

UNIVERZITA KARLOVA V PRAZE

Přírodovědecká fakulta

Studijní program: Chemie

Studijní obor: Chemie



Jiří Sokol

POLYCYKLOTRIMERIZACE ALKYNŮ S VNITŘNÍMI
ETHYNYLOVÝMI SKUPINAMI

Polycyclotrimerization of alkynes with internal ethynyl groups

Bakalářská práce

Vedoucí bakalářské práce: Doc. RNDr. Jan Sedláček, Dr.

Praha 2016

Prohlášení

Prohlašuji, že jsem tuto závěrečnou práci zpracoval samostatně a že jsem uvedl všechny použité informační zdroje a literaturu. Tato práce ani její podstatná část nebyla předložena k získání jiného nebo stejného akademického titulu.

Jsem si vědom toho, že případné využití výsledků, získaných v této práci, mimo Univerzitu Karlovu v Praze je možné pouze po písemném souhlasu této univerzity.

V Praze dne 10. května 2016.

.....

podpis

ABSTRAKT

Byla prostudována možnost přípravy vysokomolekulárních produktů metodou polycyklotrimerizace alifatických a aromatických diyňů obsahujících (i) dvě vnitřní ethynylové skupiny nebo (ii) jednu vnitřní a jednu koncovou ethynylovou skupiny za katalýzy $\text{Co}_2(\text{CO})_8$. Bylo prokázáno, že příprava takovýchto produktů je možná. Polycyklotrimerizace alifatických diyňů s krátkou spojkou $(\text{CH}_2)_2$ mezi ethynylovými skupinami a polycyklotrimerizace aromatických diyňů vedly k polycyklotrimerním sítím obsahujícím tri-, tetra-, penta- a hexasubstituované benzenové segmenty. V případě polycyklotrimerů připravených z alifatických monomerů nebyl prokázán jejich mikroporézní charakter. V případě produktů připravených z aromatických monomerů byl mikroporézní charakter zaznamenán a v některých případech bylo u polycyklotrimerů dosaženo i vysokých hodnot specifických povrchů a to až $S_{\text{BET}} = 499 \text{ m}^2/\text{g}$. Desorpční izotermy dusíku na mikroporézních polycyklotrimerech vykazovaly výraznou neuzavřenou hysterezi, která naznačuje, že pronikání dusíku do polymerů bylo doprovázeno tvorbou dočasných pórů nebo zpřístupňováním obtížně dostupných pórů v polymeru.

ABSTRACT

The diynes of both aliphatic and aromatic types comprising either (i) two internal ethynyl groups or (ii) one internal and one terminal ethynyl group in the molecule were revealed as appropriate monomers for the $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ catalyzed polycyclootrimerization yielding high-molecular-weight products. The polycyclootrimerization of aliphatic diynes with a short $(\text{CH}_2)_2$ link between ethynyl groups and the polycyclootrimerization of aromatic diynes provided polycyclootrimer networks with tri-, tetra-, penta- and hexasubstituted benzene segments. The polycyclotrimers of aliphatic diynes did not exhibit microporous texture. On the other side, the polycyclotrimers of aromatic monomers were mostly microporous with specific surface area up to $S_{\text{BET}} = 499 \text{ m}^2/\text{g}$. The nitrogen desorption isotherms on microporous polycyclotrimers exhibited a significant unclosed hysteresis. This indicated that the penetration of nitrogen into polymers was accompanied by formation of temporary pores or opening permanent pores of worse accessibility.

KLÍČOVÁ SLOVA

acetyleny, alkyny, monoyny, diyne, polymerizace, cyklotrimerizace, polycyklotrimerizace, mikroporézní polymery, specifický povrch, BET, oktakarbonyl dikobaltu

KEYWORDS

acetylenes, alkynes, monoynes, diynes, polymerization, cyclotrimerization, polycyklotrimerization, microporous polymers, specific surface, BET, dicobalt octacarbonyl

PODĚKOVÁNÍ

Chtěl bych poděkovat svému školiteli Doc. RNDr. Janu Sedláčkovi, Dr. za odborné vedení mé bakalářské práce, pomoc při provádění experimentů a jich následném vyhodnocování, osobní a vždy vstřícný přístup a především za trpělivost a ochotu, s kterou k vedení mé bakalářské práce přistupoval.

Taktéž děkuji RNDr. Jiřímu Zedníkovi, Ph.D. za měření a konzultace NMR spekter a syntézu některých monomerů, Mgr. Evě Slovákové, Ph.D. za pomoc při experimentální části, Mgr. Radoslavě Sivkové za pomoc při měření IČ spekter a syntéze některých monomerů, Ing. Martinu Kubů, Ph.D. za měření specifických povrchů metodou BET, Ing. Jiřímu Brusovi, Dr. za měření CP/MAS NMR spekter. Dále bych chtěl poděkovat všem členům Katedry fyzikální a makromolekulární chemie za ochotu, vstřícnost a osobní přístup, kterého se mi po celou dobu dostávalo.

OBSAH

1 Úvod	8
2 Literární přehled	10
2.1 Cyklotrimerizace alkynů v organické syntéze	10
2.2 Využití cyklotrimerizace alkynů v polymerní syntéze	14
2.2.1 Příprava intenzivně větvených rozpustných kopolycyklotrimerů	14
2.2.2 Příprava porézních polycyklotrimerických sítí	16
2.2.3 Polycyklotrimerizace vnitřních diynů a polyynů	17
3 Cíle práce	19
4 Experimentální část	20
4.1 Použité chemikálie komerční	20
4.2 Chemikálie připravené	21
4.3 Polymerizace	22
4.4 Metody	23
4.4.1 ¹ H NMR spektroskopie	23
4.4.2 ¹³ C NMR spektroskopie	23
4.4.3 ¹³ C CP/MAS NMR spektroskopie	23
4.4.4 IČ spektroskopie	23
4.4.5 Size Exclusion Chromatography s polystyrenovou kalibrací (SEC/PS)	24
4.4.6 Zjišťování specifického povrchu na základě měření adsorpce N ₂	24
4.4.7 Termogravimetrická analýza (TGA)	25
5 Výsledky a diskuze	26
5.1 Cyklotrimerizace a polycyklotrimerizace alifatických alkynů katalyzovaná Co ₂ (CO) ₈	26
5.1.1 Cyklotrimerizace 5-decynu	26
5.1.2 Polycyklotrimerizace 2,6-oktadiynu a 2,8-dekadiynu	27
5.1.3 Polycyklotrimerizace α,ω-disubstituovaných-1,7-oktadiynů	31
5.1.4 Polycyklotrimerizace 1,5-dekadiynu	33
5.2 Polycyklotrimerizace aromatických diynů	36
5.2.1 Cyklotrimerizace tolanu na 1,2,3,4,5,6-hexafenylbenzen	36
5.2.2 Polycyklotrimerizace 1-ethynyl-4-(fenylethynyl)benzenu	36
5.2.3 Polycyklotrimerizace 1,4-bis(fenylethynyl)benzenu	40
5.2.4 Polycyklotrimerizace 4,4'-bis(fenylethynyl)bifenyly	42
5.2.5 Polycyklotrimerizace 5,6,11,12-tetrahydro-dibenzo[a,e]cyklooktanu	45
5.2.6 Adsorpční-desorpční izotermy N ₂ na mikroporézních aromatických polycyklotrimerech	47
6 Závěr	50
7 Seznam použité literatury	51

SEZNAM POUŽITÝCH ZKRATEK

Ar	aromatické jádro
BET	Brunauer, Emmett, Teller
Bu	butyl
c_{kat}	molární koncentrace katalyzátoru
c_{mon}	molární koncentrace monomeru
CP/MAS NMR	Cross-Polarization Magic Angle Spinning NMR spektroskopie
DAD	Diode Array Detector
DRIFTS	Diffuse Reflectance Infrared Fourier Transform Spectroscopy
Et_3Al	triethylaluminium
Et_2O	diethylether
KACH	Katedra anorganické chemie PřF UK
KFMCH	Katedra fyzikální a makromolekulární chemie PřF UK
MeO	methoxy
M_n	početní střed molekulové hmotnosti
MOP	mikroporézní organické polymery
M_w	hmotnostní střed molekulové hmotnosti
p	tlak
p_0	standardní tlak 101325 Pa
RID	Refractive Index Detector
S_{BET}	specifický povrch určený metodou dle Brunauera, Emmetta a Tellera
SEC	Size Exclusion Chromatography
SEC/PS	Size Exclusion Chromatography s polystyrenovou kalibrací
t_{95}	teplota, při které dojde k úbytku hmotnosti v rozsahu 5 %
TBDMSO	tercbutyldimethylsilyl
TGA	termogravimetrická analýza
THF	tetrahydrofuran
ÚFCH JH AV ČR	Ústav fyzikální chemie Jaroslava Heyrovského Akademie věd ČR
ÚMCH AV ČR	Ústav makromolekulární chemie Akademie věd ČR
V_{MI}	objem mikropórů
δ	chemický posun
$\rho_{(l)}^{t_v}$	hustota kapaliny při teplotě varu
Y	výtěžek

1 Úvod

Porézní materiály s vysokým specifickým povrchem jsou již dlouhá desetiletí součástí běžné chemické a technické praxe. Tyto materiály nalézají široké uplatnění především díky svým sorpčním schopnostem. Uplatňují se nejen ve formě filtračních a chromatografických náplní, ale i v některých farmaceutických produktech. Zvláště v poslední době se uplatňují také jako heterogenní katalyzátory. Význam těchto materiálů narůstá i s ohledem na možný rozvoj vodíkových technologií, u kterých není do současné doby spolehlivě zvládnuta technologie bezpečného uchování vodíku. Porézní materiály s vysokým specifickým povrchem by mohly právě v tomto ohledu sehrát velmi významnou úlohu, jakožto média pro bezpečné adsorpční skladování vodíku. Perspektivní je též využití porézních materiálů s vysokým specifickým povrchem pro odstraňování oxidu uhličitého z plyných směsí.

Přípravě různých druhů těchto porézních materiálů se dlouhodobě věnuje mnoho materiálových výzkumných center včetně laboratoře speciální polymerů na Katedře fyzikální a makromolekulární chemie PřF UK (KFMCH). Naše pracoviště se zaměřilo na vývoj porézních materiálů typu mikroporézních organických polymerů (MOP), přičemž jako výchozí monomery pro jejich syntézu využívá monomery s polymerizovatelnými ethynylovými skupinami. Jednou z možných metod přípravy MOP, která je na KFMCH studována, je polycyklotrimerizace aromatických i alifatických multiethynylovaných monomerů (především pak diyků) katalyzovaná komplexy přechodných kovů. Polycyklotrimerizace, v rámci které jsou transformovány koncové ethynylové skupiny monomerů, je poměrně dobře známá polymerizační reakce. V posledních zhruba pěti letech byla pak tato reakce optimalizována i pro přípravu MOP. Katalyzované polycyklotrimerizace zahrnující transformace vnitřních ethynylových skupin monomerů však nebyly zatím systematicky studovány.

Z tohoto faktu vycházelo i zadání této bakalářské práce, která se zaměřila na cyklotrimerizace a polycyklotrimerizace monomerů s jednou či dvěma vnitřními ethynylovými skupinami katalyzované oktakarbylem dikobaltu, $\text{Co}_2(\text{CO})_8$. Bakalářská práce se zejména věnuje studiu vztahu mezi molekulárně hmotnostním charakterem produktů na straně jedné a složením a strukturou monomerů na straně druhé. Zvýšená pozornost byla věnována polycyklotrimerizacím, které mohly

potenciálně poskytnout porézní polymery. Produkty těchto reakcí byly následně charakterizovány s důrazem kladeným především na jejich strukturní a texturní vlastnosti. Tématika řešené práce je součástí grantového projektu GAČR r.č. 15-09637S.

2 Literární přehled

2.1 Cyklotrimerizace alkynů v organické syntéze

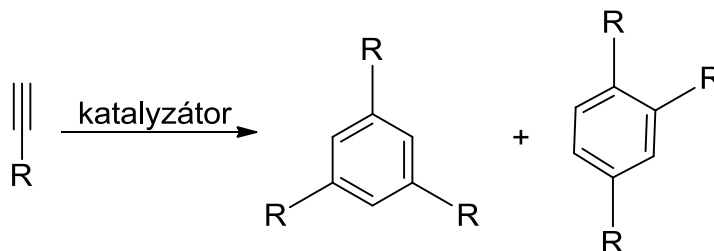
[2+2+2] Cyklotrimerizace (též [2+2+2] cykloadice, dále jen cyklotrimerizace) sloučenin obsahujících ethynylové skupiny vedoucí ke vzniku benzenu nebo substituovaných benzenů je již dlouhou dobu známý proces. První zmínky o provedení termických cyklotrimerizací acetyleny vedoucích k benzenu lze dohledat v publikacích více než před sto lety¹. Cestu ke zkoumání cyklotrimerizací acetylenů katalyzovaných přechodnými kovy však otevřel až v roce 1949 W. Reppe a kol., který za použití nikelnatých sloučenin připravil benzen z acetyleny². Tímto započal řadu následujících studií, které objevily cyklotrimerizační katalytickou aktivitu i u řady sloučenin a komplexů přechodných kovů (Co, Rh, Fe, Ru, Ti, Ta, Nb) a některých binárních systémů (Zr/Ni, Zr/Cu)^{3,4}. Reakci je možno využít při cyklotrimerizaci ethynylových skupin vnitřních i koncových nebo při cyklotrimerizaci substrátů obsahujících oba dva typy ethynylových skupin. Cyklotrimerizované ethynylové skupiny mohou být součástí jedné nebo více molekul. Možné kombinace ethynylových skupin, které vstupují do reakce, shrnuje Tabulka 1.

Tabulka 1 Možné kombinace ethynylových skupin vstupujících do cyklotrimerizace, $-C\equiv C-$ značí vnitřní ethynylovou skupinu, $-C\equiv CH$ značí koncovou ethynylovou skupinu.

Kombinace číslo			
1	$-C\equiv CH$	$-C\equiv CH$	$-C\equiv CH$
2	$-C\equiv CH$	$-C\equiv CH$	$-C\equiv C-$
3	$-C\equiv CH$	$-C\equiv C-$	$-C\equiv C-$
4	$-C\equiv C-$	$-C\equiv C-$	$-C\equiv C-$

Klasickým příkladem využití cyklotrimerizace je homocyklotrimerizace sloučenin, nesoucích jednu koncovou ethynylovou skupinu, katalyzovaná dnes nejčastěji sloučeninami nebo komplexy Co, Ni, Rh, Ru, Ta a Nb. Reakce poskytuje směs 1,3,5- a 1,2,4-trisubstituovaných benzenů (Obrázek 1) a lze pomocí ní např.

transformovat fenylacetylen na směs 1,3,5- a 1,2,4-trifenybenzenů. Tento typ cyklotrimerizace byl např. úspěšně využit při přípravě 1,3,5- a 1,2,4-triferrocenylbenzenů z ethynylferrocenu⁵. Jako katalyzátor byl v tomto případě použit TaCl₅ ve směsi s tetrafenylstannanem. Cyklotrimerizace se tak může uplatnit jako alternativa k elektrofilní aromatické substituci a výrazně zjednodušit syntézu některých produktů, které jsou elektrofilní aromatickou substitucí obtížně připravitelné.

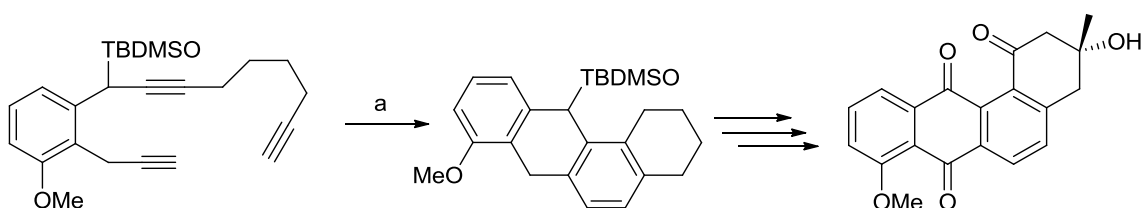


Obrázek 1 Cyklotrimerizace monosubstituovaného acetylenu za vzniku směsi 1,3,5- a 1,2,4-trisubstituovaných benzenů, R – alkyl nebo aryl.

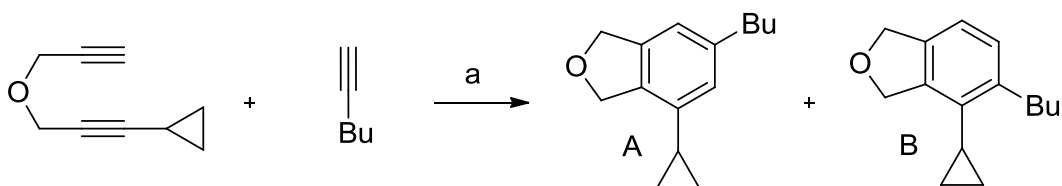
Dalším příkladem využití cyklotrimerizace v organické syntéze je syntéza antibiotika (–)-8-*O*-methyltetragonomycinu, kde lze cyklotrimerizaci využít při jednom z reakčních kroků (Obrázek 2)⁶. Tato reakce dokazuje, že cyklotrimerizace se může uplatnit jak při transformaci koncových ethynylových skupin, tak při transformaci vnitřních ethynylových skupin a to v rámci jedné molekuly. V případě použití některých katalyzátorů lze dokonce dosáhnout vysoké míry regioselektivity cyklotrimerizační reakce, jak ukazuje např. práce M. Kotory a kol⁷. Při kocyklotrimerizaci dle Obrázku 3 za použití chloreklootadienového komplexu ruthenia dosáhli autoři výtěžku izomerních produktů v poměru 15:1 ve prospěch produktu označeného v obrázku jako **A**. Kromě toho reakce ukazuje možnost kocyklotrimerizace jedné molekuly monoethynylovaného substrátu a jedné molekuly diethynylovaného substrátu, který obsahuje jednu koncovou a jednu vnitřní ethynylovou skupinu. Příklad cyklotrimerizace substrátu obsahujícího výhradně vnitřní ethynylové skupiny je ukázán na Obrázku 4 zachycujícím homocyklotrimerizaci difenylacetylenu (tolanu) na hexafenylbenzen. Tato reakce byla katalyzována ClCo(PPh₃)₃ (cit. ⁸).

I přesto, že cyklotrimerizační reakce může probíhat na rozličných katalyzátorech a transformovat substráty různého typu, je obecně přijímaný reakční mechanismus

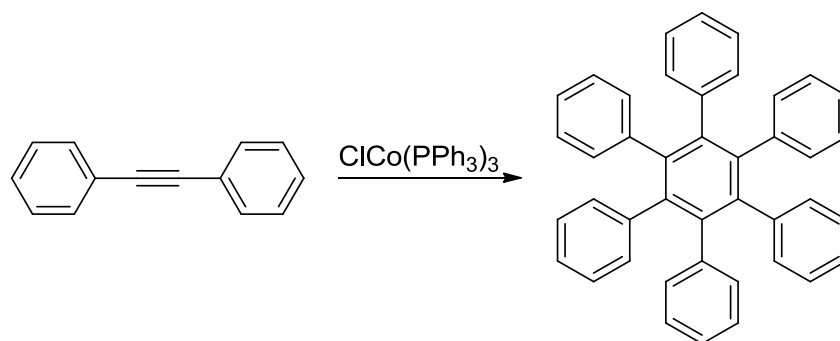
relativně jednoduchý (viz Obrázek 5)⁹. Sled dílčích reakcí při cyklotrimerizaci začíná reakcí molekuly katalyzátoru s dvěma ethynylovými skupinami, kdy molekula katalyzátoru interaguje s acetylenickým π -systémem. Vzniklý meziprodukt přechází na metalacyklopentadienový cyklus, který dále reaguje s další ethynylovou skupinou za vzniku metalacykloheptatrienového cyklu (meziprodukt **C**) nebo ve smyslu Dielsovy-Alderovy cykloadice za vzniku bicyklické molekuly (meziprodukt **D**). Katalytický cyklus se uzavírá regenerací komplexu kovu a vznikem stabilního substituovaného benzenu.



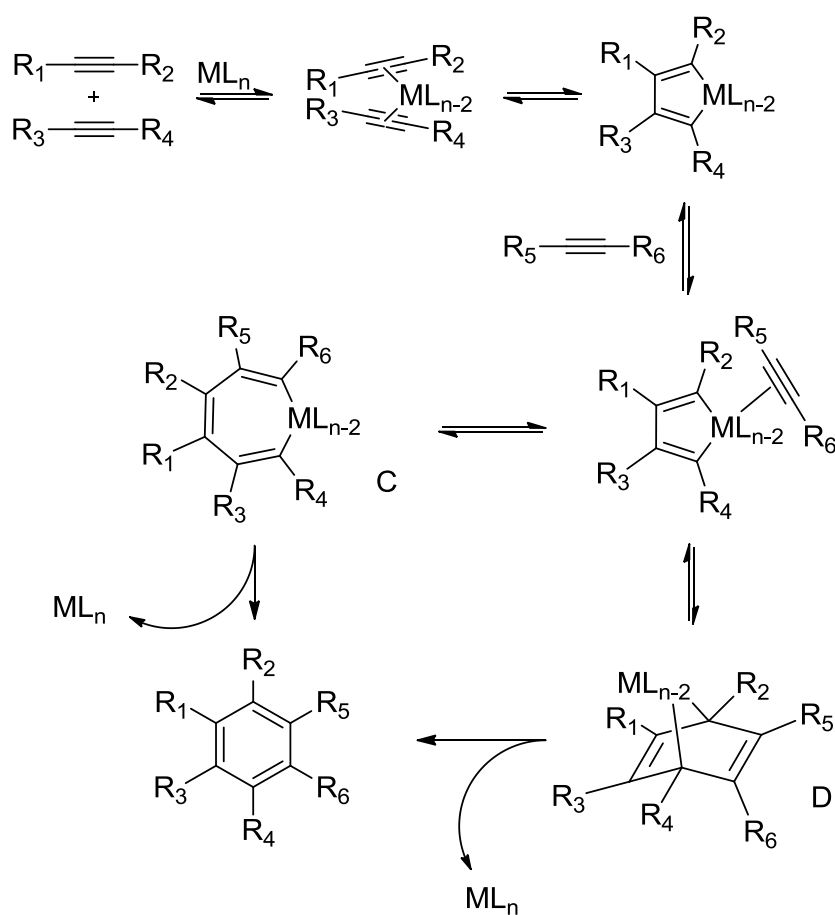
Obrázek 2 Využití cyklotrimerizace při syntéze antibiotika (-)-8-*O*-methyltetragonomycinu. Cyklotrimerizace se zde využívá jako jeden z reakčních kroků s výtěžkem až 66 %, (a) $\text{CpCo}(\text{C}_2\text{H}_4)_2$ (Cp je cyklopentadienyl), Et_2O , ohřívání z $-80\text{ }^\circ\text{C}$ na pokojovou teplotu, 18 h (cit. ⁶).



Obrázek 3 Kocyklotrimerizace [3-(prop-2-yn-1-yloxy)prop-1-yn-1-yl]cyklopropanu a butylacetyleny poskytující směs produktů A a B v poměru 15:1, (a) $\text{CpRu}(\text{cod})\text{Cl}$ (cod je 1,5-cyklooktadien), dichlormethan, 26 h, Bu – butyl⁷.



Obrázek 4 Syntéza hexafenylbenzenu z difenylacetylenů katalyzovaná $\text{ClCo}(\text{PPh}_3)_3$.



Obrázek 5 Reakční mechanismus cyklotrimerizace acetylenů na komplexech kovů. Pro zjednodušení je uveden pouze jeden možný izomerní produkt. Obrázek byl přepracován na základě článku M. Lautense a kol.⁹

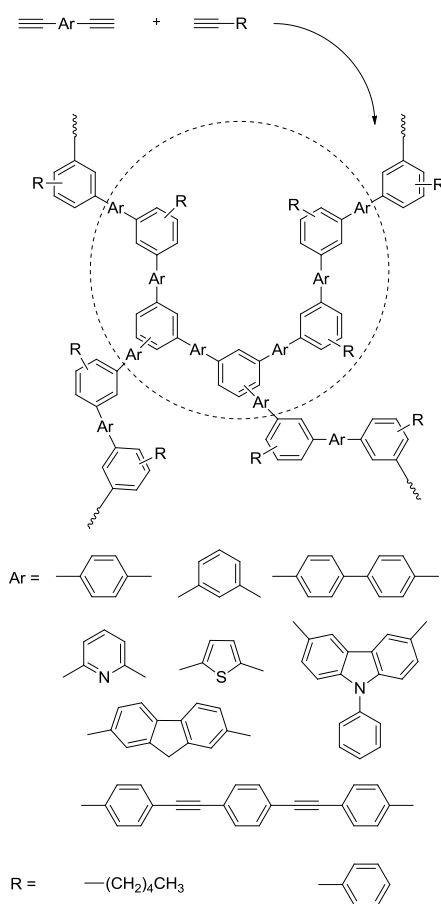
2.2 Využití cyklotrimerizace alkynů v polymerní syntéze

Mimo využití v organické syntéze lze cyklotrimerizaci využít i pro přípravu vysokomolekulárních polymerních produktů. V případě použití některých monomerů, obsahujících více ethynylových skupin na jednu molekulu monomeru, je možno očekávat v prvním kroku vznik cyklotrimerního produktu, který nese minimálně jednu nezreagovanou ethynylovou skupinu, která je schopna zúčastnit se následných cyklotrimerizačních kroků. Reakce tak dává vzniknout vysokomolekulárním produktům, které se mohou intenzivně větvit (tzv. hyper-branched polymer), obsahovat makrocikly, nebo se síťovat¹⁰. Reakce se v tomto případě označuje jako polycyklotrimerizace. Použitím směsi monoethynylovaných, diethynylovaných, příp. multiethynylovaných výchozích monomerů lze účinně řídit architekturu polycyklotrimerních produktů¹¹. Reakce se v případě použití směsi monomerů, které tvoří vysokomolekulární produkty, označuje jako kopolycyklotrimerizace.

2.2.1 Příprava intenzivně větvených rozpustných kopolycyklotrimerů

Přípravou rozpustných vysoce větvených kopolycyklotrimerů se zabýval M. Häußler a kol¹¹. Autorům se podařilo připravit řadu produktů založených na motivu větvených substituovaných polyfenylenů, u kterých bylo zabráněno síťování. Pro přípravu těchto látek byly použity násady, které obsahovaly aromatické diyny s koncovými ethynylovými skupinami v kombinaci s monoynem taktéž s koncovou ethynylovou skupinou, tak jak ukazuje Obrázek 6. Použité polycyklotrimerizační katalyzátory byly založeny především na $TaCl_5$ a $NbCl_5$. Autoři předpokládali, že přidání monoynu do reakční směsi ve vhodném množství potlačí síťování produktů, které pozorovali při homopolycyklotrimerizaci aromatických diynů. Tento předpoklad se potvrdil a byla připravena řada rozpustných produktů, které nicméně dosahovaly vysokých molekulových hmotností, M_w až $1,8 \cdot 10^5$, přičemž často bylo dosahováno téměř kvantitativních výtěžků. Autorům se podařilo do polycyklotrimerů zavést celou řadu zajímavých segmentů (heterocykly, fluorenové jednotky, ale i vnitřní diyn). Zvláště vnitřní diyn je velmi zajímavý, vzhledem k tomu, že se podařilo v produktu zachovat vnitřní ethynylové skupiny, u nichž by přicházelo v úvahu též zapojení do cyklotrimerizace. Obecně autoři konstatují, že při použití alifatických monoynů bylo

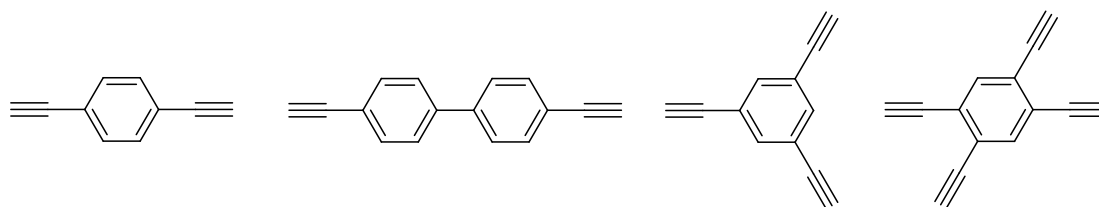
dosaženo lepších výtěžků než při použití aromatických monyů. Toto odůvodňují pravděpodobnou vyšší rozpustností narůstajících kopolycyklotimerů, které jsou částečně substituovány alifatickými skupinami oproti kopolycyklotimerům, které nesou výlučně aromatické skupiny. Vyšší rozpustnost částečně alifatického kopolycyklotimeru umožňuje dosáhnout vyšší molekulové hmotnosti tohoto kopolymeru na rozdíl od čistě aromatických kopolycyklotimerů. Autoři dále diskutují elektrondonorní/elektronakceptorní efekt alifatických a aromatických substituentů na průběh kopolycyklotimerizace. Alifatický substituent zajišťuje vyšší míru elektronové hustoty na ethynylové skupině, naproti tomu aromatický substituent elektronovou hustotu z ethynylové skupiny odčerpává. Autoři předpokládají vyšší reaktivitu elektronově obohacených ethynylových skupin alifatických monyů.



Obrázek 6 Příklady vysoce větvených polyarylenů (tzv. hyper-branched polyarylenes). Kruhem je vyznačen základní polyarylenový strukturální motiv. Přepřacováno na základě článku M. Häußlera a kol. ¹¹.

2.2.2 Příprava porézních polycyklotrimerních sítí

Literatura ukazuje, že provedeme-li homopolycyklotrimerizaci arenů s dvěma či více koncovými ethynylovými skupinami (diethynylareny až multiethynylareny) bez přídavku monoynu, získáme nerozpustné sesíťované polycyklotrimery, které často vykazují charakter mikroporézních organických polymerů (MOP). Polymery typu MOP jsou v rozpouštědlech nebotnající polymery s permanentními mikropóry a s vysokým specifickým povrchem řádu stovek až několika tisíc m^2/g . Výzkumem těchto polycyklotrimerizací se jako první zabývali Liu a kol.¹², kteří za použití $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ jako katalyzátoru polycyklotrimerizovali 1,4-diethynylbenze, 4,4'-diethynylbifenyl, 1,3,5-triethynylbenzen a 1,2,4,5-tetraethynylbenzen (Obrázek 7).



Obrázek 7 Monomery použité Liuem a kol. pro přípravu sesíťovaných polycyklotrimerů typu MOP.

Reakce poskytly sesíťované nerozpustné produkty. IČ spektroskopie prokázala, že v případě polycyklotrimerů odvozených od diethynylovaných monomerů (1,4-diethynylbenzen a 4,4'-diethynylbifenyl), nejsou v produktu přítomné nezreagované ethynylové skupiny, a tedy, že došlo ke kvantitativní přeměně těchto skupin cyklotrimerizací. Naproti tomu v případě triethynylovaného a tetraethynylovaného monomeru byly nezreagované ethynylové skupiny v produktech detekovány. Autoři taktéž zkoumali specifické povrchy vzniklých produktů pomocí měření adsorpčních-desorpčních izoterem dusíku při 77 K a následného vyhodnocení pomocí metody Brunauera, Emmetta a Telleri (BET). Hodnoty specifických povrchů S_{BET} byly v rozmezí 1013 až 1246 m^2/g .

Polycyklotrimerizace 1,4-diethynylbenzenu, 2,6-diethynylnaftalenu a 2,6-diethynylantracenu katalyzované systémem $\text{TaCl}_5/\text{Ph}_4\text{Sn}$ byly prováděny na KFMCH PřF UK v Praze^{13,14}. Dané monomery byly polycyklotrimerizovány

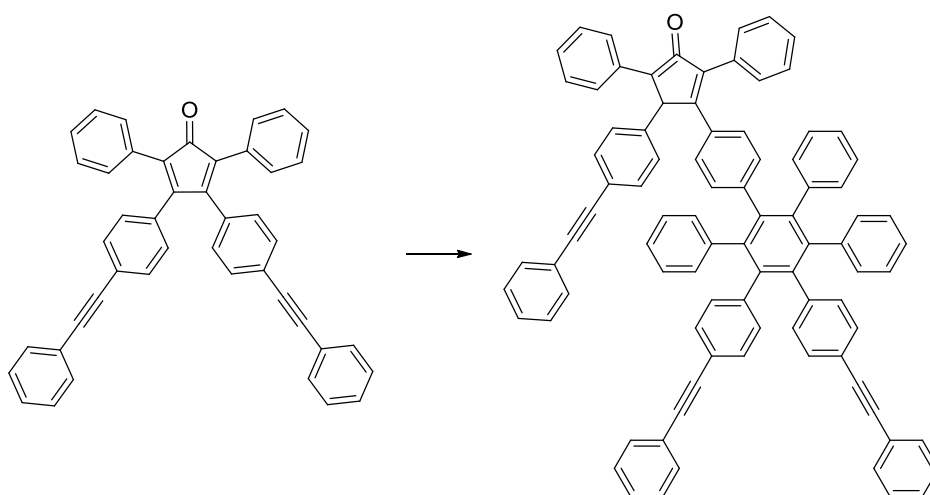
v prostředí benzenu za vzniku nerozpustných produktů. Polycyklotrimery 1,4-diethynylbenzenu a 2,6-diethynylnaftalenu vykazovaly porézní charakter s hodnotami $S_{\text{BET}} = 1299 \text{ m}^2/\text{g}$ a $S_{\text{BET}} = 418 \text{ m}^2/\text{g}$. Autoři taktéž diskutovali průběh polycyklotrimerizací těchto monomerů na základě úvahy, že polycyklotrimerizace může probíhat následujícími módy: **(i)** Dílčí polycyklotrimerizační krok probíhá za účasti tří nezávislých molekul n-merů a/nebo monomerů, z nichž každý poskytne do reakce jednu ethynylovou skupinu, což vede k nárůstu velikosti větvené makromolekuly, nikoliv však k sesíťování (mód A). **(ii)** Dílčí polycyklotrimerizační krok probíhá za účasti jedné molekuly n-meru popř. monomeru poskytující jednu ethynylovou skupinu a jedné molekuly jiného n-meru, u kterého se do polycyklotrimerizace zapojují dvě volné ethynylové skupiny. V rámci tohoto módu se zvýší molekulová hmotnost makromolekuly a současně dojde k intramolekulárnímu sesíťování (mód B). **(iii)** Dílčí polycyklotrimerizační krok probíhá čistě intramolekulárně na jedné makromolekule, přičemž reakce se zúčastní tři volné ethynylové skupiny této makromolekuly (mód C). V rámci tohoto reakčního módu dojde pouze k intramolekulárnímu síťování bez nárůstu molekulové hmotnosti makromolekuly. Tato tvrzení autoři doprovodili výpočtem stupňů konverze pro ethynylové skupiny v rámci jednotlivých módů polycyklotrimerizace a experimentálními hodnotami, získanými při polycyklotrimerizaci jednotlivých diethynylarenů. Autoři dospěli k závěru, že podíl jednotlivých módů polycyklotrimerizace (A, B, C) je závislý na struktuře arylenové spojky ethynylových skupin v molekule monomeru. Na polycyklotrimerizaci 2,6-diethynylantracenu se podílel prakticky výhradně reakční mód A. Produktem pak byl pouze intenzivně větvený polycyklotrimer nevykazující mikroporozitu. Na polycyklotrimerizaci 1,4-diethynylbenzenu a 2,6-diethynylnaftalenu se vedle módu A podílely i reakční módy B popř. C, v důsledku čehož vznikly sesíťované mikroporézní produkty.

2.2.3 Polycyklotrimerizace vnitřních diynů a polyynů

V předchozích dvou kapitolách byla popsána příprava polycyklotrimerů z převážně aromatických monomerů obsahujících více **koncových** ethynylových skupin. Otázkou je, zda by bylo možné obdobným způsobem transformovat i monomery obsahující dvě nebo i více ethynylových skupin **vnitřních**. Tedy například, zda by bylo

možno katalyticky transformovat 1,4-bis(fenylethynyl)benzen na polycyklotrimer s hexafenylbenzenovými segmenty obdobným způsobem, jako byl transformován 1,4-diethynylbenzen na polycyklotrimer s trifenylbenzenovými segmenty. Ačkoliv jsou cyklotrimerizace substrátů s vnitřními ethynylovými skupinami používány v organické syntéze nízkomolekulárních látek, využití této reakce v polymerní chemii nebylo zřejmě zatím popsáno a to i přesto, že případné produkty by byly žádané, jak ukazuje např. zájem literatury o polyfenyleny s hexafenylbenzenovými segmenty. Tyto látky jsou však připravovány jiným (náročným) způsobem, který bude popsán v následujícím odstavci.

Polyfenyleny s hexafenylbenzenovými segmenty jsou připravovány Dielsovou-Alderovou reakcí z monomerů typu tetrasubstituovaných cyklopentadienonů, tak jak ukazuje Obrázek 8. Výchozí cyklopentadienony obsahují kombinaci fenylových a fenylethynylfenylových substituentů. Tuto metodu přípravy popsal v roce 1997 K. Müller a kol.¹⁵. U připravených produktů byl dosažen hmotnostní střed molekulové hmotnosti až $M_w = 107000$. Podobným způsobem se podařilo připravit produkty s hexafenylbenzenovými segmenty např. i A. Rusanovi a kol., avšak za použití jiné násady¹⁶.



Obrázek 8 Syntéza vysoce větvených polyfenylenů s hexafenylbenzenovými segmenty pomocí Dielsovy-Alderovy reakce. Přepřacováno na základě článku B. Voit a kol.¹⁷.

3 Cíle práce

- Prostudovat cyklotrimerizaci série alifatických, aromatických a aromaticko-alifatických diynů obsahujících **(i)** buď dvě vnitřní ethynylové skupiny, **(ii)** nebo jednu vnitřní a jednu koncovou ethynylovou skupinu při použití oktakarboxyl dikobaltu, $\text{Co}_2(\text{CO})_8$, jako cyklotrimerizačního katalyzátoru.
- Prostudovat rozsah intermolekulárního a intramolekulárního příspěvku k cyklotrimerizaci v závislosti na typu diynového substrátu a typu a vzájemné poloze jeho ethynylových skupin.
- Detailněji prostudovat cyklotrimerizace substrátů poskytující větvené a sesíťované polymerní produkty a posoudit možnost dosažení mikroporézní textury u sesíťovaných polymerních produktů.

4 Experimentální část

4.1 Použité chemikálie komerční

Katalyzátor:	Oktakarbonyl dikobalt (Sigma-Aldrich, čistota > 90,0 %)
Monomery:	3,9-Dodekadiyn (TCI Europe, čistota > 97,0 %) 2,8-Dekadiyn (TCI Europe, čistota > 97,0 %) 2,6-Oktadiyn (TCI Europe, čistota > 97,0 %) 1,5-Dekadiyn (TCI Europe, čistota > 97,0 %) 1-Ethynyl-4-fenylethynylbenzen (TCI Europe, čistota > 97,0 %) 1,4-Bis(fenylethynyl)benzen (Alfa-Aesar, čistota > 97,0 %) 5-Decyn (TCI Europe, čistota > 98,0 %) 5,6,11,12-Tetrahydro-dibenzo[a,e]cyklooktan (TCI Europe, čistota > 96,0 %) Difenylnacetylen (Acros Organics, čistota > 99,0 %)
Další chemikálie:	1,7-Oktadiyn (TCI Europe, čistota > 97,0 %) Jodbenzen (Sigma-Aldrich, čistota > 99,0 %) Chlorid bis(trifenyfosfin)palladnatý (Sigma-Aldrich, čistota > 98,0 %) Jodid měďný (Sigma-Aldrich, čistota > 99,5 %) Trifenyfosfin (Sigma-Aldrich, čistota > 98,5 %)
Rozpouštědla:	Tetrahydrofuran for HPLC (Sigma-Aldrich) používán bez dalších úprav pro Size Exclusion Chromatography (SEC) Dichlormethan p. a. (Lach-Ner) Chloroform p. a. (Lach-Ner) Diethylether p. a. (Lach-Ner) Toluen p. a. (Lach-Ner) Methanol p. a. (Lach-Ner) Hexan p. a. (Lach-Ner) Piperidin (Sigma-Aldrich, čistota > 99 %)

4.2 Chemikálie připravené

4,4'-Bis(fenylethynyl)bifenyl (syntetizován RNDr. Jiřím Zedníkem, Ph.D. pomocí Sonogashirova couplingu¹⁸)

1,8-Difenyl-1,7-oktadiyn byl syntetizován Sonogashirovým couplingem¹⁸. Ve schlenkově baňce bylo v inertní argonové atmosféře rozpuštěno v 15 ml piperidinu 15 mmol 1,7-oktadiynu a 30 mmol jodbenzenu, do baňky bylo dále přidáno 0,9 mmol chloridu bis(trifenylfosfin)palladnatého, 0,9 mmol jodidu měďného a 1,2 mmol trifenylfosfinu. Reakční směs byla ponechána za stálého míchání 36 hodin při laboratorní teplotě. Následně byla reakční směs zbavena rozpouštědel odpařením na rotační vakuové odparce. Odparek byl rozpuštěn v dichlormethanu a filtrován přes filtrační papír. Následně byly extrahovány zbytky katalyzátorů do zředěné kyseliny chlorovodíkové. Roztok produktu v dichlormethanu byl následně odpařen na rotační vakuové odparce. Na základě TLC byla provedena sloupcová chromatografie na silikagelu v mobilní fázi (95 % hexan, 5 % ethylacetát). Získaný produkt byl finálně přečištěn rekrystalizací. Získaný produkt byl analyzován metodami ¹H a ¹³C NMR, teplota tání činila 32,2 °C. Teplota tání a naměřená NMR spektra byly v dobré shodě s literaturou¹⁹. Vzhledem k tomu, že se podařilo získat látku v krystalické podobě, byla provedena rentgenová strukturní analýza na KACH PřF UK, která jednoznačně potvrdila, že se jedná o 1,8-difenyl-1,7-oktadiyn.

4.3 Polymerizace

Veškeré prováděné polycyklotrimerizace byly s ohledem na nestabilitu $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ na vzduchu prováděny v inertní argonové atmosféře, která byla udržována zatavením reakční směsi do skleněné ampule.

Reakce byly prováděny dvěma způsoby: **(i)** jako roztokové polycyklotrimerizace, kdy byl jako rozpouštědlo využit komerční předsušený 1,4-dioxan, nebo **(ii)** jako polycyklotrimerizace bezrozpouštědlové. Po zatavení reakční směsi do ampule byla směs temperována po dobu 14 dní při teplotě 120 °C. Vzhledem k částečnému rozkladu katalyzátoru a vzniku plynného oxidu uhelnatého v průběhu reakce docházelo k zvýšení tlaku v ampuli. Před terminací tedy bylo třeba každou ampuli podchladiť kapalným dusíkem, tak aby při samotném otevření nedošlo k explozi vzniklého oxidu uhelnatého. Reakční směs byla následně převedena do dichlormethanu, popř. do methanolu v případě, že byl produkt v dichlormethanu zcela rozpustný. Následně byla provedena separace samotného produktu.

U produktů, které byly v dichlormethanu nerozpustné, byla provedena filtrace a následné opakované promývání dichlormethanem, tak aby byly odstraněny nízkomolekulární produkty reakce. Na závěr byl produkt promýván koncentrovanou kyselinou chlorovodíkovou, tak aby byly odstraněny zbytky katalyzátoru. V případě, že se jednalo o v dichlormethanu rozpustné produkty, byla nejprve provedena filtrace přes 3 cm vysoký sloupec silikagelu, následně byl produkt zbaven zbytků katalyzátoru pomocí sloupcové chromatografie.

4.4 Metody

4.4.1 ^1H NMR spektroskopie

Pro měření ^1H NMR spekter v roztoku byl využíván spektrometr Varian Unity Inova 400. Jako rozpouštědlo byl využíván deuterovaný dichlormethan. Měření probíhalo za koncentrace 15 mg/ml při teplotě 24 °C. Referencování bylo provedeno na signál rozpouštědla ^1H NMR (δ , 5,32 ppm). Měření prováděl RNDr. Jiří Zedník, Ph.D. (KFMCH).

4.4.2 ^{13}C NMR spektroskopie

Pro měření ^{13}C NMR spekter v roztoku byl využíván spektrometr Varian Unity Inova 400. Jako rozpouštědlo byl využíván deuterovaný dichlormethan. Měření bylo prováděno při koncentraci vzorku 15 mg/ml a při teplotě 24 °C. Referencování bylo provedeno na signál rozpouštědla ^{13}C NMR (δ , 54,0 ppm). Měření prováděl RNDr. Jiří Zedník, Ph.D. (KFMCH).

4.4.3 ^{13}C CP/MAS NMR spektroskopie

Pro měření ^{13}C CP/MAS (Cross-Polarization Magic Angle Spinning) NMR byl využíván spektrometr Bruker Avance III HD 500 US/WB. Vzorky byly měřeny v rotorcích z ZrO_2 s průměrem 3,2 nebo 4 mm. Rotační frekvence činila 20 kHz. Měření prováděl Ing. Jiří Brus, Ph.D. (ÚMCH AV ČR).

4.4.4 IČ spektroskopie

Pro měření IČ spekter byl využíván spektrometr Nicolet Magna IR 760. Měření bylo v módu Diffuse Reflectance Infrared Fourier Transform Spectroscopy (DRIFTS).

Vzorky v pevné fázi byly před měřením ředěny KBr, vzorky kapalné byly měřeny bez ředění KBr v tenkém filmu na KBr okénku.

4.4.5 Size Exclusion Chromatography s polystyrenovou kalibrací (SEC/PS)

Měření Size Exclusion Chromatography s polystyrenovou kalibrací (SEC/PS) bylo prováděno na aparatuře, která byla složena z pumpy Agilent Technologies 1100 Series, UV-VIS detektoru s diodovým polem (DAD) Hewlett Packard 1100, diferenčního refraktometru (RID) Agilent Technologies 1100 Series, šesticestného dávkovacího ventilu (výrobce Rheodyne) a tří sériově uspořádaných kolon Mixed B, Mixed C, Mixed E (výrobce Polymer Laboratories Bristol). Chromatogram byl zaznamenáván pomocí odezvy diferenčního refraktometru, a taktéž pomocí odezvy UV-VIS detektoru při vlnové délce 254 nm. Mobilní fází byl tetrahydrofuran, jehož průtok kolonou činil 0,7 ml/min. Na kolonu byly dávkovány roztoky zkoumaných rozpustných vzorků v tetrahydrofuranu o objemu 20 μ l a koncentraci 5 mg/ml.

4.4.6 Zjišťování specifického povrchu na základě měření adsorpce N₂

Zjišťování specifického povrchu vzorků bylo prováděno na přístroji ASAP 2020, výrobce Micrometrics, na ÚFCH JH AV ČR. Vzorky byly před samotným měřením odplyněny ve vakuu. Odplyňování bylo zahájeno při laboratorní teplotě a postupně se teplota zvyšovala až na teplotu 353 K (rychlost teplotní změny 0,5 K/min). Po dosažení teploty 353 K se vzorky za použití výkonné turbomolekulární pumpy odplyňovaly do dosažení tlaku 1 Pa a poté ještě 6 až 12 hodin. Následně již byla měřena samotná adsorpční a desorpční izoterma dusíku při teplotě varu dusíku (77 K). Ze získaných dat v rozmezí relativních tlaků dusíku $p/p_0 = 0,05$ až $0,25$ (p_0 značí standardní tlak 101325 Pa) byla pomocí vyhodnocené dle Brunaera, Emmetta a Teller (BET) získána hodnota specifického povrchu S_{BET} . Dále byla určena hodnota objemu mikropórů V_{MI} , a to na základě objemu adsorbovaného dusíku při relativním tlaku dusíku $p/p_0 = 0,1$ (hustota dusíku při teplotě 77 K $\rho_{(l)}^t = 0,806 \text{ g/cm}^3$)²⁰.

4.4.7 Termogravimetrická analýza (TGA)

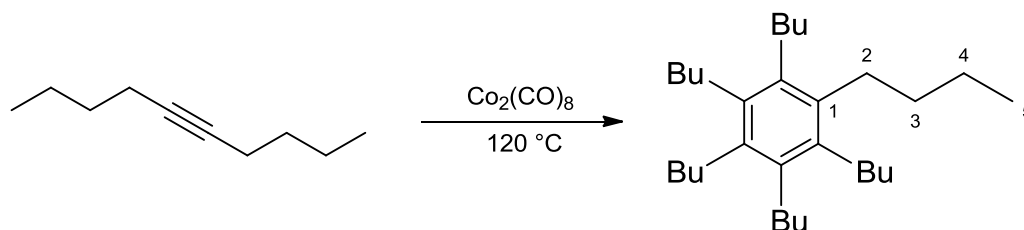
Termogravimetrická analýza vzorků byla prováděna na přístroji TA Q500 na KACH PřF UK a to ve dvou po sobě následujících krocích. Nejprve byly vzorky zahřívány z teploty 25 °C na teplotu 100 °C a to při rychlosti zahřívání 10 °C/ min. Vzorky následně setrvaly při teplotě 100 °C jednu hodinu, a poté byly ponechány v přístroji k samovolnému vychladnutí. Touto operací byly ze vzorků odstraněny zbytky vzdušné vlhkosti. Následně byly vzorky zahřívány z teploty 40 °C na teplotu 800 °C, taktéž při rychlosti zahřívání 10 °C/min. Po celou dobu měření byl zaznamenáván hmotností úbytek studovaného vzorku. Měření prováděla paní Kamila Langerová.

5 Výsledky a diskuse

5.1 Cyklotrimerizace a polycyklotrimerizace alifatických alkyňů katalyzovaná $\text{Co}_2(\text{CO})_8$

5.1.1 Cyklotrimerizace 5-decynu

V úvodní části Kapitoly 5 byla ověřena katalytická aktivita $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ při cyklotrimerizaci 5-decynu. S ohledem na symetrickou substituci ethynylové skupiny v molekule 5-decynu jsme očekávali jediný produkt: 1,2,3,4,5,6-hexabutylbenzen (Obrázek 9). Reakce byla provedena bez rozpouštědla při teplotě 120 °C, katalyzátor 5 mol %. Po 14 dnech reakce byl produkt převeden do dichlormethanu a zbaven zbytků katalyzátoru filtrací přes sloupec silikagelu. Po odpaření rozpouštědla z filtrátu byl získán produkt jako nažloutlá krystalická látka ve výtěžku 30 %. ^1H NMR [400 MHz, CD_2Cl_2 , δ (ppm)]: 0,97 (3H, H^5), 1,27 (2H, H^4), 1,45 (2H, H^3), 2,50 (2H, H^2). ^{13}C NMR [100,25 MHz, CD_2Cl_2 , δ (ppm)]: 14,25 (C^5), 24,19 (C^4), 29,81 (C^2), 34,50 (C^3), 137,29 (C^1). Číslování atomů je uvedeno v Obrázku 9. Bod tání: <39°C (obtížně měřitelný). ^1H NMR a ^{13}C NMR spektra a bod tání produktu byly v dobré shodě s literárními daty pro 1,2,3,4,5,6-hexabutylbenzen²¹. Námi získaný produkt cyklotrimerizace 5-decynu je tedy s vysokou pravděpodobností 1,2,3,4,5,6-hexabutylbenzen. Dosažený výtěžek 30 % je zřejmě negativně ovlivněn ztrátami při čištění produktu. Nicméně, i v literatuře jsou pro přípravu 1,2,3,4,5,6-hexabutylbenzenu cyklotrimerizací 5-decynu za použití některých katalyzátorů publikovány středně vysoké výtěžky. Např. Eugene F. Lutz a kol. dosáhli při cyklotrimerizaci 5-decynu za katalýzy Et_3Al a TiCl_4 v heptanu výtěžku 52,2 %²².



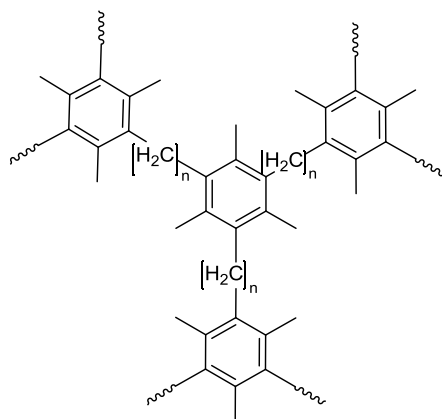
Obrázek 9: Cyklotrimerizace 5-decynu katalyzovaná $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ (5 mol %), reakční teplota 120 °C, reakční doba 14 dní, reakce byla provedena bezrozpouštědlově, Bu – butyl.

5.1.2 Polycyklotrimerizace 2,6-oktadiynu a 2,8-dekadiynu

V rámci této kapitoly byla studována možnost využití cyklotrimerizace katalyzované $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ pro přípravu oligomerních nebo polymerních produktů. Při použití monomerů s jednou vnitřní ethynylovou skupinou může vést cyklotrimerizace pouze k hexasubstituovaným benzenům. Chceme-li, aby cyklotrimerizace poskytla produkt s vyšší hodnotou molární hmotnosti, je třeba zvýšit počet ethynylových skupin v monomeru, jak je popsáno v Literárním přehledu (Kapitola 2). V rámci této kapitoly byly použity monomery s dvěma vnitřními ethynylovými skupinami. Jednalo se konkrétně o 2,6-oktadiyn a 2,8-dekadiyn (Obrázek 10). Očekávali jsme, že by produkt mohl mít architekturu intenzivně větveného až sesíťovaného polycyklotrimeru, jak ukazuje Obrázek 11.



Obrázek 10: Vzorce 2,8-dekadiynu a 2,6-oktadiynu, látky se strukturně liší pouze délkou spojky, tvořené methylenovými skupinami.



Obrázek 11 Možný produkt polycyklotrimerizace α,ω -dimethyl substituovaných alifatických vnitřních diynů. Pro zjednodušení je uveden pouze produkt vznikající polycyklotrimerizací hlava-pata, tedy tak, že reakcí vzniklá benzenová jádra jsou substituována symetricky.

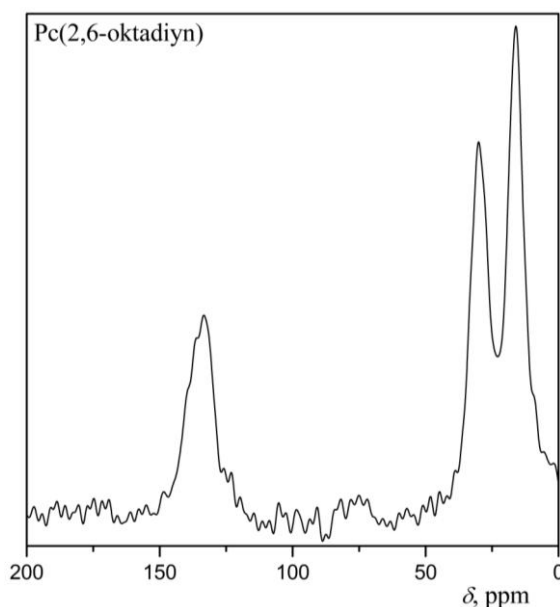
Monomery 2,6-oktadiyn a 2,8-dekadiyn se liší délkou methylenové spojky propojující ethynylové skupiny. V molekule 2,6-oktadiynu jsou ethynylové skupiny propojeny spojkou $(\text{CH}_2)_2$, v molekule 2,8-dekadiynu je spojka delší a je tvořena řetězcem čtyř methylenových skupin: $(\text{CH}_2)_4$. Koncové uhlíky ethynylových skupin 2,6-oktadiynu i 2,8-dekadiynu jsou substituovány methylovými skupinami. 2,6-Oktadiyn a 2,8-dekadiyn byly (nezávisle) v inertní argonové atmosféře polycyklotrimerizovány za katalýzy $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ (5 mol %). Polycyklotrimerizace 2,6-oktadiynu probíhala jako srážecí reakce a poskytla hnědočernou sraženinu, která bude dále nazývána Pc(2,6-oktadiyn). Polycyklotrimerizace 2,8-dekadiynu poskytla hnědočerný v dichlormethanu rozpustný produkt, který bude dále nazýván Pc(2,8-dekadiyn). Některé charakteristiky Pc(2,6-oktadiyn)u a Pc(2,8-dekadiyn)u jsou dále popsány v Tabulce 2.

Tabulka 2 Výtěžek, Y , hmotnostní střed molární hmotnosti, M_w , početní střed molární hmotnosti, M_n , a rozpustnost produktů získaných při polycyklotrimerizaci 2,6-oktadiynu a 2,8-dekadiynu katalyzované $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ (5 mol %). Reakce byla provedena bezrozpouštědlově. Reakční doba 14 dní, reakční teplota 120 °C.

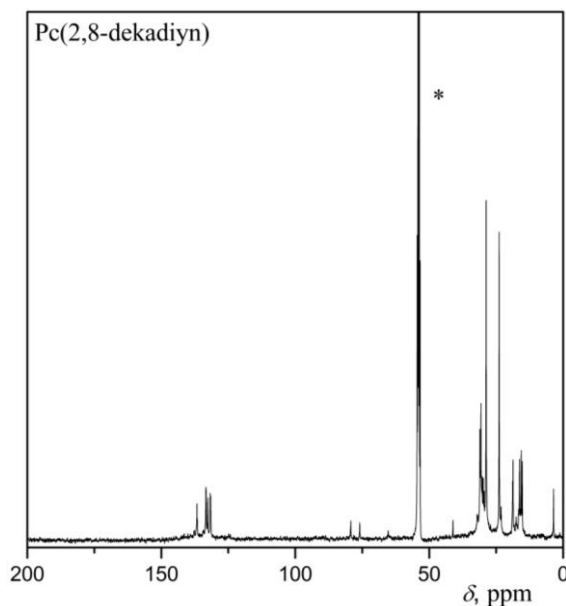
Produkt	Y %	M_w	M_n	Rozp. CH_2Cl_2	Rozp. THF	Rozp. toluen
Pc(2,6-oktadiyn)	65	-	-	Ne	Ne	Ne
Pc(2,8-dekadiyn)	74	1300	330	Ano	Ano	Ano

Nerozpustnost Pc(2,6-oktadiyn)u ukazuje na jeho vysokomolekulární charakter a možné sesíťování. Pc(2,6-oktadiyn) byl charakterizován metodou ^{13}C CP/MAS NMR. Příslušné ^{13}C CP/MAS NMR spektrum je uvedeno na Obrázku 12. Spektrum obsahuje signál $\delta = 133$ ppm, který odpovídá kvartérním uhlíkům cyklotrimerizací vzniklého benzenového jádra. Ve spektru jsou dále patrné signály uhlíků methylových skupin substituujících benzenová jádra ($\delta = 16$ ppm) a uhlíků methylenových skupin propojujících aromatická jádra ($\delta = 30$ ppm). Naopak ve spektru takřka nejsou přítomny signály přiřaditelné uhlíkům vnitřních ethynylových skupin (80–100 ppm)²³. Rozpustný Pc(2,8-dekadiyn) byl charakterizován metodou ^1H a ^{13}C

NMR v CD_2Cl_2 . ^{13}C NMR spektrum Pc(2,8-dekadiyn) je ukázáno na Obrázku 13. Spektrum dle očekávání obsahuje signály alifatických uhlíků v oblasti $\delta = 15 - 35$ ppm. V oblasti $\delta = 130 - 138$ ppm jsou patrné signály, které je možno přiřadit substituovaným aromatickým uhlíkům benzenového jádra. Přítomnost těchto signálů jasně potvrzuje, že došlo k cyklotrimerizaci 2,8-dekadiynu. ^{13}C NMR spektrum Pc(2,8-dekadiyn)u dále obsahuje dva zřetelné signály u 74,0 a 77,4 ppm, které odpovídají uhlíkům nezreagované ethynylové skupiny. ^1H NMR spektrum Pc(2,8-dekadiyn)u obsahovalo pouze signály v oblasti 1,5 - 2,6 ppm odpovídající alifatickým vodíkům. V aromatické oblasti nebyl zaznamenán žádný signál, je tedy možno konstatovat, že všechny aromatické uhlíky detegované v ^{13}C NMR spektru byly uhlíky substituované (kvartérní).



Obrázek 12: ^{13}C CP/MAS NMR spektrum Pc(2,6-oktadiyn)u, [100,25 MHz, δ (ppm)]:
16 (- CH_3), 30 (- CH_2 -), 133 (C - arom.)

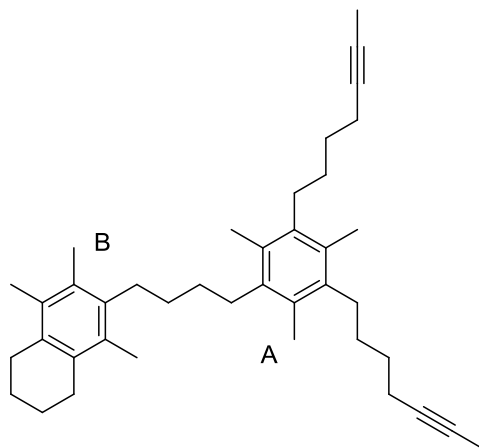


Obrázek 13 ^{13}C NMR spektrum Pc(2,8-dekadiyn)u v CD_2Cl_2 , * signál rozpouštědla.

Výsledky polycyklotrimerizačních experimentů uvedené v Tabulce 2 ukazují, že charakter produktu výrazně závisí na délce methylenové spojky mezi ethynylovými skupinami. V případě polycyklotrimerizace 2,8-dekadiynu vzniká pouze nízkomolekulární produkt obsahující nezreagované ethynylové skupiny. K potlačení nárůstu molekulové hmotnosti Pc(2,8-dekadiyn)u zřejmě dochází díky tomu, že již od počátečních fází reakce se do dílčích cyklotrimerizačních kroků zapojují dvě ethynylové skupiny z jedné molekuly oligomeru nebo monomeru. Obrázek 14 ukazuje návrh struktury takového oligomeru, konkrétně tetrameru. Na obrázku jsou dvě benzenová jádra A a B. Benzenové jádro A vzniklo reakcí ethynylových skupin tří různých molekul monomeru. Na vzniku benzenového jádra B se podílely pouze dvě molekuly monomeru, přičemž jedna z nich poskytla do reakce obě ethynylové skupiny. Výsledkem je tetralinový segment jehož alifatická část obsahuje tetramethylenovou spojku monomeru.

Dílčí polycyklotrimerizační krok, v rámci kterého by se současně do reakce zapojily obě ethynylové skupiny monomeru, je málo pravděpodobný v případě polycyklotrimerizace 2,6-oktadiynu, neboť tímto krokem by vznikal nestabilní cyklobutabenzenový segment. Při reakci je tedy preferován reakční mód, při kterém se do dílčího cyklotrimerizačního kroku zapojují ethynylové skupiny různých oligomerů nebo monomerů, což vede k nárůstu molekulové hmotnosti produktu. Nicméně absence

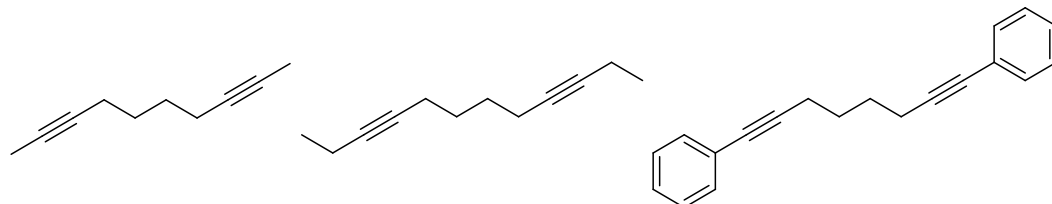
nezreagovaných ethynylových skupin v Pc(2,6-oktadiyn)u naznačuje, že v pokročilých fázích reakce dochází k intramolekulárnímu síťování vysokomolekulárního polycyklotrimeru.



Obrázek 14 Návrh struktury tetrameru vzniklého polycyklotrimerizací 2,8-dekadiynu. Tetralinové segmenty mohou vznikat jako produkt intramolekulární reakce a zabraňují dalšímu zabudovávání molekul monomerů do struktury produktu.

5.1.3 Polycyklotrimerizace α,ω -disubstituovaných-1,7-oktadiynů

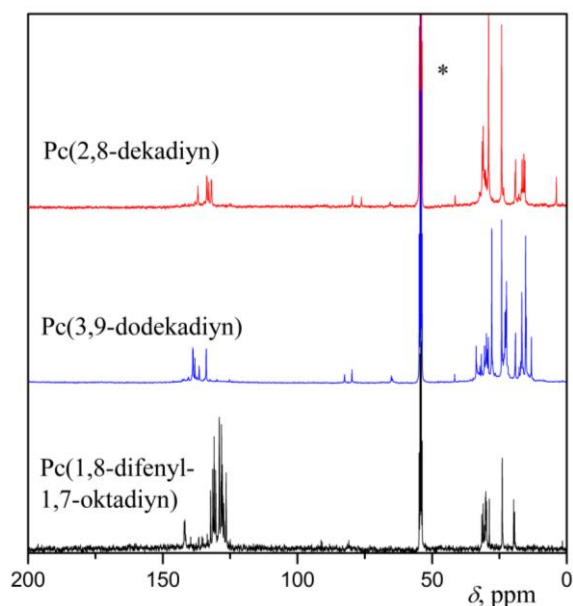
V této kapitole byl studován vliv α,ω -substituentů 1,7-oktadiynu na mód polycyklotrimerizační reakce. Jako monomery byly použity 2,8-dekadiyn, 3,9-dodekadiyn a 1,8-difenyl-1,7-oktadiyn (Obrázek 15). Tyto monomery byly nezávisle bezroztokově cyklotrimerizovány za katalýzy $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ (5 mol %) v inertní argonové atmosféře při 120 °C po dobu 14 dní. Produkty těchto reakcí budou dále označovány jako Pc(2,8-dekadiyn), Pc(3,9-dodekadiyn) a Pc(1,8-difenyl-1,7-oktadiyn). Některé charakteristiky získaných produktů jsou uvedeny v Tabulce 3.



Obrázek 15 Vzorce 2,8-dekadiynu, 3,9-dodekadiynu a 1,8-difenyl-1,7-oktadiynu. Látky se strukturně liší v typu substituentu ethynylových skupiny.

Pc(2,8-dekadiyn) byl již popsán v Kapitole 5.1.2. Pc(3,9-dodekadiyn) byl hnědočerná sraženina, která byla dále podrobena charakterizaci pomocí ^1H a ^{13}C NMR. Pc(3,9-dodekadiyn), ^1H NMR [400 MHz, CD_2Cl_2 , δ (ppm)]: 1,09-1,17; 1,78; 2,14 - 2,15; 2,61-2,72. Pc(1,8-difenyl-1,7-oktadiyn) byl vazká hnědočerná kapalina, která se srážela v methanolu. Pc(1,8-difenyl-1,7-oktadiyn) byl charakterizován ^1H a ^{13}C NMR. Pc(1,8-difenyl-1,7-oktadiyn), ^1H NMR [400 MHz, CD_2Cl_2 , δ (ppm)]: 0,91 - 1,92; 2,04 - 2,51; 6,81 - 7,44. ^{13}C NMR spektra výše uvedených produktů jsou uvedena na Obrázku 16. Z Obrázku 16 vyplývá, že u všech zkoumaných produktů jsou přítomny signály kvartérních uhlíků nezreagovaných ethynylových skupin ($\delta \approx 80$ ppm). Dále je z předložených spekter patrná přítomnost kvartérních uhlíků benzenu ($\delta \approx 130 - 145$ ppm). Přítomnost fenylových substituentů u Pc(1,8-difenyl-1,7-oktadiynu) je patrná ze signálů uhlíků benzenu ($\delta \approx 120 - 130$ ppm). Předložená spektra tedy potvrzují vznik produktů, které nesou hexasubstituované benzenové segmenty.

Ze získaných dat vyplývá, že zkoumané α,ω -substituenty 1,7-oktadiynu nemají na mód polycyklotrimerizace zásadnější vliv. Při všech zkoumaných reakcích vznikl rozpustný oligomer, který obsahoval nezreagované ethynylové skupiny. Skutečnost, že byly získány pouze oligomerní produkty, odpovídá představě převážně intramolekulárně probíhající polycyklotrimerizace. Jednoznačný důkaz, že polycyklotrimerizace probíhá výše uvedeným módem, však může poskytnout pouze izolace a charakterizace nezanedbatelného množství produktů, u kterých lze prokázat tetralinové cykly. Vzhledem ke komplikovanosti výsledné směsi produktů se nám však takovouto izolací provést nepodařilo.



Obrázek 16 ^{13}C NMR spektra Pc(2,8-dekadiyn)u, Pc(3,9-dodekadiyn)u a Pc(1,8-difenyl-1,7-oktadiyn)u v CD_2Cl_2 . * signál rozpouštědla.

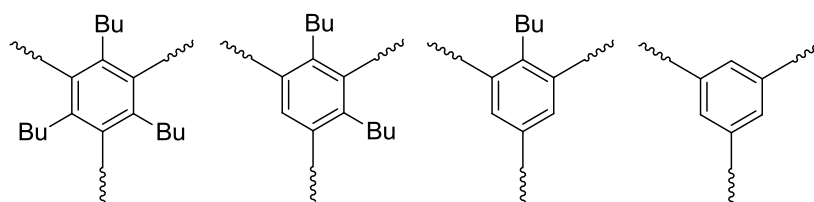
Tabulka 3 Výtěžek, Y , hmotnostní střed molární hmotnosti, M_w , a početní střed molární hmotnosti, M_n , a rozpustnost produktů získaných při polycyklotrimerizaci 2,8-dekadiynu, 3,9-dodekadiynu a 1,8-difenyl-1,7-oktadiynu katalyzované $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ (5 mol %). Reakce byla provedena bezrozpouštědlově. Reakční doba 14 dní, reakční teplota $120\text{ }^\circ\text{C}$.

Produkt	Y %	M_w	M_n	Rozp. CH_2Cl_2	Rozp. THF	Rozp. toluen
Pc(2,8-dekadiyn)	74	1300	330	Ano	Ano	Ano
Pc(3,9-dodekadiyn)	58	1200	570	Ano	Ano	částečná
Pc(1,8-difenyl-1,7-oktadiyn)	78	500	350	Ano	Ano	Ano

5.1.4 Polycyklotrimerizace 1,5-dekadiynu

V této kapitole byla studována možnost polycyklotrimerizace alifatického diynu obsahujícího vnitřní a vnější ethynylovou skupiny, konkrétně 1,5-dekadiynu. Ethynylové skupiny jsou v molekule propojeny krátkou spojkou $(\text{CH}_2)_2$, která se

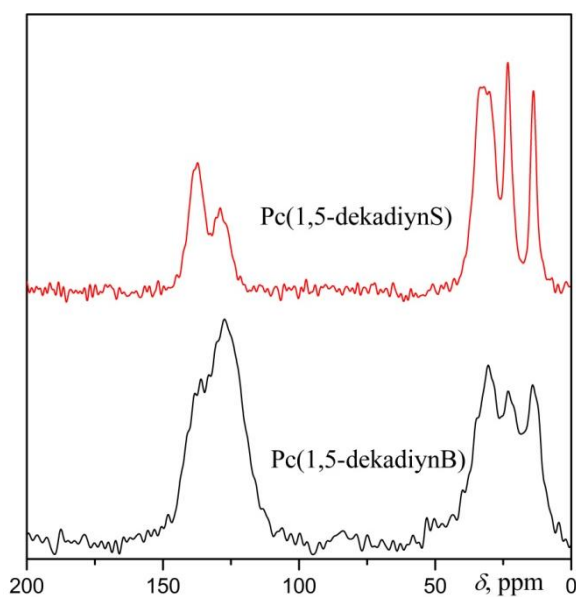
v Kapitole 5.1.2 ukázala jako optimální pro tvorbu vysokomolekulárního produktu. Byly provedeny dvě polycyklotrimerizace 1,5-dekadiynu katalyzované $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ (5 mol %) v inertní argonové atmosféře, přičemž jedna byla provedena s použitím 1,4-dioxanu jako rozpouštědla a druhá byla provedena bezrozpouštědlově. Reakční podmínky obou polycyklotrimerizací jsou spolu se základními charakteristikami produktů uvedeny v Tabulce 4. Bezrozpouštědlová polycyklotrimerizace poskytla do bloku polycyklotrimerizovaný nerozpustný produkt hnědočerné barvy s výtěžkem 30 %. Produkt bude dále označován jako Pc(1,5-dekadiynB). Produktem rozpouštědlové polycyklotrimerizace byla nerozpustná do bloku polycyklotrimerizovaná červenohnědá látka označovaná jako Pc(1,5-dekadiynS) s výtěžkem 90 %. Po převedení obou látek do dichlormethanu bylo pozorováno botnání. Obě dvě látky byly charakterizovány ^{13}C CP/MAS NMR (viz Obrázek 18). Z výsledků ^{13}C CP/MAS NMR vyplývá, že u obou polycyklotrimerů došlo k plnému zreagování ethynylových skupin a to jak vnitřních, tak koncových. ^{13}C CP/MAS NMR spektra obou polymerů obsahují široký strukturovaný pás v oblasti $\delta \approx 5 - 45$ ppm, který odpovídá alifatickým skupinám polymeru (CH_2 a CH_3 skupiny) a široký pás v oblasti $\delta \approx 110 - 150$ ppm, který odpovídá aromatickým uhlíkům nově vzniklých benzenových jader. S ohledem na možný porézní charakter obou produktů bylo provedeno měření adsorpčních-desorpčních izoterem dusíku. Bohužel, ani jeden z polymerů nevykazoval mikro- nebo mikro/mezoporézní texturu. Spočtené hodnoty specifického povrchu se pohybovaly v jednotkách m^2/g . V případě 1,5-dekadiynu se mohly do dílčích polycyklotrimerizačních kroků zapojit současně vnitřní a koncové ethynylové skupiny, což mohlo vést ke vzniku tri-, tetra-, penta- a hexasubstituovaných benzenových segmentů (Obrázek 17). Charakter ^{13}C CP/MAS NMR spekter polycyklotrimerů 1,5-dekadiynu ukazuje na přítomnost jak kvartérních, tak terciálních aromatických uhlíků v produktech.



Obrázek 17 Strukturní segmenty, které mohou vznikat v dílčích krocích polycyklotrimerizace. Je uvažována pouze cyklotrimerizace hlava-pata.

Tabulka 4 Výtěžek, Y , specifický povrch, S_{BET} , rozpustnost ve vybraných rozpouštědlech produktů získaných při polycyklotrimerizaci 1,5-dekadiynu bezrozpouštědlově (Pc(1,5-dekadiynB)) a s použitím 1,4-dioxanu jako rozpouštědla (Pc(1,5-dekadiynS)) katalyzované $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ (5 mol %). Reakční doba 14 dní, reakční teplota 120 °C. U reakce v rozpouštědle činila molární koncentrace monomeru $c_{\text{mon}} = 4 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ a molární koncentrace katalyzátoru $c_{\text{kat}} = 200 \text{ mmol}\cdot\text{dm}^{-3}$.

Produkt	Y %	S_{BET} m^2/g	Rozp. CH_2Cl_2	Rozp. THF
Pc(1,5-dekadiynB)	30	8	botná	Ne
Pc(1,5-dekadiynS)	90	4	botná	Ne

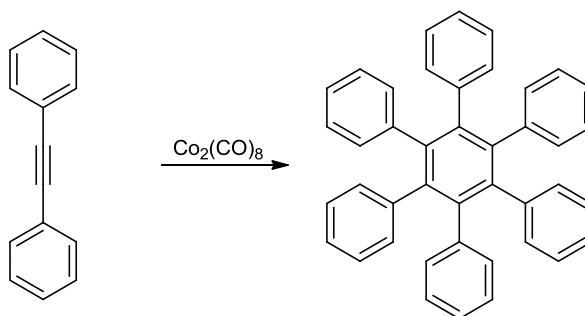


Obrázek 18 ^{13}C CP/MAS NMR spektra Pc(1,5-dekadiynB)u a Pc(1,5-dekadiynS)u.

5.2 Polycyklotrimerizace aromatických diynů

5.2.1 Cyklotrimerizace tolanu na 1,2,3,4,5,6-hexafenylbenzen

V rámci této kapitoly jsme ověřili katalytickou aktivitu $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ na aromaticky substituovaném monoynu, konkrétně na tolanu (Obrázek 19). Reakce byla provedena bezrozpouštědlově v inertní argonové atmosféře při teplotě 120 °C. Reakční čas činil 14 dní, katalyzátor 5 mol %. Reakce poskytla po chromatografickém vyčištění a rekrystalizaci bílý v dichlormethanu rozpustný krystalický prášek ve výtěžku 48 %. Produkt byl charakterizován ^1H NMR [400 MHz, δ (ppm)]: 6,89 (H - arom.) a ^{13}C NMR [100,25 MHz, δ (ppm)]: 125,14 (C - arom.), 126,47 (C - arom.), 131,33 (C - arom.), 140,25 (C - arom.), 140,71 (C - arom.). Výše zmíněné charakteristiky jsou v dobré shodě s literaturou uváděnými daty pro 1,2,3,4,5,6-hexafenylbenzen²⁴.



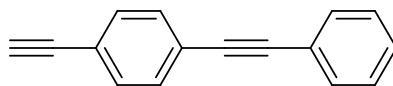
Obrázek 19 Cyklotrimerizace tolanu na 1,2,3,4,5,6-hexafenylbenzen katalyzovaná $\text{Co}_2(\text{CO})_8$.

5.2.2 Polycyklotrimerizace 1-ethynyl-4-(fenylethynyl)benzenu

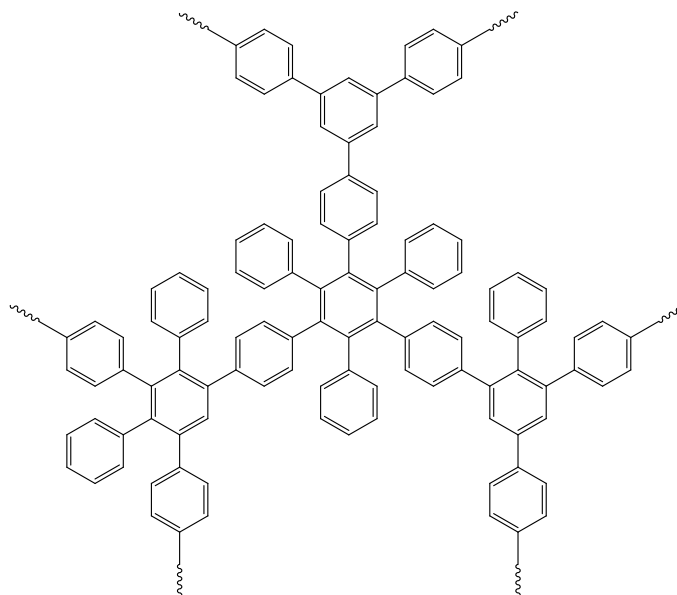
V návaznosti na předchozí experiment byla provedena bezrozpouštědlová polycyklotrimerizace 1-ethynyl-4-(fenylethynyl)benzenu (Obrázek 20) katalyzovaná $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ za účelem prostudování možnosti polycyklotrimerizace aromatického monomeru s jednou koncovou a jednou vnitřní ethynylovou skupinou. Reakce byla provedena v argonové inertní atmosféře, reakční teplota činila 120 °C, reakční čas 1 h,

katalyzátor 5 mol %. Reakce poskytla v dichlormethanu nerozpustnou černou látku v kvantitativním výtěžku, která bude dále označována jako Pc(1E4PhEbenzen). Některé charakteristiky Pc(1E4PhEbenzen)u jsou uvedeny v Tabulce 5. Pro Pc(1E4PhEbenzen) byla navržena architektura obsahující segmenty uvedené na Obrázku 21. Z Obrázku 21 je patrné, že segmenty mohou obsahovat benzenová jádra, která vznikla cyklotrimerizací vnitřních, vnitřních a koncových, ale i pouze koncových ethynylových skupin. Pc(1E4PhEbenzen) byl charakterizován pomocí ^{13}C CP/MAS NMR (Obrázek 22). Jak ukazuje Obrázek 22, ^{13}C CP/MAS NMR spektrum Pc(1E4PhEbenzen)u neobsahuje signály uhlíků vnitřních ani koncových ethynylových skupin ($\delta \approx 80 - 100$ ppm). Stejný závěr je možno učinit z Obrázku 23, který porovnává IČ spektra 1-ethynyl-4-(fenylethynyl)benzenu a Pc(1E4PhEbenzen)u: ve spektrech polymeru nejsou patrné pásy u 2109 cm^{-1} a 3292 cm^{-1} (charakteristické pro koncové ethynylové skupiny). Taktéž pás u 2216 cm^{-1} charakteristický pro vnitřní ethynylové skupiny není ve spektru polymeru detekovatelný. Je však nutno konstatovat, že tento pás je ve spektru monomeru velmi slabý.

Pc(1E4PhEbenzen) byl dále charakterizován pomocí měření adsorpčních-desorpčních izoterem dusíku. Měřený vzorek se ukázal jako mikroporézní polycyklotrimer s následujícími texturními parametry: $S_{\text{BET}} = 499\text{ m}^2/\text{g}$, objem mikropórů $V_{\text{MI}} = 0,2\text{ cm}^3/\text{g}$. U Pc(1E4PhEbenzen)u byla taktéž zkoumána teplotní stabilita metodou TGA, kdy byla stanovována teplota $t_{95} = 533\text{ }^\circ\text{C}$ (teplota, při které došlo k -5% úbytku hmotnosti). Výše zmíněné dokazuje, že polycyklotrimerizace 1-ethynyl-4-(fenylethynyl)benzenu poskytla teplotně stabilní polycyklotrimerní síť s mikroporézní texturou.



Obrázek 20 Struktura molekuly 1-ethynyl-4-(fenylethynyl)benzenu.

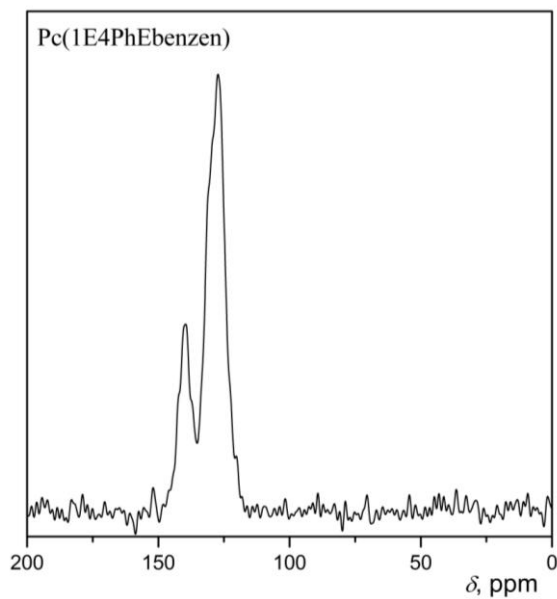


Obrázek 21 Navržená struktura polycyklotrimeru připraveného polycyklotrimerizací 1-ethynyl-4-(fenylethynyl)benzenu. Struktura uvažuje pouze cyklotrimerizaci hlava-pata.

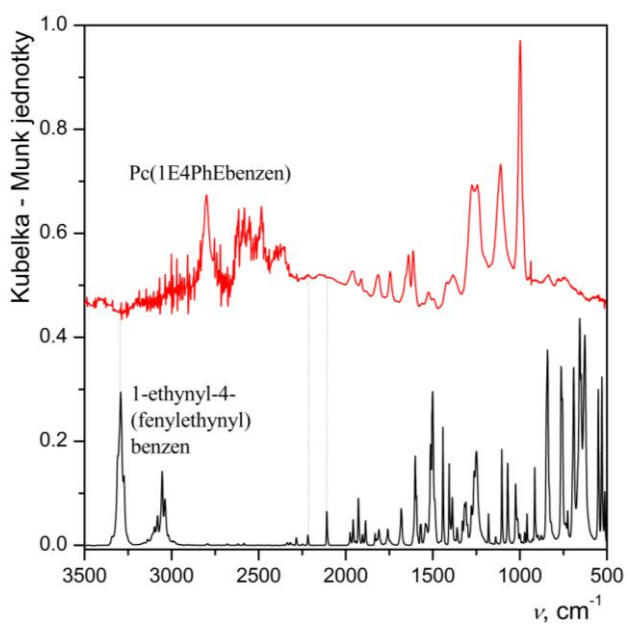
Tabulka 5 Výtěžek, Y , specifický povrch, S_{BET} , objem mikropórů, V_{MI} , a rozpustnost ve vybraných rozpouštědlech, produktu získaného při polycyklotrimerizaci 1-ethynyl-4-(fenylethynyl)benzenu bezrospouštědlově katalyzované $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ (5 mol %). Reakční doba 1 h, reakční teplota 120 °C.

Produkt	Y %	S_{BET} m^2/g	$V_{\text{MI}}^{\text{a)}}$ cm^3/g	t_{95} °C	Rozp. CH_2Cl_2	Rozp. THF
Pc(1E4PhEbenzen)	100	499	0,2	533	Ne	Ne

^{a)}určeno ze zachyceného množství N_2 pro $p/p_0 = 0,1$ při 77 K



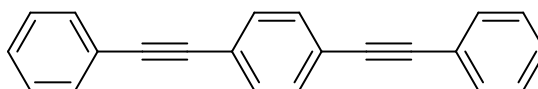
Obrázek 22 ^{13}C CP/MAS NMR spektrum Pc(1E4PhEbenzen)u.



Obrázek 23 Porovnání IČ spekter 1-ethynyl-4-(fenylethynyl)benzenu a Pc(1E4PhEbenzen)u. Spektrum Pc(1E4PhEbenzen)u je posunuto o 0,35 Kubelka-Munkovy jednotky.

5.2.3 Polycyklotrimerizace 1,4-bis(fenylethynyl)benzenu

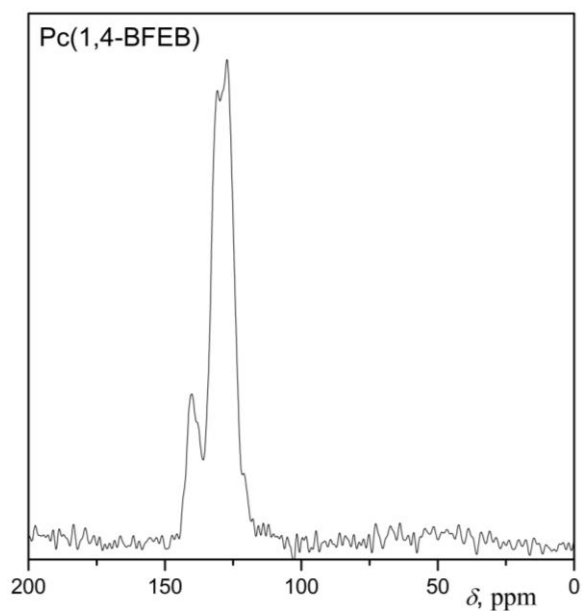
Tato kapitola se zabývá polycyklotrimerizací aromatického vnitřního diynu, konkrétně 1,4-bis(fenylethynyl)benzenu (Obrázek 24). 1,4-Bis(fenylethynyl)benzen byl v 1,4-dioxanu pod argonem polycyklotrimerizován za katalýzy $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ (16 mol %) za následujících podmínek: reakční teplota 120 °C, reakční doba 14 dní, molární koncentrace monomeru $c_{\text{mon}} = 300 \text{ mmol}\cdot\text{dm}^{-3}$, molární koncentrace katalyzátoru $c_{\text{kat}} = 48 \text{ mmol}\cdot\text{dm}^{-3}$. Produktem reakce byla hnědočerná pevná látka (dále nazývaná Pc(1,4-BFEB)) polycyklotrimerizovaná do bloku v kvantitativním výtěžku (Tabulka 6). Produkt byl charakterizován ^{13}C CP/MAS NMR spektroskopií. ^{13}C CP/MAS NMR spektrum (Obrázek 25) ukazuje, že při polycyklotrimerizaci došlo ke kvantitativnímu zreagování ethynylových skupin a zřejmě tedy ke vzniku polycyklotrimerního produktu, jehož část je ukázána na Obrázku 26. Podle návrhu uvedeném na Obrázku 26 vzniklý produkt obsahuje těsně propojené hexafenylbenzenové segmenty, ve kterých vždy každý druhý fenylový substituent náleží dvěma hexafenylbenzenovým segmentům. Produkt byl dále charakterizován měřením adsorpčních-desorpčních izoterem dusíku a na základě metody BET byl spočten specifický povrch, který však činil pouze $S_{\text{BET}} = 10 \text{ m}^2/\text{g}$. Pc(1,4-BFEB) byl charakterizován také metodou TGA s výsledkem, $t_{95} = 477 \text{ °C}$. Je patrné, že $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ je katalytsky aktivní i pro polycyklotrimerizaci 1,4-bis(fenylethynyl)benzenu. Domníváme se, že polycyklotrimerizace diskutovaná v této kapitole je první popsanou polycyklotrimerizací aromatického monomeru obsahujícího výhradně vnitřní ethynylové skupiny. Polycyklotrimerizace vede k vysokému výtěžku nerozpustného intenzivně větveného a pravděpodobně též sesíťovaného termicky stabilního produktu. Produkt však nevykazuje mikroporézní texturu.



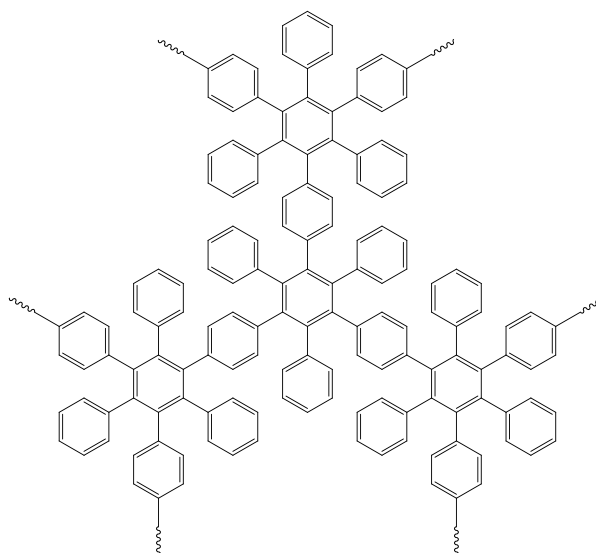
Obrázek 24 Struktura molekuly 1,4-bis(fenylethynyl)benzenu.

Tabulka 6 Výtěžek, Y , specifický povrch, S_{BET} , rozpustnost ve vybraných rozpouštědlech produktu získaného při polycyklotrimerizaci 1,4-bis(fenylethynyl)benzenu v 1,4-dioxanu katalyzované $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ (16 mol %). Reakční doba 14 dní, reakční teplota $120\text{ }^\circ\text{C}$. Molární koncentrace monomeru $c_{\text{mon}} = 300\text{ mmol}\cdot\text{dm}^{-3}$, molární koncentrace katalyzátoru $c_{\text{kat}} = 48\text{ mmol}\cdot\text{dm}^{-3}$.

Produkt	Y %	S_{BET} m^2/g	t_{95} $^\circ\text{C}$	Rozp. CH_2Cl_2	Rozp. THF
Pc(1,4-BFEB)	100	10	477	Ne	Ne



Obrázek 25 ^{13}C CP/MAS NMR spektrum Pc(1,4-BFEB)u.

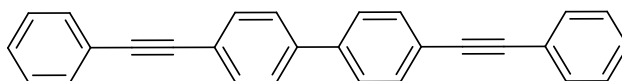


Obrázek 26 Navržená struktura polycyklotrimeru připraveného polycyklotrimerizací 1,4-bis(fenylethynyl)benzenu. Navržená struktura uvažuje pouze cyklotrimerizaci hlava-pata.

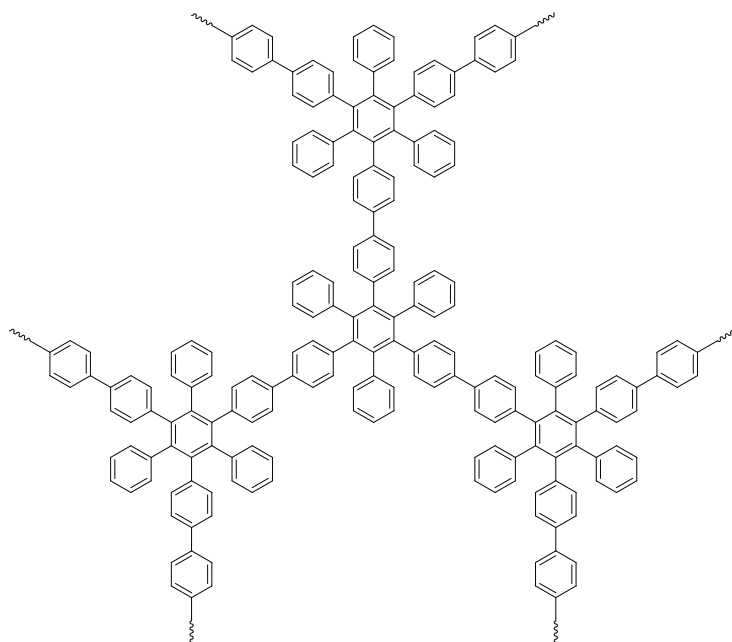
5.2.4 Polycyklotrimerizace 4,4'-bis(fenylethynyl)bifenyly

V návaznosti na předchozí experiment byl studován vliv změny charakteru vnitřní spojky vnitřních ethynylových skupin monomeru na průběh polycyklotrimerizace, konkrétně byl pro polycyklotrimerizaci použit monomer 4,4'-bis(fenylethynyl)bifenyly (Obrázek 27), který se od 1,4-bis(fenylethynyl)benzenu liší tím, že místo vnitřního spojovacího 1,4-fenylenu obsahuje spojovací 4,4'-bifenyldiyl. 4,4'-Bis(fenylethynyl)bifenyly byl polycyklotrimerizován za katalýzy $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ v 1,4-dioxanu v inertní argonové atmosféře za podmínek: reakční doba 14 dní, reakční teplota 120 °C, katalyzátor 16 mol %, molární koncentrace monomeru $c_{\text{mon}} = 300 \text{ mmol}\cdot\text{dm}^{-3}$, molární koncentrace katalyzátoru $c_{\text{kat}} = 48 \text{ mmol}\cdot\text{dm}^{-3}$. Reakce poskytla v kvantitativním výtěžku hnědý do bloku polycyklotrimerizovaný produkt (dále označovaný jako Pc(4,4'-BFEBF)). Některé další charakteristiky jsou uvedeny v Tabulce 7. Pro Pc(4,4'-BFEBF) byla navržena struktura, sestávající z hexafenylbenzenových segmentů vzájemně propojených v *para* polohách postranních fenylových skupin (Obrázek 28). Produkt byl charakterizován metodou ^{13}C CP/MAS NMR (Obrázek 29). ^{13}C CP/MAS NMR spektrum prokazuje, že došlo ke kvantitativnímu zreagování ethynylových skupin. Produkt byl dále charakterizován

měření adsorpčních-desorpčních izoterem s následujícími výstupy: $S_{\text{BET}} = 103 \text{ m}^2/\text{g}$, $V_{\text{MI}} = 0,03 \text{ cm}^3/\text{g}$. I když rezultující hodnoty S_{BET} a V_{MI} nejsou vysoké, je možno konstatovat, že připravený Pc(4,4'-BFEBF) vykazuje mikroporézní texturu. Ukazuje se tedy, že nahrazení 1,4-fenylethynyl spojky ve struktuře monomeru za spojku 4,4'-bifenyldiyllovou (t.j. přechod od 1,4-bis(fenylethynyl)benzenu k 4,4'-bis(fenylethynyl)bifenyly) mělo pozitivní vliv na mikroporozitu polycyklotrimerního produktu. Volnější propojení hexafenylbenzenových segmentů v Pc(4,4'-BFEBF) zřejmě umožnilo vznik mikropórů mezi těmito segmenty. Vznik mikropórů byl naopak potlačen v případě polycyklotrimerizace 1,4-bis(fenylethynyl)benzenu, ve kterém jsou hexafenylbenzenové segmenty propojeny příliš těsně.



Obrázek 27 Struktura molekuly 4,4'-bis(fenylethynyl)bifenyly.

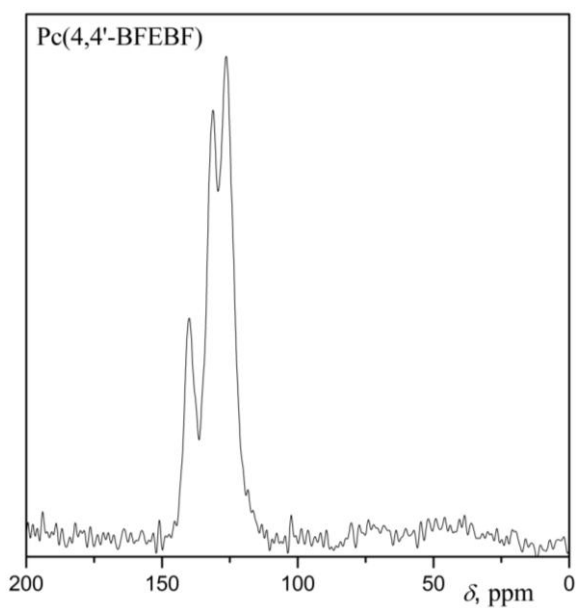


Obrázek 28 Navržená struktura produktu připraveného polycyklotrimerizací 4,4'-bis(fenylethynyl)bifenyly. Navržená struktura uvažuje pouze cyklotrimerizaci hlava-pata.

Tabulka 7 Výtěžek, Y , specifický povrch, S_{BET} , objem mikropórů V_{MI} a rozpustnost ve vybraných rozpouštědlech produktu získaného při polycyklotrimerizaci 4,4'-bis(fenylethynyl)bifenyly v 1,4-dioxanu katalyzované $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ (16 mol %). Reakční doba 14 dní, reakční teplota 120 °C. Molární koncentrace monomeru $c_{\text{mon}} = 300 \text{ mmol}\cdot\text{dm}^{-3}$, molární koncentrace katalyzátoru $c_{\text{kat}} = 48 \text{ mmol}\cdot\text{dm}^{-3}$.

Produkt	Y %	S_{BET} m^2/g	$V_{\text{MI}}^{\text{a)}$ cm^3/g	Rozp. CH_2Cl_2	Rozp. THF
Pc(1,4-BFEB)	100	103	0,03	Ne	Ne

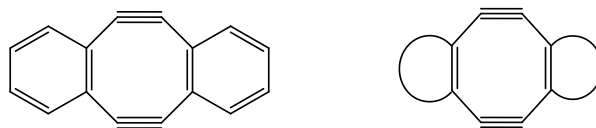
^{a)} určeno ze zachyceného množství N_2 pro $p/p_0 = 0,1$ při 77 K



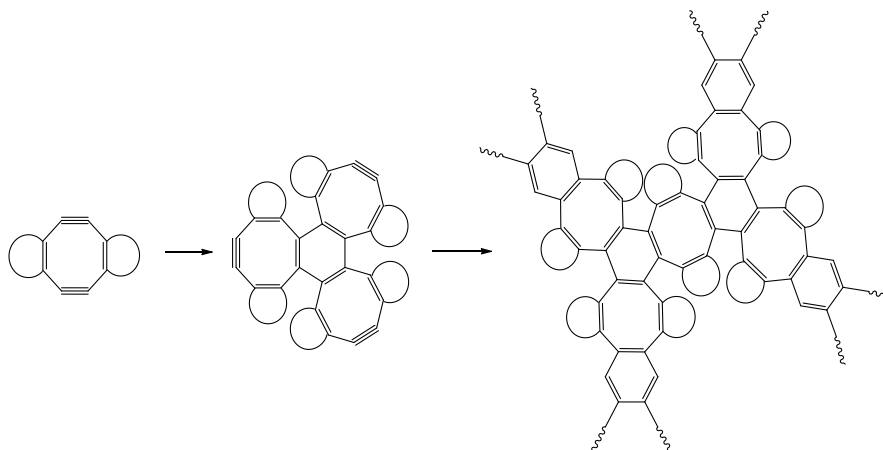
Obrázek 29 ^{13}C CP/MAS NMR spektrum Pc(4,4'-BFEBF).

5.2.5 Polycyklotrimerizace 5,6,11,12-tetrahydro-dibenzo[a,e]cyklooktanu

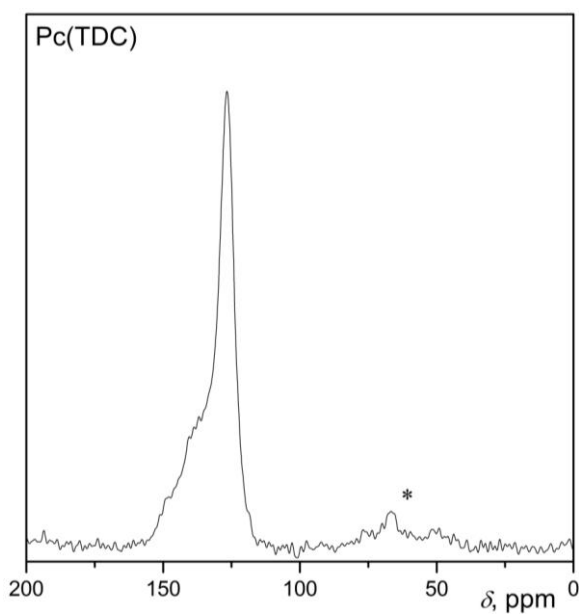
V této kapitole byla studována možnost polycyklotrimerizace cyklického diynu 5,6,11,12-tetrahydro-dibenzo[a,e]cyklooktanu (Obrázek 30, dále označovaný jako TDC). TDC byl polycyklotrimerizován v inertní argonové atmosféře v 1,4-dioxanu za katalýzy $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ při teplotě 120 °C, další reakční podmínky byly: reakční doba 14 dní, katalyzátor 5 mol %, molární koncentrace monomeru $c_{\text{mon}} = 200 \text{ mmol}\cdot\text{dm}^{-3}$, molární koncentrace katalyzátoru $c_{\text{kat}} = 10 \text{ mmol}\cdot\text{dm}^{-3}$. Reakce poskytla hnědočerný v dichlormethanu nerozpustný produkt ve výtěžku 63 %, který bude dále označován Pc(TDC). Další charakteristiky Pc(TDC) jsou uvedeny v Tabulce 8. Pro Pc(TDC) byla navržena struktura uvedená na Obrázek 31. Uvažujeme průběh cyklotrimerizace, při kterém vznikají nová benzenová jádra. S ohledem na neobvyklou strukturu monomeru však tato jádra nejsou substituována jednotlivými σ vazbou připojenými substituenty, ale vazby uhlík-uhlík v těchto jádrech se stávají součástí kondenzovaných cyklooktatetraenových segmentů, které vzájemně propojují vždy dvě cyklotrimerizací vzniklá benzenová jádra. K cyklooktatetraenovým segmentům jsou dále kondenzována původní benzenová jádra z molekul monomerů. Pc(TDC) byl charakterizován metodou ^{13}C CP/MAS NMR (Obrázek 32). ^{13}C CP/MAS NMR spektrum obsahuje široký pás v oblasti $\delta = 115 - 155 \text{ ppm}$, který potvrzuje přítomnosti plně substituovaných aromatických uhlíků (kvartérních uhlíků), ale i terciálních aromatických uhlíků v analytovaném polymeru. Pc(TDC) byl dále charakterizován měřením adsorpčních-desorpčních izoterem dusíku s výsledky: $S_{\text{BET}} = 242 \text{ m}^2/\text{g}$, $V_{\text{MI}} = 0,09 \text{ cm}^3/\text{g}$. Připravený polycyklotrimer tedy vykazuje mikroporézní texturu. Aktivita $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ při transformaci studovaného cyklického monomeru TDC není příliš překvapující: TDC vykazuje intramolekulární pnutí v diynovém cyklu, které může značným způsobem polycyklotrimerizační transformaci napomoci. Překvapivým zjištěním je mikroporozita polycyklotrimerního produktu, uvážíme-li, že větvící segmenty v produktu jsou těsně propojeny a navíc hustě substituovány.



Obrázek 30 Monomer 5,6,11,12-tetrahydro-dibenzo[a,e]cyklooktan a jeho zjednodušený zápis.



Obrázek 31 Postupná tvorba polycyklotrimera z monomeru 5,6,11,12-tetrahydro-dibenzo[a,e]cyklooktanu. Půlkruhy znázorňují připojená benzenová jádra.



Obrázek 32 ^{13}C CP/MAS NMR spektrum Pc(TDC), * zbytkové rozpouštědlo 1,4-dioxan.

Tabulka 8 Výtěžek, Y , specifický povrch, S_{BET} , objem mikropórů, V_{MI} a rozpustnost ve vybraných rozpouštědlech produktu získaného při polycyklotrimerizaci 5,6,11,12-tetradehydro-dibenzo[a,e]cyklooktanu v 1,4-dioxanu katalyzované $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ (5 mol %). Reakční doba 14 dní, reakční teplota 120 °C. Molární koncentrace monomeru $c_{\text{mon}} = 200 \text{ mmol}\cdot\text{dm}^{-3}$, molární koncentrace katalyzátoru $c_{\text{kat}} = 10 \text{ mmol}\cdot\text{dm}^{-3}$.

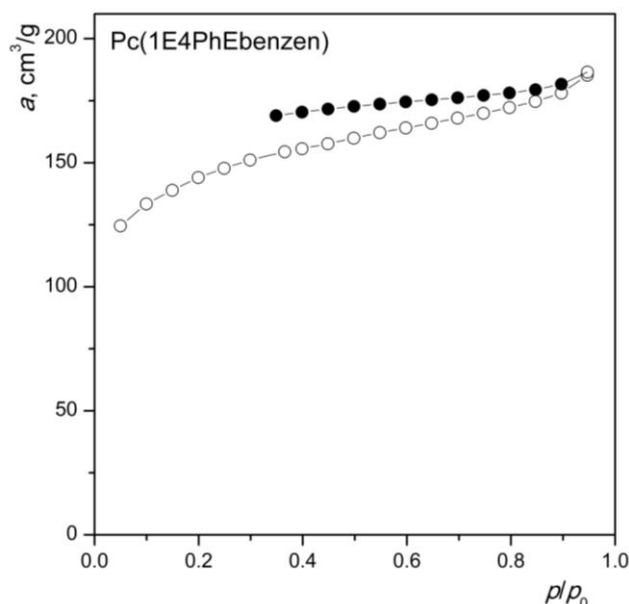
Produkt	Y %	S_{BET} m^2/g	V_{MI} ^{a)} cm^3/g	Rozp. CH_2Cl_2	Rozp. THF
Pc(TDC)	100	242	0,09	Ne	Ne

^{a)}určeno ze zachyceného množství N_2 pro $p/p_0 = 0,1$ při 77 K

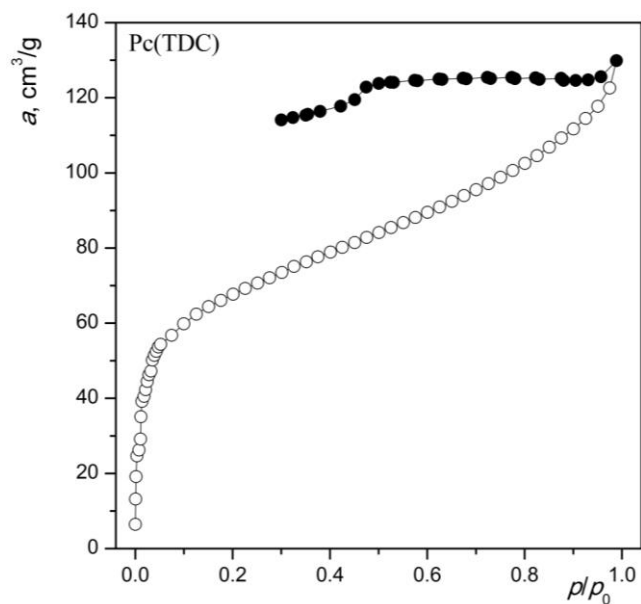
5.2.6 Adsorpční-desorpční izotermy N_2 na mikroporézních aromatických polycyklotrimerech

K Kapitolách 5.2.2, 5.2.4 a 5.2.5 je popsána příprava aromatických polycyklotrimerů, u kterých byl metodou adsorpčních izoterm dusíku prokázán specifický povrch S_{BET} v intervalu 103 až 499 m^2/g a objem mikropórů v intervalu 0,03 až 0,2 cm^3/g (Tab. 5, Tab. 7, Tab. 8). Adsorpční a desorpční izotermy dusíku na těchto vzorcích jsou ukázány na Obrázcích 33, 34, 35. Adsorpční izotermy na Pc(1E4PhEbenzen) a Pc(TDC) (Obrázek 33 a 34) vykazují poměrně strmý nárůst množství adsorbovaného dusíku pro hodnoty $p/p_0 < 0,1$. V případě vzorku Pc(4,4'-BFEBF) je tento počáteční nárůst méně výrazný. Strmý nárůst adsorbovaného množství dusíku v intervalu relativních tlaků dusíku 0 až 0,1 odpovídá adsorpci dusíku v mikropórech. V případě všech tří analyzovaných vzorků však nárůst adsorbovaného množství nekončí u nižších relativních tlaků dusíku, ale (byť s menší strmostí) pokračuje až do hodnoty $p/p_0 = 0,99$. Adsorpce dusíku v rozmezí relativních tlaků 0,25 - 0,99 na porézních materiálech mívá následující příčiny: (i) vícevrstevná adsorpce ve větších pórech a na vnějším povrchu, (ii) kapilární kondenzace v mesopórech. V případě polymerních sorbentů pak připadá ještě do úvahy pronikání dusíku do původně málo porézních částí polymeru za vzniku dočasných pórů nebo otevírání

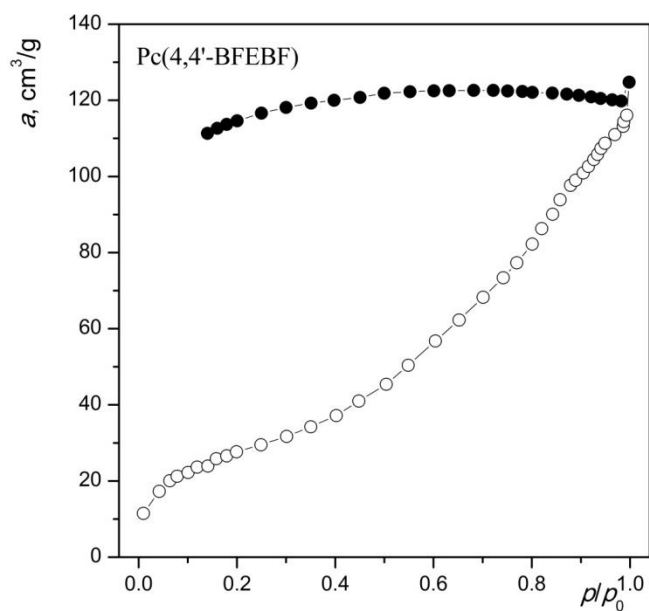
permanentních avšak málo přístupných pórů. Tato chování pozorované u některých polymerních sorbentů^{13,25} je vysvětlováno pohyblivostí segmentů polymeru, například v důsledku rotace kolem jednoduchých vazeb. O mechanismu záchytu dusíku v rozmezí relativních tlaků 0,25 – 0,99 může určitou informaci poskytnout charakter desorpčních izoterm. V případě, že adsorpce a desorpce jsou zhruba reversibilní, dochází v rozmezí tlaku 0,25 – 0,99 především k vícevrstevné adsorpci. V případě, že adsorpce a desorpce nejsou plně reversibilní procesy, pozorujeme odchylku mezi tvarem adsorpční a desorpční izotermy. Tuto odchylku označujeme jako hysterezi. Je-li tato hystereze uzavřená, t.j. adsorpční a desorpční křivky jsou pro $p/p_0 < 0,4$ již totožné, ukazuje tato hystereze na přítomnost mesopórů v sorbentu. V případě, že se hystereze na adsorpční a desorpční izotermě neuzavře do hodnoty $p/p_0 = 0,4$, je třeba uvažovat o jiném mechanismu záchytu N_2 při vyšších relativních tlacích dusíku. Výrazně neuzavřená hystereze adsorpčních-desorpčních izoterm dusíku byla zjištěna i v případě mikroporézních aromatických polycyklotrimerů připravených v rámci této práce (Obrázek 33, 34, a 35). Domníváme se proto, že záchyt dusíku za vyšších relativních tlaků na námi připravených vzorcích probíhal za částečného přispění tvorby dočasných pórů v polymerech, případně mechanismem otevírání málo dostupných pórů.



Obrázek 33 Adsorpční (prázdné symboly) a desorpční (plné symboly) izotermy dusíku při 77 K měřené na Pc(1E4PhEbenzen)u, objem adsorbovaného dusíku (odměřený za standardní teploty a tlaku) na 1 g polymeru a , relativní tlak dusíku p/p_0 .



Obrázek 34 Adsorpční (prázdné symboly) a desorpční (plné symboly) izotermy dusíku při 77 K měřené na Pc(TDC), objem adsorbovaného dusíku (odměřený za standardní teploty a tlaku) na 1 g polymeru a , relativní tlak dusíku p/p_0 .



Obrázek 35 Adsorpční (prázdné symboly) a desorpční (plné symboly) izotermy dusíku při 77 K měřené na Pc(4,4'-BFEBF), objem adsorbovaného dusíku (odměřený za standardní teploty a tlaku) na 1 g polymeru a , relativní tlak dusíku p/p_0 .

6 Závěr

Byla prokázána katalytická aktivita $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ při polycyklotrimerizacích alifatických diynů obsahujících dvě vnitřní ethynylové skupiny nebo jednu vnitřní a jednu koncovou ethynylovou skupinu. Charakter produktů polycyklotrimerizace se zásadně lišil v závislosti na délce alifatické spojky mezi ethynylovými skupinami monomerů. Monomery s delší spojkou $(\text{CH}_2)_4$ poskytly pouze oligomerní produkty. K potlačení nárůstu molekulové hmotnosti těchto produktů dochází zřejmě díky tomu, že již od počátečních fází reakce se do dílčích cyklotrimerizačních kroků zapojovaly dvě ethynylové skupiny z jedné molekuly monomeru nebo oligomeru. Naopak, v případě monomerů s krátkou spojkou $(\text{CH}_2)_2$ byl intramolekulární mód polycyklotrimerizace potlačen a polycyklotrimerizace těchto monomerů poskytly nerozpustné polymerní sítě, které však nevykazovaly mikroporézní texturu.

Byla prokázána katalytická aktivita $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ (i) při polycyklotrimerizacích lineárních rigidních aromatických diynů obsahujících dvě vnitřní ethynylové skupiny nebo jednu vnitřní a jednu koncovou ethynylovou skupinu a (ii) při polycyklotrimerizaci rigidního dibenzocykloidyne - 5,6,11,12-tetradehydro-dibenzo[a,e]cyklooktanu. Polycyklotrimerizace všech testovaných aromatických monomerů poskytly kvantitativní výtěžky nerozpustných polycyklotrimerních sítí. Sítě připravené polycyklotrimerizací 1-ethynyl-4-(fenylethynyl)benzenu, 4,4'-bis(fenylethynyl)bifenyly a 5,6,11,12-tetradehydro-dibenzo[a,e]cyklooktanu vykazovaly mikroporézní texturu se specifickým povrchem 103 až 499 m^2/g a objemem mikropórů 0,03 až 0,2 cm^3/g . Desorpční izotermy dusíku na mikroporézních polycyklotrimerech vykazovaly výraznou neuzavřenou hysterezi, která naznačovala, že pronikání dusíku do polymerů bylo doprovázeno tvorbou dočasných pórů nebo zpřístupňováním obtížně dostupných pórů v polymeru, u kterých zaplňování a vyprazdňování probíhá rozdílnými mechanismy.

7. Seznam použité literatury

- (1) Vollhardt, K. P. C. *Acc. Chem. Res.* **1977**, *10* (1), 1–8.
- (2) Reppe, W.; Schlichting, O.; Klager, K.; Toepel, T. *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1948**, *560* (1), 1–92.
- (3) Chopade, P. R.; Louie, J. *Adv. Synth. Catal.* **2006**, *348* (16 + 17), 2307–2327.
- (4) Masuda, T.; Mouri, T.; Higashimura, T. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1980**, *53* (4), 1152–1155.
- (5) Štěpnička, P.; Císařová, I.; Sedláček, J.; Vohlídal, J.; Polášek, M. *Collect. Czechoslov. Chem. Commun.* **1997**, *62* (10), 1577–1584.
- (6) Kalogerakis, A.; Groth, U. *Org. Lett.* **2003**, *5* (6), 843–844.
- (7) Matoušová, E.; Gyepes, R.; Císařová, I.; Katora, M. *Adv. Synth. Catal.* **2016**, *358* (2), 254–267.
- (8) Angermund, K. P.; Betz, P.; Butenschön, H. *Chem. Ber.* **1993**, *126* (3), 713–724.
- (9) Lautens, M.; Klute, W.; Tam, W. *Chem. Rev.* **1996**, *96*, 49–92.
- (10) Liu, J.; Lam, J. W. Y.; Tang, B. Z. *Chem. Rev.* **2009**, *109* (11), 5799–5867.
- (11) Häußler, M.; Qin, A.; Tang, B. Z. *Polymer (Guildf)*. **2007**, *48* (21), 6181–6204.
- (12) Yuan, S.; Dorney, B.; White, D.; Kirklin, S.; Zapol, P.; Yu, L.; Liu, D.-J. *Chem. Commun. (Camb)*. **2010**, *46* (25), 4547–4549.
- (13) Zukal, A.; Slováková, E.; Balcar, H.; Sedláček, J. *Macromol. Chem. Phys.* **2013**, *214* (18), 2016–2026.
- (14) Slováková, E. *Konjugované porézní polymery odvozené od diethynylarenů řetězovou polymerizací a polycyklotrimerizací*, Disertační práce; Univerzita Karlova v Praze, **2015**.

- (15) Morgenroth, F.; Müllen, K. *Tetrahedron* **1997**, *53* (45), 15349–15366.
- (16) Rusanov, A. L.; Shifrina, Z. B.; Bulycheva, E. G.; Keshtov, M. L.; Averina, M. S.; Fogel, Y. I.; Muellen, K.; Harris, F. W. *Macromol. Symp.* **2003**, *199*, 97–107.
- (17) Pöttsch, R.; Voit, B. *Macromol. Rapid Commun.* **2012**, *33* (8), 635–639.
- (18) Sonogashira, K.; Tohda, Y.; Hagihara, N. *Tetrahedron Lett.* **1975**, *16* (50), 4467–4470.
- (19) Lucht, B. L.; Mao, S. S. H.; Tilley, T. D. *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120* (18), 4354–4365.
- (20) Vohlídal, J.; Julák, A.; Štulík, K. *Chemické a analytické tabulky*; Grada Publishing: Praha, **1999**, ISBN 978-80-7169-855-5.
- (21) Jhingan, A. K.; Maier, W. F. *J. Org. Chem.* **1987**, *52* (15), 1161–1165.
- (22) Lutz, E. F. *J. Am. Chem. Soc.* **1961**, *83* (11), 2551–2554.
- (23) Negishi, E.; Holmes, S.; Tour, J. *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111* (5), 3336–3346.
- (24) Muller, C.; Lachicotte, R. J.; Jones, W. D. *Organometallics* **2002**, *21* (9), 1975–1981.
- (25) Jeromenok, J.; Weber, J. *Langmuir* **2013**, *29* (42), 12982–12989.