

# **Die Metatesepolimerisasie van Alkyne**

Esna Pieters

Hons. B.Sc. (P.U. vir C.H.O.)

Verhandeling voorgelê as gedeeltelike nakoming

van die vereiste vir die graad

**MAGISTER SCIENTIAE**

in

**CHEMIE**

in die Fakulteit Natuurwetenskappe van die

Potchefstroomse Universiteit vir Christelike Hoër Onderwys

Studieleier : Prof. H.C.M. Vosloo

Medeleier : Prof. J.A.K. du Plessis

Potchefstroom

1998

Opgedra aan my ouers

# *Inhoudsopgawe*

---

<i>Inhoudsopgawe</i>	i
<i>Lys van afkortings</i>	v
<b><i>Hoofstuk 1: Inleiding en doel van ondersoek</i></b>	<b>1</b>
1.1 Historiese oorsig	1
1.2 Inleiding	2
1.3 Toepassings	4
1.4 Doel van ondersoek	6
1.5 Bibliografie	7
<b><i>Hoofstuk 2 : Literatuuroorsig</i></b>	<b>11</b>
2.1 Inleiding	11
2.1.1 Radikaalpolimerisasie	11
2.1.2 Ioonpolimerisasie	13
2.1.3 Koördinasiepolimerisasie	14
2.2 Metatesepolimerisasie van alkyne	14
2.2.1 Metaalhaliede en metaalhaliedverbindings	15
2.2.2 Metaalkarboniele en metaalkarbonielverbindings	17
2.2.3 Metaalkarbene en -karbyne	20
2.3 Die invloed van verskillende faktore op die polimerisasie van alkyne	23
2.3.1 Invloed van die monomeer en die katalisator	23
2.3.2 Invloed van die kokatalisator	26
2.3.3 Invloed van die oplosmiddel	30
2.3.4 Invloed van die temperatuur	31
2.3.5 Invloed van suurstof	32

---

---

2.4	Meganistiese verloop van die polimerisasiereaksie	32
2.5	Polimeerstruktuur en -eienskappe	36
2.5.1	Struktuur van die polimeerketting	37
2.5.2	Geometriese struktuur	37
2.5.3	Konformasie	39
2.5.4	Konjugasie en koppelingstruktuur	40
2.5.5	Die eienskappe van polialkyne	41
2.6	Bibliografie	46
 <i>Hoofstuk 3 : Eksperimentele Onderzoek</i>		49
3.1	Eksperimentele besonderhede	49
3.1.1	Reagense	49
3.1.2	Apparaat	49
3.2	Reaksieprocedure	49
3.3	Analises	50
3.3.1	Gaschromatografie (GC)	50
3.3.2	Infrarooispektroskopie (IR)	52
3.3.3	Aftaselektronmikroskopie (SEM)	52
3.3.4	Kernmagnetiese resonansspektroskopie (KMR)	52
3.3.5	Ultravioletspektroskopie (UV)	52
3.3.6	Gelpermeasiechromatografie (GPC)	53
3.4	Bibliografie	53

---

---

<i>Hoofstuk 4 : Resultate</i>	55
4.1 Polimerisasie van fenielasetileen	55
4.2 Invloed van die fenolkokatalisator	56
4.2.1 Die hidroksielgroep	56
a) Aantal hidroksielgroepe	56
b) Afstand van die kern	58
c) Ander funksionele groepe	58
4.2.2 Die aromatiese kern	59
a) Gekonjugeerde kerne	59
b) Monogesubstitueerde fenole	60
c) Digesubstitueerde fenole	63
d) Trigesubstitueerde fenole	65
4.2.3 Alifatiese alkohole en verbindings	67
4.3 Invloed van reaksietemperatuur	68
4.4 Polimeerkarakterisering	72
4.4.1 IR-analises	72
4.4.2 KMR-analises	79
4.4.3 UV-analises	81
4.5 Fisiese eienskappe	83
4.5.1 Morfologie	83
4.5.2 Polimeerkleur	94
4.5.3 Molekulêre massa	97
4.6 Bibliografie	104

---

---

<b><i>Hoofstuk 5 : Bespreking en gevolgtrekking</i></b>	<b>105</b>
5.1 Die invloed van fenolverbindings op die eienskappe van die polimeer	105
5.1.1 Kleur	105
5.1.2 Molekulêre massa	105
5.1.3 Morfologie	106
5.1.4 Eienskappe van die polimeerketting	107
a) Struktuur van die polimeerketting	107
b) <i>Cis/trans</i> -verhoudings	108
c) Konjugasie	109
5.2 Die invloed van fenolverbindings op die aktiwiteit van die katalisatorsisteem	110
5.2.1 Fenolstruktuur	110
a) Elektronegatiwiteit van die fenolverbindings	114
b) Suursterkte van die kokatalisator	116
c) C-O- en O-H-strekvibrasies	120
5.3 Reaksietemperatuur	120
5.4 Meganisme	121
5.5 Slotopmerking	124
5.6 Bibliografie	125
 <i>Opsomming</i>	 127
 <i>Summary</i>	 131
 <i>Dankbetuigings</i>	 135

---

## Lys van Afkortings

---

### Chemikalië, Ligande, ens.

acac	asetielasetaat
Ar	aromaties
Bu <sup>i</sup>	isobutiel, $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$
Bu	butiel, $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$
Bu <sup>t</sup>	tersiêre-butiel, $-\text{C}(\text{CH}_3)_3$
dme	dimetoksiëtaan
L <sub>n</sub>	ligand (n dui op die aantal ligande)
<i>m</i>	<i>meta</i>
M	sentrale metaalatom in 'n verbinding
Me	metiel
nbd	norbornadieen
OAr	oksiariel
<i>o</i>	<i>orto</i>
<i>p</i>	<i>para</i>
Ph	feniël, $-\text{C}_6\text{H}_5$
Pr <sup>i</sup>	isopropiël, $-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$
R	alkielgroep, ariëlgroep of dui op 'n spesifieke funksionele groep
<i>t, ters</i>	tersiêre groep
THF	tetrahidrofuraan

---

*Algemeen*

Abs	absorbansie
$\nu$	golftal
$\delta$	chemiese verskuiwing
$\lambda_{\text{maks}}$	golflengte waar maksimum absorpsie waargeneem word
dpm	dele per miljoen
GPC	gelpermeasiechromatografie
IR	infrarooispektroskopie
KMR	Kernmagnetiese resonansspektroskopie
$^1\text{H-KMR}$	protonkernmagnetiese resonansspektroskopie
$^{13}\text{C-KMR}$	koolstof-13-kernmagnetiese resonansspektroskopie
$\bar{M}_n$	getal-gemiddelde molekulêre massa
$\bar{M}_w$	massa-gemiddelde molekulêre massa
UV, hv	ultravioletspektroskopie, ultravioletlig

# INLEIDING EN DOEL VAN ONDERSOEK

## 1.1 HISTORIESE OORSIG

Eduard Simon het in 1839 die eerste sintetiese polimeer tydens die distillasie van 'n helder organiese vloeistof, wat hy stirol genoem het ontdek.<sup>1</sup> 'n Gelatienagtige massa in plaas van 'n damp het tydens die verhitting van die stirol gevorm. Marcelin Berthelot<sup>1</sup> het na hierdie proses as polimerisasie verwys. Volgens sy definisie is polimerisasie die vereniging van 'n aantal molekule om 'n groter entiteit te vorm sonder dat die aanvanklike atoomverhouding verander.

Die eerste lineêre poliasetileen is in 1929 deur Job en Champetier<sup>2</sup> verkry. Alkynpolimerisasie het eers belangrik geword nadat Natta *et al.*<sup>3,4</sup> die sintese van relatief hoë molekulêre massa gekonjugeerde polimere met behulp van Ziegler-Natta-katalisatore beskryf het. Ten spyte daarvan dat die eerste dekade se navorsing klaarblyklik vrugteloos was, het die polimerisasie van alkyne nuwe belangstelling gewek as gevolg van die potensiaal dat die gekonjugeerde aard van die polimeer tot supergeleidende eienskappe aanleiding kon gee.<sup>5</sup>

Die lae molekulêre massa van die polimeer was aanvanklik 'n groot struikelblok maar ook vir navorsers 'n uitdaging. In 1974 het Masuda *et al.*<sup>6</sup> 'n metanolonoplosbare maar benseenoplosbare polimeer met 'n molekulêre massa in die omgewing van 5 000 tot 15 000 verkry. In hierdie studie is die tradisionele Ziegler-Natta-katalisatore met Groep 6 metaalhaliede,  $WCl_6$  en  $MoCl_5$  vervang.<sup>7</sup> In dieselfde tydperk het Shirakawa *et al.* *cis*- en *trans*-poliasetileen berei en kon hulle die bestaan van *cis*-sisoëdale en *trans*-transoëdale strukture aantoon.<sup>8,9</sup> Heeger se navorsingsgroep het die konduktiwiteit van poliasetileen verhoog deur die polimeer met elektronakseptor- en

---

elektronendonorverbindings te doteer.<sup>10</sup> In 1986 het Furlani<sup>11</sup> bevind dat die kationiese rodium(I)komplekse en oorgangsmetaalfosfienkomplekse die stereospesifieke polimerisasie van fenielasetileen kataliseer. Die molekulêre massa van die polimere wat op hierdie wyse verkry is, was redelik laag ( $\sim 9 \times 10^3$ ). Die polimerisasie van fenielasetileen kan deur 'n zwitterioon-rodiumkompleks<sup>12</sup> gekataliseer word om stereospesifieke *cis*-polifenielasetileen met 'n molekulêre massa van  $35 \times 10^3$  te lewer. Tabata *et al.*<sup>1,12</sup> het verder daarin geslaag om polifenielasetileen met 'n ultrahoë molekulêre massa ( $\sim 43 \times 10^4$ ) met behulp van die rodiumkompleks,  $[\text{Rh}(\text{norbornadoëen})\text{Cl}]_2$  te berei.

## 1.2 INLEIDING

'n Polimeer kan gedefinieer word as 'n groot molekule bestaande uit herhalende strukturele eenhede wat kovalent aan mekaar verbind is.<sup>13</sup> Die woord polimeer is uit die Grieks afgelei waar *poli*, baie en *meros*, gedeeltes beteken. In hierdie konteks word 'n groot molekule as een met 'n molekulêre massa groter as 1000 of as 'n molekule met 100 of meer herhalende eenhede beskou. Polimere word van normale vloeï- en vaste stowwe onderskei deurdat kovalente bindings in plaas van ioniese, metaal- en waterstofbindings, dipoolinteraksies en dispersiekragte, die herhalende eenhede aanmekaar bind.

Die polimerisasie van alkylnomere is 'n direkte uitvloeiing van die sintese van poliëne waarvan die elektroniese eienskappe van belang is.<sup>14</sup> Die monomere wat nie-aromatiese substituentte bevat, gee aanleiding tot chemies onstabiele produkte as gevolg van die fragmentering van die gekonjugeerde sisteem deur oksidatiewe reaksies. Stabiele polimere kan slegs vanaf die alkylnomere met aromatiese of heterosikliese substituentte verkry word.<sup>15-18</sup> Fenielasetileen en -derivate met

ringsubstitueerde is in hierdie opsig die meeste bestudeer. Die polimere van ander fenielasetileenhomoloë, byvoorbeeld etenielantraseen, is minder bestudeer weens die komplekse aard van die sintesekondisies. Die elektrositiese eienskappe van polifenielasetileen is in detail bestudeer terwyl min inligting oor die makromolekulêre struktuur en die verband tussen die polimeerstruktuur en die elektrositiese eienskappe beskikbaar is.<sup>14</sup>

Die vervaardiging van poliasetileen op groot skaal het weens swak opbrengste, lae molekulêre massa polimeerprodukte en die gebrek aan 'n volledige opklaring van die mikrostruktuur nie veel aftrek gekry nie.<sup>19</sup> Om die toepassingsveld verder te ontwikkel is dit nodig dat meer kennis oor die opklaring van die mikrostruktuur van die polimere verkry moet word.

Dit is bekend dat die alternerende dubbelbindings langs die hoofketting vir 'n verskeidenheid unieke eienskappe soos kettingstyfheid, geometriese isomerie, chemiese reaktiwiteit, kleur, elektriese konduktiwiteit en paramagnetisme verantwoordelik is.<sup>7</sup> Die ongewone eienskappe van polialkyne word grootliks aan die volgende faktore toegeskryf: die hoë elektrondigtheid van die trippelbinding,<sup>3</sup> die silindriese simmetrie van die elektronverspreiding rondom die molekulêre as en die swak polariseerbaarheid van  $\pi$ -elektrone wat 'n elektrofiliese aanval verhinder maar 'n nukleofiliese aanval op die trippelbinding toelaat. Die dryfkrag agter hierdie polimerisasiereaksies is die oorgang van 'n onversadigde trippelbinding na 'n meer stabiele dubbelbinding. Die polimerisasie lei gewoonlik tot 'n afname in entropie en entalpie van die sisteem.<sup>3</sup>

### 1.3 TOEPASSINGS

Die polimerisasie van asetileen en sy derivate is 'n fundamentele metode vir die sintese van makromolekule met 'n gekonjugeerde karakter. Die toepassing van polialkynes word opsommend onder die volgende vyf hoofde bespreek.<sup>19</sup>

**Organiese halfgeleiers** - As gevolg van hul lugstabiliteit, oplosbaarheid,<sup>7</sup> optiese eienskappe en aanpasbaarheid beskik polialkynes oor uitstekende eienskappe vir toepassing in elektroniese toestelle.<sup>20-23</sup> Aanvanklik is poliasetileen veral bestudeer,<sup>24,25</sup> maar dit is laat vaar weens 'n te lae lugstabiliteit. In die laaste dekade is 'n verskeidenheid asetileenpolimere berei<sup>20,26-29</sup> en veral polifenielasetileen is intensief bestudeer. Dié polimeer is op homogene wyse gedoteer op grond van die persentasie *cis*-inhoud en op heterogene wyse deur middel van blootstelling aan jodium in die gasfase.<sup>6</sup> Poligesubstitueerde alkyne,  $(-\text{CHR}=\text{CHR}-)_n$  waar R = alkiel- of 'n fenielgroep, toon 'n laer konduktiwiteit na dotering as in die geval van fenielasetileen.<sup>30</sup> Geen direkte verband tussen die *cis/trans*-konfigurasië, stereospesifieke aard en die konduktiwiteit van die polialkynketting kon aangetoon word nie.

Geen uitvoerbare industriële toepassing is tot nou op die gebied van halfgeleiers gevind nie en dit bly vir eers 'n debateerbare onderwerp.<sup>6</sup>

**Membrane vir gasskeiding** - Hierdie onderwerp trek baie aandag omdat membraanskeiding 'n baie energiebesparende proses is.<sup>31</sup> Polialkynmembrane word intensief vir die volgende toepassings bestudeer :

- ❖ suurstofverryking van lug
- ❖ isolasie van helium
- ❖ verwydering van CO<sub>2</sub> en SO<sub>2</sub> vanuit natuurlike gas

Polialkyne met groot, bonkige substituentte toon 'n hoë mate van gasdeurlaatbaarheid.<sup>32,33</sup> Poli-[1-(trimetielsiliel)-1-propyn] (PTMSP) toon tans die hoogste suurstofdeurlaatbaarheid van alle bekende membrane. Die gasdeurlaatbaarheid word verlaag deur die teenwoordigheid van feniel-, lang n-alkiel- of chloorsubstituentte. Met die verplasing van een van die metielgroepe op die silikonatoom in PTMSP met langer koolstofkettingsubstituentte daal die gasdeurlaatbaarheidskoëffisient en neem die skeidingsfaktor toe.<sup>34</sup>

**Membraanpervaporasie** - Die skeiding van absolute etanol deur middel van fraksionele distillasie gedurende fermentasie is oneffektief en die proses is deur membraanpervaporasie vervang.<sup>35</sup> Membraanpervaporasie is 'n fraksioneringsproses met behulp van 'n polimeermembraan wat tussen die stroomopkant (vloeistof) en die stroomafkant (gasfase) van die mengsel geplaas word. Die massavloei word dan beheer deur die stroomafkant van die membraan by verlaagde druk te hou.

Konvensionele polimere soos selluloseasetaat, nylon en polietileen is selektief ten opsigte van waterdeurlaatbaarheid. Om etanol van water te skei word 'n membraan verkies wat aan etanoldeurlaatbaarheid voorkeur gee.<sup>36</sup> PTMSP is 'n voorbeeld van 'n etanolselektiewe membraan.

**Nie-lineêre optiese kristalle (NLO)** - Organiese polimere wek ook belangstelling vanweë hul nie-lineêre optiese (NLO) eienskappe en potensiële aanwending daarvan in optiese toestelle.<sup>37</sup> Die nie-lineêre optiese eienskappe van die polialkyne kan aan

die onversadigde bindings in die polimeer toegeskryf word en word deur die teenwoordigheid van 'n substituent beïnvloed. Die voordeel van NLO-kristalle is die pikosekonderesponsietyd en die manipuleerbaarheid van die organiese groepe in die kristal. Dit is egter 'n probleem om die graad van konjugasie en die kettinglengte in verband te bring met NLO-eienskappe soos molekulêre hiperpolariteit.

*Degraderende straling* - Fotoresistors en elektronbundelresistors speel 'n belangrike rol in die grootskaalse vervaardiging van geïntegreerde stroombane.<sup>38</sup> Die molekulêre massa van alifatiese digesubstitueerde polialkyne soos poli(2-oktyn) toon 'n drastiese verlaging onder die invloed van  $\gamma$ -straling terwyl die molekulêre massa van aromatiese digesubstitueerde polialkyne soos poli(1-feniel-1-propyn) baie min afneem.<sup>39</sup> Poli(2-oktyn) se oplosbaarheid in polêre oplosmiddels verhoog aansienlik tydens degradasie as gevolg van die vorming van karboniel- en hidroksielgroepe. So 'n oplosbaarheidsverandering is belangrik vir weerstandsmateriale. Die Gs-waarde (aantal hoofketting splitsings per 100 eV van die geabsorbeerde dosis) is ca. 12. Die waarde is heelwat hoër as die van polimetielmetakrilaat wat tans as 'n elektronbundelresistor gebruik word.

Die toepassingsmoontlikhede vir polialkyne is nog lank nie ten volle ontwikkel nie en verdere navorsing op dié gebied is nodig. Daarmee gepaardgaande word 'n meer effektiewe katalisatorsisteem en die opklaring van die polialkynstruktuur verlang.

#### 1.4 DOEL VAN ONDERSOEK

Metatesekatalisatore het 'n belangrike bydrae tot die polimerisasie van alkyne gelewer. Hierdie katalisatore beskik oor die vermoë om hoë molekulêre massa polialkyne in hoë opbrengste te lewer.<sup>10</sup> Verbindings van die Groep 6 oorgangsmetale, molibdeen en

wolfram, vorm die aktiefste katalisatorsisteme vir die sintese van polialkyne. Dit is bekend dat die klassieke alkynmetatesekatalisatorsisteam,  $\text{Mo}(\text{CO})_6/\text{PhOH}$ ,<sup>40</sup> nie net die metatese van alkyne nie maar ook die polimerisasie en trimerisasie van alkyne kataliseer.<sup>41-44</sup> Die belangrikste faktore wat die aktiwiteit van die katalisatorsisteam sowel as die tipe polimeer beïnvloed is reaksietemperatuur, fenolinhoud, tipe fenol en tipe alkyn.<sup>45</sup> Die invloed van die eerste twee faktore is reeds in diepte ondersoek. Dit is nodig om die laaste twee faktore verder te ondersoek om sodoende die werking van die  $\text{Mo}(\text{CO})_6$ -katalisatorsisteam beter te verstaan.

In die polimerisasie van fenielasetileen blyk dit dat die fenoliese kokatalisator 'n besondere rol in al die fasette van die reaksie speel. Die doel van hierdie studie is om die invloed van 'n verskeidenheid fenoliese verbindings, wat as kokatalisatore optree op die  $\text{Mo}(\text{CO})_6$ -gekataliseerde polimerisasie van fenielasetileen na te gaan. Die invloed van steriese faktore, elektroniese faktore, aromatisiteit en funksionele groepe sal veral ondersoek word.

## 1.5 BIBLIOGRAFIE

1. Vosloo, H.C.M., *Sintetiese Polimere, die wonderwêreld van makromolekule*, (*Spectrum 33*), 1995, Mei, 45
2. Job, A en Champetier, G., *C. R. Acad. Sci., Paris*, 1929, **189**, 1089
3. Chauser, M.G., Rodiononov, Yu. M., Misin, V.M. en Cherkashin, M.I., *Russ. Chem. Rev.*, 1976, **45**, 348
4. Natta, G., Mazzanti, G. en Pini, P., *Angew. Chem.*, 1957, **69**, 685
5. Little, W.A., *J. Polym. Sci., Pt. C*, 1967, **17**, 3
6. Bolognesi, A., Catellani, M. en Destri, S. in *Comprehensive Polymer Science, Vol 4, Chain Polymerization II*, Allen, G. (hoofred.). Pergamon Press (Oxford), 1989, p 143
7. Masuda, T., *Adv. Polym. Sci.*, 1987, **81**, 121
8. Shirakawa, H., Louis, E.J., McDiarmid, A.G., Chiang, C.K. en Heeger, A.J., *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1977, 578

9. Chiang, C.K., Park, Y.W., Heeger, A.J., Shirakawa, H., Louis, E.J. en McDiarmid, A.G., *Phys. Rev. Lett.*, 1977, **39**, 1098
10. Simionescu, C.I. en Percec, V., *Prog. Polym. Sci.*, 1982, **8**, 133
11. Furlani, J., *Polym. Sci., Polym. Chem.*, 1989, **27**, 75
12. Shim, S.C. en Kim, T.J., *J. Polym. Sci., Pt. A Polym. Chem.*, 1996, **34**, 2377
13. Saunders, K.J., *Organic Polymer Chemistry*, Tweede Uitgawe, Chapman and Hall, (London), 1987, p 176
14. Simionescu, C.I., Dumitrescu, S.V., Negulescu, I., Percec, V., Grigorash, M., Diakonou, I., Lyanke, M en Gorash, L., *Polym. Sci. USSR*, 1975, **16**, 911
15. Berlin, A.A., *J. Polym. Sci.*, 1961, **55**, 621
16. Simionescu, C.I. en Dimutrescu, S.V., *Makromol. Chem.*, 1970, **47**, 136
17. Simionescu, C.I. en Dimutrescu, S.V., *Eur. Polym. J.*, 1970, **6**, 635
18. Berlin, A.A., *Makromol. Chem.*, 1971, **A5**, 1187
19. Gal, Y.S., *Pure. Appl. Chem.*, 1994, **A31**, 703
20. Russo, M.W., Iucci, G en Furlani, A., *Polymer*, 1992, **33**, 4401
21. Skotheim, T.A., *Handbook of Conducting Polymers*, Dekker, M (hoofred.), New York, 1986, p 62
22. Garnier, F., Horowitz, G. en Fichon, D., *Synth. Met.*, 1989, **28**, C705
23. Petit, M.A. en Saum, A.H., *J. Polym. Sci. B.*, 1987, **25**, 423
24. Baughman, R.M. en Shacklette, L.W., *Phys. Rev. B.*, 1989, **39**, 5872
25. Feast, W.J. en Friend, R.H., *J. Mater. Sci.*, 1990, **25**, 3796
26. Furlani, A. en Russo, M.V., *Appl. Organomet. Chem.*, 1990, **4**, 319
27. Furlani, A., Paolesse, R. en Russo, M.V., *Polym.*, 1987, **25**, 1221
28. Polsonetti, G., Faruffini, V. en Russo, M.V., *Synth. Met.*, 1988, **25**, 375
29. Cianciusi, A.M. en Russo, M.V., *Polymer*, 1990, **31**, 1568
30. Kang, E.T., Ehrlich, P. en Bhatt, A.P., *Macromolecules*, 1984, **17**, 1020
31. Lonsdale, H.K., *J. Membr. Sci.*, 1982, **10**, 81
32. Masuda, T., *J. Am. Chem. Soc.*, 1983, **105**, 7473
33. Masuda, T., *Polym. Bull.*, 1983, **10**, 114
34. Takada, K., Matsuya, H., Masuda, T. en Higashimura, T., *J. Appl. Polym. Sci.*, 1985, **30**, 1605
35. Kimura, S. en Nimura, J., *Membrane*, 1982, **7**, 353; Mulder, M.H.V., *J. Membr. Sci.*, 1983, **16**, 269
36. Masuda, T., *Polym. J.*, 1986, **18**, 565
37. Kim, S.H., Choi, S.J., Park, J-W., Cho, H-N. en Choi, S-K., *Macromolecules*, 1994, **27**, 2339
38. Steppan, H., *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 1982, **21**, 455
39. Higashimura, T., *Polym. J.*, 1985, **17**, 393
40. Mortreux, A. en Blanchard, M., *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1974, 786
41. Vosloo, H.C.M. en Du Plessis, J.A.K., *Polym. Bull.*, 1993, **30**, 273

- 
42. Vosloo, H.C.M., *Molibdeenheksakarboniel as Metatesekatalisator van Alkyne*, PhD-Proefskrif (PU vir CHO), 1991
  43. Du Plessis, J.A.K. en Vosloo, H.C.M., *J. Mol. Catal.*, 1991, **65**, 51
  44. Brand, C.P., *Die Stereospesifieke Sintese van Polifenielasetileen*, MSc-verhandeling (PU vir CHO), 1996
  45. Vosloo, H.C.M. en Du Plessis, J.A.K., *J. Mol. Catal.*, 1993, **79**, 79
-



## 2.1 INLEIDING

Die sintese van polialkyne is reeds op verskeie maniere uitgevoer. Die meeste van die sintesemetodes het die nadeel dat newereaksies soos siklotrimerisasie en oligomerisasie die polimerisasiereaksie inhibeer. Verder is die vorming van vertakte polimere ook dikwels aanwesig. Dié verskillende sintesemetodes gaan vervolgens kortliks in oënskou geneem word. In hierdie bespreking gaan hoofsaaklik op die polimerisasie van fenielasetileen gekonsentreer word.

### 2.1.1 Radikaalpolimerisasie

**Termiese inisiering** -Fenielasetileen polimeriseer in die afwesigheid van 'n oplosmiddel vanaf 120°C na 'n lineêre polimeer wat amorf, gekleurd, oplosbaar is en wat 'n molekulêre massa tussen 500 tot 2000 het.<sup>1,2</sup> Die molekulêre massa van die polimeer word deur die polimerisasiekondisies bepaal. By verhoogde druk (1000 - 6000 atm) en konsentrasie neem die polimerisasietempo eweredig toe. Molekulêre massas kleiner as 100 is verkry. Digesubstitueerde alkyne polimeriseer by hoër temperature as die monogesubstitueerde derivate.<sup>1</sup> Difenielasetileen polimeriseer byvoorbeeld tussen 300 en 400 °C en die molekulêre massa van die polimeer neem van 850 tot 1200 toe soos wat die temperatuur toeneem. 'n Bimolekulêre inisiasiemeganisme is voorgestel.<sup>1</sup>

**Vryradikaalinisiering** - Geïnisiëerde radikaalpolimerisasie hou geen voordele bo termiese polimerisasie in nie.<sup>1</sup> Dit word meegebring deur die beskikbaarheid van 'n beperkte aantal inisieerders, 'n lae omsetting van die monomeer, lae molekulêre massa

---

polimere en kontaminasie van die polimeer deur inisieerder afvalprodukte. Slegs 'n beperkte aantal inisieerders is gebruik naamlik bensoïelperoksied, lourielperoksied,  $\text{Bu}^t\text{OOBu}^t$ , aso-*bis*-isobutironitriël,  $\text{Bu}^i_3\text{B}$ ,  $\text{Pr}^i_3\text{B}$ ,  $\text{Et}_3\text{B}$ . Die tempo van polimerisasie is afhanklik van die monomeer se aanvangskonsentrasie en van die ripe inisieerder. 'n Verhoging in die sintesetemperatuur en druk veroorsaak 'n toename in die molekulêre massa.<sup>1</sup>

**Bestralinggeïnduseerde inisiëring** - Kontaminasie<sup>3</sup> wat tydens vryradikaalinisiëring plaasvind kan deur die gebruik van  $\gamma$ -strale, x-strale en ultrasoniese golwe voorkom word.<sup>1</sup> Die bestralinggeïnduseerde polimerisasie van fenielasetileen is oor 'n temperatuurgebied van  $-196$  tot  $100$  °C in die aan- en afwesigheid van 'n oplosmiddel uitgevoer.<sup>1</sup> Die bestraling is in verskillende dosisse ( $10^6$  -  $10^8$  r) en teen verskillende doseringstempos uitgevoer ( $36$  -  $10^6$  r/min). Die polifenielasetileen wat op hierdie manier verkry is, is 'n geel amorge polimeer wat in 'n verskeidenheid van organiese oplosmiddels oplosbaar is en oor 'n molekulêre massa van ongeveer 1200 beskik. Die tempo van polimerisasie is eweredig aan die tempo van inisiëring, dit wil sê die bestralingsdosis. Die teenwoordigheid van suurstof versnel hierdie reaksie met 'n faktor van 1 tot 1.2 en die polimerisasieproses word nie deur die inisieerders benadeel nie.

**Fotoinisiëring** - Tydens fotoinisiëring word golflengtes met 'n lae energie gebruik om die inisiëring van waterige polimere mee te bring. 'n Voorbeeld hiervan is die fotolise van wateroplosbare spesies soos hidrasien en wateroplosbare aso-komponente.<sup>1,3</sup> Die inisiërende radikaal ontstaan deur 'n ladingoordragproses wat die metaal, ligand en oplosmiddel kan betrek. In die geval van fenielasetileen is die proses van fotoinisiëring onvolledig ondersoek en voldoende inligting nie beskikbaar nie.

### 2.1.2 Ioonpolimerisasie

**Katioonpolimerisasie** - Fenielasetileen word in die teenwoordigheid van sekere Lewisure en katione, byvoorbeeld  $\text{BF}_3$ ,  $\text{CH}_3\text{COOH}$  en  $\text{SnCl}_4$  gepolimeriseer.<sup>1</sup> Fenielasetileen reageer met  $\text{SnCl}_4$  om 'n baie stabiele kompleks te vorm. Polimerisasie vind slegs plaas met die byvoeging van  $\text{HCl}$  wat dan as kokatalisator optree.<sup>1</sup> Die afname van die reaksietempo met tyd word nie met newereaksies van die monomeer geassosieer nie maar is die gevolg van die deaktivering van die katalisator tydens die vorming van die katalisator-polimeerkompleks. Dit lei daartoe dat die reaksie in die teenwoordigheid van 'n groot oormaat katalisator by redelike hoë temperature uitgevoer moet word wat weer die dissosiasie van die kompleks bevorder.

**Anioonpolimerisasie** - Alkyne ondergaan interaksies met nukleofiele en is meer reaktief in die anioniese polimerisasieproses as in vergelyking met radikaal- en katioonpolimerisasie.<sup>1</sup> Dit word bevestig deur die anioonpolimerisasie van difenielasetileen onder matiger toestande as die hoë temperature wat tydens termiese polimerisasie daarvoor benodig word.<sup>1</sup> Voorbeelde van anione wat polimerisasie van alkyne kataliseer is  $\text{CN}^-$ ,  $\text{SCN}^-$ , haliedione en  $\text{PhS}^-$ . Geaktiveerde elektrofiliese alkyne, byvoorbeeld heksafluor-2-butyn, polimeriseer in die teenwoordigheid van swak nukleofiele soos halogeensoute.<sup>1</sup> Die toename in die elektronegatiwiteit by die trippelbinding veroorsaak 'n toename in die reaktiwiteit van die monomeer.

Siklotrimerisasie is 'n belangrike newereaksie wat tydens die anioonpolimerisasie van alkyne waargeneem word. Indien die sintesetemperatuur van die anioonpolimerisasie van alkyne verlaag word, word 'n verlenging in kettinglengte waargeneem.<sup>4</sup>

### 2.1.3 *Koördinasiepolimerisasie*

Die gebruik van oorgangskomplekse as katalisatore (koördinasiepolimerisasie) gee aanleiding tot die vorming van hoë molekulêre massa polialkyne.<sup>1</sup> Die voorafgaande sintesemetodes inhibeer die vorming van lang polimeerkettings met hoë molekulêre massas as gevolg van die vorming van lineêre en sikliese oligomere as neweprodukte.

Die mees algemene katalisatore vir die polimerisasie van alkene is die sogenaamde Ziegler-Natta-katalisatore. Hierdie katalisatore is ook vir die polimerisasie van alkyne aktief.<sup>1</sup> 'n Groot verskeidenheid van die sisteme is bekend, maar  $\text{TiCl}_4\text{-Et}_3\text{Al}$  en  $\text{Fe}(\text{acac})_3\text{-Et}_3\text{Al}$  word vir die polimerisasie van fenielaetileen aangewend. Oorgangsmetaalsoute en hul komplekse byvoorbeeld  $\text{WCl}_6$  en  $\text{MoCl}_5$  is met sukses as katalisatore vir die polimerisasie van alkyne aangewend.<sup>1</sup> Verskeie nikkel-, chroom-, molibdeen- en wolframkarboniele en hul derivate soos  $\text{Mo}(\text{CO})_6$  en  $\text{Mo}(\text{CO})_5\text{PPh}_3$  is gebruik om alkynmonomere te polimeriseer.<sup>5</sup> Hierdie groep katalisatore word meer volledig onder homogene metatesekatalisatore bespreek in die volgende afdeling. Metatesepolimerisasie speel 'n integrale rol in die bespreking van die polimerisasieproses as gevolg van die vermoë van metatesekatalisatore om hoë molekulêre massa polialkyne in hoë opbrengste te lewer.

## 2.2 *METATESEPOLIMERISASIE VAN ALKYNE*

Vroeg in 1974 het navorsingsgroepe onder die leiding van Farona<sup>6</sup> en Masuda en Higashimura<sup>7</sup> baie intensief navorsing oor effektiewer katalisatorsisteme vir die polimerisasie van fenielaetileen gedoen. Die doel was om sisteme te ontwikkel om hoër molekulêre massas te gee as dié wat met behulp van Ziegler-Natta-katalisatore

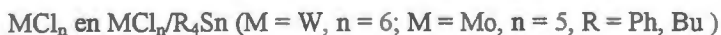
verkry is. Hierdie nuwe sisteme was die sogenaamde metatesekatalisatore wat die metatesereaksies van alkyne kataliseer.<sup>8</sup>

Metatesekatalisatore kom uit die Groep 6 en 7 oorgangsmetale en bestaan uit verbindings van molibdeen, wolfram en renium.<sup>9</sup> Titaan-, sirkonium-, hafnium-, niobium-, tantaal-, rutenium-, osmium- en iridiumbevattende verbindings kataliseer ook die metatesereaksie in 'n mindere mate.<sup>9</sup> In die meeste gevalle benodig die metatesekatalisatore 'n organometalliese of hidriedderivaat van metale uit Groep 1 tot 4 as kokatalisator. Die teenwoordigheid van hierdie tweede komponent (kokatalisator) kan die katalitiese aktiwiteit van daardie sisteem verbeter.<sup>9</sup>

Metatesekatalisatore kan in drie breë groepe verdeel word en die gebruik van elke groep in alkynepolimerisasie sal vervolgens van naderby beskou word.

### 2.2.1 *Metaalhaliede en metaalhaliedverbindinge*

Hierdie is sisteme wat op die metaal in die +5 of +6 oksidasietoestand gebaseer is:



Verskeie  $WCl_6$ - en  $MoCl_5$ -katalisatorsisteme is ondersoek.<sup>10,11</sup>  $WCl_6$  en  $MoCl_5$  is aktief ten opsigte van terminale alkyne, maar benodig 'n kokatalisator vir die polimerisasie van interne alkyne.<sup>10</sup>

**Tabel 2.1** toon die eienskappe van polialkyne wat in die teenwoordigheid van metaalhaliedkatalisatorsisteme met 'n kokatalisator verkry is.

Met die byvoeging van 'n kokatalisator byvoorbeeld  $Ph_4Sn$ , kan beide interne en terminale alkyne gepolimeriseer word.<sup>12</sup> Groep 5 oorgangsmetaalhaliede is nie

metatesekatalisatore nie, maar staan as siklotrimerisasiekatalisatore bekend. Dit word volledigshalwe wel genoem. Slegs die gebruik van NbF<sub>5</sub> en TaF<sub>5</sub> het tot die vorming van 'n klein hoeveelheid polimere saam met siklotrimere gelei.<sup>8</sup> Die vorming van polimere en trimere in die teenwoordigheid van dié metaalhaliede is van die steriese effek van die substituent op die alkyn en die posisie op die trippelbinding afhanklik (Tabel 2.2).<sup>2,13</sup>

**Tabel 2.1** Eienskappe van polialkyne in die teenwoordigheid van metaalhaliedkatalisatore en 'n kokatalisator verkry.<sup>11</sup>

	MoCl <sub>5</sub>	WCl <sub>6</sub>
<b>Kleur</b>	Oplosbare geel tot goudbruin polimeer	Oplosbare donkerrooi of goudbruin polimeer
$\bar{M}_n$	1 - 1,5 x 10 <sup>4</sup>	6 x 10 <sup>3</sup>
<b>Reaksietyd</b>	1 h	1 h
<b>% Opbrengs</b>	> 90 %	30 - 60 %

Ander verbindings in hierdie groep wat groot belofte toon is die oksiarieelkomplekse van die tipe W(OAr)<sub>x</sub>Cl<sub>6-x</sub> en Mo(OAr)<sub>x</sub>Cl<sub>4-x</sub> met Ar = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> of gesubstitueerde C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>. W(OAr)Cl<sub>5</sub> en WO(OAr)Cl<sub>3</sub> (met Ar = 4-*t*-BuC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, 2,6-(*t*-Bu)<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>, 2,6-Cl<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>, 2,4,6-Cl<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>2</sub> en 2,4,6-Br<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>) is beide aktiewe katalisatore vir die polimerisasie van fenielasetileen in die afwesigheid van 'n kokatalisator.<sup>14</sup> Die byvoeging van R<sub>4</sub>Sn (R = Me, Bu en Ph) en Bu<sub>4</sub>SnH het geen merkbare verskil in aktiwiteit meegebring nie. Die aktiwiteit van die W(OAr)Cl<sub>5</sub> katalisator neem ook toe met 'n toename in die elektron-trekkende karakter van die OAr-ligand. In die teenwoordigheid van *trans*-W(OAr)<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub> (Ar = 2,6-C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>Cl<sub>2</sub>, 2,6-C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>PhR<sub>2</sub>, R = Me, Ph) en R<sub>4</sub>Sn (R = Me, Ph) polimeriseer fenielasetileen ook om oranje polifenielasetileen te lewer.<sup>15</sup>

**Tabel 2.2** Die invloed van Groep 5 metaalhaliede op mono- en digesubstitueerde alkyne.<sup>13</sup>

Katalisator	Produk	
	HC≡CR	RC≡CR
MX <sub>5</sub>	siklotrimeer	polimere en siklotrimere
MCl <sub>5</sub> /kokatalisator	siklotrimeer	polimere en siklotrimere
MF <sub>5</sub>	lineêre oligomere	lineêre oligomere
MI <sub>5</sub>	geen	geen

M = Nb, Ta en X = Cl en Br, Kokatalisator = Bu<sub>4</sub>Sn, Ph<sub>4</sub>Sn, Ph<sub>3</sub>Bi, Et<sub>3</sub>SiH

### 2.2.2 Metaalkarboniele en metaalkarbonielverbindings

Hiedie sisteme is op die metaal in die 0-oksidasietoestand gebaseer:



Groep 5 metaalkarboniele is uiters reaktief vir die polimerisasie van fenielasetileen met UV-bestraling in teenwoordigheid van halogeenbevattende oplosmiddels.<sup>16</sup> Die gebruik van W(CO)<sub>6</sub> lei tot die vorming van polifenielasetileen met 'n molekulêre massa van 80 000. Die teenwoordigheid van 'n gehalogeneerde oplosmiddel is oorbodig wanneer die alkyne self die halogeen bevat. Daar is 'n verskil in aktiwiteit tussen die Mo(CO)<sub>6</sub>- en W(CO)<sub>6</sub>-katalisatorsisteme (Tabel 2.3). Hierdie sisteme blyk egter nie so effektief te wees as die oorgangsmetaalhaliedkatalisatore nie. Volgens Masuda en Higashimura<sup>16</sup> is molibdeen- en wolframkarboniele slegs aktiewe katalisatorsisteme in die teenwoordigheid van UV-bestraling en by hoë temperature.

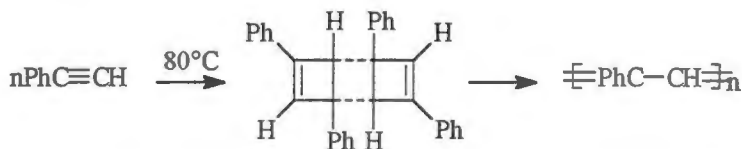
Die polimerisasie van fenielasetileen kon ook in die teenwoordigheid van die klassieke alkynmetatesekatalisatorsisteem,  $\text{Mo}(\text{CO})_6/\text{PhOH}/\text{PhCl}$  uitgevoer word.<sup>16,17</sup> Volledige omsetting van die monomeer vind binne 6 h by 120 °C plaas om polifenielasetileen met 'n molekulêre massa van ongeveer  $40 \times 10^3$  te verkry. Die polimeerkleur verander van liggeel na goudbruin met 'n toename in temperatuur terwyl die cis-inhoud van die polimeer verlaag.  $\text{Mo}(\text{CO})_6$  kataliseer slegs die metatese van interne alkyne in die teenwoordigheid van fenoliese kokatalisatore by temperature vanaf 110 - 160 °C.<sup>5</sup> Bogenoemde temperature is aansienlik laer as temperature (350 °C) wat vir heterogene katalisatore benodig word.

**Tabel 2.3** Eienskappe van polialkyne in die teenwoordigheid van metaal-karbonielkatalisatore verkry.<sup>2,18,19,20</sup>

	$\text{W}(\text{CO})_6/\text{CCl}_4/\text{hv}$	$\text{Mo}(\text{CO})_6/\text{CCl}_4/\text{hv}$
<b>Aktiwiteit</b>	Meer	Minder
<b>% Opbrengs</b>	> 90 %	10 %
<b>Reaksietyd</b>	24 uur	24 uur
$\bar{M}_n$	$9 - 10 \times 10^4$	$13 \times 10^3$
<b>Kleur</b>	Rooi	Geel

Devarajan en Walton<sup>21</sup> glo dat die fenol met die karbonielkomponent reageer om 'n onstabiele intermediêr soos  $\text{Mo}(\text{CO})_3$  te vorm wat dan die metatesereaksie promoveer. Bencheick *et al.*<sup>22</sup> stel voor dat die fenol met die alkyn assosieer om die asetileniese karakter deur middel van 'n waterstofbinding met die trippelbinding te verlaag. Hierdie binding maak die verskuiwing van bindings van alkieleenhede in die metalosiklobutadienintermediêr moontlik.

Die polimerisasie van fenielasetileen, en ander terminale en interne alkyne, (Tabel 2.5) is ook in die teenwoordigheid van  $\text{ArM}(\text{CO})_3$  verbindings met (Ar = toluen of mesitileen en M = chroom, molibdeen en wolfram) uitgevoer.<sup>8</sup> Die polimerisasie van fenielasetileen geskied via 'n intermediêr wat geïsoleer en geïdentifiseer is as 'n leerverbinding bestaande uit siklobutadienringe (Skema 2.2).



**Skema 2.2** Die leerintermediêr wat tydens die polimerisasie van fenielasetileen in die teenwoordigheid van  $\text{ArM}(\text{CO})_3$  vorm (Ar = Toluën, mesitileen; M = Cr, W, Mo).<sup>6</sup>

Die leerintermediêr is stabiel in die afwesigheid van 'n katalisator maar vorm in die teenwoordigheid van 'n katalisator 'n poligeconjugeerde polimeer. Faron<sup>6</sup> toon aanvanklik dat  $\text{ArM}(\text{CO})_3$  as 'n Friedel-Crafts-katalisator optree, dat die arenering op die metaalatoom gedurende die reaksieverloop bly en dat 'n maksimum van twee alkyne gekoördineer kan word. Faron<sup>6</sup> toon egter in 1974 dat lineêre polimerisasie wel plaasvind. Die polimerisasie van fenielasetileen word as 'n voorbeeld gebruik en in die geval van  $(\text{tol})\text{M}(\text{CO})_3$  (met tol = toluen) vind polimerisasie vinnig in die teenwoordigheid van 'n aromatiese oplosmiddel en by 'n matige temperatuur plaas.

In die teenwoordigheid van die molibdeenkatalisator vind die reaksie baie vinniger plaas as in die gevalle waar  $(\text{mes})\text{M}(\text{CO})_3$  (mes = mesitileen en M = Cr of W) gebruik word. Hierdie reaksie lewer dus twee produkte op : 'n leerpolymer wat bestaan uit siklobutaanringe wat aanmekaar geheg is en 'n lineêre polimeer.<sup>6</sup>

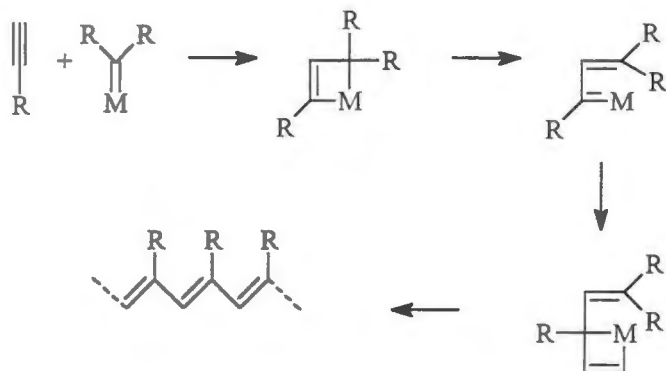
**Tabel 2.5** Die polimerisasie van mono- en digesubstitueerde alkyne in die teenwoordigheid van (tol)M(CO)<sub>3</sub> met tol = toluen, M = Cr, W.<sup>6</sup>

Alkyn	Kondisies	MW
PhC≡CH	25°C, benseen, refluks	12 000
C <sub>6</sub> H <sub>11</sub> C≡CH	<i>n</i> -Heptaan, refluks	2 000
C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> C≡CH	<i>n</i> -Heptaan, refluks	1 800
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> C≡CH	<i>n</i> -Heptaan, -20°C	2 000
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> C≡CCH <sub>3</sub>	<i>n</i> -Heptaan, refluks	1 500

In 'n studie wat deur Vosloo<sup>4,8</sup> uitgevoer is is die polimerisasieaktiwiteit van [CpMo(CO)<sub>3</sub>]<sub>2</sub> met dié van Mo(CO)<sub>6</sub> vergelyk. [CpMo(CO)<sub>3</sub>]<sub>2</sub> is egter 'n beter alkyne-metatesekatalisator as Mo(CO)<sub>6</sub>.<sup>5,16</sup> Steriese en elektroniese effekte kan 'n rol speel en verder kan dit ook verband hou met die teorie wat na aanleiding van die metateseaktiwiteit van metaalkarbyne gepostuleer is.<sup>5,16</sup> Hoë metateseaktiwiteit gaan gepaard met 'n hoër oksidasietoestand van die metaalatom aangesien die Schrock-metaalkarbyne (hoë oksidasietoestand) aktiewe metatesekatalisator is terwyl die Fisher-metaalkarbyne (lae oksidasietoestand) metateseonaktief is.<sup>5,16</sup> Fisher-metaalkarbyne is egter wel aktiewe katalisator vir die polimerisasie van alkyne.

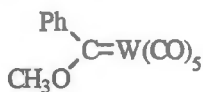
### 2.2.3 Metaalkarbene en -karbyne

Dit word vandag algemeen aanvaar dat metaalkarbene die aktiewe spesie in die metatese van olefiene is.<sup>2,8</sup> Metaalkarbene kan op ooreenstemmende wyse met alkyne kombineer om die polimerisasie van alkyne te propageer (Skema 2.1).<sup>23</sup>

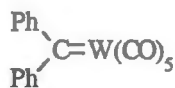


**Skema 2.1** Metaalkarbeenmeganisme as inisieerders van alkynpolimerisasie.<sup>2,8,23,24</sup>

Homogene metatesekatalisatore met 'n lae aktiwiteit soos Fischer-tipe karbeenkomplekse is al dikwels as modelkomponente gebruik om 'n reaksieweg voor te stel.<sup>25</sup> Katz en Lee<sup>24</sup> het daarin geslaag om alkyne met behulp van Fischer- (1) en Casey-metaalkarbene (2) te polimeriseer :



(1)



(2)

Hierdie resultaat ondersteun die hipotese van 'n reaksiemeganisme vir alkynpolimerisasie wat via 'n metaalkarbeen kan plaasvind. Die metaalkarbyn (3) is ook 'n aktiewe katalisator vir alkynpolimerisasie. Die karbyn kan egter na 'n karbeen (4) gedurende die polimerisasie verander.<sup>2,8</sup>



(3)

(4)

Die Schrock-karbynkompleks,  $\text{Cl}_3(\text{dme})\text{W}\equiv\text{CCMe}_3$  blyk 'n baie aktiewe katalisator vir die polimerisasie van terminale alkyne soos fenielasetileen en t-butielasetileen te wees.<sup>26</sup> Asetileen vorm slegs klein hoeveelhede poliasetileen onder normale kondisies met hierdie katalisator. Alkyne met lineêre alkielsubstituente soos 1-heksyn, 1-oktyn en 4-oktyn lewer polimere of oligomere. Die opbrengs sowel as die molekulêre massa van die polimere neem af met toenemende grootte van die alkielsubstituent (Tabel 2.4).

Alkynpolimerisasie kom by beide terminale en interne alkyne voor. Die polimerisasie van terminale alkyne met 'n karbynkompleks is 'n bewys dat aktiewe alkeenmetatesekatalisatore ook aktiewe terminale alkynpolimerisasiekatalisatore is.<sup>26</sup> Schrock-metaalkarbene blyk net aktiewe metatesekatalisatore vir alkeenmetatese en -polimerisasie te wees.

**Tabel 2.4** Opbrengs en kleur van polialkyne tydens polimerisasie met behulp van  $\text{Cl}_3(\text{dme})\text{W}\equiv\text{CCMe}_3$  as katalisator.<sup>26</sup>

Alkyn	Polimeeropbrengs/%	Polimeerkleur
$\text{PhC}\equiv\text{CH}$	69	Oranje
$\text{Me}_3\text{C}\equiv\text{CH}$	82	Kleurloos
1-Heksyn	12	Geel olie
1-Oktyn	28	Geel olie
4-Oktyn	32	Kleurloos

## 2.3 DIE INVLOED VAN VERSKILLENDE FAKTORE OP DIE POLIMERISASIE VAN ALKYNE

### 2.3.1 Invloed van die monomeer en katalisator

**Mono- en digesubstitueerde alkyne** - Die sintese van polialkyne met 'n hoë molekulêre massa ( $\sim 1 \times 10^5$ ) is van beide die monomeer en die katalisator afhanklik (Tabel 2.6).<sup>4</sup> Die teenwoordigheid van steriese groepe beïnvloed die katalisatoraktiwiteit en beide mono-<sup>2</sup> en digesubstitueerde<sup>13</sup> alkyne ondergaan polimerisasie met metatesekatalisatore.

**Tabel 2.6** Die invloed van die monomeer en die katalisator op die molekulêre massa en die persentasie opbrengs van die polimeer onder die volgende reaksiekondisies  
Reaksietyd = 24 h,  $[M]_0 = 0,5$  of 1 M,  $[Kat] = 10 - 30$  mM.<sup>2,16</sup>

Monomeer	Katalisator	Oplosmiddel	T/°C	Opbrengs/ %	$\bar{M}_w/10^3$
HC≡C- <i>t</i> -Bu	MoCl <sub>5</sub>	Tolueen	30	100	750
MeC≡C- <i>n</i> -C <sub>5</sub> H <sub>11</sub>	MoCl <sub>5</sub> /Ph <sub>4</sub> Sn (1:1)	Tolueen	30	60	1200
MeC≡CPh	TaCl <sub>5</sub> / <i>n</i> -Bu <sub>4</sub> Sn (1:1)	Tolueen	80	80	1500
HC≡CCH(SiMe <sub>3</sub> ) - <i>n</i> -C <sub>5</sub> H <sub>11</sub>	MoCl <sub>5</sub> /Et <sub>3</sub> SiH (1:1)	Tolueen	30	90	320
MeC≡CSiMe <sub>3</sub>	TaCl <sub>5</sub>	Tolueen	80	100	730
ClC≡C- <i>n</i> -C <sub>5</sub> H <sub>13</sub>	Mo(CO) <sub>6</sub> /CCl <sub>4</sub> / hv	CCl <sub>4</sub>	30	85	1100
ClC≡CPh	Mo(CO) <sub>6</sub> /CCl <sub>4</sub> / hv	CCl <sub>4</sub>	30	80	2000
PhC≡CH	Mo(CO) <sub>6</sub> /PhOH	PhCl	120	100	40

*Invloed van monomeersubstituent* - Monogesubstitueerde alkyne soos 1-propyn en 1-heksyn lewer lae molekulêre massa polimere<sup>27</sup> maar sodra die steriese substituent op die alkyn vergroot, vind daar saam met die afname in siklotrimerisasie 'n toename in die molekulêre massa van die polimeer plaas.<sup>28</sup>

In vergelyking met die sintese van polifenielasetileen lewer t-butilasetileen 'n polimeer met 'n hoër molekulêre massa en 'n opbrengs van 80 % binne 1 h met  $\text{MoCl}_5$  as katalisator.<sup>29</sup> Uit Tabel 2.6 blyk dit dat hoe groter die steriese aard van die substituent op die alkyn is, hoe hoër is die molekulêre massa van die polimeer wat in die teenwoordigheid van Groep 5- en 6-metaalhaliedkatalisatore gevorm word. As die substituent op die monomeer egter te groot raak, soos in die geval van sommige digesubstitueerde alkyne monomere ( $\text{MeC}\equiv\text{C}-t\text{-Bu}$  en  $\text{Me}_3\text{SiC}\equiv\text{CSiMe}_3$ ), vind geen polimerisasie plaas nie.<sup>2</sup>

*Struktuurmanipulasie* - Die tipe en die grootte van die substituent bepaal ook die mate van lineariteit van die polialkyn. Sikliese trimere vorm in die teenwoordigheid van  $\text{HC}\equiv\text{CBu}/\text{TaCl}_5$  of  $\text{NbCl}_5$ <sup>27</sup> en  $\text{HC}\equiv\text{CCH}(\text{SiMe}_3)\text{R}/\text{TaCl}_5$ ,<sup>30</sup> maar  $\text{HC}\equiv\text{CCMe}_3/\text{Nb}(\text{OC}_6\text{H}_3\text{-Me}_2\text{-2,6})\text{Cl}_4(\text{THF})/t\text{-BuMgCl}$ <sup>31</sup> en  $\text{HC}\equiv\text{CCMe}_3/\text{TaCl}_5$ <sup>32</sup> lewer hoë molekulêre massa polimere. Dus kan die polialkyn ook gemanipuleer word deur van 'n spesifieke katalisator gebruik te maak.

Poliasetileen is deur verskeie katalistorsisteme gepolimeriseer en in die teenwoordigheid van metaalhaliede en metaalarieloksoligande vorm lineêre polimere,<sup>33-35</sup> sikliese trimere<sup>36</sup> of 'n mengsel van beide die produkte.<sup>37</sup> Fenielasetileenpolimerisasie is ook uitgevoer met metaalkarbonielkatalisatore,<sup>4,38-41</sup> asook met behulp van termiese, fotochemiese of chemiese aktivering van Fisher-tipe metaalkarbeenkomplekse<sup>42</sup> en wolframkarbeenkomplekse.

**Katalisator tipe** - Onderskeid kan getref word tussen die selektiwiteit van molibdeen- en wolframkatalisatore ten opsigte van die spesifieke monomeer (Tabel 2.7).<sup>13,43</sup> Koolwaterstofalkyne word algemeen deur hierdie metatesekatalisatore gepolimeriseer. Alkyne met elektronskenkende<sup>2</sup> groepe byvoorbeeld  $\text{HC}\equiv\text{CSiMe}_3$  is egter geneig om eerder in die teenwoordigheid van wolframkatalisatore te polimeriseer terwyl molibdeenkatalisatore tot die polimerisasie van monomere met elektrononttrekkende<sup>2</sup> groepe lei byvoorbeeld  $\text{PhC}\equiv\text{CCl}$  en  $\text{HC}\equiv\text{CCO}_2\text{H}$

**Katalisatoraktiwiteit en monomeerstruktuur** - Daar is 'n verwantskap tussen die katalisatoraktiwiteit en die monomeerstruktuur. Ziegler-katalisatore soos  $\text{Ti}(\text{O}-n\text{-Bu})_4$  en  $\text{Fe}(\text{acac})_3\text{-Et}_3\text{Al}$  polimeriseer alkyne met klein steriese groepe soos  $\text{HC}\equiv\text{CH}$  en  $\text{HC}\equiv\text{C}-n\text{-Bu}$ .<sup>13</sup> Molibdeen- en wolframkatalisatore is hierteenoor baie reaktief ten opsigte van monogesubstitueerde alkyne met groot substituenten byvoorbeeld *t*-butielasetileen en digesubstitueerde alkyne met kleiner substituenten soos  $\text{MeC}\equiv\text{C}-n\text{-alkiel}$ .<sup>13</sup> Niobium- en tantaalkatalisatore is geskik vir verskeie digesubstitueerde alkyne insluitende die alkyne met groot substituenten soos  $\text{MeC}\equiv\text{CSiMe}_3$  (Tabel 2.7). Die invloed wat die Groep 5- en 6-oorgangsmetaalkatalisatore effektief maak, is die vermoë van hierdie katalisatore om alkyne met groot steriese groepe te polimeriseer terwyl Ziegler-katalisatore nie hiertoe in staat is nie.<sup>13</sup> Die aktiewe aard van molibdeen- en wolframkatalisatore verskil ten opsigte van individuele monomere (Tabel 2.8). Die meeste koolwaterstofalkyne word deur beide molibdeen- en wolframkatalisatore gepolimeriseer.<sup>13</sup>

**Stabiliteit ten opsigte van heteroatomalkyne** - In die algemeen besit oorgangsmetaalkatalisatore, insluitende metatesekatalisatore, 'n beperkte stabiliteit ten opsigte van funksionele groepe wat heteroatome soos suurstof, stikstof en swavel bevat.<sup>44</sup> In die geval van 1-heptadienderivate toon verskeie katalisatorsisteme 'n

bepaalde weerstand ten opsigte van 'n verskeidenheid van funksionele groepe. Gal *et al.*<sup>45</sup> noem dat die teenwoordigheid van 'n hidroksielsubstituent op die monomeerpropagering van die reaksie in die afwesigheid van 'n kokatalisator veroorsaak. Die hoë katalitiese aktiwiteit van  $\text{MoCl}_5$  sonder enige kokatalisator kan verduidelik word deurdat propargielalkohol  $\text{MoCl}_5$  kan reduseer en dus ook as kokatalisator optree.<sup>45</sup>

**Tabel 2.7** Die invloed van die katalisatoraktiwiteit en monomeerstruktuur op die polialkyn.<sup>13</sup>

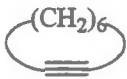
Katalisator	HC≡CH	HC≡CR		RC≡CR	
		Klein substituent	Groot substituent	Klein substituent	Groot substituent
Ziegler-Natta-	HP	HP	-	-	-
Mo- en W-	ST en P	ST en P	HP	HP	-
Nb- en Ta-	ST	ST	ST	ST en P	HP

- = geen produk, ST = siklotriemer, P = polimeer, HP = hoë polimeer

### 2.3.2 Invloed van die kokatalisator

$\text{MoCl}_5$ - en  $\text{WCl}_6$ -katalisatorsisteme is gewoonlik afhanklik van die teenwoordigheid van 'n kokatalisator vir die polimerisasie van digesubstitueerde alkyne.<sup>43</sup> Digesubstitueerde alkyne beskik moontlik nie oor die vermoë om molibdeen(V) en wolfram(VI) te reduseer nie. Gevolglik vind die vorming van die aktiewe spesies nie plaas nie en polimerisasie vind ook nie plaas nie. Die invloed van die kokatalisator is egter van beide die tipe monomeer en katalisator afhanklik en kan soos volg opgesom word:<sup>43</sup>

**Tabel 2.8** Opsomming van alkyne wat met behulp van metatesekatalisatore gepolimeriseer is.<sup>16,43</sup>

<b>KOOLWATERSTOFALKYNE</b>		
<b>Asetileen</b>		
HC≡CH		
<b>Monogesubstitueerde (terminale) alkyne</b>		
HC≡CR	R = Me, Et, Pr, Pr <sup>i</sup> , Bu, Bu <sup>i</sup> , Bu <sup>s</sup> , Bu <sup>t</sup> , n-C <sub>5</sub> H <sub>11</sub> , sikloheksiel	
<b>Digesubstitueerde (interne) alkyne</b>		
RC≡CR'	R = Me	R' = Me, Et, Pr, Pr <sup>i</sup> , Ph, C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> Me <sup>p</sup>
	R = Et	R' = Et, Bu, Ph
	R = Pr	R' = Pr
	R = Bu	R' = Bu, Ph
	R = Ph	R' = n-C <sub>7</sub> H <sub>15</sub> , Ph
<b>Sikloalkyne</b>		
		
<b>Diyne</b>		
HC≡C(CH <sub>2</sub> ) <sub>n</sub> C≡CH n = 0,1,2,3...		
<b>HETEROALKYNE</b>		
<b>Terminale heteroalkyne</b>		
HC≡CR	R = SiMe <sub>3</sub> , SiMe <sub>2</sub> OEt, SiMe <sub>2</sub> OPr, SiMe <sub>2</sub> Ph, CN, Me <sub>3</sub> CN, CH <sub>2</sub> OH, CH <sub>2</sub> OMe, CO <sub>2</sub> H, CO <sub>2</sub> Me, CH <sub>2</sub> Cl, CH <sub>2</sub> Br	
<b>Interne heteroalkyne</b>		
RC≡CR'	R = Ph	R' = CO <sub>2</sub> H, Cl, Br
	R = CO <sub>2</sub> H	R' = CO <sub>2</sub> H
	R = Cl	R' = n-C <sub>6</sub> H <sub>13</sub>
	R = Me	R' = C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> Cl <sup>p</sup> , ferroseniel
	R = Br	R' = (CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> Br

- ❖ inisiëring van polimerisasie deurdat 'n oop koördinasieposisie beskikbaar gestel word.
- ❖ versnelling van polimerisasie en
- ❖ inhibering van polimeerdegradasie.

Die gebruik van fenol as kokatalisator saam met molibdeen- en wolframverbindings gee tot effektiewe en aktiewe katalisatorsisteme vir die polimerisasie van veral fenielasetileen aanleiding.<sup>43,46</sup> Hierdie katalisatorsisteme is aanvanklik vir die metatesereaksie deur Mortreux en Blanchard bekendgestel.<sup>47</sup> Die sisteem word egter slegs geaktiveer in die teenwoordigheid van 'n oormaat fenol.<sup>16</sup> Fenol tree in die reaksie op deur die trippelbindingkarakter van die alkyn deur intermolekulere waterstofbinding te reduseer.<sup>17</sup>

Alifatiese alkohole soos propargielalkohol kan ook as kokatalisator optree.<sup>48</sup> Propargielalkohol (2-propyn-1-ol) aktiveer die  $\text{MoCl}_5$ -sisteem<sup>49</sup> deur as kokatalisator vir die polimerisasie van fenielasetileen, 2-heksyn, 2-etenielnaftaleen en 1-chloro-2-fenielasetileen op te tree (**Tabel 2.9**). Sikliese verbindige soos 1-eteniel-1-sikloheksanol<sup>50</sup> kan ook as kokatalisatore optree, maar lewer 'n lae polimeeropbrengs in die teenwoordigheid van die  $\text{WCl}_6$ - en  $\text{MoCl}_5$ -sisteme. Die verhoging in die konsentrasie van die kokatalisator tot katalisatorverhouding kan tot gevolg hê dat die polimerisasietempo sowel as die molekulêre massa van die polimeer toeneem. Dit kan gesien word in die geval van die aktiewe  $\text{Mo}(\text{CO})_6/\text{PhOH}$ -sisteem.<sup>16</sup>

'n Toename in die kokatalisatorkonsentrasie kan egter ook 'n maksimum bereik soos in die geval van propargielverbindings wat as kokatalisatore gebruik word.<sup>49</sup> Saam met

die toename in die molverhouding neem die polimeeropbrengs ook toe, maar sodra die molverhouding groter as vyf word, neem die polimeeropbrengs weer af (Tabel 2.9). Die teenwoordigheid van die hidroksielgroep het dus 'n invloed op die katalitiese werking van  $\text{MoCl}_5$ . Die verlagings van die polimeeropbrengs kan weer aan die vergiftiging van die sisteem in die teenwoordigheid van suurstof toegeskryf word.<sup>43</sup>

**Tabel 2.9** Die invloed van die katalisator/kokatalisator molverhouding indien 2-propyn-1-ol as kokatalisator gebruik word.<sup>49</sup>

Katalisatorsisteem	Polimeeropbrengs/%
$\text{MoCl}_5$	34
$\text{MoCl}_5/\text{HC}\equiv\text{CCH}_2\text{OH}$ (1:1)	43
$\text{MoCl}_5/\text{HC}\equiv\text{CCH}_2\text{OH}$ (1:3)	54
$\text{MoCl}_5/\text{HC}\equiv\text{CCH}_2\text{OH}$ (1:5)	58
$\text{MoCl}_5/\text{EtAlCl}_2\text{-HCl}\equiv\text{CCH}_2\text{OH}$ (1:2:4)	33
$\text{Mo}(\text{OEt})_3/\text{HC}\equiv\text{CCH}_2\text{OH}$ (1:4)	spoorhoeveelhede
$\text{WCl}_6$	84
$\text{WCl}_6/\text{HC}\equiv\text{CCH}_2\text{OH}$ (1:4)	8

### 2.3.3 Invloed van die oplosmiddel

Die stereochemie van die propageringsstap tydens die polimerisasie van monogesubstitueerde alkyne kan verander word deur die oplosmiddel te varieer. Byvoorbeeld die  $\text{CH}\equiv\text{CCMe}_3/\text{MoCl}_5$ -sisteem in anisool lewer 'n uiters stereospesifieke polimeer met 'n 100 % *cis*-inhoud.

Wanneer die identiese reaksie in toluen uitgevoer word is die polimeerprodukt 24 % *trans*.<sup>51</sup> Water, dioksaan, THF, asynsuur en 2-butanon is nie geskik as oplosmiddels nie as gevolg van sterk koördinatiewe bindings wat met die katalisator vorm of degradasie van die katalisator.<sup>1</sup> 'n Goeie oplosmiddel beskik oor die volgende eienskappe :

- ❖ Beide die katalisator en die polimeer is daarin oplosbaar.
- ❖ Die oplosmiddel reageer swak met die aktiewe spesie en verlaag sodoende nie die aktiwiteit van die aktiewe spesie nie.

Polimerisasie vind ook gereedelik in gehalogeneerde koolwaterstowwe plaas. 'n Algemene tendens is dat die polimerisasietempo afneem soos wat die polariteit van die oplosmiddel toeneem.<sup>1</sup> *t*-Butielasetileen polimeriseer in beide suurstof- en stikstofbevattende oplosmiddels en kan dus as uiters reaktief beskou word. Fenielaasetileen polimeriseer nie in stikstofbevattende oplosmiddels nie maar wel in suurstofbevattende oplosmiddels wat aandui dat hierdie monomeer ook relatief reaktief is.<sup>1</sup>

Die tipe oplosmiddel blyk ook 'n invloed op die molekulêre massa van die polimeer te hê. Fenielaasetileen lewer in die teenwoordigheid van toluen 'n polimeer met 'n molekulêre massa van  $1 \times 10^4$  maar in die teenwoordigheid van 1,4-dioksaan lewer

dieselfde monomeer 'n polimeer met 'n molekulêre massa van  $1 \times 10^5$ . As rede word aangevoer dat die aktiewe waterstof langs die suurstof of die fenielering in hierdie oplosmiddels die afbraak van die polimeer voorkom en ook tot 'n verandering in aktiewe spesie kan lei.<sup>2,16</sup>

Halogeenbevattende<sup>16</sup> oplosmiddels het 'n belangrike invloed op die  $\text{Mo}(\text{CO})_6$ -katalisatorsisteme vir die polimerisasie van fenielasetileen en gee tot 'n polimeeropbrengs van 93 % aanleiding. Masuda<sup>16</sup> het aanvanklik voorgestel dat die molibdeen- en wolframkarbonielkatalisatorsisteme slegs aktief is in die teenwoordigheid van gehalogeneerde oplosmiddels en wanneer die reaksiemengsel aan UV-bestraling blootgestel word.

#### 2.3.4 *Invloed van die temperatuur*

Met 'n toename in reaksietemperatuur neig die polimerisasietempo om toe te neem terwyl die molekulêre massa van die polimeer neig om af te neem. 'n Geskikte temperatuur moet dus vir 'n spesifieke reaksie gekies word om die hoogste molekulêre massa en die maksimale opbrengs te verseker.<sup>2</sup> Hatano *et al.*<sup>52</sup> het vir die eerste keer in 1968 die invloed van die temperatuur op die poliasetileenkonformasie ondersoek. 'n Verlaging in die polimerisasietemperatuur veroorsaak 'n toename in die *cis*-inhoud van die polimeer.<sup>49</sup>

Metatesepolimerisasiereaksies waar  $\text{WCl}_6$ - en  $\text{W}(\text{CO})_6/\text{CCl}_4/\text{h}\nu$ -katalisatore gebruik word, vereis gewoonlik lae temperature vir die polimerisasie van fenielasetileen.<sup>2</sup> Die  $\text{Mo}(\text{CO})_6/\text{PhOH}$ -sisteem vereis egter hoë temperature.<sup>16</sup> Die reaksietemperatuur het ook 'n invloed op die morfologie en kleur van die sisteem. Polimere wat verkry is in

die teenwoordigheid van  $\text{Mo}(\text{CO})_6/\text{PhOH}$  sisteem toon 'n kleurverandering van oranje na geel na geelbruin saam met 'n toename in temperatuur.<sup>16</sup>

Die invloed van temperatuurveranderinge op die polimerisasiereaksie kan soos volg opgesom word.<sup>16</sup> In die geval van fenielasetileen word 'n polimeeropbrengs van 100 % binne 6 h verkry. Liggeel polimeerprodukte met 'n lae *cis*-inhoud vorm. Met reaksietemperatuur van 60 tot 100 °C word polimeeropbrengste vanaf 40 tot 80 % verkry. Die polimere is steeds geel maar die *cis*-inhoud van die polimeer blyk hoër te wees.

### 2.3.5 *Invloed van suurstof*

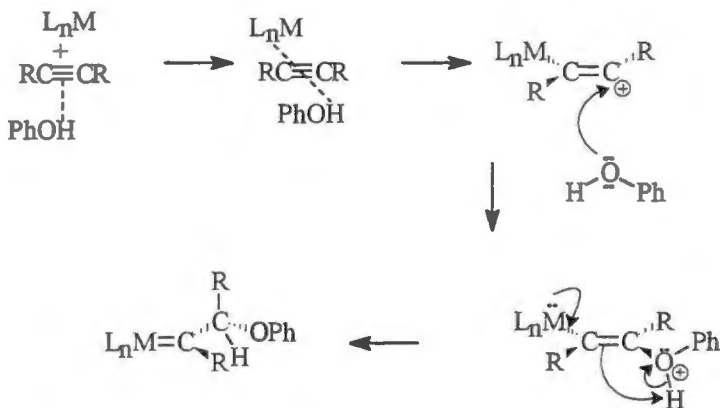
Die metatesepolimerisasie van alkyne word normaalweg in 'n stikstofatmosfeer of onder vakuum uitgevoer.<sup>43</sup> Die teenwoordigheid van suurstof neig om die reaksietempo van die polimerisasiereaksie te verlaag of die reaksie te inhibeer.<sup>43</sup>

## 2.4 *MEGANISTIESE VERLOOP VAN DIE POLIMERISASIEREAKSIE*

Verskeie meganismes wat van die tipe katalisator afhang is reeds vir die metatesepolimerisasie van alkyne voorgestel.<sup>16</sup> Hierdie meganismes is naamlik 'n invoegingsmeganisme,<sup>53</sup> 'n [2+2]-sikloaddisiemeganisme,<sup>6,54</sup> 'n metaalkarbeenmeganisme<sup>55</sup> en 'n metaalkarbynmeganisme.<sup>26</sup> Uit 'n metatese-oogpunt is slegs die metaalkarbeen- en metaalkarbynmeganismes van belang. In hierdie bespreking gaan egter slegs aan die metaalkarbeenmeganisme aandag gegee word, aangesien die vorming van metaalkarbyne in die  $\text{Mo}(\text{CO})_6/\text{PhOH}$ -katalisatorsisteem onwaarskynlik is.<sup>56,57</sup> Die meganisme wat aanvanklik deur Blanchard<sup>56</sup> vir die metatese van alkyne

voorgestel is, is deur Vosloo<sup>57</sup> vir die polimerisasie van alkyne aangepas. Die voorgestelde meganisme behels drie stappe :

**Stap 1: Die vorming van 'n aktiewe metaalkarbeenspesie** - Die trippelbinding van die alkyne verswak weens 'n waterstofbinding wat tussen die trippelbinding van die alkyne en die fenoliese proton vorm.<sup>58</sup> Die metaalatoom koördineer dan vanaf die teenoorgestelde kant as die fenol aan die alkyne. 'n  $\eta^1$ -Vinylkompleks vorm met 'n positiewe lading op die  $\beta$ -koolstofatoom van die vinylgroep. Dit word gevolg deur nukleofiele addisie van die fenol aan die karbokation en die vorming van 'n metaalkarbeen, via 'n intramolekulêre elektrosifiese addisie van 'n proton aan die koolstof-koolstofbinding (Skema 2.4a).



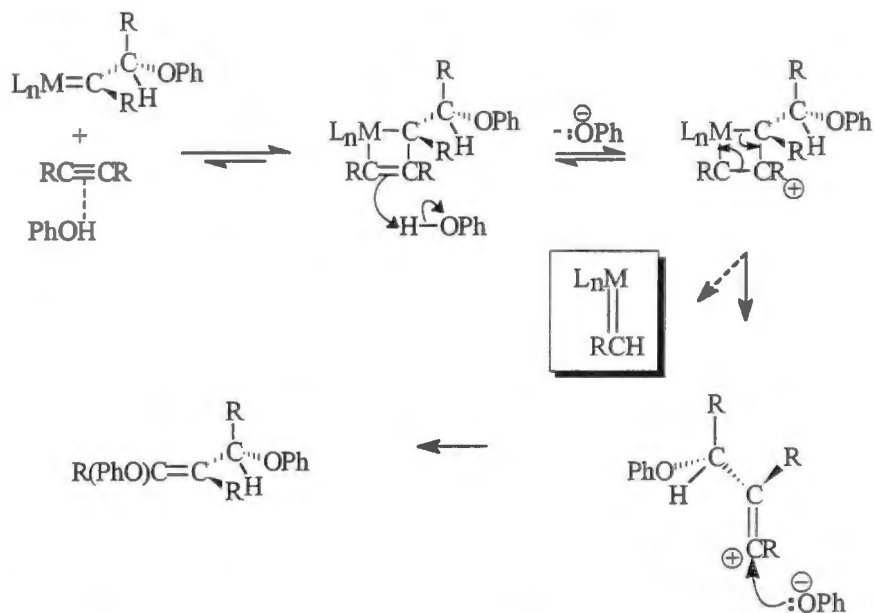
**Skema 2.4a**

Vorming van 'n metaalkarbeen as aktiewe katalitiese spesie.<sup>43,57</sup>

Die metaalkarbeen kan dan met 'n tweede waterstofgebonde alkyne reageer om 'n metaalkarbeen van die tipe  $L_nM=CHR$  te vorm (Skema 2.4b). Dit vind plaas deurdat 'n metallasiklobuteenintermediêr vorm wat na 'n metallasiklobutaankation

omgeskakel word deur protonering met die fenol. Die metallasiklobutaankatoom kan ontbind om 'n aktiewe metaalkarbeen en 'n alkeenadduk te lewer. 'n Soortgelyke protoneringsproses is vir alkyne-metatese deur Mortreux *et al.*<sup>59</sup> voorgestel.

**Stap 2: Propagering** - Masuda *et al.*<sup>2,55</sup> en Mortreux *et al.*<sup>59</sup> maak beide van metallasiklobuteenintermediêre in hul respektiewelike meganismes vir die polimerisasie en metatese gebruik. Aangesien die  $\text{Mo}(\text{CO})_6/\text{PhOH}$ -katalisatorsisteem die polimerisasie, metatese en addisie van alkyne kataliseer kan metallasiklobuteenintermediêre ook hier 'n rol speel (Skema 2.5). Die metaalkarbeen is van die tipe  $\text{L}_n\text{M}=\text{CRX}$  met  $\text{X} = \text{CHR}(\text{OC}_6\text{H}_5)$  of  $\text{H}$  (kyk Skema 2.4b).

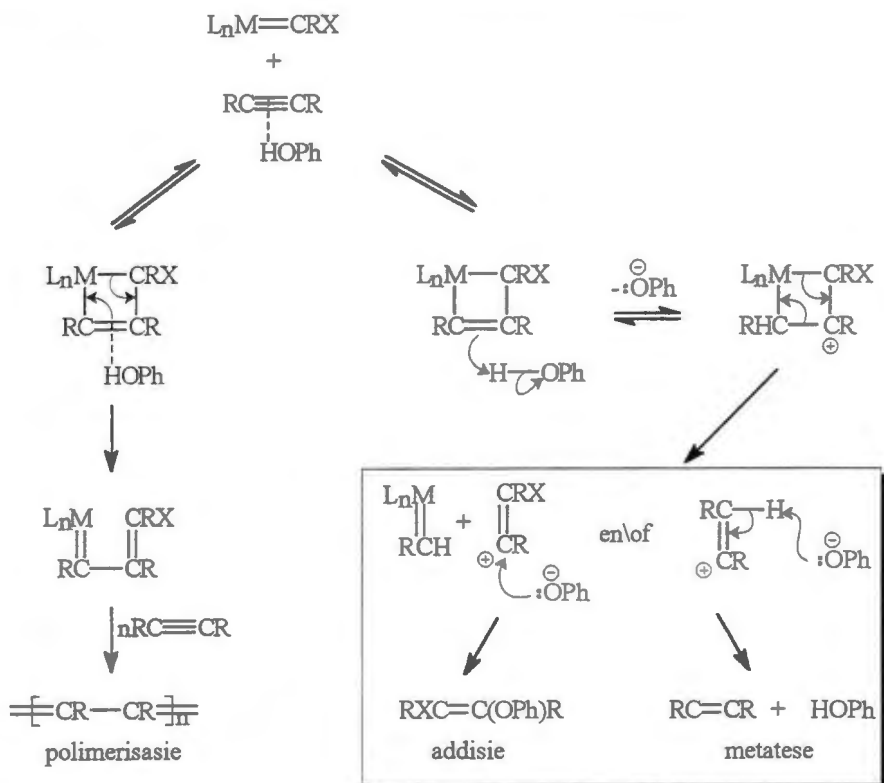


Skema 2.4b

Vorming van 'n metaalkarbeen, via 'n metallasiklobuteenintermediêr, as aktiewe katalitiese spesie.<sup>43,57</sup>

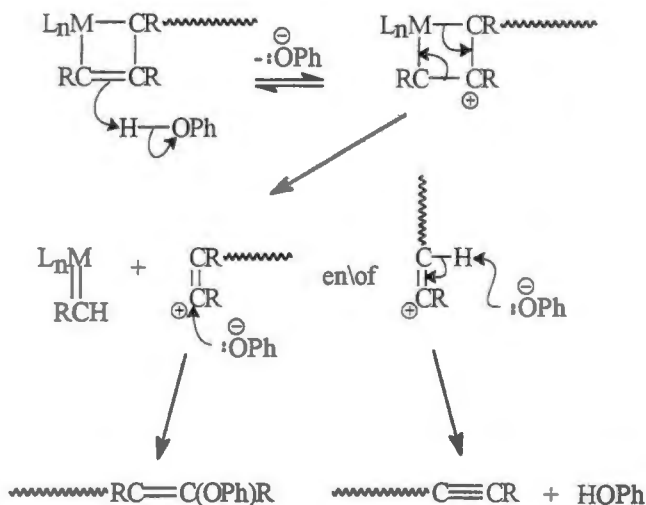
Ontbinding van die intermediêr kan 'n gekonjugeerde metaalkarbeen lewer wat verder met addisionele alkyne molekule reageer om polialkyne te lewer.<sup>57</sup> Die intermediêr kan ook via protonering deur fenol metallasiklobutaankatione vorm wat na ontbinding metateseprodukte en addisieprodukte lewer.

**Stap 3: Terminering** - Die terminering (Skema 2.6) van die polymerisasiereaksie kan ook via 'n metallasiklobuteen-metallasiklobutaanomskakeling, soos wat vir die addisie- en metatesereaksie in Skema 2.5 voorgestel is, plaasvind.<sup>57</sup>



**Skema 2.5** Propagering langs 'n metallasiklobuteen- en metallasiklobutaankation-intermediêr.<sup>43,57</sup>

Die soortgelyke meganismes vir die addisie- en metatesereaksies in Skema 2.5 en die termineringsreaksie in Skema 2.6 kan moontlik wees as gevolg van die groot groepe wat hier teenwoordig is. Metatese word slegs waargeneem indien groot groepe in die interne alkyne molekule teenwoordig is.<sup>16,57</sup>



Skema 2.6 Terminering van die polymerisasiereaksie.<sup>5,25</sup>

## 2.5 POLIMEERSTRUKTUUR EN -EIENSKAPPE

Uit die voorafgaande is dit duidelik dat polialkyne op verskeie maniere berei kan word. Die polimeerprodukte wat vorm, kan verskillende isomeriese strukture hê. Vier strukture word hoofsaaklik gevorm naamlik *cis*-sisoïedale, *cis*-transoïedale, *trans*-sisoïedale en *trans*-transoïedale waarvan die *trans*-struktuur die meeste

voorkom. Kern<sup>60</sup> vind dat beide die kleur, polimeer konformasie en kristallyne aard van die polimeer in noue verband met mekaar staan.

### 2.5.1 *Struktuur van die polimeerketting*

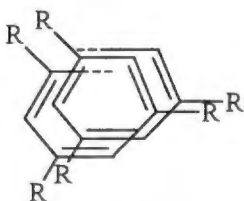
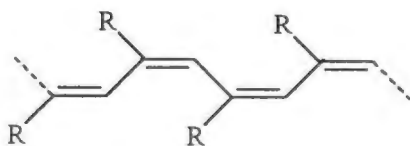
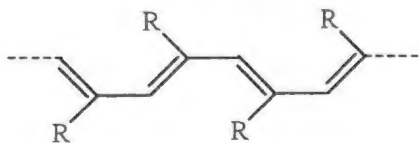
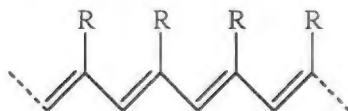
KMR- en IR-spektra van polialkyne ondersteun die alternerende enkel- en dubbelbindings van die polimeerketting.<sup>2,8</sup> Daar bestaan geen bewyse van isomerisasie van die monomeer voordat polimerisasie plaasgevind het nie. Gevolglik word 'n polimeerstruktuur verwag wat met die monomeerstruktuur korreleer.<sup>55</sup> Percec<sup>61</sup> het bewys dat die fenielring van polifenielasetileen wel in die polimeerketting teenwoordig is en dat die polimeerstruktuur dus met die struktuur van die monomeer ooreenstem.

### 2.5.2 *Geometriese struktuur*

Simeonescu *et al.*<sup>62</sup> het polifenielasetileen op sodanige wyse gepresipiteer dat twee fraksies verkry is. Die een fraksie is benseenoplosbaar (I) en die ander fraksie is metanoloplosbaar (II). Vervolgens is bepalinge van die polimeerproduk met behulp van IR, KMR en X-straaldiffraksie uitgevoer. Die polifenielasetileen wat met behulp van Ziegler-Nattakatalisatore berei is, gee in die geval van fraksie I hoofsaaklik 'n *cis*-sisoëdale struktuur (A) terwyl fraksie II 'n *cis*-transoëdale struktuur (B) het. Die infrarooispektra van hierdie twee strukture is identies.<sup>62</sup>

Die *cis*- en *trans*-ryke aard van die struktuur word in oorleg met die dubbelbindingkarakter van die ketting beskou. 'n Belangrike verskil tussen suiwer *cis*- en suiwer *trans*-gekonjugeerde onversadigde kettings kan in terme van die rotasie rondom die  $sp^3$ -binding beskryf word. Die *trans*-transoëdale konfigurasie kan na 'n

*trans*-sisoëdale konfigurasie verander deur 'n rotasie van  $180^\circ$  van die C-C-ketting met  $sp^3$ -bindings.<sup>60</sup> Die voorkoms van *cis*-polimere verskil in die opsig dat die volgorde van die drie dubbelbindings in 'n *cis*-sisoëdale struktuur daartoe aanleiding gee dat 'n sesliding vorm. In 'n ketting waar alternerende enkel- en dubbelbindings voorkom, word die rotasie rondom die C-C- $sp^3$ -binding gestrem. Dit lei tot die vorming van 'n heliksstruktuur. Hoe nader hierdie rotasies aan mekaar kom hoe sterker is die heliks wat vorm.<sup>60</sup>

A) *cis*-sisoëdaleB) *cis*-transoëdaleC) *trans*-sisoëdaleD) *trans*-transoëdale

IR- en KMR-spektra is nie spesifiek in die aanduiding van struktuur A, B, C of D nie. Hierdie spektra gee slegs 'n aanduiding van die *cis*- en *trans*-struktuurverhoudings. Kern<sup>60</sup> gebruik IR-spektroskopie vir die geometriese karakterisering van polialkyne, aangesien die vibrasieband by  $870\text{ cm}^{-1}$  kenmerkend is van 'n *cis*-struktuur en dié by  $910\text{ cm}^{-1}$  kenmerkend is van 'n *trans*-struktuur. Deur die absorpsie van die bande by  $870$  en  $910\text{ cm}^{-1}$  te bepaal, en daaruit die absorpsieverhouding  $A_{870}/A_{910}$  te

bereken, kan die *cis*-inhoud bepaal word. Simionescu *et al*<sup>62</sup>. maak van ander bande gebruik om die mate van *cis*- of *trans*-inhoud te bepaal. Die betroubaarheid van die metodes is egter onseker aangesien die resultate van Simionescu dié van Kern weerspreek. Die piek by  $740\text{ cm}^{-1}$  is kenmerkend van die *cis*-inhoud van die struktuur. Absorpsiebande kom ook in die omgewing van  $922$ ,  $895$  en  $855\text{ cm}^{-1}$  voor. Die bande in die omgewing van  $740$ ,  $895$  en  $1380\text{ cm}^{-1}$  is spesifiek vir *cis*-polifenielasetileen en die bande by  $922$ ,  $970$  en  $1265\text{ cm}^{-1}$  spesifiek vir *trans*-polifenielasetileen.

'n Meer betekenisvolle aanduiding van die *cis*- of *trans*-inhoud van polifenielasetileen kan vanaf  $^1\text{H}$ -KMR verkry word. In die meeste gevalle kom 'n breë sein by  $\delta\ 7$  dpm voor en in ander gevalle is daar drie seine by  $\delta\ 5,58$  (olefiniese proton),  $6,78$  (een aromtiese proton) en  $7,10$  dpm (oorblywende vier aromtiese protone). Die area van die piek by  $\delta\ 5,58$  dpm stem ooreen met die intensiteit van die band by  $740\text{ cm}^{-1}$  in die IR-spektrum. *Cis*-inhoude laer as  $70\%$  kan nie vanaf KMR-spektra bepaal word nie, aangesien die olefiniese sein met die aromtiese sein oorvleuel.

Die gebruik van beide IR- en KMR-metodes om die *cis*- of *trans*-karakter van polifenielasetileen te bepaal, word bevraagteken.

### 2.5.3 Konformasie

Tabel 2.10 gee die UV-sigbare data van hoë molekulêre massa polialkyne en lae molekulêre massa ongesubstitueerde poliëne.<sup>2,63</sup> Hierdie polimere is hoofsaaklik kleurloos met poli[3-(trimetielsiliel)-1-oktyn] en poli(1-chloro-2-fenielaetileen) wat uitsonderings is en geel is. Die absorpsiemaksima van hierdie polimere lê in die UV gebied  $\lambda_{\text{max}} < 400\text{ nm}$  en met 'n maksimum molêre absorptiwiteit ( $\epsilon_{\text{max}}$ ) wat kleiner is

as  $4 \times 10^3$ . Uit Tabel 2.10 is dit duidelik dat  $\lambda_{\max}$  en  $\epsilon_{\max}$  van die lae molekulêre massa poliëne toeneem met 'n toename in die aantal C=C-bindings.<sup>63</sup> Die  $\lambda_{\max}$  van die polimere is na aan dié van  $\text{H}(-\text{CH}=\text{CH}-)_n\text{H}$  waar n enige aantal tussen drie en ses kan wees. Die  $\epsilon_{\max}$ -waardes van die polimere is baie kleiner as die waardes van die lae molekulêre massa poliëne. Dit beteken dat konjugasie slegs tussen 'n paar van die C=C-bindings kan plaasvind en is die moontlikheid dat hierdie polimere 'n kontinue gekonjugeerde vorm gaan aanneem gering.<sup>2</sup>

**Tabel 2.10** UV-sigbare data van hoë molekulêre massa polialkynes en lae molekulêre massa ongesubstitueerde poliëne.<sup>2,63</sup>

$(-\text{CR}=\text{CR}')_n$		$\lambda_{\max}$	$\epsilon_{\max}$	$\text{H}(-\text{CH}=\text{CH}-)_n\text{H}$	$\lambda_{\max}$	$\epsilon_{\max}$
R	R'	nm	$\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$		nm	$\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$
H	<i>t</i> -Bu	283	1 500	$n = 2$	217	21000
Me	<i>n</i> -C <sub>5</sub> H <sub>11</sub>	280	700	3	268	34000
Me	<i>Ph</i>	283	2 500	4	304	64000
H	CH(SiMe <sub>3</sub> ) - <i>n</i> -C <sub>5</sub> H <sub>11</sub>	353	3 900	5	334	121000
Me	SiMe <sub>3</sub>	273	120	7	364	138000
Cl	<i>n</i> -C <sub>6</sub> H <sub>13</sub>	280	720	7	390	
Cl	<i>Ph</i>	315	2500	8	410	

#### 2.5.4 Konjugasie en koppelingstruktuur

Polifenielasetileen het 'n relatiewe lae geleidingsvermoë wat toegeskryf kan word aan die struktuur van die polimeerketting wat tussen die van 'n volle gekonjugeerde en 'n nie-gekonjugeerde sisteem is.<sup>64</sup> Konjugasie vereis die oorvleueling van al die

naasliggende  $\pi$ -orbitale. Optimum konjugasie vereis 'n koplânêre gekonjugeerde sisteem wat moontlik is vir fenielasetileen weens die steriese afstoting van die fenielringe.<sup>64</sup> UV-spektra kan gebruik word om die poligeconjugeerde aard van die dubbelbindings aan te toon. Polifenielasetileen wat deur middel van metatesekatalisatore berei is, toon 'n maksimale absorpsie by 225 nm.<sup>55</sup> By langer golflengtes (~ 400 nm) word effense skouers waargeneem. Geen absorpsie bokant 350 nm dui op 'n lineêr-gedraaide struktuur. Die omvang van konjugasie kan ook deur UV-spektrometrie aangedui word.<sup>11,65</sup> 'n Verskuiwing na langer golflengtes en 'n verhoging in die intensiteit van die spektrum is 'n aanduiding dat die mate van konjugasie verhoog.<sup>65</sup>

Die kop-aan-kop koppelingstruktuur van polifenielasetileen is baie onwaarskynlik aangesien interne alkyne soos  $\text{PhC}\equiv\text{CMe}$  baie minder aktief in die teenwoordigheid van metatesekatalisatore is.<sup>55</sup>

### 2.5.5 Die eienskappe van polialkyne

Gesubstitueerde polialkyne toon verskillende eienskappe as dié van poliasetileen (Tabel 2.12). Die gesubstitueerde polialkyne is gewoonlik kleurloos of geel as gevolg van 'n helikskonformasie van die hoofketting wat meegebring word deur die teenwoordigheid van substituent.<sup>66</sup> Hierdie polimere is heeltemal oplosbaar as gevolg van die interaksie tussen die substituent en die oplosmiddel. Die helikskonformasie is ook die oorsaak van die polimeer se hoë stabiliteit in lug by kamertemperatuur asook elektries-isolerende en paramagnetiese eienskappe. Die monogesubstitueerde polialkyne toon eienskappe tussen die twee uiterste gevalle. Byvoorbeeld, poli(1-hekseen) en polifenielasetileen is donker bruin tot geel, effens lugsensitief en tot 'n mindere mate paramagneties.<sup>2</sup>

**Morfologie** - Aftaselektronmikroskopie word gebruik om die morfologie van die polimeer te bepaal.<sup>43,67</sup> Die morfologie van die polimeer verskaf belangrike inligting met betrekking tot meganiese eienskappe, faseskeidings, chemies-fisiese prosesse en elektriese konduktiwiteit.<sup>68</sup> Die morfologiese studies gee ook 'n aanduiding van die kristallyne aard van  $\pi$ -gekonjugeerde polimere wat moontlik verantwoordelik is vir die mate van konduktiwiteit van die polimeer.<sup>68</sup>

**Tabel 2.12** Vergelyking van die algemene fisiese eienskappe van gesubstitueerde polialkynes en poliasetileen.<sup>66</sup>

	<b>Gesubstitueerde polialkynes*</b>	<b>Poliasetileen</b>
<b>Struktuur</b>	$\text{[-RC-CR-]}_n$	$\text{[-HC-CH-]}_n$
<b>Polimerisasie katalisator</b>	Nb-, Ta-, Mo-, W-katalisatore	Ti(OBu) <sub>4</sub> -Et <sub>3</sub> Al
<b>Molekulêre massa</b>	$\sim 10^5 - 10^6$	$\sim 10^4$
<b>Kleur</b>	Kleurloos tot geel	Swart ( poeier )
<b>Oplosbaarheid in polêre oplosmiddels</b>	Oplosbaar	Onoplosbaar
<b>Kristalliniteit</b>	Amorf	Kristallyn
<b>Stabiliteit in lug</b>	Stabiel	Onstabiel
<b>Toepassingsveld</b>	Gasdeurlaatbaarheid	Elektriese geleidingsvermoë
<b>Geleidingsvermoë</b>	Isoleerder	Half-geleier
<b>Magnetiese aard</b>	Nie-paramagneties	Paramagneties

\* Polimere van HC≡C-*t*-Bu, MeC≡C-*n*-C<sub>5</sub>H<sub>11</sub>, MeC≡CPh, HC≡CCH(SiMe<sub>3</sub>)-*n*-C<sub>5</sub>H<sub>11</sub>, MeC≡C SiMe<sub>3</sub>, ClC≡C-*n*-C<sub>5</sub>H<sub>11</sub>, ClC≡CPh, PhC≡CH

'n Hele paar studies is uitgevoer op die morfologie van die finale produk.<sup>68</sup> Russo *et al.*<sup>68</sup> vind dat 'n glasagtige struktuur 'n aanduiding is van lae molekulêre

massa polimere. Hy bewys dat die katalisator geen invloed op die morfologiese struktuur het nie maar dat 'n toename in temperatuur lei tot die oorgaan van mikrosfere met fibrille na 'n emaljeagtige fase.<sup>43,68</sup> Die mate van polimeerpresipitasie kan 'n invloed op die morfologiese struktuur uitoefen en die poreuse voorkoms kan moontlik 'n aanduiding wees van oplosmiddel wat in die polimeermatriks vasgevang word.<sup>43</sup>

***Molekulêre massaverspreiding in metatesepolimerisasie*** - Die molekulêre massa asook die molekulêre massaverspreiding (polidispersiteitsindeks) van die polimeer kan heelwat inligting in verband met die verloop van die polimerisasiereaksie. Die getal- en gewig-gemiddelde molekulêre massa van die polimeer kan of konstant bly of toeneem gedurende die polimerisasiereaksie gee. Hierdie verloop is egter afhanklik van die kinetika en die meganisme van die reaksie.<sup>13</sup>

Pampas en Amass<sup>13</sup> het gevind dat daar 'n afname in die molekulêre massaverspreiding plaasvind soos die polimerisasie van siklopenteen met  $WCl_6/AlBu_3$  progressief vorder. Pampas<sup>13</sup> het spesifiek aangetoon dat daar tesame met die afname in die molekulêre massaverspreiding ook 'n afname in die cis-inhoud van die polimeer ontstaan. Pampas<sup>13</sup> het ook opgemerk dat metatesekatalisatore nie net verantwoordelik is vir toenemende siklisering en vir die vorming van isomere nie, maar dat dit ook meebring dat die polimeerkettings afgebreek word.

***Polimeerkleur*** - Die kleur van die polimeerproduk gee 'n aanduiding van die konformasiestruktuur wat meegebring word deur die tipe substituentte op die polimeerketting.<sup>13</sup> Die gesubstitueerde polialkyne toon 'n verskeidenheid van kleure wat wissel van wit of geel na bruin en pers. Die polimeerkleur word beïnvloed deur die spesifieke katalisatorsisteem wat gebruik word. Polifenielasetileen wat vanuit die

$\text{Mo}(\text{CO})_6/\text{CCl}_4/\text{h}\nu$ -katalisatorsisteem verkry is, is rooi,<sup>20,69</sup> terwyl die  $\text{Mo}(\text{CO})_6/\text{PhOH}/\text{PhCl}$ -katalisatorsisteem 'n geel produk lewer. In die laasgenoemde geval beïnvloed die reaksietemperatuur (oranje na geel) en die  $\text{PhOH}/\text{Mo}(\text{CO})_6$ -molverhouding (mosterdgeel na liggeel) die kleur van polifenielasetileen.<sup>16</sup>

**Stabiliteit en oplosbaarheid** - Poliasetileen is baie onstabiel in lug en ondergaan maklik oksidasiereaksies. Sodra die mate van substitusie toeneem en hoe groter die substituent, hoe meer stabiel is die polimeer.<sup>2</sup> Baie van die gesubstitueerde polimere (al die genoemde polimere in Tabel 2.12) is heeltemal oplosbaar in oplosmiddels met 'n lae polariteit soos chloroform en toluen.<sup>2</sup> Die oplosbaarheid van die polimeer kan deur die tipe substituent asook deur die amorfe aard van die polimeer beïnvloed word. Daar is wel 'n paar gevalle waar monogesubstitueerde polimere onoplosbaar is :<sup>2</sup>

- ❖ *Cis*-polimere of aromatiese monogesubstitueerde alkyne wat tot 'n groot mate kristallyn is.
- ❖ Simmetriese digesubstitueerde polialkyne is normaalweg onoplosbaar as gevolg van die klein vry volumes wat vasgevang is in die struktuur van hierdie polimere en die swak interaksie van die polimere met die oplosmiddel.
- ❖ Polialkyne met groot rigiede substituent is ook normaalweg onoplosbaar
- ❖ Polialkyne met reaktiewe groepe ondergaan weer kruisbinding wat ook lei tot die onoplosbare gedrag.

**Meganiese en elektriese eienskappe** - Vervorming van die polimeer is belangrik ten opsigte van praktiese toepassing daarvan. Aromatiese digesubstitueerde polialkyne is hard en breek baie maklik. Hierteenoor is polialkyne met lang *n*-alkiel of trimetielsilielgroepe sag en buigsaam.<sup>2</sup> Materiale wat oor 'n elektriese konduktiwiteit

van  $\sigma < 10^{-9}$ ,  $10^{-9} \leq \sigma < 10^2$  en  $10^2 > \sigma$  beskik is onderskeidelik isoleerders, semigeleiers en geleiers. Poliasetileen is 'n semigeleier ( $\sigma = 10^{-9} - 10^{-5} \text{ S.cm}^{-1}$ ) en het 'n metaalagtige geleidingsvermoë wanneer dit met 'n geskikte komplekserende reagens gedoteer word. Hierteenoor beskik die gesubstitueerde polialkynse oor hoë molekulêre massa en konduktiwiteitwaardes in die orde van  $10^{-18} \text{ S.cm}^{-1}$  en is dus isoleerders.

**Kristallyne aard en versagtingspunt** - Kristalliniteit word deur middel van X-straaldiffraksie (XRD) en Ramanspektroskopie bepaal.<sup>43</sup> In XRD-spektra word die intensiteit van die X-straalverstrooiing teen die diffraksiehoek,  $2\theta$  gestip om in die geval van semi-kristallyne materiale relatiewe skerp pieke op 'n breë onderliggende bult te gee.<sup>43,70</sup> Die skerp pieke is as gevolg van verstrooiing van die kristallyne gebiede (kristallyne verstrooiing) en die breë bult van die amorf of nie-kristallyne gebiede (amorf verstrooiing).

Diffraktogramme van *cis*-sisoëdale, *trans*-sisoëdale en *cis*-transoëdale strukture is met mekaar vergelyk.<sup>43,62</sup> Die amorf *cis*-transoëdale struktuur toon 'n amorf halo by  $2\theta = 19^\circ$  en 'n kristallyne maksimum by  $2\theta = 8.25^\circ$ . Die amorf *trans*-sisoëdale struktuur toon 'n halo by  $2\theta = 19^\circ$ . Hierteenoor vertoon die *cis*-sisoëdale die teenwoordigheid van 'n kristallyne maksimum in die XRD-spektra wat steries reëlmatig is.<sup>62</sup> Die *cis*-sisoëdale polimeer het 'n kristallyne aard van 50 tot 60 %. Hierdie struktuur bestaan slegs as 'n 1/3-heliks en dit verduidelik die kristallyne aard. Die *trans*-sisoëdale is amorf. In die algemeen is polifenielasetileen egter amorf en slegs 'n paar voorbeelde van kristallyne polifenielasetileen is gerapporteer.<sup>43</sup> Gesubstitueerde polialkynse begin gewoonlik vervloei in die temperatuurgebied tussen 200 en 400 °C. 'n Polimeer soos poli(1-chloro-2-fenielaasetileen) smelt nie maar ontbind eerder by hoë temperature.<sup>2</sup> Verder is dit bekend dat poliasetileen by 145 °C

van die *cis*- na die *trans*-konfigurasie isomeriseer en alhoewel dit eers by 400 °C smelt dit 'n eksotermiese reaksie by 325 °C ondergaan.<sup>2</sup>

## 2.6 BIBLIOGRAFIE

1. Chauser, M.G., Rodionov, Y.M., Misin, V.M. en Cherkashin, M.I., *Russ. Chem. Rev.*, 1976, **45**, 348
2. Masuda, T. en Higashimura, T., *Adv. Polym. Sci.*, 1987, **8**, 122
3. Billingham, N.C. in *Comprehensive Polymer Chemistry, Volume 3 : Chain Polymerization I*, Allen, G. (hoofred.), Pergamon Press (Oxford), 1989, p 53
4. Natta, G., Mazzanti, G. en Pino, P., *Angew. Chem.*, 1957, **69**, 685
5. Du Plessis, J.A.K. en Vosloo, H.C.M., *J. Mol. Catal.*, 1991, **65**, 51
6. Woon, P.S. en Faron, M.F., *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, 1974, **12**, 1749
7. Okamoto, Y., Gordon, A., Movsovicus, F., Helman, F. en Brenner, W., *Makromol. Chem.*, 1970, **138**, 99
8. Simionescu, C.I. en Percec, V., *Prog. Polym. Sci.*, 1982, **8**, 133
9. Ivin, K.J. en Mol, J.C., *Olefin Metathesis and Metathesis Polymerization*, Academic Press (San Diego), 1997, p 190
10. West, E., *J. Am. Chem. Soc.*, 1959, **83**, 765
11. Vitulli, G., Bertozzi, S., Lazzaroni, R. en Salvador, P.J., *J. Organomet. Chem.*, 1986, **307**, C35
12. Masuda, T., Hasegawa, K., en Higashimura, T., *Macromolecules*, 1974, **7**, 728
13. Amass, A.J. in *Comprehensive Polymer Chemistry, Volume 4 : Chain Polymerization*, Allen, G. (hoofred.), Pergamon Press (Oxford), 1989, p 131-132
14. Balcar, H., Sedlacek, J., Pacorska, M. en Blechta, V., *Collect. Czech. Chem. Commun.*, 1995, **60**, 489
15. Dickinson, A.J., Vosloo, H.C.M. en Du Plessis, J.A.K., ongepubliseerde resultate
16. Vosloo, H.C.M., *Molibdeenheksakarboniel as Polimerisasiekatalisator van Alkyne*, PhD-Proefskrif (PU vir CHO), 1991
17. Du Plessis, J.A.K. en Vosloo, H.C.M., *J. Mol. Catal.*, 1993, **79**, 7
18. Masuda, T. en Higashimura, T., *Acc. Chem. Res.*, 1984, **17**, 51
19. Graff, G.M. en Maneks, E.M., *J. Catal.*, 1975, **38**, 482
20. Park, J.S., Serwan, S., Zanger, A. en Ehrlich, P., *J. Polym. Sci., Pt. A, Polym. Chem.*, 1989, **27**, 4281
21. Devarajan, S. en Walton, D.R.M., *J. Organomet. Chem.*, 1979, **181**, 99
22. Bencheick, A., Petit, M., Mortreux, A. en Petit, F., *J. Mol. Catal.*, 1982, **15**, 93
23. Katz, T.J. en Lee, T.J., *J. Am. Chem. Soc.*, 1980, **102**, (1), 422
24. Katz, T.J., Lee, S.J. en Shippey, M.A., *J. Mol. Catal.*, 1988, **46**, 219

25. Weiss, K., Guthmann, W. en Denzer, M., *J. Mol. Catal.*, 1988, **46**, 341
26. Weiss, K., Goller, R. en Loessel, G., *J. Mol. Catal.*, 1988, **46**, 267
27. Masuda, T., Deng, Y-X en Higashimura, T., *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 1983, **56**, 2798
28. Masuda, T., Kawasaki, M., Okano, Y. en Higashimura, T., *Polym. J.*, 1982, **14**, 371
29. Masuda, T., Okano, Y., Kuwane, T. en Higashimura, T., *Polym. J.*, 1980, **12**, 907
30. Masuda, T., Tajima, T., Yoshimura, T. en Higashimura, T., *Macromolecules*, 1987, **20**, 1467
31. Nakayama, Y., Mashima, K. en Nakamura, A., *Macromolecules*, 1993, **26**, 6267
32. Kunzler, J. en Percec, V., *Am. Chem. Soc., Polym. Prepr.*, 1987, **28**, (2), 252
33. Masuda, T., Takahashi, T., Yamamoto, K. en Higashimura, T., *J. Polym. Sci., Polym. Chem.*, 1982, **20**, 2603
34. Abe, Y., Kouzai, H., Mizumoto, T., Masuda, T. en Higashimura, T., *Polym. J.*, 1994, **26**, 207
35. Balcar, H. en Sadláček, J., *Macromol. Rapid Commun.*, 1994, **15**, 771
36. Masuda, T., Mouri, T. en Higashimura, T., *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 1980, **53**, 1152
37. Kunzler, J. en Percec, V., *J. Polym. Sci., Pt. A, Polym. Chem.*, 1990, **28**, 1221
38. Shivasubramaniam, V. en Sundararajan, G., *J. Mol. Catal.*, 1991, **65**, 205
39. Tamura, K., en Misumi, Y. en Masuda, T., *Chem. Commun.*, 1996, 373
40. Vosloo, H.C.M. en du Plessis, J.A.K., *Polymer. Bull.*, 1993, **30**, 273
41. Luyt, A.S. en Vosloo, H.C.M., *J. Therm. Anal.*, 1995, **44**, 1277.
42. Liaw, D-J., Leu, S-D., Lin, C-L, en Lin, C.F., *Polymer. J.*, 1992, **24**, 889
43. Brand, C.P., *Die Stereospesifieke Sintese van Polifenielasetileen*, MSc-Verhandeling (PU vir CHO), 1996
44. Kim, S.H., Choi, S.J., Park, J-W., Choi, H-N en Choi, S-K., *Macromolecules*, 1994, **27**, 2339-2341
45. Lee, W-C., Seo, J-H., Gal, Y-S., Jin, S-H. en Choi, S-K., *Bull. Kor. Chem. Soc.*, 1993, **16**, 708
46. Vosloo, H.C.M. en Du Plessis, J.A.K., *J. Appl. Polym. Sci., Appl. Polym. Symp.*, 1991, **45**, 348
47. Mortreux, A. en Blanchard, M., *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1974, 786
48. Gal, Y-S., Jung, B., Lee, W.C. en Choi, S-K., *Bull. Kor. Chem. Soc.*, 1993, **14**, 171
49. Gal, Y-S., Jung, B., Lee, W.C. en Choi, S-K., *Polymer (Korean)*, 1992, **12**, 720
50. Gal, Y-S., *Pure. Appl. Chem.*, 1994, **A31**, 703
51. Okano, Y., Masuda, T. en Higashimura, T., *Polym. J.*, 1982, **14**, 477
52. Hatano, M., Shimamura, K., Ikeda, S. en Kombara, S., *Repr., Prog. Polym. Phys. Jpn.*, 1968, **11**, 123

53. Cotton, F.A. en Wilkinson, G., *Advanced Inorganic Chemistry*, 5<sup>de</sup> Uitgawe, John Wiley & Sons (New York), 1988, p 1262
54. Hasegawa, K-I., *Eur. Polym. J.*, 1977, **13**, 315
55. Masuda, T., Sasaki, N. en Higashimura, T., *Macromolecules*, 1975, **8**, 717
56. Mortreux, A., Petit, F. en Blanchard, M., *Tetrahedron Lett.*, 1978, 4967
57. Vosloo, H.C.M. en Du Plessis, J.A.K., *J. Mol. Catal.*, 1997, voorgelê vir publikasie
58. Yoshida, Z., Ishibi, N. en Ozoe, H., *J. Am. Chem. Soc.*, 1972, **94**, 4949
59. Bages, S., Petit, M., Mortreux, A. en Petit, F., *J. Mol. Catal.*, 1990, **59**, L25
60. Kern, R.J., *J. Polym. Sci. A-1*, 1969, **7**, 621
61. Percec, V., *Polym. Bull.*, 1983, **10**, 1
62. Simionescu, C.I., Percec, V. en Dumitrescu, S.V., *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, 1977, **15**, 2497
63. Sondheimer, F., Ben-Efraim, D.A. en Wolovsky, R., *J. Am. Chem. Soc.*, 1961, **83**, 1675
64. Simionescu, C.I. en Percec, V., *J. Polym. Sci., Polym. Symp.*, 1980, **67**, 43
65. Pavia, D.L., Lampman, G.M. en Kriz, G.S., *Introduction to Spectroscopy*, Saunders College Publishing (Philadelphia), 1979, p 87
66. Masuda, T. en Tachimori, H., *Pure Appl. Chem.*, 1994, **A31**, 1675
67. Tsuji, M. in *Comprehensive Polymer Science, Volume 1: Polymer Characterization*, Allen, G (hoofred.), Pergamon Press (Oxford), 1989, p 811
68. Russo, M.V., Lucci, G. en Ferro, D., *Polymer*, 1993, **34**, 257
69. Masuda, T., Kuwane, Y. en Higashimura, T., *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, 1982, **20**, 104.
70. Ito, T., Shirakawa, H. en Ikeda, S., *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, 1974, **12**, 11

**EKSPERIMENTELE ONDERSOEK****3.1 EKSPERIMENTELE BESONDERHEDE****3.1.1 Reagense**

Fenielasetileen en molibdeenheksakarboniel (Aldrich) is gebruik sonder verdere suiwering. Chloorbenseen (Merck) is oor fosfor(V)oksied gedroog en onder stikstof afgedistilleer. Die fenoliese verbindinge is gebruik soos vanaf die verskaffer (Aldrich) ontvang.

**3.1.2 Apparaat**

Alle polimerisasiereaksies is in glas Supelco mini-reaktore uitgevoer. Elke mini-reaktor is van 'n teflon Supelco mini-inertklep met 'n silikonseptum voorsien om die inerte stikstofatmosfeer tydens die samestelling van die reaksiemengsel en die onttrekking van die monster te handhaaf. Gekalibreerde spuite is gebruik om vloeistowwe na die reaktor oor te plaas.

**3.2 REAKSIEPROSEDURE**

$\text{Mo}(\text{CO})_6$  ( $5 \times 10^{-5}$  mol) gevolg deur 'n fenoliese verbinding ( $5 \times 10^{-3}$  mol) is in die mini-reaktor afgeweeg, die reaktor is met stikstof gespoel en met 'n mini-inertklep diggesluit. Vervolgens is die oplosmiddel, chloorbenseen ( $1 \text{ cm}^3$ ), met behulp van 'n spuit bygevoeg en die mengsel deeglik geskud. Chloorbenseen is ook as interne standaard vir die gaschromatografiese analises gebruik. Die monomeer, fenielasetileen ( $0,55 \text{ cm}^3$ ,  $5 \times 10^{-3}$  mol) is laastens met behulp van 'n spuit bygevoeg. Die reaktor is vervolgens in 'n verhitte aluminiumblok by die verlangde temperatuur

---

geplaas. Monsters vir gaschromatografiese analises is met gereelde tussenposes met behulp van 'n GC-spuit getrek. Na 10 h is die reaktor uit die verhittingsblok verwyder en die reaksiemengsel afgekoel. Die reaksiemengsel is vervolgens by 'n oormaat metanol ( $20 \text{ cm}^3$ ) gevoeg om enige polimeer te presipiteer. Die produk is met porsies metanol ( $5 \text{ cm}^3$ ) gewas totdat 'n kleurlose filtraat verkry is. Die polimeerproduk is daarna onder stikstof gedroog totdat 'n konstante massa verkry is.

### 3.3 ANALISES

#### 3.3.1 Gaschromatografie (GC)

Gaschromatografiese analises is op 'n Carlo Erba 4100 gaschromatograaf, gekoppel aan 'n Waters 745 Data-Module integreerder uitgevoer. Die volgende analisekondisies is deurgaans gebruik :

Inlaatemperatuur	: 230 °C
Detektortemperatuur	: 270 °C
Temperatuurprogram	: 70 °C vir 4 min : 70 °C na 190 °C teen $30 \text{ °C}\cdot\text{min}^{-1}$ : 190 °C vir 2 min.
N <sub>2</sub> -Draergasvloeitempo	: $1.5 \text{ cm}^3\cdot\text{min}^{-1}$ by 20 °C
H <sub>2</sub> -Brandstofgasvloeitempo	: $25 \text{ cm}^3\cdot\text{min}^{-1}$ by 20 °C
Droë-lugvloeitempo	: $350 \text{ cm}^3\cdot\text{min}^{-1}$ by 20 °C
Inspuitvolume	: 0.01 $\mu\text{l}$

Die interne standaardmetode is gebruik om die molpersentasie fenielasetileen verbruik, te bereken. Chloorbenseen is as interne standaard gebruik en sorg is gedra

dat elke reaksiemengsel 'n totale volume van 1 cm<sup>3</sup> chloorbenseen bevat. Piekidentifikasie is uitgevoer deur van outentieke monsters gebruik te maak.

Responsiefaktore, gebaseer op volumehoeveelhede, ten opsigte van die interne standaard (chloorbenseen), is verkry deur van die volgende formules gebruik te maak :<sup>1</sup>

$$\frac{V_{PA}}{V_{PhCl}} = f \frac{A_{PA}}{A_{PhCl}}$$

$$\therefore f = \frac{V_{PA} \cdot A_{PhCl}}{V_{PhCl} \cdot A_{PA}}$$

$V_{PA}$  = volume alkyn (fenielasetileen)/cm<sup>3</sup>

$V_{PhCl}$  = volume interne standaard (chloorbenseen)/cm<sup>3</sup>

$A_{PA}$  = area van alkynpiek (fenielasetileen) vanaf GC verkry

$A_{PhCl}$  = area van interne standaardpiek (chloorbenseen) vanaf GC verkry

Die persentasieopbrengs is bereken deur van die volgende formule gebruik te maak :

$$\% \text{Fenielasetileenomsetting} = \frac{n_{\text{einde}}}{n_{\text{begin}}} \times 100$$

$$\% \text{Polifenielasetileen} = 100 - \% \text{Fenielasetileenomsetting}$$

$n_{\text{einde}}$  = aantal mol fenielasetileen aan die einde van polimerisasie

$n_{\text{begin}}$  = aantal mol fenielasetileen met die aanvang polimerisasie

Hierdie waardes is gebruik om grafieke van % polifenielasetileen teenoor die reaksietyd in minute saam te stel.

### 3.3.2 *Infrarooispektroskopie (IR)*

Infrarooispektra is opgeneem deur gebruik te maak van 'n Nicolet FTIR 550 spektrofotometer. 'n KBr-pil is gemaak deur die polifenielasetileenmonster (0,005 g) en die KBr (0,280 g) deeglik te vermeng waarna dit onder hoë druk saamgepers is. Die KBr-pil is ornag by 'n temperatuur van 100 °C in 'n oond gedroog. Die spektra is by 'n resolusie van 2 en in 'n golfgebied van 400 tot 4600  $\text{cm}^{-1}$  opgeneem.

### 3.3.3 *Aftastingselektronmikroskopie (SEM)*

Mikroskoopfoto's is van die polimeer geneem deur van 'n Cambridge Stereoscan 250-apparaat gebruik te maak. Voorbereiding van die polifenielasetileenmonster het behels dat die polimeermonster (2 g) op 'n koolstofkleefband wat bo-op 'n metaalplaatjie geplak is, geplaas word. 'n Emscope TB500-opdampingsapparaat is gebruik om die monster met goud/palladium op te damp.

### 3.3.4 *Kernmagnetiese Resonansspektroskopie (KMR)*

$^1\text{H}$ - en  $^{13}\text{C}$ -KMR-spektra van die onderskeie monsters is op 'n Varian Gemini 300 spektrometer opgeneem. Die polifenielasetileenmonsters is voorberei deur die monster (100 mg) in  $\text{CDCl}_3$  op te los.

### 3.3.5 *Ultravioletspektra (UV)*

UV-spektra is met behulp van 'n Shimadzu UV240-spektrofotometer verkry. Die polimeermonster (0.0002 g) is in dichloormetaan ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ) ( $5 \text{ cm}^3$ ) opgelos en die spektra is teen  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  as verwysing opgeneem.

### 3.3.6 Gelpermeasiechromatografie (GPC)

Die  $\bar{M}_n$  en  $\bar{M}_w$ -waardes van die onderskeie polifenielasetileenmonsters is bepaal deur van 'n Hewlett Packard 1050 vloeistofchromatograaf met 'n dioderydetektor gebruik te maak. Kalibrasiekurwes is met polistireenstandaarde met molekulêre massa tussen 2 300 en 50 000 getrek. Drie 10  $\mu$  Whatman PL-gelkolomme (30 cm x 7,5 mm) met agtereenvolgende poriegroottes van  $10^5$ ,  $10^3$  en  $10^2$  Å is gebruik. Die volgende analisekondisies is deurgaans gebruik :

Elueermiddel	: Tetrahydrofuraan
Vloeitempo	: $1.5 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$
Kolomtemperatuur	: Kamertemperatuur
Detektor	: Dioderydetektor by 254 nm
Inspuitvolume	: 25 $\mu\text{l}$

Die monstervoorbereiding is uitgevoer deur van die polifenielasetileenmonster (0.005 g) in tetrahydrofuraan ( $5 \text{ cm}^3$ ) op te los.

### 3.4 BIBLIOGRAFIE

1. Grob, R.L., *Modern Practise in Gas Chromatography*, 2<sup>de</sup> Uitgawe, John Wiley & Sons (London), 1995, p 410

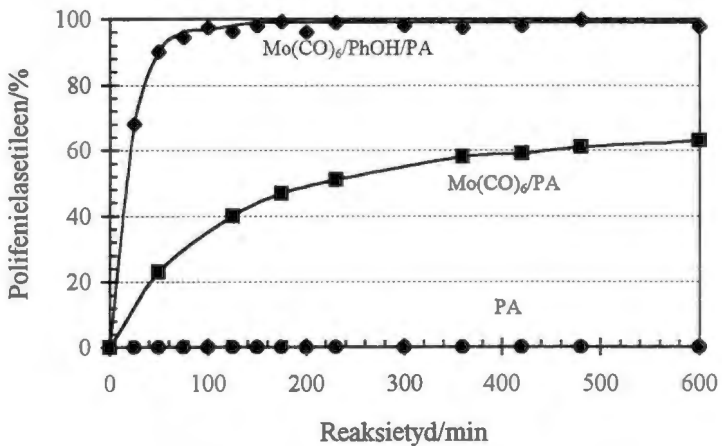


## RESULTATE

Die invloed van verskeie fenoliese kokatalisatore op die aktiwiteit van die  $\text{Mo}(\text{CO})_6$ -katalisatorsisteen vir die polimerisasie van fenielasetileen is ondersoek. Om die invloed van die onderskeie fenoliese kokatalisatore sinvol aan te bied is hulle in kategorieë volgens struktureienskappe ingedeel. Reaksies is by  $120^\circ\text{C}$  uitgevoer tensy anders vermeld.

### 4.1 POLIMERISASIE VAN FENIELASETILEEN

Die rol van fenol as kokatalisator in die  $\text{Mo}(\text{CO})_6$  gekataliseerde polimerisasie van fenielasetileen word in **Figuur 4.1** geïllustreer.



**Figuur 4.1** Die invloed van die aan- en afwesigheid van die fenolkatalisator en/of die molibdeenkatalisator asook die afwesigheid van beide die katalisator en kokatalisator. (PA = fenielasetileen,  $T = 120^\circ\text{C}$ )

Fenol ( $C_6H_5OH$ ) lei tot 'n sodanige verhoging in die aktiwiteit van die  $Mo(CO)_6$ -sisteem dat 'n 100 % polimeeropbrengs reeds na 120 min verkry word. In die afwesigheid van fenol word slegs 'n 55 % polimeeropbrengs binne 360 min verkry. Wanneer beide die katalisator en die kokatalisator weggelaat word, vind geen polimerisasie plaas nie. Die polimerisasiereaksies word telkens gekenmerk deur 'n verandering in die reaksiemengsel van 'n nie-viskeuse liggeel na 'n viskeuse donkerbruin oplossing.

## 4.2 INVLOED VAN DIE FENOLKOKATALISATOR

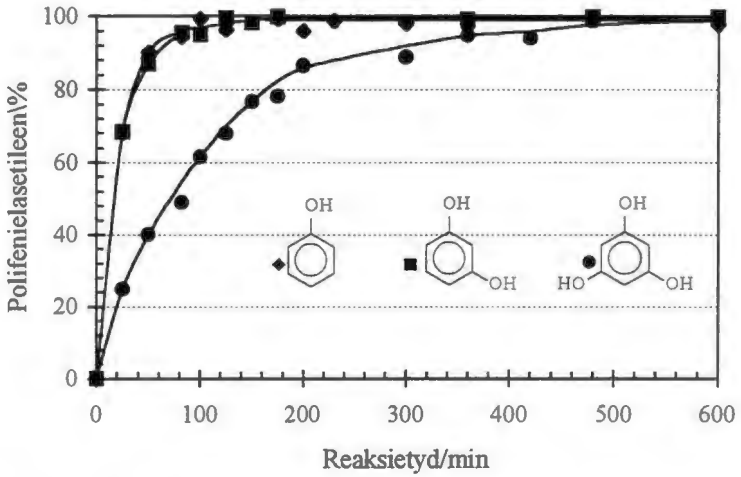
### 4.2.1 Die hidroksielgroep

#### a) Aantal hidroksielgroepe

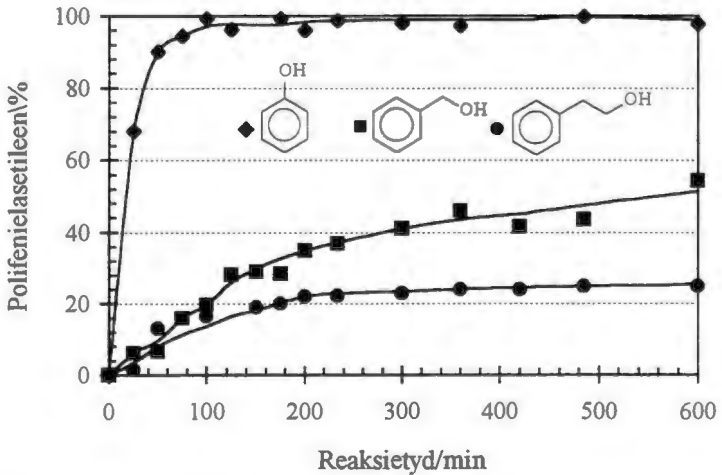
**Figuur 4.2** toon die persentasie polifenielasetileenopbrengs teenoor die reaksietyd waar fenol ( $C_6H_5OH$ ), resorsinol ( $1,3-C_6H_4(OH)_2$ ) en floroglusinol ( $1,3,5-C_6H_3(OH)_3$ ) as kokatalisatore in die  $Mo(CO)_6$ -katalisatorsisteem optree. Die invloed van die aantal hidroksielgroepe op die benseenring word hierdeur aangedui.

Hoe meer hidroksielgroepe op die benseenring voorkom hoe laer is die polimeeropbrengs en hoe laer die aktiwiteit van die katalisatorsisteem. Met fenol en resorsinol word 'n 100 % polimeeropbrengs na 120 min verkry. Floroglusinol toon eers 'n 100 % polimeeropbrengs na ongeveer 480 min.

Met pirogallol ( $1,2,3-C_6H_3(OH)_3$ ) as kokatalisator is 'n polimeeropbrengs van ongeveer 57 % na 6 h verkry.



**Figuur 4.2** Polimerisasie van fenielaasetileen in die teenwoordigheid van  $\text{Mo}(\text{CO})_6$  en dihidroksibensene by  $120\text{ }^\circ\text{C}$ .



**Figuur 4.3** Polimerisasie van fenielaasetileen in die teenwoordigheid van  $\text{Mo}(\text{CO})_6$  en fenol, bensielalkohol en fenetielaalkohol by  $120\text{ }^\circ\text{C}$ .

**b) Afstand van die kern**

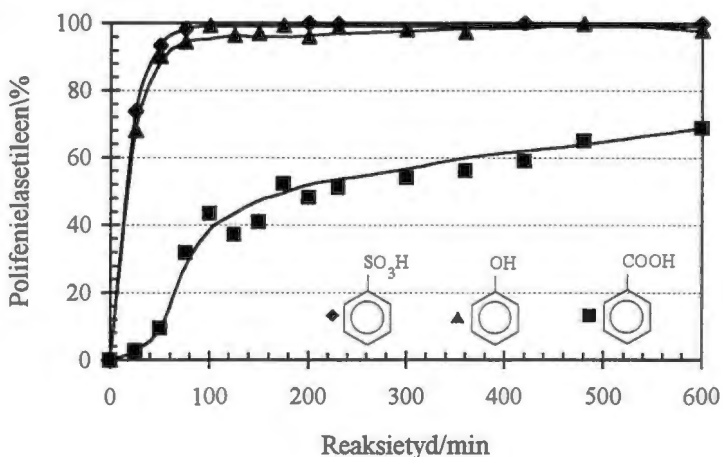
Die invloed van die hidroksielgroep op verskillende afstande vanaf die aromatiese kern op die katalitiese aktiwiteit van die  $\text{Mo}(\text{CO})_6$ -katalisatorsisteem word in **Figuur 4.3** aangedui. Met fenol as kokatalisator word 'n 100 % polimeeropbrengs binne 120 min verkry terwyl bensielalkohol ( $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{OH}$ ) en fenetielalkohol ( $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ ) 'n heelwat laer opbrengs, selfs na 600 min, toon (respektiewelik 28 en 12 % na 120 min). In die geval van beide fenetielalkohol en bensielalkohol verlaag die aktiwiteit van die  $\text{Mo}(\text{CO})_6$ -katalisatorsisteem sodanig dat die invloed van hierdie kokatalisatore met dié van alifatiese alkohole vergelyk kan word (**Figuur 4.12**). Die aktiwiteit is ook van dieselfde orde as dié van die sisteem waar geen kokatalisator gebruik is nie (**Figuur 4.1**).

Chloorbensielalkohol ( $3\text{-ClC}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{OH}$ ) is ook getoets om die invloed van die chloorgroep op die *meta*-posisie van bensielalkohol op die aktiwiteit van die  $\text{Mo}(\text{CO})_6$ -katalisatorsisteem na te gaan. 'n Laer polimeeropbrengs (35 %, 6 h) as in die geval van bensielalkohol as kokatalisator word verkry.

**c) Ander funksionele groepe**

**Figuur 4.4** illustreer die invloed benseensulfoonsuur ( $\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_3\text{H}$ ) en bensoësuur ( $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$ ) as kokatalisatore op die aktiwiteit van die  $\text{Mo}(\text{CO})_6$ -sisteem.

Die  $\text{Mo}(\text{CO})_6$ /benseensulfoonsuursisteem toon 'n soortgelyke aktiwiteit as die sisteem met fenol (**Figuur 4.1**). Met bensoësuur word 'n opbrengs van 70 % na 600 min verkry en die tempo van polimeervorming is ongeveer dieselfde as in die geval waar geen kokatalisator gebruik is nie (**Figuur 4.1**).



**Figuur 4.4** Polimerisasie van fenielasetileen in die teenwoordigheid van  $\text{Mo}(\text{CO})_6$  en verskillende H-bevattende funksionele groepe op die benseenring, anders as OH, by  $120^\circ\text{C}$ .

Indien die hidroksielgroep met 'n metoksigroep vervang word, word die aktiwiteit van die  $\text{Mo}(\text{CO})_6$ -katalisatorsisteem verlaag om 'n polimeeropbrengs van ongeveer 25 % na 360 min te lewer. Anilien as kokatalisator in die  $\text{Mo}(\text{CO})_6$ -katalisatorsisteem toon 'n polimeeropbrengs van ongeveer 40 % na 360 min.

#### 4.2.2 Die aromatiiese kern

##### a) Gekonjugeerde kerne

Met 1-hidroksinaftaleen ( $1\text{-C}_{10}\text{H}_7\text{OH}$ ) as kokatalisator word 'n 100 % polimeeropbrengs na 360 min verkry. Die gebruik van 2-hidroksinaftaleen ( $2\text{-C}_{10}\text{H}_7\text{OH}$ ) lei tot 'n verlaging in die polimeeropbrengs (80 % na 360 min) terwyl 1,3-dihidroksinaftaleen ( $1,3\text{-C}_{10}\text{H}_6(\text{OH})_2$ ) slegs 'n polimeeropbrengs van 18 % na 600 min lewer.

Die gebruik van hierdie verbindings het tot 'n drastiese toename in viskositeit, wat monsterneming beïnvloed het, aanleiding gegee. Polimerisasieprofile kon dus nie saamgestel word nie.

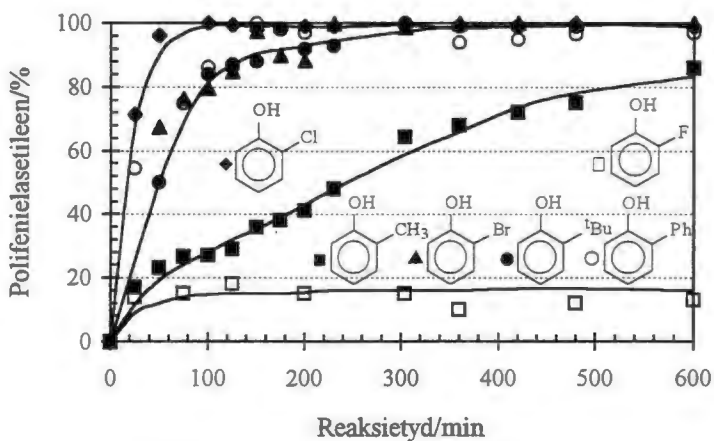
*b) Monogesubstitueerde fenole*

Die monogesubstitueerde fenole word verder onderverdeel ten opsigte van die posisie wat die verskillende substituentte inneem. Die invloed van 'n spesifieke substituentposisie sowel as die invloed van die tipe substituentte op dieselfde posisie kan vergelyk word.

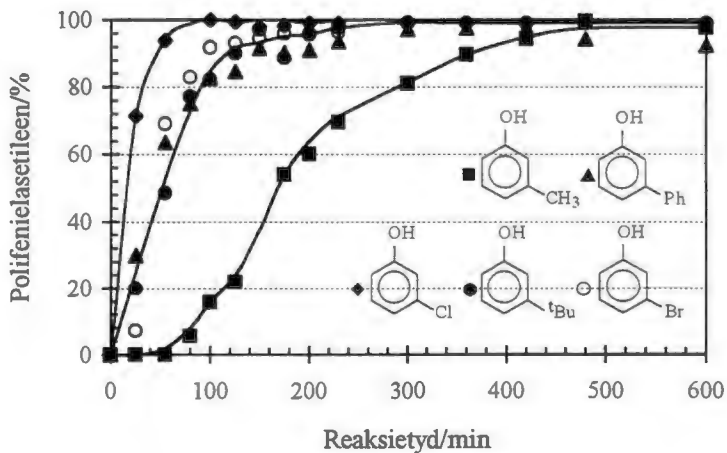
*orto-substitusie*

**Figuur 4.5** toon die invloed op die reaksietempo indien *orto*-gesubstitueerde fenole as kokatalisatore in die  $\text{Mo}(\text{CO})_6$ -gekataliseerde polimerisasie van fenielaasetileen gebruik word. Die gebruik van *o*-chlorofenol ( $2\text{-ClC}_6\text{H}_4\text{OH}$ ) toon 'n soortgelyke invloed op die  $\text{Mo}(\text{CO})_6$ -katalisatorsisteem as fenol en lewer 'n 100 % opbrengs na ongeveer 100 min.

*o*-*t*-Butielfenol ( $2\text{-C}_4\text{H}_9\text{C}_6\text{H}_3\text{OH}$ ), *o*-broomfenol ( $2\text{-BrC}_6\text{H}_3\text{OH}$ ) en *o*-fenielfenol ( $2\text{-PhC}_6\text{H}_4\text{OH}$ ) het ongeveer dieselfde invloed en lewer 'n 100 % opbrengs binne 250 min. *o*-Kresol ( $2\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{OH}$ ) lewer 'n 85 % opbrengs na 600 min terwyl *o*-fluorfenol ( $2\text{-FC}_6\text{H}_4\text{OH}$ ) feitlik geen aktiwiteit vertoon nie (10 %, 6 h). 'n Reaksie met salisielsuur ( $2\text{-COOHC}_6\text{H}_4\text{OH}$ ) het na 6 h en 'n opbrengs van ongeveer 60 % gelewer en lê dus in dieselfde orde as *o*-kresol. *o*-Nitrofenol ( $2\text{-NO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{OH}$ ) deaktiveer die katalisatorsisteem heeltemal.



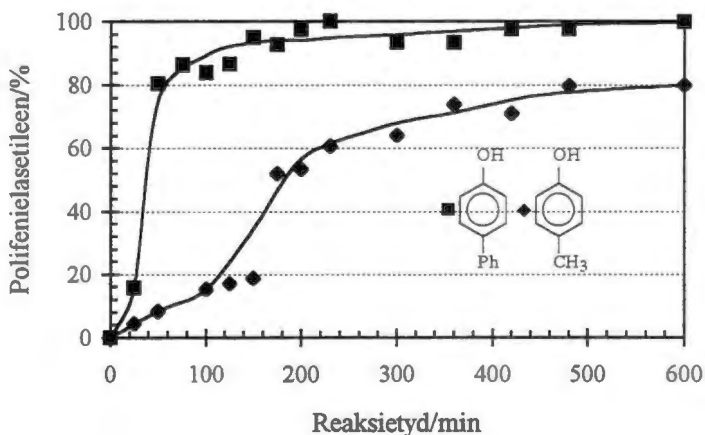
**Figuur 4.5** Polymerisasie van fenielasetileen in die teenwoordigheid van  $\text{Mo}(\text{CO})_6$  en *ortho*-gesubstitueerde fenole by 120 °C



**Figuur 4.6** Polymerisasie van fenielasetileen in die teenwoordigheid van  $\text{Mo}(\text{CO})_6$  en *meta*-gesubstitueerde fenole by 120 °C

*meta*-substitusie

**Figuur 4.6** illustreer die invloed van *meta*-gesubstitueerde fenolkokatalisatore op die reaksietempo van die  $\text{Mo}(\text{CO})_6$  gekataliseerde polimerisasie van fenielasetileen. *m*-Chloorfenol ( $3\text{-ClC}_6\text{H}_4\text{OH}$ ) en *m*-fenielfenol ( $3\text{-PhC}_6\text{H}_4\text{OH}$ ) lewer respektiewelik na ongeveer 90 en 110 min 'n 100 % polimeeropbrengs. *m*-Broomfenol ( $3\text{-BrC}_6\text{H}_4\text{OH}$ ) en *m*-*t*-butielfenol ( $3\text{-C}_4\text{H}_9\text{C}_6\text{H}_4\text{OH}$ ) lewer 'n opbrengs van 100 % na 200 min terwyl *m*-kresol ( $3\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{OH}$ ) 'n 100 % opbrengs na 500 min lewer. Die reaksietempo van *m*-kresol is egter baie stadiger as dié van die ander sisteme in **Figuur 4.6**. 'n Reaksie met 3-hidroksibensoësuur ( $3\text{-COOHC}_6\text{H}_4\text{OH}$ ) het 'n opbrengs van slegs 50 % na 6 h gelewer. *m*-Nitrofenol ( $3\text{-NO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{OH}$ ) deaktiveer die katalisatorsisteam.

**Figuur 4.7**

Polimerisasie van fenielasetileen in die teenwoordigheid van  $\text{Mo}(\text{CO})_6$  en *para*-gesubstitueerde fenole by 120 °C

*para-substitusie*

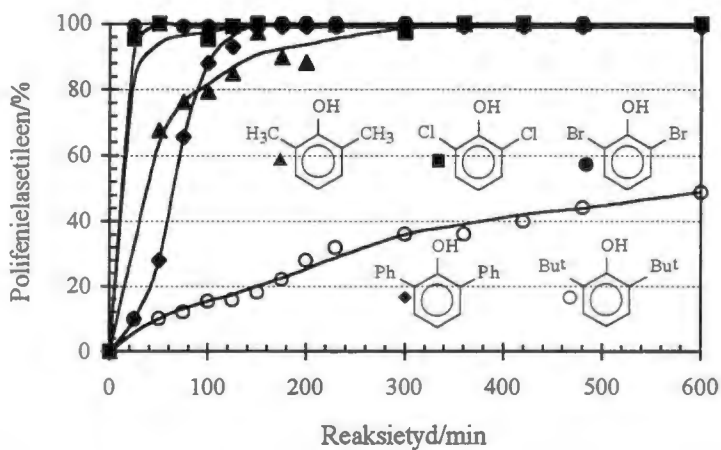
**Figuur 4.7** toon die invloed van die *para*-gesubstitueerde fenolkokatalisatore op die reaksietempo van die  $\text{Mo}(\text{CO})_6$  gekataliseerde polimerisasie van feniel-asetileen. *p*-Fenielfenol ( $4\text{-PhC}_6\text{H}_4\text{OH}$ ) lewer 'n 100 % opbrengs na 230 min terwyl *p*-kresol ( $4\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{OH}$ ) 'n 80 % opbrengs na 600 min lewer. *p*-Nitrofenol ( $4\text{-NO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{OH}$ ) deaktiveer die katalisatorsisteem.

*c) Digesubstitueerde fenole*

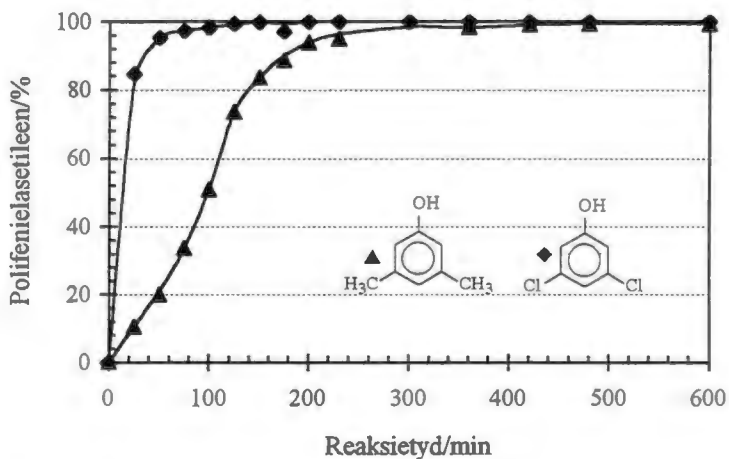
Die invloed van beide die 2,6- en 3,5-digesubstitueerde fenole op die reaksietempo van die  $\text{Mo}(\text{CO})_6$  gekataliseerde polimerisasie van fenielasetileen is nagegaan.

In **Figuur 4.8** word die invloed van die 2,6-digesubstitueerde fenolkokatalisatore op die reaksietempo van die polimerisasie van fenielasetileen in die teenwoordigheid van  $\text{Mo}(\text{CO})_6$  geïllustreer. Met 2,6-dichlorofenol ( $2,6\text{-Cl}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{OH}$ ) en 2,6-dibromofenol ( $2,6\text{-Br}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{OH}$ ) is die vinnigste reaksietipe, 100 % polimerisasie na ongeveer 20 min, tot dusver verkry. 2,6-Difenielfenol ( $2,6\text{-Ph}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{OH}$ ) en 2,6-dimetielfenol ( $2,6\text{-(CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_3\text{OH}$ ) toon ook soortgelyke effekte op die polimerisasieaktiwiteit van  $\text{Mo}(\text{CO})_6$  en gee respektiewelik 100 % polimere na ongeveer 190 en 220 min. 2,6-*t*-Butielfenol ( $2,6\text{-(C}_4\text{H}_9)_2\text{C}_6\text{H}_3\text{OH}$ ) toon die laagste aktiwiteit in die  $\text{Mo}(\text{CO})_6$ -katalisatorsisteem en lewer 'n 45 % polimeeropbrengs na 600 min.

**Figuur 4.9** toon die invloed van 3,5-digesubstitueerde fenole op die polimerisasie-aktiwiteit van die  $\text{Mo}(\text{CO})_6$ -katalisatorsisteem. 3,5-Dichlorofenol ( $3,5\text{-Cl}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{OH}$ ) lewer 'n optimum polimeeropbrengs van 100 % binne 100 min en 3,5-dimetielfenol ( $3,5\text{-(CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_3\text{OH}$ ) 'n 100 % opbrengs binne 360 min.



**Figuur 4.8** Polymerisasie van fenilasetileen in die teenwoordigheid van  $\text{Mo}(\text{CO})_6$  en 2,6-digesubstitueerde fenole by 120 °C



**Figuur 4.9** Polymerisasie van fenilasetileen in die teenwoordigheid van  $\text{Mo}(\text{CO})_6$  en 3,5-digesubstitueerde fenole by 120 °C

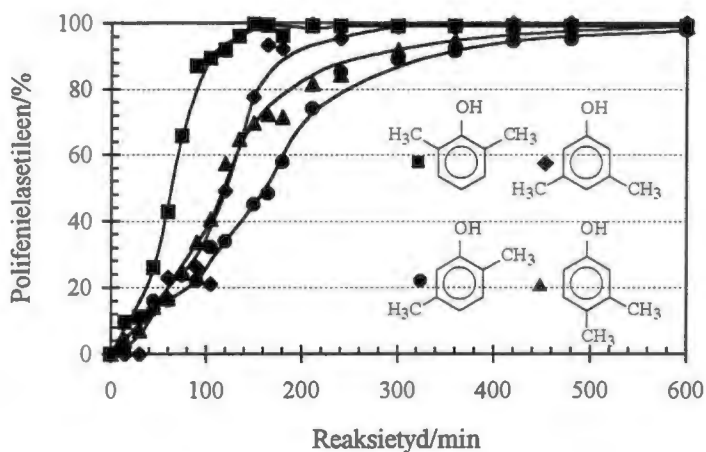
Uit **Figuur 4.9** is dit duidelik dat 3,5-dichlorofenol ( $3,5\text{-Cl}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{OH}$ ) die beste resultate van die 3,5-digesubstitueerde verbindings (floroglusinol ingesluit - kyk **Figuur 4.2**) gee. Die 3,5-dimetielfenol het aanvanklik 'n stadiger reaksietempo as floroglusinol, maar bereik gouer 'n hoër maksimum opbrengs.

Metielgesubstitueerde fenole kan in simmetriese en nie-simmetriese verbindings onderverdeel word en die resultate van hierdie verbindings as kokatalisatore word in **Figuur 4.10** geïllustreer. Die neiging is dat die tempo van die reaksie sowel as die polimeeropbrengs toeneem met 'n toename in die simmetrie van die kokatalisator. So lewer 2,6-dimetielfenol 'n 100 % opbrengs na 120 min teenoor die 100 % na 220 min van 3,5-dimetielfenol, en die 100 % van 3,4-dimetielfenol en 2,5-dimetielfenol eers na 600 min. Die reaksietempo van laasgenoemde twee fenole ten opsigte van die  $\text{Mo}(\text{CO})_6$ -katalisatorsisteem is van so 'n aard dat slegs 85 % polifenielasetileen na 220 min verkry word.

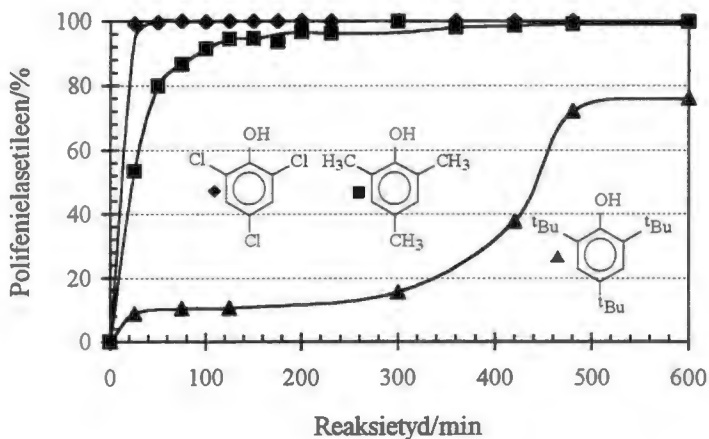
#### d) *Trigesubstitueerde fenole*

Die invloed van die trigesubstitueerde fenole is sodanig dat 2,4,6-trichlorofenol ( $2,4,6\text{-Cl}_3\text{C}_6\text{H}_2\text{OH}$ ) sowel as 2,4,6-trimetielfenol ( $2,4,6\text{-(CH}_3\text{)}_3\text{C}_6\text{H}_2\text{OH}$ ) hoë reaksietempo's tot gevolg het. Die invloed van die 2,4,6-tri-*t*-butielfenol ( $2,4,6\text{-(C}_4\text{H}_9\text{)}_3\text{C}_6\text{H}_2\text{OH}$ ) is sodanig dat die reaksietempo sowel as die polimeeropbrengs drasties afneem.

**Figuur 4.11** toon hierdie vergelykende eienskappe aan. 2,4,6-Trichlorofenol lewer 'n 100 % polimeeropbrengs binne 20 min terwyl 2,4,6-trimetielfenol 'n 100 % opbrengs na 250 min lewer. Met 2,4,6-tri-*t*-butielfenol as kokatalisator word 'n 75 % opbrengs na 600 min verkry. Laasgenoemde kokatalisator verlaag die aktiwiteit van die  $\text{Mo}(\text{CO})_6$ -katalisatorsisteem ten opsigte van die polimerisasie van fenielasetileen.



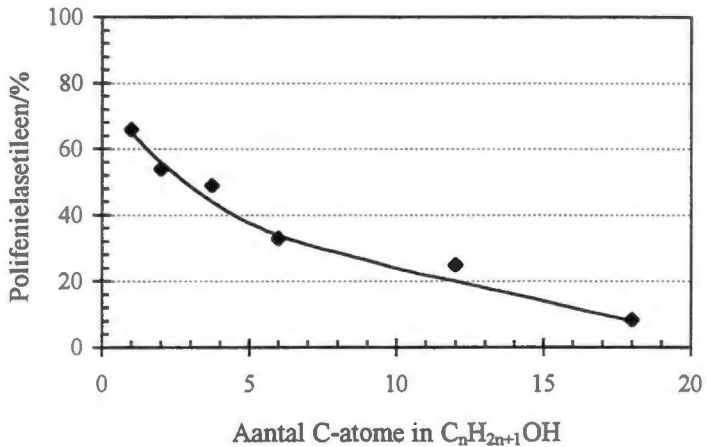
**Figuur 4.10** Polymerisasie van fenielaetileen in die teenwoordigheid van  $\text{Mo}(\text{CO})_6$  en metielgesubstitueerde fenole by  $120^\circ\text{C}$



**Figuur 4.11** Polymerisasie van fenielaetileen in die teenwoordigheid van  $\text{Mo}(\text{CO})_6$  en trigesubstitueerde fenole by  $120^\circ\text{C}$

### 4.2.3 Alifatiese alkohole en verbindings

**Figuur 4.12** toon die invloed van alifatiese alkohole, met verskillende kettinglengtes en strukture, as kokatalisatore in die  $\text{Mo}(\text{CO})_6$  gekataliseerde polimerisasie van fenielasetileen.



**Figuur 4.12** Polimerisasie van fenielasetileen in die teenwoordigheid van  $\text{Mo}(\text{CO})_6$  en alifatiese alkohole by  $120^\circ\text{C}$

'n Opbrengs van 65 % polifenielasetileen is met etanol ( $\text{CH}_3\text{OH}$ ) na 6 h verkry, 54 % met metanol ( $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ ), 49 % met butanol ( $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{OH}$ ), 33 % met heksanol ( $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_5\text{OH}$ ), 26 % met dodekanol ( $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}\text{OH}$ ) en 8 % met oktadekanol ( $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{17}\text{OH}$ ). Dit is duidelik dat hoe langer die koolstofketting word, hoe laer is die aktiwiteit van die katalisatorsisteem. Reaksies is ook met 1,1,1-trichloor-2-metiel-2-propanol ( $\text{CCl}_3\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{OH}$ ) (40 %, 6 h). 2-propanol ( $(\text{CH}_3)_2\text{CHOH}$ ) (50 %, 6 h) en pentaëritritol  $\text{C}(\text{CH}_2.\text{OH})_4$  (30 %, 6 h) uitgevoer. Die teenwoordigheid van

chloorsubstituentte of addisionele hidroksielgroepe het geen verhoging in die polimerisasieaktiwiteit van die  $\text{Mo}(\text{CO})_6$ -katalisatorsisteem tot gevolg nie.

Met sikliese alifatiese alkohole is die volgende resultate verkry: sikloheksanol ( $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{OH}$ ) (60 %, 6 h), 1,4-sikloheksaandiol (1,4- $\text{C}_6\text{H}_8(\text{OH})_2$ ) (50 %, 6h) en 1,3,5-trisikloheksaandiol (1,3,5- $\text{C}_6\text{H}_6(\text{OH})_3$ ) (10 %, 6 h).

Met sikloheksanoon ( $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}$ ) as kokatalisator is 40 % polimeer na 6 h verkry.

#### 4.3 INVLOED VAN REAKSIETEMPERATUUR

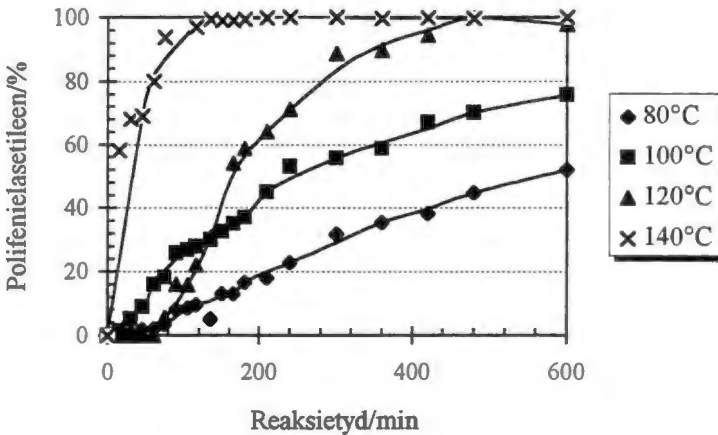
Die invloed van die reaksietemperatuur op die  $\text{Mo}(\text{CO})_6/\text{PhOH}$  gekataliseerde polimerisasie van fenielasetileen is reeds bekend.<sup>1,4</sup> Aangesien 'n groot aantal fenole in hierdie studie ondersoek is, is dit onprakties, weens die omvang daarvan, om die invloed van die reaksietemperatuur op elke sisteem te ondersoek. Dus is besluit om slegs die temperatuurafhanklikheid van enkele van die metielgesubstitueerde fenole na te gaan. Dit is gedoen omdat die  $\text{Mo}(\text{CO})_6/\text{Me}_n\text{C}_6\text{H}_{4-n}\text{OH}$ -katalisatorsisteme redelik aktief en die metielgesubstitueerde fenole redelik beskikbaar is.

Die reaksietemperatuur het 'n drastiese invloed op hierdie sisteme. 'n Verhoging in reaksietemperatuur lei tot die verhoging in beide die reaksietempo en die persentasie polimeeropbrengs. Hierdie resultate word in **Figuur 4.13** tot **4.17** vir mono- en dimetielgesubstitueerde fenolkokatalisatore geïllustreer.

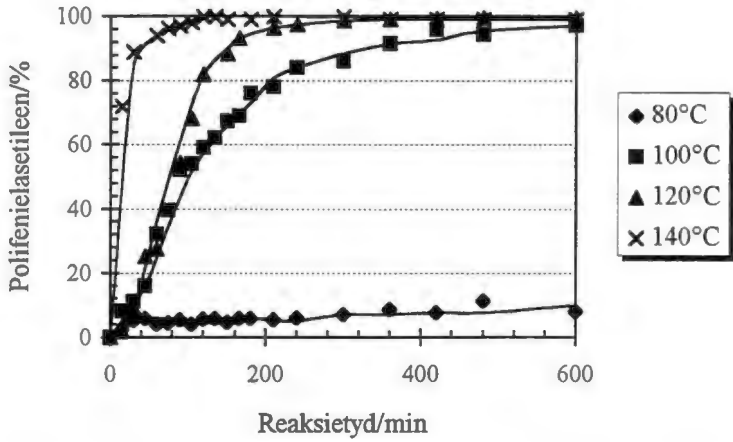
**Figuur 4.13**, **4.14** en **4.15** toon die invloed van die reaksietemperatuur op monometielgesubstitueerde fenole. Vir *o*-, *m*- en *p*-kresol vind 'n toename in die katalisatoraktiwiteit saam met 'n toename in reaksietemperatuur plaas. 80 °C lei tot 'n

baie lae katalisatoraktiwiteit terwyl 140 °C lei tot 'n opmerklike toename in die katalisatoraktiwiteit as 80 °C.

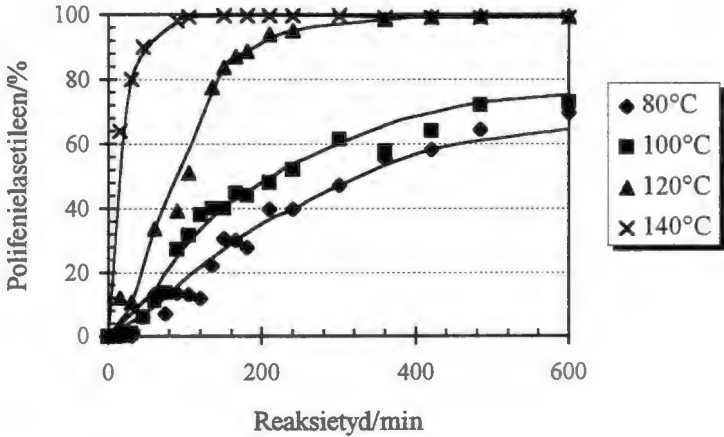
**Figuur 4.16 en 4.17** dui die invloed van 'n toename in die reaksietemperatuur op 2,6- en 3,5-dimetielfenol. By 'n temperatuur van 80 °C word die laagste katalisatoraktiwiteit waargeneem. Indien die reaksie by 140 °C uitgevoer is word soos in die geval van o-, m- en p-kresol 'n verhoging in die katalisatoraktiwiteit waargeneem. 3,5-Dimetielfenol toon 'n uitsonderlike hoë aktiwiteit by 80 °C in vergelyking met die ander sisteme wat getoets is.



**Figuur 4.13** Die invloed van die reaksietemperatuur op die polimerisasie van fenielasietileen in die teenwoordigheid van die  $\text{Mo}(\text{CO})_6/m$ -kresol-katalisatorsisteem.



**Figuur 4.16** Die invloed van die reaksietemperatuur op die polimerisasie van fenilasetileen in die teenwoordigheid van die  $\text{Mo}(\text{CO})_6$ /2,6-dimetiefenol-katalisatorsisteem.



**Figuur 4.17** Die invloed van die reaksietemperatuur op die polimerisasie van fenilasetileen in die teenwoordigheid van die  $\text{Mo}(\text{CO})_6$ /3,5-dimetiefenol-katalisatorsisteem.

## 4.4 POLIMEERKARAKTERISERING

### 4.4.1 IR-analises

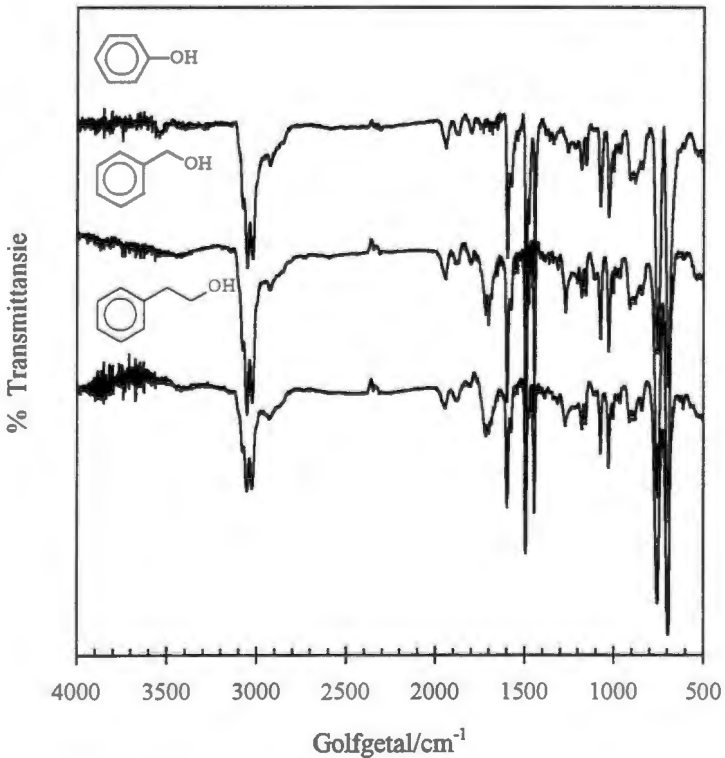
Die polimere is met behulp van IR-analises as polifenielasetileen geïdentifiseer. Slegs sommige van die spektra word in detail bespreek omdat die mate waarin die spektra van mekaar verskil baie gering is.

Die IR-spektra wat in **Spektrum 4.1** en **4.2** geïllustreer word, toon die kenmerkende vibrasiebande van polifenielasetileen. Die vibrasiebande wat in die omgewing van  $3000\text{ cm}^{-1}$  voorkom is die tipiese C-H-strekvibrasies van olefiene en aromate. Die poligeconjugeerde aard van die polimeerketting word aangedui deur die C=C-strekvibrasie by  $1500\text{ cm}^{-1}$ , terwyl die trigesubstitueerde aard van die dubbelbindings vir die C=C-strekvibrasie by  $1600\text{ cm}^{-1}$  verantwoordelik is. Die twee bande wat by  $690$  en  $760\text{ cm}^{-1}$  voorkom, is die in-die-vlak-C-H-buigvibrasies wat deur kenmerkende oortoonbande in die omgewing van  $1800 - 2000\text{ cm}^{-1}$  bevestig word.<sup>1</sup>

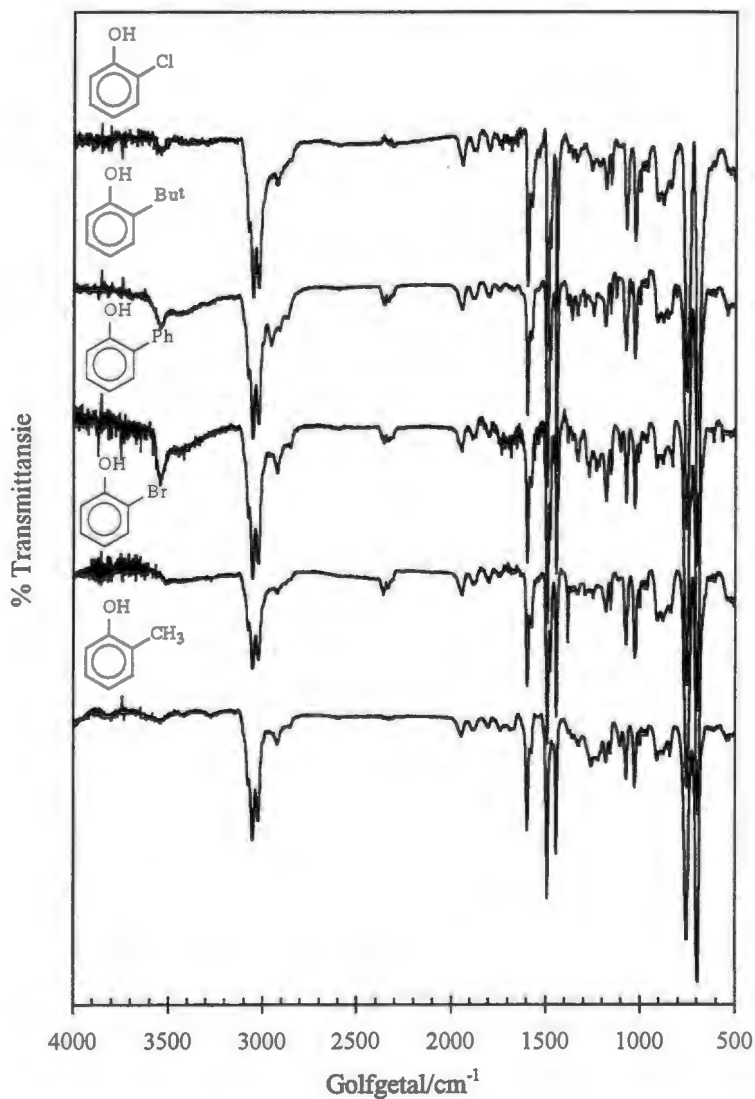
Die verandering van die kokatalisator in die reaksiemengsel toon geen dramatiese verandering in die struktuur van die polimeerketting nie. 'n Band by  $740\text{ cm}^{-1}$  kom algemeen by polimere met 'n hoë *cis*-inhoud voor.<sup>2</sup> Vosloo<sup>1</sup> rapporteer 'n band by  $820\text{ cm}^{-1}$ , Cianciusi *et al.*<sup>3</sup> by  $1265\text{ cm}^{-1}$  en Brand<sup>4</sup> bande by  $2250$ ,  $1490$ ,  $1265$ ,  $820$ ,  $740$ , en  $670\text{ cm}^{-1}$ . 'n Volledige verklaring vir elk van hierdie bande is nog nie gegee nie.

**Spektrum 4.1** toon die invloed van die afstand van die hidroksielgroep vanaf die aromatische kern en hierdie spesifieke vergelyking word gebruik weens die vorming van 'n baie sterk vibrasiepiek by  $1700\text{ cm}^{-1}$  wat nie by die ander IR-spektra voorkom nie. Polifenielasetileen wat met behulp van die  $\text{Mo}(\text{CO})_6/\text{PhOH}$ -katalisatorsisteem

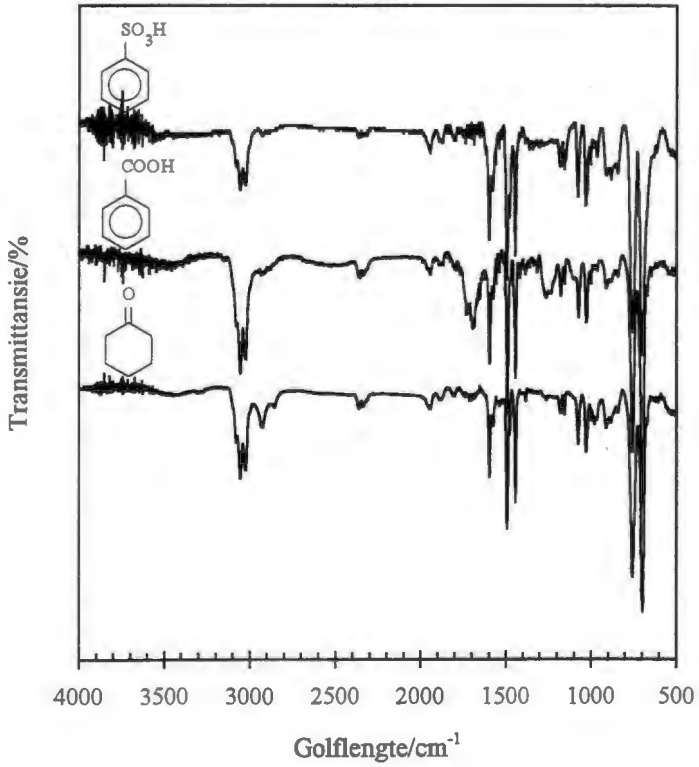
gesintetiseer is (Spektrum 4.1) dien as 'n tipiese voorbeeld van 'n IR-spektra van hierdie polimeer. Spektrum 4.2 toon dat die *orto*-gesubstitueerde fenole geen veranderinge op die IR-spektra meebring nie. Spektrum 4.3 toon die van invloed van verskillende H-bevattende funksionele groepe anders as OH, asook die invloed van sikloheksanoon op die polimerisasieaktiwiteit van die  $\text{Mo}(\text{CO})_6$ -katalisatorsisteem. Slegs 'n geringe variasie in die intensiteit van die vibrasiepiek by  $1550\text{ cm}^{-1}$  is waargeneem.



**Spektrum 4.1** IR-spektra van polifenielasetileen wat in die teenwoordigheid van  $\text{Mo}(\text{CO})_6$  en fenol, bensielalkohol en fenietielalkohol by  $120\text{ }^\circ\text{C}$  berei is.



**Spektrum 4.2** IR-spektra van polifenielasetileen wat in die teenwoordigheid van Mo(CO)<sub>6</sub> en *ortho*-gesubstitueerde fenole by 120°C berei is.



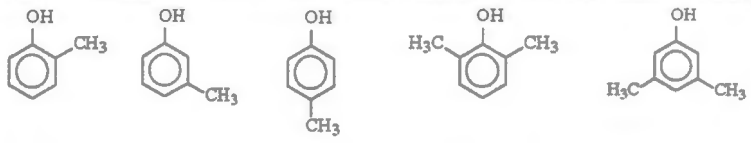
**Spektrum 4.3** IR-spektra van polifenielasetileen wat in die teenwoordigheid Mo(CO)6 en verskillende H-bevattende funksionele groepe op die benseenring, anders as OH, by 120°C berei is.

Die IR-spektra van polifenielasetileen wat in die teenwoordigheid van kokatalisatore met verskeie aantal gekonjugeerde kerne berei is, toon ook 'n geringe verandering in die intensiteite van die oortoonvibrasies in die omgewing van  $1550\text{ cm}^{-1}$ . Die aantal hidroksielgroepe asook die verskillende alifatiese alkohole se infrarooispektra van die polifenielasetileen wat met die onderskeie kokatalisatorsisteme berei is, toon geen vorming van nuwe pieke of verandering in die bekende polifenielasetileenpieke nie.

Die *cis*- en *trans*-verhoudings van polifenielasetileen is op verskeie maniere in die literatuur bepaal. Die vibrasiebande wat vir hierdie bepaling gebruik is, kom by golfgetalle 910, 870 en  $850\text{ cm}^{-1}$  voor. Hierdie bande is swak maar Masuda *et al.*,<sup>5</sup> Simionescu *et al.*<sup>2</sup> sowel as Kern<sup>6</sup> meld dat vibrasiebande by 1380, 870 en  $740\text{ cm}^{-1}$  kenmerkend van polimere met 'n hoë *cis*-inhoud is terwyl vibrasiebande by 1265, 910 en  $760\text{ cm}^{-1}$  kenmerkend van polimere met 'n hoë *trans*-inhoud. Kern<sup>6</sup> maak van die  $A_{870}/A_{910}$ -absorbansieverhouding gebruik en Simionescu<sup>2</sup> van die  $A_{740}/A_{760}$ -absorbansieverhouding om die *cis*-inhoud van die polimeer aan te dui. In hierdie studie word van die metode van Kern<sup>6</sup> gebruik gemaak as gevolg van die afwesigheid van die absorpsiepiek by  $740\text{ cm}^{-1}$ . Waardes groter as een verteenwoordig 'n groter *cis*-inhoud en die kleiner as een 'n kleiner *cis*-inhoud (dit wil sê 'n groter *trans*-inhoud). Die *cis*-inhoud van enkele van die polimere wat in die teenwoordigheid van verskillende fenole berei is, word in Tabel 4.1 tot 4.3 gegee.

Tabel 4.1 toon dat daar saam met 'n toename in temperatuur 'n afname in die *cis*-inhoud van die polimeer voorkom. 'n Verdere variasie in *cis/trans*-verhouding kom wel vir die polimere wat met ander sisteme in hierdie studie gesintetiseer is, voor (Tabel 4.2). Die *cis/trans*-verhouding toon geen definitiewe tendens nie alhoewel die waarde heelwat hoër vir die polimere vanaf die trigesubstitueerde fenole as vir die van die digesubstitueerde fenole is (Tabel 4.2).

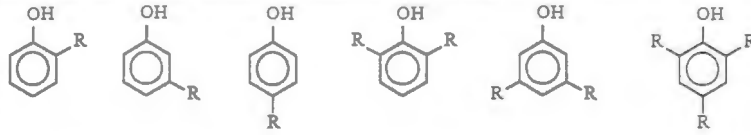
**Tabel 4.1** Die *cis*-inhoud\* van polifenielasetileen wat in die teenwoordigheid van  $\text{Mo}(\text{CO})_6$ -katalisatorsisteem en onderskeidelik mono- en dimetiel-gesubstitueerde fenole by verskillende reaksietemperature berei is.

Kokat					
	T/°C				
80	1.037	0.985	0.981	0.885	1.097
100	0.933	1.017	0.927	0.924	1.033
120	0.853	0.954	0.778	0.832	0.980
140	0.852	0.924	0.771	0.890	0.868

\* *cis*-inhoud :  $A_{870}/A_{910}$  - absorpsieverhouding vanaf IR-spektra.

T = temperatuur, Kokat = kokatalisator


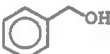
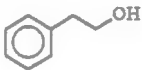
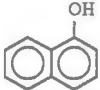

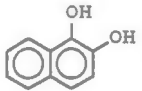





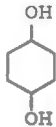
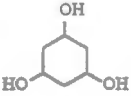

**Tabel 4.2** Die *cis*-inhoud\* van polifenielasetileen wat in die teenwoordigheid van  $\text{Mo}(\text{CO})_6$ -katalisatorsisteem en verskeie monogesubstitueerde en poligesubstitueerde fenoliese kokatalisatore uitgevoer is by 120 °C

Kokat						
	R					
COOH	X	X				
F	0.914					
Cl	0.728	0.826		0.775	0.469	0.807
Br	1.007	1.028		0.985		
OH		0.769		X	0.603	
Ph	0.621	1.020	0.604	0.814		
CH <sub>3</sub>	0.993	1.041	0.917	0.835	1.000	1.001
'Bu	0.013	X		0.708		X

X Polifenielasetileenopbrengs te min vir analyse of geen produk is gevorm nie

\* *cis*-inhoud :  $A_{870}/A_{910}$  - absorpsieverhouding vanaf IR-spektra, Kokat = kokatalisator

**Tabel 4.3** Die *cis*-inhoud\* van polifenielasetileen in die teenwoordigheid van  $\text{Mo}(\text{CO})_6$ -katalisatorsisteem en verskeie fenoliese kokatalisatore uitgevoer is by 120 °C.

<b>Kokat</b>				
<i>cis</i> -inhoud	0.815	0.773	0.630	
<b>Kokat</b>				
<i>cis</i> -inhoud	0.883	0.665	X	
<b>Kokat</b>				
<i>cis</i> -inhoud	3.796	0.581	0.802	X
<b>Kokat</b>				
<i>cis</i> -inhoud	1.069	X	X	X
<b>Kokat</b>	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_6\text{OH}$	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{10}\text{CH}_2\text{OH}$	
<i>cis</i> -inhoud	1.017	X	X	

X Polifenielasetileenopbrengs te min vir analise of geen produk is gevorm nie

\* *cis*-inhoud :  $A_{870}/A_{910}$  - absorpsieverhouding vanaf IR-spektra, Kokat = kokatalisator

#### 4.4.2 KMR-analises

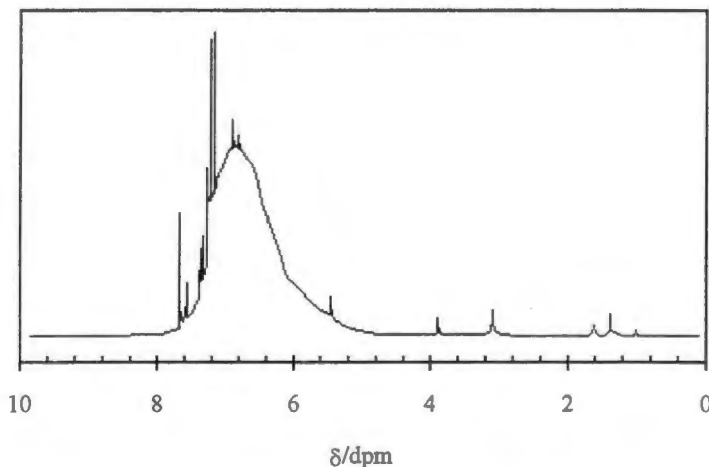
Die  $^1\text{H}$ - en  $^{13}\text{C}$ -KMR-spektra van polifenielasetileen wat in die teenwoordigheid van die  $\text{Mo}(\text{CO})_6/\text{PhOH}$ -katalisatorsisteem berei is word respektiewelik in **Spektrum 4.4** en **4.5** geïllustreer. Weens die besondere lang opneemtye van die spektra is steekproewe van die onderskeie polimeermonsters in die verskillende kokatalisator-kategorieë uitgevoer. Dit is gedoen om 'n geheelbeeld van die ondersoek te kry en om vas te stel of die gebruik van verskillende kokatalisatore met enige seinverskuiwings in die polimeerspektrum gepaard gaan. Sommige polimere se spektra is glad nie opgeneem nie weens 'n te lae opbrengs. Die spektra wat hier geïllustreer en bespreek gaan word is, dus verteenwoordigend van die spektra wat vir al die polimere verkry is.

Die  $^1\text{H}$ -spektra van al die polimere het almal 'n kenmerkende breë piek in die frekwensiegebied tussen  $\delta$  5.50 en 8.00 dpm. Op die kruin van hierdie breë sein kom dan weer 'n aantal kleiner, skerper seine voor. 'n Breë sein van wisselende intensiteit wat as 'n skouer van die vorige breë sein voorkom, word ook tussen  $\delta$  4.80 en 5.60 dpm waargeneem. Hierdie seine stem met dié in 'n vorige studie ooreen.<sup>4</sup> Die breë seine dui op die herhalende eenhede in die polimeerketting.. Die skerp seine kan op eindgroepe dui, maar is moontlik te sterk vir eindgroepe as die molekulêre massas van die polimere in ag geneem word.<sup>1,4</sup>

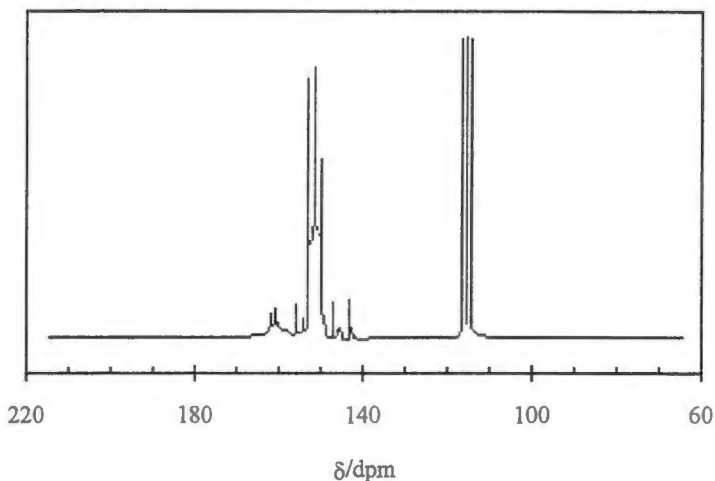
Sommige variasies word in die  $^1\text{H}$ -KMR-spektra waargeneem sodanig dat die sein tussen  $\delta$  4.80 en 5.60 dpm afwesig is wanneer alifatiese alkohole en benseen-sulfoonsuur gebruik word. Ontskerming van die sein na 'n laer veld word waargeneem indien anisool as kokatalisator gebruik word.<sup>7</sup> Die intensiteit van die breë sein tussen  $\delta$  5.50 en 8.00 dpm varieer ook in sommige gevalle. Wanneer

fenetielalkohol as kokatalisator gebruik word, word 'n verhoging in die intensiteit waargeneem.

In die  $^{13}\text{C}$ -spektra word 'n breë sein tussen  $\delta$  124 - 132 dpm en  $\delta$  134 - 146 dpm in al die gevalle waargeneem. Hierdie gebiede is respektiewelik kenmerkend van aromatiese en olefiniese koolstowwe. 'n Triplet word telkens in die omgewing van  $\delta$  77.0 dpm waargeneem en seine kom ook in die omgewing van  $\delta$  115, 120, 137 en 152 dpm voor. As 'n uitsondering kom 'n sein by  $\delta$  30 dpm voor indien 2,6-di-*t*-butielfenol as kokatalisator gebruik word. In die geval van fenetielalkohol as kokatalisator is daar ook seine teenwoordig by  $\delta$  39 en 64 dpm.



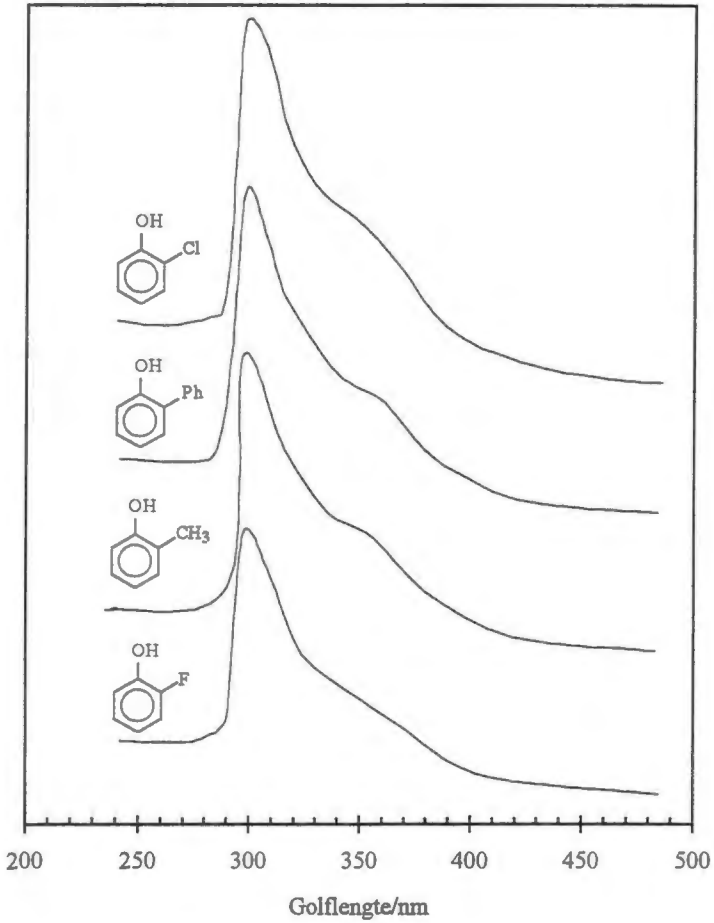
**Spektrum 4.4** Tipiese  $^1\text{H}$ -KMR-spektrum van polifenielasetileen wat in die teenwoordigheid van die  $\text{Mo}(\text{CO})_6/\text{PhOH}$ -katalisatorsisteem by  $120^\circ\text{C}$  berei is.



**Spektrum 4.5** Tipiese  $^{13}\text{C}$ -KMR-spektrum van polifenielasetileen wat in die teenwoordigheid van die  $\text{Mo}(\text{CO})_6/\text{PhOH}$ -katalisatorsistiem by  $120\text{ }^\circ\text{C}$  berei is.

#### 4.4.3 UV-analises

Tipiese UV-spektra van polifenielasetilene wat in die teenwoordigheid van verskillende  $\text{Mo}(\text{CO})_6$ /fenolverbinding-katalisatorsisteme berei is, word in **Spektrum 4.6** geïllustreer. Al die polimere toon deurgaans 'n maksimum absorpsie by 280 nm en 'n skouer by 340 nm. Die sterk piek kan aan konjugasie (K-band) en die skouerpiek aan die  $\pi \rightarrow \pi^*$ -oorgang in bensoïede (B-band) toegeskryf word.<sup>4</sup> Die skouerpieke kom in sommige gevalle in 'n hoër golflengtegebied voor. Geen verskuiwing van die maksimumpiek kom vir die onderskeie polimere voor nie.



**Spektrum 4.6** UV-spektra van polifenielasetileen wat in die teenwoordigheid van verskeie *ortho*-gesubstitueerde fenole en  $\text{Mo}(\text{CO})_6$  by  $120^\circ\text{C}$  berei is.

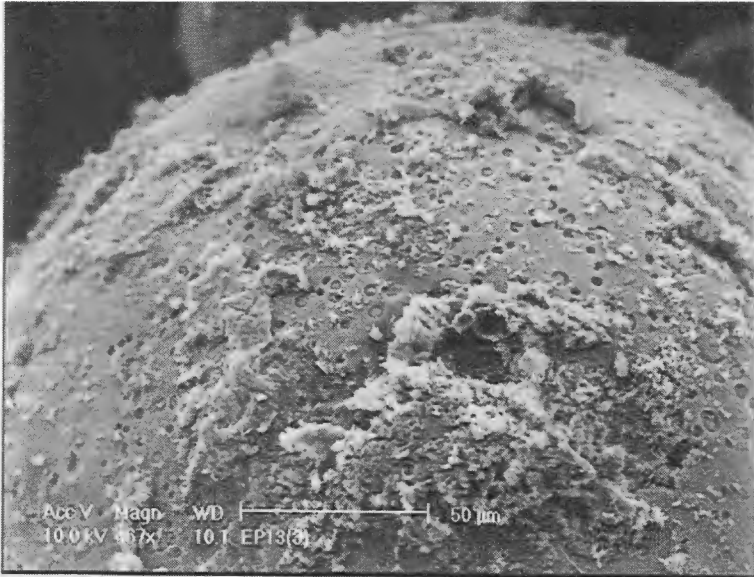
## 4.5 *FISIESE EIENSKAPPE*

### 4.5.1 *Morfologie*

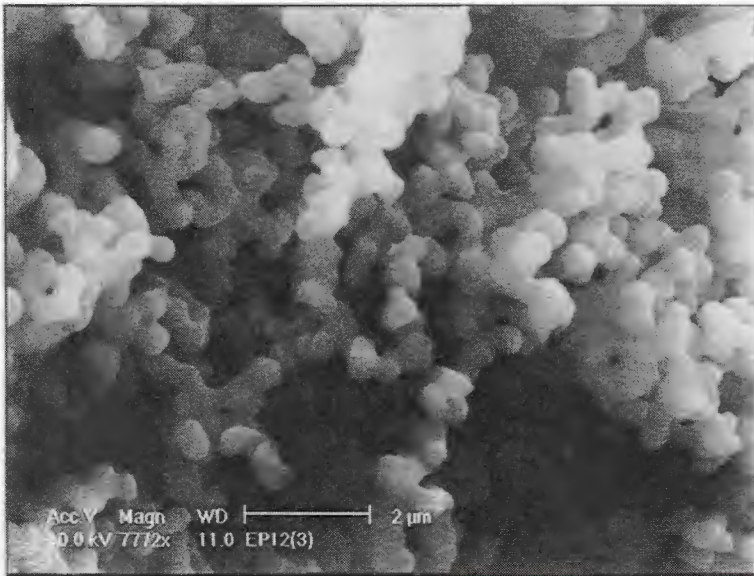
Om die oppervlak van die polimere te ondersoek is foto's van die produk met behulp van 'n aftaselektronmikroskoop (SEM) geneem. Die polimere wat in die teenwoordigheid van  $\text{Mo}(\text{CO})_6$  en die verskillende fenolkokatalisatore berei is, toon 'n verskeidenheid van morfologieë. Die polimeer het meestal 'n poreuse morfologiese voorkoms en bestaan of uit balletjies van verskillende groottes of uit 'n byekorragtige oppervlakstruktuur waar balletjies in parallele "gange" voorkom. In sommige gevalle kom slegs 'n emaljeagtige morfologie voor en soms word 'n morfologiese voorkoms waargeneem wat poreus en emaljeagtig is.

**Mikrofoto's 4.1 tot 4.15** toon die invloed van die gebruik van verskillende kokatalisatore op die morfologie van die polimeer. 'n Kokatalisator soos benseen-sulfoonsuur (**Mikrofoto 4.1**) wat aanleiding gee tot 'n baie aktiewe katalisatorsisteem lewer 'n baie poreuse morfologie. Sikloheksanoon as kokatalisator (**Mikrofoto 4.7**) gee 'n struktuur wat verskriklik fyn maar tog poreus is. Indien anisool (**Mikrofoto 4.3**) as kokatalisator gebruik word, is die morfologie emaljeagtig.

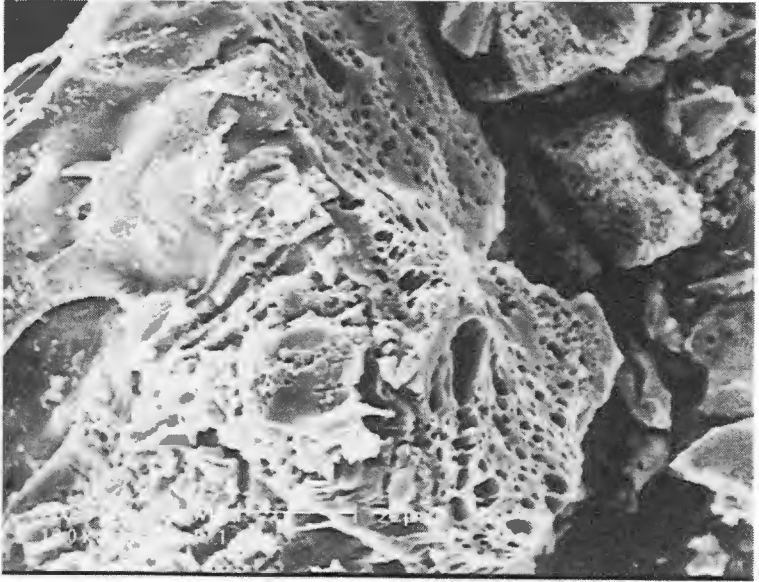
Met 'n toename in temperatuur vanaf 80 na 140 °C (**Mikrofotos 4.16 tot 4.19**) neig die polifenielasetileen om van 'n baie poreuse struktuur na 'n byna glasagtige of emaljeagtige struktuur te verander. By lae temperature kom 'n baie fyner verspreiding van die balletjies voor as by hoër temperature. By hoër temperature is die vorming van kanale waarin die balagtige strukture voorkom ook meer algemeen.



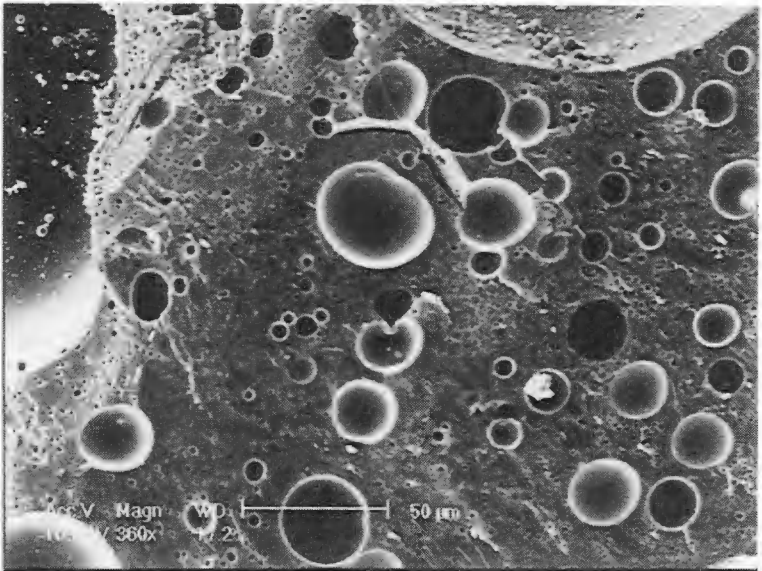
**Mikrofoto 4.1** SEM-foto van polifenielasetileen wat by 120 °C in die teenwoordigheid van  $\text{Mo}(\text{CO})_6/\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_3\text{H}$  berei is.



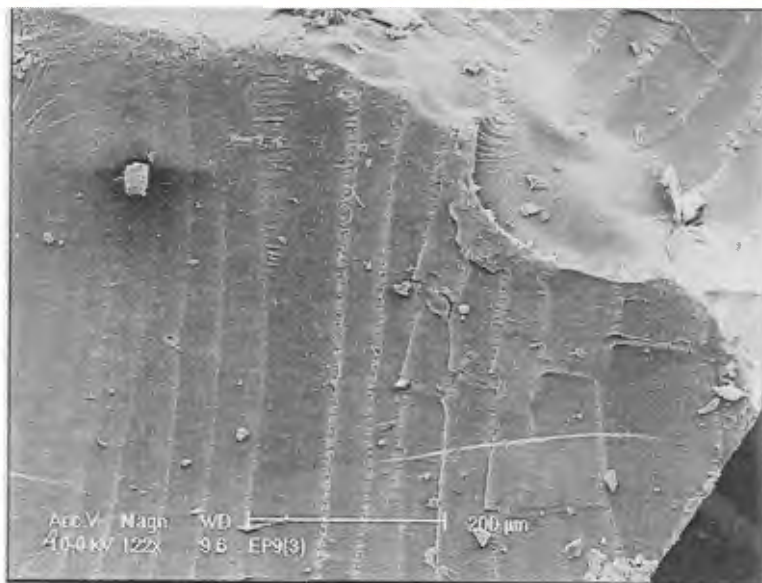
**Mikrofoto 4.2** SEM-foto van polifenielasetileen wat by 120 °C in die teenwoordigheid van  $\text{Mo}(\text{CO})_6/\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$  berei is.



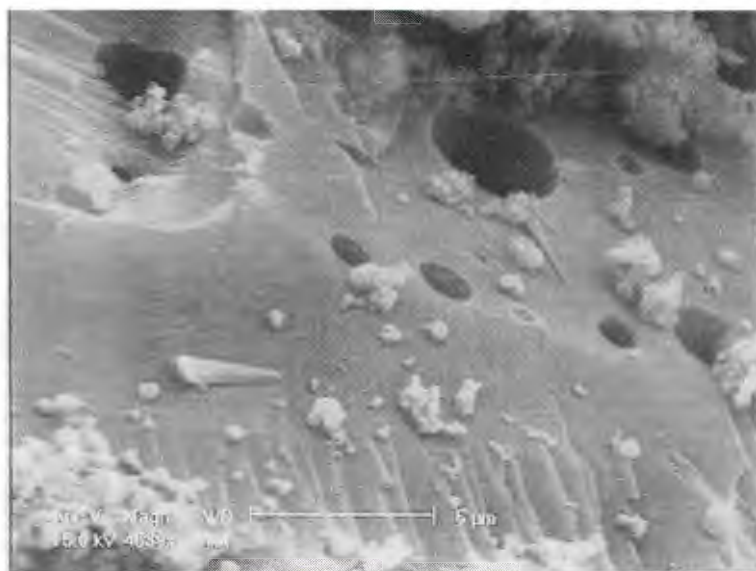
**Mikrofoto 4.3** SEM-foto van polifenielasetileen wat by 120 °C in die teenwoordigheid van  $\text{Mo(CO)}_6/\text{C}_6\text{H}_5\text{OCH}_3$  berei is.



**Mikrofoto 4.4** SEM-foto van polifenielasetileen wat by 120 °C in die teenwoordigheid van  $\text{Mo(CO)}_6/\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$  berei is.



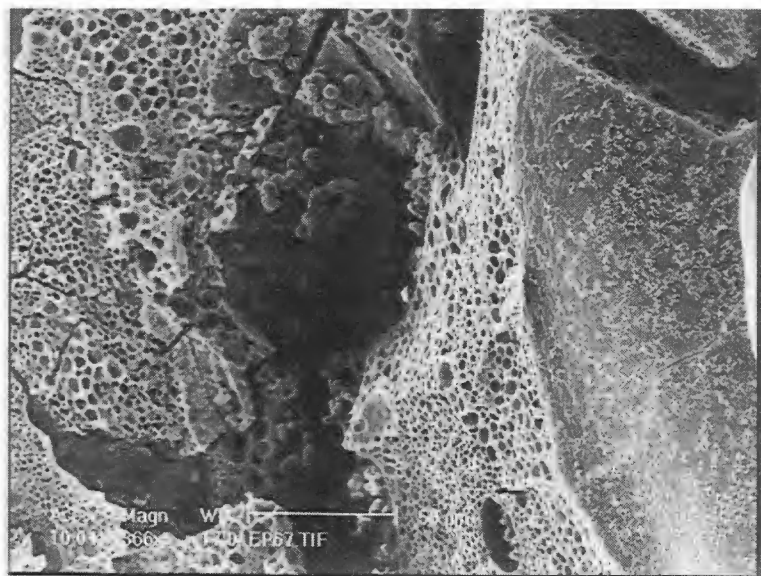
**Mikrofoto 4.5** SEM-foto van polifenielasetileen wat by 120 °C in die teenwoordigheid van  $\text{Mo(CO)}_6/1,3\text{-C}_{10}\text{H}_8(\text{OH})_2$  berei is.



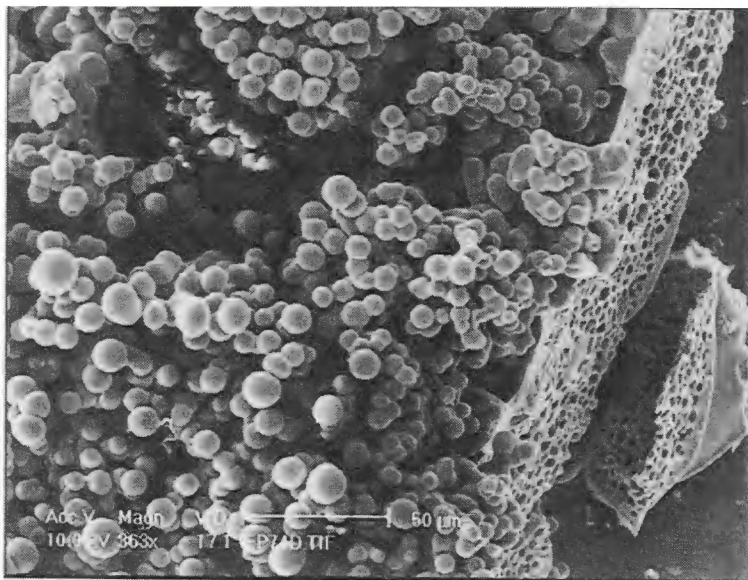
**Mikrofoto 4.6** SEM-foto van polifenielasetileen wat by 120 °C in die teenwoordigheid van  $\text{Mo(CO)}_6/1,2\text{-C}_6\text{H}_4(\text{OH})_2$  berei is.



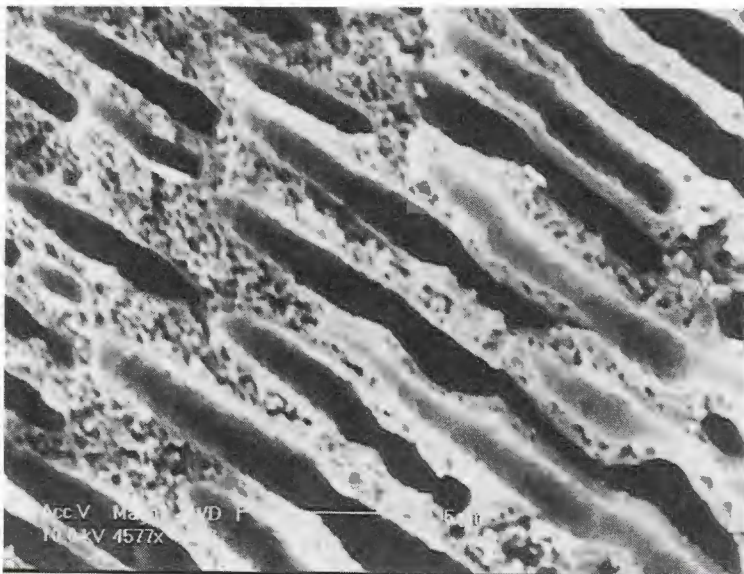
**Mikrofoto 4.7** SEM-foto van polifenielasetileen wat by 120 °C in die teenwoordigheid van  $\text{Mo}(\text{CO})_6/\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}$  berei is.



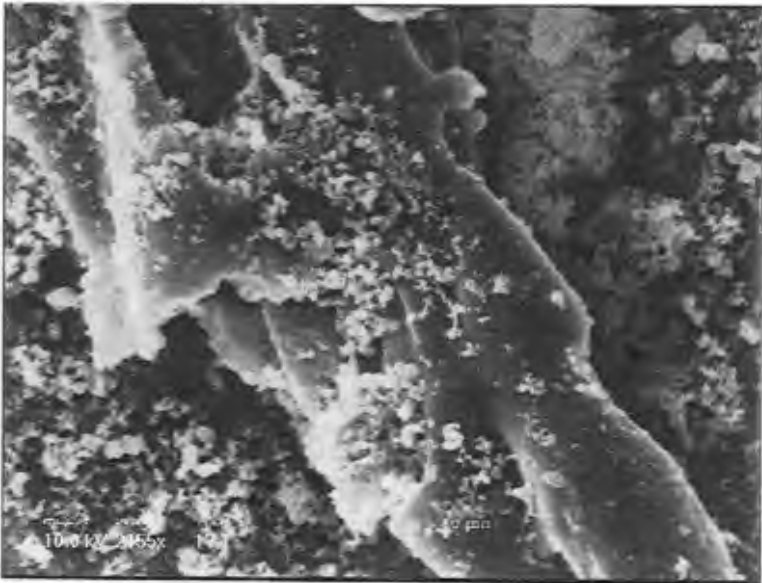
**Mikrofoto 4.8** SEM-foto van polifenielasetileen wat by 120 °C in die teenwoordigheid van  $\text{Mo}(\text{CO})_6/2\text{-ClC}_6\text{H}_4\text{OH}$  berei is.



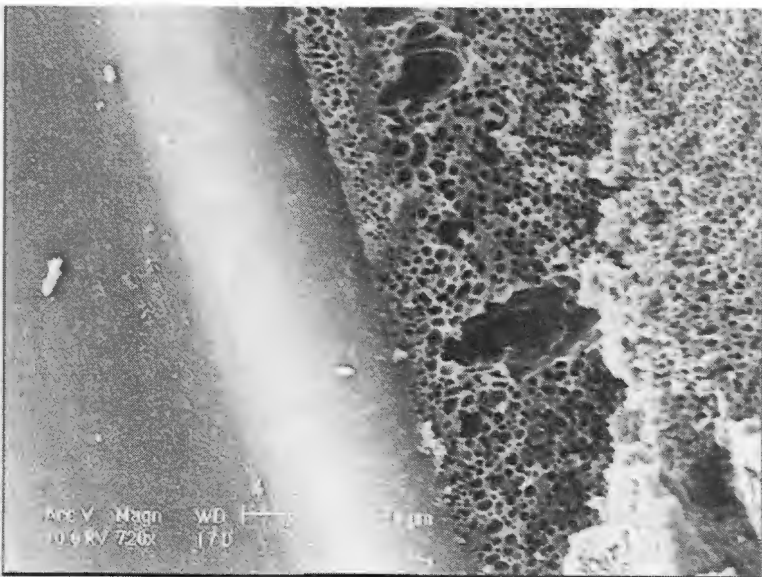
**Mikrofoto 4.9** SEM-foto van polifenielasetileen wat by 120 °C in die teenwoordigheid van  $\text{Mo}(\text{CO})_6/2\text{-PhC}_6\text{H}_4\text{OH}$  berei is.



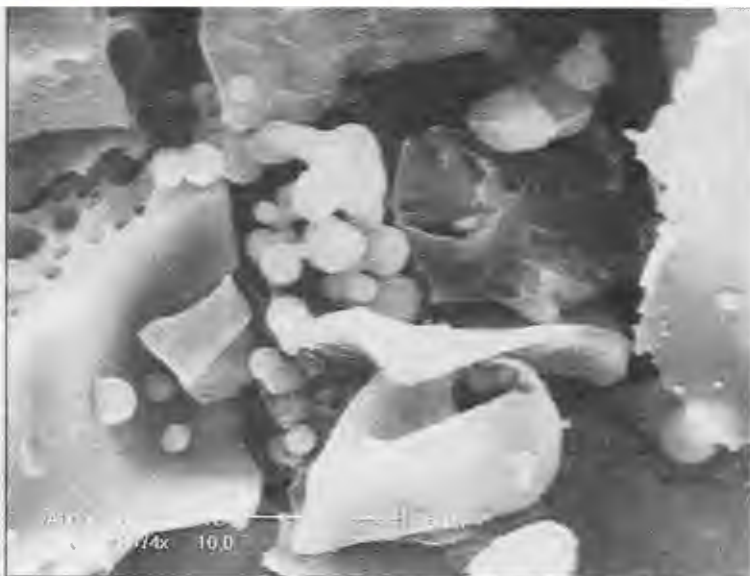
**Mikrofoto 4.10** SEM-foto van polifenielasetileen wat by 120 °C in die teenwoordigheid van  $\text{Mo}(\text{CO})_6/2\text{-(CH}_3\text{)C}_6\text{H}_4\text{OH}$  berei is.



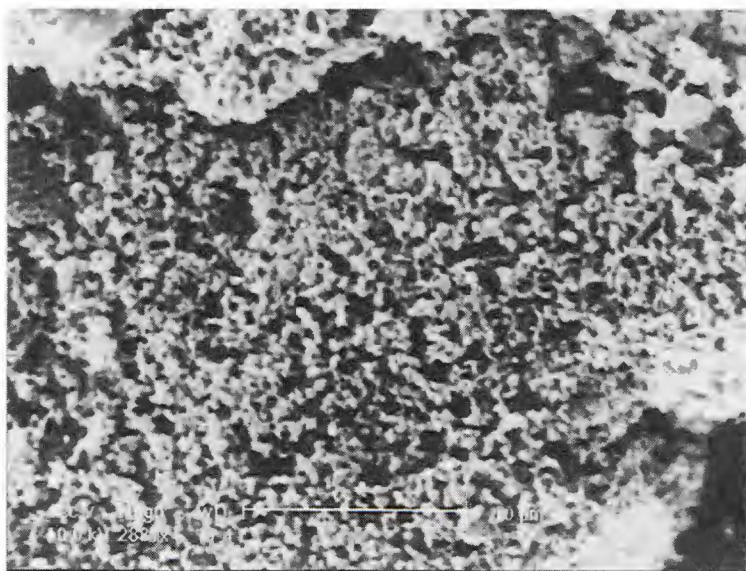
**Mikrofoto 4.11** SEM-foto van polifenielasetileen wat by 120 °C in die teenwoordigheid van  $\text{Mo}(\text{CO})_6/2\text{-FC}_6\text{H}_4\text{OH}$  berei is.



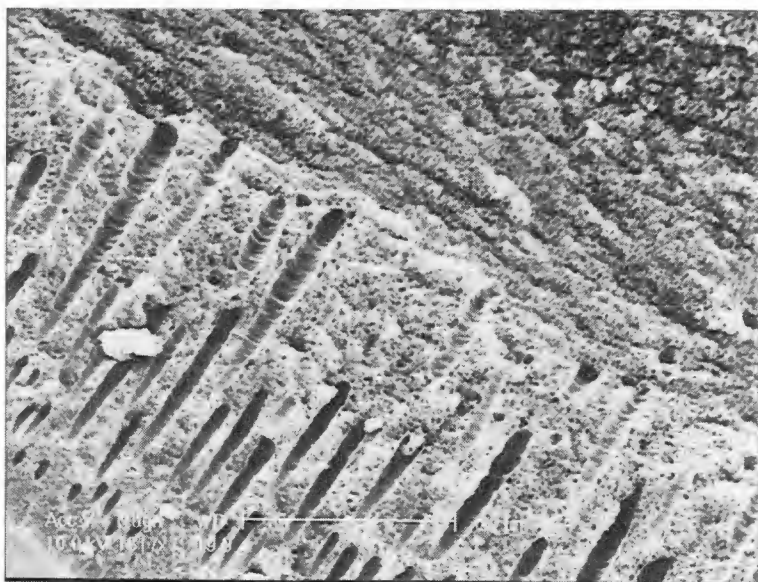
**Mikrofoto 4.12** SEM-foto van polifenielasetileen wat by 120 °C in die teenwoordigheid van  $\text{Mo}(\text{CO})_6/2,6\text{-Cl}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{OH}$  berei is.



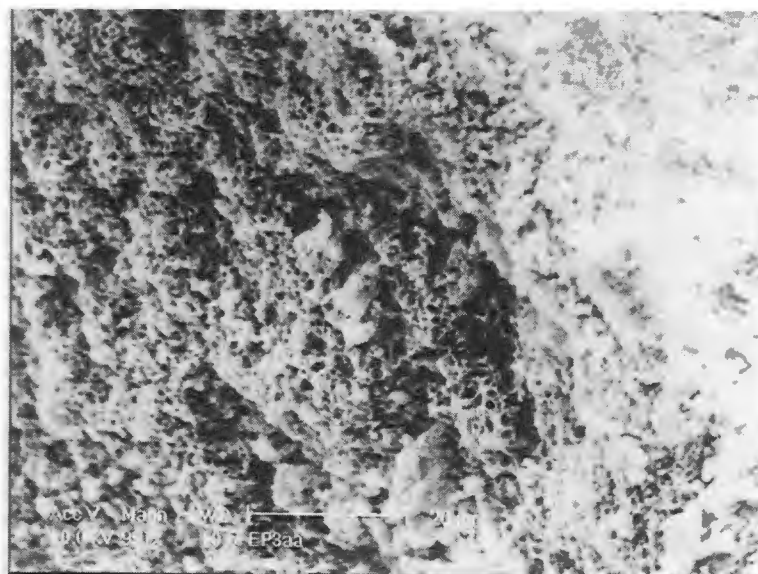
**Mikrofoto 4.13** SEM-foto van polifenielasetileen wat by 120 °C in die teenwoordigheid van Mo(CO)<sub>6</sub>/2,6-Ph<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>OH berei is.



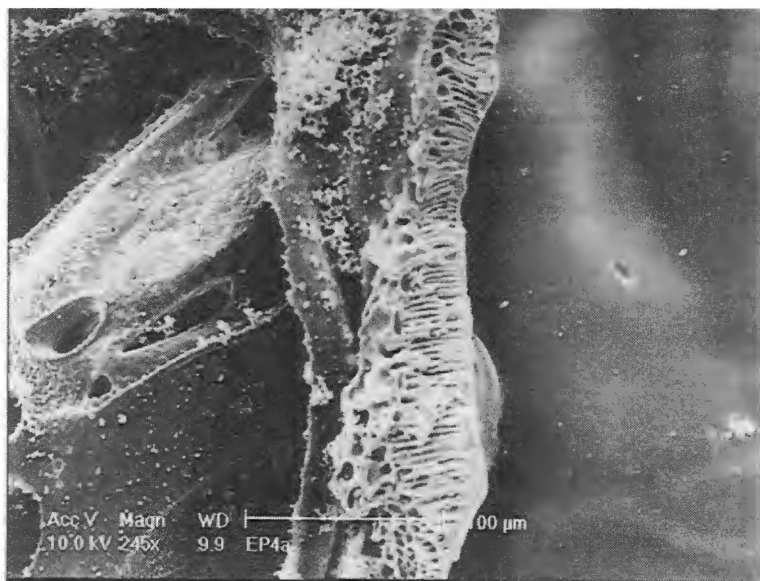
**Mikrofoto 4.14** SEM-foto van polifenielasetileen wat by 120 °C in die teenwoordigheid van Mo(CO)<sub>6</sub>/2,6-Bu<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>OH berei is.



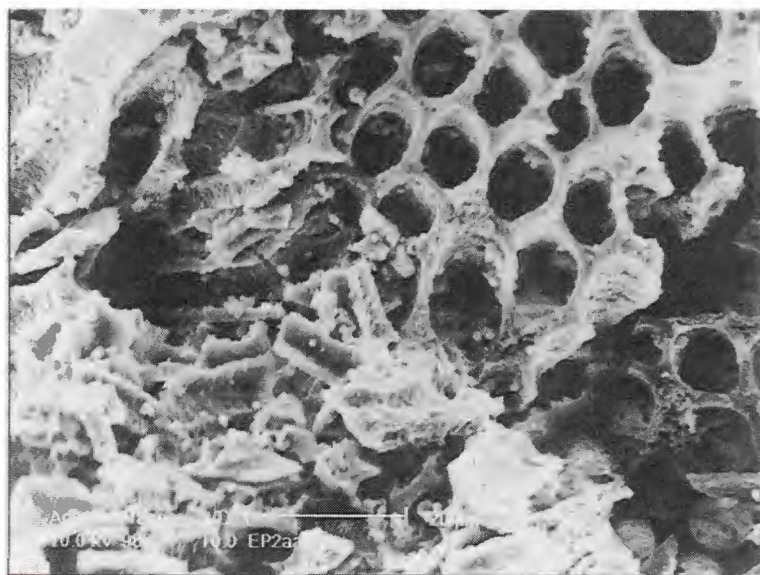
**Mikrofoto 4.15** SEM-foto van polifenielasetileen wat by 120 °C in die teenwoordigheid van  $\text{Mo}(\text{CO})_6/2,4,6\text{-Cl}_3\text{C}_6\text{H}_2\text{OH}$  berei is.



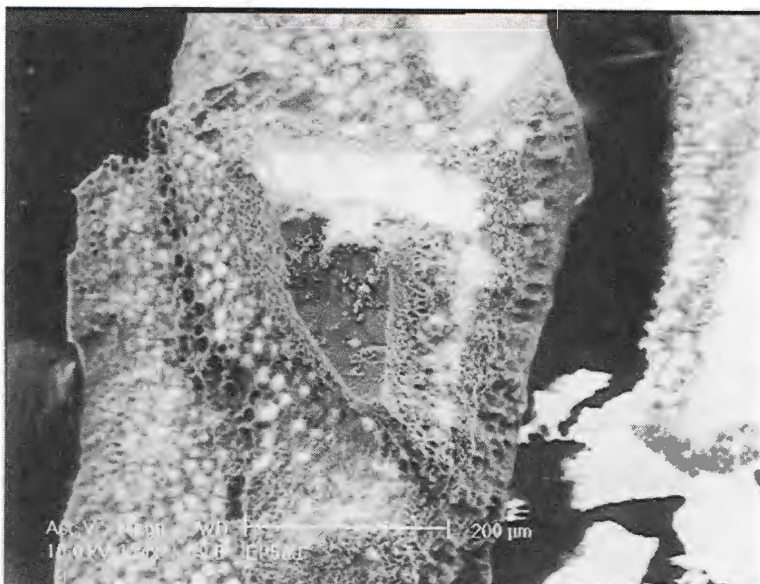
**Mikrofoto 4.16** SEM-foto van polifenielasetileen wat by 80 °C in die teenwoordigheid van  $\text{Mo}(\text{CO})_6/2,6\text{-(CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_3\text{OH}$  berei is.



**Mikrofoto 4.17** SEM-foto van polifenielasetileen wat by 100 °C in die teenwoordigheid van  $\text{Mo}(\text{CO})_6/2,6\text{-(CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_3\text{OH}$  berei is.



**Mikrofoto 4.18** SEM-foto van polifenielasetileen wat by 120 °C in die teenwoordigheid van  $\text{Mo}(\text{CO})_6/2,6\text{-(CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_3\text{OH}$  berei is.



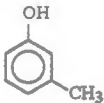
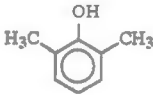
**Mikrofoto 4.19** SEM-foto van polifenielasetileen wat by 140 °C in die teenwoordigheid van Mo(CO)<sub>6</sub>/2,6-(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>OH berei is.

Aangesien die struktuur van die polimeer in die algemeen redelik poreus is, is dit moontlik dat van die metanol waarmee die polimeer gepresipiteer word en/of chloorbenseen wat as oplosmiddel gebruik word in die polimeermatriks vasgevang kan word. Met behulp van EDAX-elementanalises wat met die SEM uitgevoer is, is geen chlooratome (afkomstig van chloorbenseen) in die polimeermatriks waargeneem nie wat dus die teenwoordigheid van die oplosmiddel uitkakel.

### 4.5.2 Polimeerkleur

Daar is slegs 'n geringe variasie in die kleur van die polimere wat by verskillende temperature (Tabel 4.4) en in die teenwoordigheid van verskillende fenoliese kokatalisatore berei is (Tabel 4.5 en 4.6). Die kleure van die polimere in Tabel 4.4 is verteenwoordigend van polimere wat met behulp van mono- en dimetielgesubstitueerde fenole berei is. Hoofsaaklik word 'n geel produk verkry wat varieer van oranje na bruin na gelang van die reaksiekondisies en die tipe kokatalisator wat gebruik is. Met 'n temperatuurtoename van 80 na 140 °C verander die polimeerkleur van oranje na liggeel. In die afwesigheid van 'n kokatalisator word 'n donkergeel na bruin polimeer verkry.

**Tabel 4.4** Die kleur van polifenielasetilene wat in die teenwoordigheid van die  $\text{Mo}(\text{CO})_6$ -katalisatorsisteem met verskillende kokatalisatore by verskillende reaksietemperature berei is.

T/°C	Kokatalisator	
		
80°C	Oranje	Oranje
100°C	Oranje-geel	Oranje-geel
120°C	Geel	Geel
140°C	Liggeel	Liggeel


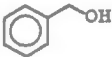
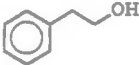


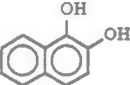





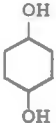
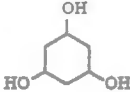

T = temperatuur

**Tabel 4.5** Die kleur van polifenielasetilene wat in die teenwoordigheid van die  $\text{Mo}(\text{CO})_6$ -katalisatorsisteem met verskillende gesubstitueerde fenol-kokatalisatore berei is.

Kokat						
	R					
<b>COOH</b>	Bruin	Oranje	X	X	X	X
<b>F</b>	Liggeel	X	X	X	X	X
<b>Cl</b>	Geel	Geel	X	Geel	Geel	Geel
<b>Br</b>	Geel	Geel	X	Geel	X	X
<b>OH</b>	X	Mosterd-geel	X	Geel	Bruin olie	X
<b>Ph</b>	Liggeel	Geel	Groen-geel	Oranje-geel	X	X
<b>CH<sub>3</sub></b>	Geel	Geel	Groen-geel	Geel	Geel	Geel
<b>Bu<sup>t</sup></b>	Geel	Geel	X	Liggeel	X	Bruin olie

X Polifenielasetileenopbrengs te min vir analise of geen produk is gevorm nie  
 Kokat = kokatalisator, R = substituent

**Tabel 4.6** Die kleur van polifenielasetilene wat in die teenwoordigheid van die  $\text{Mo}(\text{CO})_6$ -katalisatorsisteem met verskillende fenolkokatalisatore berei is.

<b>Kokat</b>				
<b>Kleur</b>	Geel	Liggeel	Liggeel	
<b>Kokat</b>				
<b>Kleur</b>	Liggeel	Geel	Bruin	
<b>Kokat</b>				
<b>Kleur</b>	Bruin	Liggeel	Liggeel	Bruin
<b>Kokat</b>				
<b>Kleur</b>	Liggeel	Groen	Geel	Liggeel
<b>Kokat</b>	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_6\text{OH}$	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}\text{CH}_2\text{OH}$	
<b>Kleur</b>	Liggeel	Liggeel	Liggeel	

Kokat = kokatalisator

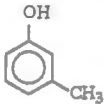
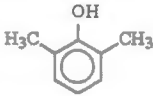
### 4.5.3 Molekulêre massa

Die getal-gemiddelde molekulêre massa ( $\bar{M}_n$ ), massa-gemiddelde molekulêre massa ( $\bar{M}_w$ ) en polidispersiteitsindekse ( $\bar{M}_w/\bar{M}_n$ ) van polimere wat in teenwoordigheid van verskillende kokatalisatore en by verskillende temperature berei is, word in **Tabel 4.7** tot **4.9** geïllustreer. Die molekulêre massa van al die polimere wat by verskillende temperature berei is, is nie nagegaan nie. Die polimere wat wel vir die molekulêre-massabepaling gebruik is, is verteenwoordigend gekies uit sisteme met kokatalisatore wat lei tot dieselfde katalisatoraktiwiteit.

'n Toename in die reaksietemperatuur (**Tabel 4.7**) van die polimerisasiereaksie lei tot 'n afname in die molekulêre massa ( $\bar{M}_w$ ) van die polimeer. Die polidispersiteitsindeks ( $\bar{M}_w/\bar{M}_n$ ) varieer tussen 2 en 3 vir die betrokke polimere.

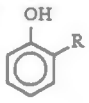
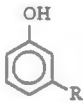

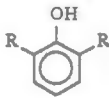
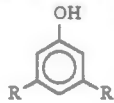
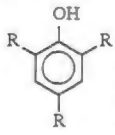
**Tabel 4.8 a, b en c** en **4.9 a, b en c** toon onderskeidelik die  $\bar{M}_n$ -,  $\bar{M}_w$ - en  $\bar{M}_w/\bar{M}_n$ -waardes van die onderskeie polimere wat in die teenwoordigheid van  $\text{Mo}(\text{CO})_6$  en verskeie fenoliese kokatalisator berei is. Daar word geen definitiewe tendens gevolg met die beskouing van die polimeeropbrengs nie. Die massa-gemiddelde molekulêre massa van die polimeer wissel tussen 3 000 en 30 000. Die polidispersiteitsindekse van hierdie polimere wissel, op enkele uitsondering na, tussen 2 en 3. Geen vaste tendens word met 'n toename in katalisatoraktiwiteit waargeneem nie.

Tabel 4.7 Die massa-gemiddelde molekulêre massa ( $\bar{M}_w$ ), getal-gemiddelde molekulêre massa ( $\bar{M}_n$ ) en poldispersiteitsindeks ( $\bar{M}_w/\bar{M}_n$ ) van polifenielasetileen wat in die teenwoordigheid van die  $\text{Mo}(\text{CO})_6$ -katalisatorsisteem met verskillende kokatalisatore en verskillende reaksietemperature berei is.

Kokatalisator						
						
T/°C	$\bar{M}_w$	$\bar{M}_n$	$\bar{M}_w/\bar{M}_n$	$\bar{M}_w$	$\bar{M}_n$	$\bar{M}_w/\bar{M}_n$
80	27862	11539	2.4145	32490	10372	3.1325
100	22489	10432	2.380	28659	9742	3.1325
120	18416	7796	2.5889	21888	8831	2.4785
140	12130	4685	2.5889	16504	7007	2.3555

T = temperatuur

Tabel 4.8 a Die massa-gemiddelde molekulêre massa ( $\bar{M}_w$ ) van polifenielasetileen wat in die teenwoordigheid van die  $\text{Mo}(\text{CO})_6$ -katalisatorsisteem met verskillende kokatalisatore.

Kokat						
R						
COOH	13521	3870				
F	17436					
Cl	20726	20160		24917	12108	26681
Br	16671	21689		21434		
OH		23250		16864	< 2500	
Ph	20337	19149	21148	21194		
CH <sub>3</sub>	21314	121421	13770	30301	16682	16481
Bu <sup>t</sup>	22326	18666		15054		< 2500

Kokat = kokatalisator, R = substituent

**Tabel 4.8 b** Die getal-gemiddelde molekulêre massa ( $\bar{M}_n$ ) van polifenielasetileen wat in die teenwoordigheid van die  $\text{Mo}(\text{CO})_6$ -katalisatorsisteem met verskillende kokatalisatore.

Kokat						
	R					
<b>COOH</b>	6517	2364				
<b>F</b>	4747					
<b>Cl</b>	6089	7220		9405	5106	8262
<b>Br</b>	6818	8246		8796		
<b>OH</b>		9172		7789		
<b>Ph</b>	7332	8100	8889	13590		
<b>CH<sub>3</sub></b>	5455	7796	5837	8507	6515	6134
<b>Bu<sup>t</sup></b>	8429	7464		6586		x


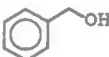
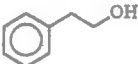


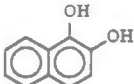





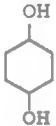
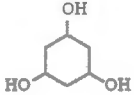

x Polifenielasetileenopbrengs te klein vir analyse of geen produk is gevorm nie  
 Kokat = kokatalisator, R = substituent

Tabel 4.8 c Die poldispersiteitsindeks ( $\bar{M}_w/\bar{M}_n$ ) van polifenielasetileen wat in die teenwoordigheid van die  $\text{Mo}(\text{CO})_6$ -katalisatorsisteen met verskillende kokatalisatore berei is.

Kokat						
	R					
<b>COOH</b>	2.0747	1.6368				
<b>F</b>	3.6735					
<b>Cl</b>	3.4036	2.7923		2.6494	2.3712	3.2292
<b>Br</b>	2.4454	2.3149			2.2864	
<b>OH</b>		2.5349		2.1650		
<b>Ph</b>	2.7738	2.3642	2.3792	1.5596		
<b>CH<sub>3</sub></b>	3.9070	15.5749	2.3591	3.5619	2.5604	2.6868
<b>Bu<sup>t</sup></b>	2.6488	2.5008		2.2856		


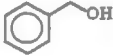
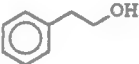


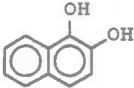






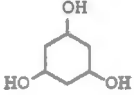

Kokat = kokatalisator, R = substituent

**Tabel 4.9 a** Die massa-gemiddelde molekulêre massa ( $\bar{M}_w$ ) van polifenielasetileen wat in die teenwoordigheid van die  $\text{Mo}(\text{CO})_6$ -katalisatorsisteem met verskillende kokatalisatore berei is.

<b>Kokat</b>				
	30456	11479	8606	
<b>Kokat</b>				
	19915	18544	9270	
<b>Kokat</b>				
	12479	9695	16063	X
<b>Kokat</b>				
	20233	6144	X	8112
<b>Kokat</b>	MeOH	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}\text{OH}$	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{17}\text{OH}$
	X	3254	X	X


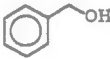
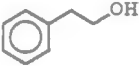


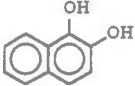






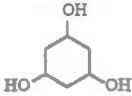

X Polifenielasetileenopbrengs te klein vir analyse of geen produk is gevorm nie  
Kokat = kokatalisator

**Tabel 4.9 b** Die getal-gemiddelde molekulêre massa ( $\bar{M}_n$ ) van polifenielasetileen wat in die teenwoordigheid van die  $\text{Mo}(\text{CO})_6$ -katalisatorsisteem met verskillende kokatalisatore.

<b>Kokat</b>				
	13136	3879	6711	
<b>Kokat</b>				
	7067	8542	5678	
<b>Kokat</b>				
	3978	4949	6560	X
<b>Kokat</b>				
	8085	3437	X	3567
<b>Kokat</b>	MeOH	CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> OH	CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>11</sub> OH	CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>17</sub> OH
		902	X	X

X Polifenielasetileenopbrengs te klein vir analise of geen produk is gevorm nie  
Kokat = kokatalisator

Tabel 4.9 c Die polidispersiteitsindeks ( $\bar{M}_w/\bar{M}_n$ ) van polifenielasetileen wat in die teenwoordigheid van die  $\text{Mo}(\text{CO})_6$ -katalisatorsisteesem met verskillende kokatalisatore.

<b>Kokat</b>				
	2.5027	2.9593	1.2823	
<b>Kokat</b>				
	2.8179	2.1709	1.6326	
<b>Kokat</b>				
	2.9694	1.9590	2.4485	X
<b>Kokat</b>				
	3.6082	1.7788	X	2.2741
<b>Kokat</b>	MeOH	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}\text{OH}$	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{17}\text{OH}$
	X	3.6082	X	X

X Polifenielasetileenopbrengs te klein vir analise of geen produk is gevorm nie  
Kokat = kokatalisator

---

#### 4.6 BIBLIOGRAFIE

1. Vosloo, H.C.M., *Molibdeenheksakarboniel as Polimerisasiekatalisator van Alkyne*, PhD-Proefskrif (PU vir CHO), 1991
  2. Simionescu, C.I., Percec, V. en Dumitrescu, S., *J. Polym. Sci., Pt. A, Polym. Chem.*, 1977, **15**, 2497
  3. Cianciusi, A.M., Furlani, A., La Ginestra, A., Russo, M.V., Palyi, G. en Vizi-Orosz, A., *Polymer*, 1990, **31**, 1568
  4. Brand, C.P., *Die Stereospesifieke Sintese van Polifenielasetileen*, MSc-Verhandeling (PU vir CHO), 1996
  5. Masuda, T., Sasaki, N. en Higashimura, T., *Macromolecules*, 1975, **8**, 717
  6. Kern, R.J., *J. Polym. Sci. Pt. A-1*, 1969, **7**, 621
  7. Silverstein, R.M., Bassler, G.C. en Morrill, T.C., *Spectrometric Investigations of Organic Compounds*, 5<sup>de</sup> Uitgawe, John Wiley & Sons (New York), 1991
-

In hierdie studie is gepoog om die invloed van 'n verskeidenheid fenolverbindinge as kokatalisatore op die polimerisasie van fenielasetileen in die teenwoordigheid van  $\text{Mo}(\text{CO})_6$  te bepaal. Beide die invloed op die reaktiwiteit van die sisteem sowel as die polimeerstruktuur is ondersoek. Die reaksietemperatuur waarby die polimerisasie-reaksies uitgevoer is, is deurgaans op  $120\text{ }^\circ\text{C}$  gehou, tensy anders vermeld.

## 5.1 *DIE INVLOED VAN FENOLVERBINDINGS OP DIE EIENSKAPPE VAN DIE POLIMEER*

### 5.1.1 *Kleur*

Die algemene kleur van die polifenielasetileen wat met behulp van die  $\text{Mo}(\text{CO})_6$ -katalisatorsisteem gesintetiseer is, is geel en skakerings van geel (Tabel 4.5 en 4.6). Die voorkoms van die polimere het gewissel van 'n ligter fyner poeier tot 'n dowwe vlokkerige produk. Die kleur van die polimere stem ooreen met die kleur van polifenielasetileen wat vanaf die  $\text{Mo}(\text{CO})_6/\text{PhOH}$ -katalisatorsisteem verkry word soos deur Vosloo<sup>1</sup> en Brand<sup>2</sup> gerapporteer is. Skakerings van rooi word geassosieer met 'n hoër *cis*-inhoud en/of laer reaksietemperatuur.<sup>1</sup> Dit stem ooreen met die verandering van polimeerkleur van oranje na geel met 'n toename in die reaksietemperatuur asook met die hoër *cis*-inhoud van die polimeer by 'n laer temperatuur (Tabel 4.4 en 4.1).

### 5.1.2 *Molekulêre massa*

Die gemiddelde molekulêre massa van polifenielasetileen wat in die teenwoordigheid van die onderskeie fenolkokatalisatore berei is, wissel van 2 500 tot 30 000. Geen

spesifieke tendens word waargeneem saam met 'n toename in die aktiwiteit van die  $\text{Mo}(\text{CO})_6$ -katalisatorsisteem nie.

Die molekulêre massa van polifenielasetileen neem af met 'n toename in die reaksietemperatuur (Tabel 4.7) en hiermee saam is daar ook 'n afname in *cis*-inhoud (Tabel 4.1). Dit stem ooreen met resultate wat Pampas<sup>3</sup> met sy studies verkry het. Masuda *et al.*<sup>4</sup> meld ook dat 'n toename in reaksietemperatuur 'n afname in die molekulêre massa van die polimeer tot gevolg het alhoewel die polimerisasietempo wel toeneem. Gal *et al.*<sup>5</sup> stel ook in ooreenstemming met Pampas dat die *cis*-inhoud van polifenielasetileen afneem met 'n toename in reaksietemperatuur. Pampas<sup>3</sup> meld ook dat metatesekatalisatore verantwoordelik is vir die afbreek van die polimeerkettings wat die polidispersiteitswaardes van  $> 2$  verklaar (Tabel 4.7 tot 4.9).

### 5.1.3 Morfologie

Die morfologie van polifenielasetileen wat vanaf die  $\text{Mo}(\text{CO})_6$ -katalisatorsisteem en in die teenwoordigheid van verskillende fenoliese kokatalisatore gesintetiseer is, het 'n algemene poreuse voorkoms (Mikrofoto 4.1 tot 4.15). Die SEM-foto's toon in die algemeen 'n poreuse oppervlakstruktuur met kleiner balagtige strukture wat binne-in die poreuse kanale vasgevang is.

'n Toename in temperatuur veroorsaak die oorgaan van fyn balagtige strukture of mikrosfere na 'n emaljeagtige fase (Mikrofoto 4.16 tot 4.19). Hierdie waarneming stem ooreen met Russo *et al.*<sup>6</sup> se bevindinge. Hy noem ook dat hierdie oorgang van mikrosfere na die emaljeagtige fase gepaardgaan met die afname in die molekulêre massa van polifenielasetileen wat ook die resultate in hierdie studie ondersteun (Tabel 4.7).

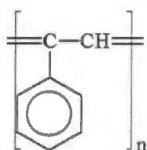
Die meer poreuse strukture waarin die grootste balagtige strukture voorkom, is algemeen van polimere wat 'n 100 % polifenielasetileenopbrengs lewer. Weens die hoë graad van poreusheid is die moontlikheid dat die oplosmiddel sowel as metanol waarmee die reaksie getermineer word in die polimeermatriks vasgevang is. Hierdie gevolgtrekking kan ondersteun word deur die waarneming dat die gravimetriese opbrengs van die polimere wat telkens gesintetiseer is van die opbrengs wat gaschromatografies bepaal is, in die opsig verskil dat die gravimetriese opbrengs soms heelwat hoër is. Heelwat uitsonderings kom egter voor wat aan die wyse waarop die polimeer gepresipiteer is te wyte kan wees.

#### 5.1.4 *Eienskappe van die polimeerketting*

##### a) *Struktuur van die polimeerketting*

KMR- en IR-spektra van polialkyne uit vorige studies bevestig die teenwoordigheid van alternerende enkel- en dubbebindings in die polimeerketting.<sup>4,7</sup> Die polifenielasetileenstruktuur korreleer ook met die monomeerstruktuur<sup>8</sup> en dus is die benseenring van die monomeer ook in die polimeer aanwesig (§ 2.4.1).<sup>9</sup> Uit die IR-spektra is al die reaksieprodukte wat in hierdie studie verkry is as polifenielasetileen geïdentifiseer deur die teenwoordigheid van 'n vibrasieband by  $3000\text{ cm}^{-1}$  en vibrasiebande tussen  $1500 - 1600\text{ cm}^{-1}$  wat die C=C-strekvibrasies van 'n poligekonjugeerde trigesubstitueerde dubbelbindingsstelsel aandui. Die teenwoordigheid van 'n monogesubstitueerde aromatiesse ring (vibrasiebande by  $2800 - 3000\text{ cm}^{-1}$ ,  $1400$  en  $1700\text{ cm}^{-1}$ ,  $760$  en  $690\text{ cm}^{-1}$ ) (Spektra 4.1 en 4.3). Die polimeerketting wat met behulp van 'n metatesepolimerisasiekatalisatorsistelsel gesintetiseer is, bestaan dus uit alternerende enkel- en dubbelbindings waarvan die

herhalende eenheid die monomeerstruktuur omvat en soos volg voorgestel kan word.<sup>10,11</sup>



<sup>1</sup>H- en <sup>13</sup>C-KMR-spektra ondersteun die voorstelling van die herhalende struktuur. Beide <sup>1</sup>H- en <sup>13</sup>C-KMR-spektra toon resonansseine wat kenmerkend is van aromatiese en olefiniese protone (§ 2.4.2b). Die breë resonanssein tussen  $\delta$  5.50 - 8.00 dpm (<sup>1</sup>H-KMR) dui op die aromatiese en olefiniese protone, en die resonansseine tussen  $\delta$  120 - 130 dpm (<sup>13</sup>C-KMR) dui op die ooreenstemmende koolstofatome.

#### b) *Cis/trans-verhoudings*

Die *cis/trans*-verhoudings dui op die geometriese struktuur van die polimeer. Die polimeer bestaan moontlik uit vier geometriese strukture (§ 2.4.2a) naamlik *cis*-sisoëdale, *cis*-transoëdale, *trans*-sisoëdale en *trans*-transoëdale strukture. Die verhouding uit die IR-spektra van  $A_{870}/A_{910}$  is gebruik om die *cis/trans*-verhouding aan te dui (Spektra 4.1 tot 4.3). Indien hierdie waarde hoër as een is dui dit hoofsaaklik op 'n hoë *cis*-inhoud van die polimeer terwyl die waarde op 'n *trans*-inhoud dui indien dit laer as een is. Die belangrikheid van hierdie waardes is egter onder verdenking<sup>12,13</sup> en bevestiging van die *cis*- of *trans*-ryke aard van 'n struktuur behoort met KMR aangedui word. Die <sup>1</sup>H-spektra toon meestal slegs 'n breë sein tussen  $\delta$  5 - 8 dpm (Spektra 4.6 en 4.7) wat korrelasies met IR-spektra onmoontlik maak.

Hoë temperature en kokatalisatore wat lei tot 'n verhoging in die aktiwiteit van die sisteem lewer hoofsaaklik *trans*-ryke polimeerstrukture (Spektra 4.1 tot 4.3). Die stereo-onreëlmatigheid<sup>2</sup> van die *trans*-ryke polimeerstrukture kan in die breë seine van die KMR-spektra waargeneem word. Die skerp seine bo-op die piek van die breë sein kan ook 'n aanduiding wees van die stereo-onreëlmatigheid van die polimeerketting en die breë resonanssein dui op 'n geometries onsuiwer polimeer. Die <sup>13</sup>C-KMR spektra lewer ook weinig bydrae om die *cis/trans*-inhoud van die polimeer te bepaal nie.

Die UV-spektra van polifenielasetileen wat met verskillende fenoliese kokatalisatore berei is, kan ook 'n aanduiding gee van die mate van die *cis/trans*-verhouding van die polimere. *Cis*-ryke strukture behoort 'n *cis*-band van lae intensiteit by laer golflengtes as die K-band te vertoon terwyl *trans*-ryke strukture 'n verskuiwing na langer golflengte gebiede meebring.<sup>14</sup> Die UV-spektra wat tydens hierdie studie opgeneem is, toon geensins verskuiwings nie en ook nie *cis*-bande by laer golflengtes nie. Die polifenielasetileen wat gevorglik in hierdie studie berei, is toon hoofsaaklik 'n *trans*-ryke en ook geometries onsuiwer struktuur.

### c) *Konjugasie*

Uit die literatuur word gesien dat vir optimum konjugasie 'n koplânêre gekonjugeerde sisteem vereis word wat tot 'n mindere mate vir polifenielasetileen weens die steriese afstoting van die feniêlringe moontlik is.<sup>15</sup> Uit die UV-spektra kan die omvang van die poligeconjugeerde aard van polifenielasetileen, wat met behulp van die Mo(CO)<sub>6</sub>-katalisatorsisteem en in die teenwoordigheid van verskeie fenoliese kokatalisatore berei is, bepaal word. Die polimere toon 'n  $\lambda_{\text{maks}}$  tussen 260 en 310 nm wat ooreenstem met die waardes van lineêre poliêne.<sup>2</sup> Alhoewel daar vir sommige van die polimere 'n skouerpiek aanwesig is na die hoër golflengte gebied word geen absorpsie

bokant 350 nm waargeneem nie (Spektra 4.4). Dit dui op 'n lineêr gedraaide struktuur.<sup>4</sup>

IR-spektra dui die teenwoordigheid van 'n poligeconjugeerde dubbelbindingsstelsel in die hoofketting van die polimeer aan. Die C=C-strekvibrasie word in die omgewing van  $1500\text{ cm}^{-1}$  waargeneem (Spektra 4.1 tot 4.3). Die IR-spektra dui egter nie die omvang van die konjugasie aan nie.

## 5.2 DIE INVLOED VAN FENOLVERBINDINGS OP DIE AKTIWITEIT VAN DIE KATALISATORSISTEEM

### 5.2.1 Fenolstruktuur

In Tabel 5.1 word die aktiwiteit van die verskillende kokatalisatorsisteme vergelyk in terme van die polifenielasetileenopbrengs na 6 h.

Die tendense wat uit Tabel 5.1 afgelei kan word, is eerstens dat 'n duidelike onderskeid tussen die aktiwiteite van alifatiese (Figuur 4.12) en aromatiese verbindings (Figuur 4.1 tot 4.11) getref kan word deurdat laasgenoemde 'n heelwat hoër aktiwiteit in die algemeen openbaar as die alifatiese alkohole wat as kokatalisatore in die  $\text{Mo}(\text{CO})_6$ -katalisatorsistees opgetree het. Tweedens vind daar ook 'n afname in die polimerisasieaktiwiteit plaas soos wat die afstand tussen die aromatiese kern en die hidroksielgroep toeneem (Figuur 4.3). Derdens, 'n toename in die aantal hidroksielgroepe (Figuur 4.2) op die benseenring lei ook tot 'n afname in die polimerisasieaktiwiteit van die  $\text{Mo}(\text{CO})_6$ -katalisatorsistees, en vierdens beïnvloed die tipe substituent en die aantal substituent (Figuur 4.5 tot 4.11) op die aromatiese ring ook die polimerisasieaktiwiteit.

In die algemeen is dit elektrononttrekkende substituenten soos chloor en broom wat aanleiding gee tot 'n hoër aktiwiteit van die katalisatorsisteem, uitsonderings soos fluoor lei egter wel tot die verlaging van die katalisatoraktiwiteit. Met nitrofenole word geen aktiwiteit verkry nie omdat die nitrogroep oor sterk koördinatiewe vermoëns beskik en verhoed dat enige polimerisasie plaasvind.<sup>1</sup> Dit is ook bekend dat nitroverbindings die polimerisasie van fenielasetileen in die teenwoordigheid van  $WCl_6$  vergiftig deurdat die aktiewe spesie onomkeerbaar daaraan koördineer.<sup>1</sup> Hierdie resultate dui daarop dat die fenol moontlik nie met die metaalatoom koördineer nie maar eerder met die alkyn assosieer om die sisteem te aktiveer.<sup>1</sup>

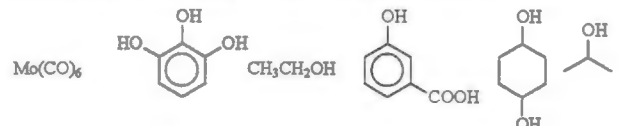
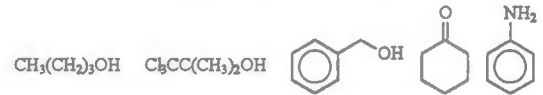
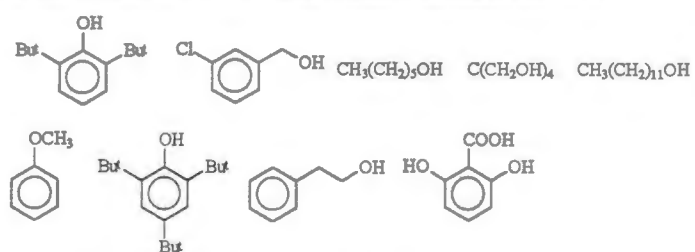
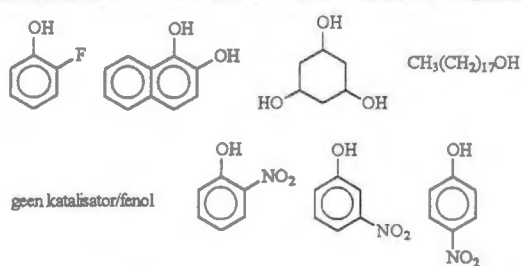
Die verhoging in die aantal aromatiesse kerne (§ 4.2.2a) van die fenoliese kokatalisator gee nie aanleiding tot 'n verhoging in die katalisatoraktiwiteit nie, maar wel tot hoër polimeeropbrengste.

Die vervanging van die hidroksielgroep met ander substituenten toon dat die hidroksielgroep in die teenwoordigheid van die fenielring 'n belangrike invloed moet uitoefen (Figuur 4.4). Dit is slegs benseensulfoonsuur wat die aktiwiteit van die katalisatorsisteem sodanig verhoog dat die reaksietempo in die teenwoordigheid van benseensulfoonsuur groter is as dié van die fenolsisteem. Hieruit wil dit voorkom asof die beskikbaarheid van die waterstofatoom vir die kokatalitiese werking van die fenole verantwoordelik is. Die waterstofatoom in bensoësuur is ook gereedlik beskikbaar maar as kokatalisator gee hierdie verbinding slegs aanleiding tot 'n 50 % polifenielasetileenopbrengs.

**Tabel 5.1** Vergelyking tussen verskillende kokatalisatore ten opsigte van die persentasie polifenielasetileenopbrengs. Die vergelyking toon die produkopbrengs wat na 'n reaksietyd van 6 h verkry is.

% PPA	Fenolkokatalisatore
90 - 100	<p>Chemical structures of phenolic catalysts for 90-100% PPA yield:</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>2,4,6-trichlorophenol</li> <li>2,4-dichlorophenol</li> <li>2,4-dibromophenol</li> <li>phenol</li> <li>3-sulfophenol</li> <li>2,4-dichlorophenol</li> <li>2-chlorophenol</li> <li>2-chlorophenol</li> <li>2-chlorophenol</li> <li>2,4-diphenylphenol</li> <li>2,4-dimethylphenol</li> <li>2,4-dimethylphenol</li> <li>2-bromophenol</li> <li>2-bromophenol</li> <li>2-phenylphenol</li> <li>2-bromophenol</li> <li>2-butylphenol</li> <li>2-phenylphenol</li> <li>2,4-dimethylphenol</li> <li>2,4,6-trihydroxyphenol</li> <li>2-phenylphenol</li> <li>1-naphthol</li> </ul>
80 - 89	<p>Chemical structures of phenolic catalysts for 80-89% PPA yield:</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>2,4-dimethylphenol</li> <li>2,4-dimethylphenol</li> <li>2,4-dimethylphenol</li> <li>1-naphthol</li> </ul>
60 - 79	<p>Chemical structures of phenolic catalysts for 60-79% PPA yield:</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>2,4-dimethylphenol</li> <li>2,4-dimethylphenol</li> <li>methanol (CH<sub>3</sub>OH)</li> <li>benzoic acid (COOH)</li> <li>cyclohexanol</li> </ul>

Tabel 5.1 (vervolg)

40 - 59	 
20 - 39	
0 - 19	

Die suurheidsgraad van die fenoliese kokatalisatore kan 'n moontlike verklaring bied vir hul gedrag tydens polimerisasie. Benseensulfoonsuur het 'n  $pK_a$ -waarde van 0.7 en is dus 'n baie sterk suur terwyl bensoësuur 'n  $pK_a$ -waarde van 4.19 het.  $pK_a$ -waardes kan egter nie al bepalende eienskap wees nie want alhoewel bensoësuur 'n sterker suur as fenol ( $pK_a = 9.98$ ) is, lei dit tot 'n swakker aktiwiteit van die  $Mo(CO)_6$ -

katalisatorsisteem. In die algemeen beskou is 'n ongeassosieerde hidroksielgroep egter 'n vereiste aangesien *o*-HOC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>OH dieselfde resultate as bensoësuur lewer.<sup>2</sup>

Elektronegatiwiteit, pK<sub>a</sub>-waardes en karboniel- en hidroksielstrekvibrasies van fenole is vergelyk ten einde vas te stel of daar enige tendens voorkom tussen die fisiese en chemiese eienskappe van die fenol en die invloed daarvan op die aktiwiteit van die katalisatorsisteem.

*a) Elektronegatiwiteit van die fenolverbinding*

Groepelektronegatiwiteitswaardes is van belang omdat dit daartoe kan lei dat reaksiemeganismes verstaan kan word in terme van die induktiewe effekte van verskeie funksionele groepe. Bratsch<sup>16</sup> stel 'n groepelektronegatiwiteitsmetode met Pauling-elektronegatiwiteitseenhede voor. Die afstand van groepe van mekaar beïnvloed dié elektronegatiwiteitswaardes. Die elektronegatiwiteitswaardes wat vanuit die Pauling-skaal gebruik word, word ook in isolasie beskou alhoewel die chemiese omgewing waarin die spesifieke groep voorkom ook 'n invloed kan hê op die elektronegatiwiteit van die groep. 'n Verdere nadeel is dat 'n verhoging in die s-orbitaalkarakter kan lei tot 'n verhoging in elektronegatiwiteit. Die volgende vergelykings is gebruik om die groep elektronegatiwiteitswaardes van alifatiese alkohole te bereken.

Die groepelektronegatiwiteit is bereken deur:

$$X_G = \frac{N_G}{\sum \frac{v}{x}} \quad [1]$$

waar  $N_G$  die aantal atome is wat in die groep voorkom,  $\nu$  is die spesifiek atoom wat beskou word en  $x$  is die elektronegatiwiteitswaarde van die enkele atoom.  $X_{eq}$  is bereken deur:

$$X_{eq} = \frac{N + q}{\sum \frac{\nu}{x}} \quad [2]$$

waar  $X_{eq}$  die berekende elektronegatiwiteitswaarde is en  $N = \sum(\nu)$  die aantal atome in die spesie is en  $q$  die lading van die spesie.

Die netto lading ( $\delta_G$ ) van die groep word dan uit die volgende vergelyking verkry:

$$\delta_G = N_G \left( \frac{X_{eq} - X_G}{X_G} \right) \quad [3]$$

Die groepselktronegatiwiteitswaardes van die alifatiese alkohole is bereken en blyk toe te neem met 'n toename in kettinglengte : metanol ( $\delta = -0.21$ ) en 1-oktadekanol ( $\delta = -0.26$ ). Die invloed van die oplosmiddel en die ander uitgangstowwe veroorsaak 'n komplisering van die voorstelling en geen verdere berekeninge van groepelektro-negatiwiteitswaardes is op die fenoliese verbindings gedoen nie. Slegs die elektro-negatiwiteitswaardes van die substituent is met mekaar vergelyk ten einde 'n gevolgtrekking te maak.

**b) Suursterkte van die kokatalisator**

Die suursterkte ( $pK_a$ ) van die fenoliese kokatalisator kan moontlik soos reeds voorheen genoem 'n aanduiding wees van die invloed wat die kokatalisator op die aktiwiteit van die katalisatorsisteem gaan uitoefen. **Figuur 4.5** toon die polifenielasetileenopbrengs teenoor reaksietyd vir verskillende *orto*-gesubstitueerde fenolkokatalisatore en word as voorbeeld gebruik om die invloed van verskillende substituentte op dieselfde posisie op die aktiwiteit van die  $Mo(CO)_6$ -katalisatorsisteem te verklaar.

Die effek wat die substituent op die suursterkte van die fenoliese kokatalisatore het, is afhanklik van die induktiewe (elektron-trekkende of elektronskenkende) aard van die substituent, die vermoë van hierdie substituent om in resonans te gaan met die hidroksielgroep en die posisie van die substituent. 'n Substituent in die *orto*- en *para*-posisie oefen ooreenstemmende effekte uit maar die effek kan meer gekompliseerd raak as gevolg van steriese effekte wat deur waterstofbinding (indien dit moontlik is) teweeggebring kan word. Resonanseffekte het ook 'n bepaalde invloed op die suursterkte van die verbinding en die reaktiwiteit van die onderskeie katalisator/kokatalisatorsisteme word in terme hiervan bespreek.

*o*-Chloorfenol ( $pK_a = 8.48$ ) en fenol ( $pK_a = 9.98$ ) gee aanleiding tot 'n katalisatoraktiwiteit wat tot die hoogste reaksietempo van al die ander *orto*-gesubstitueerde verbindings lei wat in hierdie ondersoek nagegaan is (**Figuur 4.5**). Fenol (+M) gee maklik protone ( $H^+$ ) af weens resonansstabilisasie van die fenolaatioon. Die gedeeltelike positiewe lading op die waterstofatoom kan daartoe aanleiding gee dat daar interaksie tussen die waterstof en die trippelbinding van die alkyn kan plaasvind. 'n Sterker suur kan moontlik hierdie assosiasie versnel.

*o*-Chloorfenol lei tot 'n hoër aktiwiteit van die katalisatorsisteem as fenol. Weens fluoor se groot elektronegatiwiteit ( $\delta = 4.1$ ) kan dus veronderstel word dat hierdie reaksie teen 'n vinniger tempo moet plaasvind. Die teenoorgestelde gebeur egter omdat die fluooratoom die stabiliteit van die fenolaatioon (dit wil sê  $-I > +M$ ) verlaag en gevolglik verlaag die aktiverende invloed ten opsigte van die katalisatorsisteem.<sup>17</sup>

Metiel en *t*-butiel is elektronskenkende groepe (+I) en die elektronskenkende aard neem dienooreenkomstig toe saam met die toename in die aantal metielgroepe (Tabel 5.2). Dus volgens hierdie veronderstelling en in ooreenstemming met bogenoemde bespreking moet *o*-metielfenol tot 'n hoër katalisatoraktiwiteit aanleiding gee en *o*-*t*-butielfenol tot 'n laer katalisatoraktiwiteit. Volgens eksperimentele bevindinge (Figuur 4.5 tot 4.7) word presies die teenoorgestelde waargeneem. *t*-Butielfenol lei egter slegs tot die verhoging in die aktiwiteit van die sisteem in die geval van die *orto*- en *meta*- posisies. Indien die *t*-butielgroep op die 2,6- en 2,4,6-posisies voorkom, lei dit tot 'n redelike verlaging van die katalisatoraktiwiteit. Die metielgroep (+I) verlaag die suursterkte van fenol in enige van die drie substitusieposisies (Tabel 5.3) en bring resonansstabilisasie van die benseenring mee.

Die verklaring van die toename in die aktiwiteit van die katalisatorsisteem kan dus nie alleen bepaal word deur na die pKa-waardes van die onderskeie kokatalisatore te kyk nie. Die induktiewe, resonans- en steriese effekte asook die posisie van die substituent moet vir elke fenolkokatalisator in ag geneem word om te bepaal of die proton makliker beskikbaar gestel gaan word vir moontlike interaksie met die trippelbinding van die alkyn of nie.

Wanneer die substituent onderling vergelyk word in terme van die posisie van dieselfde substituent op die beseenring sowel as die hoeveelheid van die spesifieke

substituent op die benseenring kan gesien word dat met 'n toename in die aantal substituenten 'n ooreenkomstige toename in die reaksietempo van die reaksie plaasvind.

**Tabel 5.2** Die induktiewe effek van verskeie substituenten relatief tot die waterstofatoom. Die groepe is in afnemende sterkte vir beide die -I en +I groepe gerangskik.<sup>17,18</sup>

+I		-I	
O <sup>-</sup>	NR <sub>3</sub> <sup>+</sup>	COOH	OR
COO <sup>-</sup>	SR <sup>+</sup>	F	COR
(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> C	NH <sub>3</sub> <sup>+</sup>	Cl	SH
(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CH	NO <sub>2</sub>	Br	SR
(CH <sub>3</sub> )CH <sub>2</sub>	SO <sub>2</sub> R	I	OH
CH <sub>3</sub>	CN	OAr	C≡Cr
D	SO <sub>2</sub> Ar	COOR	Ar
			CH=CR <sub>2</sub>

**Tabel 5.3** Die invloed van verskillende substituenten en die posisie van die substituent op die pK<sub>a</sub>-waardes van fenol.<sup>17</sup>

Substituent	pK <sub>a</sub>		
	<i>orto</i> -	<i>meta</i> -	<i>para</i> -
Me	10.28	10.08	10.14
NO <sub>2</sub>	7.23	8.40	7.15
F	8.81	9.28	9.95
Cl	8.48	9.02	9.38
OH	9.48	9.44	9.96

(Fenol : pK<sub>a</sub> = 9.98)

In die geval van 2,4,6-tri-*t*-butielfenol en 2,6-di-*t*-butielfenol kom egter 'n afname in die aktiwiteit van die katalisatorsisteem voor wat moontlik kan wees dat die groepeersteries te groot word en die interaksie tussen die proton en die trippelbinding van die alkyn benadeel.

Die invloed van die aantal hidroksielgroepe op die ring kan moontlik eerder met keto-enol tautomerie verklaar word as met behulp van pKa-waardes alleen. Fenol (enolvorm) is energeties stabiel.<sup>17</sup> Indien die aantal hidroksielgroepe op die benseenring vermeerder, is die benseenresonans nie meer instaat om die verskil in energie te oorbrug nie. Resorsinol reageer dus gevolglik meer ketonies as fenol en floroglusinol meer as resorsinol. Die enol-vorm het dus in die geval van resorsinol en floroglusinol 'n invloed op polimerisasieaktiwiteit van die Mo(CO)<sub>6</sub>-katalisatorsisteem. Omdat die keto-enol-tautomerie 'n ewewigsvorm is, sal van die keto-vorm oorgaan na die enolvorm soos wat die enolvorm opgebruik word om sodoende die ewewig te handhaaf.<sup>17</sup> Sikloheksanoon (ketoon) (Figuur 4.2) het presies dieselfde invloed op die aktiwiteit van die katalisatorsisteem as in die totale afwesigheid van die kokatalisator. Dit dui op twee dinge. Eerstens het 'n ketoniese verbinding geen verhoging in die aktivering van die katalisatorsisteem tot gevolg nie en tweedens lei dit ook nie tot die volkome deaktivering van die katalisatorsisteem sodat polimerisasie heeltemal verhoed word nie.

Alisikliese alkohole, soos sikloheksanol (60 %, 6 h), 1,4-sikloheksaandiol (50 %, 6 h) en 1,3,5-sikloheksaantriol (10 %, 6 h), en alifatiese alkohole lewer maksimaal 'n 20 % hoër opbrengs polifenielasetileen as in die afwesigheid van 'n kokatalisator (§ 4.2.3). In sommige gevalle word die aktiwiteit van die kokatalisator selfs verlaag soos byvoorbeeld by 1,3,5-sikloheksaantriol. In die geval van alifatiese alkohole (Figuur 4.12) lei die verlenging van die alkylketting tot 'n sterker +I-effek wat die

beskikbaarheid van die proton vir interaksie met die trippelbinding van die alkyn inhibeer. Die teenwoordigheid van chloorsubstituente op die alifatiese ketting soos in die geval van chloorbutol gee nie 'n aansienlike verhoging in die aktiwiteit van die sisteem nie. Die aromatiese ring blyk dus 'n belangrike invloed uit te oefen op die aktiwiteit van die katalisatorsisteem.

### c) *C-O- en O-H-strekvibrasies*

Ten einde 'n bewys te probeer vind vir die interaksie tussen die proton en die trippelbinding van die alkyn is IR-spektra van die onderskeie fenoliese kokatalisatore opgeneem om te bepaal of enige bandverskuiwings in die spektra voorkom wat met die kokatalitiese effek van die fenole verband hou. Indien die bogenoemde interaksie sou verswak, vind 'n O-H-strekvibrasie bandverskuiwing na 'n hoër frekwensie plaas as gevolg van die korter O-H-bindingslengte.<sup>19</sup> Vir die C-O-strekvibrasies moet presies die teenoorgestelde gebeur. Vir die fenol wat 'n swakker interaksie toon moet die C-O-strekvibrasie by 'n laer frekwensie voorkom terwyl die verskuiwing na 'n hoër frekwensie moet plaasvind as die interaksie tussen die proton en die trippelbinding van die alkyn versterk.

Geen definitiewe tendens word egter hier waargeneem nie en 'n skynbare willekeurige verskuiwing van C-O- en O-H-strekvibrasie kom voor. Die verskuiwings wat verwag word, is moontlik te klein om waargeneem te word.

### 5.3 *Reaksietemperatuur*

Verskeie metielgesubstitueerde fenolverbindings is gebruik om die invloed van die reaksietemperatuur op die polimerisasieaktiwiteit van die Mo(CO)<sub>6</sub>-katalisatorsisteem

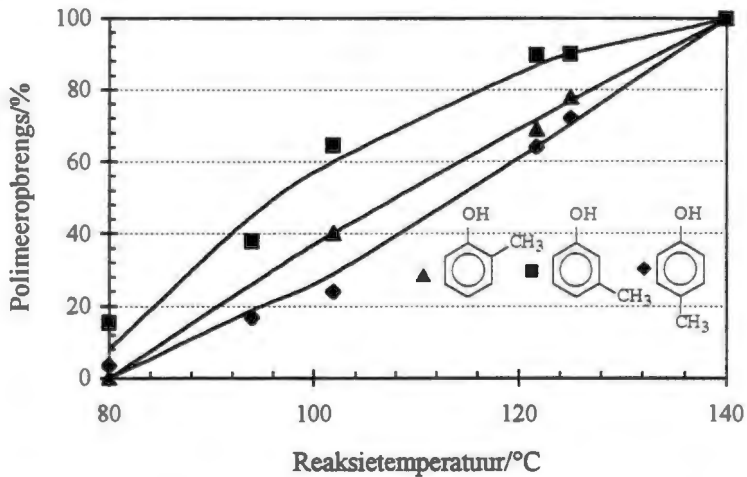
te bepaal. 'n Toename in reaksietemperatuur van 80 tot 140 °C lei tot 'n verhoogde reaksietempo en verhoogde polimeeropbrengs vir elk van die sisteme (**Figuur 4.13 tot 4.17**). Reaksietemperature tussen 80 en 140 °C is vir beide mono- en dimetielgesubstitueerde fenole nagegaan (**Figuur 5.1 en 5.2**).

In die geval van die dimetielgesubstitueerde fenole as kokatalisatore word die optimale aktiwiteit vir elke spesifieke katalisatorsisteem telkens in die omgewing van 120 °C bereik (**Figuur 5.2**). Vir monogesbstitueerde fenolkokatalisatore (**Figuur 5.1**) word die optimale katalisatoraktiwiteit eers by 140 °C bereik. Die digesubstitueerde fenolkokatalisatore lei dus tot 'n groter aktiwiteit van die  $\text{Mo}(\text{CO})_6$ -katalisator sisteem as die monogesubstitueerde fenolkokatalisatore. By lae temperature vind uitsluitlik polimerisasie weens die invloed van die metatesekatalisatorsisteem plaas. Met 'n toename in temperatuur en veral by temperature hoër as 140 °C is die moontlikheid van termiese polimerisasie nie uitgesluit nie.<sup>2</sup>

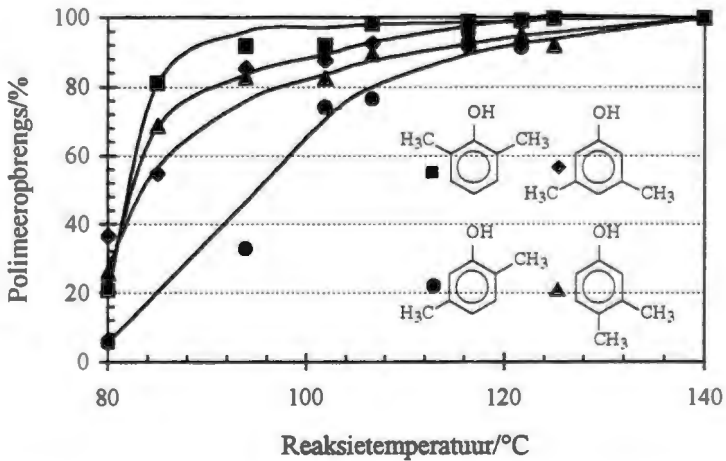
Indien 'n volledige struktuuropklaring gedoen kon word, kon vanuit die polimeerstruktuur bepaal word waar die dubbelbinding voorkom en dus of die polimeer vanweë termiese polimerisasie of katalitiese polimerisasie plaasgevind het.<sup>2</sup>

#### 5.4 *MEGANISME*

Die voorgestelde meganisme is in § 2.5 bespreek. In die ondersoek na die aktiwiteit van verskeie fenolverbindings as kokatalisatore is van die uitgangspunt uitgegaan dat die fenolverbindings:



**Figuur 5.1** Die invloed van die reaksiets temperatuur op die aktiwiteit van die  $\text{Mo}(\text{CO})_6$ /kresol-katalisatorsisteme na 6 h.



**Figuur 5.2** Die invloed van die reaksiets temperatuur op die aktiwiteit van die katalisatorsisteme met  $\text{Mo}(\text{CO})_6$  en digested substitueerde fenolverbindings na 6 h.

- a) die trippelbindingkarakter van die alkyn verlaag en 'n verhoging in die aktiwiteit van die katalisatorsisteem meebring,
- b) deelneem aan die vorming van die metaalkarbeen en
- c) 'n belangrike rol in die termineringstap speel.

Die inisiëring van die polimerisasiereaksie kan wel moontlik op tweërlei wyse plaasvind. In die eerste geval waar die fenoliese verbinding geen prominente rol speel nie en in die tweede geval waar die fenolkomponent 'n primêre rol aan die hand van eersgenoemde twee stappe speel.

Drie reaksies is by 120 °C uitgevoer waar die invloed van beide die katalisator en kokatalisator, slegs die katalisator en laastens geen katalisator Komponente op die polimerisasie van fenielasetileen ondersoek is (**Figuur 4.1**). In die eersgenoemde reaksie word 'n 100 % polifenielasetileenopbrengs binne 6 h verkry. In die tweede geval word slegs 'n 40 % polifenielasetileenopbrengs binne dieselfde tyd verkry en in die laasgenoemde geval word geen polimerisasie waargeneem nie. Dus ondergaan  $\text{Mo}(\text{CO})_6$  wel interaksie met die alkyn om polimerisasie teweeg te bring. Die aktiwiteit van die katalisatorsisteem in die teenwoordigheid van die fenolkokatalisator is egter heelwat hoër sodat die kokatalisator wel 'n prominente rol in die reaksie moet speel.

Dus verswak die fenolkokatalisator moontlik wel die trippelbindingkarakter van die alkyn om die metaalkarbeen te inisieer om langs 'n metaalkarbeenmeganisme polimere te gee. Fenol tree ook moontlik ook as 'n protondonor op en dit gee aanleiding tot die vorming van die metallasiklobutaankatioon in die metaalkarbeenmeganisme. Indien die positiewe aard van die proton van die hidroksielgroep op die fenoliese verbinding dus verhoog kan word deur die plasing van 'n

elektronontrekkende substituent op die orto-posisie van die fenoliese verbinding is dit moontlik om die vorming van die metallasiklobutadiene te versnel en sodoende die reaksietempo te versnel.

### 5.5 *SLOTOPMERKING*

Die eienskappe waaraan die kokatalisator moet voldoen om 'n verhoging in die polimerisasieaktiwiteit van die  $\text{Mo}(\text{CO})_6$ -katalisatorsisteem te weeg te bring, kan dus soos volg opgesom word:

- a) Dit moet 'n aromatiese verbinding, dus 'n fenolverbinding, wees.
- b) Die fenolverbinding moet oor 'n ongeassosieerde hidroksielgroep beskik.
- c) Die ongeassosieerde hidroksielgroep moet direk aan die fenielring gekoppel wees.
- d) Die waterstofatoom van die hidroksielgroep moet vir interaksie met die trippelbinding van die alkyn beskikbaar wees.
- e) Die fenolverbinding moet 'n elektronontrekkende substituent(e) hoofsaaklik op die *orto*- en *para*-posisies bevat .

Optimum polimerisasie van die fenielasetileen is in die teenwoordigheid van die  $\text{Mo}(\text{CO})_6/2,4,6\text{-Cl}_3\text{C}_6\text{H}_2\text{OH}/\text{PhCl}$ -katalisatorsisteem by  $120^\circ\text{C}$  verkry.

5.6 **BIBLIOGRAFIE**

1. Vosloo, H.C.M., *Molibdeenheksakarboniel as Polimerisasiekatalisator van Alkyne*, PhD-Proefskrif (PU vir CHO), 1991
2. Brand, C.P., *Die Stereospesifieke Sintese van Polifenielasetileen*, MSc-Verhandeling (PU vir CHO), 1996
3. Amass, A.J. in *Comprehensive Polymer Chemistry, Volume 4 : Chain Polymerization*, Allen, G. (hoofred.), Pergamon Press (Oxford), 1989, p 131-132
4. Masuda, T. en Higashimura, T., *Adv. Polym. Sci.*, 1987, **8**, 122
5. Gal, Y-S., Jung, B., Lee, W.C. en Choi, S-K., *Polymer (Korean)*, 1992, **12**, 720
6. Russo, M.V., Lucci, G. en Ferro, D., *Polymer*, 1993, **34**, 257
7. Simionescu, C.I. en Percec, V., *Prog. Polym. Sci.*, 1982, **8**, 133
8. Masuda, T., Sasaki, N. en Higashimura, T., *Macromolecules*, 1975, **8**, 717
9. Percec, V., *Polym. Bull.*, 1983, **10**, 1
10. Yannoni, C.S. en Kendrick, R.D., *J. Chem. Phys.*, 1981, **74**, 747
11. Bordor, G., *Structural Investigation of Polymers*, Akademia Viado (Budapest), 1991, p 355
12. Vosloo, H.C.M. en Luyt, A.S., *J. Therm. Anal.*, 1995, **44**, 1261
13. Ciancusi, A.M., Furlami, A., La Ginestra, A., Russo, M.V., Palyi, G. en Vizi-Orosz, A., *Polymer*, 1990, **31**, 1568
14. Pavia, D.L., Lampman, G.M., en Kriz, G.S., *Introduction to Spectroscopy*, Saunders College (Philadelphia). 1979, p 196 - 198
15. Simionescu, C.I. en Percec, V., *J. Polym. Sci., Polym. Symp.*, 1980, **67**, 43
16. Bratsch, S.G., *J. Chem. Ed.*, 1985, **62**, 101
17. Finar, I.L., *Organic Chemistry, Volume 1 : The Fundamental Principles*, 6<sup>de</sup> Uitgawe, (England), 1973, p 40, 701 - 704, 770 - 772
18. March, J., *Advanced Organic Chemistry : Reactions and Mechanisms*, 3<sup>de</sup> Uitgawe, (New York), 1985, p 13, 24, 71
19. Silverstein, R.M., Bassler, G.C. en Morrill, T.C., *Spectrometric Investigations of Organic Compounds*, 5<sup>de</sup> Uitgawe, John Wiley & Sons (New York), 1991



### Die Metatesepolimerisasie van Alkyne

Die alkyne, fenielasetileen is katalities in die teenwoordigheid van molibdeenheksakarboniel en 'n verskeidenheid fenoliese kokatalisatore gepolimeriseer. Die verloop van polimerisasie is gaschromatografies gemoniteer. Die strukturele en morfologiese eienskappe van polifenielasetileen asook die rol wat die fenoliese kokatalisatore in die voorgestelde metaalkarbeenmeganisme speel, is nagegaan.

Die invloed van die aantal hidroksielgroepe, die afstand van die hidroksielgroep vanaf die aromatiese kern, die variasie in funksionele groepe in die plek van die hidroksielgroep op die aromatiese ring, die invloed van die aantal gekonjugeerde aromatiese kerne en die invloed van alifatiese alkohole op die polimeerprodukte en polimerisasieaktiwiteit van die  $\text{Mo}(\text{CO})_6$ -katalisatorsisteem is nagegaan.

Die toename in die aantal hidroksielgroepe op die fenielring is sodanige dat resorsinol ( $\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})_2$ ) as kokatalisator tot dieselfde  $\text{Mo}(\text{CO})_6$ -katalisatoraktiwiteit lei as fenol terwyl floroglusinol ( $\text{C}_6\text{H}_3(\text{OH})_3$ ) tot 'n verlaging van die aktiwiteit van die  $\text{Mo}(\text{CO})_6$ -katalisatorsisteem lei. Beide resorsinol en floroglusinol is onderhewig aan keto-enoltautomerie. Die moontlikheid dat die ketoniese verbinding enige aktiverende invloed op die katalisatoraktiwiteit uitoefen is uitgeskakel deurdat 'n ketoon, sikloheksanoon as kokatalisator tot dieselfde katalisatoraktiwiteit lei as in die sisteem waar die kokatalisator afwesig is.

Sodra die afstand tussen die fenielring en die hidroksielgroep vergroot deur bensielalkohol ( $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{OH}$ ) of fenetielalkohol ( $\text{C}_6\text{H}_5(\text{CH}_2)_2\text{OH}$ ) in plaas van fenol te gebruik, verlaag die aktiwiteit van die  $\text{Mo}(\text{CO})_6$ -katalisatorsisteem in so 'n mate dat

---

die reaksietempo van dieselfde orde is as vir die sisteem waar die kokatalisator totaal afwesig is.

Indien 'n alifatiese alkohol as kokatalisator gebruik word, word 'n verlaging in die aktiwiteit van die  $\text{Mo}(\text{CO})_6$ -katalisatorsisteem waargeneem ten opsigte van sisteme waar fenoliese verbindings as kokatalisatore aangewend is. Die gebruik van alifatiese alkohole met verskillende kettinglengtes lei tot 'n afname in die aktiwiteit van die  $\text{Mo}(\text{CO})_6$ -katalisatorsisteem saam met 'n toename in die kettinglengte van die alifatiese alkohol.

Vervanging van die hidroksielgroep op die benseenring met ander funksionele groepe soos  $-\text{SO}_3\text{H}$  lei tot die verhoging in aktiwiteit van die  $\text{Mo}(\text{CO})_6$ -katalisatorsisteem wanneer die sisteem vergelyk word met die  $\text{Mo}(\text{CO})_6/\text{PhOH}$ -sisteem. Funksionele groepe soos  $-\text{COOH}$ ,  $-\text{NH}_2$  en  $-\text{OCH}_3$  lei tot die verlaging of deaktivering van die  $\text{Mo}(\text{CO})_6$ -katalisatorsisteem.

Die resultate wat verkry is, versterk die meganistiese voorstelling dat die fenolverbinding nie met die metaalsentrum nie maar met die alkyn 'n interaksie ondergaan sodanig dat die tipe fenol wat 'n sterk gepolariseerde hidroksielgroep besit 'n intermolekulêre waterstofbinding tussen die waterstofatoom van die hidroksielgroep en die trippelbinding van die alkyn bevorder en die alkynbinding so polariseer dat interaksie tussen die metaalsentrum en die alkyn vergemaklik word.

'n Toename in die reaksietemperatuur lei tot 'n toename in die polimerisasietempo en 'n optimum katalisatoraktiwiteit word in die omgewing van  $120^\circ\text{C}$  bereik waarna die opbrengs konstant bly. 'n Toename in die reaksietemperatuur lei tot 'n afname in die cis-inhoud van die polimeer en ook tot die afname in molekulêre massa van die

polimeer. Die morfologie van die polimeer verander ook van 'n meer poreuse polimeerstruktuur na 'n meer emaljeagtige polimeerstruktuur terwyl die polimeerkleur van helderoranje na liggeel verander.

Die polifenielasetileen wat by 120 °C berei is in die teenwoordigheid van 'n verskeie fenoliese kokatalisatore, is geel en besit 'n algemene poreuse morfologie met 'n gemengde *cis/trans*-struktuur en molekulêre massa tussen 2 500 en 30 000. Hierdie polimere is met behulp van IR-, UV- en KMR-spektroskopie as polifenielasetileen geïdentifiseer en met behulp van SEM- en GPC-analises gekarakteriseer.

Die beste resultate vir die polimerisasie van fenielasetileen is in die teenwoordigheid van die  $\text{Mo}(\text{CO})_6/2,4,6\text{-Cl}_3\text{C}_6\text{H}_2\text{OH}$ -katalisatorsisteem by 'n Mo/PhOH molverhouding van 1:100, 'n reaksietemperatuur van 120 °C en chloorbenseen as oplosmiddel verkry.



## *Summary*

---

### **The Metathesis Polymerization of Alkynes**

The alkyne, phenylacetylene was polymerized in the presence of molybdenehexacarbonyl and different phenolic cocatalysts via catalytic polymerization. The reaction was monitored using a gaschromatographic method. The structural and morphological entities of polyphenylacetylene as well as the role of the different cocatalysts on the proposed metal carbene reaction mechanism were obtained.

The influence of the number of hydroxyl groups, the distance of the hydroxyl group from the aromatic centre, the variation of functional groups other than the hydroxyl group on the phenyl ring as well as the influence of the number of conjugated aromatic centres and the influence of aliphatic alcohols on the polymerization activity of the  $\text{Mo}(\text{CO})_6$ -catalytic system for phenylacetylene polymerization were investigated.

The influence of an increasing number of hydroxyl groups on the phenyl ring shows that the  $\text{Mo}(\text{CO})_6$ -catalytic system has exactly the same activity in the presence of phenol than in the presence of resorcinol ( $\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})_2$ ) as cocatalyst. Phloroglucinol ( $\text{C}_6\text{H}_3(\text{OH})_3$ ) leads to a decrease in the activity of the  $\text{Mo}(\text{CO})_6$ -catalytic system. Both resorcinol and phloroglucinol undergo keto-enol tautomerism. The same catalyst activity is obtained when the ketone, cyclohexanone is used as a cocatalyst and in the absence of a cocatalyst. It is not possible for the ketonic compound to have any influence on the catalyst activity. •

A decrease in the activity of the  $\text{Mo}(\text{CO})_6$ -catalytic system is noted if the distance between the hydroxyl group and the aromatic centre increases. The reaction rate of

---

polymerization in the presence of benzyl alcohol ( $C_6H_5CH_2OH$ ) and phenetyl alcohol ( $C_6H_5(CH_2)_2OH$ ) as cocatalysts is in the same order as the reaction rate due to the activity of the  $Mo(CO)_6$ -catalyst system in the absence of the cocatalyst.

When aliphatic alcohols are used as cocatalysts a  $Mo(CO)_6$ -catalytic activity is observed which is lower than the catalyst activity obtained in the absence of any cocatalyst. Comparison between the different aliphatic alcohols tested shows that an increase in the chain length of the aliphatic alcohol leads to a decrease in the  $Mo(CO)_6$ -catalytic activity.

Replacement of the hydroxyl group on the phenolic ring with other functional groups leads to a slightly higher reaction rate if the functional group is benzosulphonic acid but groups like  $-COOH$ ,  $-NH_2$  and  $-OCH_3$  lead either to a decrease in the  $Mo(CO)_6$ -catalytic activity or to a total deactivation of the catalytic system.

Results obtained strengthened the mechanistic idea that the phenolic compound does not interact with the metal centre but with the alkyne. A strong polarized hydroxyl group enhances the formation of an intermolecular hydrogen bond between the hydrogen atom of the hydroxyl group and the tripple bond of the alkyne. The alkyne bond is then polarized in such a way that interaction between the metal centre and the alkyne is facilitated.

An increase in reaction temperature leads to an increase in polymerization rate. A maximum polymer yield is obtained in the region of  $120\text{ }^\circ\text{C}$  after which the yield is maintained at the same level. An increase in reaction temperature leads to a decrease in the cis-content of the polymer. The increase in temperature also leads to a decrease in the molecular weight of the polymer. A morphological change from a porous to an

enamel like polymer structure occurs and with an increase in temperature the polyphenylacetylene change in colour from bright orange to light yellow.

The polyphenylacetylene synthesized at 120°C in the presence of different phenolic cocatalysts is yellow and have a general porous morphology with a mixed *cis/trans*-structure and a molecular weight between 2 500 and 30 000. This polymer was identified as polyphenylacetylene by IR-, UV- and NMR-spectroscopy and characterized by SEM- and GPC-analysis.

The optimum results are obtained in the presence of the  $\text{Mo}(\text{CO})_6/2,4,6\text{-Cl}_3\text{C}_6\text{H}_2\text{OH}$ -catalytic system with a Mo/PhOH molar ratio of 1:100, a reaction temperature of 120 °C and chlorobenzene as solvent.



## *Dankbetuigings*

---

Ek wil my opregte dank hiermee uitspreek aan die volgende persone en instansies vir hul bydrae tydens my studie :

**Prof. H.C.M. Vosloo** wat as studieleier opgetree het en wat altyd met inspirerende nuwe idees na vore gekom het.

**Prof. J.A.K. du Plessis** wat as medeleier opgetree het en bereid was om tydig en ontydig hulp te verleen..

Die volgende personeellede van die **SASOL Sentrum vir Chemie**: **Prof. H.D. Nelson** vir die taalversorging van die verhandeling. **Mnr J.A. Joubert** vir die opneem van die KMR-spektra. **Mev. L van der Walt** en **Mnr. A. Fouche** vir hulle moeite met reagense en apparatuur.

**Dr. L.M. Tiedt** vir die bekendstelling en beskikbaarstelling van die SEM.

Vir die **S.N.O.** en **P.U.** vir **C.H.O.** wat my studies finansieël moontlik gemaak het.

Vir my **vriende** en **medestudente** wat baie van hul tyd moes opoffer om my te help met idees en tegnieke. My **ouers** en **familie** omdat hulle nooit geskroom het om my te ondersteun nie en altyd bereid was om te help.

**"Aan God die eer"**

Esna Pieters

1998

---