

KATALÝZA RADIKÁLOVÉ POLYMERACE JEDNODUCHÝCH ALKENŮ LITHIOVÝMI KATIONTY

JOSEF MICHL

University of Colorado, Boulder, CO, USA, a Akademie věd České republiky, Praha

Došlo 4.8.08, přijato 15.9.08.

Klíčová slova: katalýza, polymerace, lithný kation, Lewisova kyselina, alken, polyalken, rozvětvený polymer

Věnováno profesoru Rudolfovi Zahradníkovi k osmdesátým narozeninám.

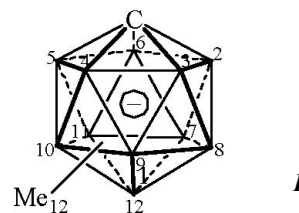
Úvod

Před třiceti lety opublikoval Rudolf Zahradník teoretickou práci se svým studentem Jiřím Pancířem, která pojednávala o vlivu velmi silného elektrického pole na strukturu ethylenu¹. Zaujala mne svou svěžestí a novotou, práci na toto téma bylo velmi málo. O několik roků později zveřejnil ještě jednu práci, ve které s dvěma dalšími spolupracovníky studoval vliv silného elektrického pole na strukturu a vlastnosti vodíkové vazby, ale v tomto případě bylo pole modelováno přítomností malého kationtu, např. Li^+ , poblíže zkoumaného systému². Ani práci tohoto druhu nebylo mnoho. Zahradníkovi šlo o modelování biologických systémů, věc mým zájmům velmi vzdálenou. To jsem ještě netušil, k čemu mne o mnoho později přivede náhodné pozorování.

Organičtí chemici přišli zcela nezávisle na to, že lithné kationty, obsažené v solvatované formě v koncentrovaném roztoku chloristanu lithného v diethyletheru, katalyzují mnohé pericyklické reakce tak, jak by se očekávalo od silné Lewisovy kyseliny^{3–6}. Po určitém váhání usoudili, že extrémně silné lokální elektrické pole na povrchu malého lithného kationtu navázaného na výchozí molekulu stabilizuje snáze polarizovatelný transiční stav více, než stav výchozí, a tak snižuje aktivační energii. To jasně souvisí se Zahradníkovými pracemi. Tento způsob katalýzy se však příliš nerozšířil, zčásti kvůli obavám spojeným s výbušností reakční směsi. Potíž je v tom, že jiné běžné lithné sole se v slabě koordinujících rozpouštědlech nerozpouštějí, a v silně koordinujících rozpouštědlech je lithný kationt natolik stabilizován, že jeví jen minimální tendenci navázat se na organickou molekulu. Jeho přítomnost tudíž k žádné katalýze nevede.

Později jsme přišli na to, že lithná sůl permethylovaného karboranového aniontu $\text{LiCB}_{11}(\text{CH}_3)_{12}$ (**I**), která je stabilní a bezpečná, se rozpouští dobře dokonce i ve velmi

málo koordinujícím benzenu⁷ a katalyzuje pericyklické reakce ještě daleko lépe než chloristan lithný v diethyletheru⁸. Jelikož však tato sůl není komerčně dostupná a byla by drahá, nemohla ani tato katalýza konkurovat katalýze jinými již známými Lewisovými kyselinami a nedoznala praktického použití.



Radikálová polymerace alkenů

Tolik úvodem, a nyní se obraťme k radikálové polymeraci alkenů. To by nemělo zabrat mnoho úsilí, ona totiž není s výjimkou ethylenu známá. Každému polymernímu chemikovi je od samého počátku studia vtoukáno do hlavy, že jednoduché alkeny, jako propen či isobuten, není možno polymerovat radikálovým mechanismem, protože propagační krok je příliš pomalý, než aby mohl úspěšně soutěžit s odtržením vodíkového atomu z allylové polohy. Při takovém odtržení vzniklý a delokalizací stabilizovaný allylový radikál není dostatečně reaktivní a neaduje se na monomerní alken. K polymeraci nedojde a v nejlepším případě vznikne oligomer o velmi nízké molekulární váze. Jednoduché alkeny, např. propen, se proto polymerují pomocí katalyzátorů typu Ziegler-Natta či podobných, a isobuten se polymeruje za velmi nízkých teplot kationtově. Ani s ethylenem, který allylické vodíky nemá a jehož radikálovou polymeraci vzniká poněkud rozvětvený polyethylen o nízké hustotě (LDPE), to není lehké – musí se polymerovat za vysoké teploty a vysokého tlaku⁹.

Nicméně je to právě radikálová polymerace, o které se nyní domníváme, že představuje pochod, který za pokojového tlaku a teploty převádí jednoduché alkeny na poměrně vysokomolekulární polymery v roztocích $\text{LiCB}_{11}(\text{CH}_3)_{12}$ nebo lithných solí podobných karboranových aniontů v inertních rozpouštědlech, jako je benzen, toluen, a dokonce i cyklohexan, za přítomnosti stop polárních aditiv, např. sulfolanu. Katalýza radikálové polymerace aktivovaných alkenů, např. akrylonitrilu, Lewisovými kyselinami je ovšem už známa po dlouhá desetiletí a Li^+ kationt byl jednou z těch kyselin, které byly už před půl stoletím použity^{10,11}. Nikoho ale patrně nenapadlo, že by jednoho dne mohla být k dispozici lithná sůl, která by se dala rozpustit v rozpouštědlech, jež jsou tak slabé Lewisovy báze, že se na lithný kationt příliš silně nenaváží samy

a tak dovoli jeho komplexaci s jednoduchým alkenem. Nás použití $\text{LiCB}_{11}(\text{CH}_3)_{12}$ ku katalýze radikálové polymerace nenapadlo také, ani poté, co jsme už dobře věděli, že tato sůl je velmi rozpustná v benzenu a dá se použít na katalýzu pericyklických reakcí⁷. Ku katalýze radikálové polymerace jednoduchých alkenů musela dopomoci náhoda, a zpočátku nám tato reakce připadala neuvěřitelná. Však dodnes, když o ní někde přednáším, jsou posluchači obvykle zdvořile skeptičtí a první otázka zpravidla bývá „Prosím Vás, co jste kouřil?“ Jsou ochotni věřit, že k polymeraci jednoduchých alkenů za velmi mírných podmínek v přítomnosti $\text{LiCB}_{11}(\text{CH}_3)_{12}$ dochází, ale mají za to, že mechanismus nemůže být radikálový. Jenže já jsem teď přesvědčen, že on skutečně je.

V tomto článku popíši okolnosti, za kterých byl náš náhodný objev učiněn, a uvedu údaje, na jejichž základě se domníváme, že jde o radikálovou polymeraci. Původní data byla získána pro 1-hexen, který je za pokojové teploty kapalný a dobře se s ním pracuje, a již byla opublikována¹². Nyní však máme k dispozici ještě zajímavější výsledky pro isobuten, které jsme k publikaci nedávno odeslali¹³. Isobuten, se svými šesti allylovými vodíky a silnou náklonností ku kationtové polymeraci, má ze všech jednoduchých koncových alkenů vůbec nejmenší naději, že by mohl polymertovat radikálově, a proto nám tyto výsledky připadají zejména přesvědčivé. Utvořte si vlastní úsudek.

Nečekané pozorování

Během práce na přípravě nových polyalkylovaných derivátů ikosahedrálního aniontu $\text{HC}(\text{BH})_{11}^-$ vyrobila Dr. Steffi Körbe během své postdoktorální práce v mé laboratoři na univerzitě v koloradském Boulderu lithné soli několika alkenylem substituovaných aniontů typu $\text{CH}_2=\text{CH}-(\text{CH}_2)_{n-2}-\text{C}(\text{BMe})_{11}^-$. Zanedlouho poté se k projektu připojil též Dr. Kamesh Vyakaranam, a později i další členové mé skupiny. Jednoho dne za mnou Steffi přišla do kanceláře velmi zklamaná a postěžovala si, že její krásný a čistý

mikrokrytalický preparát s $n = 5$ se během několika dnů na laboratorním stole změnil na jakousi odpornou slizkou a lepkavou hmotu, takže bude muset s poměrně dlouhou syntézou začít znova od počátku. NMR spektrum nežádaného produktu neobsahovalo žádné náznaky dvojných vazeb, které byly jasně přítomny v původním preparátu. Netrvalo dlouho zjistit, že samovolně vzniklý materiál je směsí oligomerů. Lithné sole aniontu s $n = 5-7$ se všechny chovaly podobně, a vzniklé oligomery v průměru byly postupně hexamer, oktamer a dekamer. Sole s kratším postranním řetězcem, $n = 2-4$, této reakci nepodléhaly, patrně díky sterické zábraně, a byly stálé. V tetrahydrofuranovém roztoku byly lithné sole stálé všechny, takže jsme se chvíli domnívali, že může jít o topochemickou reakci v krystalickém stavu. Když se však ukázalo, že v benzenovém roztoku oligomerace probíhá ještě lépe než v pevném stavu a dává průměrná polymerační čísla 25, 32 a 36, a že probíhá též v roztoku v 1,2-dichlorethanu, tato počáteční hypotéza padla. Přidání činidla 12-crown-4, o němž je známo, že Li^+ dobře komplexuje, oligomeraci zcela potlačilo. Cesné sole všech těchto aniontů byly stálé za všech podmínek, i jako pevné látky. Stačilo ale prášek smíchat s 10 % soli lithné a za čas zoligomerizoval úplně. Stálé byly i sodné sole, a též pevná lithná sůl nemethylovaného aniontu $\text{CH}_2=\text{CH}-(\text{CH}_2)_3-\text{C}(\text{BH})_{11}^-$ jakož i všech aniontů, které neobsahovaly dvojnou vazbu v postranním řetězci. Za těchto podmínek jsou obvykle alkeny samozřejmě naprosto stálé také.

Vrtalo nám to hlavou, ale měli jsme jiných starostí a úkolů dost, takže jsme překvapivě pozorování krátce zmínili v publikaci pojednávající o syntéze těchto sloučenin¹⁴ a jinak je pouze přidali do seznamu podivností, jakých jsme při práci s polyalkylovanými karboranovými anionty už viděli více. Usoudili jsme předběžně, že oligomerace je zřejmě umožněna lewisovskou kyselostí Li^+ kationtu, o níž jsme z předešlé práce dobře věděli⁷. Pomysleli jsme na kationtovou oligomeraci, ale jak přesně ji lithný kation vyvolává, nám nebylo jasné. Obvyklý mecha-

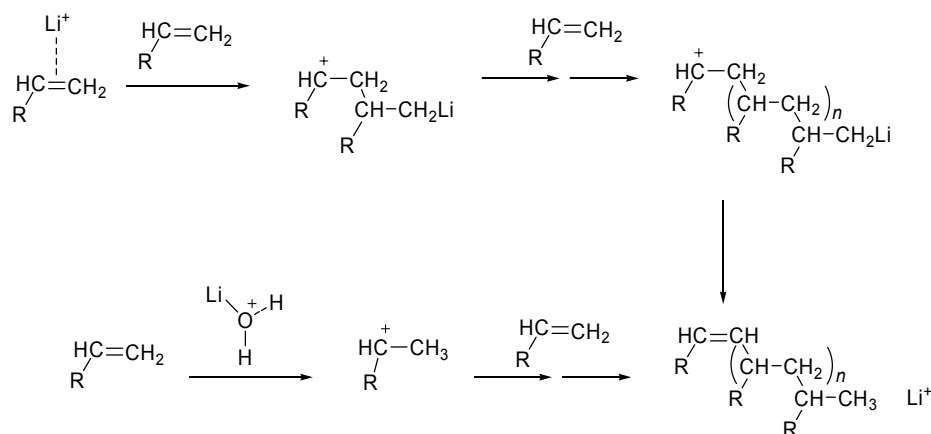


Schéma 1. Hypotetické a nepravděpodobné kationtové mechanismy

nismus kationtové polymerace by v tomto případě vyžadoval současnou přítomnost karbokationtu a alkylolithia, a to v preparátu vystavenému vzdušné vlhkosti. To nám připadalo velmi nepravděpodobné. Uvažovali jsme též nad tím, zda by jednou hydratovaný ion $\text{Li}^+(\text{H}_2\text{O})$ mohl být dostatečně silnou Brønstedovou kyselinou, aby sloužil jako iniciátor kationtové polymerace, ale výsledky známé z měření protonových afinit v plynné fázi tomu nenasvědčovaly. Když jsme do našich roztoků úmyslně přidali velmi silnou bázi, $t\text{-BuOLi}$, účinnost polymerací se snížila pouze o málo. Tento výsledek vyloučil, že by za tvorbu polymeru byl zodpovědný kationtový proces, ať už iniciovaný protony nebo nějak jinak. Zdálo se, že přidání této báze účinnost katalyzátoru prostě jen poněkud snížilo tím, že Li^+ kation byl nejspíš částečně převeden do méně reaktivní podoby $t\text{-BuOLi}_2^+$. Oba vysoce nepravděpodobné kationtové mechanismy jsou zobrazeny v schématu 1.

Proti kationtovému mechanismu mluvilo i několik dalších úvah. Jako mezistupně by v něm totiž musely vystupovat sekundární karbokationty, ale je známo, že i méně reaktivní terciární karbokation, t -butyl, velmi rychle vytrhává z permethylovaného aniontu $\text{MeC}(\text{BMe})_{11}$ methydový anion za vzniku neopentanu¹⁵. Bylo by tedy možno očekávat, že sekundární karbokationty by těžko přežily přítomnost substituentu $-\text{C}(\text{BMe})_{11}$ v našem monomeru i polymeru. Dále se ukázalo, že přítomnost malého množství CH_3OD polymeraci nezastaví, a v produktu není přítomno žádné deuterium, které by z alkylolithia mělo vzniknout. Konečně, když jsme se pokusili zpolymerovat cesné sole našich monomerů vysoce aktivním organoniklovým katalyzátorem¹⁶ s MAO kokatalyzátorem či organotitanovým katalyzátorem¹⁷ s $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ kokatalyzátorem¹⁸ za podmínek, které vedly k rychlé polymeraci 1-hexenu, vznikly jen trimery a tetramery. Údajně nekatalyzovaná polymerace za přítomnosti Li^+ kationtu tedy byla o mnoho účinnější než nejlepší známé katalyzátory založené na přechodných kovech, což bylo komické a těžko slučitelné s představou, že naše polymerace by měla kationtový mechanismus. Měli jsme za to, že nízká reaktivita katalyzátorů založených na sloučeninách přechodových kovů je způsobena

jejich deaktivací tvorbou komplexů s karboranovým aniontem, analogických známým komplexům jiných kovových kationtů^{19–23}.

Rozuzlení záhady

Takto situace zůstala po dobu několika měsíců. Kationtový mechanismus se zdál být vyloučen, aniontový vůbec nepřicházel v úvahu, a na radikálový jsme zpočátku nepomysleli, částečně proto, že normálně vyžaduje přítomnost zdroje radikálů pro iniciaci. Věděli jsme, že reakce probíhá na vzduchu, a že kyslík by principiálně radikálové reakce iniciovat mohl, že však obvykle působí spíše jako terminátor radikálových reakčních řetězců. Pomyslet jsme na radikálový mechanismus však měli, protože bylo již půl století známo, že radikálová polymerace aktivovaných dvojných vazeb v molekulách jako jsou akrylonitril⁹ a akryláty^{24–27} je Lewisovými kyselinami katalyzována (schéma 2)¹⁰. V těchto monomerech se Lewisova kyselina ovšem váže na aktivující skupinu, v uvedených případech nitril či karbalkoxyl, a nikoliv na alkenovou dvojnou vazbu, která je jen slabou Lewisovou bází. Již v roce 1986 byly však také stručně opublikovány výsledky kvantově chemických výpočtů Tima Clarka z Erlangenu, podle kterých se aktivací energie pro adici methylového radikálu na ethylen v plynné fázi snižuje na méně než polovinu, když je ethylen komplexován s Li^+ kationtem²⁸. Tato reakce představuje dobrý model pro propagační krok radikálové polymerace. O Clarkově práci jsem měl vědět, ale nevěděl.

Teprve když jsem se na konferenci ACS v San Diegu zúčastnil symposia, na kterém hovořila řada kvantových chemiků, aby uctili památku Johna Popla, a naslouchal Clarkovi, jak hovoří o něčem úplně jiném a bokem se zmíní o tomto starém výsledku, rozsvítilo se mi v hlavě. Uvědomil jsem si, že by lithný kation sole $\text{LiCB}_{11}(\text{CH}_3)_{12}$ rozpustěný v benzenu mohl být tak silnou Lewisovou kyselinou, že by se významně vázal i na propen a podobné alkeny, a tak je aktivoval k polymeraci podobně, jako to činí karbethoxylový substituent v metakrylátu. Ten výborně

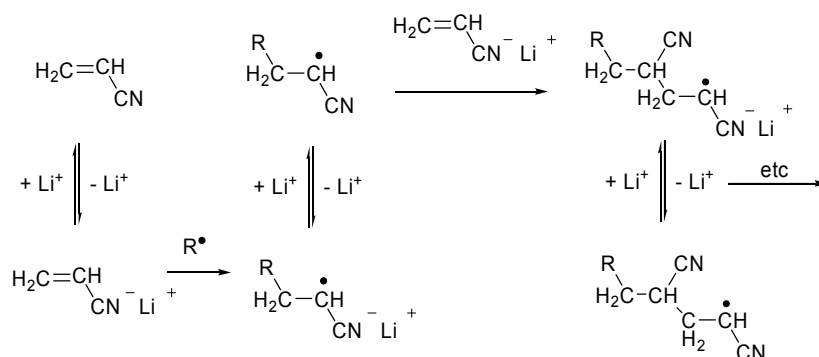


Schéma 2. Přijatelný mechanismus známé Lewisovy katalýzy radikálové polymerace aktivovaných alkenů

polymerizuje radikálovým mechanismem, ač má allylické vodíky, a to proto, že propagační krok je aktivujícím substituentem natolik urychlen, že vytrhávání allylických vodíků už není konkurence schopné. Kdyby komplexace s lithným kationtem aktivovala pouze propagační krok a neaktivovala abstrakci allylových vodíků, bylo by vše vysvětleno. Radikálovým iniciátorem v námi pozorovaných reakcích čistých lithných solí by pak musel být vzdušný kyslík. To by bylo podivné, neb kyslík normálně radikálovou polymeraci alkenů nevyvolává, ale žádná jiná z látek v roztocích přítomných jako možný radikálový iniciátor nevypadala.

Je nepochybné, že v našich nepolárních rozpouštědlech není ion Li^+ přítomen volný, ale z větší míry nebo výlučně jako iontový pár či ještě vyšší agregát, a navíc k tomu je jeho reaktivita také snížena solvatací. O tom, jak by takové iontové páry mohly vypadat, jsme měli trochu představu z rentgenové struktury toluenového solvátu sole $\text{LiCB}_{11}(\text{CH}_3)_{12}$ (cit.¹⁸). Vliv komplexace s lithným kationtem na reaktivitu alkenů tudíž nemůže být zdaleka tak silný, jak bylo vypočteno pro plynnou fázi, ale tak velký efekt k vysvětlení katalýzy také zdaleka nepotřebujeme.

Hned po přednášce jsem se ke Clarkovi přitočil a vyptal se, co o věci opublikoval dále. Ukázalo se, že téměř nic²⁹, protože celá věc byla velmi hypotetická – nepočítal s tím, že by někdo tak reaktivní lithné kationty mohl mít v roztoku k dispozici. Hned poté jsem zavolał Kameshovi a požádal ho, aby vyšetřil, zda evakuace

vzduchu, tedy odstranění možného radikálového iniciátoru, samovolnou polymeraci lithné soli aniontu $\text{CH}_2=\text{CH}-(\text{CH}_2)_3-\text{C}(\text{BMe})_{11}^-$ zastaví. Ukázalo se velmi rychle, že ji skutečně zastaví, a teprve poté, co je do evakuovaného roztoku úmyslně přidán jiný zdroj radikálů, k polymeraci opět dojde. Začalo tedy být pravděpodobné, že mechanismus pozorované polymerace je opravdu radikálový, ale nebylo to ještě bezpečně prokázáno. Vzhledem k tomu, že takovýto návrh by zcela odporoval tomu, čemu se polymerní chemici již v prvním ročníku učí, bylo zřejmé, že důkazů bude zapotřebí sněsti více.

Byla-li radikálová hypotéza správná, mělo by být v první řadě možné alkenylovaný anion kopolymerovat s obyčejnými alkeny. Brzy jsme zjistili, že kopolymerace s 1-hexenem probíhá hladce. Dále by muselo být možné katalytickou polymeraci uskutečnit fotochemicky generovanými radikály za podmínek, kdy se iniciátor tepelně ještě nerozkládá, a tím prokázat, že nejde jen o katalýzu iniciačního kroku, nýbrž že i propagační krok je katalyzován. Ukázalo se, že i za těchto podmínek polymerace probíhá, ovšem podle očekávání pouze tehdy, je-li lithný kationt přítomen. Konečně by také vůbec nebylo nutné, aby alken a methylovaný karboranový anion byly součástí téže molekuly, a mělo by být možné jeden od druhého oddělit. Už první pokusy s radikálovou polymerací obyčejných koncových alkenů, jako je propen či 1-hexen, katalyzovaných rozpustnou solí permethylovaného aniontu, $\text{LiCB}_{11}(\text{CH}_3)_{12}$ (cit.³¹), skutečně byly úspěšné. Výsledky těchto i celé řady dalších pokusů podobných těm, které

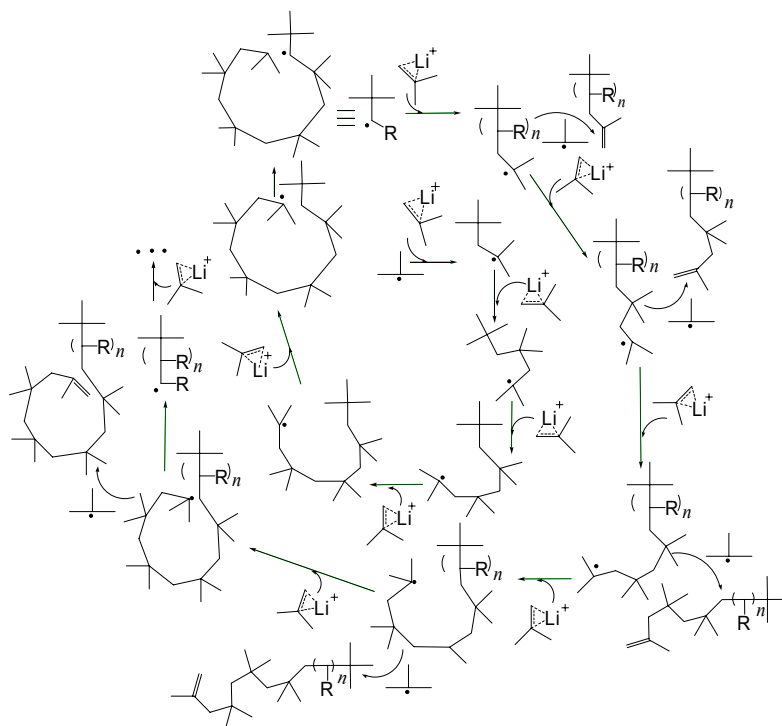


Schéma 3. Navržený mechanismus větvení a terminace při radikálové polymeraci isobutenu katalyzované Li^+

byly provedeny s alkenylem substituovanými karboranovými anionty, a které zde nebudu dopodrobna rozvádět, nás přesvědčily, že radikálový mechanismus, ač nezvyklý, je skutečně plausibilní, a výsledky jsme opublikovali¹¹. Znamenaly, že nový katalyzátor by mohl být i prakticky zajímavý, pokud by se podařilo snížit jeho cenu, a zažádali jsme též o patent.

Isobuten jako prubiřský kámen

Jak už bylo shora uvedeno, isobuten se svými šesti allylovými vodíky a ochotou polymerovat kationtově má mezi všemi jednoduchými koncovými alkeny vůbec nejmenší naději, že by mohl polymerovat radikálově. Nejpřesvědčivější zjištění, že za našich podmínek alkeny skutečně polymerují radikálovým mechanismem, by proto bylo prokázat, že tak činí isobuten. Práce s isobutenem zároveň dává největší naději, že odkryjeme svou možnou chybu, jestliže jsme se zmýlili v dedukci, že radikálový mechanismus je jediný, který je se všemi výsledky slučitelný. Ukázalo se, že výsledky získané s polymerací isobutenu v přítomnosti neoxidujících radikálových iniciátorů a $\text{LiCB}_{11}(\text{CH}_3)_{12}$ jsou ještě přesvědčivější než všechny ostatní¹², a o radikálovém mechanismu již dost dobře nemůže být pochyb. Tyto výsledky nás též přivedly na myšlenku, jak mechanisticky vysvětlit podivnou iniciaci našich radikálových polymerací za oxidujících podmínek, zejména vzdušným kyslíkem.

Polyisobuten, který za podmínek lithným kationtem katalyzované radikálové polymerace v nepřítomnosti oxidačních činidel vzniká, totiž má zcela jinou strukturu, než obvyklý polyisobuten, vyrobený kationtovou polymerací. Zatímco obyčejný polyisobuten je lineární (*l*-PIB) a jeho struktura je $(\text{CH}_2\text{CMe}_2)_n$, je polyisobuten získaný v přítomnosti $\text{LiCB}_{11}(\text{CH}_3)_{12}$ tepelnou nebo fotochemickou radikálovou iniciací s *t*-Bu-N=N-*t*-Bu bohatě větvený (*b*-PIB) a má úplně jiné spektrální i fyzikální vlastnosti. Hlavní řetězec obsahuje větvené části typu $(\text{CHR})_n$, kde R je poměrně krátký lineární polyisobutenový řetězec, v průměru obsahující pouze asi pět isobutenových jednotek a zakončený isobutylovou skupinou. Jedna z koncových skupin hlavního řetězce je $\text{CH}_2=\text{CMe}-\text{CH}_2$ a druhou

se zatím nepodařilo bezpečně prokázat, ale nejspíš je to *t*-butyl pocházející z iniciátoru. Vzniku postranních řetězců i tvorbě pozorované koncové skupiny je možno lehce porozumět, je-li polymerace skutečně radikálová, jak je ukázáno ve schématu 3. Za podmínek stálého ozařování reakčního roztoku proudícího kavitou EPR spektrometru se našemu spolupracovníku, prof. Malcolm Forbesovi v Severní Karolině, podařilo zaznamenat spektra radikálů přítomných ve větších množstvích. Ta patřila podle očekávání jak prvotnímu radikálu *t*-butylovému, tak propagujícímu se radikálu $-\text{CH}_2\text{CMe}_2\cdot$. Provedli jsme též všechny běžné zkoušky s různými přísadami, a výsledky opět souhlasily s radikálovým mechanismem.

K velmi zajímavým závěrům jsme došli v případě, že byl užit radikálový iniciátor, který byl současně oxidačním činidlem, např. vzdušný kyslík, nebo di-*t*-butylperoxid za zvýšené teploty. V takovém případě proběhly v roztoku současně a nezávisle polymerace isobutenu dvě. Jedna byla radikálová a vytvořila shora již popsaný rozvětvený *b*-PIB o nižší molekulární váze do 12 000. Druhá byla kationtová a způsobila vznik obvyklého lineárního *l*-PIB s vyšší molekulární vahou asi do 50 000. Tento lineární polymer měl jednu koncovou skupinu stejnou jako polymer větvený, a druhá byla tvořena methylovaným karboranovým aniontem. Oba polymery se od sebe daly lehce rozdělit, neb se značně lišily rozpustností. Obvyklé přísady pak očekávaným způsobem potlačily jednu či druhou polymeraci, takže lze reakci řídit žadaným směrem. Také tento výsledek jasně svědčí pro to, že tvorba rozvětveného *b*-PIB nemá s kationtovým mechanismem nic společného a probíhá tudíž mechanismem radikálovým.

Je zajímavé se zeptat, jakým způsobem k současné iniciaci radikálové a kationtové polymerace za oxidujících podmínek dochází. Naše první domněnka byla, že oxidační činidlo nejprve převede anion $\text{CB}_{11}(\text{CH}_3)_{12}$ na dobře známý³² stabilní neutrální radikál $\text{CB}_{11}(\text{CH}_3)_{12}\cdot$. Skutečně se ukázalo, že zředěný roztok tohoto radikálu je výborným iniciátorem naší dvojkolejné polymerace. O tomto radikálu je známo, že působí jako přenašeč methylové skupiny¹⁴, a je tedy možno si lehce představit, že přenáší methylový radikál ze svého vrcholu 12 (antipodálního k vrcholu nesoucímu uhlíkový atom), a možná i z vrcholů jiných, na isobuten za vzniku *t*-pentylového radikálu, který pak inici-

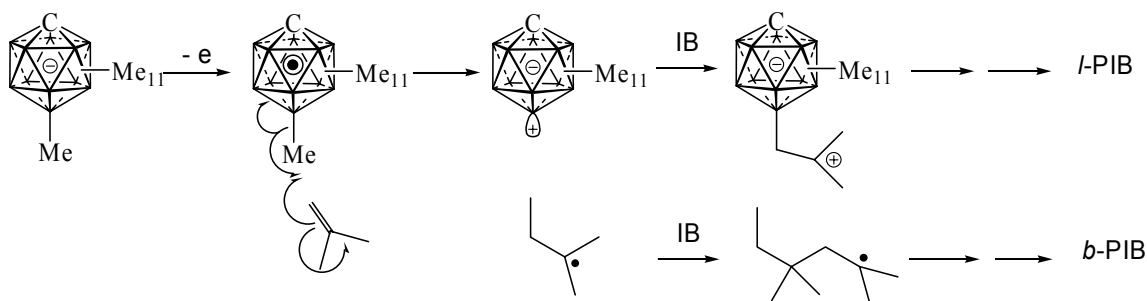


Schéma 4. Navržený mechanismus současné iniciace radikálové a kationtové polymerace isobutenu

uje radikálovou polymerací. Tato domněnka byla potvrzena použitím perdeuterovaného karboranového aniontu $12\text{-CB}_{11}(\text{CD}_3)(\text{CH}_3)^-_{11}$ a následnou detekcí koncové skupiny CD_3 v rozvětveném polymeru.

Je též známo, co je druhým produktem přenosu methylového radikálu. S disilany reaguje radikál $\text{CB}_{11}(\text{CH}_3)_{12}^\bullet$ totiž tak, že přeneše jednu svou methylovou skupinu na křemikový atom a přitom z něj vznikne zajímavá neutrální sloučenina $12\text{-CB}_{11}(\text{CH}_3)_{11}$ (cit.¹⁴). To je karboran s jedním nesubstituovaným borovým vrcholem v poloze 12, která ztratila methylovou skupinu, a která nese prázdný radiální orbit a tím se podobá karbokationtu. Tato sloučenina je extrémně reaktivní a zatím se ji podařilo izolovat pouze za nízké teploty v podobě nerozpustné sraženiny v pentanu. Reaguje jako velmi silná Lewisova kyselina se všemi možnými Lewisovými bázemi, nejen se sloučeninami s volným elektronovým párem, ale též s aromatickými kruhy a s násobnými vazbami. Je nasnadě navrhnout, že její vznik je zodpovědný za iniciaci pozorované kationtové polymerace isobutenu. Jedna reakce, přenos methylu z atomu boru na atom uhlíku, tedy současně spustí oba polymerační pochody, radikálový i kationtový, jak je zobrazeno v schématu 4.

Je pravděpodobné, že podobným způsobem dochází k iniciaci radikálové polymerace i ostatních alkenů vzdušným kyslíkem za přítomnosti aniontu $\text{CB}_{11}(\text{CH}_3)_{12}^-$. V případech, jako je ethylen, však alken není schopen kationtové polymerace a tudíž proběhne pouze polymerace radikálová. Tuto mechanistickou domněnku je ještě zapotřebí důkladně vyšetřit.

Kudy dále?

Ještě zbývá hodně práce na úplné charakterizaci homopolymerů, které je možno za mírných podmínek vyrobit z alkenů pomocí katalýzy lithným kationtem, a na optimalizaci jejich molekulových vah. Není také zdaleka jasné, že zrovna lithná sůl aniontu $\text{CB}_{11}\text{Me}_{12}^-$, a nikoliv jednoho z jiných alkylovaných aniontů s delšími řetězci, které se rozpouštějí i v cyklohexanu, je ideálním katalyzátorem. První náznaky, které máme, nasvědčují tomu, že cyklohexan bude jako rozpouštědlo lepší, zřejmě proto, že je slabší Lewisovou bázi.

Nejperspektivnější se nám však zdá být možnost, že by se katalýza radikálové polymerace Li^+ kationty dala účinně rozšířit na kopolymerace jednoduchých alkenů s polárními monomery, jako jsou akryláty. To proto, že homopolymery alkenů mají výborné mechanické a chemické vlastnosti, ale nehodí se na použití, která vyžadují adhesi, barvení, či kompatibilitu s funkčními polymery. Jsou totiž příliš inertní a neobsahují vhodné funkční skupiny na řetězci^{33,34}. Tu by mohly vhodné kopolymery vypo-

zpočátku by se zdálo, že bude nemožné radikálovou kopolymeraci Li^+ kationtem katalyzovat. Dalo by se očekávat, že se tento kation bude vázat na polární komonomer a urychlí jeho homopolymeraci, a slabé Lewisovy kyseli-

ny, jakou je alken, si vůbec nevšimne. K našemu milému překvapení však kopolymery s ethylakrylátem vznikají. Souvisí to asi s tím, že ani větší množství ethylacetátu, na rozdíl od jiných polárních aditiv, jako jsou tetrahydrofuran či sulfolan, homopolymeraci alkenů nepotlačují. Není pochyb o tom, že se lithný kation na ethylacetát váže, ale zřejmě zůstává i poté aktivní. Je možné, že už pak není přítomen jako iontový pár, takže k němu molekuly alkenů stále ještě mají přístup. Na tomto problému nyní pracujeme, a ukáže-li se, že kopolymerace alkenů s polárními monomery bude v přítomnosti Li^+ možná, mohlo by to mít velký význam.

Zatím není jasné, jaké komonomery bude možno použít, zda bude možno spolehlivě připravovat kopolymery o žádaném složení a molekulové váze, zda bude možno vyrábět jen náhodné či také alternující a blokové polymery, atd. Nevíme také, jaké budou vlastnosti těchto nových materiálů, bude-li možno je připravit.

Závěr

Pokud si čtenář z celého článku bude pamatovat pouze jedinou myšlenku, měla by být tato: zajímavé vědecké objevy často pocházejí z náhodných pozorování, která vůbec nesouvisí s původními úmysly, kvůli kterým byla práce započata. Byla by věčná škoda, kdyby se grantové agentury a jiné instituce, které vědu řídí, snažily usměrnit vědeckou činnost do předem vymezených kolejí a nedávaly vědcům možnost sledovat náhodné objevy a pouštět se nepředvídanými směry. To v našem případě americká National Science Foundation, která naši práci podporovala, nedělá, a za to jsem jí velice vděčen. Dovolil bych si dokonce tvrdit, že pokud by se v univerzitním výzkumu stalo, že během práce na výzkumném návrhu proběhne vše tak, jak to bylo v návrhu předvídáno, a získané výsledky budou přesně odpovídat tomu, co v původním návrhu stálo, je to neštěstí – nepřišlo se totiž na nic nového. To je v pořádku, když inženýr navrhne most, a most se chová podle očekávání a nespadne, když na něj vjede vlak. Je to také v pořádku v aplikovaném výzkumu, když se má zlepšit účinnost slunečního článku o 2 % a ona se skutečně zlepší, byť i jen o 1 %. Ale nebylo by to v pořádku v základním výzkumu, kde by se spíš mělo přijít na nový princip, který jednoho dne někomu dovolí účinnost článku zdvojnásobit. Jestliže bychom nyní přestali podporovat čistý výzkum založený v podstatě na zvědavosti, za pár desetiletí by nebylo čím krmit aplikovaný výzkum a rozvoj technologie.

LITERATURA

1. Pancíř J., Zahradník R.: *Helv. Chim. Acta* 61, 59 (1978).
2. Hobza P., Hofmann, H.-J., Zahradník R.: *J. Phys. Chem.* 87, 573 (1983).
3. Braun R., Sauer J.: *Chem. Ber.* 119, 1269 (1986).
4. Grieco P. A., v knize: *Organic Chemistry: Its Language*

- age and its State of the Art*; (Kisakürek M. V., ed.), str. 133. VCH, New York 1993.
5. Saito S., v knize: *Lewis Acids in Organic Synthesis*, (Yamamoto H., ed.), Vol. 1, str. 9. Wiley-VCH, Weinheim 2000.
 6. Kumar A.: Chem. Rev. 101, 1 (2001).
 7. Pospíšil L., King B. T., Michl J.: Electrochim. Acta 44, 103 (1998).
 8. Moss S., King B. T., de Meijere A., Kozhushkov S. I., Eaton P. E., Michl J.: Org. Lett. 3, 2375 (2001).
 9. Moad G., Solomon D. H.: *The Chemistry of Free Radical Polymerization*. Pergamon, Oxford 1995.
 10. Bamford C. H., Jenkins A. D., Johnston R.: Proc. Roy. Soc. (London) A241, 364 (1957).
 11. Bartoň J., Borsig E., v knize: *Complexes in Free Radical Polymerization*. (a) pp 148–165; (b) pp 127–129. Elsevier, Amsterdam 1988.
 12. Vyakaranam K., Barbour J. B., Michl J.: J. Am. Chem. Soc. 128, 5610 (2006).
 13. Volkis V., Mei H., Shoemaker R. K., Michl J.: podáno k publikaci
 14. Vyakaranam K., Körbe S., Divišová H., Michl J.: J. Am. Chem. Soc. 126, 15795 (2004).
 15. Zharov I., Havlas Z., Orendt A. M., Barich D. H., Grant D. M., Fete M. G., Michl J.: J. Am. Chem. Soc. 128, 6089 (2006).
 16. Johnson L. K., Killian C. M., Brookhart M.: J. Am. Chem. Soc. 117, 6414 (1995).
 17. Scollard J. D., McConville D. H., Payne N. C., Vittal J. J.: Macromolecules 29, 5241 (1996).
 18. Scollard J. D., McConville D. H.: J. Am. Chem. Soc. 118, 10008 (1996).
 19. King B. T., Noll B. C., Michl J.: Collect. Czech. Chem. Commun. 64, 1001 (1999).
 20. Zharov I., King B. T., Havlas Z., Pardi A., Michl J.: J. Am. Chem. Soc. 122, 10253 (2000).
 21. Zharov I., Weng T., Orendt A. M., Barich D. H., Penner-Hahn J., Grant D. M., Havlas Z., Michl J.: J. Am. Chem. Soc. 126, 12033 (2004).
 22. Ingleson M. J., Kociok Köhn G., Weller A. S.: Inorg Chim Acta 358, 1571 (2005).
 23. Clarke A. J., Ingleson M. J., Kociok-Kohn G., Mahon M. F., Patmore N. J., Rourke J. P., Ruggiero G. D., Weller A. S.: J. Am. Chem. Soc. 126, 1503 (2004).
 24. Renaud P., Gerster M.: Angew. Chem. Int. Ed. 37, 2562 (1998).
 25. Ray B., Isobe Y., Morioka K., Habaue S., Okamoto Y., Kamigaito M., Sawamoto M.: Macromolecules 36, 543 (2003).
 26. Lutz J.-F., Kirci B., Matyjaszewski K.: Macromolecules 36, 3136 (2003).
 27. Lutz J.-F., Jakubowski W., Matyjaszewski K.: Macromol. Rapid. Commun. 25, 486 (2004).
 28. Clark T.: J. Chem. Soc., Chem. Commun. 1986, 1774.
 29. Horn A. H. C., Clark T.: J. Am. Chem. Soc. 125, 2809 (2003).
 30. Vyakaranam K., Körbe S., Michl J.: J. Am. Chem. Soc. 128, 5680 (2006).
 31. King B. T., Janoušek Z., Grüner B., Trammel M., Noll B. C., Michl J.: J. Am. Chem. Soc. 118, 3313 (1996).
 32. King B. T., Noll B. C., McKinley A. J., Michl J.: J. Am. Chem. Soc. 118, 10902 (1996).
 33. Chung T. C.: Prog. Polym. Sci. 27, 39 (2002).
 34. Boffa L. S., Novak B. M.: Chem. Rev. 100, 1479 (2000).

J. Michl (*University of Colorado, Boulder, CO, USA, and Academy of Sciences of Czech Republic, Prague*):
Li⁺ Catalyzed Radical Polymerization of Simple Alkenes

The history of the discovery of Li⁺ catalyzed radical polymerization of simple alkenes is described. Particular attention is paid to the radical polymerization of isobutene, which yields a previously unknown highly branched polymer. Under oxidizing conditions, radical and cationic polymerizations proceed concurrently and yield a separable mixture of branched and linear polyisobutene. The role of serendipity in scientific discovery is pointed out.