

ABSTRAKT

Byla studována katalytická aktivita komplexů [Rh(cykloolefin)(acac)] (cykloolefin = norborna-2,5-dien, cyklookta-1,5-dien a cyclooktatraen) při polymerizaci monosubstituovaných acetylenů cílená na přípravu stereoregulárních *cis-transoid* polyacetylenů. Při polymerizacích arylacetylenů provedených v rozpouštědlech s různou koordinační schopností vykazovaly všechny studované komplexy vysokou aktivitu. Volbou rozpouštědla a cykloolefinového ligandu katalyzátoru bylo možné ovlivňovat molekulovou hmotnost polymerů. Počáteční fáze iniciace probíhala jako přenos protonu z koordinované molekuly monomeru na acac ligand za uvolňování acetylacetonu a koordinace $-C\equiv CR$ ligandu k částici Rh(cycloolefin).

S použitím těchto katalyzátorů byly připraveny *cis-transoid* poly(fenylacetylen) a poly[(2,4-difluorfenyl)acetylen]y s požadovanou molekulovou hmotností. Tyto polymery byly studovány s ohledem na stabilitu při dlouhodobém stárnutí v roztoku nebo v pevné fázi, při kterém byly vystaveny působení atmosféry a rozptýleného denního světla. Během stárnutí polymerů v roztoku docházelo ke dvěma propojeným dějům, a to k *cis-trans* izomerizaci dvojných vazeb na hlavním polymerním řetězci a k oxidativní degradaci. Stárnutí polymerů bylo doprovázeno též tvorbou příslušných cyklotrimerů. Množství vznikajících cyklotrimerů bylo však velmi nízké a neumožnilo tedy vysvětlit degradaci a izomerizaci polymerů pomocí cyklizačního mechanismu navrženého Percecem a kol.

Mechanismus navržený v této práci předpokládá, že *cis-trans* izomerizace dané makromolekuly probíhá "dominovým efektem", který výrazně izomerizuje celou tuto makromolekulu. Bylo prokázáno, že izomerizované makromolekuly obsahovaly více nepárových elektronů, a proto byly náchylnější k oxidativní degradaci než makromolekuly neizomerizované, které částečně zestárlý vzorek též obsahoval. Rozdíl v rychlosti degradace u izomerizovaných a neizomerizovaných makromolekul vysvětluje pozorovanou neuniformní distribuci těchto dvou typů makromolekul podél molekulárně hmotnostní distribuce částečně zestárlého vzorku. Navrhovaný mechanismus též odpovídá zjištěním, že zvýšení konfigurační stability (snížením molekulové hmotnosti polymeru nebo změnou jeho kovalentní struktury) je současně doprovázeno zvýšením molekulárně hmotnostní stability polymeru.