

**Ústav polymérov SAV Bratislava**

**Príprava monomérov a polymérov obsahujúcich 1,2-  
dikarbonylovú skupinu a fotoperoxidácia 1,2-  
dikarbonylového zoskupenia v polymérnej matrici**

**Diplomová práca**

**Vypracoval: Bc. Branislav Husár**

**Školiteľ: Ing. Ivan Lukáč, CSc.**

**Bratislava 2004**

Prehlasujem, že predloženú diplomovú prácu som vypracoval samostatne za pomoci odborných rád svojho školiteľa a odbornej literatúry uvedenej v zozname.

Bratislava, 15. apríl 2004

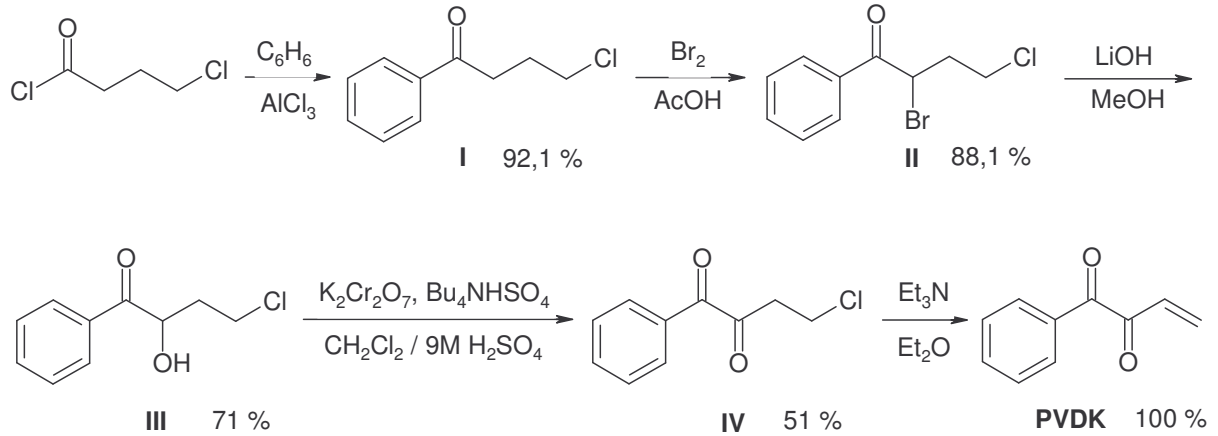
.....

Ďakujem vedúcemu diplomovej práce Ing. Ivanovi Lukáčovi, CSc. za starostlivé vedenie a usmerňovanie práce, cenné rady a pripomienky. Vďaka patrí aj ostatným spolupracovníkom Laboratória fotochémie polymérov za pomoc pri práci a výbornú atmosféru.

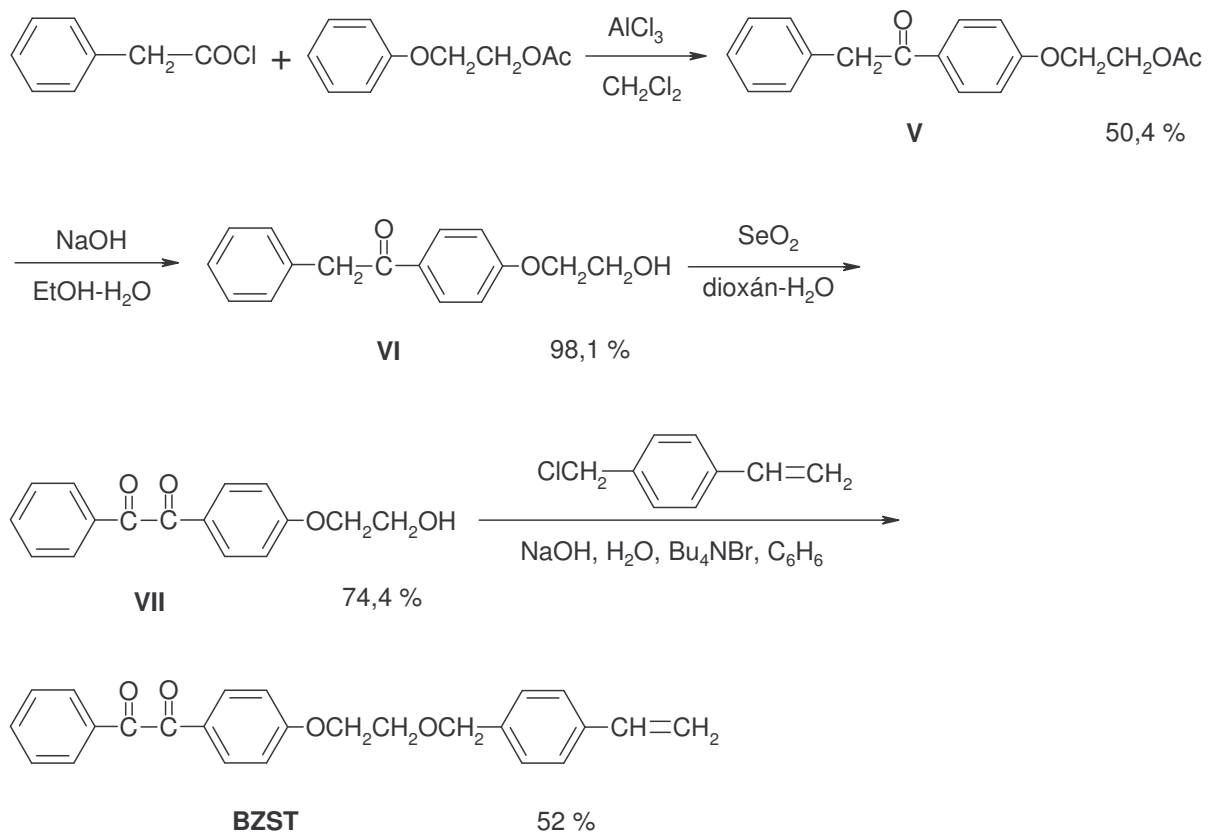
Rodičom a priateľke ďakujem za všestrannú podporu v štúdiu.

## Grafický abstrakt

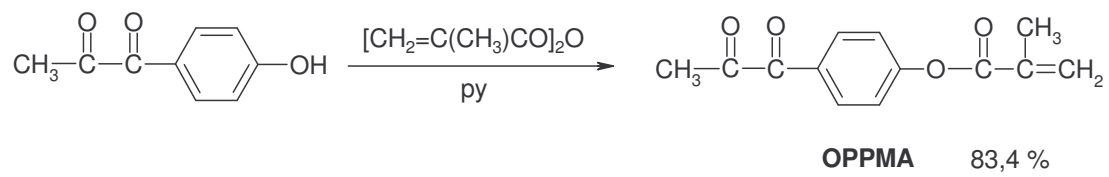
### Príprava PVDK:



### Príprava BZST:



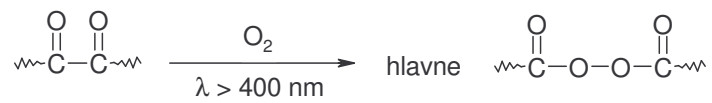
### Príprava OPPMA:



### Kopolymerizácie:

**PVDK** alebo **BZST** alebo **OPPMA** + St alebo MMA → kopolyméry

### Fotoperoxidácia:



## Použité skratky

- $\epsilon$  – molárny extinkčný koeficient [ $\text{mol}^{-1} \cdot \text{dm}^3 \cdot \text{cm}^{-1}$ ]  
AIBN – 2,2'-azobisisobutyronitril  
br.s – široký singlet (broad singlet)  
BZST – 1-fenyl-2-{4-[2-(4-vinylbenzyloxy)etoxy]fenyl}etán-1,2-diól  
DMF – dimetylformamid  
DMSO – dimetylsulfoxid  
eq. – ekvivalent  
IR – infračervená spektroskopia (infrared)  
LDA – lítium diizopropylamid  
MMA – metylmetakrylát  
MS – hmotnostná spektroskopia  
NBS – N-brómsukcínimid  
neat – čistá látka  
NMR – nukleárna magnetická rezonancia  
OPPMA – 4-(2-oxopropionyl)fenylmetakrylát  
PMMA – polymetylmetakrylát  
PVDK – 1-fenylbut-3-én-1,2-diól  
PS – polystyrén  
py – pyridín  
 $R_f$  – retenčný faktor  
SEC – gélová permeačná chromatografia (size exclusion chromatography)  
St – styrén  
t.t. – teplota topenia  
t.v. – teplota varu  
td – triplet dubletov  
THF – tetrahydrofurán  
TLC – tenkovrstvová chromatografia (thin layer chromatography)  
UV – ultrafialové svetlo (ultraviolet)  
VIS – viditeľné svetlo (visible)

# OBSAH

<b>1. ÚVOD</b> .....	<b>8</b>
<b>2. TEORETICKÝ ÚVOD</b> .....	<b>9</b>
2.1. PRÍPRAVA $\alpha$ -DIKETÓNOV .....	9
2.1.1. Oxidácia $\alpha$ -metylénových skupín ketónov.....	9
2.1.2. Oxidácia $\alpha$ -hydroxyketónov .....	11
2.1.3. Oxidácia $\alpha$ -halogénketónov .....	11
2.1.4. Oxidácia iných tried zlúčenín s funkčnou skupinou CX-C=O .....	12
2.2. PRÍPRAVA FUNKČNÝCH MONOMÉROV .....	16
2.3. FOTOCHÉMIA .....	18
2.3.1. Fotochémia benzilu v roztoku .....	18
2.3.2. Fotochémia benzilu v polymérnom filme .....	19
2.3.3. Fotochémia kovalentne viazaného benzilu v polymérnej matrici .....	20
2.3.4. Fotochémia poly(arylkylketónov).....	21
<b>3. CIELE PRÁCE</b> .....	<b>22</b>
<b>4. EXPERIMENTÁLNA ČASŤ</b> .....	<b>23</b>
4.1. POUŽITÉ CHEMIKÁLIE .....	23
4.2. POUŽITÉ EXPERIMENTÁLNE TECHNIKY .....	24
4.3. SYNTÉZY MONOMÉROV .....	25
4.3.1. Príprava 4-chlórbutyrofenónu (I) .....	25
4.3.2. Príprava 2-bróm-4-chlórbutyrofenónu (II).....	26
4.3.3. Príprava 2-hydroxy-4-chlórbutyrofenónu (III) .....	27
4.3.4. Príprava 1-fenyl-4-chlórbután-1,2-diónu (IV).....	28
4.3.5. Príprava 1-fenylbut-3-én-1,2-diónu (PVDK).....	29
4.3.6. Príprava 2-(4-fenylacetylferoxy)etylacetátu (V).....	31
4.3.7. Príprava 1-[4-(2-hydroxyetoxy)fenyl]-2-fenyletanónu (VI).....	32
4.3.8. Príprava 1-[4-(2-hydroxyetoxy)fenyl]-2-fenyletán-1,2-diónu (VII).....	33
4.3.9. Príprava 1-fenyl-2-[4-[2-(4-vinylbenzyloxy)etoxy]fenyl]etán-1,2-diónu (BZST)..	34
4.3.10. Príprava 4-(2-oxopropionyl)fenylmetakrylátu (OPPMA).....	36
4.4. POLYMERIZÁCIE .....	38
4.4.1. Príprava kopolyméru S-PVDK.....	38
4.4.2. Príprava kopolyméru S-BZST .....	39
4.4.3. Príprava kopolyméru S-OPPMA.....	40
4.4.4. Príprava kopolyméru MMA-OPPMA.....	41
<b>5. DISKUSIA</b> .....	<b>42</b>
5.1. PRÍPRAVA PVDK .....	42
5.2. PRÍPRAVA BZST .....	44
5.3. PRÍPRAVA OPPMA .....	45
5.4. PRÍPRAVA KOPOLYMÉROV .....	46
5.5. FOTOPEROXIDÁCIA KOPOLYMÉROV .....	47
5.6. TERMICKÝ ROZKLAD ACYLPEROXIDOV .....	51
<b>6. ZÁVER</b> .....	<b>53</b>
<b>7. ABSTRACT</b> .....	<b>54</b>

# 1. ÚVOD

1,2-diketóny, najmä benzil, slúžia ako fotoiniciátory radikálových polymerizácií<sup>1,2</sup>. Fotoiniciovaná polymerizácia bola využitá v takých dôležitých oblastiach, ako je svetelné vytvrdzovanie náterov a farieb, príprava fotorezistov, najmä pre mikroelektroniku a tlačiarenské platne, v bezstriebovej fotografii a pri záznamoch informácií. Zmes benzilu a polyméru obsahujúceho alylové skupiny a viazaný kremík poskytuje vysoko senzitívne rezisty s vysokým rozlíšením a dobrou odolnosťou voči kyslíkovej plazme<sup>3</sup>. Iné fotopolyméry obsahujúce dvojité väzby a pridaný benzil boli použité pre prípravu farebných fotografických materiálov<sup>4</sup>.

V polymérnom filme benzil poskytuje ožarovaním benzoylperoxid<sup>5,6</sup>, ktorého rozkladom vznikajú radikály, ktoré môžu s reťazca polyméru odštepovať atóm vodíka, pričom môže dochádzať v závislosti od typu vinylového polyméru k sieťovaniu polyméru alebo jeho degradácii.

Teoreticky zaujímavé transformácie 1,2-diketónov v polymérnej matrici môžu viesť i k technicky využiteľným produktom. Preto prehĺbenie teoretických a experimentálnych poznatkov v danej oblasti je žiadúce.

---

<sup>1</sup> Pappas, S.P. *Comprehensive Polymer & Science* (ed. Allen G.) **1989**, 337, Pergamon Press, Oxford.

<sup>2</sup> Encinas, M. V.; Lissi, E. A. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **1984**, 22, 2469-2477.

<sup>3</sup> JP 01046745, Canon K. K., invs. Okuma, N.; Takenochi, M.; Mizagawa, M. *Chem. Abstr.* **1989**, 112, 28141 b.

<sup>4</sup> JP 03028852, OKI Electric Industry Co., Ltd., invs.: Sakata, Y; Ito, T. *Chem. Abstr.* **1991**, 115, 18635 p.

<sup>5</sup> Lukáč, I.; Kósa, C. *Macromol. Rapid. Commun.* **1994**, 15, 929-934.

<sup>6</sup> Kósa, C.; Lukáč, I.; Weiss, R. G. *Macromol. Chem. Phys.* **1999**, 200, 1080-1085.



## 2. TEORETICKÝ ÚVOD

### 2.1. Príprava $\alpha$ -diketónov

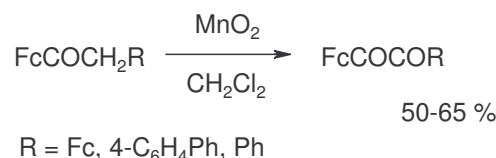
Pre štúdium fotochémie  $\alpha$ -diketónov v polymérnom filme je potrebné predtým pripraviť  $\alpha$ -diketón so žiadanou štruktúrou. Prehľad syntéz  $\alpha$ -diketónov v tejto práci je rozdelený podľa typu východiskových látok.

#### 2.1.1. Oxidácia $\alpha$ -metylénových skupín ketónov

Niektoré ketóny v reakcii s amylnitritom dávajú oxímy, ktoré sa za miernych podmienok menia na  $\alpha$ -diketóny<sup>7</sup>. Týmto spôsobom boli syntetizované 1-fenylpropán-1,2-dión z propiofenónu a gáforchinón z gáfru. V reakcii alkylnitrity vystupujú ako zdroj nitrozylových kationov NO<sup>+</sup>.

Oxidačné činidlo ako manganistan draselný zvyčajne štiepi karbonyly na kyseliny. Avšak KMnO<sub>4</sub> zakotvené na Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> môže selektívne oxidovať  $\alpha$ -metylénové skupiny ketónov. Touto reakciou sa cyklohexanón mení pri izbovej teplote po 120 h na cyklohexán-1,2-dión v 58% výťažku<sup>8</sup>.

V práci<sup>9</sup> boli prvýkrát pripravené ferocenyldiketóny s výťažkami 50-65 % oxidáciou ferocenylnketónov s MnO<sub>2</sub> v prostredí dichlórmetánu.



Ďalším účinným činidlom používaním na oxidáciu  $\alpha$ -metylénovej skupiny ketónov je V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> zakotvený na montmorilonite alebo na SiO<sub>2</sub><sup>10</sup>.

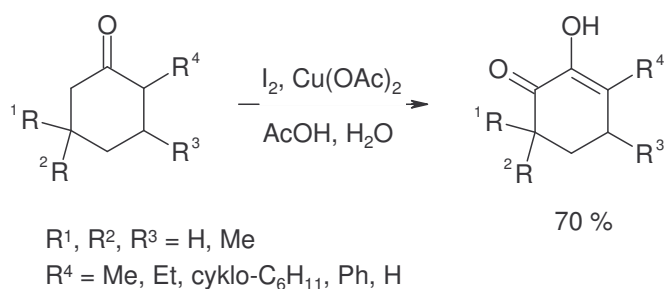
Ekvimolárna zmes I<sub>2</sub> a Cu(OAc)<sub>2</sub> v zriedenej kyseline octovej oxiduje po 15 h  $\alpha$ -metylénovú skupinu cyklohexánu a jeho derivátov na diketón v 70 % výťažku<sup>11</sup>.

<sup>7</sup> Claisen, L.; Manasse, O. *Chem. Ber.* **1889**, 22, 526.

<sup>8</sup> Zhao, D.; Lee, D. G. *Synthesis* **1994**, 915-916.

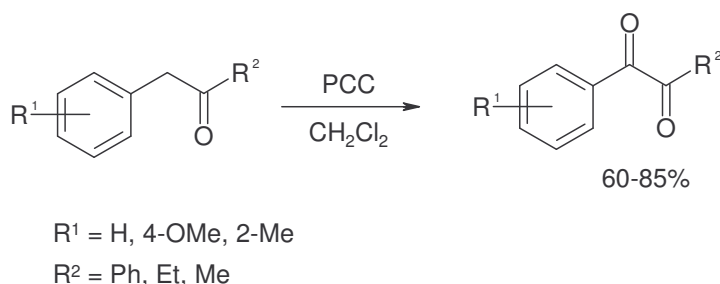
<sup>9</sup> Glidewell, C.; Ahmed, S. Z.; Gottfried, M.; Lightfoot, P.; Royles, B. J. L.; Scott, J. P.; Wonnemann J. J. *Organomet. Chem.* **1997**, 530, 177-185.

<sup>10</sup> Choudary, B. M.; Reddy, G. V. S.; Rao, K. K. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1993**, 323-324.



IR a NMR spektrá ukázali, že produkty boli získané v enolforme.

Ďalším významným činidlom je pyridínium chlorochromát (PCC) v dichlórmetáne, ktorý je však vhodný len pre aromatické ketóny. Výťažky sa pohybujú v rozmedzí 60-85 %<sup>12</sup>.



Veľmi dobrým činidlom na prípravu  $\alpha$ -diketónov je oxid seleničitý  $\text{SeO}_2$  a kyselina seleničitá  $\text{H}_2\text{SeO}_3$ <sup>13</sup>. Obe tieto činidlá selektívne oxidujú  $\alpha$ -metylénovú skupinu alifatických a aromatických ketónov, ako aj cyklických ketónov vo výťažkoch vyšších ako 70 %. Reakciu možno uskutočniť zahrievaním v rôznych rozpúšťadlách (napr. voda, etanol, kyselina octová, dioxán, acetanhydrid, pyridín). Kyselina seleničitá vo vodnom dioxáne pri laboratórnej teplote ľahko oxiduje cyklohexanón na cyklohexán-1,2-dión v 60 % výťažku. Nehľadiac na vysokú účinnosť a selektivitu týchto dvoch činidiel, ich nevýhodou je problematické úplné odstránenie selénu z produktu.

Systém DMSO-vodný HBr sa ukázal veľmi účinný pri oxidácii  $\alpha$ -metylénových skupín ketónov. 1,2-Difenyletanón je premenený týmto systémom na benzil za 24 h v kvantitatívnom výťažku<sup>14</sup>. Toto činidlo umožňuje oxidáciu  $\alpha$ -metylénovej skupiny bez toho, aby sa porušila trojitá väzba prítomná v zlúčenine<sup>15</sup>.

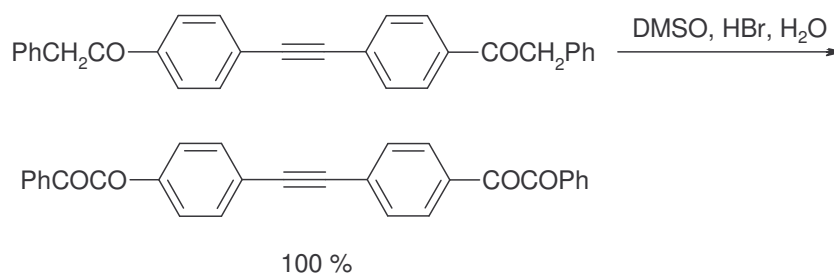
<sup>11</sup> Horiuchi, C. A.; Kiyomiga, H.; Takahashi, M.; Suzuki, Y. *Synthesis* **1989**, 785-786.

<sup>12</sup> Bonadies, F.; Bonini, C. *Synth. Commun.* **1988**, *18*, 1573-1580.

<sup>13</sup> Kronhaus, E. S. *Usp. Khim.* **1977**, *46*, 112.

<sup>14</sup> Floyd, M. B.; Du, M. T.; Fabio, P. F.; Jacob, L. A.; Johnson, B. D. *J. Org. Chem.* **1985**, *50*, 5022-5027.

<sup>15</sup> Yusubov, M. S.; Filimonov, V. D.; Chlebnikova, I. V.; Vasileva, V. P.; Čajkovskij, V. K. *Zh. Org. Khim.* **1993**, *29*, 1843.



I keď trojitá väzba je inertná voči tomuto činidlu, dvojitá väzba sa týmto systémom oxiduje na  $\alpha$ -dikarbonylovú zlúčeninu<sup>16</sup>.

Podobne možno 1,2-difenyletanón oxidovať aj zmesou DMSO s koncentrovanou  $\text{H}_2\text{SO}_4$  v prítomnosti katalytického množstva jódu<sup>17</sup>.

NBS v suchom DMSO pri izbovej teplote taktiež oxiduje 1,2-diaryletanóny na príslušné diketóny<sup>18</sup>. NBS tu pravdepodobne vystupuje ako bromáčne činidlo za vzniku brómketónu, ktorý sa ďalej oxiduje dimetylsulfoxidom na diketón.

### 2.1.2. Oxidácia $\alpha$ -hydroxyketónov

Oxidácia  $\alpha$ -hydroxykarbonylových zlúčenín na  $\alpha$ -dikarbonyly je veľmi dobre preštudovaný proces. Najviac činidiel bolo skúšaných pri oxidácii benzoínu na benzil. Prehľad týchto činidiel je v článku<sup>19</sup>. Pri laboratórnej teplote sa používajú chinolínium-fluorochromát a kyselina *o*-jodylbenzoová. Pri vyšších teplotách sú to  $\text{O}_2$ - $\text{CuSO}_4$ ,  $\text{Cu}(\text{OAc})_2$ - $\text{NH}_4\text{NO}_3$ ,  $\text{DMSO-HBr-H}_2\text{O}$ ,  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Zn}(\text{BiO}_3)_2$ ,  $\text{Ba}(\text{MnO}_4)_2$ ,  $\text{BaFeO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{AgBrO}_3$ - $\text{AlCl}_3$ ,  $\text{NaBrO}_3$ - $\text{AlCl}_3$ ,  $\text{Bu}_4\text{N}^+\text{IO}_4^-$ ,  $\text{FeCl}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{NaBrO}_3$  a bipyridylperoxid chrómu.

Aromatické  $\alpha$ -hydroxyketóny sa ľahko oxidujú aj systémom  $\text{DMSO} - \text{Ac}_2\text{O}$ , avšak pri alifatických zlúčeninách sú výťažky veľmi malé<sup>20</sup>.

### 2.1.3. Oxidácia $\alpha$ -halogénketónov

Oxidácia  $\alpha$ -halogénketónov je veľmi používaná metóda na prípravu diketónov. Najjednoduchšou a najprístupnejšou metódou sa javí oxidácia halogénketónov pomocou

<sup>16</sup> Yusubov, M. S.; Filimonov, V. D.; Vasilyeva, V. P.; Chi, K. W. *Synthesis* **1995**, 1234.

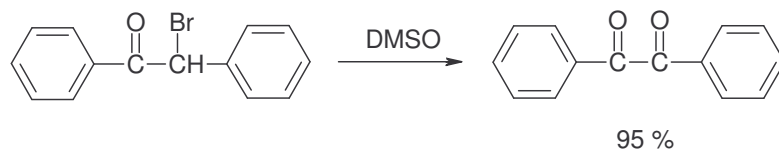
<sup>17</sup> Furukawa, N.; Akasaka, T.; Aida, T.; Oae, S. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. I* **1977**, 4, 372-374.

<sup>18</sup> Tatsugi, J.; Izawa, Y. *Synth. Commun.* **1998**, 28, 859.

<sup>19</sup> Filimonov, V. D.; Yusubov, M. S.; Chi, K. W. *Usp. Khim.* **1998**, 67, 803.

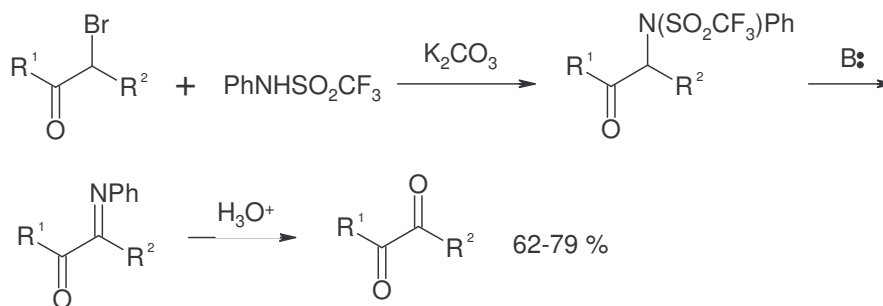
<sup>20</sup> Van Dyke, M.; Pritchard, N. D. *J. Org. Chem.* **1967**, 32, 3204-3205.

DMSO. Oxidácia s DMSO často prebieha pri laboratórnej teplote. Benzil vzniká oxidáciou difenylbrómetanónu s bezvodým DMSO pri izbovej teplote v 95 % výťažku<sup>21</sup>.



Ukázalo sa, že prídavok KI k zmesi DMSO s Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> skráti reakčný čas oxidácie<sup>22</sup>.

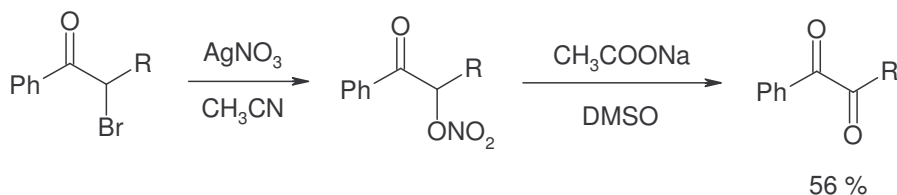
α-Brómketóny reagujú za miernych podmienok s N-fenyltriflórmetánsulfónamidom, ktorých produkt sa ľahko hydrolyzuje na príslušný diketón<sup>23</sup>.



R<sup>1</sup> = C<sub>8</sub>H<sub>17</sub>, OEt

R<sup>2</sup> = Me, Pr, C<sub>6</sub>H<sub>13</sub>

Oxidáciu α-brómketónov možno uskutočniť aj reakciou s dusičnanom strieborným, pričom vzniknutý ester kyseliny dusičnej sa oxiduje dimetylsulfoxidom v prítomnosti bezvodého octanu sodného na príslušný diketón<sup>24</sup>.



R = Me, Et, <sup>n</sup>Pr, <sup>n</sup>Bu, <sup>i</sup>Bu, <sup>t</sup>Bu

#### 2.1.4. Oxidácia iných tried zlúčenín s funkčnou skupinou CX-C=O

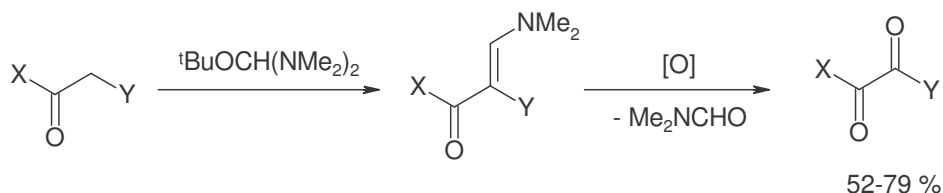
Veľa diketónov bolo pripravených fotooxidáciou α-ketoenamínov vo výťažkoch 58-79 %<sup>25,26</sup>.

<sup>21</sup> Kornblum, N.; Pawers, J. W.; Anderson, G. J.; Jones, W. J.; Larson, H. O.; Levand, O.; Weaver, W. M. *J. Am. Chem. Soc.* **1957**, *79*, 6562-6562.

<sup>22</sup> Bauer, D. P.; Macomber, R. S. *J. Org. Chem.* **1975**, *40*, 1990-1992.

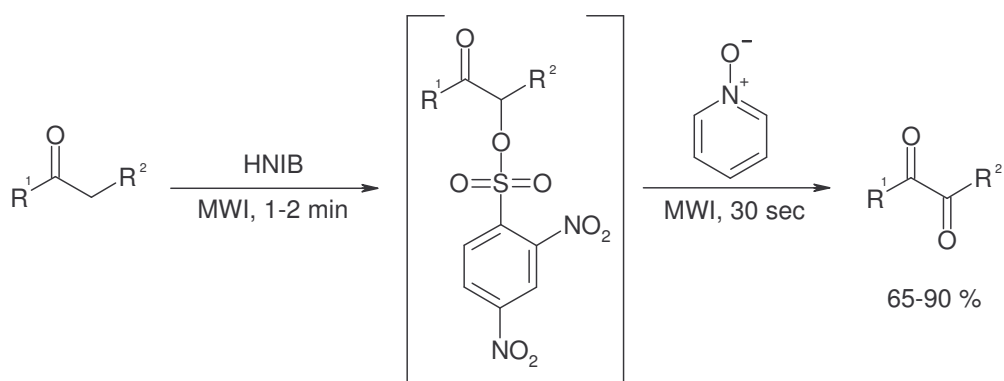
<sup>23</sup> Bergeron, R. J.; Hoffman, P. G. *J. Org. Chem.* **1979**, *44*, 1835-1839.

<sup>24</sup> Wagner, P. J.; Zepp, R. G.; Liu, K.-C.; Thomas, M.; Lee, T.-J.; Turro, N. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, *98*, 8125-8134.



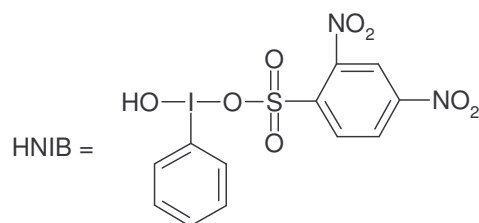
Proces fotooxidácie prebieha pri  $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$  s následným zahriatím reakčnej zmesi na  $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Metóda je vysoko selektívna.

Pohodlnou a rýchlou metódou je oxidácia pyridín-N-oxidom medzi produktu reakcie ketónu s hydroxy-(*p*-nitrobenzénsulfonyloxy)jodobenzénom (HNIB)<sup>27</sup>. Výhodou tejto metódy sú mierne podmienky, dobré výt'ažky a urýchlenie reakcie mikrovlným žiarením. Nie je potrebné použiť rozpúšťadlo. HNIB sa jednoducho pripravuje v 90 % výt'ažku reakciou diacetyljódbenzénu s kyselinou 2,4-dinitrobenzénsulfónovou<sup>28</sup>.

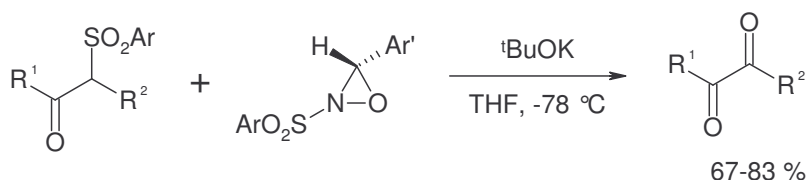


$R^1 = \text{Ph}, p\text{-MePh}, p\text{-MeOPh}, p\text{-BrPh}, p\text{-ClPh}$

$R^2 = \text{Me}, \text{Et}, \text{Ph}$



Mierne podmienky možno použiť pri príprave diketónov z  $\alpha$ -sulfonylketónov za pomoci oxaziridínu s výt'ažkami 67-83 %<sup>29</sup>.



<sup>25</sup> Wasserman, H. H.; Ives, J. L. *J. Org. Chem.* **1985**, *50*, 3573-3580.

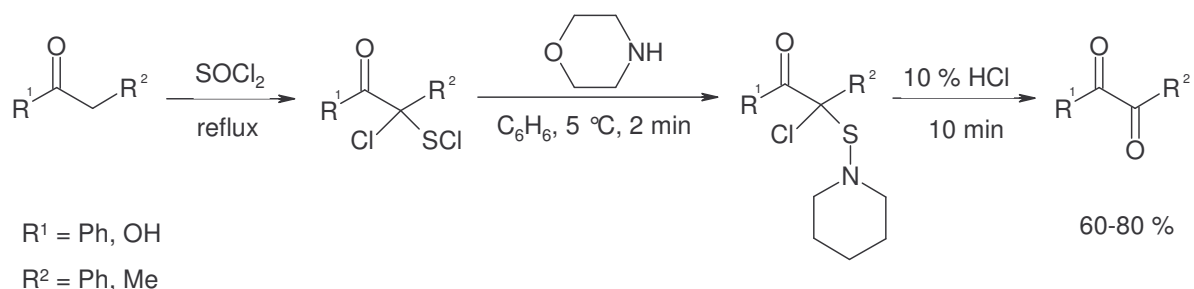
<sup>26</sup> Wasserman, H. H.; Fukuyama, J. *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 371-372.

<sup>27</sup> Lee, J. C.; Park, H.-J.; Park, J. Y. *Tetrahedron Lett.* **2002**, *43*, 5661-5663.

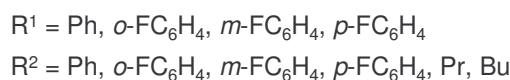
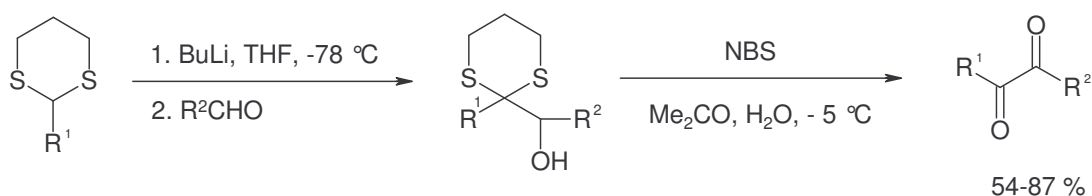
<sup>28</sup> Lee, J. C.; Chou, J.-H.; Lee, Y. C. *Syn. Lett.* **2001**, *10*, 1563-1564.

<sup>29</sup> Williams, D. R.; Robinson, L. A.; Amato, G. S.; Osterhout, M. H. *J. Org. Chem.* **1992**, *57*, 3740-3744.

Oxidáciou  $\alpha$ -metylénových skupín ketónov tionylchloridom, následnou amidáciou morfolínom a kyslou hydrolyzou sa získali  $\alpha$ -diketóny v 60–80 % výťažku<sup>30</sup>. Pre preparatívne účely nie je potrebné purifikovať medziprodukty.

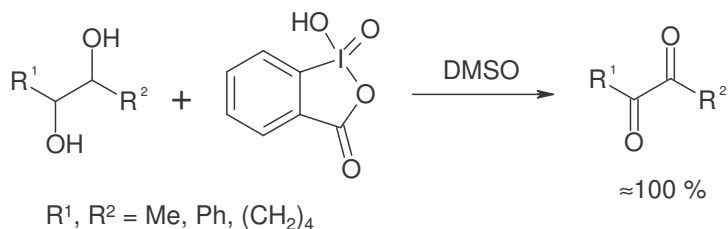


V práci<sup>31</sup> použili 1,3-ditián pri príprave  $\alpha$ -diketónov s výťažkami 54-87 %, ako medziprodukt vznikol  $\alpha$ -hydroxyalkyl-1,3-ditián.



Na oxidáciu  $\alpha$ -hydroxyalkyl-1,3-ditiánu možno použiť aj  $\text{NaNO}_2$  v triflóroctovej kyseline<sup>32</sup>.

Oxidáciu glykolov na  $\alpha$ -diketóny možno uskutočniť pri izbovej teplote pomocou *o*-jodylbenzoovej kyseliny v DMSO s takmer kvantitatívnymi výťažkami<sup>33</sup>.



Diketóny možno pripraviť i s 1,2-diaryl-1,2-dibrómetánu oxidáciou so systémom vodný HBr-DMSO. Reakcia beží pri  $110^\circ\text{C}$  počas 4-8 hod s výťažkom 70-80 %<sup>34</sup>.

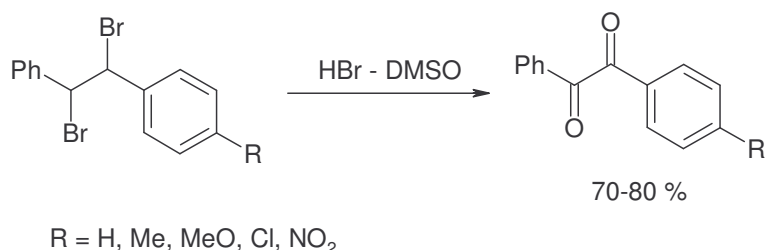
<sup>30</sup> Oka, K.; Hara, S. *Tetrahedron Lett.* **1977**, *18*, 695-698.

<sup>31</sup> Page, P. C. B.; Graham, A. E.; Park, B. K. *Tetrahedron* **1992**, *48*, 7265-7274.

<sup>32</sup> Rozwadowska, M. D.; Chrzanovska, M. *Tetrahedron* **1985**, *41*, 2885-2890.

<sup>33</sup> Frigerio, M.; Santagostino, M. *Tetrahedron Lett.* **1994**, *35*, 8019-8022.

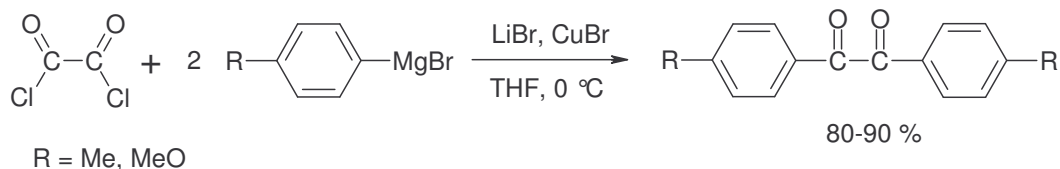
<sup>34</sup> Yusubov, M. S.; Filimonov, V. D. *Zh. Org. Khim.* **1989**, *25*, 1561.



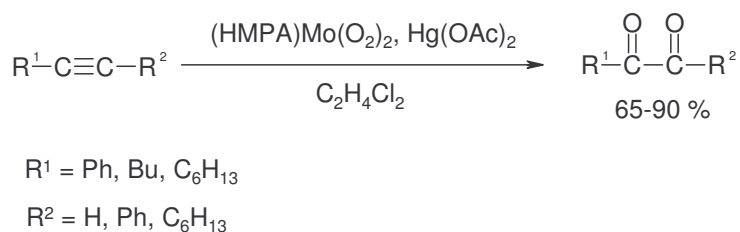
Symetrické 1,2-diketóny možno pripraviť dvojnásobnou Friedel-Craftsovou acyláciou dichloridom kyseliny šťaveľovej<sup>35</sup>.



Symetrické 1,2-diketóny je možné pripraviť reakciou Grignardových činidiel s dichloridom kyseliny šťaveľovej vo vyššom výťažku oproti Friedel-Craftsovej acylácii<sup>36</sup>.



Alkíny možno oxidovať na príslušné  $\alpha$ -diketóny pomocou molybdénových a volfrámových peroxykomplexov vo výťažku 65-90 %<sup>37,38,39,40,41</sup>.



Cross-coupling acyltributylstanánov s acylchloridmi v toluéne v prítomnosti dichloro-bis-(trifenylfosfín)paládnateho komplexu umožňuje prípravu nesymetrických  $\alpha$ -diketónov v 40-65 % výťažkoch<sup>42</sup>. Acyltributylstanány je možné pripraviť v 80 % výťažku reakciou Bu<sub>3</sub>SnMgCl s nadbytkom aldehydu<sup>43</sup>.

<sup>35</sup> Mohr, B.; Enkelmann, V.; Vegner, G. *J. Org. Chem.* **1994**, *59*, 635-638.

<sup>36</sup> Babudri, F.; Fiandanese, V.; Marchese, G.; Punzi, A. *Tetrahedron Lett.* **1995**, *36*, 7305-7308.

<sup>37</sup> Ballistreri, F. P.; Failla, S.; Tomaselli, G. A.; Curci, R. *Tetrahedron Lett.* **1986**, *27*, 5139-5142.

<sup>38</sup> Ballistreri, F. P.; Failla, S.; Tomaselli, G. A. *J. Org. Chem.* **1988**, *53*, 830-831.

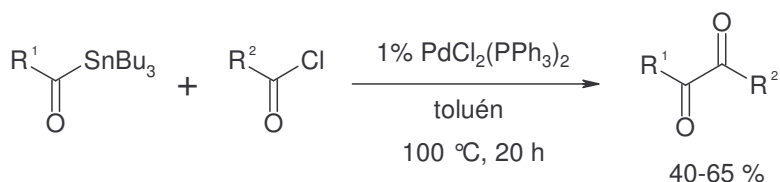
<sup>39</sup> Ballistreri, F. P.; Failla, S.; Spina, E.; Tomaselli, G. A. *J. Org. Chem.* **1989**, *54*, 947-949.

<sup>40</sup> Ishii, Y.; Sakata, Y. *J. Org. Chem.* **1990**, *55*, 5545-5547.

<sup>41</sup> Sakaguchi, S.; Watase, S.; Katayama, Y.; Sakata, Y.; Nishiyama, Y.; Ishii, Y. *J. Org. Chem.* **1994**, *59*, 5681-5686.

<sup>42</sup> Verlhac, J. B.; Chanson, E.; Jousseau, B.; Quintard, J. P. *Tetrahedron Lett.* **1985**, *26*, 6075-6078.

<sup>43</sup> Quintard, J. P.; Elissondo, B.; Mouko Mpegna, D. *J. Organometal. Chem.* **1983**, *251*, 175-187.



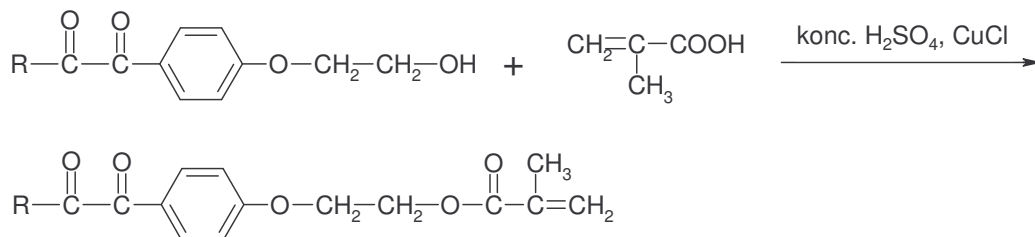
R<sup>1</sup> = iPr, Et

R<sup>2</sup> = Ph, 4-MeOC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, 4-MeC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, 4-ClC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, 2-MeC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, C<sub>6</sub>H<sub>13</sub>

## 2.2. Príprava funkčných monomérov

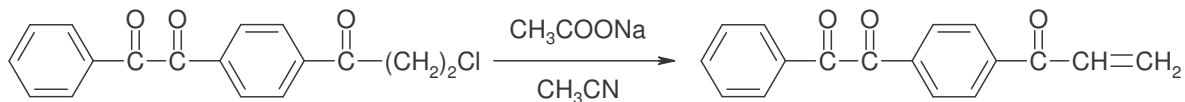
Keďže žiadne z dostupnejších činidiel na prípravu  $\alpha$ -diketónov nie je v prítomnosti dvojitej väzby dostatočne selektívne, je potrebné dvojitú väzbu vytvoriť až na koniec.

Z reakcií, ktoré boli použité na prípravu monomérov obsahujúcich diketónovú skupinu, je to príprava monomérov metakrylátového typu, kde na zavedenie dvojitej väzby bola použitá esterifikácia metakrylovej kyseliny a pripravenej dikarboxylovej zlúčeniny obsahujúcej OH skupinu v prítomnosti koncentrovanej H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> a CuCl<sup>44</sup>:



R = Me (45 %), Ph (78 %)

Ďalší monomér, ktorý obsahoval  $\alpha$ -dikarboxylovú skupinu bol pripravený dehydrochloráciou 4-(3-chlórpropanoyl)benzilu s octanom sodným v acetonitrile<sup>45</sup>:



Dvojitú väzbu možno vytvoriť aj dehydratáciou alkoholov rôznymi činidlami. Z dehydratačných činidiel, pri ktorých netreba používať príliš drastické podmienky, pri ktorých by mohol vznikajúci monomér polymerizovať, je to napríklad kyselina *p*-toluénsulfónová (TsOH)<sup>46</sup>. Reflux 45 min alkoholu s TsOH v benzéne dáva dvojitú väzbu v 90 % výťažku. Pôsobením kyseliny sírovej v DMF na alkohol počas 3h pri 95 °C sa získa dehydratačný

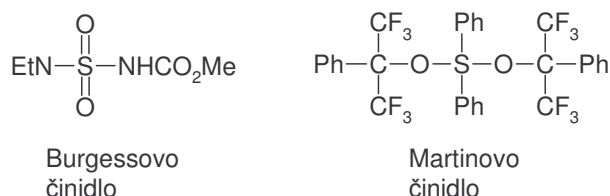
<sup>44</sup> Lukáč, I.; Zvara, I.; Hrdlovič, P. *Eur. Polym. J.* **1982**, *18*, 427-433.

<sup>45</sup> Lukáč, I.; Hrdlovič, P. *Macromol. Chem. Phys.* **1994**, *195*, 2233-2245.

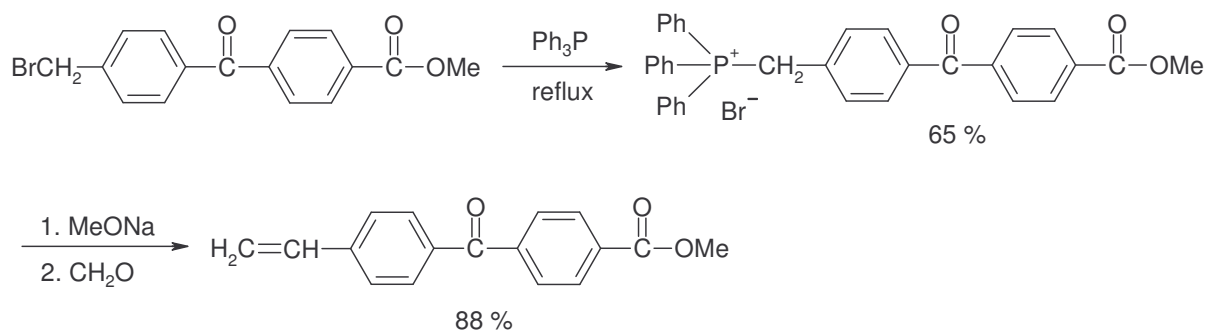
<sup>46</sup> Shishido, K.; Goto, K.; Miyoshi, S.; Takaishi, Y.; Shibuya, S. *J. Org. Chem.* **1994**, *59*, 406-414.



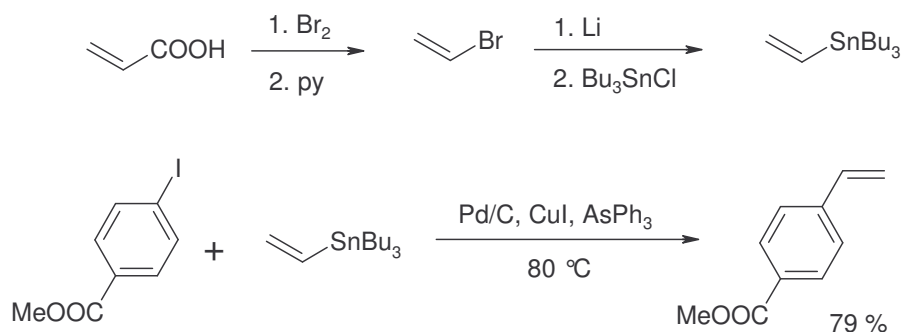
produkt v 70 % výťažku<sup>47</sup>. Podobne možno na dehydratáciu použiť aj trifluóroctovú kyselinu za miernych podmienok<sup>48</sup>. Za miernych podmienok možno alkohol dehydratovať pomocou SOCl<sub>2</sub> v THF za prítomnosti imidazolu<sup>49</sup>. Zo špeciálnejších činidiel sa používajú na dehydratáciu Burgessovo<sup>50</sup> a Martinovo<sup>51</sup> činidlo. Napriek vysokej selektivitě je ich nevýhoda v ich vysokej cene.



Gupta syntetizoval monomér metyl-4-(4-vinylbenzoyl)benzoát z *p*-brómmetylbenzoyl-*p*-metylbenzoátu, ktorý sa refluxoval s trifenyľfosfínom za vzniku fosfóniovej soli a následnou Wittigovou reakciou s formaldehydom vznikol derivát s dvojitou väzbou<sup>52</sup>.



Vhodnou reakciou na prípravu rôznych monomérov sa zdá byť paládiom katalyzovaná crosscouplingová reakcia aryl- alebo vinylhalogenidov s organostanánmi (Stillova reakcia)<sup>53</sup>. Organostanány možno pripraviť z príslušných karboxylových kyselín<sup>54</sup>.



<sup>47</sup> Hajos, Z. G.; Parrish, D. R. *Org. Synth. Coll.* **1990**, 7, 363.

<sup>48</sup> Meyer, W. L.; Brannon, M. J.; Merritt, A.; Seebach, D. *Tetrahedron Lett.* **1986**, 27, 1449-1452.

<sup>49</sup> Solyom, S.; Szilagy, K.; Toldy, I. *J. Prakt. Chem.* **1988**, 330, 309.

<sup>50</sup> Burgess, E. M.; Penton, H. R. Jr.; Taylor, E. A. *J. Org. Chem.* **1973**, 38, 26-31.

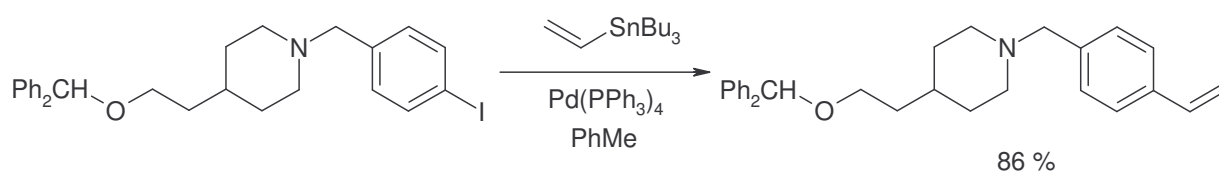
<sup>51</sup> Martin, J. C.; Arhart, R. J.; Franz, J. A.; Perozzi, E. F.; Kaplan, L. J. *Org. Synth.* **1977**, 57, 22.

<sup>52</sup> Gupta, S. N.; Thijs, L.; Neckers, D. C. *J. Polym. Sci.: Polym. Chem. Ed.* **1981**, 19, 855.

<sup>53</sup> Roth, G. P.; Farina, V. *Tetrahedron Lett.* **1995**, 36, 2191-2194.

<sup>54</sup> Farina, V.; Baker, S. R.; Benigni, D. A.; Hauck, S. I.; Sapino, C. J. *J. Org. Chem.* **1990**, 55, 5833-5847.

Okrem paládia ( $\text{Pd}^0$ ) na uhlíku ( $\text{Pd/C}$ ) sa používa aj  $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ .<sup>55</sup>

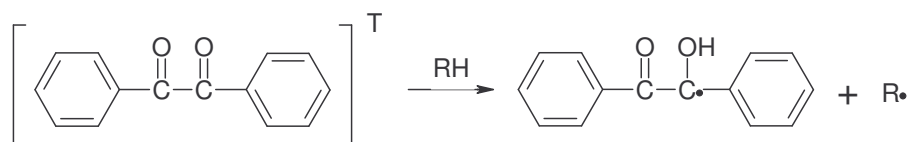


## 2.3. Fotochémia

### 2.3.1. Fotochémia benzilu v roztoku

Podstatnú časť fotochemických reakcií benzilu v roztokoch v inertnej atmosfére môžeme charakterizovať ako reakcie najnižšieho excitovaného tripletového stavu interakciou s rozpúšťadlom. Priebeh týchto reakcií do značnej miery závisí od typu rozpúšťadla alebo aditíva. V nepolárnych rozpúšťadlách je benzil menej reaktívny ako v polárnych.

Pri interakcii najnižšieho excitovaného tripletového stavu benzilu s rozpúšťadlom alebo aditívom dochádza k odštiepeniu vodíka s molekuly donoru vodíka (RH), ktorým môže byť rozpúšťadlo alebo pridaná látka, za vzniku ketylového radikálu<sup>56</sup>.



Rôzne produkty potom vznikajú kombináciou alebo disproporcionáciou ketylového radikálu a radikálu vzniknutého z donoru vodíka. Produktami fotolýzy benzilu v rôznych rozpúšťadlách sú najčastejšie benzoín, benzilpinakol, benzaldehyd, benzoínbenzoát, kyselina benzoová. Zloženie produktov je ovplyvnené najmä donormi vodíka, koncentráciou reaktantov a intenzitou svetla.

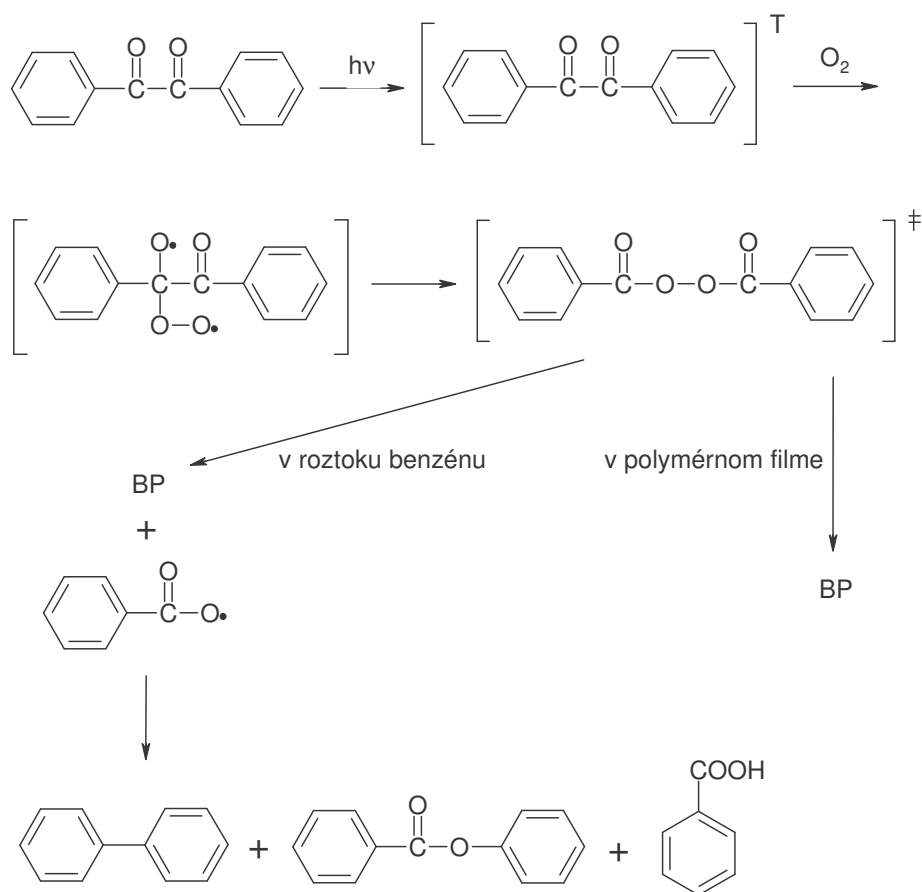
<sup>55</sup> Dutta, A. K.; Davis, M. C.; Fei, X.-S.; Beardsley, P. M.; Cook, C. D.; Reith, M. E. A. *J. Med. Chem.* **2002**, *45*, 654-662.

<sup>56</sup> Murayama, K.; Ono, K.; Osugy, J. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1972**, *45*, 847.

### 2.3.2. Fotochémia benzilu v polymérnom filme

Na rozdiel od fotooxidácie benzilu v roztoku, kde sa benzoylperoxid tvorí len v malom množstve, fotooxidáciou benzilu v polymetylmetakrylátovom alebo polystyrénovom filme vzniká benzoylperoxid (BP) kvantitatívne<sup>5</sup>. Rozšírením štúdia fotooxidácie benzilu v ďalších polymérnych filmoch sa fotoiniciovaná konverzia benzilu na benzoylperoxid v polymérnych filmoch javí byť všeobecným javom<sup>6</sup>. Použitie svetla z oblasti, kde už benzoylperoxid neabsorbuje, zvyšuje jeho výťažok.

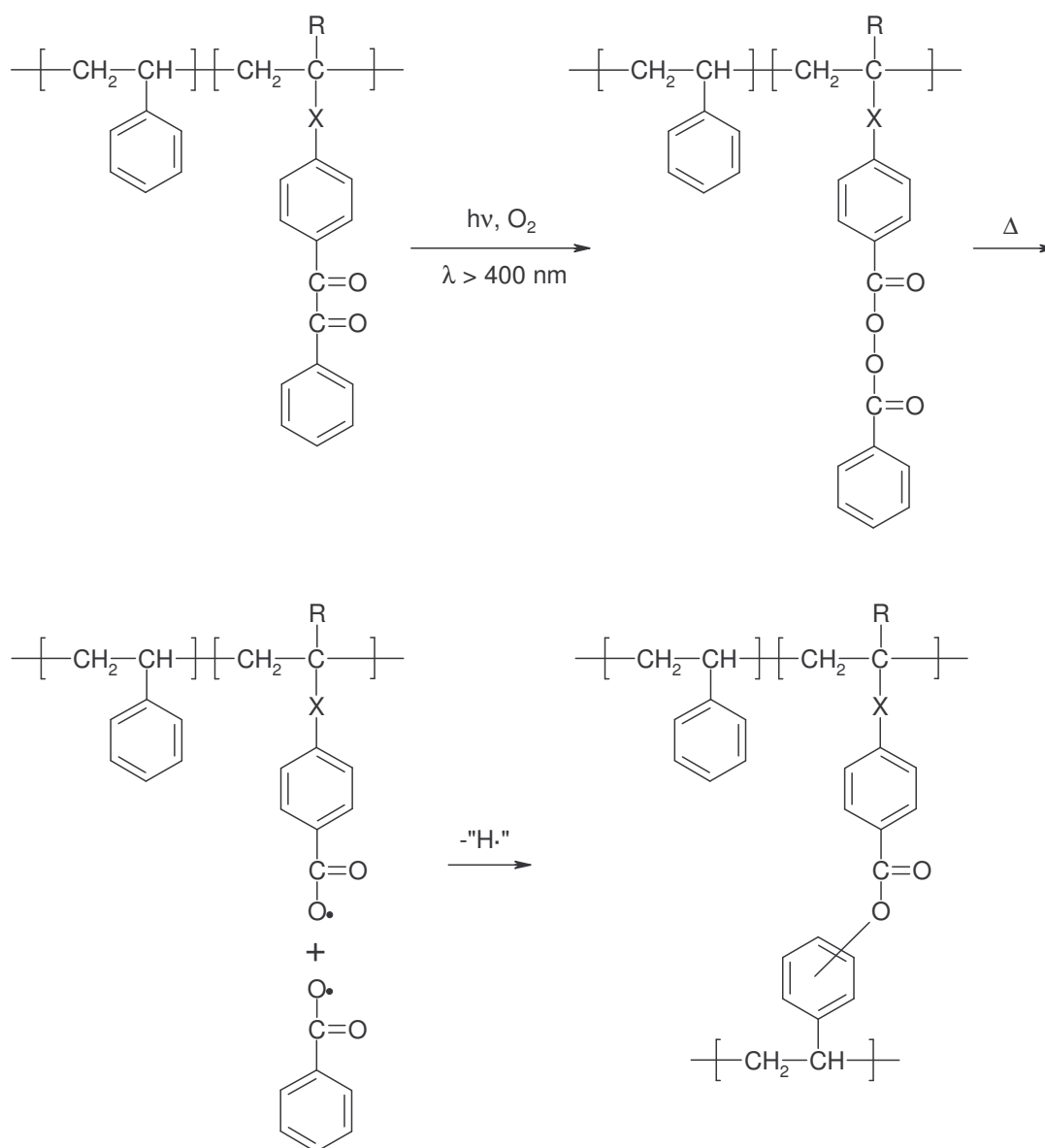
Pre fotooxidáciu benzilu v polymérnom filme bol podobne ako v benzénovom roztoku ako medziprodukt navrhnutý 1,4-biradikál vznikajúci adíciou kyslíka na excitovaný tripletový stav benzilu<sup>57</sup>, ktorého prešmykom vzniká benzoylperoxid s prebytkom vibračnej energie. Celkový priebeh fotooxidácie benzilu v benzénovom roztoku a v polymérnom filme znázorňuje nasledujúca schéma<sup>5</sup>:



<sup>57</sup> Sawaki, Y. *Tetrahedron* **1985**, *41*, 2199-2205.

### 2.3.3. Fotochémia kovalentne viazaného benzilu v polymérnej matrici

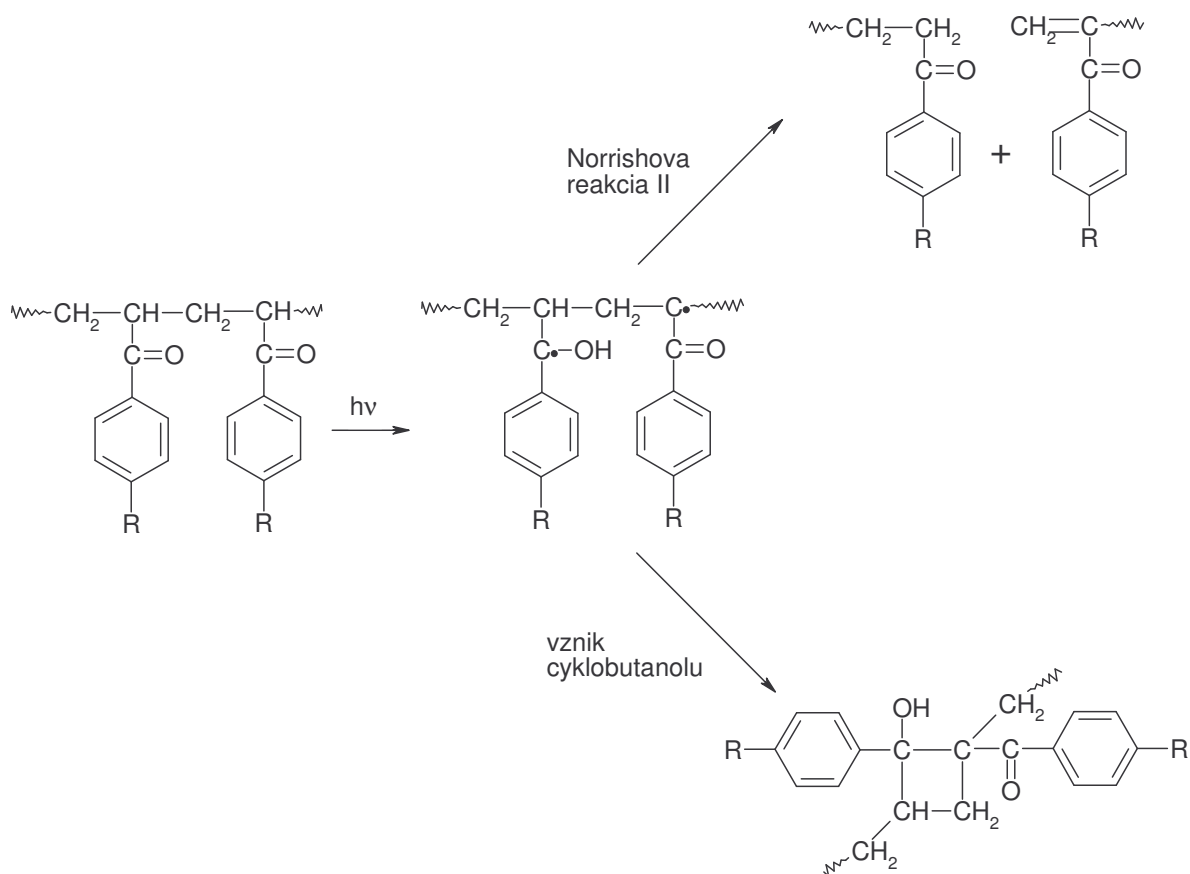
Kovalentne viazaná benzoylperoxidová skupina na polymérnu matricu sa vytvorila ožarovaním kopolymérnych filmov s kovalentne viazanou benzilovou skupinou pri  $\lambda > 400$  nm. Rozklad benzoylperoxidových skupín môže byť účinnou metódou sieťovania polymérnych reťazcov. Pri procese ožarovania na vzduchu pri laboratórnej teplote sa malá časť peroxidov sa rozložila. Následné zahriatie filmu na 91 °C mení benzoylperoxidové skupiny na estery a zvyšky benzoovej kyseliny. Výrazne viac sa pozoruje sieťovanie ako štiepenie hlavného reťazca. Vznik peroxidov a následné sieťovanie znázornené v schéme:



- a) R = CH<sub>3</sub>; X = -CO-O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-O-<sup>58</sup>  
 b) R = H; X = -CO-<sup>59</sup>  
 c) R = H; X = chem. väzba<sup>60</sup>

### 2.3.4. Fotochémia poly(arylalkylketónov)

Ožarovanie ( $\lambda = 366$  nm) polyfenylvinylketónu a jeho derivátov bolo dostatočne študované<sup>61</sup>. Sledovala sa Norrishova reakcia typu II. Väzba uhlík - uhlík v  $\beta$ -polohe voči karbonylu v hlavnom reťazci sa štiepi a znižuje sa molekulová hmotnosť. Je možná aj tvorba cyklobutanolového kruhu, ktorý však nebol experimentálne dokázaný.



<sup>58</sup> Kósa, C.; Lukáč, I.; Weiss, R. G. *Macromolecules* **2000**, *33*, 4015-4022.

<sup>59</sup> Mosnáček, J.; Weiss, R. G.; Lukáč, I. *Macromolecules* **2002**, *35*, 3870-3875.

<sup>60</sup> Mosnáček, J.; Weiss, R. G.; Lukáč, I. *Macromolecules* **2004**, *37*, 1304-1311.

<sup>61</sup> Hrdlovič, P.; Lukáč, I. *Developments in Polymer Degradation*; Grassie, N., Ed; Applied Science: London, **1982**, *4*, 101-141.

### 3. CIELE PRÁCE

Ťažiskom práce je príprava troch nových monomérov s 1,2-dikarbonylovou skupinou a štúdium ich fotochemických vlastností v polymérnej matrici.

1-Fenylbut-3-én-1,2-dión (**PVDK**) je analógom fenylylvinylketónu, ktorý veľmi ľahko polymerizuje a z fotochemických vlastností polyvinylfenylketónu v polymérnej matrici je najzaujímavejšia degradácia svetlom prebiehajúca Norrishovou reakciou II. typu. Benzil v polymérnej matrici však podlieha fotoperoxidácii. Cieľom je zistiť, či v polymérnej matrici prebieha prednostne degradácia alebo fotoperoxidácia, prípadne ktorý fotochemický proces je preferovaný.

1-Fenyl-2-{4-[2-(4-vinylbenzyloxy)etoxy]fenyl}etán-1,2-dión (**BZST**) bol navrhnutý, ako analóg k 4-vinylbenzilu, ktorý v monomérnej zmesi so styénom reaguje rýchlejšie ako styrén. Následkom je nerovnomerné zastúpenie monomérnych jednotiek v kopolymére. Príčinou veľkej reaktivity 4-vinylbenzilu je silne dezaktivujúci substituent v para polohe styrérovej štruktúry. **BZST** ako *p*-substituovaný styrén nemá silne deaktivujúci substituent ako 4-vinylbenzil, preto podľa analógie z literatúry sa očakávalo rovnomernejšie zastúpenie monomérnych jednotiek v kopolymére.

Kovalentne viazaný benzil na polymérny reťazec v polymérnej matrici tvorí ožarovaním ( $\lambda > 400$  nm) na vzduchu kovalentne viazaný benzoylperoxid. 4-(2-oxopropionyl)fenylmetakrylátové (**OPPMA**) štruktúry v polyméroch neobsahujú benzilovú skupinu, namiesto benzilového fenylu obsahuje metyl. Cieľom je zistiť, či fotoperoxidácia prebieha aj na takomto zoskupení.

## 4. EXPERIMENTÁLNA ČASŤ

### 4.1. Použité chemikálie

4-chlórbutyrylchlorid, >98 % (Fluka Chemie AG, Buchs, Švajčiarsko)  
2,2'-azobisisobutyronitril, AIBN (Fluka Chemie AG, Buchs, Švajčiarsko)  
4-vinylbenzylchlorid, 90 % (Aldrich, Steinheim, Nemecko)  
metakrylanhydrid, 94 % (Aldrich, Steinheim, Nemecko)  
LiOH.H<sub>2</sub>O, 98+ % (Aldrich, Steinheim, Nemecko)  
Bu<sub>4</sub>NHSO<sub>4</sub>, 97 % (Aldrich, Steinheim, Nemecko)  
Et<sub>3</sub>N, 99,5 % (Aldrich, Steinheim, Nemecko)  
SeO<sub>2</sub> (Reachim, ZSSR)  
fenylacetylchlorid (Ústav Polymérov SAV, Bratislava, SR)  
2-fenoxyetylacetát (Ústav Polymérov SAV, Bratislava, SR)  
1-(4-hydroxyfenyl)propán-1,2-dión, t.t. 91-92 °C (Ústav Polymérov SAV, Bratislava, SR)  
AlCl<sub>3</sub> (Merck-Schuchardt, Nemecko)  
benzoylperoxid, t.t. 104-106 °C (Merck-Schuchardt, Nemecko)  
K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, p.a. (Lachema, Brno, ČR)  
H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, min. 93 % (Lachema, Brno, ČR)  
NaOH, p.a. (Lachema, Brno, ČR)  
Bu<sub>4</sub>NBr, čistý (Lachema, Brno, ČR)  
bróm, ≥99,8 % (Acros Organics, Geel, Belgicko)  
styren, zbavený stabilizátora a destilovaný (Chemické závody Žilina, SR)  
metylmetakrylát, zbavený stabilizátora a destilovaný (Chemické závody Žilina, SR)  
hydrochinón (Lachema, Brno, ČR)  
pyridín (Loba Feinchemie, Fischenend, Rakúsko)  
benzén, p.a., dioxán, p.a., etylacetát, p.a. (Lachema, Brno, ČR)  
kyselina octová, 99,8 %, metanol, p.a. (Slavus, Bratislava, SR)  
dichlórmétán, min. 99 %, dietyléter, p.a., chloroform, p.a., etanol, p.a. (Centralchem, Bratislava, SR)

## 4.2. Použité experimentálne techniky

Priebeh reakcií bol sledovaný tenkovrstvovou chromatografiou na silufolových platniach Merck s UV detekciou pri 254 nm. Na stĺpcovú chromatografiu sa používal silikagél 70-230 mesh (Merck, Nemecko) a silikagél L 100/250 (Lachema, Brno, ČR). Teploty topenia sa stanovili na Koflerovom prístroji a neboli korigované.

$^1\text{H}$  NMR a  $^{13}\text{C}$  NMR spektrá sa merali na prístroji Bruker AM 400 a Bruker AM 300 (Nemecko). FT IR spektrá sa merali na prístroji IMPACT 400 (Nicolet, Nemecko). Absorpčné spektrá sa merali na prístroji SPECORD M40 (Carl Zeiss, Jena, Nemecko). MS spektrá sa merali na prístroji s chemickou ionizáciou metánom (I, II, III, IV, PVDK) alebo s elektrosprejom (BZST, OPPMA).

Molekulová hmotnosť polymérov sa stanovila SEC chromatografiou (PSS SDV 5  $\mu\text{m}$  kolóna (d = 8 mm, l = 300 mm), pumpa Waters 515, detektor Waters 410) s využitím polystyrénových, resp. polymetylmetakrylátových štandardov v THF roztoku.

Samonosné polymérne filmy sa pripravili nanosením 1 ml chloroformového roztoku obsahujúceho 20 mg (MMA-OPPMA) alebo 40 mg (S-BZST, S-OPPMA) polyméru na sklíčko s rozmerom 26 x 37 mm, resp. 0,5 ml chloroformového roztoku obsahujúceho 50 mg (S-PVDK) polyméru na NaCl okienko s rozmerom 22 x 29 mm. Sklíčko sa zakrylo Petriho miskou a rozpúšťadlo sa samovoľne odparilo. Filmy sa od sklíčok oddelili namočením do destilovanej vody a vložili do nosičov z hliníkovej fólie. Zvyšky rozpúšťadla sa odstránili vo vákuu.

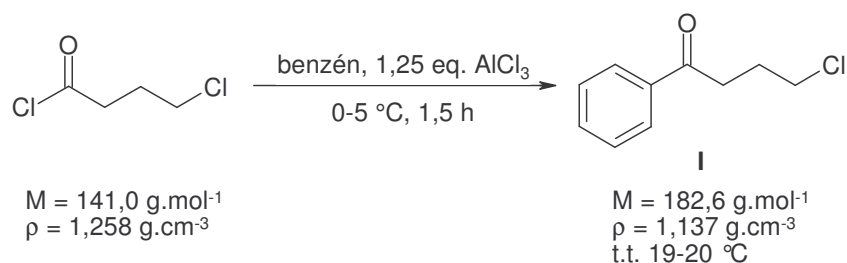
Polymérne filmy sa ožarovali strednotlakovou ortuťovou výbojkou v Spectramate (Ivoclar A. G., Schaan, Lichtenštajsko, 350 - 530 nm). Filmy boli prikryté plastovým filtrom UV CL SR HPR (LLumar, USA) prepúšťajúcim svetlo s  $\lambda > 400$  nm.

Termický rozklad peroxidov sa robil v plynovom chromatografe Shimadzu C-R6A (Shimadzu Co., Tokyo, Japonsko) pri 91 °C.



## 4.3. Syntézy monomérov

### 4.3.1. Príprava 4-chlórbutyrofenónu (I)<sup>62</sup>



35,5 g 4-chlórbutyrylchloridu (0,252 mol) rozpusteného v 40 ml benzénu sa pridávalo za miešania mechanickým miešadlom a chladenia ľadovou vodou k suspenzii 41,8 g bezvodého  $\text{AlCl}_3$  (0,313 mol) v 170 ml benzénu počas 1 hodiny tak, aby teplota nepresiahla  $5\text{ }^\circ\text{C}$ . Po pridaní všetkého 4-chlórbutyrylchloridu sa zmes nechala miešať 0,5 hodinu. Reakčná zmes sa vyliala do zmesi 500 ml ľadu a 30 ml konc.  $\text{HCl}$ . Vodná vrstva sa extrahovala benzénom (3 x 100 ml), benzénové vrstvy sa spojili, premyli vodou, sušili bezvodým  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , prefiltrovali a benzén sa oddestiloval. Produkt sa predestiloval pri  $117\text{ }^\circ\text{C} / 0,5\text{ torr}$ . Získalo sa 42,3 g (92,1 % výťažok) bezfarebnej kvapaliny 4-chlórbutyrofenónu (I).

Poznámka:  $\text{AlCl}_3$  sa použil v nadbytku kvôli jeho zníženej aktivite.

$R_f = 0,50$  (silikagél, etylacetát/cyklohexán 1:7)

$^1\text{H NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 7.98$  (dd,  $J = 8.5, 1.5\text{ Hz}$ , 2H,  $\text{H}_{\text{orto}}$ ),  $7.57$  (tt,  $J = 7.5\text{ Hz}$ , 1.5 Hz, 1H,  $\text{H}_{\text{para}}$ ),  $7.47$  (tt,  $J = 7.5\text{ Hz}$ , 1 Hz, 2H,  $\text{H}_{\text{meta}}$ ),  $3.68$  (t,  $J = 6\text{ Hz}$ , 2H,  $\text{CH}_2\text{Cl}$ ),  $3.18$  (t,  $J = 7\text{ Hz}$ , 2H,  $\text{CO-CH}_2$ ),  $2.23$  (kvintet,  $J = 6.5\text{ Hz}$ , 2H,  $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{Cl}$ )

$^{13}\text{C NMR}$  (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 199.0$  ( $\text{C}=\text{O}$ ),  $136.7$  ( $\text{C}_{\text{ipso}}$ ),  $133.2$  ( $\text{C}_{\text{para}}$ ),  $128.6$  ( $\text{C}_{\text{ar}}$ ),  $128.0$  ( $\text{C}_{\text{ar}}$ ),  $44.7$  ( $\text{CH}_2\text{Cl}$ ),  $35.3$  ( $\text{CO-CH}_2$ ),  $26.8$  ( $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{Cl}$ )

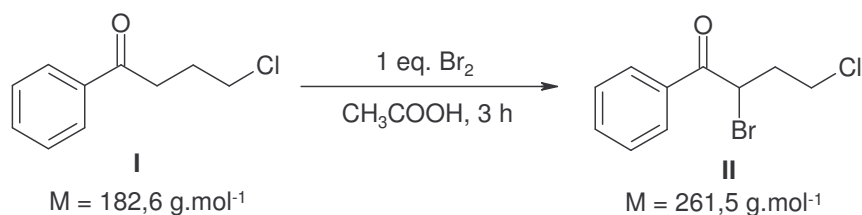
$\text{IR}$  (neat):  $1687\text{ cm}^{-1}$  ( $\text{C}=\text{O}$ ),  $1597\text{ cm}^{-1}$  ( $\text{C}=\text{C}$ )

$\text{MS}$  ( $m/z$ ): 185 ( $\text{M}+3$ ), 183 ( $\text{M}+1$ ), 165, 147, 120, 105, 91, 77

<sup>62</sup> Close, W. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1957**, 79, 1455-1458.

pozn.: pôvodný výťažok >88% (4-chlórbutyrofenón nebol purifikovaný)

### 4.3.2. Príprava 2-brom-4-chlórbutyrofenónu (II)<sup>63</sup>



2,8 ml brómu (55 mmol) sa po kvapkách pridalo počas 1 hodiny k miešanému roztoku 10,0 g 4-chlórbutyrofenónu **I** (54,7 mmol) v 20 ml ľadovej kyseliny octovej. Reakčná zmes sa udržiavala pri laboratórnej teplote občasným chladením v ľadovom kúpeli. Po pridaní všetkého brómu sa zmes miešala ďalšie 3 hodiny. Reakčná zmes sa zahustila. Produkt sa predestiloval za zníženého tlaku (140 °C / 3 torr). Získalo sa 12,6 g (88,1 % výťažok) bezfarebnej kvapaliny 2-brom-4-chlórbutyrofenónu **II**.

**R<sub>f</sub>** = 0,55 (silikagél, etylacetát/cyklohexán 1:7)

**<sup>1</sup>H NMR** (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 8.04 (d, J = 7.5 Hz, 2H, H<sub>orto</sub>), 7.62 (t, J = 7.5 Hz, 1H, H<sub>para</sub>), 7.51 (t, J = 7.5 Hz, 2H, H<sub>meta</sub>), 5.49 (dd, J = 8 Hz, 6 Hz, 1H, CH-Br), 3.86-3.73 (m, 2H, CH<sub>2</sub>Cl), 2.61-2.54 (m, 2H, CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>Cl)

**<sup>13</sup>C NMR** (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 192.5 (C=O), 134.0 (C<sub>para</sub>), 131.2 (C<sub>ipso</sub>), 128.9 (C<sub>ar</sub>), 128.8 (C<sub>ar</sub>), 43.6 (CH<sub>2</sub>), 42.4 (CH<sub>2</sub>), 35.7 (CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>Cl)

**IR** (neat): 1687 cm<sup>-1</sup> (C=O), 1597 cm<sup>-1</sup> (C=C)

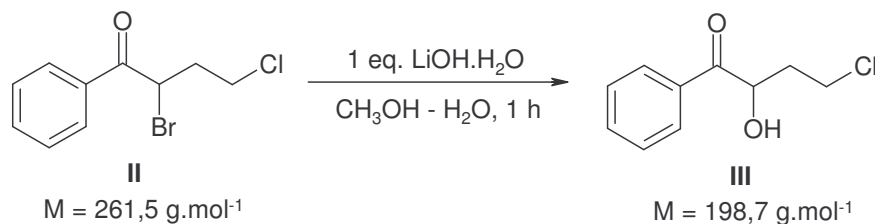
**MS** (m/z): 265 (M+5), 263 (M+3), 261 (M+1), 245, 243, 227, 225, 183, 181, 147, 145, 105, 91, 77

**UV/VIS** (CHCl<sub>3</sub>): λ<sub>max</sub>[nm] (log ε) = 258 (3,98), 326 (2,24)

<sup>63</sup> Wagner, P. J.; Zepp, R. G.; Liu, K.-C.; Thomas, M.; Lee, T.-J.; Turro, N. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, *98*, 8125-8134.

pozn.: podľa lit. bol bromovaný valerofenón v 92 % výťažku bez purifikácie

### 4.3.3. Príprava 2-hydroxy-4-chlórbutyrofenónu (III)



5,0 g 2-bróm-4-chlórbutyrofenónu **II** (19 mmol) sa rozpustilo v 100 ml metanolu. Pridalo sa 0,80 g LiOH.H<sub>2</sub>O (19 mmol) rozpusteného v 10 ml vody. Miešalo sa 1 hodinu pri laboratórnej teplote. Reakcia sa ukončila okyslením kyselinou chlorovodíkovou. Reakčná zmes sa zahustila a extrahovala dichlórmetánom (2 x 15 ml). Dichlórmetán sa oddestiloval a produkt sa získal po chromatografii na stĺpci silikagélu s elučnou zmesou etylacetát-cyklohexán 1:8. Získalo sa 2,7 g (71 % výťažok) bezfarebného oleja 2-hydroxy-4-chlórbutyrofenónu **III**, ktorý bol pri teplote -35 °C kryštalický.

**R<sub>f</sub>** = 0,44 (silikagél, etylacetát/cyklohexán 1:3)

**<sup>1</sup>H NMR** (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 7.95 (d, J = 8.5 Hz, 2H, H<sub>orto</sub>), 7.64 (t, J = 7.5 Hz, 1H, H<sub>para</sub>), 7.52 (t, J = 7.5 Hz, 2H, H<sub>meta</sub>), 5.31 (ddd, J = 9.5 Hz, 6.5 Hz, 2.5 Hz, 1H, CH-OH), 3.89 (td, J = 10.5 Hz, 4.5 Hz, 1H, CH<sub>2</sub>Cl), 3.77–3.70 (m, 2H, OH + CH<sub>2</sub>Cl), 2.33–2.24 (m, 1H, CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>Cl), 1.91–1.81 (m, 1H, CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>Cl)

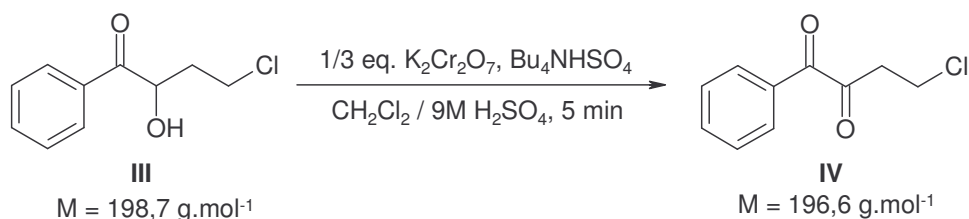
**<sup>13</sup>C NMR** (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 201.2 (C=O), 134.3 (C<sub>para</sub>), 133.0 (C<sub>ipso</sub>), 129.0 (C<sub>ar</sub>), 128.7 (C<sub>ar</sub>), 70.0 (CH-OH), 41.5 (CH<sub>2</sub>Cl), 38.9 (CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>Cl)

**IR** (neat): 3463 cm<sup>-1</sup> (O-H), 1684 cm<sup>-1</sup> (C=O), 1597 cm<sup>-1</sup> (C=C), 1095 cm<sup>-1</sup> (C-O)

**MS** (m/z): 201 (M+3), 199 (M+1), 183, 181, 163, 145, 105, 91

**UV/VIS** (CHCl<sub>3</sub>): λ<sub>max</sub>[nm] (log ε) = 255 (3,98), 282 (3,10)

#### 4.3.4. Príprava 1-fenyl-4-chlórbután-1,2-diónu (IV)<sup>64</sup>



0,44 g K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> (1,5 mmol) sa rozpustilo v 9 ml vody a 4,5 ml konc. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Roztok sa ochladil na laboratórnu teplotu. Potom sa pridalo 0,90 g 2-hydroxy-4-chlórbutyrofenónu **III** (4,5 mmol) rozpusteného v 11 ml dichlórmetánu. Po pridaní 0,135 g Bu<sub>4</sub>NHSO<sub>4</sub> (0,40 mmol) sa reakčná zmes miešala 5 minút. Organická vrstva sa oddelila, premyla vodou (3 x 5 ml), zahustila a chromatografovala na stĺpci silikagélu eluentom etylacetát-cyklohexán 1:10. Frakcie sa zahusťovali pri 25 °C. Získalo sa 0,45 g (51 % výťažok) žltej kvapaliny 1-fenyl-4-chlórbután-1,2-diónu **IV**. Produkt sa skladoval v roztoku eluentu pri teplote -35 °C.

R<sub>f</sub> = 0,58 (silikagél, etylacetát/cyklohexán 1:3)

<sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 8.03 (d, J = 8 Hz, 2H, H<sub>orto</sub>), 7.66 (t, J = 7.5 Hz, 1H, H<sub>para</sub>), 7.50 (t, J = 7.5 Hz, 2H, H<sub>meta</sub>), 3.88 (t, J = 6.5 Hz, 2H, CH<sub>2</sub>Cl), 3.38 (t, J = 6.5 Hz, 2H, CO-CH<sub>2</sub>)

<sup>13</sup>C NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 199.0 (C=O), 190.7 (C=O), 134.8 (C<sub>para</sub>), 131.6 (C<sub>ipso</sub>), 130.4 (C<sub>ar</sub>), 128.9 (C<sub>ar</sub>), 41.3 (CH<sub>2</sub>Cl), 37.6 (CO-CH<sub>2</sub>)

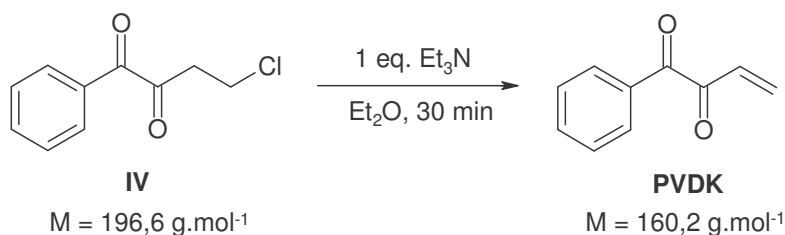
IR (neat): 1716 cm<sup>-1</sup> (C=O), 1673 cm<sup>-1</sup> (C=O), 1597 cm<sup>-1</sup> (C=C)

MS (m/z): 199 (M+3), 197 (M+1), 161, 143, 105, 91, 77

<sup>64</sup> Pletcher, D.; Tait, S. J. D. *Tetrahedron Lett.* **1978**, *19*, 1601-1602.

pozn.: podľa lit. boli oxidované rôzne prim. a sek. alkoholy; reakčnú dobu bolo potrebné predĺžiť

#### 4.3.5. Príprava 1-fenylbut-3-én-1,2-diónu (PVDK)<sup>65</sup>



0,45 g diketónu **IV** (2,3 mmol) sa rozpustilo v 5 ml dietyléteru. Pridalo sa 0,32 ml trietylamínu (2,3 mmol) rozpusteného v 5 ml dietyléteru. Miešalo sa 30 min v tme pri laboratórnej teplote. Reakcia sa sledovala pomocou IR. Reakčná zmes sa zneutralizovala prídavkom 0,19 ml konc. HCl v 2 ml vody. Éterová vrstva sa oddelila, premyla 2 ml vody a sušila s CaCl<sub>2</sub>. Po prefiltrovaní sa zahustila a získalo sa 0,366 g (100 % výťažok) monoméru **PVDK** ako žltý olej. Skladoval sa v roztoku dichlórmetánu pri teplote -35 °C.

**R<sub>f</sub>** = 0,58 (silikagél, etylacetát/cyklohexán 1:3)

**<sup>1</sup>H NMR** (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 7.96 (d, J = 8 Hz, 2H, H<sub>orto</sub>), 7.65 (t, J = 7.5 Hz, 1H, H<sub>para</sub>), 7.50 (t, J = 7.5 Hz, 2H, H<sub>meta</sub>), 6.73 (dd, J = 18 Hz, 11 Hz, 1H, CO-CH), 6.40 (d, J = 18 Hz, 1H, CO-CH=CH<sub>2</sub> (Z)), 6.24 (d, J = 10.5 Hz, 1H, CO-CH=CH<sub>2</sub> (E))

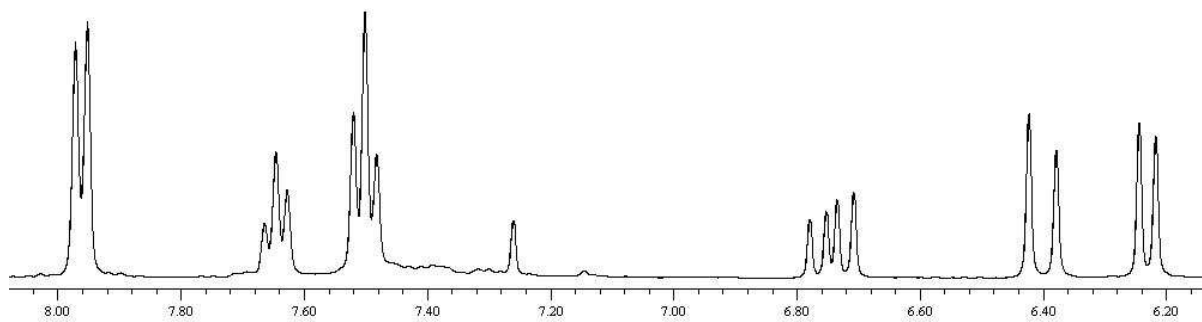
**<sup>13</sup>C NMR** (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 193.3 (C=O), 192.8 (C=O), 134.7 (CH=CH<sub>2</sub>), 134.7 (C<sub>para</sub>), 132.7 (CH=CH<sub>2</sub>), 132.5 (C<sub>ipso</sub>), 130.0 (C<sub>ar</sub>), 128.9 (C<sub>ar</sub>)

**IR** (neat): 1670 cm<sup>-1</sup> (C=O), 1599 cm<sup>-1</sup> (C=C, arom.)

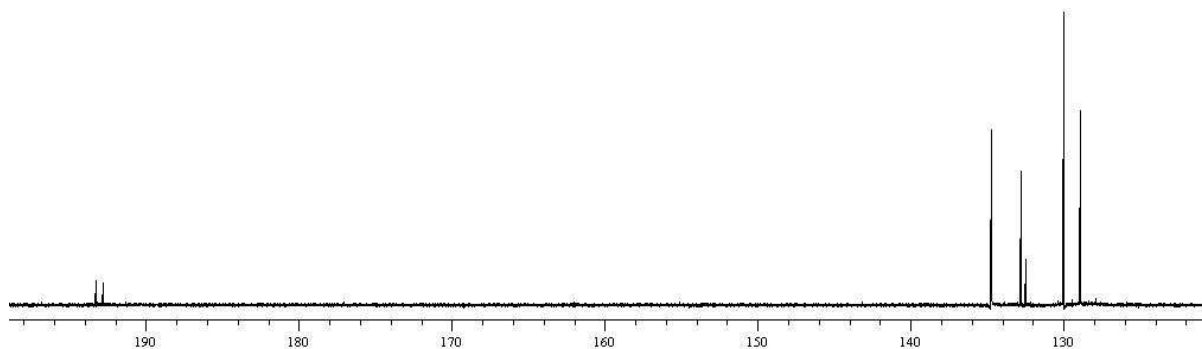
**MS** (m/z): 161 (M+1), 143, 105

**UV/VIS** (CHCl<sub>3</sub>): λ<sub>max</sub>[nm] (log ε) = 263 (4,04), 387 (1,47)

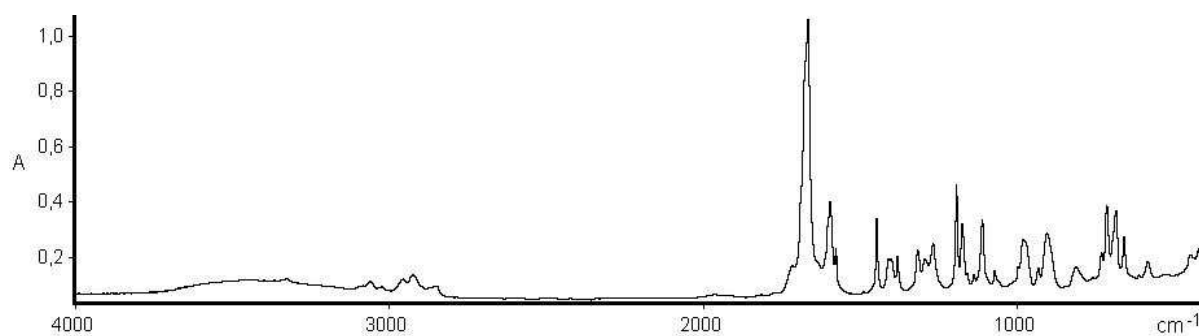
<sup>65</sup> Cromwell, N. H.; Sariano, D. S.; Doomes, E. *J. Org. Chem.* **1980**, *45*, 4983-4985.  
pozn.: podľa lit. bol použitý substrát 3-chlór-2-chlórmetyl-1-fenylpropán-1-ón



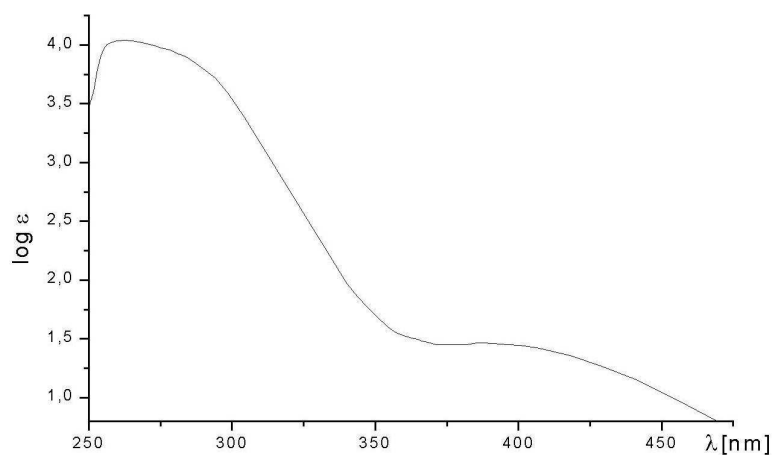
**Obr. 1:**  $^1\text{H}$  NMR spektrum PVDK



**Obr. 2:**  $^{13}\text{C}$  NMR spektrum PVDK

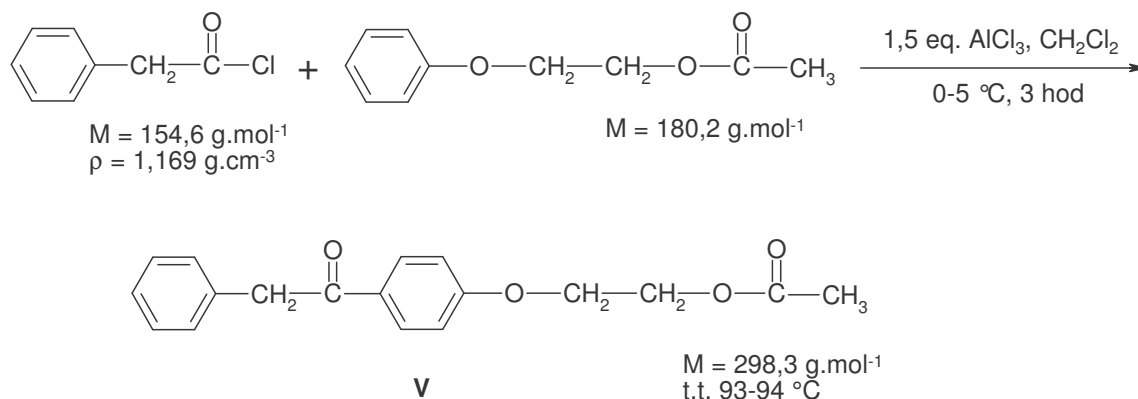


**Obr. 3:** IR spektrum PVDK



**Obr. 4:** UV-VIS spektrum PVDK

### 4.3.6. Príprava 2-(4-fenylacetylphenoxy)etylacetátu (V)<sup>66</sup>



Za chladenia ľadovým kúpeľom a miešania mechanickým miešadlom sa k suspenzii 120 ml dichlórmetánu a AlCl<sub>3</sub> (80,0 g, 0,6 mol) pridal fenylacetylchlorid (53,0 ml, 0,4 mol). Potom sa po kvapkách pridal roztok 2-fenoxyetylacetátu (72,1 g, 0,4 mol) v 60 ml dichlórmetánu, pričom teplota reakčnej zmesi nepresiahla 5 °C. Miešalo sa 3 hodiny od začiatku pridávania 2-fenoxyetylacetátu. Reakcia sa ukončila vyliatím na ľad (300 ml). Organická vrstva sa oddelila a vodná vrstva sa extrahovala chloroformom (3 x 100 ml). Spojené organické vrstvy sa premyli vodou (50 ml). Organická vrstva sa sušila so Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, prefiltrovala a zahustila. Nečistoty s nižšou teplotou varu sa odstránili destiláciou pri tlaku 30 mbar. Destiláciou na pieskovom kúpeľi pri 210 °C / 0,13 torr a následnou kryštalizáciou z etanolu sa získalo 60,1 g (50,4 % výťažok) bielej kryštalickej látky V s t.t. 89-92 °C (lit. 93-94 °C).

Poznámka: AlCl<sub>3</sub> sa použil v nadbytku kvôli jeho zníženej aktivite.

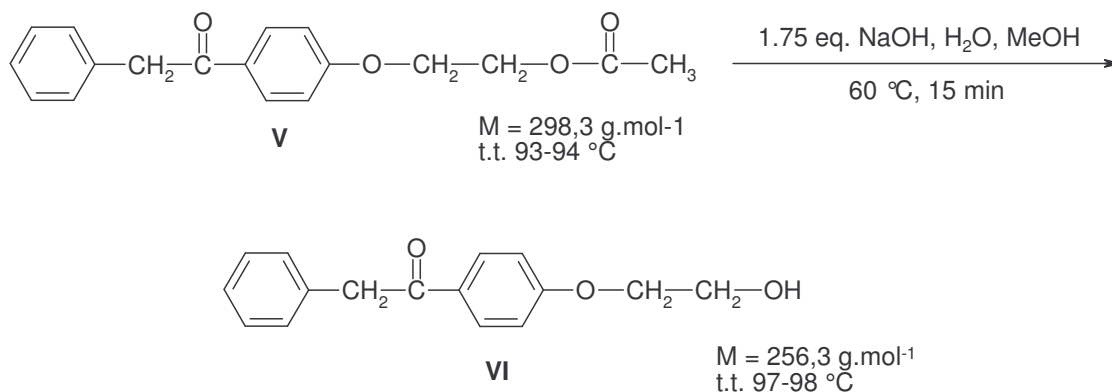
**R<sub>f</sub>** = 0,45 (silikagél, etylacetát/izohexán 1:2)

**<sup>1</sup>H NMR** (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 8.00 (d, J = 9 Hz, 2H, CO-C<sub>ipso</sub>-CH), 7.35-7.23 (m, 5H, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 6.94 (d, J = 9 Hz, 2H, CH-C<sub>ipso</sub>-O), 4.44 (t, J = 4.5 Hz, 2H, CH<sub>2</sub>OAc), 4.25-4.20 (m, 4H, CH<sub>2</sub>-CO + Ar-OCH<sub>2</sub>), 2.10 (s, 3H, CH<sub>3</sub>)

**IR** (KBr): 1736 cm<sup>-1</sup> (C=O, ester), 1682 cm<sup>-1</sup> (C=O, ketón), 1603 cm<sup>-1</sup> (C=C)

<sup>66</sup> Lukáč, I.; Kačuráková, M.; Malík, L. *Collect. Czech. Chem. Commun.* **1987**, 52, 756-760.  
 pozn.: pôvodný výťažok 18 %

### 4.3.7. Príprava 1-[4-(2-hydroxyetoxy)fenyl]-2-fenyletanónu (VI)<sup>67</sup>



Produkt **V** (60,1 g, 0,202 mol) sa rozpustil v 350 ml teplého etanolu (60 °C). Pridal sa NaOH (14,1 g, 0,353 mol) rozpustený v 20 ml vody. Miešalo sa 15 min. Reakčná zmes sa zneutralizovala prídavkom konc. HCl, zahustila a pridalo sa 200 ml CHCl<sub>3</sub> a 60 ml vody. Chloroformová vrstva sa oddelila, sušila s Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> a zahustila. Získalo sa 50,6 g (98,1 % výťažok) bielej kryštalickej látky **VI** s t.t. 94-96 °C (lit. 97-98 °C).

$R_f = 0,46$  (silikagél, etylacetát/izohexán 2:1)

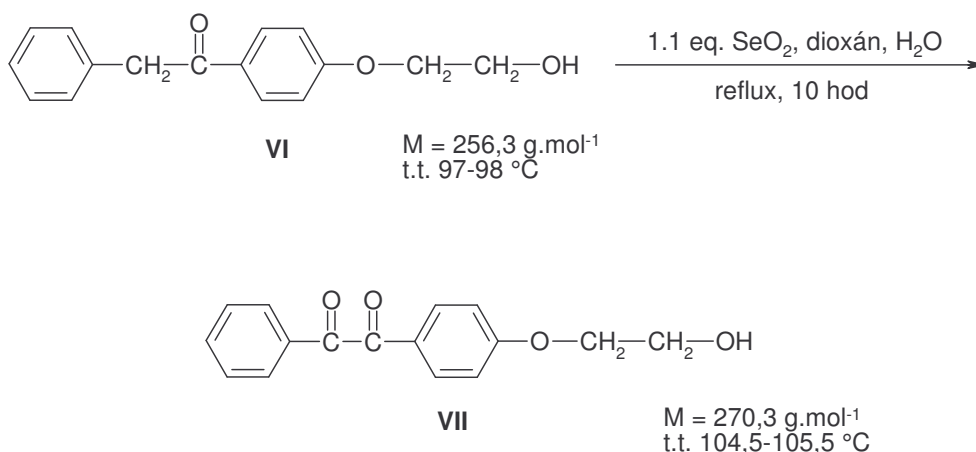
<sup>1</sup>H NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 8.00$  (d,  $J = 9$  Hz, 2H, CO-C<sub>ipso</sub>-CH), 7.35-7.23 (m, 5H, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 6.95 (d,  $J = 9$  Hz, 2H, CH-C<sub>ipso</sub>-O), 4.24 (s, 2H, CH<sub>2</sub>-CO), 4.14 (t,  $J = 4.5$  Hz, 2H, Ar-OCH<sub>2</sub>), 4.03-3.97 (m, 2H, CH<sub>2</sub>OH), 2.00 (t,  $J = 6$  Hz, 1H, OH)

IR (KBr): 3420 cm<sup>-1</sup> (O-H), 1684 cm<sup>-1</sup> (C=O), 1599 cm<sup>-1</sup> (C=C)

<sup>67</sup> Lukáč, I.; Zvara, I.; Kulíčková, M.; Hrdlovič, P. *Collect. Czech. Chem. Commun.* **1980**, *45*, 1826-1830. pozn.: pôvodný výťažok 83 %; etanol bolo potrebné zahriať a použiť ho väčšie množstvo kvôli nižšej rozpustnosti produktu **V**



### 4.3.8. Príprava 1-[4-(2-hydroxyetoxy)fenyl]-2-fenyletán-1,2-diónu (VII)<sup>68</sup>



Produkt **VI** (30,3 g, 118,2 mmol) sa rozpustil za horúca v 30 ml dioxánu. SeO<sub>2</sub> (14,4 g, 130 mmol) sa rozpustil za horúca v 40 ml dioxánu a 2,4 ml vody. Roztoky sa spojili a refluxovalo sa 10 hod v tme. Po zbavení väčšiny vylúčeného selénu dekantáciou a jeho premytí metanolom (2 x 5 ml) sa reakčná zmes prefiltrovala za horúca cez krátky stĺpec silikagélu, stĺpec sa vymyl teplým etanolom a zmes sa zahustila. Kryštalizáciou z metanolu sa získal produkt **VII** ako žltá kryštalická látka s hmotnosťou 23,8 g (74,4 % výťažok), t.t. 102-105 °C (lit. 104,5-105,5 °C).

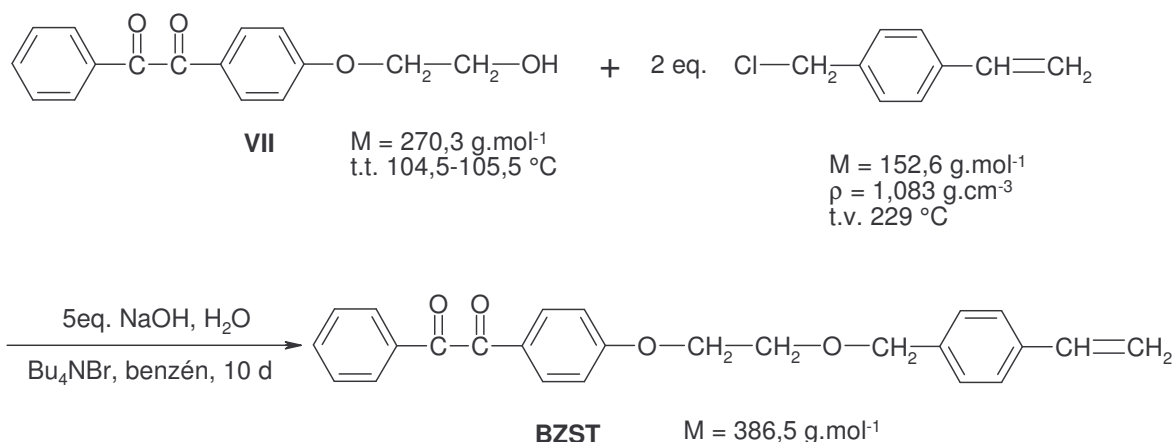
$R_f = 0,43$  (silikagél, etylacetát/izohexán 2:1)

<sup>1</sup>H NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 8.00-7.93$  (m, 4H,  $\text{CH-C}_{\text{ipso}}\text{-CO-CO-C}_{\text{ipso}}\text{-CH}$ ), 7.65 (tt,  $J = 7.5, 1.5$  Hz, 1H,  $H_{\text{para}}$ ), 7.51 (t,  $J = 7.5$  Hz, 2H,  $H_{\text{meta}}$ ), 7.00 (d,  $J = 9$  Hz, 2H,  $\text{CH-C}_{\text{ipso}}\text{-O}$ ), 4.17 (t,  $J = 4.5$  Hz, 2H, Ar-OCH<sub>2</sub>), 4.01 (t,  $J = 4.5$  Hz, 2H, CH<sub>2</sub>OH), 1.94 (br. s, 1H, OH)

IR (KBr): 3368 cm<sup>-1</sup> (O-H), 1679 cm<sup>-1</sup> (C=O), 1652 cm<sup>-1</sup> (C=O), 1601 cm<sup>-1</sup> (C=C)

<sup>68</sup> Lukáč, I; Zvara, I.; Hrdlovič, P. *Eur. Polym. J.* **1982**, *18*, 427-433.  
 pozn.: pôvodný výťažok: 42 %

### 4.3.9. Príprava 1-fenyl-2-{4-[2-(4-vinylbenzyloxy)etoxy]fenyl}etán-1,2-diónu (BZST)<sup>69</sup>



K miešanému roztoku NaOH (0,74 g, 18,5 mmol) v 2 ml vody sa pridal benzén (20 ml), 4-vinylbenzylchlorid (1,11 g, 7,27 mmol) a látka **VII** (1,0 g, 3,7 mmol). Nakoniec sa pridal Bu<sub>4</sub>NBr (0,120 g, 0,37 mmol). Reakčná zmes sa miešala 10 dní v tme. Vzniknutá biela zrazenina sa odfiltrovala, jej kryštalizáciou z benzénu sa dostalo 0,56 g bielej kryštalickej látky **BZST** s t.t. 128-130 °C. Zo zahustenej benzénovej vrstvy sa kryštalizáciou z benzénu získalo ďalších 0,18 g požadovaného produktu. Celkovo sa získalo 0,74 g (52 % výťažok) monoméru **BZST**.

$R_f = 0,52$  (silikagél, etylacetát/izohexán 1:2)

<sup>1</sup>H NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 8.00-7.91$  (m, 4H,  $\text{CH}-\text{C}_{\text{ipso}}-\text{CO}-\text{CO}-\text{C}_{\text{ipso}}-\text{CH}$ ), 7.65 (tt,  $J = 7.5, 1.5$  Hz, 1H, H<sub>para</sub>), 7.51 (t,  $J = 7.5$  Hz, 2H, H<sub>meta</sub> z C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 7.40 (d,  $J = 8$  Hz, 2H,  $\text{CH}-\text{C}_{\text{ipso}}-\text{CH}=\text{CH}_2$ ), 7.31 (d,  $J = 8$  Hz, 2H, OCH<sub>2</sub>-C<sub>ipso</sub>-CH), 7.00 (d,  $J = 9$  Hz, 2H,  $\text{CH}-\text{C}_{\text{ipso}}-\text{O}$ ), 6.71 (dd,  $J = 17.5, 11$  Hz, 1H,  $\text{CH}=\text{CH}_2$ ), 5.75 (dd,  $J = 17.5, 1$  Hz, 1H, ArCH=CH<sub>2</sub> (Z)), 5.24 (dd,  $J = 11, 1$  Hz, 1H, ArCH=CH<sub>2</sub> (E)), 4.61 (s, 2H, OCH<sub>2</sub>Ar), 4.22 (t,  $J = 4.5$  Hz, 2H, ArOCH<sub>2</sub>), 3.84 (t,  $J = 4.5$  Hz, 2H, CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-O-CH<sub>2</sub>)

<sup>13</sup>C NMR (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 194.8$  (C=O), 193.1 (C=O), 164.2 (C<sub>ipso</sub>-O), 137.3 (C<sub>ipso</sub>), 137.2 (C<sub>ipso</sub>), 136.5 ( $\text{CH}=\text{CH}_2$ ), 134.7 (C<sub>para</sub>), 133.2 (C<sub>ipso</sub>), 132.3 (C<sub>ar</sub>), 129.9 (C<sub>ar</sub>), 128.9 (C<sub>ar</sub>), 128.0 (C<sub>ar</sub>), 126.3 (C<sub>ar</sub>), 126.3 (C<sub>ipso</sub>), 114.9 (C<sub>ar</sub>), 114.0 ( $\text{CH}=\text{CH}_2$ ), 73.2 (CH<sub>2</sub>), 68.0 (CH<sub>2</sub>), 67.9 (CH<sub>2</sub>)

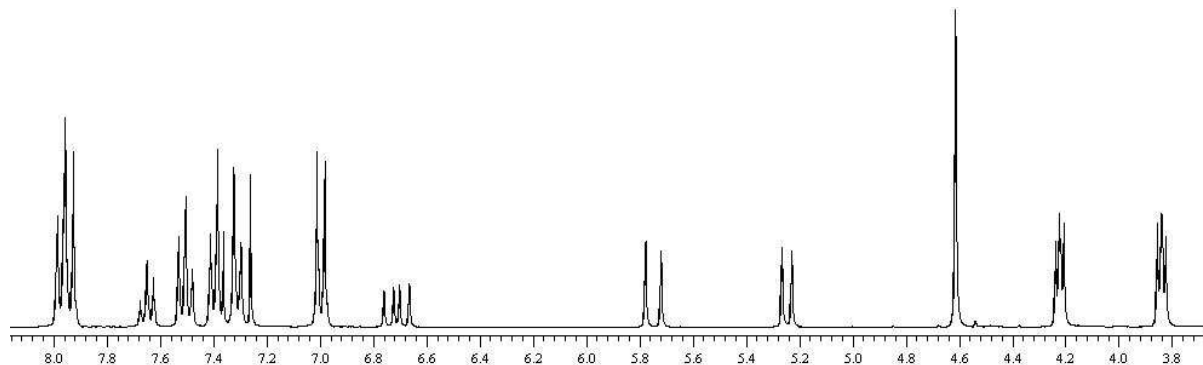
<sup>69</sup> Hrdlovič, P.; Lukáč, I. *J. Photochem. Photobiol. A* **2000**, *133*, 73-82.

pozn.: zmena substrátu; autori nepoužili žiadne rozpúšťadlo a minimálne množstvo vody

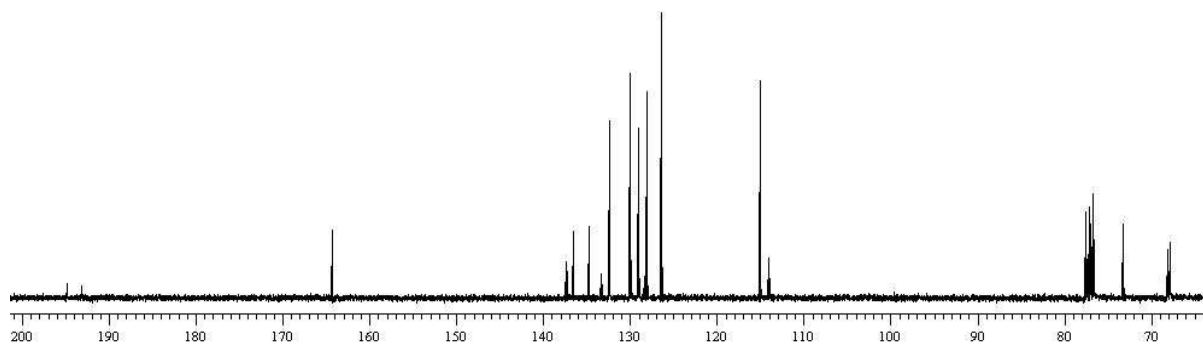
**IR (KBr):** 1677  $\text{cm}^{-1}$  (C=O), 1659  $\text{cm}^{-1}$  (C=O), 1630  $\text{cm}^{-1}$  (C=C, vinyl), 1601  $\text{cm}^{-1}$  (C=C, ar.)

**MS (m/z):** 425 (M+K), 409 (M+Na), 242

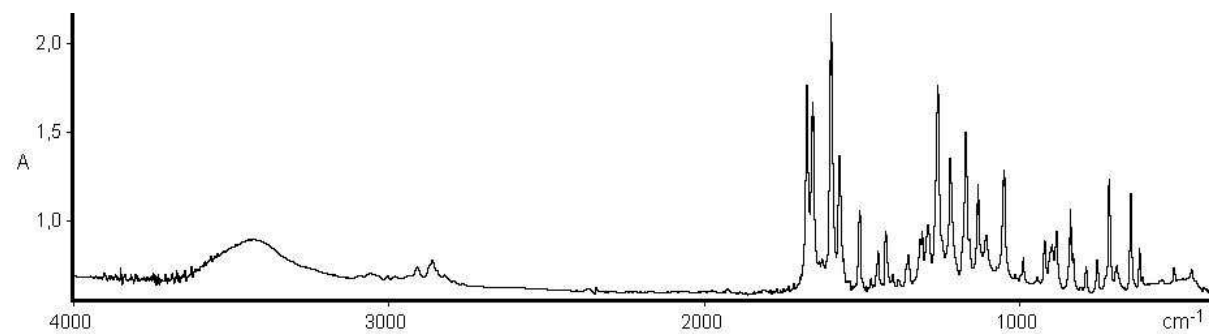
**UV/VIS (CHCl<sub>3</sub>):**  $\lambda_{\text{max}}$ [nm] ( $\log \epsilon$ ) = 289 (4,26)



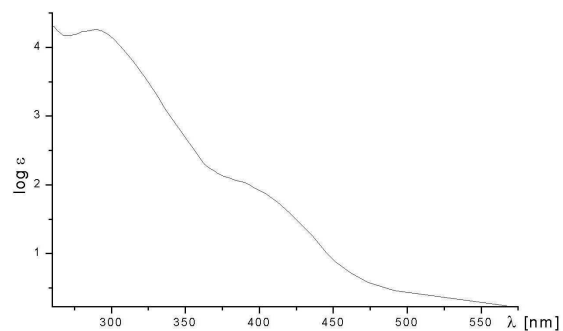
**Obr. 5:** <sup>1</sup>H NMR spektrum BZST



**Obr. 6:** <sup>13</sup>C NMR spektrum BZST:

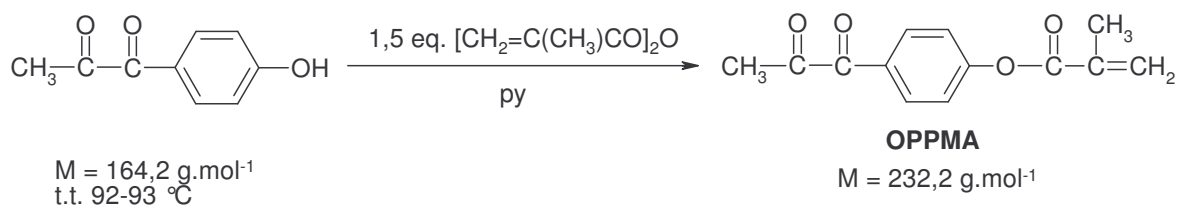


**Obr. 7:** IR spektrum BZST



**Obr. 8:** UV-VIS spektrum BZST

### 4.3.10. Príprava 4-(2-oxopropionyl)fenylmetakrylátu (OPPMA)<sup>70</sup>



1,00 g 1-(4-hydroxyfenyl)propán-1,2-diónu (6,09 mmol, t.t. 91-92 °C) sa rozpustilo v 10 ml pyridínu a pridalo sa 1,36 ml metakrylanhydridu (9,14 mmol). Miešalo sa 3 hodiny v tme pri laboratórnej teplote. Pyridín sa odstránil na olejovej výveve pri laboratórnej teplote. Chromatografovalo sa na stĺpci silikagélu eluentom etylacetát-izohexán 1:7. Získalo sa 1,18 g (83,4 % výťažok) monoméru **OPPMA**. Produkt sa uchovával v roztoku eluentu s prídavkom 5 mg hydrochinónu a v tme, pretože pri zahusťovaní polymerizoval.

$R_f = 0,27$  (silikagél, chloroform/izohexán 2:1)

$^1\text{H NMR}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 8.09$  (d,  $J = 9$  Hz, 2H, CO- $\text{C}_{\text{ipso}}\text{-CH}$ ), 7.26 (d,  $J = 9$  Hz, 2H,  $\text{CH-C}_{\text{ipso}}\text{-O}$ ), 6.39-6.37 (m, 1H,  $\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$  (E)), 5.83-5.80 (m, 1H,  $\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$  (Z)), 2.53 (s, 3H, CO- $\text{CH}_3$ ), 2.09-2.06 (m, 3H,  $\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$ )

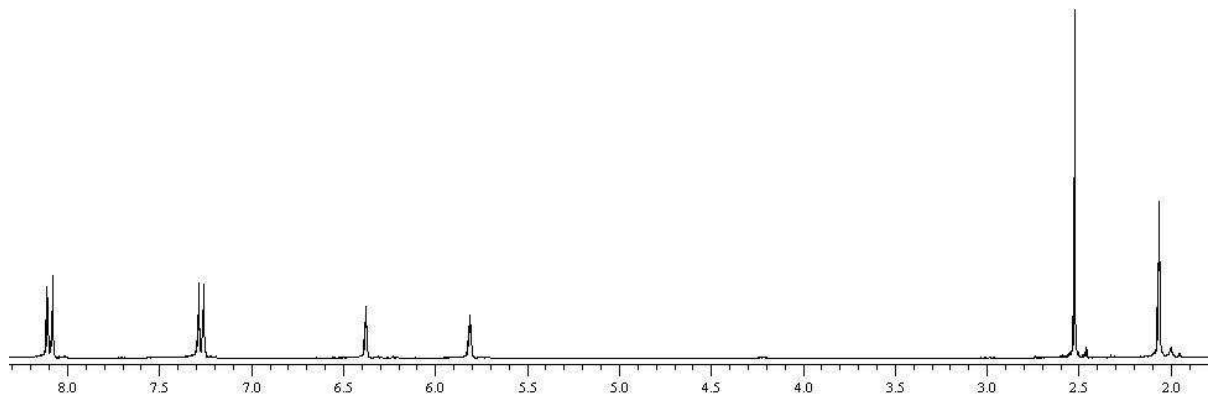
$^{13}\text{C NMR}$  (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 200.2$  (C=O), 189.8 (C=O), 165.0 (O-C=O), 155.8 ( $\text{C}_{\text{ipso}}\text{-O}$ ), 135.4 ( $\text{C}_{\text{ipso}}$ ), 132.1 ( $\text{C}_{\text{ar}}$ ), 129.2 ( $\text{C}_{\text{ipso}}$ ), 128.1 ( $=\text{CH}_2$ ), 122.1 ( $\text{C}_{\text{ar}}$ ), 26.3 (CO- $\text{CH}_3$ ), 18.3 ( $\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$ )

**IR** (KBr): 1740  $\text{cm}^{-1}$  (C=O, ester), 1711  $\text{cm}^{-1}$  (C=O), 1674  $\text{cm}^{-1}$  (C=O), 1637  $\text{cm}^{-1}$  (C=C, alif.), 1599  $\text{cm}^{-1}$  (C=C, arom.)

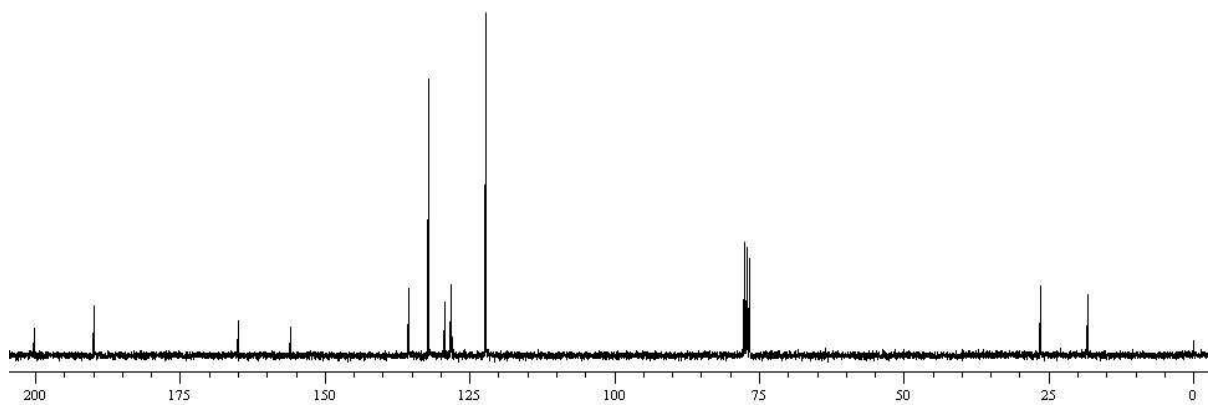
**MS** (m/z): 271 (M+K), 233 (M+Na), 233 (M+1), 163

**UV/VIS** ( $\text{CHCl}_3$ ):  $\lambda_{\text{max}}$ [nm] ( $\log \epsilon$ ) = 274 (3,95), 401 (1,61)

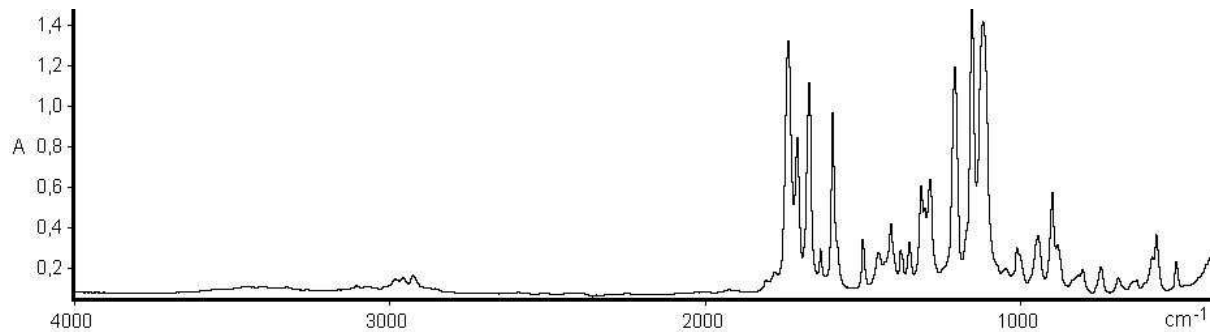
<sup>70</sup> Goslinski, T.; Golankiewicz, B.; De Clercq, E.; Balzarini, J. *J. Med. Chem.* **2002**, *45*, 5052-5057.  
pozn.: zmena štruktúry použitého fenolu i anhydridu; pyridín sa použil nesusšený



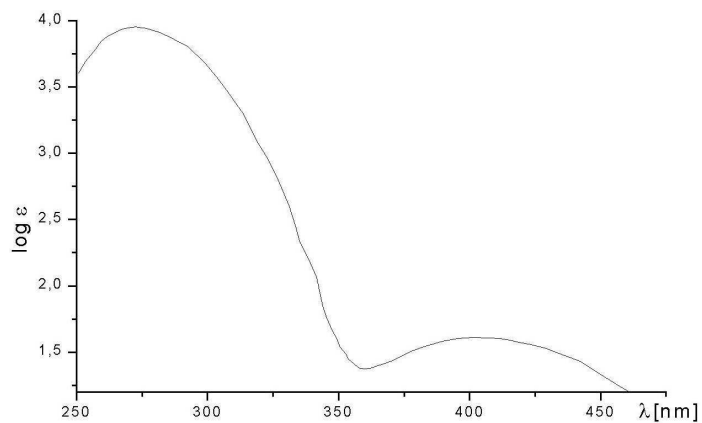
**Obr. 9:**  $^1\text{H}$  NMR spektrum OPPMA



**Obr. 10:**  $^{13}\text{C}$  NMR spektrum OPPMA



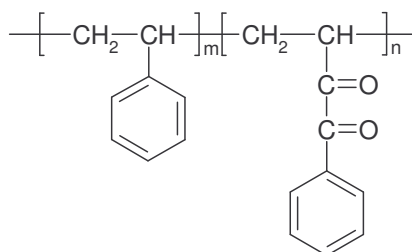
**Obr. 11:** IR spektrum OPPMA



**Obr. 12:** UV-VIS spektrum OPPMA

## 4.4. Polymerizácie

### 4.4.1. Príprava kopolyméru S-PVDK



Ampula s 0,366 g **PVDK**, 5 ml styrénu a 5 mg benzoylperoxidu sa prebublala argónom a ihneď zatavila. Polymerizovalo sa v termostate 62 hod pri 70 °C. Keďže obsah ampule nebol stále viskózný, polymerizovalo sa 7 hod pri 90 °C a 19 hod pri 120 °C. Potom sa polymerizačná zmes javila viskózna. Obsah ampule sa rozpustil v 10 ml chloroformu a vyzrážal do 80 ml metanolu. Vysušený slabožltý kopolymér sa rozpustil v 10 ml chloroformu, prezrážal do 100 ml metanolu a vysušil do konštantnej hmotnosti 1,69 g.

Obsah **PVDK** v kopolymére: 7,3 hmot. % (podľa IR)

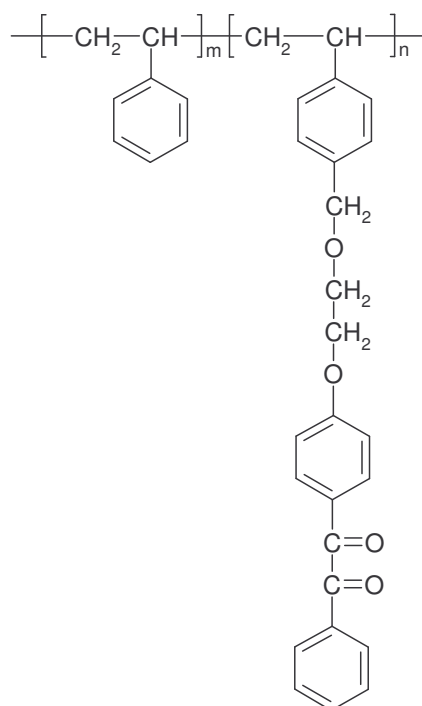
$^1\text{H NMR}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 7.08$  (m, 3H-arom. zo St), 6.62 (m, 2H-arom. zo St), 1.87 (br.s, CH zo St), 1.45 (br.s,  $\text{CH}_2$  zo St)

$^{13}\text{C NMR}$  (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 145.3$  ( $\text{C}_{\text{ipso}}$  zo St), 128.0 ( $\text{C}_{\text{ar}}$  zo St), 127.6 ( $\text{C}_{\text{ar}}$  zo St), 125.6 ( $\text{C}_{\text{ar}}$  zo St), 43.8 ( $\text{CH}_2$  zo St), 40.4 (CH zo St)

**IR** (film): 1673  $\text{cm}^{-1}$  (C=O), 1707  $\text{cm}^{-1}$  (C=O)

**SEC** (PS kalibrácia,  $\text{CHCl}_3$ ):  $M_n = 4,9 \cdot 10^4 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ ;  $M_w = 7,3 \cdot 10^4 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$

#### 4.4.2. Príprava kopolyméru S-BZST



Ampula s 0,200 g **BZST**, 5 ml styrénu a 5 mg AIBN sa prebublala argónom a ihneď zatavila. Polymerizovalo sa v termostate 6,5 hod pri 60 °C. Obsah ampule sa rozpustil v 15 ml chloroformu a vyzrážal do 200 ml metanolu. Vysušený biely kopolymér sa rozpustil v 30 ml chloroformu, prezrážal do 300 ml metanolu a vysušil do konštantnej hmotnosti 1,31 g.

**Obsah BZST** v kopolymére: 5,4 hmot. % (podľa IR)

4,7 hmot. % (podľa  $^1\text{H}$  NMR)

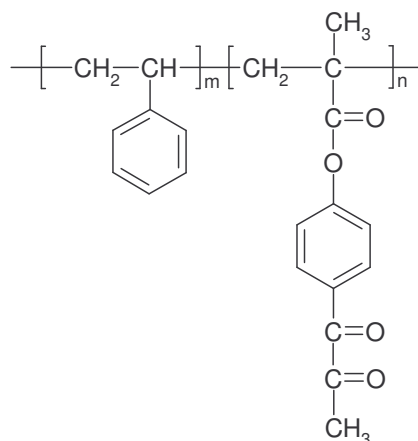
$^1\text{H}$  NMR (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 7.98$  (m, 4H-arom. z BZST), 7.64 (m, 1H-arom. z BZST), 7.50 (m, 2H-arom. z BZST), 7.07 (m, 3H-arom. zo St + 6H-arom. z BZST), 6.60 (m, 2H-arom. zo St), 4.54 (br.s,  $\text{CH}_2$  z BZST), 4.19 (br.s,  $\text{CH}_2$  z BZST), 3.76 (br.s,  $\text{CH}_2$  z BZST), 1.86 (br.s, CH zo St a BZST), 1.45 (br.s,  $\text{CH}_2$  zo St a BZST)

$^{13}\text{C}$  NMR (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 194.8$  (C=O), 193.1 (C=O), 164.3 ( $\text{C}_{\text{ipso}}$  z BZST), 145.4 ( $\text{C}_{\text{ipso}}$  zo St), 134.7 ( $\text{C}_{\text{para}}$  z BZST), 133.3 ( $\text{C}_{\text{ipso}}$  z BZST), 132.4 ( $\text{C}_{\text{ar}}$  z BZST), 129.9 ( $\text{C}_{\text{ar}}$  z BZST), 128.9 ( $\text{C}_{\text{ar}}$  z BZST), 127.9 ( $\text{C}_{\text{ar}}$  zo St), 127.7 ( $\text{C}_{\text{ar}}$  zo St), 126.3 ( $\text{C}_{\text{ar}}$  z BZST), 125.6 ( $\text{C}_{\text{ar}}$  zo St), 67.8 ( $\text{CH}_2$  z BZST), 43.9 ( $\text{CH}_2$  zo St,  $\text{CH}_2$  z BZST), 40.4 (CH zo St)

**IR** (film): 1678  $\text{cm}^{-1}$  (C=O)

**SEC** (PS kalibrácia, THF):  $M_n = 2,1 \cdot 10^5 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ ;  $M_w = 4,0 \cdot 10^5 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$

#### 4.4.3. Príprava kopolyméru S-OPPMA



Ampula s 0,336 g **OPPMA**, 7,5 ml styrénu, 2 ml dioxánu a 7 mg AIBN sa prebublala argónom a ihneď zatavila. Polymerizovalo sa v termostate 9 hod pri 60 °C. Obsah ampule sa rozpustil v 15 ml chloroformu a vyzrážal do 300 ml metanolu. Vysušený žltý kopolymér sa rozpustil v 50 ml chloroformu, prezrážal do 500 ml metanolu a vysušil do konštantnej hmotnosti 2,10 g.

**Obsah BZST** v kopolymére: 14 hmot. % (podľa IR)

13 hmot. % (podľa  $^1\text{H}$  NMR)

$^1\text{H}$  NMR (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 7.06 (m, 3H-arom. zo St + 2H-arom. z OPPMA), 6.57 (m, 2H-arom. zo St), 2.50 (m, CO-CH<sub>3</sub> z OPPMA), 1.81 (br.s, CH zo St + CH<sub>2</sub> z OPPMA), 1.42 (br.s, CH<sub>2</sub> zo St + CH<sub>3</sub> z OPPMA)

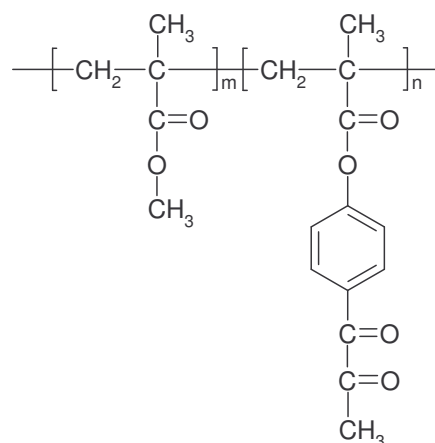
$^{13}\text{C}$  NMR (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 200.3 (C=O), 190.0 (C=O), 173.8 (C=O), 155.4 ( $\text{C}_{\text{ipso}}\text{-O}$ ), 145.3 ( $\text{C}_{\text{ipso}}$  zo St), 131.5 ( $\text{C}_{\text{ar}}$  z OPPMA), 128.0 ( $\text{C}_{\text{ar}}$  zo St), 127.7 ( $\text{C}_{\text{ar}}$  zo St), 125.7 ( $\text{C}_{\text{ar}}$  zo St), 121.9 ( $\text{C}_{\text{ar}}$  z OPPMA), 43.9 (CH<sub>2</sub> zo St), 40.4 (CH zo St), 26.5 (CO-CH<sub>3</sub> z OPPMA)

**IR** (film): 1673  $\text{cm}^{-1}$  (ketón), 1712  $\text{cm}^{-1}$  (ketón), 1754  $\text{cm}^{-1}$  (ester)

**SEC** (PS kalibrácia, THF):  $M_n = 1,7 \cdot 10^5 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ ;  $M_w = 3,9 \cdot 10^5 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$



#### 4.4.4. Príprava kopolyméru MMA-OPPMA



Ampula s 0,336 g **OPPMA**, 7,5 ml metylmetakrylátu, 2 ml dioxánu a 7 mg AIBN sa prebublala argónom a ihneď zatavila. Polymerizovalo sa v termostate 3,75 hod pri 60 °C. Obsah ampule sa rozpustil v 30 ml chloroformu a vyzrážal do 300 ml metanolu. Vysušený žltý kopolymér sa rozpustil v 40 ml chloroformu, prezrážal do 400 ml metanolu a vysušil do konštantnej hmotnosti 2,55 g.

**Obsah** OPPMA v kopolymére: 4,6 hmot. % (podľa  $^1\text{H}$  NMR)

$^1\text{H}$  NMR (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 8.08 (m, 2H-arom. z OPPMA), 7.23 (m, 2H-arom. z OPPMA), 3.58 (br.s,  $\text{OCH}_3$  z MMA), 2.51 (br.s,  $\text{CO-CH}_3$  z OPPMA), 1.79 (m,  $\text{CH}_2$  z MMA + OPPMA), 1.00 (br.s, 1H z  $\text{CH}_3$  z MMA + OPPMA), 0.83 (br.s, 2H z  $\text{CH}_3$  z MMA + OPPMA)

$^{13}\text{C}$  NMR (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 200.0 (C=O z OPPMA), 189.6 (C=O z OPPMA), 177.8 (C=O z MMA), 177.0 (C=O z OPPMA), 132.1 ( $\text{C}_{\text{ar}}$  z OPPMA), 129.3 ( $\text{C}_{\text{ipso}}$ ), 121.6 ( $\text{C}_{\text{ar}}$  z OPPMA), 51.8 (O- $\text{CH}_3$  z MMA), 44.8 ( $\text{C}_{\text{kvar.}}$  z MMA), 44.5 ( $\text{CH}_2$  z MMA), 26.3 (CO- $\text{CH}_3$  z OPPMA), 18.7 ( $\text{CH}_3$  z OPPMA), 16.5 ( $\text{CH}_3$  z MMA)

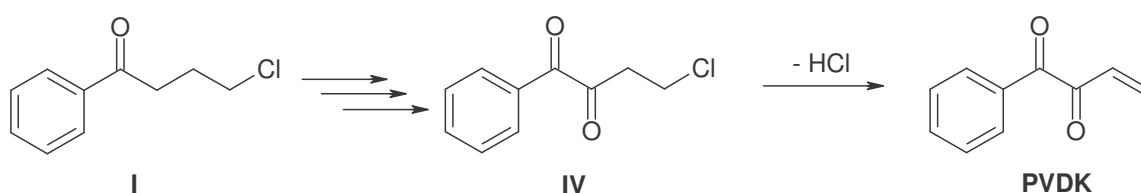
**IR** (film): 1677  $\text{cm}^{-1}$  (C=O)

**SEC** (PMMA kalibrácia, THF):  $M_n = 2.3 \cdot 10^5 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ ;  $M_w = 5.0 \cdot 10^5 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$

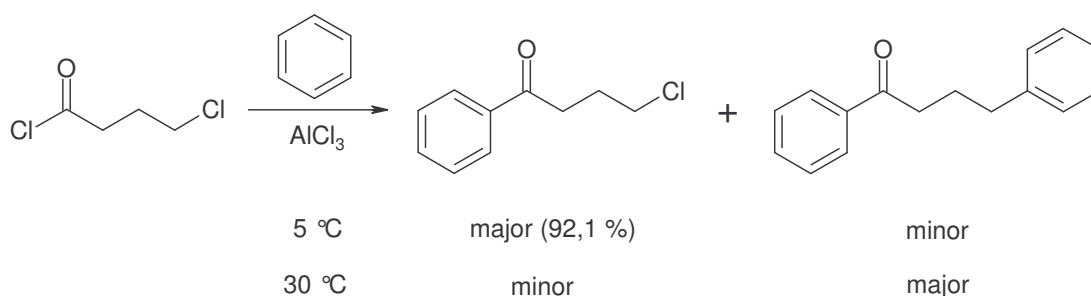
## 5. DISKUSIA

### 5.1. Príprava PVDK

Dvojitá väzba je nestabilná v prítomnosti mnohých činidiel, preto je potrebné ju vytvoriť v poslednom kroku syntézy z medziproduktu **IV**, ktorý sa môže pripraviť oxidáciou  $\alpha$ -metylénovej polohy 4-chlórbutyrofenónu (**I**).

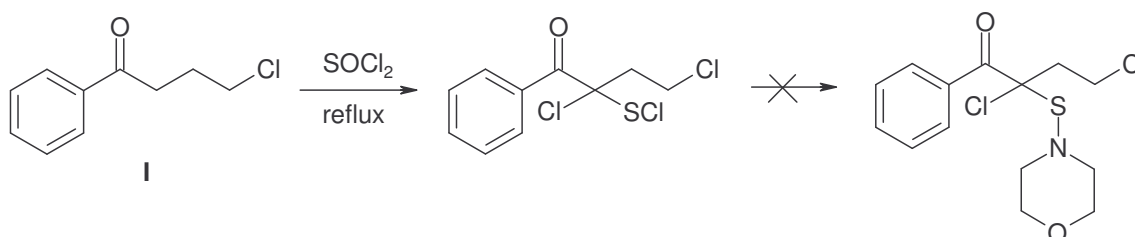


4-chlórbutyrofenón (**I**) sa pripravil Friedel-Craftsovou acyláciou benzénu 4-chlórbutyrylchloridom pri 5 °C v 92,1 % výťažku po vákuovej destilácii. Benzén sa použil vo veľkom nadbytku, čím zároveň slúžil ako rozpúšťadlo. Zvýšením reakčnej teploty na 30 °C sa ako hlavný produkt dostal produkt acylácie a alkylácie 1,4-difenylobután-1-ón.

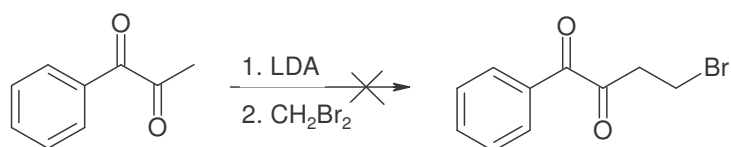


Pokusy o oxidáciu 4-chlórbutyrofenónu (**I**) oxidom seleničitým  $\text{SeO}_2$  boli uskutočnené dávnejšie. Požadovaný produkt sa však nepodarilo separovať kvôli podobným vlastnostiam vedľajších produktov.

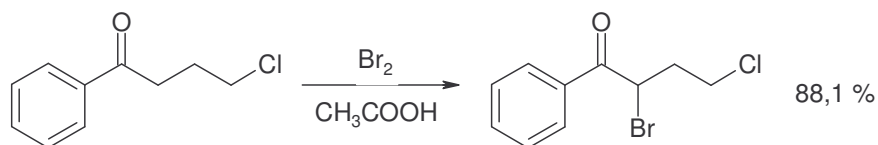
Oxidáciou **I** tonylchloridom sa pravdepodobne pripravil  $\alpha$ -chlórsulfenylchlorid<sup>30</sup>, na ktorý poukazujú dva triplety v  $^1\text{H}$  NMR spektre. Jeho štruktúra však nebola potvrdená pomocou MS. Jeho reakciou s 2 eq. morfolínu pri 5 °C sa nezískal požadovaný produkt, ktorého kyslou hydrolyzou sa mal dostať diketón **IV**.



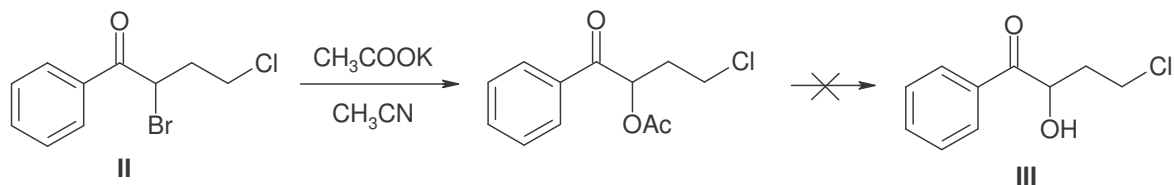
Reakciou 1-fenylpropán-1,2-diónu s LDA v THF pri  $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$  a následne s 3 eq. suchého dibrommetánu sa nepodarilo získať brómdiketón. Podľa TLC vzniklo množstvo produktov.



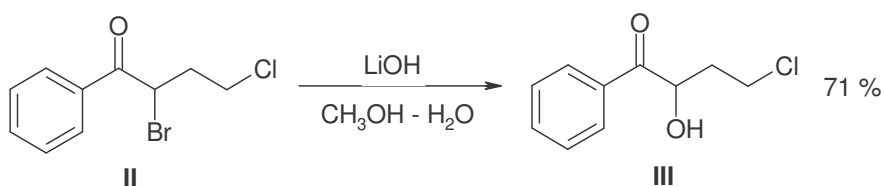
$\alpha$ -diketóny sa pripravujú aj bromáciou  $\alpha$ -polohy ketónov, premenou na  $\alpha$ -hydroxyketón a následnou oxidáciou hydroxy skupiny. 4-chlórbutyrofenón (**I**) sa brómoval v  $\alpha$ -polohe za vzniku 2-bróm-4-chlórbutyrofenónu (**II**) v 88,1 % výťažku po destilácii.



$\alpha$ -hydroxyketón **III** mal byť pripravený hydrolyzou 2-acetyl-4-chlórbutyrofenónu, ktorý bol pripravený takmer kvantitatívne reakciou **II** so 6 eq.  $\text{CH}_3\text{COOK}$  v acetonitrile za refluxu počas 1 hod. Keď sa použila kyselina octová ako rozpúšťadlo, vznikali dva produkty a reakčná doba bola výrazne dlhšia. Hydrolyzou získaného esteru s  $\text{NaOH}$ , resp. s  $\text{HCl}$  však vznikalo veľké množstvo produktov.

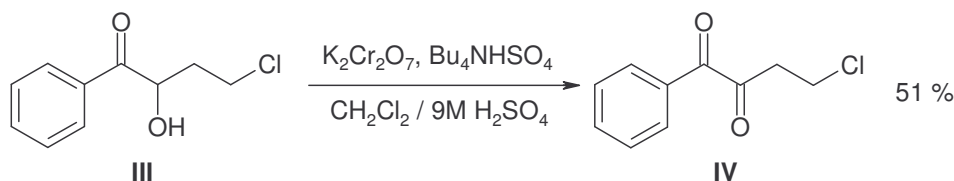


4-chlór-1-fenyl-2-hydroxybután-1-ón (**III**) bol pripravený zásaditou hydrolyzou brómderivátu **II** s  $\text{LiOH}$  v metanole v 71 % výťažku a bol separovaný chromatograficky.

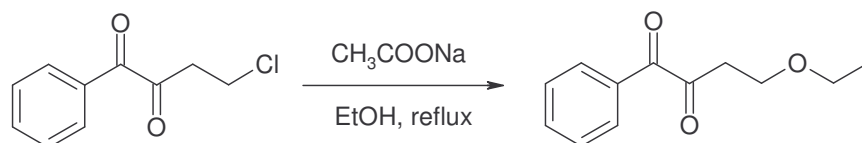


Na oxidáciu  $\alpha$ -hydroxyketónu **III** na  $\alpha$ -diketón **IV** sa použil pyridínium chlorochromát (PCC) v dichlórmetáne za refluxu, ale s nízkym výťažkom (15-20 %), hoci TLC poukázala na vysokú konverziu reakcie. Použitím poly[vinyl(pyridínium chlorochromátu)] (PVPCC) v cyklohexáne pri laboratórnej teplote po 24 hod nebol detegovaný žiadny produkt na TLC. PVPCC v cyklohexáne za refluxu poskytol 1-fenylbután-1,2-dión ako hlavný produkt. 4-chlór-1-fenylbután-1,2-dión (**IV**) bol pripravený v 51 %

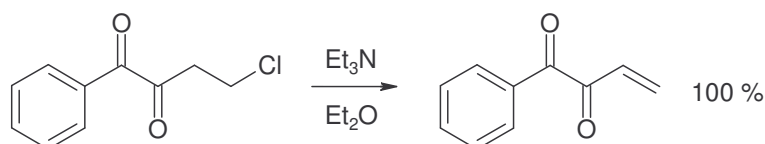
výtazku za 5 min oxidáciou  $\alpha$ -hydroxyketónu **III** v dichlórmetáne s  $K_2Cr_2O_7$  v 9M  $H_2SO_4$  s phase transfer katalyzátorom  $Bu_4NHSO_4$ . Produkt sa purifikoval chromatograficky.



Dehydrochlorácia **IV** sa skúšala známym spôsobom za refluxu (4 min) s octanom sodným v etanole. V takmer kvantitatívnom výtazku sa ale získal 4-etoxy-1-fenylbután-1,2-dión.



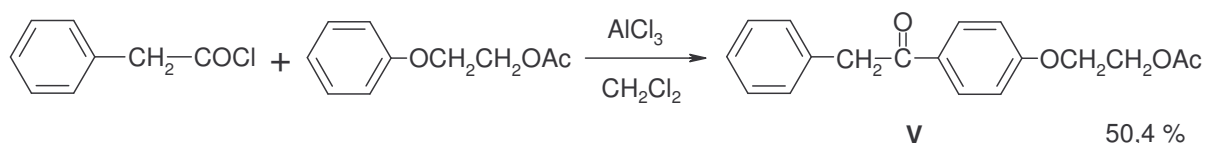
1-fenylbut-3-én-1,2-dión (**PVDK**) sa kvantitatívne pripravil dehydrochloráciou **IV** trietylamínom v éteri.



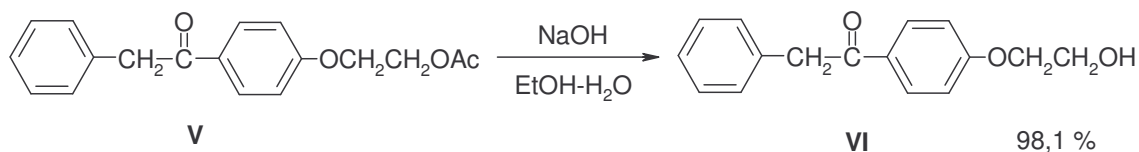
## 5.2. Príprava BZST

Na prípravu **BZST** sa navrhla éterifikácia látky **VII** so 4-vinylbenzylchloridom v zásaditom prostredí. Intermediáty **V**, **VI**, **VII** na prípravu **BZST** sú známe látky a boli pripravené podľa postupov uvedených v literatúre. Dosiahnuté výtazky boli markantne vyššie ako sú uvádzané v literatúre.

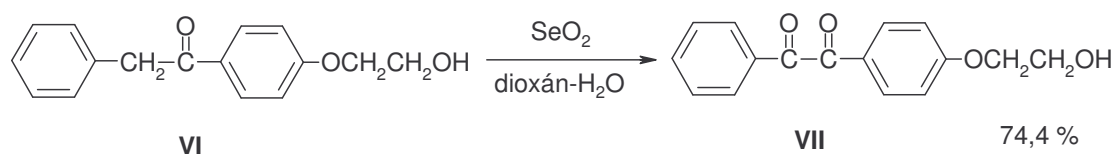
V prvom kroku sa látka **V** pripravila Friedel-Craftsovou acyláciou 2-fenoxyetylacetátu s fenylacetylchloridom. Produkt sa vákuovo predestiloval a následne vykryštalizoval z etanolu vo výtazku 50,4 % (lit. 18 %). Použitím menej reaktívneho katalyzátora ako  $AlCl_3$  by pravdepodobne vznikalo menej vedľajších produktov.



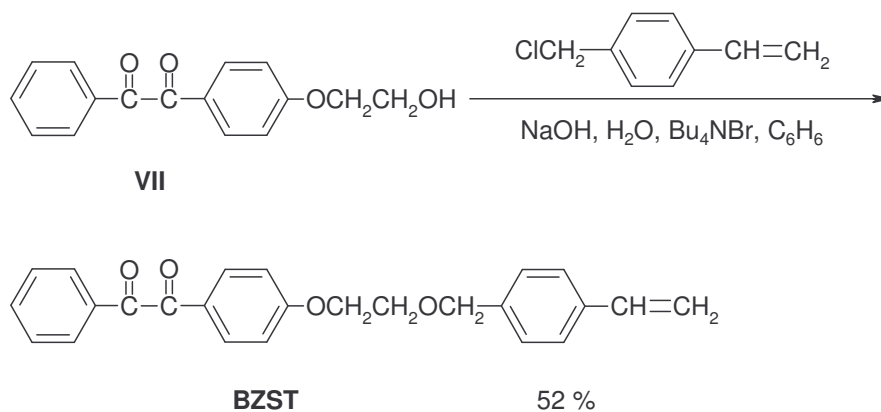
V ďalšom kroku sa ester **V** hydrolyzoval s NaOH. Etanol na rozpustenie látky **V** sa musel zahriať a použiť vo väčšom množstve ako je udávané v literatúre kvôli vyššej čistote **V**. Produkt **VI** nebolo potrebné kryštalizovať. Získal sa v 98,1 % výťažku (lit. 83 %).



Ketón **VI** sa ďalej oxidoval v  $\alpha$ -polohe oxidom seleničitým 10 hod za refluxu v dioxáne za vzniku substituovaného benzilu **VII**. Podľa TLC došlo k úplnej konverzii. Výťažok po kryštalizácii z metanolu bol 74,4 %, čo bolo spôsobené neúplným odstránením vylúčeného selénu.



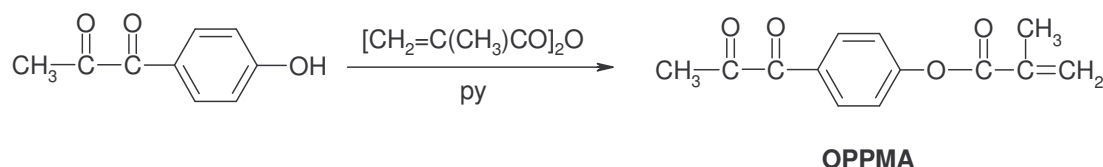
Éterifikácia **VII** s 2 eq. 4-vinylbenzylchloridu sa uskutočnila podľa literatúry bez organického rozpúšťadla s minimálnym množstvom vody na rozpustenie 5 eq. NaOH a s  $\text{Bu}_4\text{NBr}$  ako phase transfer katalyzátorom. Reakčná zmes však spolymerizovala. Éterifikácia s pridaním benzénu do reakčnej zmesi tiež nebola úspešná. **BZST** sa pripravil v 52 % výťažku po kryštalizácii z benzénu, keď sa k reakčnej zmesi pridal benzén, použil sa 2,5-násobok vody a použil sa 4-vinylbenzylchlorid prečistený od stôp polyméru.



### 5.3. Príprava OPPMA

Dávnejšie sa skúšal pripraviť **OPPMA** esterifikáciou 1-(4-hydroxyfenyl)propán-1,2-diónu, ale neúspešne.

Východiskový 1-(4-hydroxyfenyl)propán-1,2-diónu s t.t. 70-90 °C (lit. 92-93 %) sa najprv kryštalizoval z toluénu a následne z vody. **OPPMA** sa pripravil reakciou spomínaného  $\alpha$ -diketónu (t.t. 91-92 °C) s metakrylanhydridom v pyridíne v 83,4 % výt'azku po chromatografickej separácii. Produkt čiastočne polymerizoval pri zahusťovaní pri laboratórnej teplote už pri minimálnom osvetlení. Skladoval sa preto v roztoku s prídavkom hydrochinónu. Produkt sa nepodarilo vykryštalizovať.



## 5.4. Príprava kopolymérov

Kopolymér **S-PVDK** sa najprv skúšal pripraviť kopolymerizáciou styrénu a **PVDK** pri 60 °C s iniciátorom AIBN. Po 24 hodinách ostala polymerizačná zmes riedka. Kopolymér sa vyzrážal do metanolu. Konverzia bola len 1 %. Za daných podmienok styrén spolymerizuje natoľko, že obsah ampule netečie.

Kopolymér **S-PVDK** sa potom pripravil blokovou kopolymerizáciou s použitím benzoylperoxidu ako iniciátora. Keďže po 62 hodinách pri 70 °C bola polymerizačná zmes stále riedka, zvýšila sa teplota na 90 °C na 7 hodín a potom na 120 °C na 19 hodín. Potom sa zmes už zdala viskózná. Po prezrážaní do metanolu a vysušení sa konverzia stanovila na 34,2 %. Na základe plochy karbonylového pásu v IR spektrách pri 1673  $\text{cm}^{-1}$  sa stanovil obsah **PVDK** v kopolymére na 7,3 hmot. %. V  $^1\text{H}$  ani v  $^{13}\text{C}$  NMR nie sú viditeľné píky zodpovedajúce **PVDK**. V UV-VIS spektre **S-PVDK** nebol jasne pozorovaný pás zodpovedajúci  $n \rightarrow \pi^*$  prechodu. Film z tohto kopolyméru je veľmi krehký a popraskaný pre jeho nízku molekulovú hmotnosť. To sťažovalo ďalšiu manipuláciu s ním.

Blokovou kopolymerizáciou sa pripravil kopolymér **S-BZST** s iniciátorom AIBN pri 60 °C za 6,5 hod. Konverzia bola stanovená na 28,3 % po prezrážaní a vysušení kopolyméru. Monomérna zmes obsahovala 4,3 hmot. % **BZST**. Obsah **BZST** v kopolymére sa stanovil dvoma metódami. Pomocou IR spektroskopie na základe porovnania plochy vibračného pásu pri 1640-1700  $\text{cm}^{-1}$  v tetrachlórmetánovom roztoku kopolyméru a roztokov **BZST** so známymi koncentraciami sa stanovil obsah na 5,4 hmot. %. Podľa  $^1\text{H}$  NMR sa zastúpenie stanovilo na 4,7 hmot. % porovnaním integrálov pre  $\text{CH}_2$  skupiny a alifatickej časti

styrénových jednotiek. Splnil sa predpoklad, že **BZST** reaguje so styrénom približne rovnako rýchlo ako styrén. Pripravil sa kopolymér s rovnomernejším zastúpením monomérnych jednotiek v porovnaní s kopolymérom styrénu a 4-vinylbenzilu. V UV-VIS spektre sa  $n \rightarrow \pi^*$  prechod pozoruje ako inflexný bod, nie ako maximum.

Bol pripravený aj kopolymér **S-BZST** s vysokou konverziou kvôli poruche termostatu, na ktorom sa počas 17 hodín zmenila teplota z 58 °C na 68 °C. Konverzia bola 92,4 %. V monomérskej zmesi bolo 4,5 hmot. % **BZST**, v kopolymére sa obsah stanovil na 4,9 hmot. % pomocou  $^1\text{H}$  NMR porovnaním integrálov píkav pre  $\text{CH}_2$  skupiny **BZST** a alifatickej časti styrénových jednotiek a rovnaká hodnota sa zistila na základe porovnania plochy pod vibračným pásom diketónu kopolyméru a monoméru v IR spektrách. Z SEC sa zistili hodnoty pre  $M_n = 1,7 \cdot 10^5 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$  a  $M_w = 5,8 \cdot 10^5 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ .

Kopolyméry **S-OPPMA** a **MMA-OPPMA** pripravené blokovo kopolymerizáciou s iniciátorom AIBN s prídavkom dioxánu pri 60 °C za 9 hodín, resp. 3,75 hod. Éter, v ktorom sa skladoval **OPPMA**, sa odparil až po pridaní príslušného množstva styrénu, resp. metylmetakrylátu a AIBN do roztoku monoméru.

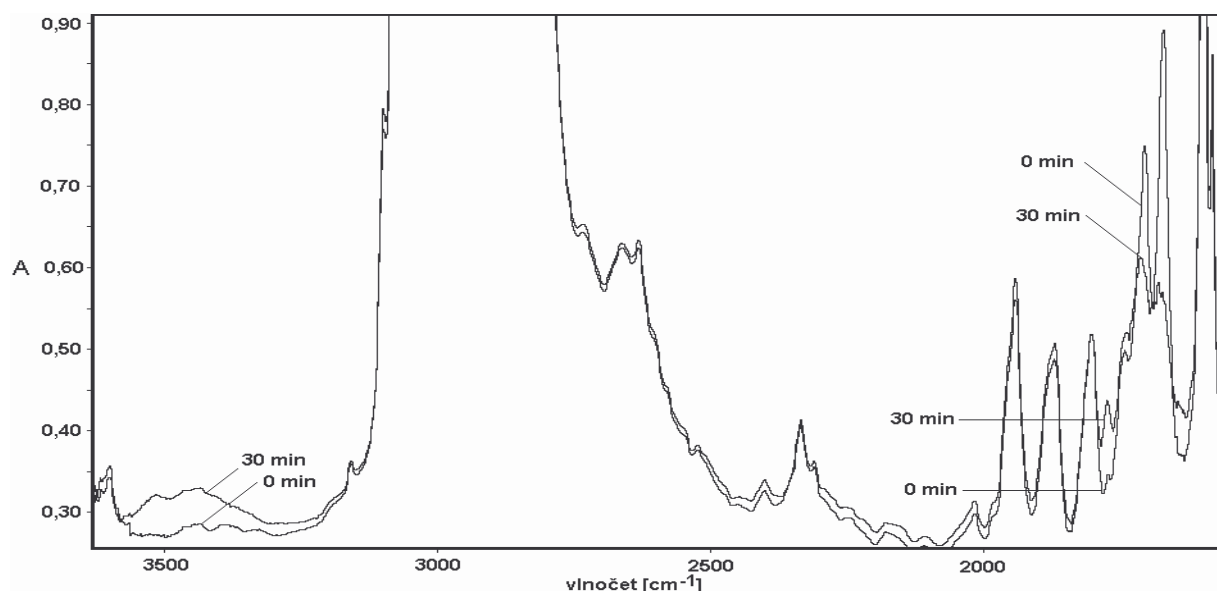
**S-OPPMA** sa pripravil v konverzii 33,1 % po prezrážaní a vysušení. V monomérskej zmesi bolo 4,7 hmot. % **OPPMA**. Podľa  $^1\text{H}$  NMR je 13 hmot. % **OPPMA** v kopolymére porovnaním integrálov pre  $\text{CH}_3$  skupinu **OPPMA** vedľa karbonylu a alifatickej časti styrénových jednotiek. Pomocou IR spektroskopie sa stanovilo zastúpenie **OPPMA** v kopolymére na 14 % na základe porovnania plochy pod vibračným pásom diketónu kopolyméru a monoméru v tetrachlórmetánovom roztoku.

**MMA-OPPMA** sa pripravil v konverzii 34,7 % po prezrážaní a vysušení. V monomérskej zmesi bolo 4,6 hmot. % **OPPMA**. **OPPMA** je podľa  $^1\text{H}$  NMR zastúpený v kopolymére 4,6 hmot. % porovnaním integrálov pre  $\text{CH}_3$  skupinu **OPPMA** vedľa karbonylu a  $\text{OCH}_3$  skupiny MMA. IR spektroskopia sa nevyužila, pretože vibračné pásy dikarbonylu **OPPMA** a karbonylu MMA sa prekrývajú.

## 5.5. Fotoperoxidácia kopolymérov

Film **S-PVDK** sa ožaroval svetlom s vlnovou dĺžkou  $\lambda > 400 \text{ nm}$  v Spectramate na vzduchu medzi dvoma polyetylénovými fóliami kvôli jeho krehkosti. Po 30 min sa pozoroval pokles absorpcie vibračného pásu 1,2-dikarbonylovej skupiny v oblasti  $1650\text{-}1730 \text{ cm}^{-1}$

(Obr. 13). V oblasti  $1730-1790\text{ cm}^{-1}$  dochádza k nárastu absorbancie, čo sa môže pripísať vzniku diacylperoxidov. Pri ožarovaní pravdepodobne dochádza aj k fotoredukciu karbonylovej skupiny na hydroxy skupinu, čo možno usudzovať z nárastu absorbancie v oblasti  $3300-3600\text{ cm}^{-1}$ . Po ožarovaní došlo k poklesu molekulovej hmotnosti kopolyméru. Pôvodné molekulové hmotnosti sú:  $M_n = 4,9 \cdot 10^4\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ,  $M_w = 7,3 \cdot 10^4\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ , použil sa eluent chloroform. Po ožarovaní boli zistené hodnoty:  $M_n = 2,8 \cdot 10^4\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ,  $M_w = 6,2 \cdot 10^4\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ , použil sa však eluent THF. To svedčí o štiepení hlavného reťazca kopolyméru Norrishovou reakciou II. typu. K lepšiemu preskúmaniu fotochémiie **S-PVDK** je vhodnejšie pripraviť kopolymér s vyššou molekulovou hmotnosťou, prípadne pripraviť kopolymér s vyšším obsahom **PVDK**, aby sa dala jeho štruktúra jednoznačne potvrdiť pomocou NMR.

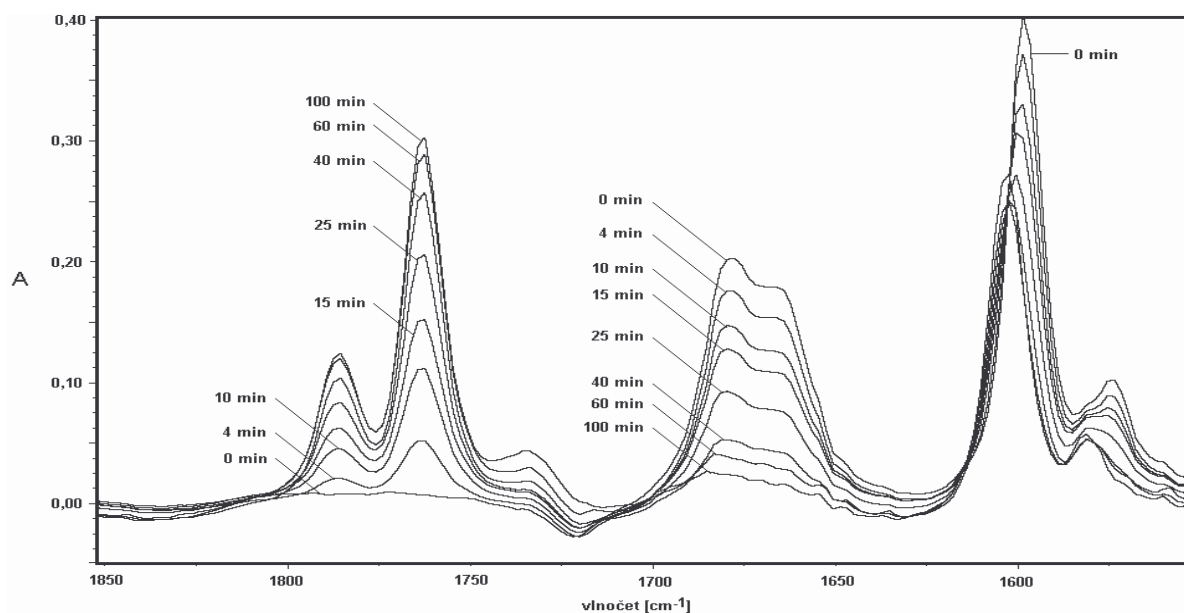


**Obr. 13:** IR spektrá filmu kopolyméru **S-PVDK** neožarovaného a ožarovaného 30 min v Spectramate na vzduchu svetlom  $\lambda > 400\text{ nm}$  v polyetylénovej fólii

Fotooxidácia filmu **S-BZST** sa sledovala pomocou IR a UV-VIS spektroskopie. Počas ožarovania kopolyméru s vlnovou dĺžkou  $\lambda > 400\text{ nm}$  v Spectramate na vzduchu sa v IR spektrách pozoruje pokles vibračného pásu 1,2-dikarbonylovej skupiny pri  $1650-1690\text{ cm}^{-1}$  (Obr. 14). Tento pokles je sprevádzaný vznikom dvoch nových pásov charakteristických pre diacylperoxydy v oblasti  $1750-1800\text{ cm}^{-1}$ . Zo spektra je zrejmé, že po 100 min sa takmer všetky benzilové skupiny kvantitatívne oxidovali na benzoylperoxidové skupiny. Pozoruje sa aj nárast absorbancie v oblasti  $1700-1750\text{ cm}^{-1}$ , kde sa nachádza vibračný pás esterov. V UV-

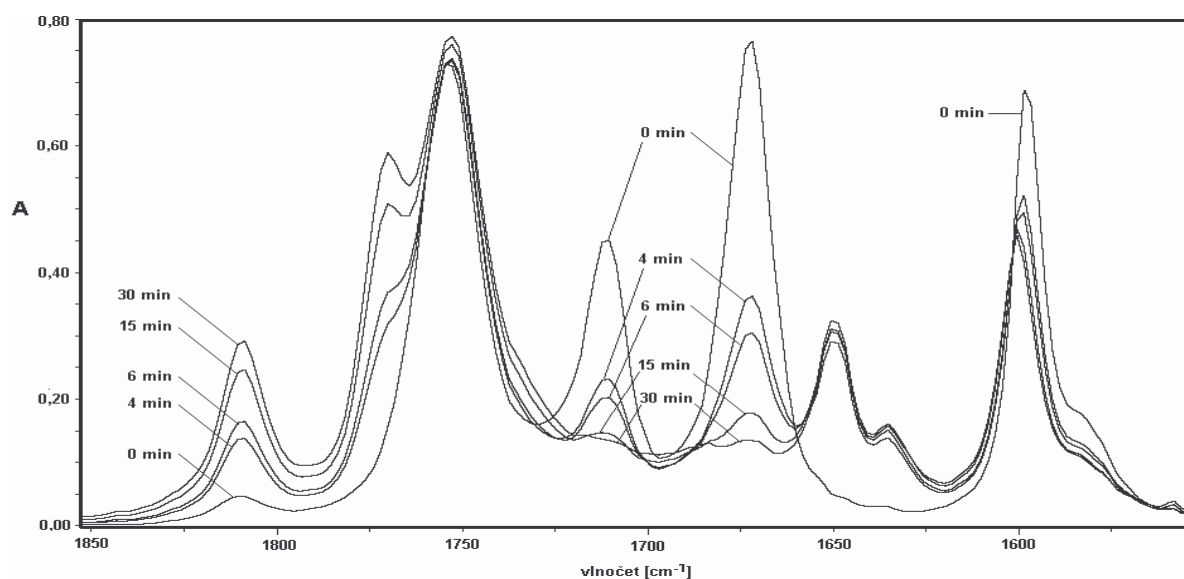


VIS spektrách v oblasti  $n \rightarrow \pi^*$  absorbného pásu diketónov možno tiež vidieť pokles absorbancie charakterizujúci premenu benzilových skupín.



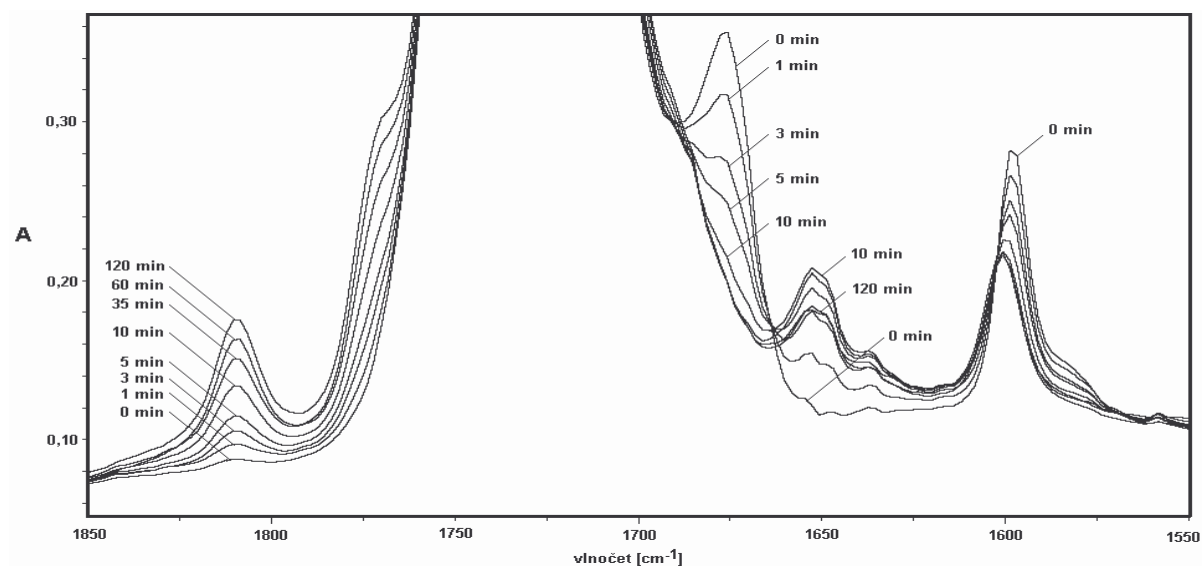
**Obr. 14:** IR spektrá filmu kopolyméru **S-BZST** ožarovaného rôzny čas v Spectramate na vzduchu svetlom  $\lambda > 400$  nm po odpočítaní spektra polystyrénu

Ožarovanie filmov **S-OPPMA**, **MMA-OPPMA** svetlom s vlnovou dĺžkou  $\lambda > 400$  nm v Spectramate na vzduchu sa sledovalo pomocou IR a UV-VIS spektroskopie. Dochádza ku kvantitatívnemu zániku 1,2-dikarbonylového zoskupenia v oblasti  $1660-1730$   $\text{cm}^{-1}$  (Obr. 15).

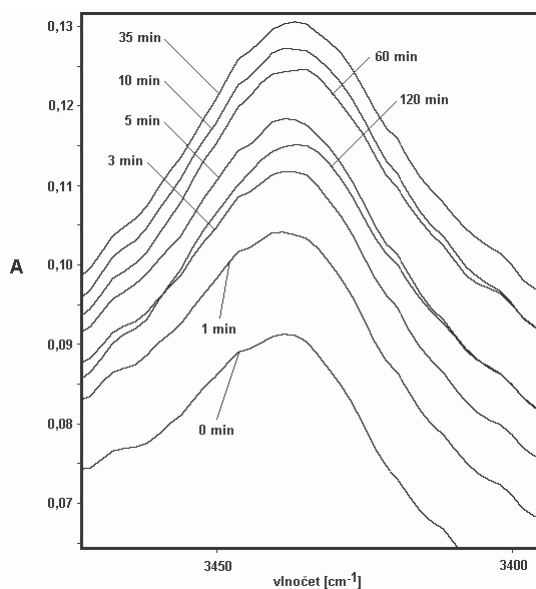


**Obr. 15:** IR spektrá filmu kopolyméru **S-OPPMA** ožarovaného rôzny čas v Spectramate na vzduchu svetlom  $\lambda > 400$  nm po odpočítaní spektra polystyrénu

V **MMA-OPPMA** sa dá pozorovať zánik dikarbonylového zoskupenia len v intervale  $1660\text{-}1690\text{ cm}^{-1}$  kvôli širokému vibračnému pásu metylmetakrylátového karbonylu (Obr. 16).



**Obr. 16:** IR spektrá filmu kopolyméru **MMA-OPPMA** ožarovaného rôzny čas v Spectramate na vzduchu svetlom  $\lambda > 400\text{ nm}$



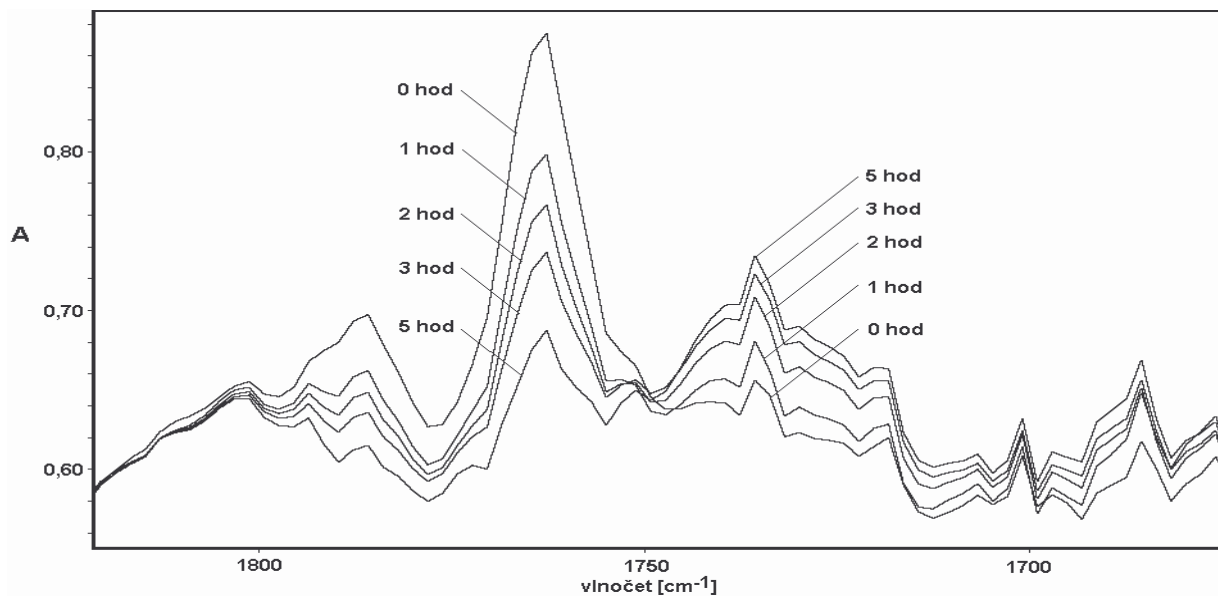
**Obr. 17:** IR spektrá filmu kopolyméru **MMA-OPPMA** ožarovaného rôzny čas v Spectramate na vzduchu svetlom  $\lambda > 400\text{ nm}$

Fotoperoxidáciou dochádza k nárastu absorbanie v oblasti 1760-1820  $\text{cm}^{-1}$  vznikom diacylperoxidov. V oblasti 1630-1650  $\text{cm}^{-1}$  a 3350-3500  $\text{cm}^{-1}$  (Obr. 17) dochádza k nárastu a následnému poklesu absorbanie. Maximum nastáva po 15-30 min. Ako konkurenčná reakcia pravdepodobne prebieha enolizácia na metyldikarbonylovom zoskupení. Reakcia je nevratná. V UV-VIS spektrách v oblasti  $n \rightarrow \pi^*$  absorbného pásu diketónov možno tiež vidieť pokles absorpcie charakterizujúci premenu 1,2-dikarbonylových skupín.

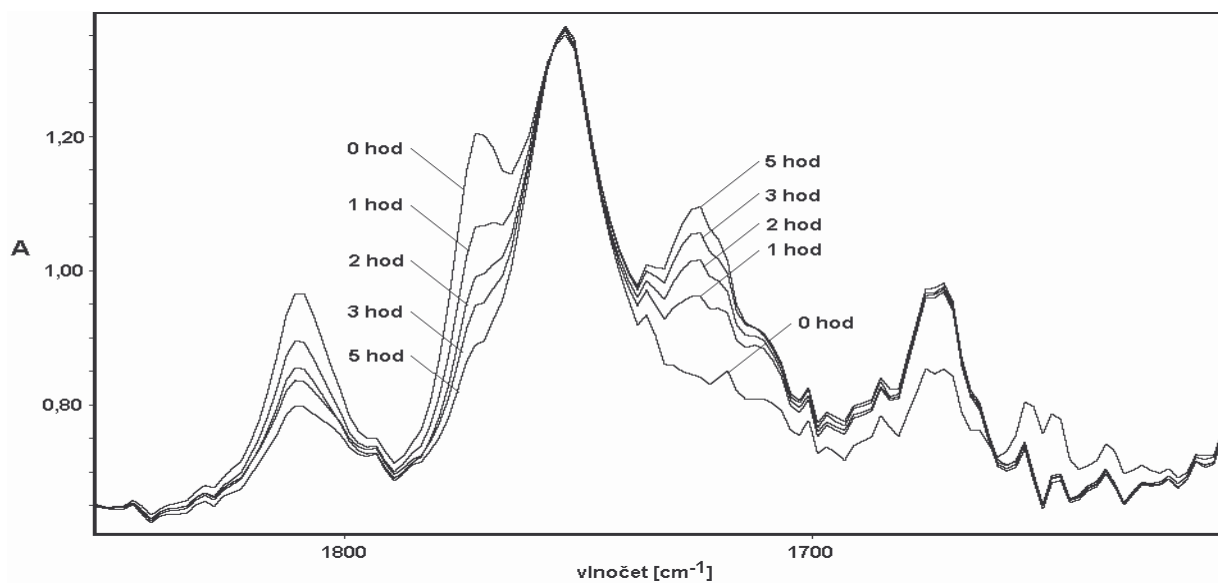
Už ožiarené filmy kopolymérov so styrénom boli nerozpustné v THF. Kopolymér **MMA-OPPMA** však obsahoval približne 20 % rozpustného podielu v THF, ktorý sa výrazne nezvýšil ani termickým rozkladom peroxidov.

## 5.6. Termický rozklad acylperoxidov

Rozklad peroxidových skupín vytvorených ožarovaním filmu kopolyméru **S-BZST**, **S-OPPMA** a **MMA-OPPMA** s  $\lambda > 400$  nm sa uskutočnil termicky pri teplote 91 °C. Priebeh rozkladu sa sledoval IR spektroskopiou. Postupné znižovanie absorbanie peroxidov pri 1750-1800  $\text{cm}^{-1}$  je sprevádzané vznikom esterového vibračného pásu pri 1700-1750  $\text{cm}^{-1}$  u **S-BZST** (Obr. 18). U **S-OPPMA** klesá absorbania peroxidov pri 1760-1820  $\text{cm}^{-1}$ , esterový vibračný pás vzniká pri 1700-1740  $\text{cm}^{-1}$  a je pozorovaný aj vznik kyselinového pásu v oblasti 1660-1680  $\text{cm}^{-1}$  (Obr. 19). Pri **MMA-OPPMA** sa pozoruje zánik peroxidov pri 1760-1820  $\text{cm}^{-1}$ , ale vznik produktov sa ťažko pozoruje kvôli výraznému pásu karbonylovej skupiny MMA.



**Obr. 18:** IR spektrá filmu kopolyméru **S-BZST** obsahujúceho benzoylperoxidové skupiny, ktoré boli rôzny čas termicky degradované pri 91 °C



**Obr. 19:** IR spektrá filmu kopolyméru **S-OPPMA** obsahujúceho acylperoxidové skupiny, ktoré boli rôzny čas termicky degradované pri 91 °C

## 6. ZÁVER

Boli pripravené tri nové monoméry s 1,2-dikarbonylovou skupinou: **PVDK**, **BZST**, **OPPMA** a ich styrenové kopolyméry **S-PVDK**, **S-BZST**, **S-OPPMA** a metymetakrylátový kopolymér posledného monoméru **MMA-OPPMA**. Štruktúra posledných troch kopolymérov bola jednoznačne potvrdená, kým štruktúra **S-PVDK** nie je jednoznačná napriek tomu, že štruktúra monoméru bola potvrdená.

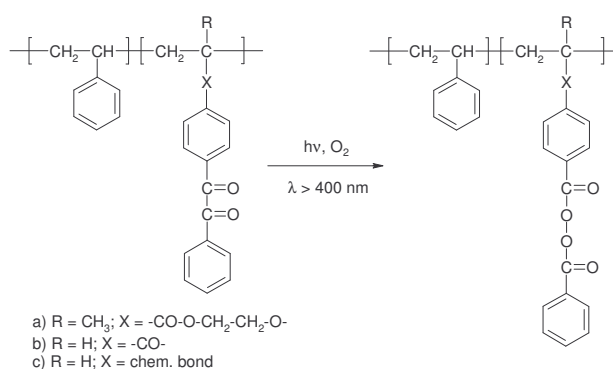
Kopolymér **S-PVDK** ožarovaním svetlom s  $\lambda > 400$  nm pravdepodobne tvorí acylperoxy, prebieha fotoredukcia karbonylovej skupiny a znižuje svoju molekulovú hmotnosť štiepením hlavného reťazca kopolyméru Norrishovou reakciou II. typu.

Pripravený kopolymér **S-BZST** má rovnomernejšie zastúpenie monomérnych jednotiek ako doteraz pripravené 1,2-dikarbonylové kopolyméry. Ožarovaním svetlom s  $\lambda > 400$  nm tvorí kvantitatívne benzoylperoxy, ktoré sa termicky radikálovo štiepia a spôsobujú sieťovanie.

Kopolyméry **S-OPPMA** a **MMA-OPPMA** ožarovaním svetlom s  $\lambda > 400$  nm tvoria acylperoxy, aj keď neobsahujú benzilové skupiny. Okrem vzniku acylperoxidov sa pozoruje nevratná enolizácia na metyldiketónovom zoskupení, ktorá postupne zaniká. Termickým štiepením acylperoxidov dochádza ku sieťovaniu oboch kopolymérov.

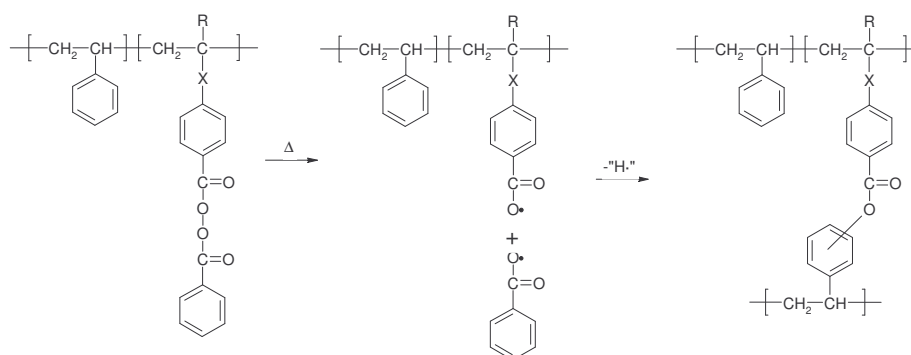
## 7. ABSTRACT

Benzil is an industrially important member of the class of molecules with 1,2-dicarbonyl functionality. It was demonstrated that benzil can be converted almost quantitatively to benzoylperoxide in aerated polymer films upon irradiation at  $\lambda > 400$  nm. Covalently attached benzoylperoxide pendant groups have been formed also by irradiation of copolymer films with pendant benzil groups as shown in Scheme 1.



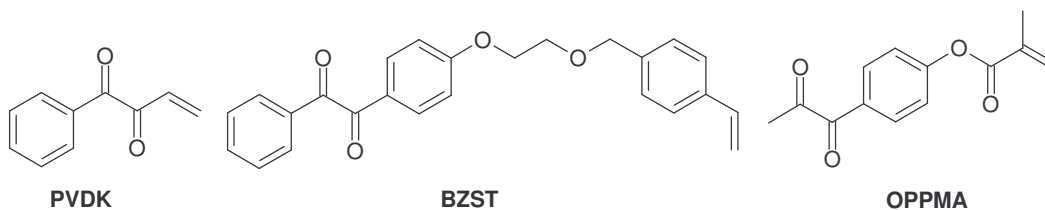
Scheme 1

Decomposition of pendant benzoylperoxide groups can be an efficient method to effect cross-linking of polymer chains especially in the presence of aromatic rings. Subsequent heating at 91 °C converts the pendant benzoylperoxide groups to esters (Scheme 2).



Scheme 2

In the present work the following three new monomers with 1,2-dicarbonyl moieties were prepared (Scheme 3).



**Scheme 3**

**PVDK** was prepared in 5 steps in 29 % yield from 4-chlorobutyryl chloride as a starting material. Benzene was acylated by 4-chlorobutyryl chloride to 4-chlorobutyrophenone (**I**). Then **I** was brominated to 2-bromo-4-chlorobutyrophenone (**II**), which was hydrolysed to  $\alpha$ -hydroxyketone (**III**). Oxidation of **III** was performed by  $K_2Cr_2O_7$  by phase transfer catalysis to diketone (**IV**). Last step was dehydrochlorination of **IV** by triethylamine to create **PVDK**.

**BZST** was prepared in four steps in 19 % yield from starting material 2-phenoxyethyl acetate which was acylated by phenylacetyl chloride to produce 2-(4-phenylacetylphenoxy)ethyl acetate **V**. Compound **V** was hydrolysed to **VI** with sodium hydroxide. Selenium dioxide was used to oxidize  $\alpha$ -methylene position next to carbonyl of **VI** to diketone **VII**. Last step was etherification of **VII** with 4-vinylbenzyl chloride in the presence of an alkalic solution and phase transfer catalyst while **BZST** was created.

**OPPMA** was prepared by reaction of 1-(4-hydroxy-phenyl)-propane-1,2-dione with methacrylic anhydride in pyridine in 83 % yield.

The copolymers of three new monomers were prepared by block polymerization. **PVDK** is an analogue of phenyl vinyl ketone. Phenyl vinyl ketone polymerizes easily, but **PVDK** with difficulties. In the comparison to the other copolymers, the copolymer **S-PVDK** has a lower molecular weight ( $M_n = 4,9 \cdot 10^4 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ ;  $M_w = 7,3 \cdot 10^4 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ ), which causes brittleness of its film. The  $n \rightarrow \pi^*$  absorption band is not very visible.

Copolymer **S-BZST** has the average content of **BZST** units in copolymer slightly higher than in the monomer mixture. One can conclude that **S-BZST** is chemically more homogenous than copolymers of unsubstituted styrene and styrene with strongly deactivating substituents at the para position.

**S-OPPMA** and **MMA-OPPMA** were prepared by copolymerization in dioxane solution.

Irradiation ( $\lambda > 400 \text{ nm}$ ) of **S-PVDK** film, owing to its bad mechanical properties protected with polyethylene foil, in air probably causes the photoperoxidation of 1,2-

dicarbonyl moiety, photoreduction of carbonyl to hydroxy group and main chain scission by Norrish type II reaction.

Pendant benzoylperoxide groups are formed quantitatively from covalently attached pendant benzil groups by irradiation of **S-BZST** film. Subsequent heating at 91 °C causes its complete cross-linking by converting of pendant benzoylperoxide groups to esters.

Formation of acylperoxide groups occurs also in **OPPMA** copolymers by irradiation ( $\lambda > 400$  nm) of their film. Competitive reaction to photoperoxidation is probably an irreversible enolization at methyldicarbonyl moiety. Subsequent heating at 91 °C causes its complete cross-linking by converting of pendant benzoylperoxide groups to esters.