPhA/Rh v THF roztoku bez přítomnosti kyslíku. V odplyněném THF [59] byl rozpuštěn vzorek (na koncentraci cca 2 mg/ml), roztok byl rozdělen do tří ampulí a tyto zataveny. Rozpuštění a distribuce roztoku byla provedena standardní vakuovou technikou v celoskleněných zatavených aparaturách [25], (tyto operace provedl Dr. Sedláček). Pro každou analýzu byla v příslušném čase ampule s roztokem otevřena. Okamžitě po otevření bylo změřeno UV-VIS spektrum a provedena SEC analýza, ze zbývajících roztoku byl po vysrážení methanolem izolován polymer pro NMR analýzu (srážení proběhlo max. 5 minut po otevření ampule). Během stárnutí polymeru v roztoku pod vakuem došlo k mírnému poklesu jeho molekulové hmotnosti (na 80% původní hodnoty  $M_w$  v průběhu 112 hod). Tento zanedbatelný pokles je možné vysvětlit jako důsledek degradace zbytkovým kyslíkem obsaženým v THF. Je třeba zdůraznit, že ve stejném roztoku vystaveném běžné atmosféře klesá za stejný čas  $M_w$  na 5% své původní hodnoty. Výsledky tohoto experimentu jsou

ukázány na Obr. 24, který porovnává časový pokles obsahu cis monomerních jednotek v průběhu stárnutí polymeru v THF roztoku na vzduchu a pod vakuem.



**Obr. 24:** Poklesy obsahu cis vazeb v průběhu stárnutí roztoku ve vakuu (II<sub>c</sub>, II<sub>d</sub>) a na vzduchu (I<sub>c</sub>, I<sub>d</sub>). Závislosti I<sub>c</sub> a II<sub>c</sub> znázorňují pokles celkového obsahu cis vazeb, I<sub>d</sub> a II<sub>d</sub> znázorňují pokles obsahu dlouhých cis sekvencí.

Ukazuje se, že cis-trans izomerizace P4FPhA/Rh v roztoku probíhá i bez přístupu kyslíku, tedy při potlačení oxidativní degradace, její rychlost je však pomalejší než v případě cis-trans izomerizace probíhající paralelně s procesem oxidativní degradace. Cis-trans izomerizaci v roztoku bez přístupu vzduchu potvrzuje i Obr. 25, ze kterého je patrný malý, nicméně zřetelný posun hrany absorpčního pásu k vyšším vlnovým délkám pro vzorek po 112-ti hodinovém stárnutí v THF pod vakuem. Efekt izomerizace za současného potlačení degradace je v tomto případě nejlépe patrný při porovnání Obr. 25 s Obr. 18c dokumentujícím časový vývoj UV-VIS spekter v průběhu stárnutí P4FPhA/Rh v roztoku na vzduchu.



**Obr. 25:** UV-VIS spektrum P4FPhA/Rh v THF: čerstvě připravený roztok (plná čára), roztok po 112 hod stárnutí pod vakuem (čerchovaná čára).

### 3.2.6. Shrnutí a diskuse

- **Výsledky SEC studie prokázaly oxidativní degradaci studovaných vzorků PFPhA/Rh, P4MePhA/Rh, P4PePhA/Rh a P3CF<sub>3</sub>PhA/Rh v THF roztoku i v pevné fázi.** Degradace je manifestována především výrazným a dobře měřitelným poklesem středů molekulových hmotností. **Primárně získaná SEC data ukazují rozsah a charakter časových změn molekulárně hmotnostních charakteristik, které je nutno očekávat při práci s těmito polymery v atmosférických podmínkách.**
- **SEC studie prokázala tvorbu oligomerních produktů v průběhu degradace v THF roztoku.** U skupiny PFPhA/Rh a vzorku P4MePhA/Rh vykazují tyto oligomery **molekulárně hmotnostní podobnost s příslušnými cyklotrimery.** V průběhu degradace vzorků s objemnými substituenty (P4PePhA/Rh a P3CF<sub>3</sub>PhA/Rh) jsou generovány fragmenty zřejmě monomerního typu. **Nízkomolekulární produkty vznikají u všech inertně připravených vzorků ve větší míře než v případě PFPhA/W, a to již v počátečních stádiích degradace.** Intenzivnější tvorba produktů cyklotrimerního typu při degradaci inertně připravených polymerů (v porovnání se vzorky PFPhA/W) koresponduje s vyšším počátečním obsahem *cis* monomerních jednotek v řetězcích inertně připravených polymerů, tedy s geometricky snazším uzavřením cyklu cestou *back biting* reakce.
- **Výsledky SEC analýz prokázaly nenáhodný charakter degradace v roztoku pro všechny studované vzorky, a to i v počátečních fázích degradace,** demonstrováný, krom jiného, komplikovaným časovým vývojem distribucí molekulových hmotností a výraznými maximy na časových závislostech  $I_n$  a  $I_w$ , která odrážejí značné rozšiřování a ztrátu unimodálního charakteru distribuce v průběhu degradace. **Nenáhodný charakter není možno vysvětlit jako pouhý důsledek postupného nárůstu obsahu kratších stabilnějších řetězců ve vzorku.** V rámci porovnávaných sérii vzorků PFPhA/Rh a PFPhA/W se na základě hodnot  $v_n$  z počátečních fází degradace v roztoku ukazují jako stabilnější vzorky připravené *metatheticky*, a to i přes jejich vyšší míru konjugace hlavního řetězce. Degradace PFPhA/Rh v pevné fázi se svým charakterem více blíží náhodnému procesu, vzorky PFPhA/Rh jsou v pevné fázi stabilnější než vzorky PFPhA/W.
- **<sup>1</sup>H NMR a UV-VIS studie jednoznačně prokázaly nárůst obsahu *trans* monomerních jednotek na úkor jednotek *cis* v průběhu stárnutí všech inertně připravených vzorků v THF roztoku, tedy *cis* - *trans* izomerizaci.** Tento proces je rychlejší, probíhá-li paralelně s oxidativní degradací, než v případě, kdy je oxidativní degradace potlačena odstraněním vzdušného kyslíku z roztoku. ***Cis* - *trans* izomerizace probíhá zřejmě v daném vzorku nerovnoměrně: i v pokročilých fázích stárnutí vzorek obsahuje určité množství mikrostrukturně neporušených dostatečně dlouhých *cis* sekvencí polymerních řetězců.** Primárně získaná <sup>1</sup>H NMR data ukazují míru *cis* - *trans* izomerizace, kterou je nutno očekávat při práci s těmito polymery v roztoku.
- **Rychlosti obou, v roztoku paralelně probíhajících procesů - *cis* - *trans* izomerizace a oxidativní degradace - klesají s narůstajícím sterickým vlivem substituentu na aromatickém jádře omezujícím obecně pohyblivost segmentů řetězce v roztoku, včetně možnosti rotačního štěpení dvojné vazby vedoucího k *cis* - *trans* izomerizaci.**
- **Paralelní pokles rychlostí *cis* - *trans* izomerizace a oxidativní degradace s narůstajícím sterickým vlivem substituentu, snížení rychlosti izomerizace v důsledku potlačení degradace a konečně nižší molekulárně hmotnostní stabilita**

v roztoku u inertně připravených vzorků v porovnání se vzorky připravenými metatheticky ukazují na částečnou vzájemnou podmíněnost a provázanost procesů degradace a izomerizace u inertně připravených polymerů. V souladu se závěry a mechanismy navrženými Tabatou a kol. [9], je oprávněné předpokládat, že vlivem cis – trans izomerizace dochází k nárůstu počtu nepárových elektronů na polymerních řetězcích (oproti hodnotě na izomerizaci nezatížených řetězcích). Jelikož je reakce polymerního řetězce s kyslíkem vedoucí k degradaci podmíněna přítomností nepárových elektronů na řetězci, nárůst jejich počtu v důsledku izomerizace oxidativní degradaci urychluje. Částečná podmíněnost rychlosti degradace paralelně probíhající izomerizací pak vysvětluje i celkový nenáhodný charakter roztokové degradace včetně pozorovaného výrazné rozšiřování distribuce molekulových hmotností. Vzhledem k výše diskutovanému nerovnoměrnému průběhu cis – trans izomerizace existují zřejmě v roztoku současně řetězce (případně jejich sekvence) v různé fázi procesu izomerizace včetně detekovaných neporušených dostatečně dlouhých cis sekvencí. Proces izomerizace tedy zřejmě není náhodného charakteru a v důsledku není náhodná ani distribuce nepárových elektronů. Degradaci štěpení pak probíhá nenáhodně, tedy přednostně na řetězcích (segmentech řetězce) s vyšším obsahem nepárových elektronů, řetězce (segmenty) s nižším obsahem nepárových elektronů jsou štěpeny pomaleji, což vede k rozšiřování distribuce molekulových hmotností v průběhu degradace. K opětovné zúžení distribuce dochází až v konečných fázích stárnutí, kdy jsou v roztoku přítomny již převážně kratší stabilnější řetězce. **Zpomalení cis – trans izomerizace v důsledku potlačení oxidativní degradace** (viz. stárnutí P4FPhA/Rh v THF pod vakuem a na vzduchu) **ukazuje i na opačnou podmíněnost studovaných procesů, tedy, že oxidativní degradace urychluje paralelně probíhající cis – trans izomerizaci.** Toto zjištění vyhovuje následujícímu formálnímu kinetickému schématu: (i) degradace je částečně následným dějem k rovnovážnému procesu cis – trans izomerizace a (ii) částečně odčerpává izomerizací vzniklý „produkt“ – nepárové elektrony na řetězci. **Potlačení degradace má pak za následek pozorované snížení rychlosti izomerizace** (ať již v důsledku posunu izomerizační rovnováhy ve prospěch konfigurace cis, nebo vlivem zpomalení ustavování této rovnováhy). Je zřejmé, že ověření této interpretace by vyžadovalo další informace především o uvažované cis – trans izomerizační rovnováze a o jejím ovlivnění koncentrací nepárových elektronů na řetězci. Jedním z možných experimentů v tomto směru by mohlo být studium cis – trans izomerizace v přítomnosti lapačů radikálů.

## Závěr

Byla provedena a vyhodnocena mikrostrukturní charakterizace široké série substituovaných polyfenylacetylenů lišících se typem a polohou substituentu na aromatickém jádře a připravených jednak (i) metathetickou polymerizací na  $\text{WOCl}_4/\text{Ph}_4\text{Sn}$ : [poly(2-fluorfenyl)acetylen, poly(3-fluorfenyl)acetylen, poly(4-fluorfenyl)acetylen] a jednak (ii) inzertní polymerizací na  $[\text{Rh}(\text{COD})\text{OCH}_3]_2$ : [poly(2-fluorfenyl)acetylen, poly(3-fluorfenyl)acetylen, poly(4-fluorfenyl)acetylen, poly(4-methylfenyl)acetylen, poly(4-*n*-pentylfenyl)acetylen, poly(3-trifluormethylfenyl)acetylen]. Byl potvrzen zásadní vliv typu použitého polymerizačního katalyzátoru na mikrostrukturu polymerů a na míru konjugace dvojných vazeb v hlavních polymerních řetězcích: (i) všechny polyfenylacetyleny připravené inzertně vykazují vysokou mikrostrukturní uniformitu s velmi vysokým podílem *cis* monomerních jednotek (94 - 99 %) s převažujícím propojením typu HT, (ii) u stejných vzorků připravených metatheticky je zřejmá výrazně nižší mikrostrukturní uniformita s obsahem *cis* monomerních jednotek zhruba 60 – 75% a nižší podíl HT propojení monomerních jednotek. V souladu s rozdíly v mikrostruktuře vykazují inzertně připravené polymery nižší rozsah konjugace v hlavním řetězci v porovnání s polymery připravenými metatheticky.

Metodou SEC byla jednoznačně prokázána oxidativní degradace všech polymerů v průběhu stárnutí v THF roztoku, u vybraných vzorků též v průběhu stárnutí v pevné fázi. SEC data získaná na základě dlouhodobého monitorování procesu degradace ukazují rozsah a charakter časových změn molekulárně hmotnostních charakteristik, které je nutno očekávat při práci s těmito polymery v atmosférických podmínkách. Porovnání rychlosti degradace v pevné fázi a v roztoku ukazuje zhruba o dva až tři řády vyšší stabilitu polymerů v pevné fázi.

Metodou SEC byla prokázána tvorba malého množství oligomerních produktů doprovázející degradaci všech polymerů v THF roztoku. V případě polymerů s méně objemnými substituenty (F, Me) vykazují tyto oligomery molekulárně hmotnostní podobnost s odpovídajícími cyklotrimery. Z porovnání skupin inzertně a metatheticky připravených polymerů vyplývá, že tvorba oligomerů je výraznější při degradaci inzertně připravených vzorků, což odpovídá představě odštěpování oligomerních fragmentů cestou *back biting* reakce, která je geometricky pravděpodobnější právě u inzertně připravených polymerů s vyšším obsahem *cis* monomerních jednotek.

Na základě výsledků SEC studie byl prokázán náhodný či náhodnému charakteru blízký průběh oxidativní degradace pro (i) degradaci v pevné fázi u všech studovaných polymerů a (ii) počáteční fázi degradace v THF roztoku u polymerů připravených metatheticky. V pokročilých fázích roztokové degradace metatheticky připravených polymerů se projevuje narůstající odchylka od náhodného charakteru daná snižováním rychlosti degradace v důsledku narůstajícího obsahu kratších stabilnějších řetězců. U oxidativní degradace inzertně připravených polymerů v THF roztoku byl prokázán komplikovaný, výrazně nenáhodný charakter, a to i v počáteční fázi degradace.

Na základě výsledků SEC studie byl prokázán pozitivní sterický vliv substituentu na aromatickém jádře na molekulárně hmotnostní stabilitu polyfenylacetylenů v roztoku. Jako nejstabilnější, tedy nejpomaleji degradující, se ukázaly (i) polymery



s objemným substituentem v poloze 3 a 4 (CF<sub>3</sub>, Pe) a (ii) metatheticky i inzertně připravený poly(2-fluorfenyl)acetylen, tedy polymer s F-substituentem v poloze nejbližší hlavnímu polyenovému řetězci. Výrazné zvýšení stability bylo pozorováno zejména u poly(2-fluorfenyl)acetyleny při porovnání s polyfenylacetyleny substituovanými fluorem v poloze 3 a 4. Zvýšená stabilita poly(2-fluorfenyl)acetyleny v rámci série metatheticky připravených polymerů byla vysvětlena sterickým efektem substituentu v poloze 2 omezujícím tvorbu nepárových elektronů na řetězci v důsledku zvýšení tuhosti polymerního řetězce. Uvedené výsledky ukazují, že polyfenylacetyleny se substituentem v poloze 2 a ostatní polyfenylacetyleny s objemným substituentem se z hlediska molekulárně hmotnostní stability jeví jako nejvhodnější pro studium funkčních aplikací.

Metodou <sup>1</sup>H NMR byl pro všechny inzertně připravené polyfenylacetyleny prokázán postupný pokles obsahu cis monomerních jednotek v průběhu stárnutí polymerů v THF roztoku v důsledku cis – trans izomerizace hlavního řetězce. Tato cis – trans izomerizace byla u některých vzorků prokázána i pomocí UV-VIS spektroskopie. Metoda <sup>1</sup>H NMR byla demonstrována jako velmi vhodná pro studium tohoto procesu, data získaná v průběhu dlouhodobého monitorování stárnutí ukazují míru cis – trans izomerizace, kterou je nutno očekávat při práci se studovanými polymery v roztoku.

Metodou <sup>1</sup>H NMR bylo prokázáno, že: (i) cis - trans izomerizace je rychlejší v systému, kde probíhá paralelně s oxidativní degradací, než v systému, kde je oxidativní degradace potlačena, (ii) cis - trans izomerizace probíhá nerovnoměrně (nenáhodně) - i v pokročilých fázích procesu se zachovává určité množství mikrostrukturně neporušených dostatečně dlouhých cis sekvencí polymerních řetězců, (iii) rychlost cis – trans izomerizace klesá s narůstajícím sterickým vlivem substituentu na aromatickém jádře polyfenylacetylenů, tedy s narůstajícím sterickým omezením rotačního štěpení dvojné vazby vedoucího k cis – trans izomerizaci.

Z výsledků SEC a <sup>1</sup>H NMR studie je zřejmá částečná vzájemná podmíněnost a provázanost procesů oxidativní degradace a cis - trans izomerizace v průběhu stárnutí inzertně připravených polymerů v THF roztoku. Evidentní je především paralelní pokles rychlostí obou procesů s narůstajícím sterickým vlivem substituentu. Podle navrženého vysvětlení je oxidativní degradace urychlována díky nárůstu počtu nepárových elektronů, které jsou na řetězcích generovány v důsledku cis – trans izomerizace, což, s ohledem na nenáhodný charakter cis – trans izomerizace, objasňuje i pozorovaný nenáhodný charakter oxidativní degradace inzertně připravených polyfenylacetylenů v THF roztoku.

## Seznam použité literatury

1. Chien J. C. W.: *Polyacetylene – Chemistry, Physics and Material Science*; Academic Press; New York, **1984**.
2. *Nonlinear Optical and Electroactive Polymers*; Prasad P. N., Ulrich D. R., Ed.; Plenum Press, New York, **1987**.
3. *Conjugated Polymers*, Bredas J. L., Silbey R., Ed., Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, **1991**.
4. Long N. J.: *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 34, 21, **1995**.
5. Manners L. I.: *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 35, 1602, **1996**.
6. Nešpůrek S. v *Photoactive Organic Materials*; Kajzar F. Ed., NATO ASI Series; Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, **1996**.
7. Kumar D., Sharma R. C.: *Eur. Polym. J.*, 34, 1053, **1998**.
8. Harada T., Tasumi M., Shirakawa H.: *Chem. Lett.*, 1411, **1978**.
9. Tabata M., Sone T., Sadahiro Y.: *Macromol Chem. Phys.*, 200, 265, **1999**.
10. Masuda T., Higashimura T.: *Adv. Polym. Sci.*, 81, 121, **1987**.
11. Toy L. G., Nagai K., Freeman B. D., Pinnau I., He Z., Masuda T., Teraguchi M., Yampolskii Y. P.: *Macromolecules*, 33, 2516, **2000**.
12. Gal Y. S., Lee W. C.: *J. M. S. - Pure appl. Chem.*, A37, 133, **2000**.
13. Musikabhumma K., Masuda T.: *J. Pol. Sci., A, Polym. Chem.*, 36, 3131, **1998**.
14. Vohlídal J., Sedláček J., Patev N., Lavastre O., Dixneuf P. H., Cabioch S., Balcar H., Pflieger J., Blechta V.: *Macromolecules*, 32, 6439, **1999**.
15. Balcar H., Sedláček J., Vohlídal J., Zedník J., Blechta V.: *Macromol. Chem. Phys.*, 200, 2597, **1999**.
16. Karim S. M. A., Nomura R., Masuda T.: *Polym. Bull.*, 43, 305, **1999**.
17. Sedláček J., Vohlídal J., Patev N., Pacovská M., Cabioch S., Lavastre O., Dixneuf P. H., Balcar H., Matějka P.: *Macromol. Chem. Phys.*, 200, 972, **1999**.
18. Tang B. Z., Chen H. Z., Xu R. S., Lam J. W. Y., Cheuk K. K. L., Wong H. N. C., Wang M.: *Chem. Mater.*, 12, 213, **2000**.
19. Sedláček J., Vohlídal J., Cabioch S., Lavastre O., Dixneuf P.H., Balcar H., Štícha M., Pflieger J., Blechta V.: *Macromol. Chem. Phys.*, 199, 155, **1998**.
20. Suh S. C., Shim S. C., Shin H. W., Kim Y. R.: *Macromol. Chem. Phys.*, 202, 14, **2001**.
21. Vohlídal J., Sedláček J., Pacovská M., Lavastre O., Dixneuf P.H., Balcar H., Pflieger J.: *Polymer*, 38, 3359, **1997**.

22. Katz T. J., Hacker S. M., Kendrick R. D., Yannoni C. S.: *J. Am. Chem. Soc.*, 107, 2182, **1985**.
23. Hérisson J. L., Chauvin Y.: *Macromol. Chem.*, 141, 161, **1970**.
24. Masuda T., Sasaki N., Higashimura T.: *Macromolecules*, 8, 717, **1975**.
25. Sedláček J., Thesis, PŘFUK Praha, **1995**.
26. Fujita Y., Misumi Y., Tabata M., Masuda T.: *J. Pol. Sci., A, Polym.Chem.*, 36, 3157, **1998**.
27. Teraguchi M., Masuda T.: *J. Pol. Sci., A, Polym.Chem.*, 37, 4546, **1999**.
28. Aoki T., Kobayashi Y., Kameko T., Oikawa E., Yamamura Y., Fujita Y., Teraguchi M., Nomura R., Masuda T.: *Macromolecules*, 32, 79, **1999**.
29. Teraguchi M., Masuda T.: *Macromolecules*, 33, 240, **2000**.
30. Buchmeister M.R.: *Macromolecules*, 30, 240, **1998**.
31. Mushikabhuma K., Masuda T.: *J. Pol. Sci., A, Polym.Chem.*, 36, 3131, **1998**.
32. Sata T., Nomura R., Masuda T.: *Polym. Bull.*, 41, 395, **1998**.
33. Koltzenburg S., Wolff D., Stelzer F., Springer J., Nuyken O.: *Macromolecules*, 31, 9166, **1998**.
34. Nomura R., Karim S. M. A., Kajii H., Hidayat R., Yoshino K., Masuda T.: *Macromolecules*, 33, 4313, **2000**.
35. 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.*, 63, 1815, **1998**.
36. Lavastre O., Cabioch S., Dixneuf P.H., Sedláček J., Vohlídal J.: *Macromolecules*, 32, 4477, **1999**.
37. Balcar H., Kalisz T., Sedláček J., Blechta V., Matějka P.: *Polymer*, 39, 4443, **1998**.
38. Balcar H., Holler P., Sedláček J., Blechta V.: *Collect. Czech. Chem. Commun.*, 63, 1803, **1998**.
39. Percec V.: *Polym. Bull. (Berlin)*, 10, 1, **1983**.
40. Simionescu C.I., Percec V.: *Prog. Polym. Sci.*, 8, 133, **1982**.
41. Sedláček J., Pacovská M., Vohlídal J., Grubišić Z., Žigon M.: *Macromol. Chem. Phys.*, 196, 1705, **1995**.
42. Duc S., Petit A.: *J. Anal. Appl. Pyrol.*, 40, 55, **1997**.
43. Kuhn W.: *Boc. Chem. Dtsch. Ges.*, 63, 1503, **1930**.
44. Montroll E.W., Simha R.: *J. Chem. Phys.*, 8, 721, **1940**.
45. Simha R.: *J. Appl. Phys.*, 12, 561, **1941**.
46. Vohlídal J.: *Macromol. Rapid Commun.*, 15, 765, **1994**.

47. Vohlídal J., Rédrová D., Pacovská M., Sedláček J.: *Collect. Czech. Chem. Commun.*, 58, 2651, **1993**.
48. Sedláček J., Vohlídal J., Grubisic-Gallot Z.: *Macromol. Chem. Rapid Commun.*, 14, 51 **1993**.
49. Vohlídal J., Sedláček J.: v "Chromatography of Polymers, ACS Symposium Series (T. Provder Ed.) ACS Washington DC, 263, **1999**.
50. Matsunami S., Watanabe T., Kamimura H., Kakuchi T., Ishii F., Tsuda K.: *Polymer*, 37, 4353, **1996**.
51. D'Amato R., Sone T., Tababta M., Sadahiro Y., Russo M.V., Furlani A.: *Macromolecules*, 31, 8660, **1998**.
52. Tabata M., Sone T., Sadahiro Y., Yokota K.: *Macromol. Chem. Phys.*, 199, 1161, **1998**.
53. Dlouhý M., Diplomová práce, PřF UK Praha, **1995**.
54. Harada T., Tasumi M., Shirakawa H.: *Chem. Lett.*, 1411, **1978**.
55. Determan H.: *Gelová chromatografie*, Academia, Praha **1972**.
56. Grubisic Z., Rempp P., Benoit H.: *J. Polym. Sci., Polym. Lett. Ed.*, B5, 735, **1967**.
57. Kabátek Z., Gaš B., Vohlídal J.: *J. Chromatogr. A*, 209, 786, **1997**.
58. Žigon M., Sedláček J., Vohlídal J., Grubišić-Gallot Z.: 14-th ISPAC Conference, Nagoya, Japan, **2001**.
59. Freyss D., Leng M., Rempp P.: *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 221, **1964**.