

VYUŽITÍ PORÉZNÍCH ORGANICKÝCH POLYMERŮ V OBLASTI HETEROGENNÍ KATALÝZY

LADA SEKEROVÁ, ELIŠKA VYSKOČILOVÁ
a LIBOR ČERVENÝ

*Ústav organické technologie, Vysoká škola chemicko-
technologická v Praze, Technická 5, 166 28 Praha 6
Lada.sekerovala@vscht.cz*

Došlo 19.12.17, přepracováno 21.3.18, přijato 3.4.18.

Klíčová slova: porézní organické polymery, heterogenní katalýza, polymery s vnitřní mikroporozitou, konjugované mikroporézní polymery, porézní aromatické sítě

Obsah

1. Úvod
2. Porézní organické polymery
 - 2.1. Polymery s vnitřní mikroporozitou
 - 2.2. Konjugované mikroporézní polymery
 - 2.3. Porézní aromatické sítě
3. Využití porézních polymerů jako heterogenních katalyzátorů
 - 3.1. Polymery s vnitřní mikroporozitou v katalýze
 - 3.2. Konjugované mikroporézní polymery v katalýze
 - 3.3. Porézní aromatické sítě v katalýze
4. Závěr

1. Úvod

Materiály na bázi polymerů mají velmi široké uplatnění, není proto překvapující, že se s nimi setkáváme též v heterogenní katalýze. Pro konstrukci heterogenních katalyzátorů se tradičně používají dobře botnající nerozpustné polymery (sesítované i nesesítované). Pro dosažení katalytické aktivity jsou tyto polymery chemicky modifikovány katalyticky aktivními skupinami, popř. organometalickými segmenty. Prvními funkcionalizovanými polymerními katalyzátory byly iontoměničce na bázi sesítovaných poly(styren-co-divinylbenzen)ů, které byly pro účely acidobazické heterogenní katalýzy modifikovány sulfonovými skupinami nebo skupinami na bázi amonných solí¹. Pro přípravu obdobných katalyticky aktivních polymerů byly použity i další monomery, zejména vinylpyridiny nebo maleinanhydrid². Příkladem nerozpustného nesesítovaného polymeru aplikovaného v heterogenní katalýze je polybenzimidazol, který selektivně botná v závislosti na použitém rozpouštědle³ a s ohledem na vysoký obsah dusíkatých

bazických skupin je vhodný pro zakotvení organometalických komplexů^{4,5}. Z průmyslových aplikací polymerních katalyzátorů lze jmenovat např. výrobu methyl-*terc*-butyletheru z methanolu a isobutenu za katalýzy katexy (např. kopolymer styrenu a divinylbenzenu modifikovaný sulfonylovými skupinami), či výrobu bisfenolu A (2,2-bis(4'-hydroxyfenyl)propanu)^{6,7}.

V heterogenní katalýze hrají velmi důležitou roli mikro- a mesoporézní materiály s permanentní porozitou (např. zeolity), která nezávisí na prostředí (rozpuštědlo), ve kterém se polymer nachází. Spektrum porézních materiálů tohoto typu bylo v posledních zhruba deseti letech rozšířeno o novou skupinu látek nazývaných často „porézní organické polymery POP“. Tyto polymery jsou amorfni a vyznačují se permanentní (mikro/mezo) porozitou nezávislou na okolním prostředí, čímž se zásadně liší od botnajících polymerů diskutovaných v předešlém odstavci. POP se jeví jako velmi perspektivní pro použití zejména v oblasti reverzibilní akumulace či separace plyných látek a záchytu látek z roztoků^{8–13}. Popsáno bylo rovněž použití těchto polymerů jako opticky aktivních materiálů a senzorů^{14,15}, materiálů pro transformaci energie¹⁶ a v neposlední řadě také heterogenních katalyzátorů^{17,18}.

POP se vyznačují celou řadou vlastností, které je předurčují pro použití právě v oblasti heterogenní katalýzy. Vzhledem k široké možnosti kovalentní funkcionalizace polymerních segmentů nejrůznějšími funkčními skupinami včetně skupin organometalických a taktéž možnosti inkorporace klastrů kovů přinášejí srovnatelné možnosti použití jako homogenní katalyzátory¹⁹. Navíc si zachovávají nesporné výhody typické pro většinu heterogenních katalyzátorů, kterými jsou snadná separace z reakční směsi a potenciální možnost opakovaného použití či recyklace, což jsou vlastnosti, které jsou z hlediska ekonomického i ekologického v poslední době velmi akcentovány. Kromě toho je pro tyto materiály příznačná dobrá chemická stabilita (odolnost vůči kyselinám i bázím), v případě některých typů dokonce stabilita termická (přes 300 °C)²⁰.

Možnostmi využití materiálů typu POP v oblasti heterogenní katalýzy se zabývá následující text.

2. Porézní organické polymery

Počátek rozvoje materiálů typu POP lze datovat zhruba do 90. let minulého století, kdy se pozornost polymerních chemiků začala ubírat právě tímto směrem. Cestou řetězové polymerizace vinylických monomerů kombinované s postpolymerizačním síťováním byly připraveny první nebotnající POP s hodnotou specifického povrchu S_{BET} kolem 200–800 m² g⁻¹ (S_{BET} představuje specifický povrch

určený z adsorpční izotermy dusíku při 77 K metodou Brunauer, Emmetta, Teller^{21,22}.

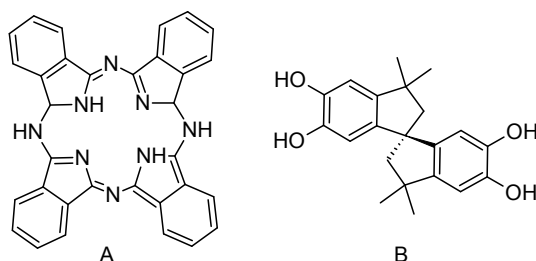
Při použití inovativních postupů a monomerů využívajících především neřetězovou polymerizaci a monomery s vyšším obsahem polymerizovatelných funkčních skupin (ideálně 3 a více) byly připraveny polymerní materiály, které lépe odpovídaly požadavkům na aplikace. V přehledném referátu Kaura, Huppa a Nguyena²¹ je uvedeno členění polymerů typu POP do následujících skupin: polymery s vnitřní mikroporozitou (z angl. polymers with intrinsic porosity, PIM, kap. 2.1.), konjugované mikroporézní polymery (z angl. conjugated microporous polymers, CMP, kap. 2.2.) a porézní aromatické sítě (z angl. porous aromatic frameworks, PAF, kap. 2.3.). Polymery všech těchto skupin mají amorfni (nekrystalický) charakter, navzdory tomu, že kovalentní struktura řady z nich je tvořena pravidelně se opakujícími segmenty. Hodnoty S_{BET} těchto materiálů se pohybují od několika set do několika tisíc $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$, přičemž v některých případech lze podmínkami přípravy řídit velikost pórů v POP (cit.²³) a připravit též strukturně hierarchizované POP obsahující kromě mikropórů též mesopóry²⁴. Čistě mesoporézní POP (tj. organická analoga křemíkatých mesoporézních molekulových sít) nebyly doposud popsány. Permanentní mikro/mesoporozita POP odráží rigidní charakter převažující většiny stavebních bloků POP. Kovalentní a konformační struktura POP se v tomto ohledu zásadně odlišuje od struktury botnajících polymerních sítí, které obsahují velkou frakci flexibilních segmentů²⁵. Vzhledem k již výše zmíněnému rychlému rozvoji POP je nutné zdůraznit, že terminologie, nomenklatura a rozdělení POP používané v publikacích se může odlišovat. Rozdíly lze rovněž najít i v terminologii týkající se velikosti pórů. V některých člancích je pro POP s nejmenšími póry s průměry v jednotkách nanometrů používáno označení „nanoporézní látky“, zatímco druhá skupina publikací se kloní ke konvenčnímu značení dle doporučení IUPAC, kdy materiály s póry do 2 nm jsou označovány jako „mikroporézní materiály“ a materiály s póry v rozmezí 2–50 nm jako „mesoporézní materiály“.

2.1. Polymery s vnitřní mikroporozitou

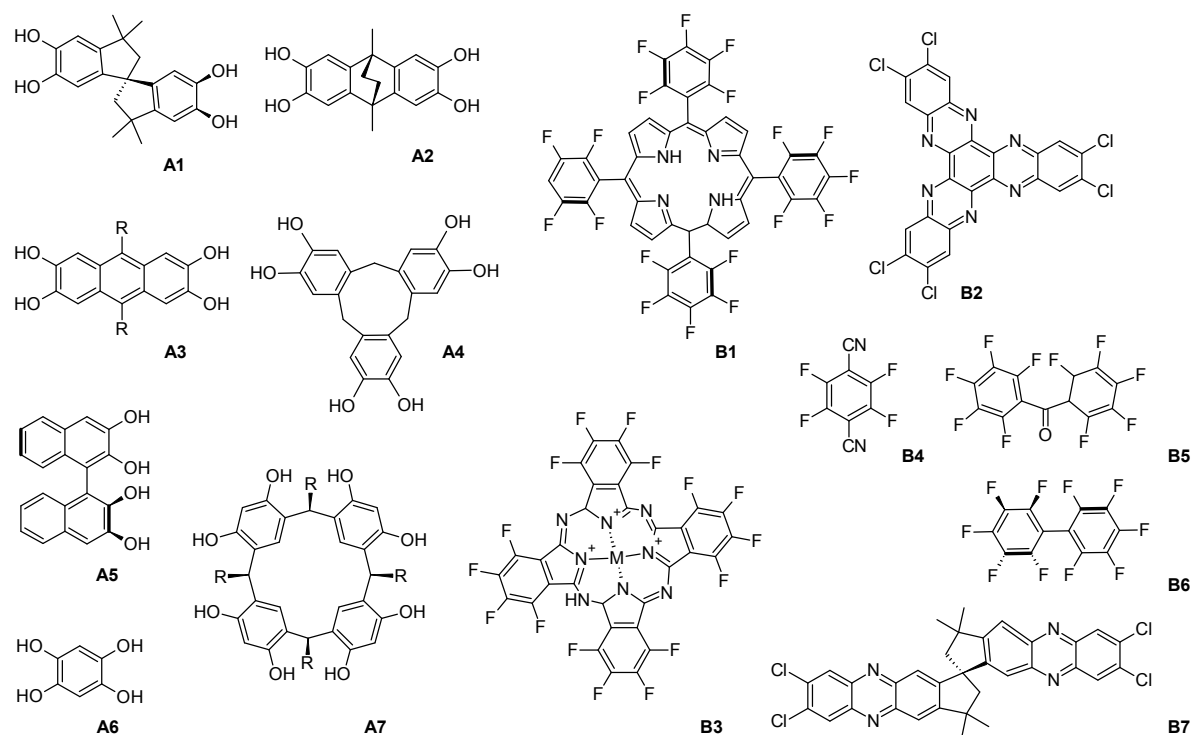
Detailním rozbohem skupiny polymerů s vnitřní porozitou (PIM) se zabývala skupina McKeowna²⁶. Tyto polymery lze dále rozdělit do dvou skupin, a to na polymery nerozpustné a na polymery rozpustné v některých rozpouštědlech. Podnětem pro konstrukci polymerů tohoto typu byla snaha o vytvoření polymerů se strukturou podobnou struktuře aktivního uhlí. Aktivní uhlí je díky svým vlastnostem (např. specifický povrch až $2000 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$), využíváno jako adsorbent²⁷ anebo nosič mnoha katalyticky aktivních složek, např. Pd/C (cit.²⁸) nebo Ru/C (cit.²⁹) využívané pro hydrogenace některých chemických specialit.

Nerozpustné polymery typu PIM jsou syntetizovány zejména na bázi planárních sítí, které imitují strukturu grafenových vrstev, propojených rigidními spojovacími prvky s omezenou rotací kolem jednoduchých vazeb. V počátcích vývoje těchto materiálů nebyl použit tento typ spojovacích prvků, což sice vedlo k syntéze trojrozměrných polymerů, nicméně vlivem nekovalentních interakcí (zejména π - π) mezi planárními segmenty polymerů (segmenty byly odvozeny např. od derivátů ftalocyaninu, viz obr. 1 A) byly tyto polymery neporézní a tím pádem pro využití v heterogenní katalýze a adsorpcích nevhodné³⁰. Proto bylo v dalších fázích vývoje přistoupeno k propojování rigidních polymerních vrstev rigidními a nesymetrickými spojovacími prvky zejména na bázi spirocyklických sloučenin³¹ (např. 5,5',6,6'-tetrahydroxy-3,3,3',3'-tetramethyl-1,1'-spirobisindan, obr. 1 B), čímž bylo možné připravit polymer trojrozměrné struktury s dobře definovanou mikroporozitou (lokální maximum velikosti pórů v oblasti mezi 0,5–0,8 nm) a velikostí specifického povrchu v rozmezí 500–1000 $\text{m}^2 \text{ g}^{-1}$.

V dalších fázích vývoje byly připraveny PIM na bázi porfyrinů, které se vyznačovaly, stejně jako PIM předchozího typu, velkým specifickým povrchem (kolem 1000 $\text{m}^2 \text{ g}^{-1}$) a převažujícím obsahem mikropórů ve své struktuře. Příprava zahrnovala např. reakci mezi monomery *meso*-tetrakis(pentafluorfenyl)-porfyrinem a spirocyklickým bis(katecholem). Široké spektrum PIM lze připravit polymerizací rigidních komonomerů nesoucích –OH skupiny (obr. 2 A1–A7) s fluorovanými, případně chlorovanými aromatickými komonomery (obr. 2 B1–B7).



Obr. 1. Struktura ftalocyaninu (A) a 5,5',6,6'-tetrahydroxy-3,3,3',3'-tetramethyl-1,1'-spirobisindanu (B)



Obr. 2. Monomery použité k syntéze PIM

Pro úspěšnou přípravu PIM s porézní strukturou je nezbytné, aby minimálně jeden z rigidních komonomerů obsahoval „centrum zakřivení“ (a) indukující neplanaritu komonomeru (často je tímto centrem „spiro-centrum“) nebo (b) zabraňující volné rotaci kolem jednoduché vazby. V opačném případě, jak již bylo zmíněno výše, by došlo k těsnému uspořádání segmentů polymeru a výsledkem by byl neporézní produkt^{32,33}.

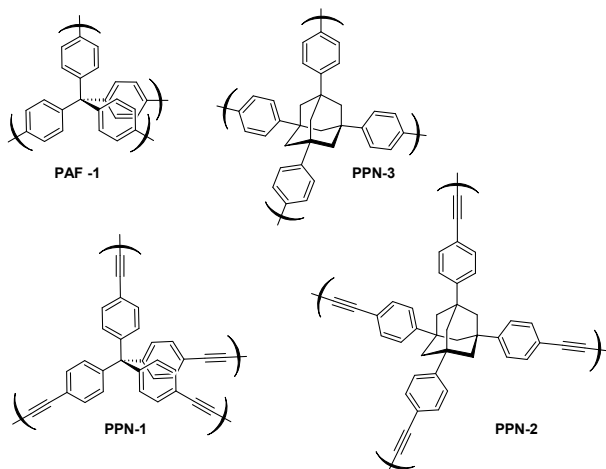
Rozpustné polymery typu PIM jsou nesítované polymery, které získávají svou porozitu pouze v důsledku rigidního a málo symetrického charakteru segmentů lineárních nebo větvených polymerních řetězců a to v důsledku nedosažitelnosti pravidelného uspořádávání těchto segmentů v pevné fázi. Tyto polymery se vyznačují dobrou rozpustností v některých rozpouštědlech, po vysrážení dochází k obnově porézní struktury, díky čemuž se s výhodou používají pro přípravu membrán a tenkých filmů využitelných např. pro separace plynů. Připravují se nejčastěji z monomerů nesoucích dvě polymerizovatelné skupiny, kdy alespoň jeden z monomerů musí obsahovat „centrum zakřivení“ (např. obr. 2 A1, A4, B6, B7)^{26,34}.

2.2. Konjugované mikroporézní polymery

Skupina konjugovaných mikroporézních polymerů (CMP) je jednou z nejvíce studovaných skupin POP. Na rozdíl od PIM je jejich mikroporozita dána především velmi hustým sesítováním rigidních (mnohdy pravidelných

a symetrických) segmentů. Kovalentní struktura těchto sítí se vyznačuje vysokým rozsahem konjugace, která je obvykle dána vysokým obsahem aromatických jader a (v některých případech) též násobných, především trojných, vazeb. Všechny dosud připravené CMP jsou amorfními látkami³³. První připravený CMP byl popsán v práci Coopera a spol.³⁵, kde byly Sonogashirovou-Haginarovou kondenzační reakcí za katalýzy komplexy palladia připraveny CMP se specifickým povrchem přes $800 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ a poměrně širokou distribucí velikostí pórů v oblasti 0,7 až 2 nm (mikropóry). Základem těchto sítí byly rigidní fenylethylenylové segmenty propojené benzen-1,3,5-triylými uzly.

V současné době představují CMP velmi rozmanitou skupinu materiálů, vzhledem k tomu, že pro jejich syntézu lze vycházet z široké škály funkcionalizovaných aromatických monomerů. Stejně tak lze použít, v závislosti na substituentech monomerů, několik typů neřetězových polymerizačních reakcí (např. cyklotrimerizace, Yamamotova reakce, Suzukiho polykondenzační reakce nebo kondenzace za vzniku spojek typu Schiffových bází). Charakter CMP vykazují i řetězově připravené sítě polyacetylenového typu^{36,37}. CMP dosahují obvykle hodnot S_{BET} kolem $1000 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, byly ovšem připraveny i CMP s hodnotami S_{BET} přes $3000 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$. Distribuce velikostí pórů se opět pohybovala z velké míry v oblasti mikropórů ($d_p < 2 \text{ nm}$). Využití CMP lze hledat nejen v oblasti adsorpce plynů nebo rozpuštěných látek z roztoku, ale s ohledem na kon-



Obr. 3. Strukturální jednotky PAF

jugovaný charakter CMP i v oblastech heterogenní katalýzy, akumulace energie, chemosenzorů nebo luminiscenčních materiálů^{38,39}.

2.3. Porézní aromatické sítě

Díky nezvykle velké fyzikálně-chemické stabilitě a zároveň vynikající porozitě, která s sebou nese výhodu velkého specifického povrchu, se porézní aromatické sítě (PAF) staly velmi zajímavými pro polymerní a materiálové chemiky. V roce 2009 byla Yamamotovou polykondenzační reakcí za katalýzy sloučeninami niklu připravena trojrozměrná polymerní síť (obr. 3, PAF 1) s hodnotou S_{BET} 5600 m² g⁻¹ a převažujícím obsahem mikropórů (průměr pórů 0,1–0,2 nm). Pro syntézu byl použit tetraedrický monomer tetrakis(4-bromfenyl)methan⁴⁰. V návaznosti na tyto experimenty byly použity další strukturálně podobné monomery s tetraedrickou strukturou (obr. 3, PPN-1, PPN-2, PPN-3), které taktéž poskytly vysoce porézní sítě, nicméně jejich hodnoty S_{BET} byly nižší než v případě PAF-1 i přes to, že připravené materiály byly rovněž mikroporézní⁴¹.

Vzhledem k velkému specifickému povrchu byl PAF-1 s dobrými výsledky použit pro adsorpci oxidu uhlíkatého (1,3 g g⁻¹ za 4 MPa, 298 K) a vodíku (kapacita 7,0 hm.% za 4,8 MPa, 77 K)³³.

3. Využití porézních polymerních materiálů jako heterogenních katalyzátorů

Mezi výhody POP obecně patří zejména jejich snadná funkcionalizovatelnost a možnost přípravy širokého spektra (viz předchozí kapitoly) polymerů lišících se texturními

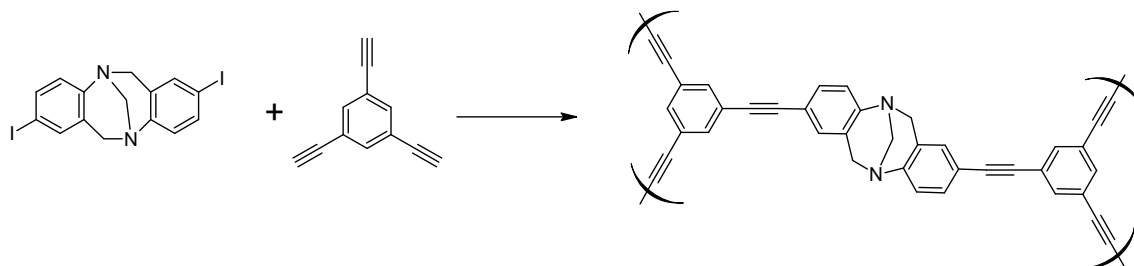
a fyzikálními vlastnostmi (míra sesítování, velikost specifického povrchu, velikost a distribuce velikosti pórů, afinita ke složkám s různou polaritou atp.). Je zřejmé, že POP, kromě výše zmíněných výhod, disponují zároveň všemi kladnými vlastnostmi heterogenních katalyzátorů, kterými jsou jednoduchá manipulace a separace z reakční směsi, možnost opakovaného použití a tím i šetrnost pro životní prostředí a ekonomiku celého výrobního procesu. Nevýhodou polymerních katalyzátorů je jejich vyšší cena oproti homogenním katalyzátorům a anorganickým materiálům a čas potřebný k jejich syntéze, který může být nicméně kompenzován právě možností opakovaného použití²⁰.

Funkcionalizaci polymerních materiálů včetně POP lze provádět dvěma způsoby: pre-polymerizačně a post-polymerizačně³³. Funkcionalizace POP může zásadním způsobem modifikovat užité vlastnosti těchto polymerů (zejména afinitu k sorbovaným látkám nebo katalytickou aktivitu). Pre-polymerizační funkcionalizace, tj. funkcionalizace monomerů a jejich následná polymerizace, vede obecně k POP s rovnoměrnou distribucí funkčních skupin na povrchu. Nicméně mnohdy je polymerizace funkcionalizovaných monomerů neproveditelná nebo je třeba ji vést za jiných podmínek, než v případě nefunkcionalizovaných monomerů (různá rozpustnost a reaktivita různých substituovaných monomerů atp.). Navázání funkčních skupin na výchozí monomery rovněž ovlivňuje texturní vlastnosti získaného polymeru, jako jsou např. velikost specifického povrchu nebo velikost a distribuce pórů. Cestou post-polymerizační modifikace⁴² jsou funkční skupiny zaváděny na povrch již připraveného POP, proces funkcionalizace tedy probíhá jako heterogenní reakce, což může snižovat jeho účinnost a rovněž vést k nerovnoměrné distribuci funkčních skupin na povrchu POP. Nicméně, touto metodou lze vnést do POP velkou škálu funkčních skupin (např. amino skupiny, sulfonové skupiny, ionty kovů a kovové klastry).

3.1. Polymery s vnitřní porozitou v katalýze

Jak již bylo zmíněno výše, polymery s vnitřní porozitou (PIM) nejsou příliš rozvinutou skupinou POP, přesto bylo popsáno i jejich použití v roli heterogenních katalyzátorů²⁶.

PIM typu sítě složené z ftalocyaninových (obr. 1A), porfyrinových (např. obr. 2 B1, B3) nebo hexaazatrinaftalenových (např. obr. 2 B2) podjednotek byly modifikovány ionty přechodných kovů, které byly nositeli katalytické aktivity. Při modifikaci (v tomto případě metalaci) byly ionty kovů komplexovány komplexačně aktivními segmenty PIM. Při použití kobaltem modifikovaného PIM ftalocyaninového typu pro katalýzu rozkladu peroxidu vodíku byla ve srovnání s nízkomolekulárním kobalt-ftalocyaninem zjištěna několikanásobně vyšší katalytická aktivita (konverze 80 resp. 25 % po 6 h reakce). Shodně modifikované PIM byly použity jako efektivní a poměrně selektivní katalyzátory pro oxidaci cyklohexenu na cyklohex-2-en-1-on, kdy byl výtěžek žádaného produktu 78 % po 4 týdnech reakce. Stejně materiály byly použity pro



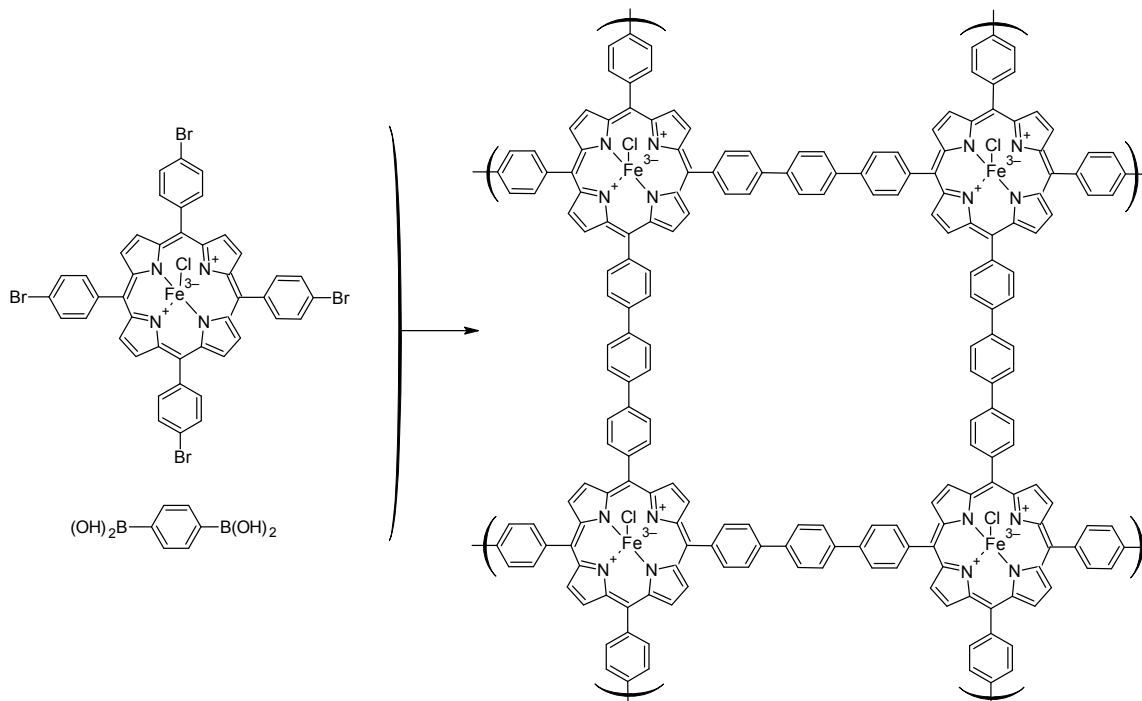
Obr. 4. Syntéza PIM s inkorporovanými Trögerovými bázemi

oxidaci hydrochinonu na benzochinon^{26,43}.

Přechodné kovy lze komplexovat do sítě typu PIM obsahující hexaazatrinaftalenové podjednotky. Jednoduchou reakcí mezi již připravenou sítí a chloroformovým roztokem bis(benzonitril) palladia(II) byl připraven materiál obsahující 26 hm.% palladiových iontů, přičemž došlo ke zmenšení specifického povrchu (z $820 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ na $347 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$), nicméně nedošlo k narušení vnitřní porozity materiálu. Navzdory zhruba 20% vyluhování Pd z katalyzátoru byl tento materiál aktivní v Suzukiho aryl-aryl kondenzační reakci i při opakovaném použití (rozdíl v aktivitě v rámci chyby měření). Navíc bylo ve srovnání s homogenním tetrakis(trifenylfosfin) palladiem(0) dosa-

ženo konverze o 40 % vyšší²⁶.

Trögerovy báze a jejich deriváty byly využity pro syntézu PIM typu sítě v práci Dua a spol.⁴⁴. Díky svým výhodným vlastnostem, jakými jsou např. obsah stereogenních center nebo velká strukturální rigidita, se tyto sítě ukázaly jako zajímavé pro použití v oblasti molekulárního rozpoznávání, bioorganické chemie, supramolekulární chemie nebo asymetrické katalýzy. Byla vyvinuta metoda „one-pot“ syntézy těchto materiálů (obr. 4), kdy byla z 1,3,5-triethynylbenzenu a dijdovaného monomeru obsahujícího Trögerovu bázi připravena mikro/mezoporézní síť s hodnotou specifického povrchu kolem $750 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$. Materiál byl charakteristický poměrně širokou distribucí veli-



Obr. 5. Syntéza CMP obsahující metaloporfyrinové podjednotky (Fe)

kosti pórů (od 0,6 nm do 100 nm), přičemž výraznější lokální maxima byla nalezena v oblasti mikropórů, konkrétně velikosti 0,6 nm a 1,6 nm. Katalytická aplikace tohoto materiálu v adiční reakci diethylzinku na 4-chlorbenzaldehyd byla úspěšná: ve srovnání s homogenním katalyzátorem typu Trögerovy báze bylo dosaženo za stejných podmínek sice o něco nižšího výtěžku (65 resp. 47 %), nicméně zdvojnásobením navážky katalyzátoru bylo dosaženo výtěžku srovnatelného s homogenně katalyzovanou reakcí (60 %), navíc i při opakovaném použití (3×).

3.2. Konjugované mikroporézní polymery v katalýze

Značná diverzita v možnostech výběru monomerů a polymerizačních reakcí popsána výše naznačuje, že i použití a potenciální modifikace CMP budou široké. Nejčastější metodou modifikace těchto polymerních sítí je inkorporace iontů kovů nebo kovových klastrů do struktury polymeru a to jak pre- tak post-polymerizačně³⁸.

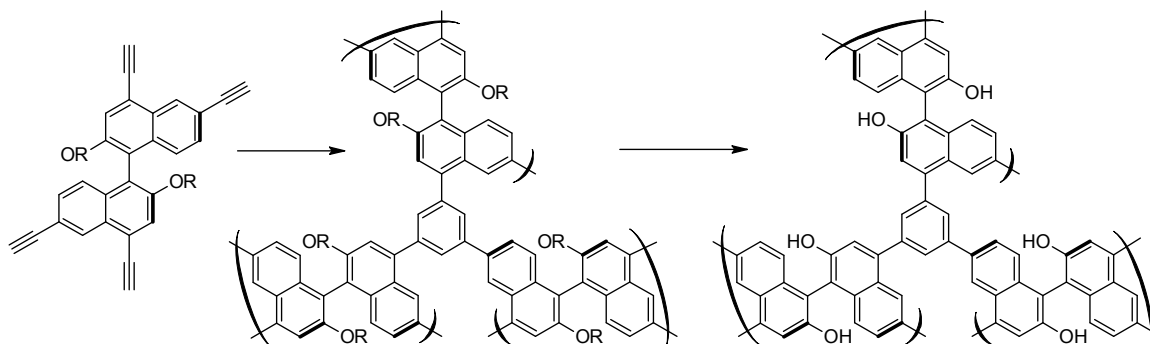
CMP obsahující metaloporfyrinové podjednotky (Fe) byly syntetizovány Suzukiho polykondenzačními reakcemi (obr. 5). Díky vysoké koncentraci katalyticky aktivních center a velkému specifickému povrchu (až 1270 m² g⁻¹) se tyto materiály ukázaly^{38,45} jako potenciální katalyzátory oxidace sulfidů na sulfoxidy vzdušným kyslíkem, kdy počet reakčních obrátů (TON) činil až 97320 po 40 h reakce s dosaženou konverzí 97 % a téměř 100% selektivitou. Vzhledem k tomu, že se jednalo o mikro-mesoporézní materiál, který obsahoval z velké části póry o velikosti 0,5 a 2,7 nm, byla katalyticky aktivní centra dobře dostupná pro reakci. Navíc byla reaktivita zachována i při třetím použití katalyzátoru. Oxidovat lze jak acyklické sulfidy, tak sulfidy cyklické a dokonce i aromatické. V dalším vývoji těchto materiálů byly připraveny polymery, které byly schopny katalyzovat oxidaci dvojně vazby mezi uhlíky vzdušným kyslíkem. Proto byly aplikovány jako katalyzátory oxidace široké škály olefinů (alifatické, cyklické, aromatické) na příslušné epoxidy s výbornými výsledky (konverze téměř 100 %, TON > 10⁷) (cit.⁴⁶).

Platinovým komplexem modifikovaný CMP na bázi

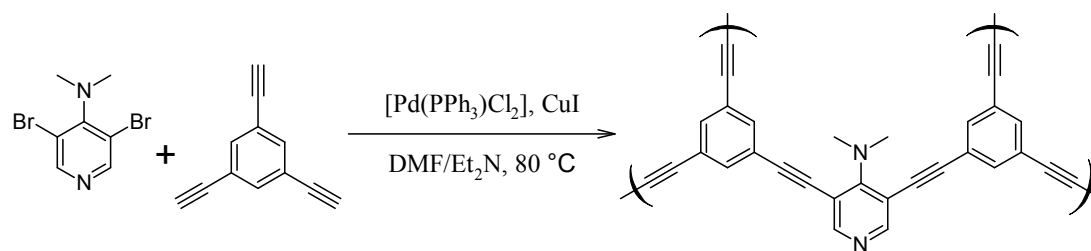
benzimidazolu byl použit pro oxidaci methanu na methanol^{38,47}. Tato polymerní síť byla jednou z prvních úspěšně použitých heterogenních katalyzátorů v této reakci za mírných podmínek a byla srovnatelně aktivní s analogickým homogenním katalyzátorem na bázi platiny (*N*-(2-methylpropyl)-4,5-diazakarbazolyl-dichlor-platina(II)), nicméně při reakci docházelo k poměrně vysokému vymývání platiny z materiálu. Oproti tomu podobný materiál na bázi triazinových podjednotek vykazoval sice nižší katalytickou aktivitu ve zmíněné reakci, na druhou stranu byl velmi stabilní i po několikanásobném použití. Aktivita tohoto materiálu byla srovnatelná s dobře známým katalytickým systémem využívaným pro tuto reakci, tzv. Perianovým systémem⁴⁸.

CMP koloid připravený z 1,3,5-triethynylbenzenu a 1,4-dibrombenzenu byl post-polymerizačně modifikován nanokrystaly palladia^{38,49}. Takto připravený materiál byl použit pro katalýzu Suzukiho-Miyaurovy kondenzační reakce široké škály haloarenů s fenylboronovou kyselinou. V závislosti na struktuře substrátu byly po 0,25–4 h od počátku reakce získány výtěžky žádaných produktů přes 85 %. Vysoká aktivita katalyzátoru zůstala zachována i při pěti opakovaných použitích. V následujícím výzkumu stejná pracovní skupina syntetizovala magnetické CMP mikrokuličky⁵⁰, vycházející ze stejných monomerů jako předchozí CMP modifikované palladiem. Tyto materiály byly během polymerizace modifikovány nanokrystaly oxidu železnato-železitého a vykazovaly luminiscenci, magnetické vlastnosti a katalytickou aktivitu v oxidaci acetaminofenu peroxidem vodíku.

Chirální CMP připravené z tetraethynylovaného 1,1'-binaftylu nesoucího –OR skupiny (obr. 6) byly komplexovány titanovými ionty a použity pro katalýzu enantioselektivní asymetrické adice diethylzinku na aldehydy^{38,51}. Po 16 h reakce bylo v případě všech substrátů (substituované aromatické substráty) dosaženo konverze přes 94 % s téměř 100% selektivitou. Enantioselektivita se lišila v závislosti na druhu použité sítě a substrátu a dosahovala hodnot e.e. mezi 55–81 %, navíc tento typ CMP může být opakovaně použit (až 10 cyklů) bez jakékoli ztráty kataly-



Obr. 6. Syntéza chirálního CMP připraveného z tetraethynylovaného 1,1'-binaftalenu nesoucího –OR skupiny

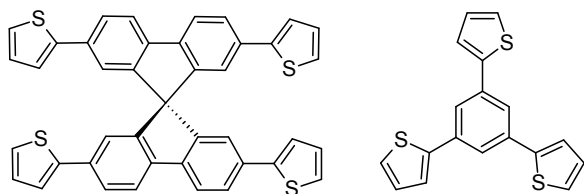
Obr. 7. Syntéza CMP 4-(*N,N*-diethylamino)pyridinového typu

tické aktivity nebo enantioselektivity.

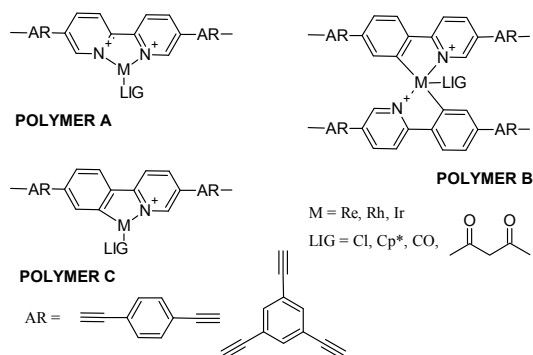
Vzhledem k tomu, že 4-(*N,N*-dimethylamino)pyridin je hojně používán jako katalyzátor organických reakcí, byl připraven katalyticky aktivní CMP a to z následujících monomerů: 3,5-dibrom-4-(*N,N*-dimethylamino)pyridinu a 1,3,5-triethynylbenzenu (obr. 7)^{38,52}. Jeho struktura se vyznačovala vysoce rigidním uspořádáním, stabilitou a permanentní porozitou. Jeho katalytická aktivita byla hodnocena v sérii acylací jak alifatických, tak aromatických alkoholů acetanhydridem, při kterých bylo dosaženo výtěžků přes 90 %. Autoři prokázali nezměněnou aktivitu až ve 14 cyklech a tudíž by bylo teoreticky možné jej použít i v kontinuálním uspořádání.

CMP nesoucí thiofenové jednotky (obr. 8) byly impregnační metodou modifikovány klastry palladia a jednoduchým způsobem testovány jako katalyzátory pro hydrogenaci difenylacetylenů na 1,2-difenylethan. Po 2 h reakce bylo dosaženo totální konverze vstupního reaktantu se selektivitou 100 % na žádaný produkt⁵³. CMPs na bázi 1,3,5-triethynylbenzenu modifikované nanočásticemi palladia byly použity pro redukcí 4-nitrotoluenu na 4-aminotoluen⁵⁴. Vzhledem k dobré dispergaci nanočástic v polymeru vykazuje tento materiál výbornou katalytickou aktivitu, kdy po 4 h byla při tlaku 1 MPa zjištěna totální konverze vstupní suroviny se selektivitou 100 % k žádanému produktu.

Pro katalýzu reduktivní aminace byla použita CMP síť obsahující podjednotky typu komplexů bipyridinu s přechodnými kovy (Ru, Rh, Ir) (obr. 9)^{38,55}. Tyto materiály vykazovaly vysokou aktivitu v reduktivní aminaci různých substrátů, s výtěžky kolem 90 %, přičemž reakce probíhala jak s alifatickými, tak s aromatickými ketony



Obr. 8. Monomery použité pro syntézu polythiofenových CMP



Obr. 9. Monomerní jednotky CMP složené z bipyridinových podjednotek

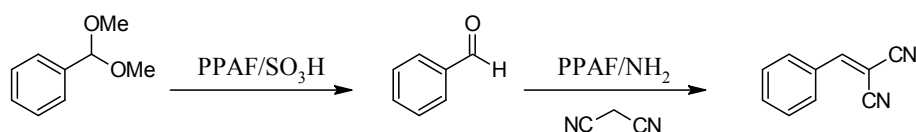
a aminy.

3.3. Porézní aromatické sítě v katalýze

Porézní aromatické sítě připravené z tetraedrických monomerů se vyznačují velkým specifickým povrchem (až v řádech tisíců $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$) a velmi dobrou termickou i chemickou stabilitou. V návaznosti na tyto vlastnosti by se tak mohly stát potenciálními nosiči katalyticky aktivních složek, zejména při post-polymerizační modifikaci pomocí silných kyselin nebo bází.

Post-polymerizačně sulfonovaná PAF připravená Sonogashirovou-Miaurovou polykondenzační reakcí 1,3,5-*tris*(4-bromfenyl)benzenu nebo *tris*(4-bromfenyl)aminu s benzen-1,4-diboronovou kyselinou byla použita pro katalýzu esterifikace kyseliny octové *n*-butanolem⁵⁶. Sulfonované materiály vykazovaly ve zvolené reakci výbornou aktivitu. Ve srovnání s Amberlystem-15, který se jako heterogenní katalyzátor pro tyto reakce běžně používá, bylo dosaženo vyšší konverze kyseliny (60 resp. 70 % po 6 h reakce) a to i při opakovaném použití katalyzátoru.

Pracovní skupina Merina publikovala práci⁵⁷ o současném použití mono-funkcionalizovaných PAF v „one-pot“ následných reakcích. Impregnační metodou byly sulfonovány nebo amidovými skupinami funkcionalizovány PAF připravené z tetrakis(4-bromfenyl)methanu a fenyl-1,4-diboronové kyseliny. Tyto materiály byly pou-

Obr. 10. Následné reakce katalyzované pomocí PAF-SO₃H a PAF-NH₂ vedoucí k syntéze benzylidenmalononitrilu

žity v následné reakci, kde v prvním kroku byla pomocí PAF-SO₃H katalyzována hydrolyza dimetoxymethylbenzenu a ve druhém kroku pak pomocí PAF-NH₂ Knoevenagelova reakce benzaldehydu s malononitrilem za vzniku benzylidenmalononitrilu (obr. 10). Po 1 h reakce bylo složení reakční směsi následující: 87 % produktu a 13 % meziprojektu. Při použití stejných katalyzátorů v separátních reakcích bylo dosaženo nižšího výtěžku. Výhodou takto modifikovaných PAF je možnost jejich opakovaného použití (7×) bez výrazné ztráty katalytické aktivity.

PAF obsahující jak silně kyselá, tak silně bazická funkční skupiny připravili Zhang a spol.⁵⁸. Post-syntetickou modifikací byly na PAF naneseny sulfonylové i aminové funkční skupiny, aby mohl být dále použit pro „one-pot“ následné reakce typu hydrolyza acetalů-Henryho reakce (obr. 11). Po 24 h reakce bylo dosaženo totální konverze, zatímco selektivita k žádanému produktu byla 92 %. Reakční rychlost byla vyšší v případě bifunkčního katalyzátoru ve srovnání s použitím dvou monofunkčních katalyzátorů.

Inkorporací metaloporfyrinových podjednotek (Fe, Mn, Zn) do struktury PAF lze připravit materiály aktivní v oxidaci styrenu, která se běžně provádí v homogenním uspořádání⁵⁹. Ve srovnání s homogenními porfyrinovými ekvivalenty vykazovaly metaloporfyrinové PAF vyšší aktivitu a zároveň reakce vedly k vyšší selektivitě vůči fenylacetaldehydu. Např. při použití PAF-Mn ve srovnání s Mn-porfyrinem bylo dosaženo konverze styrenu 84 resp. 64 %, a selektivity k fenylacetaldehydu 86 resp. 67 %.

Modifikované PAF lze rovněž použít i pro hydrogenaci arenů. Impregnačně byly na mesoporézní PAF naneseny sulfidy směsných kovů v kombinacích nikl-wolfram nebo nikl-molybden a byla tak modulována jejich katalytická aktivita⁶⁰. Pro impregnaci byl zvolen roztok [(*n*-Bu)₄N]₂[Ni(MeS₄)₂] (kde Me = W, Mo) v tetrahydrofuranu. Následně byly tyto materiály použity pro hydrogenaci naftalenu. Po 5 h bylo dosaženo totální konverze vstupní suroviny, přičemž nejlepšího výsledku bylo dosaženo s PAF-NiMo, který byl dále sulfátován pro zvýšení katalytické aktivity. Hlavními produkty reakce byl tetralin

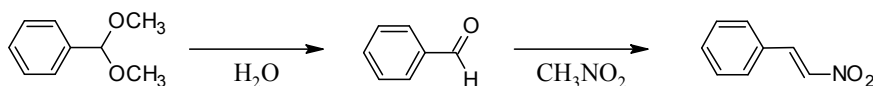
(60 %), následovaný dekaliny (40 %). Štěpné produkty hydrogenolýzy nebyly v reakci téměř detegovány. Impregnací PAF pomocí rutheniových nanočástic byl připraven polymerní materiál vhodný k hydrogenaci široké škály aromatických sloučenin⁶¹. V závislosti na struktuře substrátu (velikosti molekuly) bylo dosahováno konverze až 100 % po 1 h reakce (80 °C, 3 MPa H₂).

4. Závěr

Amorfní porézní organické polymery lze připravit řadou polymerizačních postupů vycházejících z různě funkcionalizovaných a strukturovaných monomerů. V návaznosti na jejich výhodné vlastnosti, jako jsou např. velký specifický povrch, rigidní struktura, chemická stabilita a možnost funkcionalizace, nacházejí uplatnění v mnoha odvětvích chemie, např. jako adsorbenty plynů nebo složek roztoků, chemosenzory, opticky aktivní materiály nebo heterogenní katalyzátory. Pro použití v heterogenní katalýze je výhodná zejména možnost funkcionalizace POP a to jak pre- tak post-polymerizačně. Funkcionalizované POP všech tří diskutovaných skupin PIM, CMP a PAF byly v literatuře popsány jako heterogenní katalyzátory mnohdy s překvapivě dobrými výsledky. Z hlediska typů reakcí lze jmenovat např. hydrogenace (v případě zavedení klastrů kovů do polymeru), oxidace, acylace, adice nebo dokonce „one pot“ následné reakce hydrolyza acetalů-Henryho reakce či hydrolyza acetalů-Knoevenagelova reakce (v případě zavedení sulfonových a amino-skupin). Vzhledem ke stabilitě těchto materiálů a možnosti opakovaného použití by mohly být použity i v průmyslovém měřítku.

Seznam použitých zkratk

CMP	konjugované mikroporézní polymery
PAF	porézní aromatické sítě
PIM	polymery s vnitřní porozitou
POP	porézní organické polymery



Obr. 11. Hydrolyza acetalů-Henryho reakce katalyzované bifunkčními PAF

Tento článek byl zpracován za podpory grantového projektu GACR 17-03474S. Autoři by rádi poděkovali doc. RNDr. Janu Sedláčkovi, Dr. za podnětné rady a konzultace při zpracovávání tohoto přehledného článku.

LITERATURA

- Akelah A., Sherrington D. C.: *Chem. Rev.* 81, 567 (1981).
- Schick S., Bortel E., Dyrek K.: *Acta Polym.* 47, 1 (1996).
- D'Archivio, A. A., Galantini L., Biffis A., Jeřábek K., Corain B.: *Chem. Eur. J.* 6, 794 (2000).
- Svoboda J., Sedláček J., Zedník J., Dvořáková G., Trhlíková O., Ředrová D., Balcar H., Vohlídal J.: *Polym. Chem.* 46, 2776 (2008).
- Leitmannová E., Svoboda J., Sedláček J., Vohlídal J., Kačer P., Červený L.: *Appl. Catal., A* 372, 34 (2010).
- Weissermel K., Arpe H. J.: *Industrial Organic Chemistry*, Verlagsgesellschaft mbH, Weinheim 1993.
- Fišera R., Králik M.: *Chem. Listy* 91, 421 (1997).
- Germain J., Fréchet J. M. J., Švec F.: *Small* 5, 1098 (2009).
- Dawson R., Cooper A. I., Adams D. J.: *Prog. Polym. Sci.* 37, 530 (2012).
- Xu S., Luo Y., Tan B.: *Macromol. Rapid Commun.* 34, 471 (2013).
- Schute K., Rose M.: *ChemSusChem* 8, 3419 (2015).
- Bodnarev D., Sivkova R., Šuly P., Polášková M., Krejčí O., Křikavová R., Trávníček Z., Zukal A., Kubů M., Sedláček J.: *Eur. Polym. J.* 92, 213 (2017).
- Faukner T., Zukal A., Brus J., Zedník J., Sedláček J.: *Macromol. Chem. Phys.* 217, 1886 (2016).
- Ren S., Dawson R., Adams D. J., Cooper A. I.: *Polym. Chem.* 4, 5585 (2013).
- Broncová G., Shishkanova T. V., Kronďák M., Volf R., Král V.: *Chem. Listy* 103, 795 (2009).
- Thomas A., Kuhn P., Weber J., Titirici M.-M., Antonietti M.: *Macromol. Rapid Commun.* 30, 221 (2009).
- Xie Z., Wang Ch., deKrafft K. E., Lin W.: *J. Am. Chem. Soc.* 133, 2056 (2011).
- Merino E., Verde-Sesto E., Maya E. M., Corma A., Iglesias M., Sánchez F.: *Appl. Catal., A* 469, 206 (2014).
- Sedláček J., Balcar H.: *Polym. Rev.* 57, 31 (2017).
- Sun Q., Dai Z., Meng X., Xiao F.-S.: *Chem. Soc. Rev.* 44, 6018 (2015).
- Kaur P., Hupp J. T., Nguyen S. B. T.: *ACS Catal.* 1, 819 (2011).
- Smigol V., Švec F., Hosoya K., Wang Q., Fréchet J. M. J.: *Angew. Makromol. Chem.* 195, 151 (1992).
- Li G., Zhang J., Yana J., Wang Z.: *Chem. Commun.* 50, 1897 (2014).
- Slováková E., Zukal A., Brus J., Brabec L., Bodnarev D., Sedláček J.: *Macromol. Chem. Phys.* 215, 1855 (2014).
- Vlakh E. G., Maksimova E. F., Krasikov V. D., Tennikova T. B.: *Polym. Sci., Ser. B* 51, 327 (2009).
- McKeown N. B., Budd P. M.: *Chem. Soc. Rev.* 35, 675 (2006).
- Mináriková M., Fojtiková V., Vyskočilová E., Sedláček J., Šikut M., Borek-Dohalska L., Stiborová M., Martinkova M.: *Environ. Toxicol. Pharmacol.* 52, 214 (2017).
- Vrbková E., Vyskočilová E., Červený L.: *Res. Chem. Intermed.* 43, 2603 (2017).
- Vrbková E., Skýpala T., Vyskočilová E., Červený L.: *Res. Chem. Intermed.* 41, 9195 (2015).
- McKeown N. B.: *J. Mater. Chem.* 10, 2979 (2000).
- McKeown N. B., Makhseed S., Budd P. M.: *Chem. Commun.* 23, 2780 (2002).
- McKeown N. B., Budd P. M., Msayib K. J., Ghanem B. S., Kingston H. J., Tattershall C. E., Makhseed S., Reynolds K. J., Fritsch D.: *Chem.-Eur. J.* 11, 2610 (2005).
- Das S., Heasman P., Ben T., Qiu S.: *Chem. Rev.* 117, 1515 (2017).
- Slováková E.: *Disertační práce*, Univerzita Karlova, Praha 2015.
- Jiang J.-X., Su F., Trewin A., Wood C. D., Cambell N. L., Niu H., Dickinson C., Ganin A. Y., Rosseinsky M. J., Khimyak Y. Z., Cooper A. I.: *Angew. Chem. Int. Ed.* 46, 8574 (2007).
- Hanková V., Slováková E., Zedník J., Vohlídal J., Sivkova R., Balcar H., Zukal A., Brus J., Sedláček J.: *Macromol. Rapid Commun.* 33, 158 (2012).
- Slováková E., Ješelník M., Žagar E., Zedník J., Sedláček J., Kovačič S.: *Macromolecules* 47, 4864 (2014).
- Xu Y., Jin S., Xu H., Nagai A., Jiang D.: *Chem. Soc. Rev.* 42, 7965 (2013).
- Sivkova R., Trhlíková O., Zedník J., Sedláček J.: *Macromol. Chem. Phys.* 216, 2115 (2015).
- Ben T., Ren H., Ma S., Cao D., Lan J., Jing X., Wang W., Xu J., Deng F., Simmons J. M., Qiu S., Zhu G.: *Angew. Chem. Int. Ed.* 48, 9457 (2009).
- Tarzia A., Thornton A. W., Doonan Ch. J., Huang D. M.: *J. Phys. Chem.* 121, 16381 (2017).
- Ratvijitvech T., Dawson R., Laybourn A., Khimyak Y. Z., Adams D. J., Cooper A. I.: *Polymer* 55, 321 (2014).
- Mackintosh H. J., Budd P. M., McKeown N. B.: *J. Mater. Chem.* 18, 573 (2008).
- Du X., Sun Y., Tan B., Teng Q., Yao X., Su Ch., Wang W.: *Chem. Commun.* 46, 970 (2010).
- Chen L., Yang Y., Jiang D.: *J. Am. Chem. Soc.* 132, 9138 (2010).
- Chen L., Yang Y., Guo Z., Jiang D.: *Adv. Mater.* 23, 3149 (2011).
- Palkovits R., von Malotki Ch., Baumgarten M., Müllen K., Balthes Ch., Antioietti M., Kuhn P., Weber J., Thomas A., Schüth F.: *ChemSusChem* 3, 277 (2010).
- Mironov O. A., Bischof S. M., Konnick M. M., Hashiguchi B. G., Ziatdinov V. R., Goddard W. A., Ahlquist M., Peiana R. A.: *J. Am. Chem. Soc.* 135, 14644 (2013).
- Zhang P., Weng Z., Guo J., Wang Ch.: *Chem. Mater.*

- 23, 5243 (2011).
50. Zhang P., Guo J., Wang Ch.: *J. Mater. Chem.* 22, 21426 (2012).
 51. Ma L., Wanderley M. M., Lin W.: *ACS Catal.* 1, 691 (2011).
 52. Zhang Y., Zhang Y., Sun Y. L., Du X., Shi J. Y., Wang W. D., Wang W.: *Chem. Eur. J.* 18, 6328 (2012).
 53. Schmidt J., Weber J., Epping J. D., Antonietti M., Thomas A.: *Adv. Mater.* 21, 702 (2009).
 54. Ji D., Liang Y., Zhang C., Wang B., Zhang Z., Gao X.: *Mater. Res. Innov.* 21, 10 (2017).
 55. Jiang J.-X., Wang Ch., Laybourn A., Hasell T., Clowes R., Khimyak Y. Z., Xiao J., Higgins S. J., Adams D. J., Cooper A. I.: *Angew. Chem. Int. Ed.* 50, 1072 (2011).
 56. Goesten M. G., Szécsényi Á., de Lange M. F., Bavykina A. V., Gupta K. B. S. S., Kapteijn F., Gascon J.: *ChemCatChem.* 8, 961 (2016).
 57. Merino E., Verde-Sesto E., Maya E. M., Corma A., Oglesias M., Sánchez F.: *Appl. Catal., A* 469, 206 (2014).
 58. Zhang Y., Li B., Ma S.: *Chem. Commun.* 50, 8507 (2014).
 59. Meng S., Zou X., Liu Ch., Ma H., Zhao N., Ren H., Jia M., Liu J., Zhu G.: *ChemCatChem.* 8, 2393 (2016).
 60. Karakhanov E., Kardasheva Y., Kulikov L., Maximov A., Zolotukhina A., Vinnikova M., Ivanov A.: *Catalysts* 6, 122 (2016).
 61. Maximov A., Zolotukhina A., Kulikov L., Kardasheva Y., Karakhanov E.: *Reac. Kinet., Mech. Catal.* 117, 729 (2016).

L. Sekerová, E. Vyskočilová, and L. Červený
(Department of Organic Technology, University of Chemistry and Technology, Prague): The Use of Porous Organic Polymers in the Field of Heterogeneous Catalysis

The major groups of amorphous porous organic polymers (POP), namely, the polymers with intrinsic porosity, conjugated microporous polymers, and porous aromatic frameworks have been introduced. These materials differ in character of monomeric units and the methods of preparation. They can be used as adsorbents, chemosensors, luminescent materials or heterogeneous catalysts, due to their properties (large specific surface area, chemical stability, the possibility of functionalization etc.). The use of POPs in the field of heterogeneous catalysis is relatively wide and depends on the incorporated catalytically active centres. After the modification using metal ions or metallic clusters, these materials were used in some of hydrogenation, oxidation or condensation reactions. The materials can be used, after the modification by sulfonic functional groups, as the classic acid catalysts (e.g. for esterification). Analogously, they can be used for basic catalysis (e.g. Henry reaction, or Knoevenagel reaction) after the modification with amino-functional groups. Owing to the possibility of reuse (some materials more than 10 times) and excellent catalytic activity, the industrial applications of POP-based heterogeneous catalysts seems to be promising.

Keywords: porous organic polymers, heterogeneous catalysis, polymers with intrinsic porosity, conjugated microporous polymers, porous aromatic frameworks