

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

**Charles University in Prague, Faculty of Science  
Department of Physical and Macromolecular Chemistry**

Doktorský studijní program: Makromolekulární chemie  
Ph.D. study program: Macromolecular Chemistry

Autoreferát disertační práce  
Summary of the Ph.D. Thesis



Studie molekulárně hmotnostní a konfigurační stability substituovaných polyacetylenů  
Study of molecular weight and configurational stability of substituted polyacetylenes

**Mgr. Olga Trhlíková**

Školitel/Supervisor: Doc. RNDr. Jan Sedláček, Dr.

Prague, 2013

## ABSTRACT

Complexes [Rh(cycloolefin)(acac)] (cycloolefin = norborna-2,5-diene, cycloocta-1,5-diene and cyclooctatetraene) were investigated as catalysts of polymerization of monosubstituted acetylenes into stereoregular *cis-transoid* polyacetylenes. All complexes were highly active in arylacetylenes polymerizations in both coordinating and non-coordinating solvents. Selection of solvent and cycloolefin ligand of the catalyst allowed the control over polymer MW. The onset of initiation in the [Rh(cycloolefin)(acac)]/monomer systems proceeded as the proton transfer from the monomer molecule to the acac ligand under the release of acetylacetone and coordination of  $-C\equiv CR$  ligand to Rh(cycloolefin) moiety.

*Cis-transoid* poly(phenylacetylene) and poly[(2,4-difluorophenyl)acetylene]s with required initial MW were prepared with these catalysts and submitted to the long-term ageing in which the polymers were exposed to the atmosphere and diffuse daylight either dissolved in tetrahydrofuran or in the solid state. Tightly connected processes of *cis-to-trans* isomerization of the polymer main-chains double bonds and oxidative degradation were found to proceed during polymers ageing in the solution. Besides, the formation of corresponding cyclotrimers accompanied the polymers ageing. However, the cyclotrimers amount was too low for explaining the degradation and isomerization of polymers in terms of intramolecular cyclization mechanism of Percec et al.

The mechanism was proposed that assumes the *cis-to-trans* isomerization of a particular macromolecule to be affected by a “domino effect” that results in the deep isomerization of this macromolecule. As experimentally verified, the isomerized macromolecules were enriched with unpaired electrons and thus they were significantly more prone to the oxidative degradation than the non-isomerized ones that were also present in the partly aged sample. The different degradation rates of isomerized and non-isomerized macromolecules explain the experimentally observed non-uniform distribution of these two kinds of macromolecules along the MW distribution of partly aged samples. The proposed mechanism is consistent with the experimental finding that the increase in configurational stability (resulting either from reduction of polymer MW or from a change in the covalent structure) is simultaneously accompanied by an increase in the MW stability of the polymer.

## ABSTRAKT

Byla studována katalytická aktivita komplexů [Rh(cykloolefin)(acac)] (cykloolefin = norborna-2,5-dien, cyklookta-1,5-dien a cyklooktatetraen) 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(cykloolefin).

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.

# 1. INTRODUCTION

Study of  $\pi$ -conjugated polymers is the subject of permanent interest in the last few decades. The potential applications of these polymers range from the field of electronics, photonics, nonlinear optics and sensor constructions to gas separation and storage. [1-4] Polyacetylenes represent probably the largest group of  $\pi$ -conjugated polymers. The non-substituted polyacetylene, one of the first reported  $\pi$ -conjugated polymer, [5] is insoluble and highly unstable in air. Many research groups, including our group, have synthesized various monosubstituted and disubstituted polyacetylene derivatives which are more stable in air as compared to non-substituted polyacetylene and which are mostly soluble in organic solvents that facilitates their processing.

Substituted polyacetylenes are synthesized by chain-growth polymerization of respective monomers with either metathesis or insertion catalysts. [6-8] In the case of monosubstituted polyacetylenes, the type of catalyst applied for the synthesis was found to be crucial for the polymer microstructure. Insertion catalysts derived from Rh(I) complexes provide highly stereoregular head-to-tail *cis-transoid* polyacetylenes (polymers are often labelled as high-*cis* polyacetylenes). [7;9-11] On the other hand, W- and Mo-based metathesis catalysts polymerize acetylenes into non-stereoregular *cis/trans* polyacetylenes. [6;12-16]

Substituted polyacetylenes exhibit enhanced reactivity due to the partly conjugated system of the double bonds in their main chains. The reaction of the polymer main chains with oxygen can be expected to lead to the changes in the polymer molecular weight (MW). The non-substituted polyacetylene and poly(methylacetylene) (PMeA) were the first polymers systematically studied as to their stability under atmospheric conditions. It was proven spectroscopically that the reaction of polyacetylene and PMeA with oxygen (i) proceeded without induction period, (ii) was most probably conditioned by the presence of the unpaired electrons on the polymer main chains and (ii) led to the cleavage of main chains of polymer, i.e. to the polymer degradation. [17]

Systematic studies have been devoted to the MW monitoring of *cis/trans* poly(arylacetylene)s in the course of their ageing in air at room temperature. The oxidative degradation, was reported to proceed as the entire process in the course of

ageing of these polymers. [17-20] The degradation of poly(arylacetylene)s with less bulky substituents exhibited the random character very probable due to the random distribution of unpaired electrons on the polymer main chains. SEC technique applied for the MW monitoring revealed the preservation of the original width of the MW distribution (or even its slight narrowing) in the course of ageing of these polymers.

The systematic studies on ageing of high-*cis* poly(arylacetylene)s exposed to the atmosphere at room or close to room temperature provided less straightforward conclusions since not only oxidative degradation but also the *cis-to-trans* isomerization may proceed during the high-*cis* polymers ageing. Masuda et al. reported the oxidative degradation of high-*cis* PPhA in solution to proceed without changes in configurational structure. [21] It is necessary to state, that this work monitored the ageing process for 30 hours only that may be too short period for the configurational changes to be observed by NMR techniques. Percec et al. reported the similar ageing of high-*cis* PPhA to proceed under the decrease in both molecular weight of the polymer and its *cis* double bond content. [22;23] Authors proposed isomerization mechanism based on the intramolecular cyclization of PPhA chains followed by the chain cleavage with the release of 1,3,5-triphenylbenzene. [22-24] The chain cleavage due to the isomerization was assumed to be mainly responsible for the observed PPhA degradation. [23] The simultaneously proceeding *cis-to-trans* isomerization and degradation was observed also by Bondarev et al. in the study devoted to the ageing of ring-substituted PPhAs in solution at room temperature. [25] The considerable broadening of the MW distribution of high-*cis* PPhAs in the course of their ageing in solution exposed to the atmosphere was reported in the above cited works. [21;22;25] However, no explanation for this finding was proposed.

## 2. AIMS OF THE THESIS

- 1) To obtain a comprehensive survey of the polymerization activity of mononuclear Rh-based complexes as catalysts of homopolymerization and copolymerization of aryl- and alkylacetylenes in various solvents. To optimise reaction systems based on

these catalysts for the preparation of high-*cis* poly(arylacetylene)s of desired molecular weight.

- 2) To evaluate the connection between degradation and isomerization processes during the long-term ageing of high-*cis* poly(phenylacetylene) and high-*cis* poly[(2,4-difluorophenyl)acetylene] in solution exposed to the atmosphere. To explain changes in molecular weight distribution of these polymers in the course of their ageing. To propose a mechanism of simultaneously proceeding isomerization and degradation of these polymers.
- 3) To perform long-term comparative study of high-*cis* poly(phenylacetylene) and high-*cis* poly[(2,4-difluorophenyl)acetylene] ageing in solution and to compare the molecular weight and configurational stability of these polymers.
- 4) To evaluate the influence of the parent molecular weight on the molecular weight and configurational stability of high-*cis* poly[(2,4-difluorophenyl)acetylene] samples in solution.

### 3. RESULTS AND DISCUSSION

#### 3.1. [Rh(cycloolefin)(acac)] complexes as catalysts of polymerization of aryl- and alkylacetylenes: influence of cycloolefin ligand and reaction conditions

Three mononuclear complexes [Rh(nbd)(acac)], [Rh(cod)(acac)] and [Rh(cot)(acac)] were applied as catalysts in polymerization of phenylacetylene (PhA). <sup>1</sup>H NMR and GC-MS techniques confirmed that the initial step of [Rh(cycloolefin)(acac)] with PhA reaction proceeds as the proton transfer from PhA to acac ligand under the release of acetylacetone and coordination of -C≡CPh ligand to Rh(cycloolefin) moiety. Contrary to frequently used [Rh(nbd)Cl]<sub>2</sub> catalyst the complexes [Rh(cycloolefin)(acac)] provided high PPhA yields (from 80 to ~100 %) not only in coordinating (THF) but also in non-coordinating (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) solvents. Two factors, the initiation efficiency and the

extent of transfer reactions, governed the MW of prepared PPhAs. These processes were controllable by the polymerization solvent and cycloolefin ligand of the catalyst.

[Rh(nbd)(acac)] complex was active also in polymerization of alkylacetylenes ( $\text{HC}\equiv\text{CR}$ , R = *n*Bu, *t*Bu, 4-chlorobutyl and cyclopropyl). Although the high extent of initiation is assumed for these polymerizations the polymer yields were lower than those achieved in PPhA polymerization. The reason may consist in the low efficiency of the propagation due to the insufficient acidity of acetylenic hydrogen of alkylacetylenes.  $^1\text{H}$  NMR spectroscopy confirmed the high microstructure uniformity with prevailing *cis-transoid* configuration for all the polymers prepared with [Rh(cycloolefin)(acac)] complexes.

Using [Rh(cycloolefin)(acac)] complexes under optimised conditions we prepared high-*cis* PPhA and high-*cis* poly[(2,4-difluorophenyl)acetylene]s (PdFPhA) of desirable MW suitable for the ageing studies (see Table 1).

Table 1: Polymers for the ageing studies and their  $M_w$  values

| Polymer | PPhA   | PdFPhA(H) | PdFPhA(M) | PdFPhA(L) |
|---------|--------|-----------|-----------|-----------|
| $M_w$   | 89 000 | 970 000   | 120 000   | 22 000    |

### 3.2. Degradation and *cis-to-trans* isomerization of high-*cis* PPhA and high-*cis* PdFPhA. Contribution to the revealing of the mechanism.

Samples of high-*cis* PPhA and high-*cis* PdFPhA(M) (see Table 1) were allowed to age separately in THF- $d_8$  in contact with the atmosphere and diffuse daylight at room temperature. The SEC and  $^1\text{H}$  NMR monitoring confirmed the simultaneously proceeding oxidative degradation and *cis-to-trans* isomerization during the polymers ageing. Moreover, the ageing of polymers was accompanied by formation of symmetrical cyclotrimers the amount of which (in the terminal stage of ageing) corresponded to 1-2 wt. % of polymer submitted to the experiment. The precise monitoring of the cyclotrimers formation (performed for PPhA sample) led to the results depicted in Figure 1. It is evident that during the ageing the amount of

cyclotrimers formed (parameter  $(x_{\text{TPB}})_t$ ) was still about one order of magnitude lower than the amount of polymer chains newly formed by degradation (parameter  $(x_{\text{M}})_t$ ). This contradicts to the cyclization mechanism proposed by Percec et al. according to which each main chain cleavage should be accompanied by formation of one cyclotrimer molecule (see Introduction). [22-24] The non-equality  $(x_{\text{TPB}})_t \ll (x_{\text{M}})_t$  found in our work indicates that either only a small part of particular chains cleavages gave rise to cyclotrimer molecules or that the cyclotrimers were formed independently.

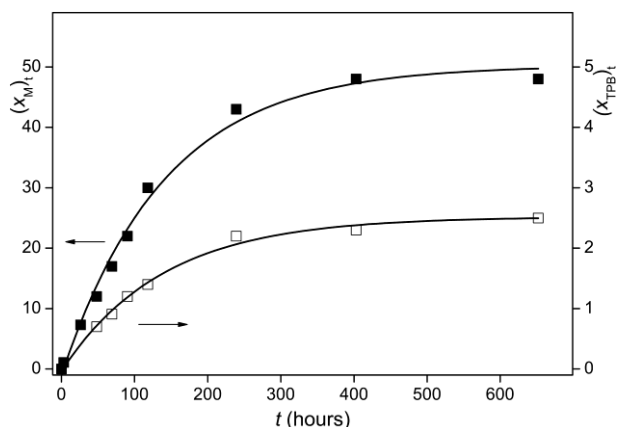


Figure 1: Ageing time dependencies of parameters  $(x_{\text{TPB}})_t$  and  $(x_{\text{M}})_t$  for PPhA ageing. Parameters  $(x_{\text{TPB}})_t$  and  $(x_{\text{M}})_t$  have the meaning of increase in amount of substance of cyclotrimer molecules and PPhA macromolecules, respectively.

As confirmed by SEC, the width of MW distribution passed through the maximum during PPhA and PdFPhA(M) ageing (see Figure 2 for  $\mathcal{D}$  vs.  $t$  dependencies). Partly aged PdFPhA(M) exhibited even the bimodal MW distribution.

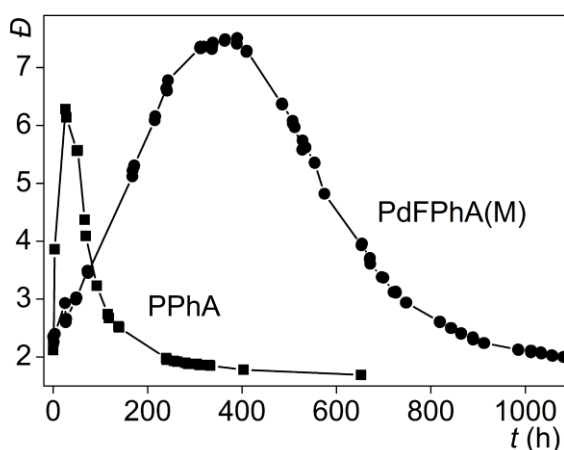


Figure 2: Ageing time dependencies of dispersity  $\mathcal{D}$  resulting for PdFPhA(M) and PPhA samples aged in THF- $d_8$ .



To study this phenomenon we performed the preparative fractionation of partly aged PPhA and PdFPhA(H) and analysed the microstructure of individual polymer fractions. Results obtained for PdFPhA(H) are shown in Figure 3. It is evident that the partly aged PdFPhA(H) was not microstructurally uniform: while the higher MW part of polymer was formed by unperturbed high-*cis* macromolecules the lower MW part consisted of the deeply isomerized *cis/trans* macromolecules. The EPR analysis showed that the low MW *cis/trans* PdFPhA fraction was enriched (by factor 2.4) with the unpaired electrons as compared to the high MW high-*cis* PdFPhA fraction.

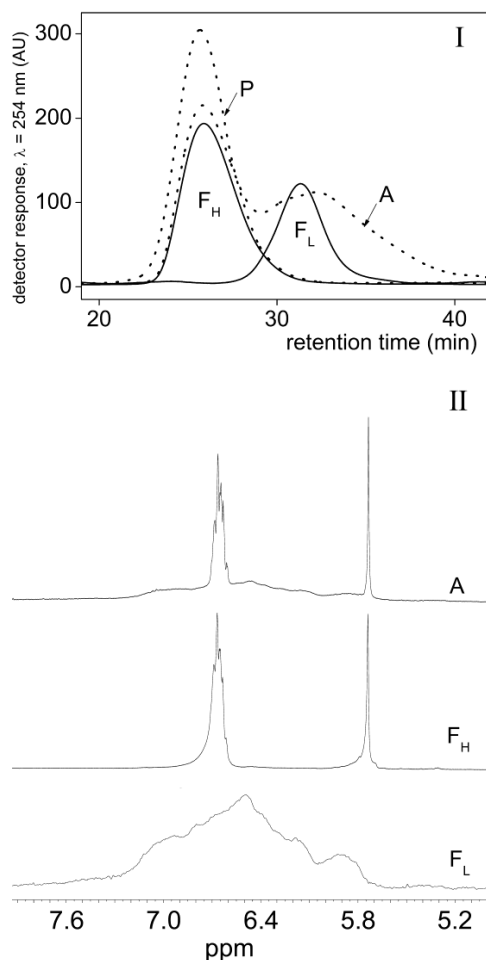


Figure 3: **(Part I)** SEC chromatograms of: freshly dissolved parent PdFPhA(H) (curve P), non-fractionated aged PdFPhA(H) (curve A) and two fractions obtained by preparative fractionation of the aged PdFPhA(H) (F<sub>H</sub> – high-MW fraction and F<sub>L</sub> – low-MW fraction). **(Part II)** <sup>1</sup>H NMR spectra (in THF-*d*<sub>8</sub>) of non-fractionated aged PdFPhA(H) (A), and fractions F<sub>H</sub> and F<sub>L</sub>. Ageing conditions: THF, *t* = 240 h.

We propose the following explanation for the above findings: the course of *cis*-to-*trans* isomerization may be influenced by a “domino effect”, i. e. once a particular

double bond of a polymer chain is isomerized the probability of isomerization of the other double bonds of this chain is increased. This mechanism may lead to the presence of both microstructurally unperturbed and deeply isomerized macromolecules in the partly aged sample. The isomerized macromolecules are enriched with the unpaired electrons and thus more prone to the oxidative degradation in comparison to the high-*cis* microstructurally unperturbed macromolecules with a lower unpaired electron content. The difference in rates of degradation of high-*cis* and *cis/trans* macromolecules can be considered as responsible for (i) the non-uniform distributions of these two kinds of macromolecules along the MW distribution of the partly aged samples and (ii) broadening of the MW distribution in the initial stage of ageing.

### 3.3. Comparison of configurational and molecular weight stability of poly(phenylacetylene)s differing in covalent structure or in molecular weight.

High-*cis* PPhA and high-*cis* PdFPhA(M) with similar MW characteristics (Table 1) were compared as to their stability when exposed to the atmosphere and diffuse daylight at room temperature in THF-*d*<sub>8</sub>. Figure 4 shows the ageing time dependence of parameter  $C_{\text{high-cis}}$  (content of *cis* double bonds in high-*cis* chains) for these two samples. As evident, PPhA isomerized more rapidly than PdFPhA(M). The same relation resulted for the rates of degradation: again PPhA degraded more rapidly than PdFPhA(M). The last fact can be deduced from Figure 2 in the previous chapter.

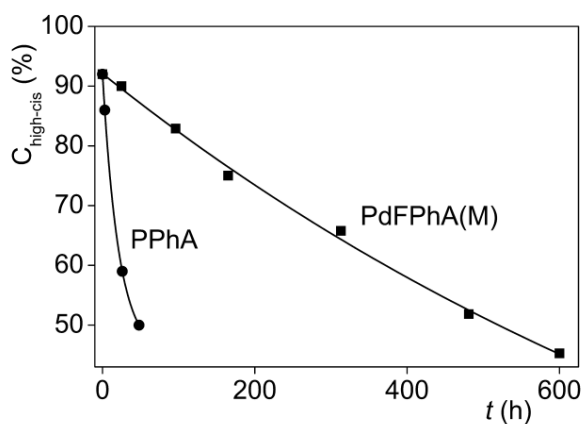


Figure 4: Ageing time dependencies of parameter  $C_{\text{high-cis}}$  for PdFPhA(M) and PPhA.

Comparison of stability of PdFPhA(H), PdFPhA(M) and PdFPhA(L) in THF- $d_8$  exposed to the atmosphere and diffuse day light at room temperature is shown in Figure 5. As evident, both the configurational and MW stabilities increased with decreasing MW of parent polymers in the order: PdFPhA(H) < PdFPhA(M) < PdFPhA(L).

Both above comparative studies confirmed tight interconnection between the rates of isomerization and degradation. Moreover, it was shown that the stability of poly(phenylacetylene)s could be increased by substitution in the ortho position of the pendant phenyls and/or by reduction of the polymer MW. Both the ortho substitution and MW reduction most probably primarily decreased the rate of *cis-to-trans* isomerization.

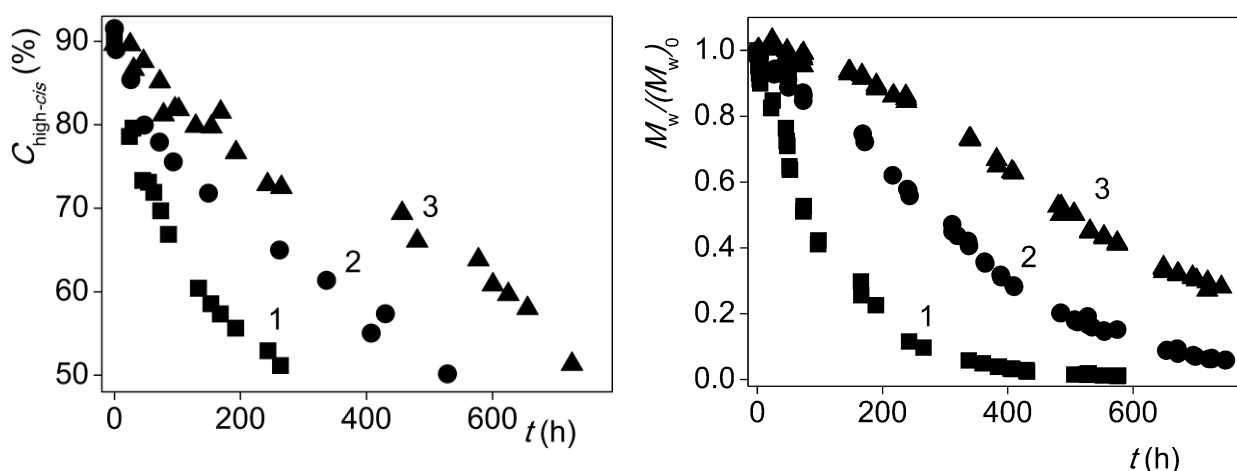


Figure 5: Ageing time dependencies of parameter  $C_{\text{high-cis}}$  and  $M_w/(M_w)_0$  for PdFPhA(H) (1), PdFPhA(M) (2) and PdFPhA(L) (3).  $M_w$  is the weight-average molecular weight at ageing time  $t$ ,  $(M_w)_0$  represents the weight-average molecular weight of the freshly dissolved sample.

## 4. CONCLUSION

- Rhodium mononuclear complexes  $[\text{Rh}(\text{cycloolefin})(\text{acac})]$  with nbd, cod and cot ligands exhibited high activity in arylacetylenes polymerization and moderate activity in polymerization of alkylacetylenes and copolymerization of alkylacetylenes with arylacetylenes. In the arylacetylenes polymerization, similar yields of polymers were achieved in both coordinating (THF) and non-coordinating ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ) solvents. Complex  $[\text{Rh}(\text{cot})(\text{acac})]$  prepared in situ by ligand exchange of  $[\text{Rh}(\text{ethylene})_2(\text{acac})]$  with cot exhibited high

polymerization activity even in neat cot. Contrary to the frequently applied  $[\text{Rh}(\text{nbd})\text{Cl}]_2$  catalyst,  $[\text{Rh}(\text{cycloolefin})(\text{acac})]$  catalysts did not need either a cocatalyst or a coordination solvent for their activation.

- The onset of initiation in the  $[\text{Rh}(\text{cycloolefin})(\text{acac})]$ /monomer systems proceeded as the acetylenic proton transfer from the coordinated monomer molecule to the acac ligand under the release of acetylacetone and coordination of  $-\text{C}\equiv\text{CR}$  ligand to  $\text{Rh}(\text{cycloolefin})$  moiety.
- The control over polymer molecular weight ( $M_n$  from  $1 \times 10^4$  to  $1 \times 10^5$ ,  $M_w$  from  $3 \times 10^4$  to  $4 \times 10^5$ ) was attained in PhA polymerization with  $[\text{Rh}(\text{cycloolefin})(\text{acac})]$  by affecting (i) the extent of initiation and (ii) extent of transfer reactions. The extent of these processes was controlled by selection of polymerization solvent and cycloolefin ligand of the catalyst.
- The MW and configurational stability of high-*cis* PPhA and newly prepared high-*cis* PdFPhAs dissolved in THF or THF- $d_8$  was investigated in long-term ageing experiments in which polymer solutions were kept in contact with the atmosphere and diffuse daylight.
- The tightly connected processes of (i) *cis*-to-*trans* isomerization of the main-chain double bonds and (ii) oxidative degradation proceeded during the ageing of both PPhA and PdFPhA in the solution. Moreover, the ageing was accompanied by formation of a small amount (~1-2 wt.%) of corresponding cyclotrimers. However, the extent of cyclotrimers formation was too low for explaining the degradation and isomerization of polymers in terms of cyclization mechanism of Percec et al.
- PdFPhA and PPhA partly aged in solution were found to contain two polymer fractions: (i) higher-MW fraction of microstructurally unperturbed high-*cis* macromolecules with a low amount of unpaired electrons and (ii) lower-MW fraction of deeply isomerized *cis/trans* macromolecules with a higher amount of unpaired electrons.
- For the explanation of the coexistence of high-*cis* and *cis/trans* macromolecules in the partly aged samples the mechanism was proposed assuming that the *cis*-to-*trans* isomerization of particular high-*cis* polymer chains was influenced by a kind of rapid “domino effect”. This process gave

rise to deeply isomerized *cis/trans* polymer chains that were enriched with unpaired electrons (resulting from the rotation scission of the double bonds). The isomerized *cis/trans* chains are assumed to be more prone to oxidative degradation than the microstructurally unperturbed high-*cis* chains with a low unpaired electrons content. The different rates of oxidative degradation of isomerized and non-isomerized chains were responsible for the observed broadening of polymers MW distribution and for the non-uniform distribution of high-*cis* and *cis/trans* chains along the MW distribution of partly aged PdFPhA and PPhA samples.

- The comparative study in which PPhA and PdFPhA samples of a similar MW were aged in THF showed significantly higher configurational and MW stability of PdFPhA compared to PPhA. The observed high PdFPhA resistance to the *cis-to-trans* isomerization is most probably given by the steric effect of the ortho substitution of the pendant phenyl groups of this polymer. Due to this effect the rotation scission of the main chain double bonds (leading to *cis-to-trans* isomerization) is suppressed that also leads to the consecutive suppression of the oxidative degradation of PdFPhA.
- The comparative study in which PdFPhA samples differing in MW were aged in THF showed increase of both configurational and MW stability with decreasing MW of the parent samples. It can be assumed that with the decreasing length of the parent polymer chains the rotation scission of the main chain double bonds is suppressed owing to the decreasing straining of the polymer chain segments. The decreased rate of *cis-to-trans* isomerization impacts the rate of degradation that is decreased as well.
- Various techniques were reported for the study of the microstructure of PPhA and PdFPhA in the course of their ageing. Among the methods applied, the SEC/DAD technique was demonstrated as a powerful tool for the rapid monitoring of structural differences along the MW distribution of the studied polymers. This method seems to be promising also for the characterization of other conjugated polymers.

# 1. ÚVOD

Studium  $\pi$ -konjugovaných polymerů je předmětem trvalého zájmu posledních desetiletí. Potenciální aplikace těchto polymerů je možné hledat v elektronice, fotonice, nelineární optice, při konstrukci senzorů a při separaci a skladování plynů. [1-4] Polyacetyleny představují pravděpodobně největší skupinu  $\pi$ -konjugovaných polymerů. Nesubstituovaný polyacetylen, jeden z prvních publikovaných  $\pi$ -konjugovaných polymerů, [5] je nerozpustný a nestabilní na vzduchu. Mnoho skupin, včetně naší se zabývá syntézou monosubstituovaných a disubstituovaných derivátů polyacetylenů, které jsou v porovnání s nesubstituovaným polyacetylenem stálejší na vzduchu a jsou rozpustné v organických rozpouštědlech, což ulehčuje jejich zpracování.

Substituované polyacetyleny jsou připravovány řetězovou polymerizací daného monomeru s metathezním nebo inzertním katalyzátorem. [6-8] V případě monosubstituovaných polyacetylenů je polymerní mikrostruktura výrazně ovlivněna typem použitého katalyzátoru. Inzertní katalyzátory odvozené od komplexů Rh(I) poskytují vysoce stereoregulární hlava-pata *cis-transoid* polyacetyleny označované jako *high-cis* polyacetyleny. [7;9-11] Metathezní katalyzátory odvozené od W a Mo polymerizují acetyleny na nestereoregulární *cis/trans* polyacetyleny. [6;12-16]

S ohledem na částečně konjugovaný systém dvojných vazeb v hlavním řetězci vykazují substituované polyacetyleny zvýšenou reaktivitu. Reakce polymerních řetězců s kyslíkem může vést ke změnám molekulové hmotnosti (MW) polymeru. Nesubstituovaný polyacetylen a poly(metylacetylen) (PMeA) byly jako první systematicky studovány s ohledem na stabilitu za atmosférických podmínek. Spektroskopicky bylo prokázáno, že reakce polyacetylenu a PMeA s kyslíkem (i) probíhala bez indukční periody, (ii) byla pravděpodobně podmíněna přítomností nepárových elektronů na hlavním polymerním řetězci a (ii) vedla ke zkracování hlavního polymerního řetězce, tzn. k degradaci. [17]

Systematické studie se následně věnovaly sledování MW *cis/trans* poly(arylacetylenů) v průběhu jejich stárnutí na vzduchu při laboratorní teplotě. Oxidativní degradace byla popsána jako jediný proces, ke kterému dochází v průběhu tohoto stárnutí. [17-20] Degradace poly(arylacetylenů) s méně objemnými substituenty

vykazovala náhodný charakter, pravděpodobně v důsledku náhodné distribuce nepárových elektronů na hlavním polymerním řetězci. SEC metoda použitá pro sledování MW ukázala zachování původní šířky MW distribuce (nebo dokonce její mírné zúžení) v průběhu stárnutí těchto polymerů.

Závěry systematických studií stárnutí high-*cis* poly(arylacetylen)ů vystavených působení atmosféry při laboratorní teplotě jsou méně jednoznačné, jelikož během stárnutí může docházet nejenom k oxidativní degradaci ale také k *cis-trans* izomerizaci těchto polymerů. Masuda a kol. popsali, že oxidativní degradace high-*cis* PPhA v roztoku probíhá beze změn v konfigurační struktuře polymeru. [21] Tato práce sledovala proces stárnutí pouze po dobu 30 hodin, což může být krátký interval pro prokázání konfiguračních změn pomocí NMR techniky. Percec a kol. publikovali závěry z podobného stárnutí high-*cis* PPhA, při kterém docházelo k poklesu jak molekulové hmotnosti polymeru, tak i obsahu *cis* dvojných vazeb. [22;23] Autoři navrhli izomerizační mechanismus založený na intramolekulární cyklizaci řetězců PPhA, která je následovaná štěpením řetězců a uvolňováním 1,3,5-trifenylbenzenu. [22-24] Předpokládá se, že štěpení řetězce v důsledku izomerizace představuje hlavní příspěvek k pozorované degradaci PPhA. [23] Současně probíhající *cis-trans* izomerizace a degradace byla pozorována též Bondarevem a kol., který se ve své studii zabýval stárnutím substituovaných derivátů PPhA v roztoku při laboratorní teplotě. [25] Všechny výše citované práce ukázaly, že stárnutí high-*cis* PPhA a jeho derivátů v roztoku vystaveném atmosféře je doprovázeno výrazným rozšiřováním distribuce MW těchto polymerů. [21;22;25] Nicméně, žádné vysvětlení pro toto zjištění nebylo navrženo.

## 2. CÍLE PRÁCE

- 1) Získat širší přehled o aktivitě monojaderných Rh-komplexů jako katalyzátorů pro homopolymerizaci a kopolymerizaci aryl- a alkylacetylenů v různých polymerizačních rozpouštědlech. Optimalizovat reakční systémy založené na těchto katalyzátorech pro přípravu high-*cis* poly(arylacetylen)ů s požadovanou molekulovou hmotností.

- 2) Posoudit vzájemné propojení degradace a izomerizace probíhajících během dlouhodobého stárnutí high-*cis* poly(fenylacetylen)u a high-*cis* poly[(2,4-difluorfenyl)acetylen]ů v roztoku vystaveném působení atmosféry. Vysvětlit změny v distribuci molekulových hmotností v průběhu stárnutí těchto polymerů. Navrhnout mechanismus současně probíhající izomerizace a degradace těchto polymerů.
- 3) Provést dlouhodobou porovnávací studii stárnutí high-*cis* poly(fenylacetylen)u a high-*cis* poly[(2,4-difluorfenyl)acetylen]u v roztoku a porovnat molekulárně hmotnostní a konfigurační stability těchto polymerů.
- 4) Prostudovat vliv výchozí molekulové hmotnosti na molekulárně hmotnostní a konfigurační stability high-*cis* poly[(2,4-difluorfenyl)acetylen]u v roztoku.

### 3. VÝSLEDKY A DISKUSE

#### 3.1. Komplexy [Rh(cykloolefin)(acac)] jako katalyzátory polymerizací aryl- a alkylacetylenů: vliv cykloolefinického ligandu a reakčních podmínek

Tři monojaderné komplexy typu [Rh(nbd)(acac)], [Rh(cod)(acac)] a [Rh(cot)(acac)] byly použity jako katalyzátory při polymerizaci fenylacetyleny (PhA). <sup>1</sup>H NMR a GC-MS techniky potvrdily, že počáteční fáze iniciace reakce [Rh(cykloolefin)(acac)] s PhA probíhá jako přenos protonu z PhA na acac ligand za uvolňování acetylacetonu a koordinace -C≡CPh ligandu k částici Rh(cykloolefin). Na rozdíl od hojně užívaného katalyzátoru [Rh(nbd)Cl]<sub>2</sub>, poskytovaly komplexy [Rh(cykloolefin)(acac)] vysoké výtěžky PPhA (80 až 100%) nejen v koordinujícím se rozpouštědle (THF) ale také v nekoordinujícím se rozpouštědle (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>). MW připravených PPhAů byla řízena účinností iniciace a rozsahem přenosových reakcí. Tyto procesy bylo možno ovlivnit volbou polymerizačního rozpouštědla a cykloolefinického ligandu katalyzátoru.



Komplex [Rh(nbd)(acac)] byl účinný také při polymerizaci alkylacetylenů ( $\text{HC}\equiv\text{CR}$ ,  $\text{R} = n\text{Bu}$ ,  $t\text{Bu}$ , 4-chlorbutyl a cyklopropyl). I když se předpokládala vysoká účinnost iniciace pro tyto polymerizace, výtěžky polymerů byly nižší než výtěžky získané při polymerizaci PhA. Pravděpodobný důvod může spočívat v nižší účinnosti propagace vzhledem k nedostatečné kyselosti acetylenického vodíku alkylacetylenů.  $^1\text{H}$  NMR spektroskopie potvrdila vysokou mikrostrukturní uniformitu s převažující *cis-transoid* konfigurací u všech polymerů připravených s použitím komplexů [Rh(cykloolefin)(acac)].

S použitím [Rh(cykloolefin)(acac)] komplexů byly za optimalizovaných podmínek připraveny high-*cis* PPhA a high-*cis* poly[(2,4-difluorfenyl)acetylen]y (PdFPhA) s požadovanými MW, které byly použity pro studie stárnutí (Tabulka 1).

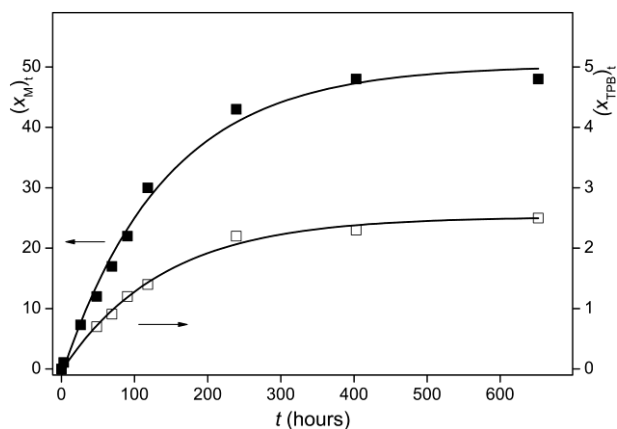
Tabulka 1: Polymery připravené pro studium stárnutí a jejich hodnoty  $M_w$

| Polymer | PPhA   | PdFPhA(H) | PdFPhA(M) | PdFPhA(L) |
|---------|--------|-----------|-----------|-----------|
| $M_w$   | 89 000 | 970 000   | 120 000   | 22 000    |

### 3.2. Degradace a *cis-trans* izomerizace high-*cis* PPhA a high-*cis* PdFPhA. Příspěvek ke studiu mechanismu.

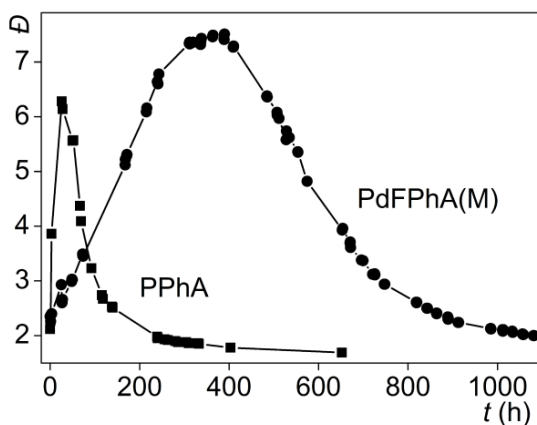
Vzorky high-*cis* PPhA a high-*cis* PdFPhA(M) (Tabulka 1) byly ponechány (odděleně) stárnout v THF- $d_8$  při kontaktu s atmosférou a rozptýleným denním světlem za laboratorní teploty. SEC a  $^1\text{H}$  NMR sledování potvrdilo souběžně probíhající oxidativní degradaci a *cis-trans* izomerizaci, ke kterým docházelo v průběhu stárnutí polymerů. Stárnutí polymerů bylo dále doprovázeno tvorbou symetrických cyklotrimerů, jejichž obsah (v závěrečné fázi stárnutí) odpovídal 1-2 hm. % polymeru podrobeného stárnutí. Důkladné sledování tvorby cyklotrimerů (provedené pro vzorek PPhA) vedlo k výsledkům, které jsou zobrazeny na Obrázku 1. Je zjevné, že během stárnutí bylo množství tvořených cyklotrimerů (parametr  $(x_{\text{TPB}})_t$ ) stále o jeden řád nižší než množství polymerních řetězců nově vzniklých degradací (parametr  $(x_{\text{M}})_t$ ). Tyto výsledky odporují cyklizačnímu mechanismu navrženému Percecem a kol., podle kterého by každé jednotlivé štěpení hlavního řetězce mělo být doprovázeno tvorbou

jedné molekuly cyklotrimeru (viz. Úvod). [22-24] Nerovnost  $(x_{\text{TPB}})_t \ll (x_{\text{M}})_t$  prokázaná v naší práci naznačuje, že jen v malém počtu případů je štěpení řetězce doprovázeno tvorbou molekuly cyklotrimeru anebo že cyklotrimery vznikají nezávisle na štěpení.



Obrázek 1: Parametry  $(x_{\text{TPB}})_t$  a  $(x_{\text{M}})_t$  v závislosti na době stárnutí PPhA. Parametry  $(x_{\text{TPB}})_t$  a  $(x_{\text{M}})_t$  označují nárůst obsahu molekul cyklotrimerů a PPhA makromolekul, v tomto pořadí.

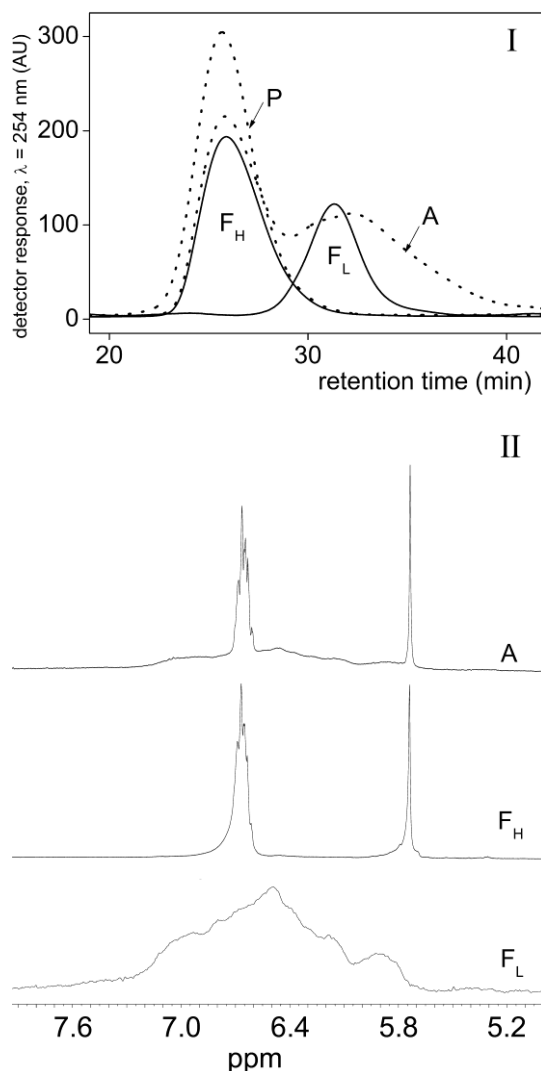
Pomocí metody SEC bylo prokázáno, že během stárnutí PPhA a PdFPhA(M) prochází šířka MW distribuce těchto polymerů přes maximum (Obrázek 2, závislosti  $\mathcal{D}$  vs.  $t$ ). Částečně zestárlý PdFPhA(M) poskytoval dokonce bimodální MW distribuci.



Obrázek 2: Závislost disperzity  $\mathcal{D}$  na době stárnutí vzorků PdFPhA(M) a PPhA v THF- $d_8$ .

Pro studium tohoto jevu jsme provedli preparativní frakcionaci částečně zestárlého PPhA a PdFPhA(H) a analyzovali mikrostrukturu jednotlivých polymerních frakcí. Získané výsledky jsou pro PdFPhA(H) ukázány na Obrázku 3. Je jasné, že částečně zestárlý PdFPhA(H) nebyl mikrostrukturně uniformní: část polymeru s vyšší MW byla tvořena neporušenými high-*cis* makromolekulami, část polymeru s nižší MW sestávala

z výrazně izomerizovaných *cis/trans* makromolekul. EPR měření ukázalo, že nízkomolekulární *cis/trans* PdFPhA frakce byla obohacena (2.4 násobně) o nepárové elektrony v porovnání s vysokomolekulární high-*cis* PdFPhA frakcí.



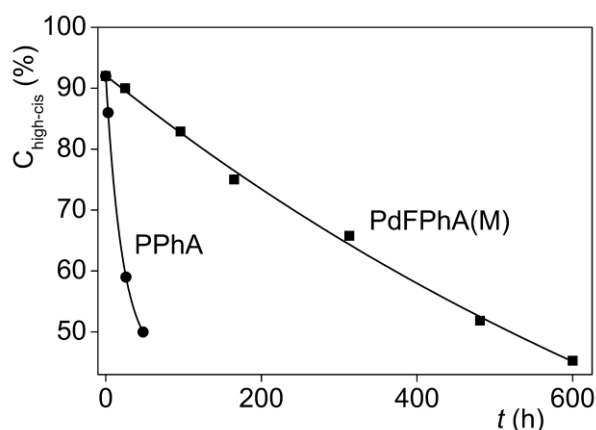
Obrázek 3: (Část I) SEC chromatogramy: čerstvě rozpuštěného původního PdFPhA(H) (křivka P), nefracionovaného zestárlého PdFPhA(H) (křivka A) a dvou frakcí získaných při preparativní frakcionaci zestárlého PdFPhA(H) (F<sub>H</sub> – vysokomolekulární frakce a F<sub>L</sub> – nízkomolekulární frakce). (Část II) <sup>1</sup>H NMR spektra (v THF-*d*<sub>3</sub>) nefracionovaného zestárlého PdFPhA(H) (A), a frakcí F<sub>H</sub> a F<sub>L</sub>. Podmínky stárnutí: THF, *t* = 240 h.

Pro zjištění závěry jsme navrhli vysvětlení: rychlost *cis-trans* izomerizace může být ovlivněna “dominovým efektem”, tzn. izomerizace jedné dvojně vazby na polymerním řetězci zvyšuje pravděpodobnost izomerizace dalších dvojných vazeb na tomto řetězci. Takto probíhající izomerizace způsobí, že částečně zestárlý vzorek může současně obsahovat jak mikrostrukturně neporušené tak výrazně izomerizované makromolekuly.

Izomerizované makromolekuly jsou obohaceny o nepárové elektrony, a proto jsou více náchylné k oxidativní degradaci v porovnání s *high-cis* mikrostrukturně neporušenými makromolekulami s nižším obsahem nepárových elektronů. Různá rychlost degradace *high-cis* a *cis/trans* makromolekul může způsobovat (i) neuniformní distribuci těchto dvou druhů makromolekul podél MW distribuce částečně zestárlého vzorku a (ii) rozšiřování MW distribuce na počátku stárnutí.

### 3.3. Porovnání konfigurační a molekulárně hmotnostní stability poly(fenylacetylen)ů lišících se kovalentní strukturou nebo molekulovou hmotností.

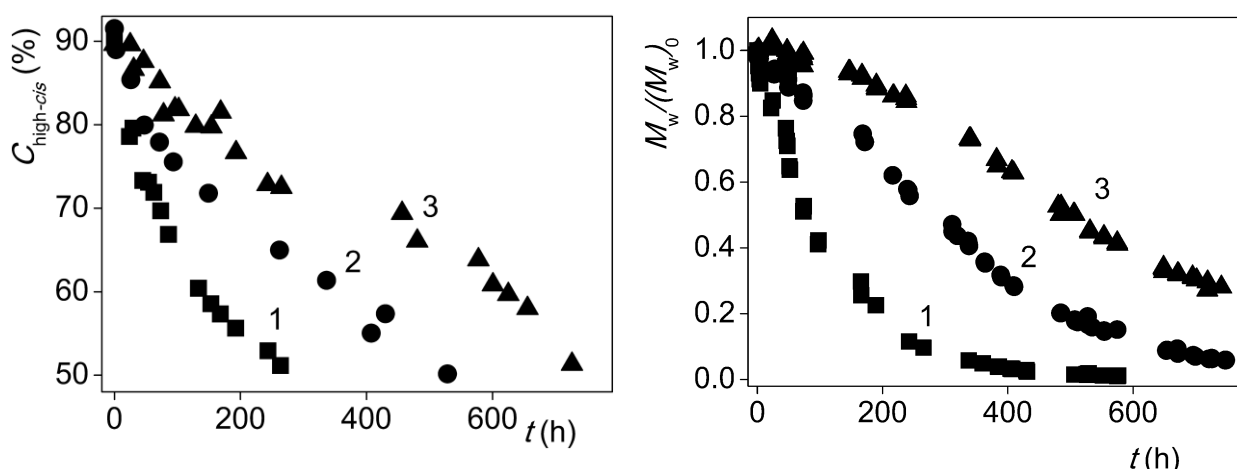
Byla porovnána stabilita *high-cis* PPhA a *high-cis* PdFPhA(M) (polymery s podobnými MW charakteristikami, Tabulka 1) v průběhu stárnutí v THF- $d_8$  při působení atmosféry a rozptýleného denního světla. Obrázek 4 znázorňuje závislost parametru  $C_{\text{high-cis}}$  (obsah *cis* dvojných vazeb v *high-cis* řetězcích) na době stárnutí. Je zřejmé, že PPhA izomerizoval rychleji než PdFPhA(M). Stejná relace platila i pro rychlost degradace: PPhA degradoval rychleji než PdFPhA(M). Tento závěr je evidentní z Obrázku 2 v předešlé kapitole.



Obrázek 4: Závislost parametru  $C_{\text{high-cis}}$  na čase stárnutí pro PdFPhA(M) a PPhA.

Porovnání stability PdFPhA(H), PdFPhA(M) a PdFPhA(L) v THF- $d_8$  za působení atmosféry, rozptýleného denního světla a za laboratorní teploty je ukázáno na Obrázku 5. Je zřejmé, že jak konfigurační tak molekulárně hmotnostní stabilita vzrůstá se snižováním MW původních polymerů, v řadě: PdFPhA(H) < PdFPhA(M) < PdFPhA(L).

Obě porovnávací studie potvrdily těsné propojení rychlostí izomerizace a degradace. Navíc bylo potvrzeno, že stabilita poly(fenylacetylenů) může být zvýšena pomocí substituce fenylů v ortho poloze a/nebo snížením MW polymeru. Ortho substituce a snížení MW polymeru vede pravděpodobně primárně ke snížení rychlosti *cis-trans* izomerizace.



Obrázek 5: Závislost parametru  $C_{\text{high-cis}}$  a  $M_w/(M_w)_0$  na čase stárnutí pro PdFPhA(H) (1), PdFPhA(M) (2) a PdFPhA(L) (3).  $M_w$  je hmotnostní střed molekulových hmotností v čase stárnutí  $t$ ,  $(M_w)_0$  představuje hmotnostní střed molekulových hmotností čerstvého rozpuštěného vzorku.

## 4. ZÁVĚR

- Komplexy  $[\text{Rh}(\text{cykloolefin})(\text{acac})]$  s ligandy nbd, cod a cot vykazovaly vysokou aktivitu při polymerizaci arylacetylenů a nižší aktivitu při polymerizaci alkylacetylenů a kopolymerizaci alkylacetylenů s arylacetyleny. Výtěžky polymerů získané při polymerizaci arylacetylenů byly nezávislé na koordinační schopnosti použitého polymerizačního rozpouštědla (THF,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ). Komplex  $[\text{Rh}(\text{cot})(\text{acac})]$ , připravený in situ z  $[\text{Rh}(\text{ethylene})_2(\text{acac})]$  cestou ligandové výměny s cyklooktatetraenem vykazoval vysokou

polymerizační aktivitu dokonce v čistém cyklooktatetraenu. Na rozdíl od hojně užívaného katalytického komplexu  $\text{Rh}(\text{nbd})\text{Cl}]_2$ , nepotřebují komplexy typu  $[\text{Rh}(\text{cykloolefin})(\text{acac})]$  pro aktivaci kokatalyzátor nebo koordinačně aktivní rozpouštědlo.

- Počátek iniciace v systému  $[\text{Rh}(\text{cykloolefin})(\text{acac})]/\text{monomer}$  probíhal jako přenos acetylenického protonu z koordinované molekuly monomeru na acetylacetonátový ligand za uvolňování acetylacetonu a koordinace  $-\text{C}\equiv\text{CR}$  ligandu k částici  $\text{Rh}(\text{cykloolefin})$ .
- Molekulové hmotnosti polymerů při polymerizaci PhA s  $[\text{Rh}(\text{cykloolefin})(\text{acac})]$  ( $M_n = 1 \times 10^4 - 1 \times 10^5$ ,  $M_w = 3 \times 10^4 - 4 \times 10^5$ ) byly ovlivněny (i) rozsahem iniciace a (ii) rozsahem přenosových reakcí. Rozsah těchto dějů bylo možno řídit výběrem polymerizačního rozpouštědla a cykloolefinického ligandu katalyzátoru.
- Byla studována molekulárně hmotnostní a konfigurační stabilita high-*cis* PPhA a nově připravených high-*cis* PdFPhA při jejich dlouhodobém stárnutí v roztoku (rozpouštědlo THF nebo THF- $d_8$ ) udržovaném v kontaktu s atmosférou a denním světlem.
- Bylo prokázáno, že v průběhu stárnutí polymerů probíhaly vzájemně propojené procesy: (i) *cis-trans* izomerizace dvojných vazeb hlavního řetězce a (ii) oxidativní degradace. Stárnutí bylo dále provázáno tvorbou malého množství (~1-2 hm.%) příslušných cyklotrimerů. Nicméně, množství tvořených cyklotrimerů bylo nízké na to, aby bylo možné vysvětlit degradaci a izomerizaci polymerů pomocí cyklizačního mechanismu navrženého Percecem a kol.
- Bylo zjištěno, že vzorky PdFPhA a PPhA po částečném stárnutí v roztoku obsahovaly dvě polymerní frakce: (i) vysokomolekulární frakci s mikrostrukturně neporušenými high-*cis* makromolekulami s nízkým obsahem nepárových elektronů a (ii) nízkomolekulární frakci s izomerizovanými *cis/trans* makromolekulami s vyšším obsahem nepárových elektronů.
- Pro vysvětlení společného výskytu high-*cis* a *cis/trans* makromolekul v částečně zestárlém vzorku byl navržen mechanismus, který předpokládá, že

*cis-trans* izomerizace konkrétních *high-cis* polymerních řetězců byla ovlivněna rychlým “dominovým efektem”. Tímto procesem vzniknou výrazně izomerizované *cis/trans* polymerní řetězce obohacené o nepárové elektrony (jako výsledek rotačního štěpení dvojných vazeb). Izomerizované *cis/trans* řetězce jsou pravděpodobně náchylnější k oxidativní degradaci než mikrostrukturně neporušené *high-cis* řetězce s nízkým obsahem nepárových elektronů. Rozdílná rychlost oxidativní degradace izomerizovaných a neizomerizovaných makromolekul způsobovala pozorované rozšiřování MW distribuce polymerů a neuniformní distribuci *high-cis* a *cis/trans* makromolekul podél MW distribuce částečně zestárlých PdFPhA a PPhA vzorků.

- Studie porovnávací vzorky PPhA a PdFPhA s podobnou počáteční MW s ohledem na jejich stabilitu v THF, jasně ukázala vyšší konfigurační a MW stabilitu PdFPhA oproti PPhA. Pozorovaná vyšší odolnost PdFPhA vůči *cis-trans* izomerizaci je pravděpodobně dána sterickým efektem ortho substituentu na fenylových skupinách polymeru. Následkem tohoto efektu je potlačeno rotační štěpení dvojných vazeb hlavního polymerního řetězce (vedoucí k *cis-trans* izomerizaci), což následně vede i k potlačení oxidativní degradace PdFPhA.
- Studie porovnávací vzorky PdFPhA s rozdílnou počáteční MW v průběhu jejich stárnutí v THF ukázala, že konfigurační a MW stabilita vzorků rostla s klesající MW původních vzorků. Zkracování původních polymerních řetězců evidentně vedlo k poklesu namáhání segmentů těchto řetězců a tedy i k potlačení rotačního štěpení dvojných vazeb hlavního řetězce. Zpomalení *cis-trans* izomerizace pak následně snížilo i rychlost degradace.
- Pro studium mikrostruktury PPhA a PdFPhA v průběhu jejich stárnutí byly aplikovány různé techniky. Jako zajímavá se ukázala zejména technika SEC/DAD, která představuje jednoduchý a účinný nástroj pro sledování mikrostrukturních rozdílů polymerů podél jejich MW distribuce. Tato technika se jeví jako vhodný prostředek i pro studium dalších konjugovaných polymerů.

## 5. REFERENCES/POUŽITÁ LITERATURA

- [1] Arias A.C., MacKenzie J.D., McCulloch I., Rivnay J., Salleo A.: *Chem Rev* 2010; 110; 3-24.
- [2] Grimsdale A.C., Chan K.L., Martin R.E., Jokisz P.G., Holmes A.B.: *Chem Rev* 2009; 109; 897-1091.
- [3] Sakaguchi T., Shiotsuki M., Sanda F., Masuda T.: *J Membrane Sci* 2006; 280; 720-726.
- [4] Hanková V., Slováková E., Zedník J., Vohlídal J., Sivkova R., Balcar H., Zukal A., Brus J., Sedláček J.: *Macromol Rapid Comm* 2012; 33; 158-163.
- [5] Ito T., Shirakawa H., Ikeda S.: *J Polym Sci Pol Chem* 1974; 12; 11-20.
- [6] Masuda T.: *J Polym Sci Pol Chem* 2007; 45; 165-180.
- [7] Sedláček J., Vohlídal J.: *Collect Czech Chem C* 2003; 68; 1745-1790.
- [8] Kishimoto Y., Eckerle P., Miyatake T., Ikariya T., Noyori R.: *J Am Chem Soc* 1994; 116; 12131-12132.
- [9] Furlani A., Napoletano C., Russo M.V., Feast W.J.: *Polym Bull* 1986; 16; 311-317.
- [10] Furlani A., Licocchia S., Russo M.V., Camus A., Marsich N.: *J Polym Sci Pol Chem* 1986; 24; 991-1005.
- [11] Doležal Z., Kubinec R., Sedláček J., Pacáková V., Vohlídal J.: *J Sep Sci* 2007; 30; 731-739.
- [12] Vohlídal J., Sedláček J., Patev N., Lavastre O., Dixneuf P.H., Cabioch S., Balcar H., Pflieger J., Blechta V.: *Macromolecules* 1999; 32; 6439-6449.
- [13] Fujita Y., Misumi Y., Tabata M., Masuda T.: *J Polym Sci Pol Chem* 1998; 36; 3157-3163.
- [14] Kunzler J., Percec V.: *J Polym Sci Pol Chem* 1990; 28; 1221-1236.
- [15] Balcar H., Topka P., Sedláček J., Zedník J., Čejka J.: *J Polym Sci Pol Chem* 2008; 46; 2593-2599.
- [16] Huang Y., Bu L.J., Bu L.W., Zhang D.Z., Su C.W., Xu Z.D., Lam W.Y., Tang B.Z., Mays J.W.: *Polym Bull* 2000; 44; 539-546.
- [17] Chien J.C.W.: *Polyacetylene - Chemistry, Physics and Material Science*, Academic Press, Inc.: London; 1984.
- [18] Pochan J.M., Pochan D.F., Rommelmann H., Gibson H.W.: *Macromolecules* 1981; 14; 110-114.
- [19] Vohlídal J., Rádrová D., Pacovská M., Sedláček J.: *Collect Czech Chem C* 1993; 58; 2651-2662.
- [20] Neoh K.G., Kang E.T., Tan K.L.: *Polym Degrad Stabil* 1989; 26; 21-30.
- [21] Karim S.M.A., Nomura R., Masuda T.: *J Polym Sci Pol Chem* 2001; 39; 3130-3136.
- [22] Percec V., Rudick J.G., Nombel P., Buchowicz W.: *J Polym Sci Pol Chem* 2002; 40; 3212-3220.
- [23] Percec V., Rudick J.G.: *Macromolecules* 2005; 38; 7241-7250.
- [24] Percec V., Rudick J.G., Peterca M., Wagner M., Obata M., Mitchell C.M., Cho W.D., Balagurusamy V.S.K., Heiney P.A.: *J Am Chem Soc* 2005; 127; 15257-15264.
- [25] Bondarev D., Zedník J., Plutnarová I., Vohlídal J., Sedláček J.: *J Polym Sci Pol Chem* 2010; 48; 4296-4309.



## LIST OF PUBLICATIONS/SEZNAM PUBLIKACÍ

### List of publications constituting the Thesis:

1. Trhlíková O., Zedník J., Vohlídal J., Sedláček J.: Molecular weight and configurational stability of poly(phenylacetylene) prepared with Rh catalyst. *Polymer Degradation and Stability* 2011; 96: 1310-1320.
2. Trhlíková O., Zedník J., Vohlídal J., Sedláček J.: SEC/DAD and <sup>1</sup>HNMR study of molecular weight and configurational stability of poly[(2,4-difluorophenyl)acetylene] and poly(phenylacetylene) prepared with Rh catalyst. *Macromolecular Chemistry and Physics* 2011; 212: 1987-1998.
3. Trhlíková O., Zedník J., Balcar H., Brus J., Sedláček J.: [Rh(cycloolefin)(acac)] complexes as catalysts of polymerization of aryl- and alkylacetylenes: Influence of cycloolefin ligand and reaction conditions. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 2013; 378: 57-66.
4. Trhlíková O., Zedník J., Matějčiček P., Horáček M., Sedláček J.: Degradation and *cis-to-trans* isomerization of poly[(2,4difluorophenyl)acetylene]s of various initial molecular weight: SEC, NMR, DLS and EPR study. *Polymer Degradation and Stability* DOI: 10.1016/j.polymdegradstab.2013.05.020.

### List of other publications not included in the Thesis:

1. Svoboda J., Sedláček J., Zedník J., Dvořáková G., Trhlíková O., Rédrová D., Vohlídal J., Balcar H.: Polymerization of 3-Ethynylthiophene with homogeneous and heterogeneous Rh catalysts. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry* 2008; 46: 2776-2787.
2. Trhlíková O., Vystrčilová L., Bondarev D., Zedník J., Svoboda J., Sedláček J., Vohlídal J.: Polymerization, cyclotrimerization and polycyclotrimerization of substituted acetylenes induced with [Rh(diene)(acac)] complexes, 9-th Pannonian International Symposium On Catalysis, Štrbské pleso, Slovakia, pp. 475 – 480, publisher: Slovak University of Technology, 2008, ISBN978-80-227-2923-9.
3. Trhlíková O., Zedník J., Vohlídal J., Sedláček J.: Ring-substituted polyphenylacetylenes prepared with insertion catalysts: preparation, characterization, study of molecular weight and configurational stability, 10th Pannonian International Symposium on Catalysis, Kraków, Poland, pp. 284-291, publisher: Polish Zeolite Association and Institute of Catalysis and Surface Chemistry, PAS Krakow, 2010, ISBN 978-83-929430-4-4.

## Curriculum Vitae

### Personal information

|                            |   |
|----------------------------|---|
| First name(s) / Surname(s) | <b>Olga TRHLÍKOVÁ</b>                           |
| Address(es)                | O. Březiny 198, 790 01, Jeseník, Czech Republic |
| Mobile                     | +420 603153878                                  |
| E-mail                     | OlgaTrhlikova@seznam.cz                         |
| Nationality                | Czech   |
| Date of birth              | 12.04.1984                                      |
| Mother language            | Czech   |

### Work experience

|                                      |   |
|--------------------------------------|---|
| Dates                                | 1/2008– 1/2012  |
| Occupation or position held          | Researcher, Assistant   |
| Main activities and responsibilities | Synthesis and characterization of polymers, teaching                              |
| Name and address of employer         | Charles University in Prague, Faculty of Science<br>Hlavova 2030, 128 40 Prague 2 |

### Education and training

|  |   |
|--|---|
| Dates  | 10/2007 onwards   |
| Title of qualification awarded                                 | Ph.D.   |
| Principal subjects/occupational skills covered                 | State doctoral examination: Macromolecular Chemistry<br>Thesis title: Study of molecular weight and configurational stability of substituted polyacetylenes |
| Name and type of organisation providing education and training | Charles University in Prague, Faculty of Science<br>Hlavova 2030, 128 40 Prague 2   |

|  |   |
|--|---|
| Dates  | 10/2005 – 10/2007   |
| Title of qualification awarded                                 | Magister of Science in Clinical and Toxicological analysis  |
| Principal subjects/occupational skills covered                 | Final state examination: Clinical and Toxicological analysis<br>Thesis title: Study of molecular weight and configurational stability of substituted polyacetylenes |
| Name and type of organisation providing education and training | Charles University in Prague, Faculty of Science<br>Hlavova 2030, 128 40 Prague 2   |

### Professional experience

|       |   |
|-------|---|
| Dates | 16.11.2008-13.12.2008 and 02.12.2007-09.12.2007<br>National Institute of Chemistry, Ljubljana-Slovenia. |
|-------|---|

### Project activity

Main researcher: Science Foundation of Charles University  
(projects No. 315/2008 B-CH and No. 1352/2010 B-CH)

Member of research team: projects MSM0021620857 and KAN100500652, the Czech Science Foundation (project No. 203/09/0803 and P108/11/1661) and the Czech Science Foundation (project No. 203/08/H032)