

**Abstrakt:**

Série polyfenylacetylenů (PPhA) nesoucích různé substituenty (F, CH<sub>3</sub>, n-pentyl, CF<sub>3</sub>) na fenylovém jádře byla připravena polymerizací příslušných monomerů pomocí [Rh(1,5-cyclooctadiene)OCH<sub>3</sub>]<sub>2</sub> (cis PPhA) and WOCl<sub>4</sub>/2Ph<sub>4</sub>Sn (cis/trans PPhA). Molekulárně hmotnostní a konfigurační stabilita za různých podmínek při pokojové teplotě byla studována pomocí SEC chromatografie a <sup>1</sup>H NMR a UV/vis spektroskopie. Vzorky vykazovaly pomalou degradaci v pevném stavu po vystavení atmosféře. Rychlost degradace vzrostla až o tři řády pro vzorky stárnoucí v THF roztoku, kde byla vyšší pro cis polymery v porovnání s cis/trans analogy. Degradace cis polymerů byla doprovázena výraznou cis-trans izomerizací v THF roztocích vystavených vzdušnému kyslíku. Rychlost degradace i cis-trans izomerizace vykazovala stejnou závislost na poloze fluoru i na objemnosti substituentu. Byla vyslovena hypotéza, že degradace cis polymerů v roztoku je urychlována paralelní cis-trans izomerizací způsobující nárůst obsahu nepárových elektronů na hlavním řetězci. Pro cis i cis/trans PPhA substituované fluorem vykazovaly orto-substituované izomery vyšší stabilitu v porovnání s meta- a para-substituovanými protějšky. V sérii cis polymerů byl prokázán pozitivní vliv objemnosti substituentu ve stejné poloze na stabilitu polymeru.

**Abstract:**

Series of polyphenylacetylenes (PPhAs) bearing various substituents (F, CH<sub>3</sub>, n-pentyl, CF<sub>3</sub>) on the phenyl ring have been prepared by polymerization of appropriate monomers with [Rh(1,5-cyclooctadiene)OCH<sub>3</sub>]<sub>2</sub> (high-cis PPhAs) and WOCl<sub>4</sub>/2Ph<sub>4</sub>Sn (cis/trans PPhAs). The molecular-weight and configurational stability under various conditions at room temperature were studied by means of SEC, <sup>1</sup>H NMR and UV/vis techniques. Samples exhibited slow degradation when exposed to the atmosphere in the solid state. The rate of degradation increased up to three orders of magnitude in the THF solution where it was higher for high-cis polymers as compared to their cis/trans counterparts. The degradation of high-cis PPhAs was accompanied by significant cis-to-trans isomerization in aerated THF solution. Rate of degradation and isomerization exhibited the same dependence on the F-position on the Ph ring as well as on the substituent bulkiness. The hypothesis was postulated that the degradation of high-cis PPhAs in solution was accelerated by cis-to-trans isomerization due to which the content of unpaired electrons on the main chains is enhanced. In both high-cis and cis/trans series of fluorine-substituted PPhAs the ortho-substituted isomers exhibited an enhanced stability as compared to meta- and para-substituted isomers. In the series of high-cis samples was revealed the positive effect of bulkiness of substituent on the same position on the polymer stability.

**Klíčová slova:** konjugované polymery, degradace, gelová permeační chromatografie (GPC), izomerizace, polyacetyleny, stabilita polymerů

**Keywords:** conjugated polymers, degradation, gel permeation chromatography (GPC), isomerization, polyacetylenes, polymer stability