

UNIVERZITA KARLOVA

Přírodovědecká fakulta

---

Studijní program: Chemie

Studijní obor: Makromolekulární chemie



Bc. David Šorm

## ORGANOMETALICKÉ POLYACETYLENOVÉ SÍTĚ

Organometallic Polyacetylene Networks

Diplomová práce

Vedoucí diplomové práce: doc. RNDr. Jan Sedláček, Dr.

Praha 2019

## Prohlášení

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

V Praze, 2. května 2019.

Podpis

## Abstrakt

Byl vyvinut nový typ organometalických polymerních sítí s kovalentní strukturou hypersesíťovaných substituovaných polyacetylenů obsahujících ve vysokém množství (5 až 17 hm%) ionty  $\text{Cu}^{2+}$  nebo  $\text{Pd}^{2+}$ . Ionty kovů byly v sítích komplexovány převážně dvěma *N*-salicylidenanilinovými ligandy kovalentně vázanými ke dvěma různým monomerním jednotkám sítě. Díky zvolenému způsobu komplexace se ionty kovů aktivně podílely (jako uzly sítě) na sesíťování produktů. Pro přípravu organometalických sítí byla použita jednak metoda přímé polymerizace organometalických monomerů a jednak dvoustupňová metoda využívající postpolymerizační zavedení iontů kovů do předem připravených polyacetylenových polymerů obsahujících kovalentně vázané *N*-salicylidenanilinové proligandy. Výchozími nízkomolekulárními bloky použitými pro syntézu sítí byly nové látky připravené v rámci řešení diplomové práce, a to jednak monomery typu mono- a diethynylovaných *N*-salicylidenanilinů a jednak diethynylované organometalické monomery, ve kterých dvě molekuly monoethynylovaného *N*-salicylidenanilinu komplexovaly jeden iont  $\text{Mt}^{2+}$ . Ethynylované monomery byly polymerizovány na organometalické sítě nebo na prekursory těchto sítí cestou řetězové koordinační polymerizace, při které byly ethynylové skupiny monomerů transformovány na vinylenové jednotky sítí. Pro dosažení mikroporozity a vyšších hodnot specifických povrchů připravovaných sítí se jako nevhodnější ukázalo kopolymerizační uspořádání syntézy, v rámci kterého byly připraveny organometalické sítě sesíťované současně pomocí iontů kovů a pomocí arylenových spojek vzniklých z diethynylarenových komonomerů. Touto cestou byly připraveny organometalické polyacetylenové sítě s hodnotami specifických povrchů až  $651 \text{ m}^2/\text{g}$ .

## Abstract

A new type of organometallic polymer networks with a covalent structure of cross-linked substituted polyacetylenes containing  $\text{Cu}^{2+}$  or  $\text{Pd}^{2+}$  ions (5 to 17 wt%) has been developed. The metal ions were complexed in the networks predominantly with two *N*-salicylideneaniline ligands covalently bound to two different network monomeric units. Due to the chosen method of complexation, the metal ions have actively participated (as knots of the network) in the formation of cross-linked architecture of the products. For the preparation of organometallic networks two independent methods were used: (i) the direct polymerization of organometallic monomers and (ii) the two-stage method using postpolymerization introduction of metal ions into polyacetylene polymers containing covalently bound *N*-salicylideneaniline proligands. The starting low-molecular-weight blocks used for the network synthesis were new substances prepared within the framework of the diploma thesis, namely monomers of the mono- and diethynylated *N*-salicylideneanilines type and diethynylated organometallic monomers in which two molecules of a monoethynylated *N*-salicylideneaniline complexed one  $\text{Mt}^{2+}$  ion. The ethynylated monomers were polymerized to organometallic networks or precursors of these networks via chain-growth coordination polymerization, in which the ethynyl groups of the monomers were transformed into vinylene units of the networks. In order to achieve the microporosity and higher values of specific surfaces of the prepared networks, the copolymerization mode of the synthesis was found to be suitable. This approach provided the organometallic networks in which the cross-linking through metal ions was combined with a cross-linking through arylene links generated from diethynylarene comonomers. In this way, the organometallic polyacetylene networks with the values of specific surface area up to  $651 \text{ m}^2/\text{g}$  were prepared.

## **Klíčová slova**

Polyacetyleny, polymerní sítě, porézní polymery, *N*-salicylidenanilin, fenylicetylen, komplexy  $\text{Cu}^{2+}$  a  $\text{Pd}^{2+}$ , organometalické porézní polymery, organometalické heterogenní katalyzátory, mikroporozita, specifický povrch

## **Key Words**

Polyacetylenes, Polymer networks, Porous polymers, *N*-Salicylideneaniline, Phenylacetylene,  $\text{Cu}^{2+}$  and  $\text{Pd}^{2+}$  complexes, Organometallic porous polymers, Organometallic heterogeneous catalysts, Microporosity, Specific surface area

# Obsah

Abstrakt .....	3
Abstract.....	4
Klíčová slova .....	5
Key Words.....	5
Použité zkratky .....	9
1. Úvod .....	12
2. Teoretická část .....	14
2.1 Porézní organické polymery, POP.....	14
2.2 Organometalické POP .....	18
2.2.1 Organometalické POP připravené přímou polymerizací .....	19
2.2.2 Organometalické POP připravené s použitím postpolymerizační metalace .....	22
2.2.3 Organometalické POP obsahující nanočástice kovů .....	26
2.3 Substituované polyacetyleny .....	28
2.3.1 Lineární substituované polyacetyleny .....	28
2.3.2 Substituované polyacetyleny s architekturou polymerních sítí .....	31
3. Cíle diplomové práce .....	34
4. Experimentální část .....	35
4.1 Použité chemikálie.....	35
4.2 Syntéza proligandů/monomerů .....	35

4.3 Homopolymerizace proligandů/monomerů .....	38
4.4 Kopolymerizace proligandů/monomerů s diethynylareny.....	39
4.5 Příprava organometalických komplexů s ligandy SALANI-1 a SALANI-2.....	40
4.6 Homopolymerizace monomerních komplexů.....	41
4.7 Kopolymerizace monomerních komplexů.....	42
4.8 Postpolymerizační metalace Poly(SALANIH-1) .....	42
4.9 Postpolymerizační metalace polymerních sítí .....	43
4.10 Metody.....	43
4.10.1 <sup>1</sup> H a <sup>13</sup> C NMR spektroskopie.....	43
4.10.2 <sup>13</sup> C CP/MAS NMR spektroskopie .....	44
4.10.3 N <sub>2</sub> adsorpce/desorpce.....	44
4.10.4 Gelová permeační chromatografie, GPC .....	44
4.10.5 Infračervená spektroskopie .....	45
4.10.6 HR-MS spektrometrie.....	45
4.10.7 Stanovení obsahů kovů .....	45
5. Výsledky a diskuze .....	46
5.1 Příprava proligandů/monomerů typu <i>N</i> -salicylidenanilinů s ethynylovými skupinami	46
5.2 Příprava polymerů z ethynylovaných <i>N</i> -salicylidenanilinů.....	47
5.2.1 Homopolymerizace ethynylovaných <i>N</i> -salicylidenanilinů.....	47
5.2.2 Kopolymerizace <i>N</i> -salicyliden(ethynylanilin)ů se síťovadly typu diethynylareny ....	55

5.3 Příprava organometalických komplexů s <i>N</i> -salicyliden(ethynylanilin)ovými ligandy .	60
5.4 Příprava porézních organometalických sítí cestou přímé polymerizace .....	68
5.4.1 Homopolymerizace ethynylovaných organometalických komplexů.....	68
5.4.2 Kopolymerizace ethynylovaných organometalických komplexů s 4,4'-diethynylbifenylem .....	72
5.5 Příprava porézních organometalických sítí cestou postpolymerizační metalace .....	77
5.5.1 Postpolymerizační metalace lineárního Poly[ <i>N</i> -salicyliden(3-ethynylanilin)]u.....	77
5.5.2 Postpolymerizační metalace polymerních sítí s <i>N</i> -salicylidenanilinovými segmenty	81
5.6 Porovnání účinnosti přípravy organometalických polyacetylenových POP metodou přímé polymerizace a metodou postpolymerizační metalace.....	90
6. Závěr .....	92
7. Literatura.....	95



## Použité zkratky

AAS	Atomová absorpční spektrometrie
acac	Acetylacetonátový ligand
BET	Brunauer, Emmett a Teller
bpy	2,2'-Bipyridin
<sup>13</sup> C CP/MAS NMR	Nukleární magnetická rezonance měřená metodou „Cross-Polarization Magic-Angle Spinning“
DEB	1,4-Diethynylbenzen
DEBPh	4,4'-Diethynylbifenyl
debpy	5,5'-Diethynyl-2,2'-bipyridin
$D_{mi}$	Maximum distribuce průměru mikropórů [nm]
$D_{me}$	Maximum distribuce průměru mezopórů [nm]
ED-XRF	Energo dispersní rentgenová fluorescenční spektroskopie
GPC	Gelová permeační chromatografie
HR-MS	Vysoce rozlišitelné hmotnostní spektrometrie
IR spektroskopie	Infračervená spektroskopie
$M_n$	Početní střed relativní molekulové hmotnosti
$M_w$	Hmotnostní střed relativní molekulové hmotnosti
NBD	Norbornadien
NMR	Nukleární magnetická rezonance
PhA	Fenylacetylen
POP	Porézní organické polymery
$S_{BET}$	Specifický povrch určený metodou BET [m <sup>2</sup> /g]

SALANIH	<i>N</i> -Salicylidenanilin
SALANI	Deprotonovaná forma SALANIH
SALANIH-1	<i>N</i> -Salicyliden(3-ethynylanilin)
SALANI-1	Deprotonovaná forma SALANIH-1
SALANIH-2	<i>N</i> -Salicyliden(4-ethynylanilin)
SALANI-2	Deprotonovaná forma SALANIH-2
SALANIH-3	<i>N</i> -(5-Ethynylsalicyliden)(3-ethynylanilin)
SALANI-3	Deprotonovaná forma SALANIH-3
NET-1	Poly[Cu(SALANI-1) <sub>2</sub> ]
NET-2	Poly[Cu(SALANI-2) <sub>2</sub> ]
NET-3	Poly[Pd(SALANI-1) <sub>2</sub> ]
NET-4	Poly[Pd(SALANI-2) <sub>2</sub> ]
NET-5	Poly{[Cu(SALANI-1) <sub>2</sub> ]- <i>co</i> -DEBPh}
NET-6	Poly{[Cu(SALANI-2) <sub>2</sub> ]- <i>co</i> -DEBPh}
NET-7	Poly{[Pd(SALANI-1) <sub>2</sub> ]- <i>co</i> -DEBPh}
NET-8	Poly{[Pd(SALANI-2) <sub>2</sub> ]- <i>co</i> -DEBPh}
NET-9	Sít' vzniklá postpolymerizační metalací Poly(SALANIH-1) ionty Cu <sup>2+</sup>
NET-10	Sít' vzniklá postpolymerizační metalací Poly(SALANIH-1) ionty Pd <sup>2+</sup>
NET-11	Sít' vzniklá postpolymerizační metalací Poly(SALANIH-1- <i>co</i> -DEBPh) ionty Pd <sup>2+</sup>
NET-12	Sít' vzniklá postpolymerizační metalací Poly(SALANIH-1- <i>co</i> -DEB) ionty Pd <sup>2+</sup>
NET-13	Sít' vzniklá postpolymerizační metalací Poly(SALANIH-2- <i>co</i> -DEBPh) ionty Pd <sup>2+</sup>

- NET-14 Sít' vzniklá postpolymerizační metalací  
Poly(SALANIH-2-*co*-DEB) ionty Pd<sup>2+</sup>
- NET-15 Sít' vzniklá postpolymerizační metalací  
Poly(SALANIH-3) ionty Pd<sup>2+</sup>

# 1. Úvod

Vývoj aplikačně využitelných anorganických a organických porézních materiálů s vysokými hodnotami specifických povrchů a s permanentní velikostí pórů v oblasti mikro- a mezopórů představuje jeden ze základních směrů současného materiálového výzkumu. Mikroporézní a mezoporézní materiály nachází využití především v oblasti katalýzy, reverzibilní sorpce a separace složek plynných a kapalných směsí a v menší míře i při konstrukci optoaktivních prvků a senzorů. Relativně novou skupinu těchto materiálů tvoří Porézní Organické Polymery (POP), které jsou intenzivně studovány v posledních zhruba deseti až patnácti letech. Jedná se o nebobtnající amorfnní polymery vykazující většinou hypersesíťovanou architekturu, jejichž permanentní porézní textura je dána jednak rigidním charakterem segmentů polymerních sítí a jednak hustým sesíťováním. POP jsou připravovány neřetězovými i řetězovými polymerizacemi monomerů obsahujících více polymerizačně aktivních skupin, přičemž někdy bývají přímé polymerizace doplněny polymer analogovými reakcemi. Tyto postupy dovolují připravit POP v širokém spektru kovalentní struktury a složení, včetně POP s organometalickými skupinami vhodných pro aplikace v heterogenní organometalické katalýze. Organometalické POP mají ve své struktuře většinou kovalentně zabudované segmenty typu organometalických komplexů, které plní roli katalyticky aktivních center a v některých případech současně aktivně přispívají k tvorbě porézní textury POP.

Skupina školitele ve spolupráci s kolegy z Ústavu makromolekulární chemie AV ČR a Ústavu fyzikální chemie J. H. AV ČR popsala před několika lety nový typ POP na bázi sesíťovaných polyacetylenů, ve kterých jsou rigidní nenasycené polyacetylenové řetězce propojeny arylenovými spojkami. Polyacetylenové POP jsou připravovány řetězovou koordinační polymerizací ethynylovaných aromatických monomerů, přičemž permanentní porozita produktů je generována i při nižším rozsahu sesíťování. Vlastní polymerizace je relativně kompatibilní s přítomností řady funkčních skupin v reakčních systémech. Z těchto skutečností vyplynulo i zadání diplomové práce zaměřené na vývoj organometalických potenciálně katalyticky aktivních polyacetylenových POP obsahujících ionty  $\text{Cu}^{2+}$  a  $\text{Pd}^{2+}$  koordinované proligandy typu *N*-salicylidenanilinů tak, aby vzniklé organometalické segmenty současně tvořily kovalentní spojky sítě přispívající k tvorbě porézní textury.

Diplomová práce byla vypracována na Přírodovědecké fakultě Univerzity Karlovy za finanční podpory projektů GAČR 17-03474S a GAUK 210119. Charakterizace polymerů metodou  $^{13}\text{C}$  CP/MAS NMR byly provedeny na Ústavu makromolekulární chemie AV ČR.

## 2. Teoretická část

### 2.1 Porézní organické polymery, POP

Amorfní, nebobtnající polymery s permanentní porozitou a s vysokými hodnotami specifického povrchu označované často jako porézní organické polymery, POP, nebo mikroporézní organické polymery představují nový typ porézních materiálů intenzivně studovaných v posledních zhruba deseti až patnácti letech.<sup>1-3</sup> V porovnání s klasickými anorganickými porézními materiály (např. zeolity a molekulová síta) vykazují POP většinou vyšší hodnoty specifických povrchů (stovky až několik tisíc m<sup>2</sup>/g) a vyšší chemickou odolnost. S ohledem na organický charakter POP je možné u těchto materiálů široce modifikovat jejich chemické složení a z tohoto složení vyplívající vlastnosti. Na druhou stranu anorganické porézní materiály se vyznačují vyšší tepelnou stabilitou v porovnání s POP.

Naprostá většina POP vykazuje architekturu hustě propojených polymerních sítí. Permanentní porozita POP je pak dána vysokým stupněm sesíťování (hypersesíťováním) většinou kombinovaným s rigidním charakterem segmentů sítě. Segmenty takovýchto polymerních sítí se nemohou těsně uspořádat, v důsledku čehož mezi nimi vznikají permanentní póry. POP vždy obsahují póry velikosti mikropórů (průměr pórů menší než 2 nm). V některých případech jsou pak mikropóry doprovázeny mezopóry (průměr 2 až 50 nm), které vznikají v průběhu polymerizace v důsledku kovalentního propojování drobných částíček mikroporézního polymeru. Pro úplnost je třeba dodat, že byly připraveny i POP, ve kterých jsou mikropóry kombinovány s makropóry (průměr nad 50 nm), které byly do POP zavedeny pomocí templátování.

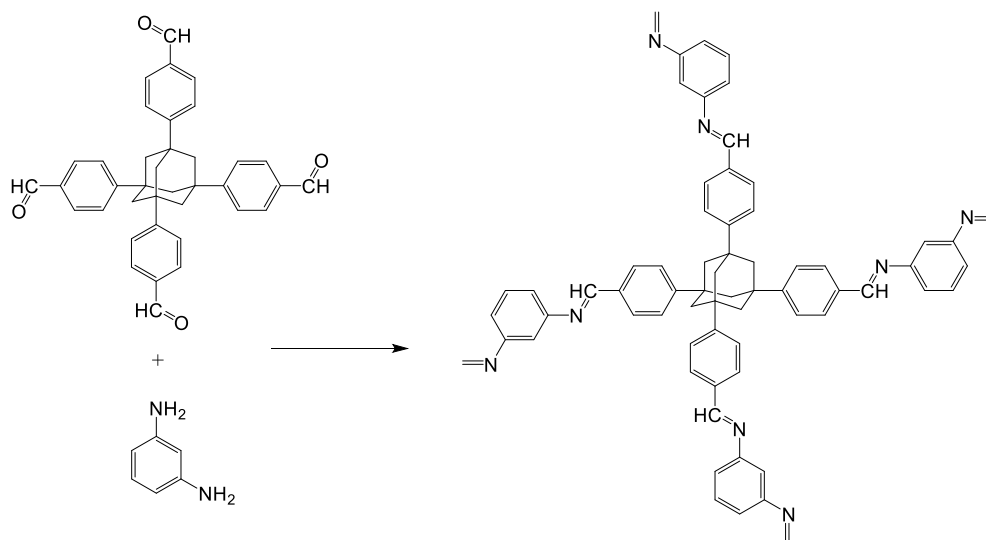
Tab. 1 Dělení porézních materiálů na základě průměrů pórů podle doporučení IUPAC

Typ porézního materiálu	průměr pórů [nm]
mikroporézní	< 2
mezoporézní	2-50
makroporézní	> 50

V současné době jsou POP připravovány celou řadou přímých neřetězových i řetězových polymerizací monomerů s vyšším počtem polymerizovatelných skupin. Neřetězové polymerizace využívají především kondenzační,<sup>4</sup> spojovací (coupling)<sup>5</sup> a cyklotrimerizační reakce,<sup>6</sup> velmi často v kopolymerizačním uspořádání. Průměrný počet polymerizačně aktivních skupin připadajících na molekulu monomeru musí být při těchto reakcích větší než 2. Pro dosažení porézní textury sítě se většinou používají komonomery s průměrným počtem polymerizovatelných skupin 2,5 až 4, přičemž reakce musí být vedena tak, aby došlo k téměř stoprocentnímu zapojení těchto funkčních skupin do vznikající polymerní sítě.<sup>7</sup> Při přípravě POP řetězovými polymerizacemi je využívána zejména neřízená radikálová polymerizace vinylických komonomerů. Pro získání polymerní sítě touto cestou postačuje použít komonomerní násadu s průměrným počtem vinylových skupin jen o něco málo větším než 1 (např. styren s malým množstvím divinylbenzenu). Takováto síť však nebude hustě propojena a nebude tudíž mikroporézní. Proto i v případě syntézy POP řetězovou polymerizací vinylických monomerů jsou používány násady s vyšším průměrným počtem polymerizovatelných vinylových skupin na molekulu komonomeru (1,5 až 3).<sup>8,9</sup> V některých případech jsou přímé polymerizace kombinovány s postpolymerizačními modifikacemi primárních POP, které jsou cíleny na zvýšení rozsahu síťování nebo na zavedení či modifikaci funkčních skupin POP.<sup>10</sup>

V počátečních fázích výzkumu POP bylo syntetické úsilí zaměřeno především na dosažení maximálního specifického povrchu POP, přičemž nebylo primárně sledováno chemické složení (funkcionalizace) těchto materiálů. V pozdějších fázích výzkumu byly syntetické postupy modifikovány a optimalizovány pro přípravu POP s texturou a zejména chemickým složením vhodným pro konkrétní aplikační účely. V návaznosti na možnosti syntézy se v rámci výzkumu POP postupně vyprofilovaly následující nejdůležitější aplikační oblasti POP: (i) záchyt a separace složek z plynných a kapalných systémů cestou reverzibilní adsorpce na povrchu POP<sup>11,12</sup> a (ii) katalýza využívající POP jako heterogenní organokatalyzátory nebo organometalické katalyzátory.<sup>13,14</sup> V následujících odstavcích bude uvedeno několik příkladů POP, jejichž syntéza byla cíleně optimalizována pro konkrétní aplikační účely těchto materiálů.

V oblasti adsorpce malých molekul na POP je velká pozornost věnována reverzibilnímu adsorpčnímu záchytu CO<sub>2</sub>. Wang a spolupracovníci v této souvislosti vyvinuli POP typu hustě sesíťované polymerní Schiffovy báze připravené neřetězovou polykondenzační polymerizací z 1,3,5,7-*tetrakis*(4-formylfenyl)adamantanu a 1,3-fenyldiaminu (Obr. 1) jehož specifický povrch určený metodou Brunauera, Emmetta a Tellera z adsorpčních izoterem dusíku při 77 K,  $S_{\text{BET}}$ , dosahoval hodnoty 1045 m<sup>2</sup>/g. Tato síť adsorbovala 15 hm% CO<sub>2</sub> při teplotě 273 K a tlaku CO<sub>2</sub> 1 bar. Příčinou takto účinné adsorpce byl vysoký obsah azomethinových skupin (-CH=N-) v POP a současně i optimální průměr mikropórů okolo 0,6 nm. Ukázalo se, že při použití jiného diaminu (např. 1,4-fenyldiaminu) pro syntézu POP došlo k výraznému nárůstu průměru mikropórů (na 1 až 2 nm), k poklesu specifického povrchu (376 m<sup>2</sup>/g) a k výraznému poklesu adsorpční kapacity POP pro CO<sub>2</sub> na hodnotu pouze 6,7 hm% (273 K, 1 bar).<sup>4</sup>

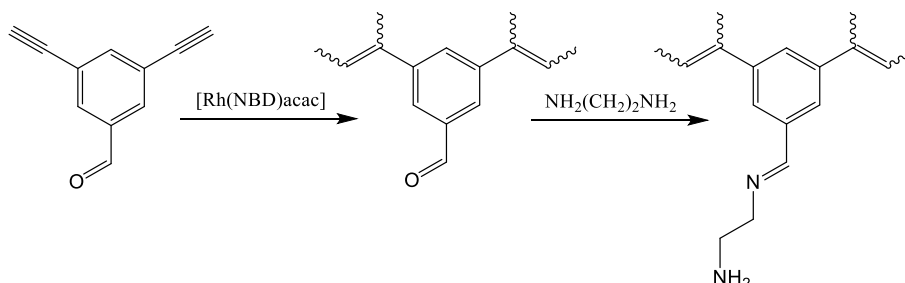


Obr. 1: Syntéza POP typu hustě sesíťované polymerní Schiffovy báze

Pozitivní vliv přítomnosti bazických dusíkatých skupin v POP na adsorpční kapacitu pro CO<sub>2</sub> byl prokázán i v práci naší skupiny popisující přípravu POP cestou homopolymerizace 3,5-diethynylbenzaldehydu kombinované s postpolymerizační modifikací primárního POP ethylendiaminem, jak ukazuje Obr. 2. Primární POP s aldehydovými skupinami a  $S_{\text{BET}} = 916 \text{ m}^2/\text{g}$  vykazoval adsorpční kapacitu pro CO<sub>2</sub> rovnou

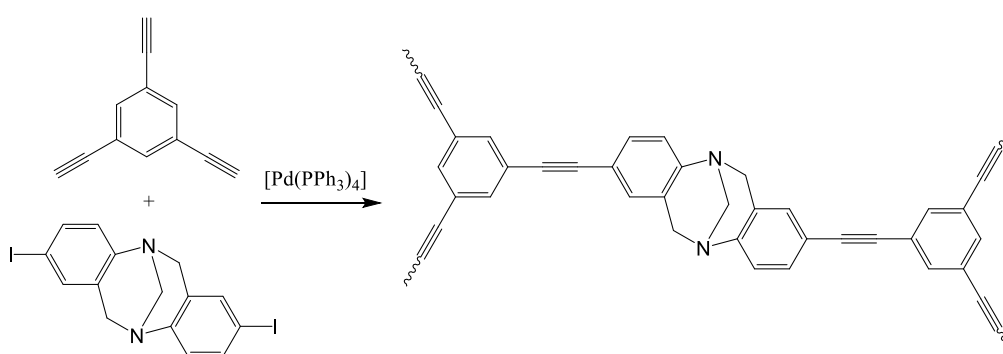


24 hm% (273 K, 7 bar CO<sub>2</sub>). Modifikovaný POP obsahující skupiny -CH=N-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-NH<sub>2</sub> vykazoval adsorpční kapacitu pro CO<sub>2</sub> rovnou 36 hm% (273 K, 7 bar), a to navzdory tomu, že jeho hodnota  $S_{\text{BET}}$  činila pouze 649 m<sup>2</sup>/g. Nárůst adsorpční kapacity v tomto případě jednoznačně odpovídal zavedení bazických dusíkatých skupin do struktury POP.<sup>15</sup>



Obr. 2: Syntéza POP se skupinami -CH=N-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-NH<sub>2</sub>

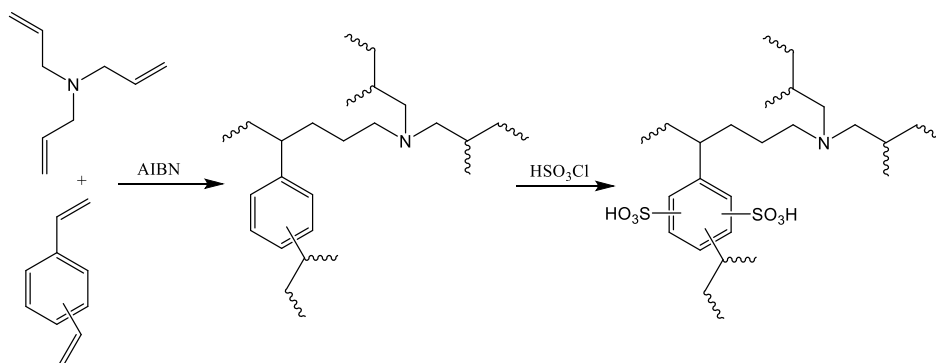
Příprava POP vhodných jako bazické nebo kyselé organokatalyzátory organických reakcí vyžaduje zavedení příslušných bazických nebo kyselých skupin do struktury POP. Obdobně jako v případě adsorpčně aktivních POP se i zde nabízí dvě možnosti: (i) přímá polymerizace monomerů s katalyticky aktivními skupinami nebo (ii) postpolymerizační zavedení těchto skupin do primárního POP. Du a kolektiv připravili přímou polymerizací pomocí Sonogashirovy spojovací reakce 1,3,5-triethynylbenzenu a diiodované Trögerovy báze (Obr. 3) POP obsahující organokatalyticky aktivní segmenty typu Trögerovy báze.



Obr. 3: Syntéza POP obsahujícího katalyticky aktivní segmenty typu Trögerovy báze cestou Sonogashirovy spojovací reakce

Takováto síť vykazovala specifický povrch s hodnotou  $S_{\text{BET}} = 750 \text{ m}^2/\text{g}$  a byla katalyticky aktivní při adici diethylzinku na 4-chlorbenzaldehyd za vzniku 1-(4-chlorofenyl)propan-1-olu, a to s 60% konverzí výchozích látek.<sup>16</sup>

Bhaumik a spolupracovníci syntetizovali POP řetězovou kopolymerizací divinylbenzenu a triallylaminu ( $S_{\text{BET}} = 903 \text{ m}^2/\text{g}$ ). Primární POP byl postpolymerizačně sulfonován na aromatických jádrech pomocí kyseliny chlorsírové (Obr. 4) za vzniku POP obsahujícího skupiny  $-\text{SO}_3\text{H}$  (množství 2,3 mmol/g) a vykazujícího  $S_{\text{BET}} = 406 \text{ m}^2/\text{g}$ , který byl s úspěchem použit jako kyselý heterogenní organokatalyzátor esterifikačních reakcí.<sup>8</sup>



Obr. 4: Syntéza POP obsahujícího katalyticky aktivní skupiny  $\text{SO}_3\text{H}$

V oblasti vývoje POP aplikačně využitelných jako heterogenní katalyzátory je největší pozornost věnována organometalickým katalyticky aktivním POP. Práce z této oblasti co do počtu vysoce převyšují počet prací zabývajících se organokatalyzátory typu POP. Z tohoto důvodu a samozřejmě i z důvodu, že tato diplomová práce se zabývá organometalickými POP je literárnímu přehledu o materiálech tohoto typu věnována speciální (následující) kapitola.

## 2.2 Organometalické POP

V literatuře je možno rozlišit dva základní typy organometalických POP. První (větší) skupinu těchto polymerů tvoří POP obsahující ve struktuře kovalentně zabudované

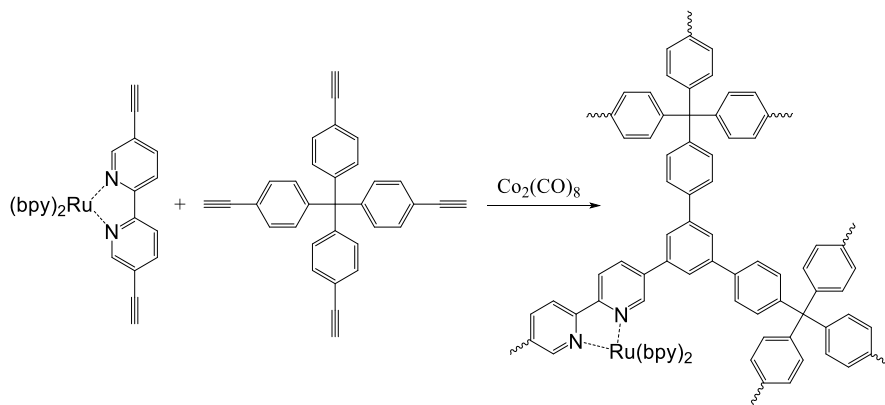
organometalické komplexy s ionty kovů v oxidačním stupni nejčastěji +I až +III. Druhou (výrazně menší) skupinu tvoří POP, u kterých jsou ve struktuře zabudovány nanočástice kovů.

POP obsahující organometalické komplexy jsou připravovány dvojím způsobem: (i) přímou polymerizací monomerních organometalických komplexů, nebo (ii) postpolymerizační metalací primárních POP obsahujících vhodné proligandy schopné komplexovat ionty kovů. V následujících odstavcích bude na příkladech vybraných z literatury ukázána škála syntetických postupů, které byly až dosud použity pro přípravu POP s kovalentně zabudovanými organometalickými komplexy. Jelikož jsou organometalické POP vyvíjeny především pro aplikace v oblasti heterogenní katalýzy, je následující text doplněn i zmínkami o organických reakcích, ve kterých byly připravené organometalické POP katalyticky aktivní.

### 2.2.1 Organometalické POP připravené přímou polymerizací

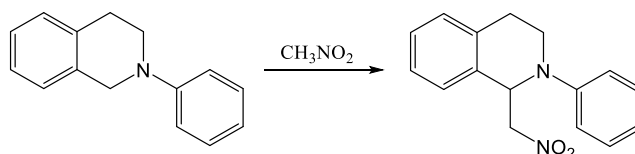
Pro účely této syntetické cesty musí být nejprve připraven vhodný organometalický komplex, který současně nese polymerizovatelné funkční skupiny. Organometalický komplex musí být kompatibilní se zvoleným způsobem polymerizace, tzn. komplex nesmí (příliš) inhibovat polymerizaci a současně by tento komplex neměl katalyzovat žádné transformace složek polymerizační směsi. Vzniklá polymerní síť by měla obsahovat kovalentně zabudovaný organometalický komplex v nezměněné podobě a měla by samozřejmě vykazovat porézní texturu.

Úspěšnou přípravu organometalické POP cestou přímé polymerizace popsali Xie, Wang, deKrafft a Lin. Jejich organometalická síť byla připravena kopolyklotrimerizací dvou ethynylovaných komonomerů: *tetrakis*(4-ethynylfenyl)methanu a komplexu [(bpy)<sub>2</sub>Ru(debpy)]Cl<sub>2</sub> (debpy = 5,5'-diethynyl-2,2'-bipyridin, bpy = 2,2'-bipyridin). Reakční schéma kopolyklotrimerizace je zobrazeno na Obr. 5. Tímto způsobem byla připravena organometalická síť, která vykazovala specifický povrch s hodnotou  $S_{\text{BET}} = 1348 \text{ m}^2/\text{g}$ .<sup>17</sup>



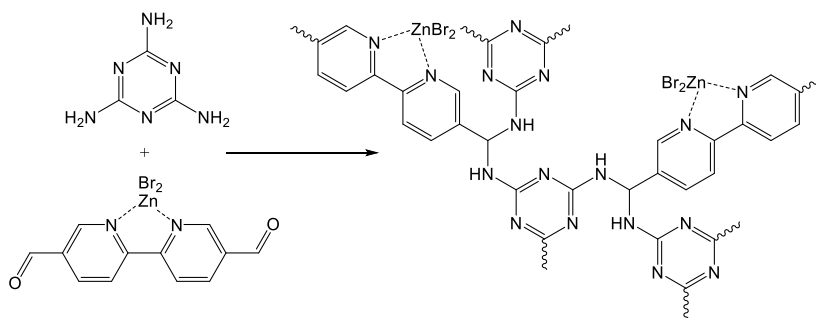
Obr. 5: Kopolycyklotrimerizace *tetrakis*(4-ethynylfenyl)methanu a  $[(bpy)_2Ru(debpy)]Cl_2$

Autoři dále uvádějí, že jejich organometalická síť byla fotokatalyticky aktivní při reakci nitromethanu s aromatickými terciárními aminy, jako je například *N*-fenyltetrahydroisochinolin. V tomto konkrétním případě pak vznikal 1-(nitromethyl)-*N*-fenyltetrahydroisochinolin, jak je uvedeno na Obr. 6, a to s 90 % konverze.<sup>17</sup>



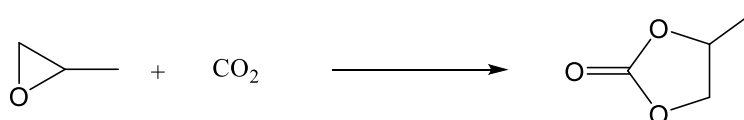
Obr. 6: Reakce *N*-fenyltetrahydroisochinolinu s nitromethanem za vzniku 1-(nitromethyl)-*N*-fenyltetrahydroisochinolinu fotokatalyzovaná organometalickou sítí obsahující komplexy ruthenia

Polymerizačně aktivní komplex s bipyridylovým ligandem použili také Chen, Li, Zhong a Yang. V jejich případě se jednalo konkrétně o 2,2'-bipyridin-5,5'-dikarbaldehyd metalovaný  $ZnBr_2$ , který společně s melaminem polykondenzoval za vzniku organometalické polymerní sítě obsahující ionty  $Zn^{2+}$  a aminalové spojky (Obr. 7). Pomocí  $N_2$  adsorpce byla stanovena hodnota  $S_{BET}$  na  $445 \text{ m}^2/\text{g}$ .<sup>18</sup>



Obr. 7: Polykondenzace komplexu  $[ZnBr_2(2,2'$ -bipyridin-5,5'-dikarbaldehyd)] a melaminu za vzniku organometalického POP

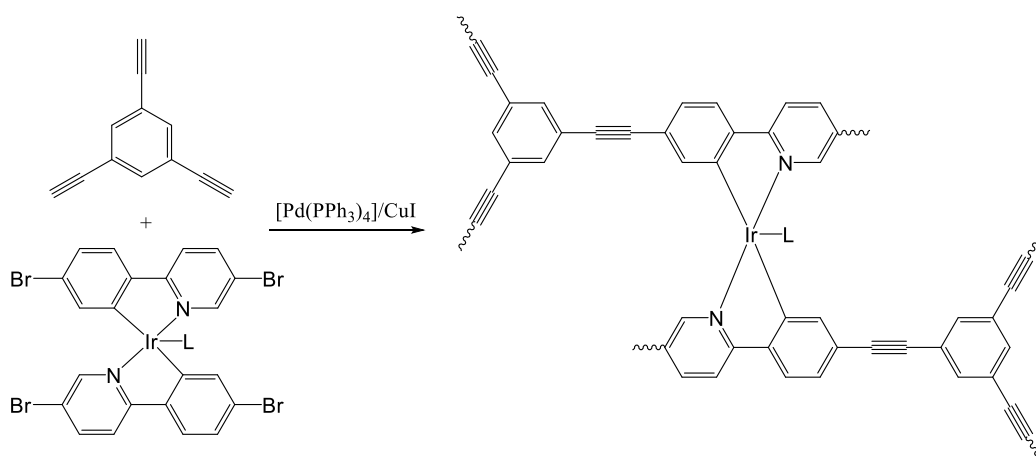
Takováto síť byla podle autorů publikace aktivní jako heterogenní katalyzátor cykloadičních reakcí oxidu uhličitého a epoxidů za vzniku cyklických karbonátů. Byla zejména studována katalytická aktivita POP pro reakci, která je znázorněna na Obr. 8, tedy adice  $CO_2$  na propylenoxid za vzniku propylenkarbonátu. V tomto případě bylo dosaženo 99% konverze substrátu.<sup>18</sup>



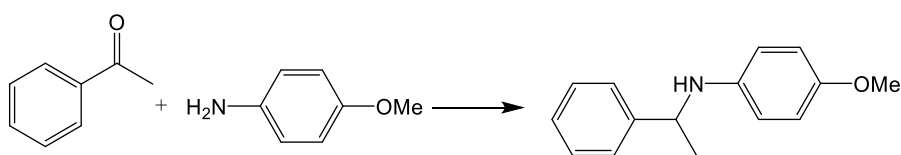
Obr. 8: Transformace propylenoxidu a  $CO_2$  na propylen karbonát

Tetrabromovaný komplex obsahující ionty  $Ir^{3+}$  koordinované fenylypyridinem použili jako výchozí monomer Cooper a kolektiv. Komplex byl transformován na organometalický POP pomocí Sonogashirovy spojovací reakce (couplingu) s 1,3,5-triethynylbenzenem, jak je ukázáno na Obr. 9. Koordinované ionty iridia měly v této síti jednak funkci katalytickou a jednak funkci síťující, jelikož propojovaly dva ligandy typu fenylypyridinu, které se oba zapojovaly do tvorby sítě. Takto připravený organometalický POP měl specifický povrch s hodnotou  $S_{BET} = 721 \text{ m}^2/\text{g}$ . Autoři dále testovali heterogenní katalytickou aktivitu této sítě na redukčních aminacích. Konkrétní případ je popsán pro redukční aminaci acetofenonu 4-methoxyanilinem za vzniku 4-methoxy-*N*-(1-fenylethyl)anilinu, viz Obr. 10. Tato reakce

heterogenně katalyzovaná organometalickým POP proběhla s výtěžkem 86 %.<sup>19</sup>



Obr. 9: Kopolymerizace 1,3,5-triethynylbenzenu s organometalickým komonomerem obsahujícím ionty Ir<sup>3+</sup> pomocí Sonogashirovy spojovací reakce

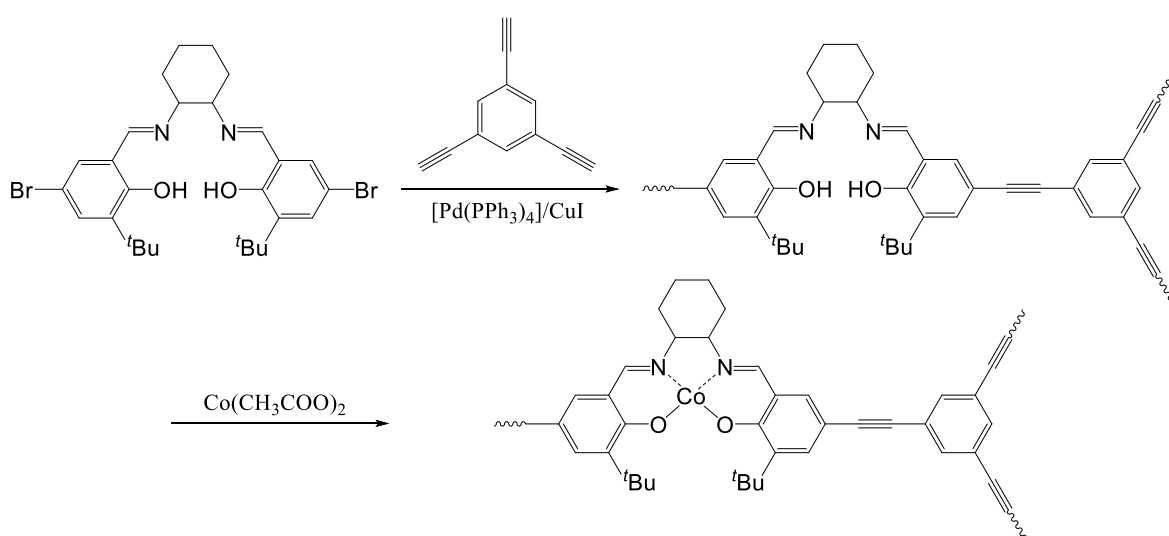


Obr. 10: Reduktivní aminace acetofenonu 4-methoxyanilinem za vzniku 4-methoxy-*N*-(1-fenylethyl)anilinu katalyzovaná POP obsahujícím ionty Ir<sup>3+</sup>

### 2.2.2 Organometalické POP připravené s použitím postpolymerizační metalace

V rámci této dvoustupňové metody je nejprve připraven nemetalovaný POP obsahující potřebné proligandy. Tento POP je následně metalován pomocí vhodných solí nebo komplexů příslušných kovů, a to tak, že anionty solí nebo ligandy komplexů jsou „vyměněny“ za ligandy přítomné v POP, čímž dojde k imobilizaci kovových iontů. V rámci tohoto procesu bývá sledována zejména změna specifického povrchu doprovázející příslušnou postpolymerizační metalaci.

Xie a kolektiv popsali přípravu POP syntetizovaných pomocí Sonogashirovy spojovací reakce z 1,3,5-triethynylbenzenu a dibromovaného proligandu typu Salen. Schéma přípravy POP je zobrazeno na Obr. 11. V primární nemetalované síti byl kovalentně zabudován proligand typu Salen, který obsahoval dvě azomethinové spojky (-CH=N-) a dvě -OH skupiny. Kombinace těchto funkčních skupin umožňovala proligandu komplexaci iontů přechodných kovů. Xie a kolektiv použili pro komplexaci ionty  $\text{Co}^{2+}$ , jejichž zdrojem byl  $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ . Zajímavé zjištění se týkalo specifických povrchů primární a metalované sítě, kdy v důsledku metalace došlo k navýšení tohoto povrchu, a to z hodnoty  $S_{\text{BET}} = 772 \text{ m}^2/\text{g}$  na hodnotu  $S_{\text{BET}} = 965 \text{ m}^2/\text{g}$ . Autoři však tento jev důkladněji nediskutují.<sup>20</sup>

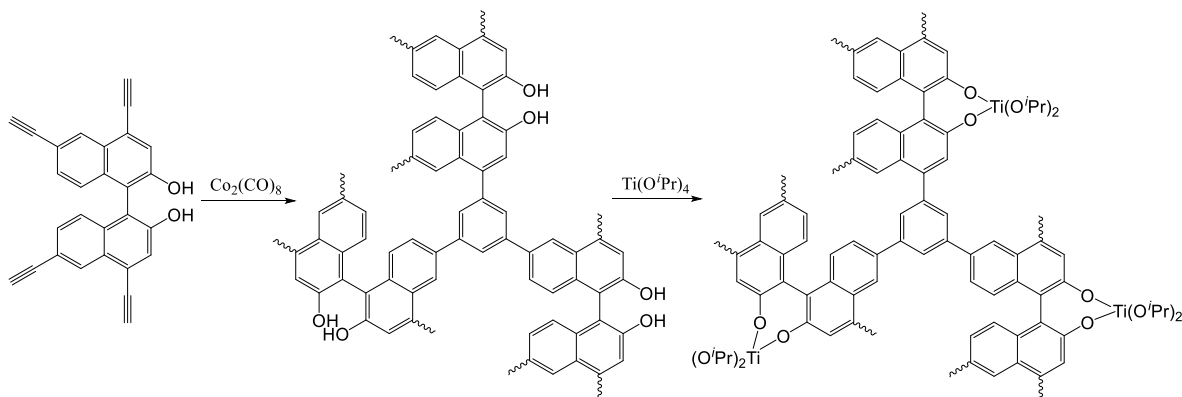


Obr. 11: Příprava polymerní sítě obsahující Salenový proligand a její následná metalace ionty  $\text{Co}^{2+}$

Organometalická síť tohoto typu byla aktivní jako heterogenní katalyzátor. Katalytická aktivita sítě byla studována na již výše popsané reakci, tedy na transformaci propylenoxidu s oxidem uhličitým za vzniku propylen karbonátu (reakce na Obr. 8 v Kapitole 2.2.1). Autorům se podařilo dosáhnout za daných podmínek až 98% konverze propylenoxidu.<sup>20</sup>

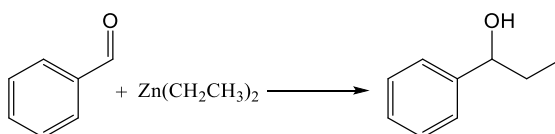
Další možnost přípravy organometalických polymerních sítí metodou postpolymerizační metalace popsali Ma, Wanderley a Lin. Jejich monomerem byl 4,4',6,6'-tetraethynyl-1,1'-binaftyl-2,2'-diol, který byl polycyklotrimerizován za použití

katalyzátoru  $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ . Reakční schéma je zobrazeno na Obr. 12. Výsledkem této reakce byl POP s vysokou hodnotou  $S_{\text{BET}} = 851 \text{ m}^2/\text{g}$  a s volnými  $-\text{OH}$  skupinami vhodnými pro postpolymerizační metalaci.<sup>21</sup>



Obr. 12: Polycyklotrimerizace 4,4',6,6'-tetraethynyl-1,1'-binaftyl-2,2'-diolu

Primární POP byl postpolymerizačně metalován pomocí *tetrakis*(isopropoxidu) titanu,  $\text{Ti}(\text{O}^i\text{Pr})_4$ , jak je ukázáno na Obr. 12. Tímto způsobem metalovaný POP byl vysoce aktivní jako heterogenní katalyzátor reakce diethylzinku s aromatickými aldehydy poskytující sekundární aromatické alkoholy. Autoři publikace testovali tuto katalytickou aktivitu zejména při transformaci benzaldehydu na 1-fenylpropan-1-ol za přítomnosti  $\text{Zn}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_2$  (viz Obr. 13), přičemž se ukázalo, že docházelo k téměř kvantitativní přeměně výchozí látky na produkt.<sup>21</sup>

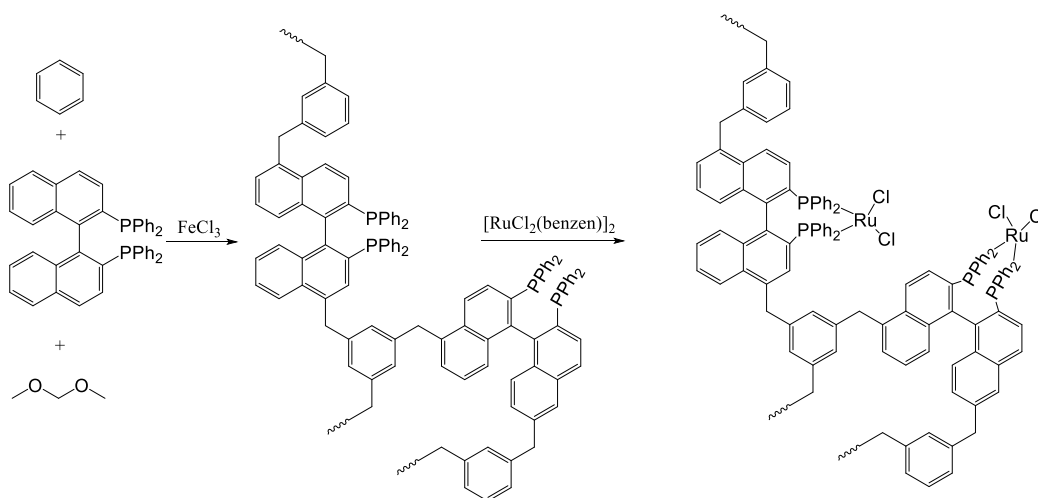


Obr. 13: Reakce benzaldehydu s diethylzinkem za vzniku 1-fenylpropan-1-olu katalyzovaná POP metalovaným  $\text{Ti}(\text{O}^i\text{Pr})_4$

Podobný proligand použili pro přípravu organometalických POP Wang a kolektiv. Základem byl opět binaftylový segment, tentokrát ale místo  $-\text{OH}$  skupin nesl skupiny difenylfosfinové,  $-\text{PPh}_2$ , a zároveň tento proligand nenesl žádné přímo polymerizovatelné

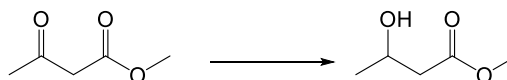


skupiny. V tomto případě syntéza probíhala jako takzvaná „knitting“ polymerizace, ke které autoři použili mimo již zmíněného proligandu další dva komonomery, a to benzen a formaldehyd dimethyl acetal. Při této neřetězové polymerizaci katalyzované  $\text{FeCl}_3$  dochází k propojování aromatických segmentů pomocí methylenových můstků, jak je ukázáno na Obr. 14. Připravený POP měl specifický povrch s velmi vysokou hodnotou  $S_{\text{BET}} = 1280 \text{ m}^2/\text{g}$ . Následná postpolymerizační metalace této sítě byla provedena pomocí komplexu  $[\text{RuCl}_2(\text{benzen})]_2$  (Obr. 14). Hodnota specifického povrchu po metalci zůstala téměř stejná,  $S_{\text{BET}} = 1268 \text{ m}^2/\text{g}$ .<sup>22</sup>



Obr. 14: „Knitting“ polymerizace a následná postpolymerizační metalace ionty  $\text{Ru}^{2+}$

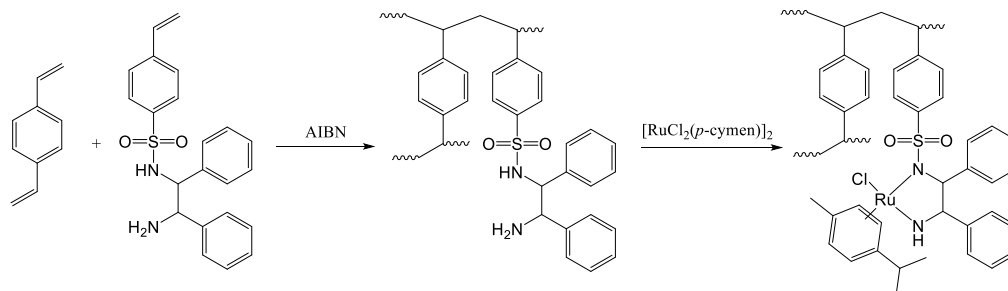
Tato síť obsahující koordinované částice  $\text{Ru(II)Cl}_2$  byla aktivní jako heterogenní katalyzátor hydrogenace methyl acetoacetátu za vzniku methyl 3-hydroxybutanoátu. Hydrogenace probíhala s téměř 100% výtěžky.<sup>22</sup>



Obr. 15: Transformace methyl acetoacetátu na methyl 3-hydroxybutanoát při heterogenní katalýze sítě obsahující ionty  $\text{Ru}^{2+}$

POP postpolymerizačně metalovaný částicemi  $\text{Ru(II)Cl}(p\text{-cymen})$  studovali Sun a kolektiv. V jejich případě byla ovšem primární nemetalovaná síť připravena řetězovou

radikálovou kopolymerizací vinylických monomerů iniciovanou azobisisobutyronitrilem. Prvním komonomerem byl *p*-divinylbenzen jakožto síťovadlo a druhým komonomerem byl nesíťující (*p*-styrensulfonyl)-1,2-difenylethyldiamin schopný koordinace kovu. Schéma kopolymerizace je zobrazeno na Obr. 16. Tímto způsobem byla připravena kopolymerická síť se specifickým povrchem až 702 m<sup>2</sup>/g. Síť byla následně postpolymerizačně metalována pomocí komplexu [RuCl<sub>2</sub>(*p*-cymen)]<sub>2</sub>. Naměřená hodnota specifického povrchu této organometalické sítě byla 652 m<sup>2</sup>/g.<sup>23</sup>



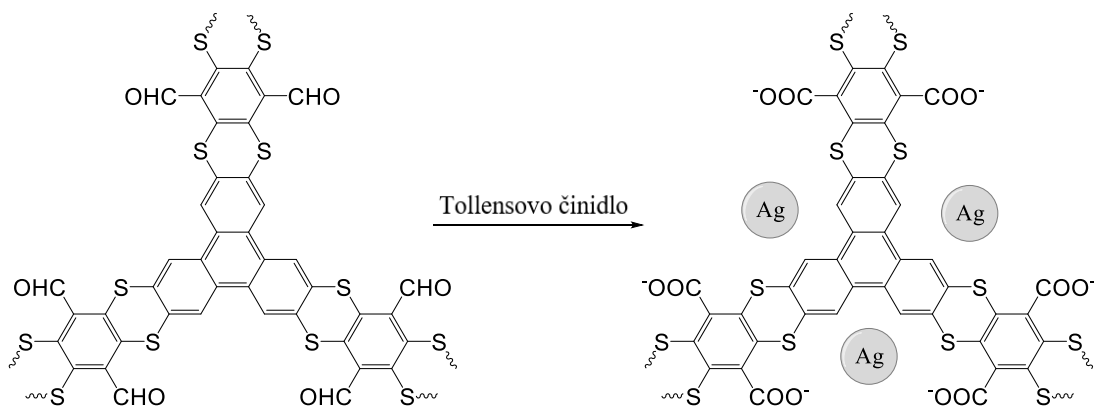
Obr. 16: Řetězová radikálová kopolymerizace *p*-divinylbenzenu a (*p*-styrensulfonyl)-1,2-difenylethyldiaminu a následná postpolymerizační metalace sítě

Autoři článku dále prokázali katalytickou aktivitu této organometalické sítě při hydrogenacích různých aromatických ketonů, přičemž reakce probíhaly za daných podmínek s takřka 100% výtěžky.<sup>23</sup>

### 2.2.3 Organometalické POP obsahující nanočástice kovů

Ve všech výše zmíněných případech byly v organometalických sítích pevně vázány kovalentními, či koordinačními vazbami jednotlivé kationty kovů. Avšak v literatuře byly popsány i případy, kdy POP obsahoval elementární kov ve formě nanočástic, které nebyly chemicky vázány k segmentům sítě. Takový případ popsali Liu a spolupracovníci, kteří připravili porézní polymerní síť obsahující volné aldehydové skupiny ( $S_{\text{BET}} = 686 \text{ m}^2/\text{g}$ ). Tato síť byla následně postpolymerizačně modifikována Tollensovým činidlem (amoniakální roztok AgNO<sub>3</sub>), což způsobilo jednak oxidaci aldehydových skupin sítě na

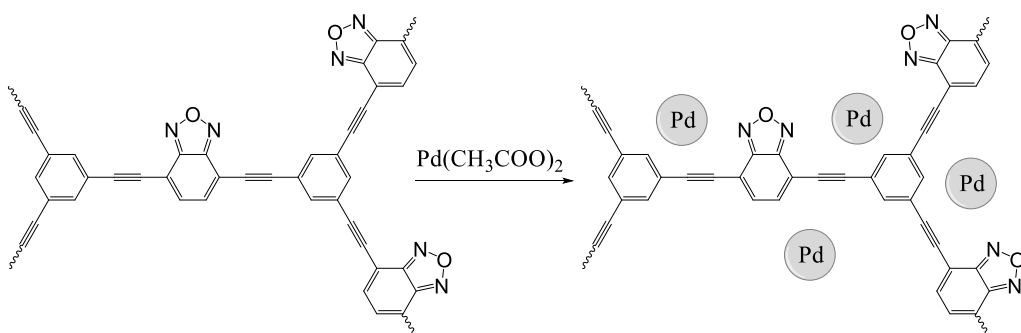
skupiny karboxylové a jednak vyredukování stříbrných nanočástic v síti, přičemž klesl specifický povrch síť na hodnotu  $S_{\text{BET}} = 126 \text{ m}^2/\text{g}$ . Schéma postpolymerizační modifikace je zobrazeno na Obr. 17. Autoři publikace navíc pomocí elementární analýzy zjistili, že síť obsahovala velké množství (33,5 hm%) kovového stříbra.<sup>24</sup>



Obr. 17: Postpolymerizační modifikace polymerní síť Tollensovým činidlem

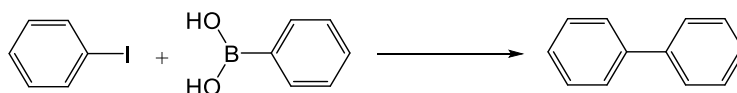
V publikaci je dále uvedeno, že stříbrem metalovaná síť v kombinaci s  $\text{NaBH}_4$  byla katalyticky aktivní při redukci aromatických nitro sloučenin na aromatické aminy.<sup>24</sup>

Podobný organometalický POP publikovali ve své práci Wang, Ghasimi, Landfester a Zhang. Ti nejprve připravili porézní polymerní síť Sonogashirovou spojovací reakcí 1,3,5-triethynylbenzenu a dibromovaného benzoxadiazolu se specifickým povrchem  $612 \text{ m}^2/\text{g}$ . Následně byla tato síť dispergována v acetonovém roztoku octanu palladnatého, přičemž došlo k vyredukování palladia ve formě nanočástic ve vnitřní struktuře síť, jak je ukázáno na Obr. 18. Tento proces vedl ke snížení specifického povrchu metalovaného POP na hodnotu  $S_{\text{BET}} = 176 \text{ m}^2/\text{g}$ .<sup>25</sup>



Obr. 18: Postpolymerizační modifikace polymerní sítě pomocí  $\text{Pd}(\text{CH}_3\text{COO})_2$  v acetonu

Následné testování heterogenní katalytické aktivity tohoto organometalického POP ukázalo jeho aktivitu při Suzukiho spojovací reakci. Modelová reakce jodbenzenu s fenylboronovou kyselinou poskytující bifenyly (Obr. 19) probíhala za katalýzy tímto POP s konverzí až 98 %.<sup>25</sup>



Obr. 19: Reakce jodbenzenu s fenylboronovou kyselinou za vzniku bifenyly katalyzovaná organometalickým POP s nanočásticemi Pd

## 2.3 Substituované polyacetyleny

### 2.3.1 Lineární substituované polyacetyleny

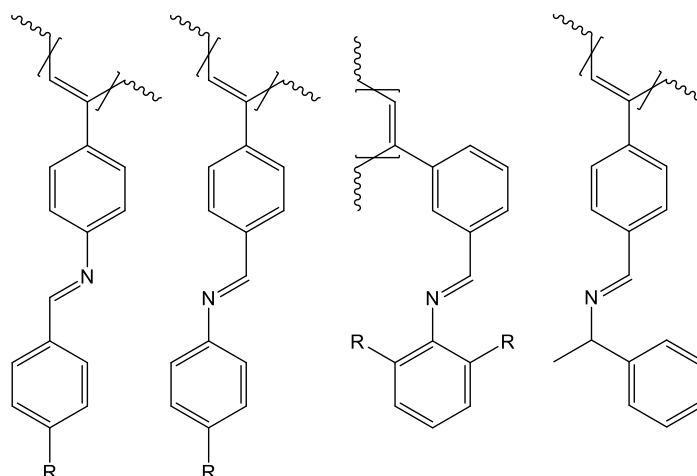
Lineární polyacetyleny (tj. polymery s obecným vzorcem  $(-\text{R}_1\text{C}=\text{CR}_2-)_n$ ,  $\text{R}_1, \text{R}_2 = \text{H}$ , alkyl/aryl) jsou velmi důležitou a velice podrobně studovanou skupinou  $\pi$ -konjugovaných polymerů.<sup>26</sup> Vysokou míru konjugace v hlavních řetězcích způsobuje pravidelné střídání jednoduchých a dvojných vazeb a částečná delokalizace  $\pi$ -elektronů, což má mimo jiné za následek i zvýšenou rigiditu hlavních řetězců. Prvním popsáním případem tohoto typu polymerů byl nerozpustný nesubstituovaný polyacetylen připravený koordinační polymerizací plynného acetyleny ve skupině prof. H. Shirakawy.<sup>27</sup> Tento nesubstituovaný

polyacetylen navíc po nadopování parami jódu vykazoval poměrně vysokou elektrickou vodivost. Později se jako více perspektivní ukázaly mono- a disubstituované polyacetyleny, kterými se začalo zabývat více prací. Shirakwa a další vědci, MacDiarmid a Heeger, byli v roce 2000 společně oceněni Nobelovou cenou za celkový přínos polyacetylenové chemii.

Polyacetyleny nemohou být připraveny řetězovými radikálovými ani řetězovými iontovými polymerizacemi právě z důvodu svého vysokého stupně  $\pi$ -konjugace, kdy se nepárový elektron či iontový náboj aktivního centra na takto konjugovaném systému snadno delokalizuje. Delokalizace poté způsobí zastavení propagace řetězce, tudíž touto cestou vznikají pouze oligomerní produkty. Příprava substituovaných polyacetylenů proto probíhá téměř výhradně cestou řetězové koordinační polymerizace, přičemž růstovým aktivním centrem je komplex přechodného kovu, který jako jeden z ligandů nese rostoucí polyacetylenový řetězec. Přechodné kovy většinou používané (ve formě organometalických komplexů a sloučenin) jako katalyzátory při řetězových koordinačních polymerizacích monosubstituovaných acetylenů jsou rhodium, wolfram, titan a molybden.<sup>28</sup> Rhodium je tím nejčastěji používaným přechodným kovem, a to ve formě organometalického komplexu, který obvykle nese jeden snadno odstupující ligand (v průběhu polymerizace je nahrazen rostoucím řetězcem) a jeden pevně vázaný ligand cyklodienového typu.<sup>29</sup> Výhodou katalyzátorů na bázi komplexů rhodia je jejich tolerance k široké škále funkčních skupin monomerů a dalších složek reakčního systému, kyslíku a vzdušné vlhkosti, což umožňuje snadnou přípravu různě funkcionalizovaných polyacetylenů. Katalyzátory na bázi komplexů rhodia navíc při polymerizacích za laboratorní teploty poskytují velmi stereoregulární substituované polyacetyleny, a to především z hlediska sekvenčního propojení monomerních jednotek do řetězců, kdy je upřednostněno propojení typu Hlava-Pata a také z hlediska konfigurace dvojné vazby, kdy převládá *cis* konfigurace. V literatuře již bylo popsáno několik set různých monosubstituovaných polyacetylenů, které byly připraveny s použitím katalyzátorů na bázi komplexů Rh. Většina těchto polyacetylenů nese arylový (nejčastěji fenylový) substituent, který je substituován dalšími, často heteroatomickými skupinami (CH<sub>3</sub>O-, CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>O-, F-, Cl-, I-, NO<sub>2</sub>-, CN-, atd.).<sup>29</sup>

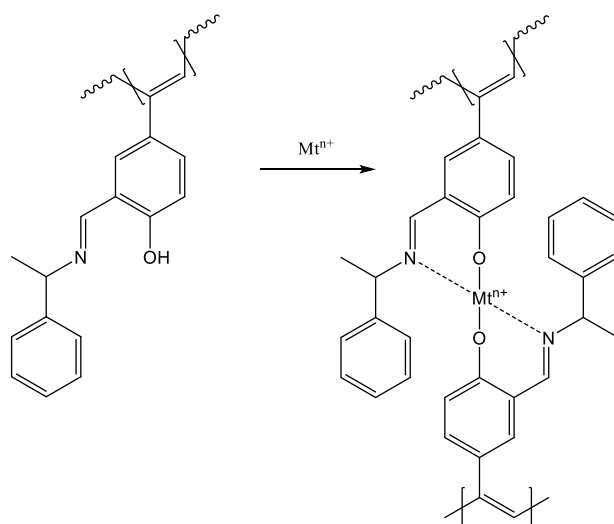
Zajímavou skupinu monosubstituovaných polyacetylenů tvoří lineární polymery nesoucí ve svých substituentech aromatické Schiffovy báze. Několik výzkumných skupin

včetně naší skupiny popsalo přípravu monosubstituovaných polyacetylenů s různým způsobem navázanými *N*-benzylidenaniliny a *N*-benzylidenbenzylaminy, které dále nesly různé uhlovodíkové nebo heteroatomické substituenty. Tyto polymery vznikaly ochotně polymerizací monoethynylovaných monomerů typu substituovaných *N*-benzyliden(ethynylanilin)ů, *N*-(ethynylbenzyliden)anilinů nebo *N*-(ethynylbenzyliden)-benzylaminů.<sup>30–32</sup> Ukázka polyacetylenů s aromatickými Schiffovými bázemi v postranních skupinách je uvedena na Obr. 20.



Obr. 20: Polyacetyleny s aromatickými Schiffovými bázemi v postranních skupinách

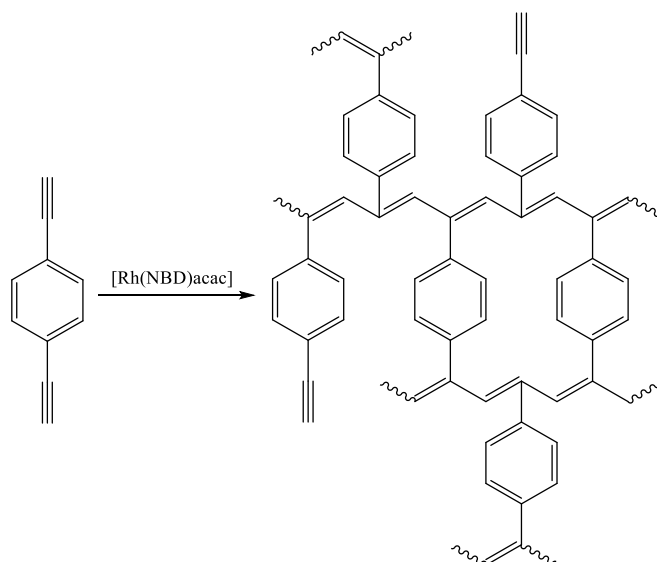
Schiffovy báze obsahující kromě azomethinové skupiny (-CH=N-) další vhodné substituenty jsou obecně známé jako proligandy pro účinnou komplexaci iontů přechodných kovů. Masuda a spolupracovníci ukázali, že tato schopnost proligandu typu Schiffovy báze zůstala zachována i po jeho zabudování do lineárního polyacetyleny. Autoři připravili polyacetyleny se substituenty typu *N*-salicylidenbenzylaminu, do kterých byly postpolymerizačně zavedeny dvou- a vícemocné ionty kovů, přičemž tato metalace současně způsobila sesíťování polymerních řetězců, jak je uvedeno na Obr. 21. Autoři práce nicméně nediskutovali texturu vzniklých organometalických sítí.<sup>33</sup>



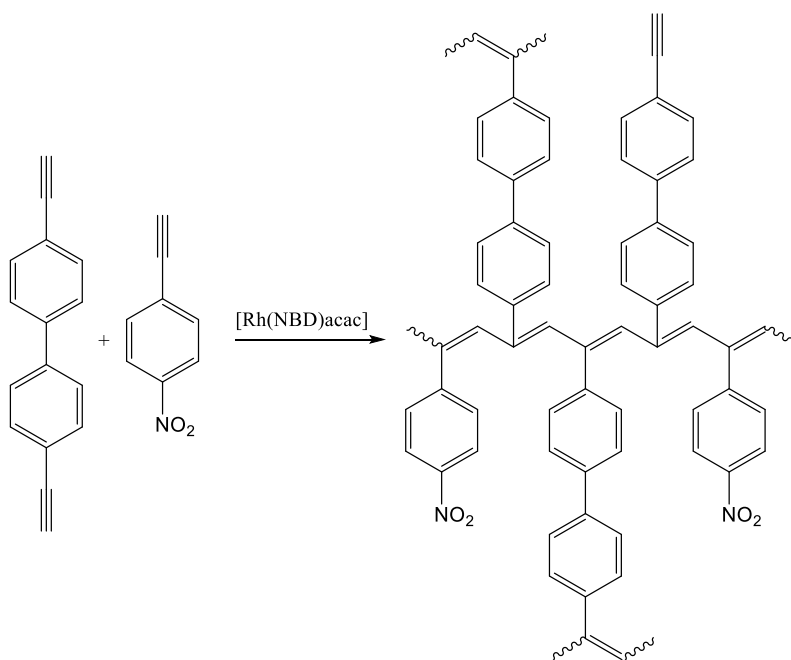
Obr. 21: Postpolymerizační metalace lineárního polyacetylenů se Schiffovými bazemi v postranních skupinách

### 2.3.2 Substituované polyacetyleny s architekturou polymerních sítí

Naprostá většina substituovaných polyacetylenů popsaných v literatuře má lineární polymerní architekturu, polymery jsou velmi často dobře rozpustné, což usnadňuje jejich zpracování na tenké polymerní filmy vhodné pro fotofyzikální aplikace. V literatuře je popsáno pouze několik příkladů vzniku polyacetylenových sítí cestou postpolymerizační transformace lineárních substituovaných polyacetylenů nesoucích pro síťování vhodné reaktivní skupiny. Úspěšný postpolymerizační vznik polyacetylenové sítě byl například popsán v závěru předcházející kapitoly (viz Obr. 21).<sup>33</sup> Přímou jednostupňovou syntézu polyacetylenových sítí popsala poprvé (v roce 2012) naše skupina mikroporézních polymerů na KFMCH PřF UK. Cestou řetězové koordinační homopolymerizace diethynylarenů (1,4-diethynylbenzen, 1,3-diethynylbenzen, 4,4'-diethynylbifenyl) katalyzovanou komplexy Rh byly připraveny polymerní sítě, ve kterých byly polyacetylenové hlavní řetězce hustě propojeny arylenými spojkami. Tyto sítě vykazovaly charakter POP s hodnotou  $S_{\text{BET}}$  až 1500 m<sup>2</sup>/g. Mikroporézní charakter polyacetylenových sítí byl dán: (i) hustým sesíťováním, (ii) rigiditou hlavních řetězců i síťujících spojek a (iii) vhodnou délkou síťujících spojek. Reakční schéma diskutované polymerizace je pro případ polymerizace 1,4-diethynylbenzenu ukázáno na Obr. 22.<sup>34</sup>



Obr. 22: Homopolymerizace 1,4-diethynylbenzenu za vzniku mikroporézní sítě



Obr. 23: Kopolymerizace DEBPh s (*p*-nitrofenyl)acetylenem za vzniku funkcionalizovaného POP

Pozdější publikace naší skupiny popsaly přípravu mikroporézních funkcionalizovaných polyacetylenových sítí například pomocí homopolymerizace



1,3-diethynylbenzenů nesoucích v poloze 5 heteroatomické funkční skupiny<sup>15</sup> nebo pomocí kopolymerizace *para*-substituovaných fenylylacetylenů a diethynylarenů (molární poměr komonomerů, 1:1). V konkrétním případě kopolymerizace 4,4'-diethynylbifenyly (DEBPh) s (*p*-nitrofenyl)acetylenem byl připraven POP (Obr. 23) s hodnotou specifického povrchu  $S_{\text{BET}} = 429 \text{ m}^2/\text{g}$ .<sup>35</sup>

V rámci dosud nepublikovaných studií naší skupiny bylo ukázáno, že lze snadno připravit i mikroporézní polyacetylenové sítě obsahující azomethinové skupiny (-CH=N-) Schiffových bazí. Tyto funkční skupiny byly do polyacetylenových POP zavedeny buď (i) cestou přímé polymerizace nebo (ii) cestou postpolymerizační. Přímé zavedení azomethinových funkčních skupin studovala ve své diplomové práci Mgr. Alena Hašková z naší skupiny na KFMCH PřF UK, když nejprve připravila dva diethynylované monomery typu aromatických Schiffových bazí, *N*-(4-ethynylbenzyliden)(4-ethynylanilin) a *N*-(3-ethynylbenzyliden)(3-ethynylanilin). Následnou homopolymerizací těchto monomerů nebo jejich kopolymerizací s DEBPh (molární poměr komonomerů v násadě = 1:1) probíhající bez porušení charakteru azomethinových skupin bylo připraveno několik POP s hodnotami specifických povrchů v intervalu 423 až 723  $\text{m}^2/\text{g}$ .<sup>36</sup> Postpolymerizační zavedení azomethinových skupin do polyacetylenových sítí jsem studoval já ve své bakalářské práci vypracované na KFMCH PřF UK. V tomto případě byly připraveny nejprve lineární polyacetyleny s postranními benzaldehydovými skupinami, které byly následně postpolymerizačně sesíťovány diaminickými síťovadly (např. 1,4-fenylendiamin, 1,2-ethylendiamin, benzidin, 1,2-diaminocyklohexan, aj.) za vzniku Schiffových bazí s azomethinovými skupinami v meziřetězcových spojkách. Touto cestou vznikaly POP s maximálním specifickým povrchem  $S_{\text{BET}} = 279 \text{ m}^2/\text{g}$ .<sup>37</sup>

Kompatibilita postupů využívaných při syntéze lineárních i sesíťovaných substituovaných polyacetylenů s azomethinovými skupinami v reakčních systémech a současně schopnost vhodně modifikovaných Schiffových bazí komplexovat ionty kovů, nás přivedla k myšlence vyvinout organometalické polyacetylenové sítě typu POP, ve kterých by byly ionty kovů komplexovány segmenty typu Schiffových bazí za současné tvorby meziřetězcových spojek. Konkrétní úkoly vytyčené v rámci zadání diplomové práce jsou uvedeny v následující kapitole.

### 3. Cíle diplomové práce

- Vyvinout nový typ organometalických porézních polymerů, potenciálně aplikovatelných v oblasti heterogenní katalýzy, majících kovalentní strukturu hustě propojených polyacetylenových sítí a obsahujících ve vysokém množství ionty  $\text{Cu}^{2+}$  a  $\text{Pd}^{2+}$  komplexované *N*-salicylidenanilinovými ligandy tvořícími kovalentní součást sítí. V rámci návrhů a realizací syntéz se zaměřit zejména na sítě, ve kterých by organometalické segmenty působily jako meziřetězcové spojky a aktivně tak přispívaly k tvorbě a udržení porézní textury sítí.
- Prostudovat homopolymerizační a kopolymerizační možnosti přípravy navržených sítí, a to s využitím jak prepolymerizačního tak postpolymerizačního způsobu zavedení iontů kovů. Provést detailní charakterizaci připravených sítí zaměřenou na složení, strukturu a texturní parametry sítí. Posoudit vztahy mezi způsobem přípravy sítí, jejich složením a strukturou na straně jedné a jejich texturními parametry na straně druhé.

## 4. Experimentální část

### 4.1 Použité chemikálie

(Acetylacetonato)(norbornadien)rhodium(I), [Rh(NBD)acac] (Aldrich)

1,4-Diethynylbenzen, DEB (TCI, >98%)

4,4'-Diethynylbifenylyl, DEBPh (TCI, >98%)

Dichlormethan (lach:ner), pro reakce byl předestilován z P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>

3-Ethynylanilin (TCI, >98%)

4-Ethynylanilin (TCI, >98%)

Fenylacetylen, PhA (Aldrich, 98%)

2-Hydroxy-5-ethynylbenzaldehyd (MolPort, 95%)

Methanol (Aldrich, ≥99%)

Monohydrát octanu měďnatého (Aldrich, 98%)

Octan palladnatý (Aldrich, ≥99,9%)

Salicylaldehyd (Aldrich, ≥99%)

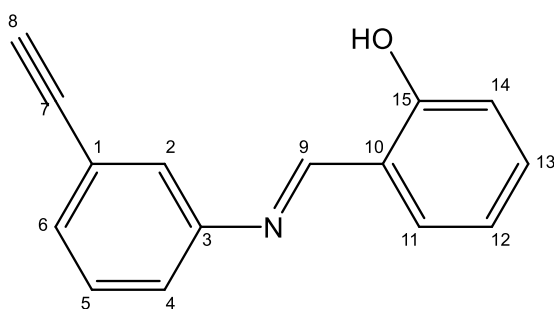
Tetrahydrofuran, THF (Aldrich, ≥99%)

### 4.2 Syntéza proligandů/monomerů

V rámci této diplomové práce byly připraveny tři nové, dosud nepopsané proligandy/monomery typu *N*-salicylidenanilinů lišící se pozicí či počtem ethynylových skupin na aromatických jádrech. Jednalo se o *N*-salicyliden(3-ethynylanilin) (SALANIH-1), *N*-salicyliden(4-ethynylanilin) (SALANIH-2) a *N*-(5-ethynylsalicyliden)(3-ethynylanilin)

(SALANIH-3). Všechny tři proligandy/monomery byly syntetizovány přímou kondenzací příslušných (ethynyl)salicylaldehydů s danými ethynylaniliny. Reakce probíhala v methanolu za laboratorní teploty. Reakční doba byla 90 minut.

Pro přípravu proligandů/monomerů bylo ve šroubovací skleněné vialce rozpuštěno 21 mmol příslušného ethynylanilinu a 21 mmol příslušného (ethynyl)salicylaldehydu v minimálním množství methanolu. Reakční směs byla míchána na magnetické míchačce po dobu 90 minut, přičemž došlo k vysrážení produktu. Vzniklý produkt byl pomocí frity vyzolován a promýván ledovým methanolem. Nakonec byl připravený proligand/monomer vysušen ve vakuové sušárně za laboratorní teploty.



Obr. 24: *N*-salicyliden(3-ethynylanilin) (SALANIH-1)

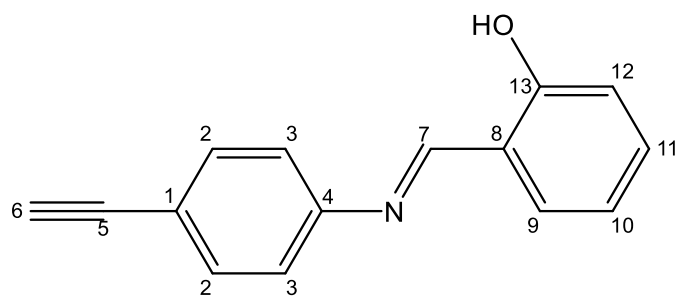
Výtěžek 69 %, žlutá krystalická látka, bod tání: 77,4 °C.

$\nu_{\max}$  (KBr)/ $\text{cm}^{-1}$  631s, 684s, 755s, 939m, 1140m, 1212m, 1284s, 1368m, 1502w, 1565s, 1620s, 2105vw, 3285s.

$\delta_{\text{H}}$  ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 400 MHz) 12,99 (s,  $1\text{H}^{\text{OH}}$ ), 8,65 (s,  $1\text{H}^9$ ), 7,45 (d,  $1\text{H}^{11}$ ), 7,42 (d,  $1\text{H}^6$ ), 7,40 (d,  $1\text{H}^2$ ), 7,39 (d,  $1\text{H}^5$ ), 7,01 (d,  $1\text{H}^{13}$ ), 6,99 (d,  $1\text{H}^{12}$ ), 6,97 (d,  $1\text{H}^{14}$ ), 6,95 (d,  $1\text{H}^4$ ), 3,20 (s,  $1\text{H}^8$ ).

$\delta_{\text{C}}$  ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 400 MHz) 164,2 ( $\text{C}^9$ ), 161,5 ( $\text{C}^{15}$ ), 149,0 ( $\text{C}^3$ ), 133,9 ( $\text{C}^{\text{arom}}$ ), 133,1 ( $\text{C}^{\text{arom}}$ ), 130,8 ( $\text{C}^{\text{arom}}$ ), 130,0 ( $\text{C}^{\text{arom}}$ ), 125,0 ( $\text{C}^{\text{arom}}$ ), 123,5 ( $\text{C}^{\text{arom}}$ ), 122,6 ( $\text{C}^{\text{arom}}$ ), 119,6 ( $\text{C}^{\text{arom}}$ ), 119,5 ( $\text{C}^{\text{arom}}$ ), 117,5 ( $\text{C}^{\text{arom}}$ ), 83,2 ( $\text{C}^7$ ), 78,1 ( $\text{C}^8$ ).

$m/z$  (HRMS ESI) 222,091502;  $\text{M}+\text{H}$  teoretická 222,091340.



Obr. 25: *N*-salicyliden(4-ethynylanilin) (SALANIH-2)

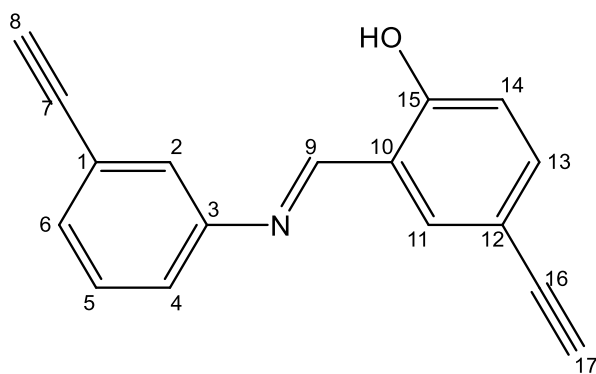
Výtěžek 65 %, světle žlutá krystalická látka, bod tání: 95,8 °C.

$\nu_{\max}$  (KBr)/ $\text{cm}^{-1}$  546m, 616m, 737s, 840s, 1190m, 1283s, 1488s, 1572m, 1624m, 2108vw, 3284m.

$\delta_{\text{H}}$  ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 400 MHz) 12,96 (s,  $1\text{H}^{\text{OH}}$ ), 8,65 (s,  $1\text{H}^7$ ), 7,56 (d,  $2\text{H}^2$ ), 7,45 (d,  $1\text{H}^9$ ), 7,41 (d,  $1\text{H}^{11}$ ), 7,28 (d,  $2\text{H}^3$ ), 7,01 (d,  $1\text{H}^{10}$ ), 6,97 (d,  $1\text{H}^{12}$ ), 3,20 (s,  $1\text{H}^6$ ).

$\delta_{\text{C}}$  ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 400 MHz) 164,1 ( $\text{C}^7$ ), 161,8 ( $\text{C}^{13}$ ), 149,4 ( $\text{C}^4$ ), 134,2 ( $\text{C}^{\text{arom}}$ ), 134,0 ( $\text{C}^{\text{arom}}$ ), 133,4 ( $\text{C}^{\text{arom}}$ ), 133,3 ( $\text{C}^{\text{arom}}$ ), 122,0 ( $\text{C}^{\text{arom}}$ ), 121,2 ( $\text{C}^{\text{arom}}$ ), 119,9 ( $\text{C}^{\text{arom}}$ ), 117,8 ( $\text{C}^{\text{arom}}$ ), 83,7 ( $\text{C}^5$ ), 78,5 ( $\text{C}^6$ ).

$m/z$  (HRMS ESI) 222,091362;  $\text{M}+\text{H}$  teoretická 222,091340.



Obr. 26: *N*-(5-ethynylsalicylidene)(3-ethynylanilin) (SALANIH-3)

Výtěžek 77 %, oranžová krystalická látka, bod tání: 159,8 °C.

$\nu_{\max}$  (KBr)/ $\text{cm}^{-1}$  608m, 667s, 817s, 935m, 1139s, 1223s, 1283s, 1357s, 1481m, 1565s, 1630m, 2106w, 3282s.

$\delta_{\text{H}}$  ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 400 MHz) 13,26 (s,  $1\text{H}^{\text{OH}}$ ), 8,61 (s,  $1\text{H}^9$ ), 7,59 (d,  $1\text{H}^{11}$ ), 7,52 (d,  $1\text{H}^6$ ), 7,50 (d,  $1\text{H}^5$ ) 7,43 (d,  $1\text{H}^2$ ), 7,32 (d,  $1\text{H}^{13}$ ), 6,98 (d,  $1\text{H}^4$ ), 6,96 (d,  $1\text{H}^{14}$ ), 3,20 (s,  $1\text{H}^8$ ), 3,08 (s,  $1\text{H}^{17}$ ).

$\delta_{\text{C}}$  ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 400 MHz) 163,5 ( $\text{C}^9$ ), 162,3 ( $\text{C}^{15}$ ), 148,9 ( $\text{C}^3$ ), 137,5 ( $\text{C}^{\text{arom}}$ ), 137,1 ( $\text{C}^{\text{arom}}$ ), 131,4 ( $\text{C}^{\text{arom}}$ ), 130,3 ( $\text{C}^{\text{arom}}$ ), 125,3 ( $\text{C}^{\text{arom}}$ ), 124,0 ( $\text{C}^{\text{arom}}$ ), 122,7 ( $\text{C}^{\text{arom}}$ ), 119,7 ( $\text{C}^{\text{arom}}$ ), 118,3 ( $\text{C}^{\text{arom}}$ ), 113,5 ( $\text{C}^{\text{arom}}$ ), 83,4; 83,3 ( $\text{C}^7+\text{C}^{16}$ ), 78,5; 76,6 ( $\text{C}^8+\text{C}^{17}$ ).

m/z (HRMS ESI) 246,091484; M+H teoretická 246,091340.

### 4.3 Homopolymerizace proligandů/monomerů

Připravené proligandy/monomery SALANIH-1, SALANIH-2 a SALANIH-3 byly dále homopolymerizovány řetězovou koordinační polymerizací katalyzovanou komplexem [Rh(NBD)acac] za vzniku (i) rozpustného lineárního polymeru Poly(SALANIH-1), (ii) nerozpustného lineárního polymeru Poly(SALANIH-2) a (iii) nerozpustné polymerní sítě Poly(SALANIH-3). Reakce probíhaly v prostředí dichlormethanu v argonové atmosféře při teplotě 75 °C a reakční doba byla 4 dny. Počáteční koncentrace proligandu/monomeru byla 0,3 M a koncentrace katalyzátoru byla 0,018 M. Objem polymerizační směsi činil 3 ml. Homopolymerizace SALANIH-1 a SALANIH-2 probíhaly jako roztokové polymerizace a terminace byla provedena převedením reakční směsi do nadbytku methanolu, což způsobilo vysrážení polymeru. Polymery, Poly(SALANIH-1) a Poly(SALANIH-2), byly odděleny filtrací, promyty methanolem a vysušeny ve vakuové sušárně za laboratorní teploty. Homopolymerizace SALANIH-3 byla srážecí reakcí. Vzniklá sraženina polymeru, Poly(SALANIH-3), byla oddělena filtrací, promyta dichlormethanem a vysušena ve vakuové sušárně za laboratorní teploty.

Typické provedení homopolymerizace je popsáno pro přípravu Poly(SALANIH-1). Bylo rozpuštěno 200 mg (0,9 mmol) *N*-salicyliden(3-ethynylanilin)u ve 2,5 ml dichlormethanu a 16 mg (0,05 mmol) katalyzátoru v 0,5 ml dichlormethanu. Oba roztoky byly smíseny ve skleněné ampuli, která byla následně zatavena a umístěna na 4 dny do sušárny přehřáté na 75 °C. Poté byla skleněná ampule otevřena a roztok byl převeden do nadbytku methanolu, čímž došlo k vysrážení produktu, který byl nejprve oddělen od kapalné fáze na fritě a poté promýván methanolem. Připravený polymer byl vysušen ve vakuové sušárně při laboratorní teplotě. Výtěžek reakce byl 63 %. Molekulárně hmotnostní charakteristiky připraveného polymeru byly:  $M_w = 23\ 000$ ,  $M_n = 11\ 000$  (hodnoty vztažené na polystyrenové standardy).

Při polymerizacích SALANIH-2 a SALANIH-3 provedených za stejných podmínek byly připraveny nerozpustné Poly(SALANIH-2) a Poly(SALANIH-3) ve výtěžcích 70 % a 98 %.

#### 4.4 Kopolymerizace proligandů/monomerů s diethynylareny

Proligandy/monomery SALANIH-1 a SALANIH-2 byly také kopolymerizovány, a to s diethynylovanými aromatickými síťovadly (i) 4,4'-diethynylbifenylem (DEBPh) a (ii) 1,4-diethynylbenzenem (DEB). Molární poměr komonomerů typu SALANIH a diethynylovaných aromatických síťovadel byl vždy 1:1. Polymerizačním katalyzátorem byl opět komplex [Rh(NBD)acac]. Touto cestou byly připraveny čtyři nerozpustné sítě: Poly(SALANIH-1-*co*-DEBPh), Poly(SALANIH-1-*co*-DEB), Poly(SALANIH-2-*co*-DEBPh) a Poly(SALANIH-2-*co*-DEB). Reakce probíhaly v prostředí dichlormethanu v argonové atmosféře při teplotě 75 °C. Počáteční koncentrace proligandu/monomeru byla 0,15 M, počáteční koncentrace aromatického síťovadla byla také 0,15 M a koncentrace katalyzátoru byla 0,018 M. Kopolymerizační směs měla objem 3 ml. Kopolymerizace probíhala jako srážecí reakce a výsledná sraženina byla oddělena od kapalné fáze, důkladně promyta dichlormethanem a vysušena.

Provedení kopolymerizace je podrobně popsáno pro přípravu sítě Poly(SALANIH-1-*co*-DEBPh). Bylo rozpuštěno 100 mg (0,45 mmol) SALANIH-1 v 1,5 ml dichlormethanu,

91,5 mg DEBPh (0,45 mmol) v 1 ml dichlormethanu a 16 mg (0,05 mmol) katalyzátoru v 0,5 ml dichlormethanu. Roztoky komonomerů byly smíseny ve skleněné ampuli a poté byl za míchání přidán roztok katalyzátoru. Ampule byla následně zatavena a umístěna do sušárny přehřáté na 75 °C. Zde reakční směs setrvala po dobu 5 dnů. Po otevření skleněné ampule byla vzniklá gelovitá sraženina, Poly(SALANIH-1-*co*-DEBPh), izolována filtrací, důkladně promyta dichlormethanem a vysušena ve vakuové sušárně za laboratorní teploty. Obdobným způsobem byly připraveny Poly(SALANIH-1-*co*-DEB), Poly(SALANIH-2-*co*-DEBPh) a Poly(SALANIH-2-*co*-DEB). Reakce proběhly s kvantitativními výtěžky.

#### 4.5 Příprava organometalických komplexů s ligandy SALANI-1 a SALANI-2

Organometalické komplexy typu [Mt(SALANI)<sub>2</sub>], obsahující ligandy SALANI-1 a SALANI-2, byly připraveny z proligandů/monomerů SALANIH-1 a SALANIH-2 a následujících solí: (i) monohydrátu octanu měďnatého, Cu(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>·H<sub>2</sub>O a (ii) octanu palladnatého, Pd(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>. Celkem byly připraveny následující 4 komplexy: [Cu(SALANI-1)<sub>2</sub>], [Cu(SALANI-2)<sub>2</sub>], [Pd(SALANI-1)<sub>2</sub>] a [Pd(SALANI-2)<sub>2</sub>].

[Cu(SALANI-1)<sub>2</sub>] byl připraven následujícím způsobem: 500 mg (2,26 mmol) SALANIH-1 bylo rozpuštěno v 15 ml methanolu a 226 mg (1,13 mmol) Cu(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>·H<sub>2</sub>O bylo rozpuštěno v 5 ml destilované vody. Oba roztoky byly smíseny ve skleněné šroubovací vialce. Reakční směs byla míchána na magnetické míchačce po dobu 5 dnů za laboratorní teploty. Během této doby došlo k vysrážení produktu. Vzniklá sraženina byla vyizolována na fritě a promyta nejprve methanolem a poté vodou. Nakonec byl produkt vysušen ve vakuové sušárně za laboratorní teploty. Výtěžek reakce byl 92 %. Stejným způsobem byl připraven [Cu(SALANI-2)<sub>2</sub>], výtěžek reakce byl 83 %.

[Pd(SALANI-1)<sub>2</sub>] byl připraven následujícím způsobem: 500 mg (2,26 mmol) SALANIH-1 bylo rozpuštěno ve 20 ml methanolu, k tomuto roztoku bylo přidáno 254 mg (1,13 mmol) pevného Pd(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>. Směs byla míchána na magnetické míchačce po dobu 5 dnů za laboratorní teploty, přičemž došlo k vysrážení produktu, který byl oddělen od



kapalné fáze na fritě a promyt methanolem.  $\text{Pd}(\text{CH}_3\text{COO})_2$  slabě polymerizuje koncové ethynylové skupiny, tudíž výsledný produkt obsahoval kromě  $[\text{Pd}(\text{SALANI-1})_2]$  též polymerní složku, která byla na rozdíl od  $[\text{Pd}(\text{SALANI-1})_2]$  nerozpustná v dichlormethanu. Pro izolaci  $[\text{Pd}(\text{SALANI-1})_2]$  byl proto surový produkt loužen v dichlormethanu a nerozpustná polymerní část byla oddělena od kapalné fáze na fritě. Kapalná fáze byla odpařena na rotační vakuové odparce do sucha, odparek byl převeden na fritu, kde byl promyt methanolem. Nakonec byl produkt vysušen ve vakuové sušárně za laboratorní teploty. Výtěžek reakce byl 40 %. Stejným způsobem byl připraven  $[\text{Pd}(\text{SALANI-2})_2]$ , výtěžek reakce byl 30 %.

#### 4.6 Homopolymerizace monomerních komplexů

V rámci diplomové práce byly homopolymerizovány všechny čtyři připravené monomerní komplexy za vzniku čtyř organometalických homopolymerních sítí: Poly[Cu(SALANI-1)<sub>2</sub>], NET-1; Poly[Cu(SALANI-2)<sub>2</sub>], NET-2; Poly[Pd(SALANI-1)<sub>2</sub>], NET-3 a Poly[Pd(SALANI-2)<sub>2</sub>], NET-4. Reakce probíhaly opět řetězovou koordinační polymerizací katalyzovanou komplexem [Rh(NBD)acac] v prostředí dichlormethanu v argonové atmosféře, a to při teplotě 75 °C.

Pro přípravu Poly[Cu(SALANI-1)<sub>2</sub>] (NET-1) bylo rozpuštěno 250 mg (0,5 mmol) [Cu(SALANI-1)<sub>2</sub>] v 6 ml dichlormethanu a 18 mg (0,06 mmol) katalyzátoru v 1 ml dichlormethanu. Roztoky byly smíseny ve skleněné ampuli, ta byla následně zatavena a umístěna do sušárny předehřáté na 75 °C na dobu 4 dnů. Během této doby se v ampuli vytvořila sraženina polymerní sítě, která byla po jejím otevření vyizolována na fritě a promyta dichlormethanem. Na závěr byla vzniklá polymerní síť vysušena ve vakuové sušárně za laboratorní teploty. Výtěžek reakce byl 60 %. Ostatní organometalické homopolymerní sítě byly připraveny stejným způsobem, výtěžky byly následující: NET-2, 55 %; NET-3, 90 %; NET-4, 82 %.

## 4.7 Kopolymerizace monomerních komplexů

Připravené monomerní komplexy typu  $[\text{Mt}(\text{SALANI})_2]$  byly také kopolymerizovány s ekvimolárním množstvím diethynylovaného aromatického síťovadla DEBPh. Vznikly tedy čtyři organometalické kopolymerní sítě:  $\text{Poly}\{[\text{Cu}(\text{SALANI-1})_2]\text{-co-DEBPh}\}$ , NET-5;  $\text{Poly}\{[\text{Cu}(\text{SALANI-2})_2]\text{-co-DEBPh}\}$ , NET-6;  $\text{Poly}\{[\text{Pd}(\text{SALANI-1})_2]\text{-co-DEBPh}\}$ , NET-7 a  $\text{Poly}\{[\text{Pd}(\text{SALANI-2})_2]\text{-co-DEBPh}\}$ , NET-8. Sítě byly připraveny řetězovou koordinační kopolymerizací, která byla katalyzována komplexem  $[\text{Rh}(\text{NBD})\text{acac}]$  v prostředí dichlormethanu v argonové atmosféře při teplotě 75 °C.

Pro přípravu sítě  $\text{Poly}\{[\text{Cu}(\text{SALANI-1})_2]\text{-co-DEBPh}\}$  bylo rozpuštěno 200 mg (0,4 mmol)  $[\text{Cu}(\text{SALANI-1})_2]$  v 8 ml dichlormethanu, 80 mg (0,4 mmol) DEBPh ve 2 ml dichlormethanu a 28 mg (0,09 mmol) katalyzátoru v 1 ml dichlormethanu. Roztoky komonomerů byly smíseny ve skleněné ampuli a poté byl za míchání přidán roztok katalyzátoru. Ampule byla následně zatavena a umístěna do sušárny předehřáté na teplotu 75 °C. Po 5 dnech byla ampule otevřena a vzniklá sraženina organometalické kopolymerní sítě byla separována filtrací, promyta dichlormethanem a vysušena ve vakuové sušárně za laboratorní teploty. Ostatní organometalické kopolymerní sítě byly připraveny stejným způsobem. Sítě byly připraveny v kvantitativních výtěžcích.

## 4.8 Postpolymerizační metalace Poly(SALANIH-1)

Rozpustný lineární polymer, Poly(SALANIH-1), byl metalován ionty  $\text{Cu}^{2+}$  a  $\text{Pd}^{2+}$  při použití  $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  a  $\text{Pd}(\text{CH}_3\text{COO})_2$  jako zdroje těchto iontů. Metalace probíhaly za laboratorní teploty, reakční doba byla 7 dnů. Metalace ionty  $\text{Cu}^{2+}$  probíhala v prostředí tetrahydrofuranu a metalace ionty  $\text{Pd}^{2+}$  v prostředí dichlormethanu.

Metalace ionty  $\text{Cu}^{2+}$  byla provedena následujícím způsobem: 100 mg (0,5 mmol monomerních jednotek) lineárního Poly(SALANIH-1) bylo rozpuštěno v 10 ml tetrahydrofuranu, 45 mg (0,25 mmol)  $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  bylo rozpuštěno taktéž v 10 ml tetrahydrofuranu. Následně byly oba roztoky smíseny ve skleněné šroubovací vialce a směs byla míchána na magnetické míchačce po dobu 7 dnů za laboratorní teploty. Během této

doby vznikla gelovitá sraženina, která byla poté izolována filtrací a promývána tetrahydrofuranem. Nakonec byl produkt vysušen ve vakuové sušárně za laboratorní teploty. Obdobným způsobem byla provedena i metalace ionty  $\text{Pd}^{2+}$ .

## 4.9 Postpolymerizační metalace polymerních sítí

Polymerní sítě Poly(SALANIH-1-co-DEBPh), Poly(SALANIH-1-co-DEB), Poly(SALANIH-2-co-DEBPh), Poly(SALANIH-2-co-DEB) a Poly(SALANIH-3) byly metalovány ionty  $\text{Cu}^{2+}$  a  $\text{Pd}^{2+}$  při použití  $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  a  $\text{Pd}(\text{CH}_3\text{COO})_2$  jako zdroje těchto iontů. Metalace probíhaly za laboratorní teploty, reakční doba byla 10 dnů. Metalace ionty  $\text{Cu}^{2+}$  probíhala v prostředí destilované vody a metalace ionty  $\text{Pd}^{2+}$  v prostředí dichlormethanu.

Typické provedení metalace je popsáno v následujícím odstavci pro případ metalace Poly(SALANIH-3) ionty  $\text{Pd}^{2+}$ . 100 mg (0,4 mmol monomerních jednotek) sítě Poly(SALANIH-3) bylo dispergováno ve 3 ml dichlormethanu. K této disperzi bylo přidáno 46 mg (0,2 mmol)  $\text{Pd}(\text{CH}_3\text{COO})_2$  rozpuštěného ve 2 ml dichlormethanu. Vzniklá reakční směs byla míchána na magnetické míchače po dobu 2 dnů, poté reakce pokračovala bez míchání po dobu dalších 8 dní. Následně byla metalovaná síť oddělena filtrací, promývána dichlormethanem a vysušena ve vakuové sušárně za laboratorní teploty.

## 4.10 Metody

### 4.10.1 $^1\text{H}$ a $^{13}\text{C}$ NMR spektroskopie

Rozpustné monomerní látky a lineární polymery byly charakterizovány pomocí NMR spektroskopie na spektrometru Bruker 400 MHz na PřF UK. Analýzy byly prováděny v prostředí  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  při koncentraci přibližně 15 mg látky na 1 ml deuterovaného rozpouštědla.

#### 4.10.2 $^{13}\text{C}$ CP/MAS NMR spektroskopie

Metoda  $^{13}\text{C}$  CP/MAS NMR ( $^{13}\text{C}$  Cross-Polarization Magic Angle Spinning) spektroskopie sloužila k charakterizaci nerozpustných polymerních sítí. Spektra byla získána na spektrometru Bruker Avance III HD 500 US/WB při rotační frekvenci 18 kHz. Tato rotační frekvence způsobí potlačení nežádoucích vedlejších signálů ve spektrálním rozsahu chemických posunů  $\delta = 0\text{-}200$  ppm. Všechna měření tohoto typu provedl Ing. Jiří Brus, PhD. z ÚMCH AV ČR.

#### 4.10.3 $\text{N}_2$ adsorpce/desorpce

Polymerní sítě byly texturně charakterizovány za pomoci metody měření adsorpčních a desorpčních izoterm dusíku při 77 K. Jemně namleté pevné vzorky byly nejprve odplyněny ve vakuu za teploty 353 K a zbytkového tlaku 1 Pa a poté probíhalo měření adsorpčních a desorpčních izoterm. Měření probíhalo do hodnoty relativního tlaku dusíku  $p/p_0 = 0,99$  ( $p_0 = 101\,325$  Pa). Z naměřených adsorpčních a desorpčních izoterm byla získána data k vypočtení texturních charakteristik polymerních sítí. Specifický povrch ( $S_{\text{BET}}$ ) byl vypočten metodou Brunauer, Emmett a Teller z množství adsorbovaného dusíku v intervalu  $p/p_0$  0,05 až 0,25. Maximum distribuce průměru mikropórů,  $D_{\text{mi}}$ , bylo odečteno z Horvathovy-Kawazoeovy křivky diferenciálního objemu pórů. Měření izoterm a příslušné výpočty provedla Bogdana Bashta, PhD. z KFMCH PřF UK na stroji Triflex V4.02 od firmy Micrometrics.

#### 4.10.4 Gelová permeační chromatografie, GPC

Hmotnostní charakterizace rozpustných lineárních polymerů byla provedena pomocí metody gelové permeační chromatografie. Měření bylo provedeno na chromatografu od firmy TSP, Thermo Separation Product, přičemž aparatura byla složena ze dvou kolon v sériovém uspořádání se styragelovou náplní Mixed B, Mixed C (Polymer Laboratories). Separované molekuly detekoval UV detektor od firmy Hewlett Packard series 1100. Měření probíhalo při vlnové délce 254 nm a mobilní fáze (THF) měla průtokovou rychlost 7 ml/min.

Analyzovaný vzorek byl injektován vždy v dávce 20  $\mu$ l. Chromatografické kolony byly kalibrovány za použití série lineárních polystyrenových standardů (Polymer Laboratories) s molekulovými hmotnostmi v rozsahu  $2 \cdot 10^2$ - $2 \cdot 10^6$ . Kalibraci kolon provedl a průběžně kontroloval RNDr. Jiří Zedník, PhD. z KFMCH PřF UK. Výsledkem analýz byl hmotnostní střed molekulových hmotností,  $M_w$  a početní střed molekulových hmotností,  $M_n$ .

#### 4.10.5 Infračervená spektroskopie

K charakterizaci pevných, jemně namletých vzorků byl použit spektrometr Nicolet Magna IR 760 a metoda difúzní reflexe – DRIFTS (Diffuse Reflectance Infrared Fourier Transform Spectroscopy). Jako pozadí (background) byl použit KBr.

#### 4.10.6 HR-MS spektrometrie

Spektra HR-MS (vysoko rozlišitelná hmotnostní spektrometrie) byla získána na přístroji Bruker Q-TOF Compact. Měření provedl RNDr. Martin Štícha, PhD. z KACH PřF UK.

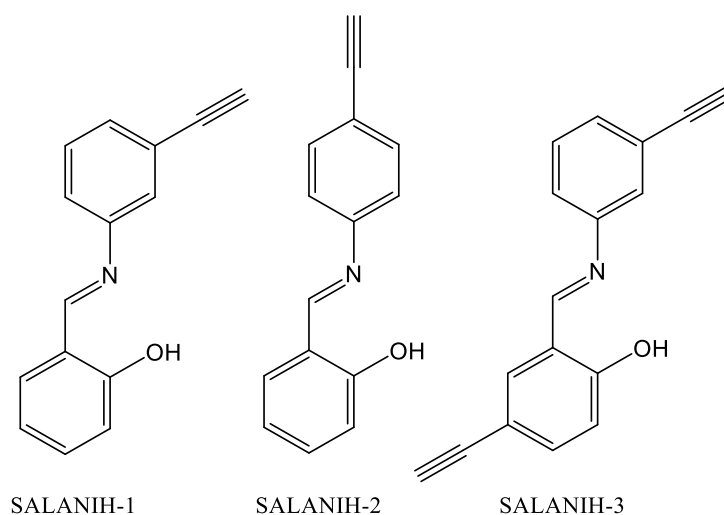
#### 4.10.7 Stanovení obsahů kovů

Obsahy kovů byly v polymerních sítích stanovovány v závislosti na druhu kovu různými metodami. V případě stanovení obsahu Pd byla použita metoda Energo Dispersní Rentgenové Fluorescenční spektroskopie (ED-XRF) a v případě stanovení obsahu Cu byla použita Atomová Absorpční spektrometrie (AAS). Před samotnými měřeními byly vzorky nejprve kompletně rozloženy v mikrovlnném reaktoru Biotage Initiator v prostředí  $\text{HNO}_3$  nebo  $\text{HNO}_3/\text{HClO}_4$ . Poté byl v případě použití metody ED-XRF mineralizovaný vzorek změřen na přístroji Spectro Xepos. V případě použití metody AAS byl mineralizovaný vzorek změřen na přístroji Perkin Elmer Model 3110. Měření obsahů kovů a následné vyhodnocení provedla RNDr. Olga Trhlíková, PhD. z ÚMCH AV ČR.

## 5. Výsledky a diskuze

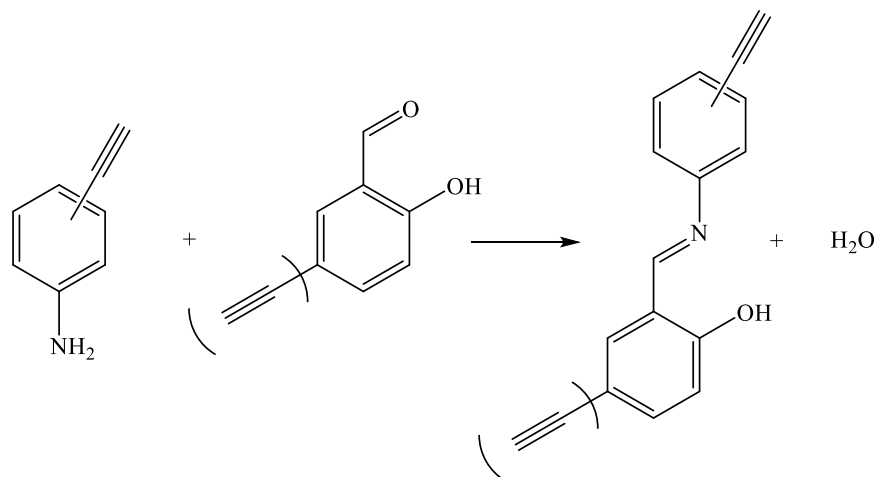
### 5.1 Příprava proliganďů/monomerů typu *N*-salicylidenanilinů s ethynlovými skupinami

Pro přípravu organometalických polymerních sítí diskutovaných v diplomové práci byly jako základní stavební bloky zvoleny tři nové látky typu *N*-salicylidenanilinů nesoucí jednu nebo dvě ethynlové skupiny. Jednalo se konkrétně o *N*-salicyliden(3-ethynylanilin) (SALANIH-1), *N*-salicyliden(4-ethynylanilin) (SALANIH-2) a *N*-(5-ethynylsalicyliden)(3-ethynylanilin) (SALANIH-3) (Obr. 27). Zvolené látky obsahovaly ve svých molekulách ethynlové skupiny, což mělo zajistit jejich polymerizovatelnost na polymery typu substituovaných polyacetylenů cestou řetězové koordinační polymerizace. Současně tyto látky obsahovaly *N*-salicylidenanilinové segmenty schopné deprotonace (odštěpením protonu ze skupiny -OH) za vzniku aniontu označovaného zkratkou SALANI. Očekávali jsme, že anionty SALANI, ať již ve formě monomeru nebo monomerních jednotek polymeru, budou (za přispění atomů dusíku z azomethinových spojek ligandů typu SALANI) schopné vázat dvoumocné ionty kovů,  $Mt^{2+}$ , za vzniku segmentů  $Mt(SALANI)_2$ . Látky SALANIH-1, SALANIH-2 a SALANIH-3 měly tedy současně plnit funkci komplexotvorného proliganďu a monomeru. Z tohoto důvodu jsme se rozhodli označovat tyto látky jako proliganďy/monomery.



Obr. 27: Proliganďy/monomery SALANIH-1, SALANIH-2 a SALANIH-3

Příprava SALANIH-1, SALANIH-2 a SALANIH-3 probíhala cestou kondenzace daného salicylaldehydu nebo 5-ethynylsalicylaldehydu s příslušným ethynylanilinem v prostředí minimálního množství methanolu. Obecné reakční schéma je znázorněno na Obr. 28. Jelikož byla rozpustnost vznikajících Schiffových bází v methanolu výrazně nižší, než rozpustnost výchozích látek, docházelo v průběhu kondenzace k jejich srážení, což výrazně posouvalo rovnováhu ve prospěch produktu a dovolilo připravit tyto produkty ve výtěžcích 65 až 77 %. Charakterizace těchto nově připravených látek je uvedena v Kapitole 4.2.



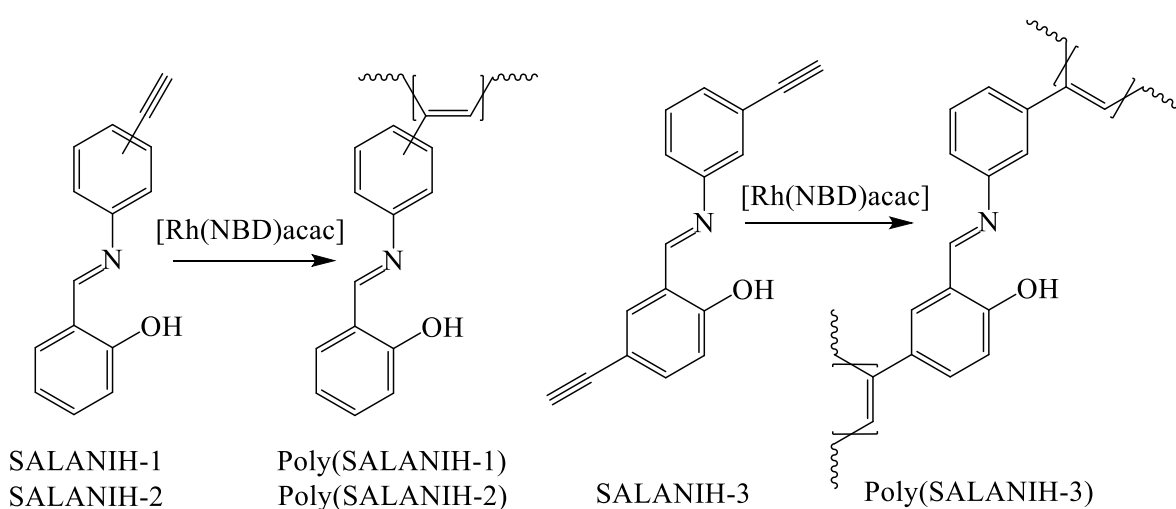
Obr. 28: Obecné reakční schéma přípravy proligandů/monomerů typu SALANIH

## 5.2 Příprava polymerů z ethynlovaných *N*-salicylidenanilinů

### 5.2.1 Homopolymerizace ethynlovaných *N*-salicylidenanilinů

Proligandy/monomery SALANIH-1, SALANIH-2 a SALANIH-3 byly homopolymerizovány řetězovou koordinační polymerizací katalyzovanou komplexem [Rh(NBD)acac] v prostředí dichlormethanu při teplotě 75 °C. Polymerizace poskytly v uspokojivých výtěžcích následující homopolymery: Poly[*N*-salicyliden(3-ethynylanilin)], Poly(SALANIH-1), (výtěžek 63 %); Poly[*N*-salicyliden(4-ethynylanilin)], Poly(SALANIH-2), (výtěžek 70 %) a Poly[*N*-(5-ethynylsalicyliden)(3-ethynylanilin)], Poly(SALANIH-3), (výtěžek 98 %). Polymerizační katalyzátory na bázi komplexů Rh(I) jsou známé tím, že ochotně polymerizují zejména aromatické monomery s terminálními

ethynylovými skupinami na příslušné poly(arylacetyleny) (viz Kapitola 2.3).<sup>29</sup> V literatuře je současně popsána polymerizace řady monoethynylovaných Schiffovýchází typu *N*-benzylidenanilinů, přičemž bylo ukázáno, že tato polymerizace probíhala bez narušení charakteru azomethinové (-CH=N-) skupiny monomeru. Předpokládali jsme proto, že i polymerizace SALANIH-1, SALANIH-2 a SALANIH-3 budou probíhat výhradně cestou transformace ethynylových skupin za vzniku (i) lineárních polyacetylenů Poly(SALANIH-1) a Poly(SALANIH-2) nesoucích *N*-salicylidenanilinové postranní skupiny a (ii) polymerní sítě Poly(SALANIH-3), ve které budou polyacetylenové řetězce sesíťovány *N*-salicylidenanilinovými spojkami, jak je ukázáno na Obr. 29.

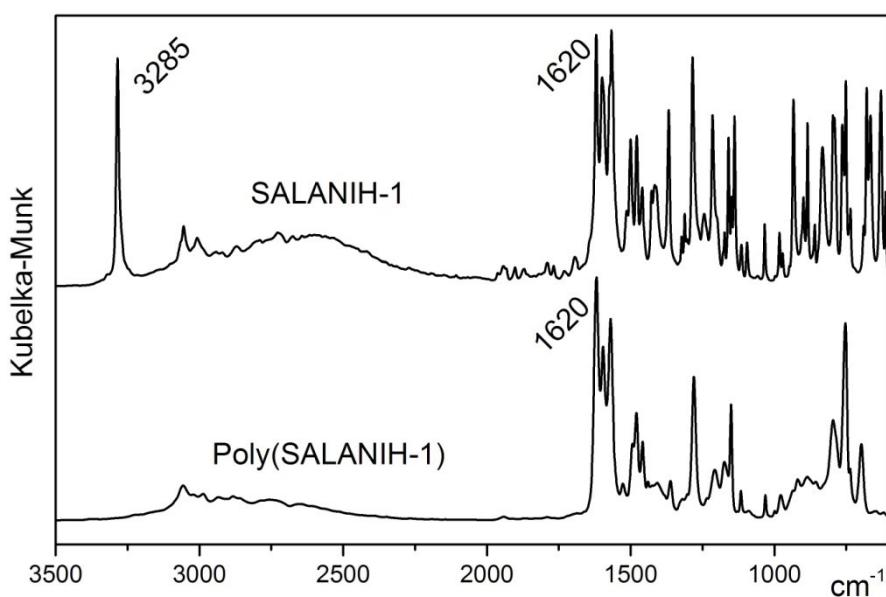


Obr. 29: Schéma polymerizací proligandů/monomerů za vzniku lineárních polymerů Poly(SALANIH-1) a Poly(SALANIH-2) a polymerní sítě Poly(SALANIH-3)

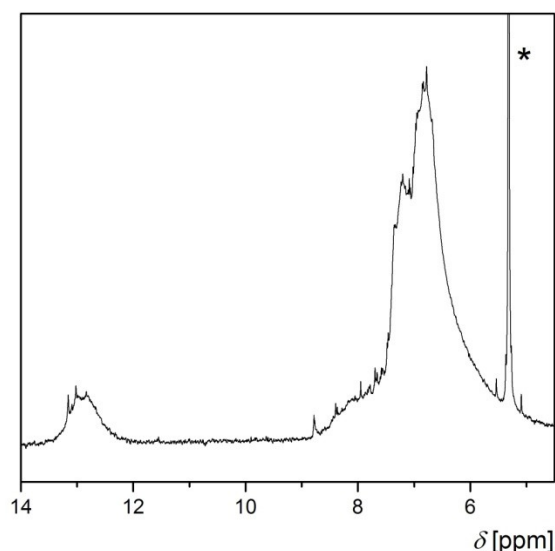
Polymerizace SALANIH-1 probíhala jako roztoková polymerizace a izolovaný Poly(SALANIH-1) byl rozpustný v tetrahydrofuranu a dichlormethanu. Dobrá rozpustnost koresponduje s představou lineární architektury Poly(SALANIH-1). Molekulárně hmotnostní charakterizace pomocí metody GPC poskytla tyto hodnoty:  $M_w = 23\ 000$ ,  $M_n = 11\ 000$  (hodnoty vztažené na polystyrenové standarty). Na Obr. 30 je zobrazeno porovnání infračervených (IR) spekter proligandu/monomeru SALANIH-1 a polymeru Poly(SALANIH-1). Signál  $3285\ \text{cm}^{-1}$  ve spektru monomeru přísluší valenční vibraci skupiny  $\equiv\text{C-H}$ . Tento signál není přítomen v IR spektru Poly(SALANIH-1), což odpovídá



transformaci ethynylové skupiny v důsledku polymerizace. Na druhé straně jak spektrum SALANIH-1, tak spektrum Poly(SALANIH-1) obsahuje výrazný pás u  $1620\text{ cm}^{-1}$ , který je charakteristický pro azomethinovou skupinu.<sup>38</sup> Obr. 31 ukazuje  $^1\text{H}$  NMR spektrum Poly(SALANIH-1). Široký signál v intervalu 4,5-8,0 ppm odpovídá vodíkům na aromatických uhlících a na uhlících hlavního řetězce. Na sestupné hraně tohoto signálu v intervalu 8,0-9,0 ppm se nachází signál vodíku azomethinové skupiny ( $-\text{CH}=\text{N}-$ ), signál 12,9 ppm odpovídá vodíku  $-\text{OH}$  skupiny *N*-salicylidenanilinových substituentů. Široký a špatně rozlišený charakter jednotlivých signálů  $^1\text{H}$  NMR spektra odráží konformační neuniformitu polymerních řetězců Poly(SALANIH-1). Z literatury je známo, že katalyzátory typu komplexů Rh(I) poskytují substituované polyacetyleny s převládající konfigurací hlavního řetězce typu *cis-transoid*.<sup>29</sup> Současně je však známo, že stárnutím těchto polymerů v roztoku, a to především za zvýšené teploty, dochází ke ztrátě pravidelného uspořádání hlavního řetězce v důsledku *cis-trans* izomerizace.<sup>39,40</sup> K tomuto jevu zřejmě došlo při syntéze Poly(SALANIH-1), která probíhala při teplotě  $75\text{ }^\circ\text{C}$  po dobu 4 dnů.

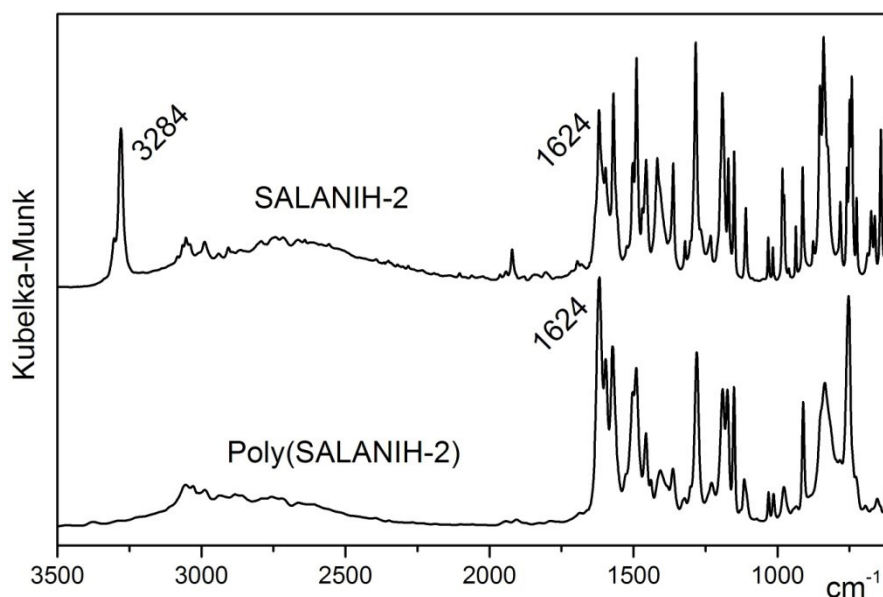


Obr. 30: Porovnání IR spekter SALANIH-1 a Poly(SALANIH-1)



Obr. 31:  $^1\text{H}$  NMR spektrum Poly(SALANIH-1) (v  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ), hvězdičkou je označen signál rozpouštědla

Taktéž polymerizace SALANIH-2 probíhala jako roztoková polymerizace, nicméně po vysrážení Poly(SALANIH-2) z reakční směsi methanolem se stal tento polymer nerozpustným (testovaná rozpouštědla: tetrahydrofuran, methanol a dichlormethan). Domníváme se, že nerozpustnost Poly(SALANIH-2) je dána především větší symetrií monomerní jednotky než v případě rozpustného Poly(SALANIH-1). V důsledku symetrie jsou řetězce Poly(SALANIH-2) v pevné fázi těsněji uspořádány, což zabraňuje rozpustnosti tohoto polymeru. Obr. 32 ukazuje porovnání IR spekter proligandu/monomeru SALANIH-2 a polymeru Poly(SALANIH-2). Obdobně jako v případě Poly(SALANIH-1) i ve spektru Poly(SALANIH-2) není přítomen signál charakteristický pro valenční vibraci skupiny  $\equiv\text{C-H}$  ( $3284\text{ cm}^{-1}$ ) a je zachován signál charakteristický pro azomethinovou skupinu ( $1624\text{ cm}^{-1}$ ), což je v souladu s představou o průběhu polymerizace ukázanou na Obr. 29.

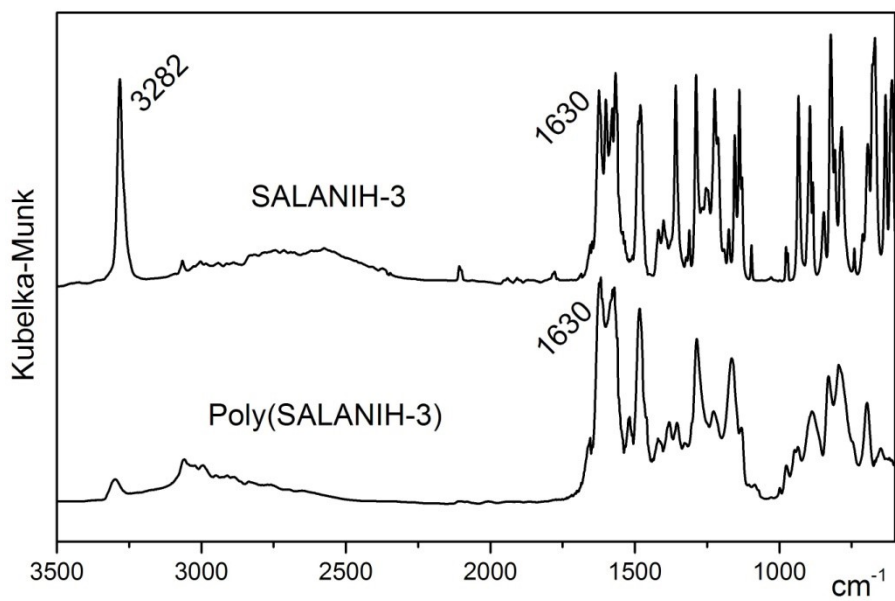


Obr. 32: Porovnání IR spekter SALANIH-2 a Poly(SALANIH-2)

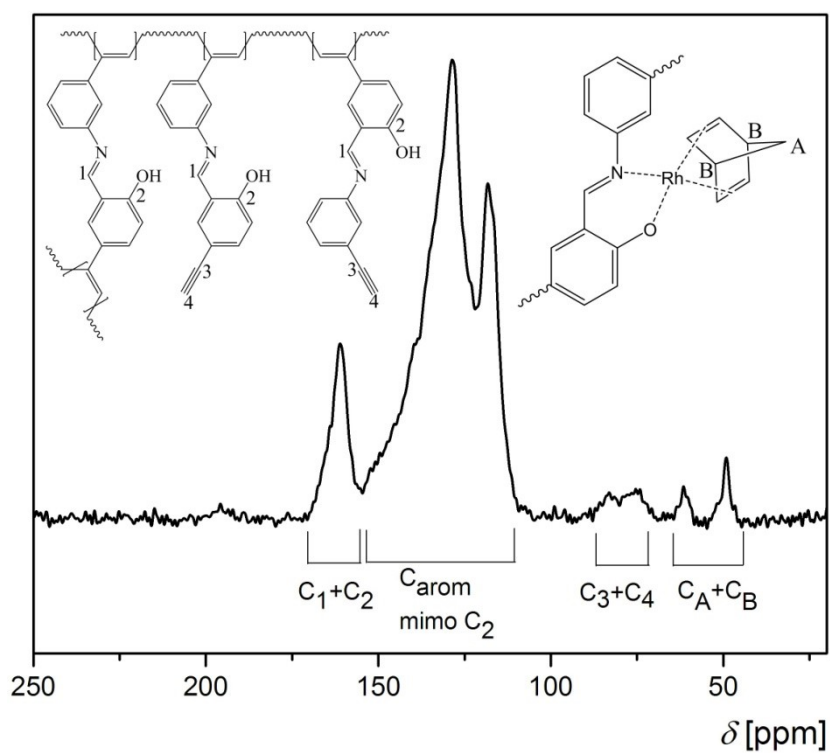
Proligand/monomer SALANIH-3 obsahující dvě dobře stericky dostupné polymerizovatelné ethynylové skupiny byl navržen tak, aby jeho řetězovou koordinační polymerizací vznikala hustě propojená polyacetylenová síť. Skutečnost, že polymerizace SALANIH-3 probíhala jako srážecí polymerizace, a že vzniklý Poly(SALANIH-3) byl nerozpustný (testovaná rozpouštědla: tetrahydrofuran, methanol a dichlormethan), odpovídá představě o sesíťovaném charakteru Poly(SALANIH-3).

Obr. 33 ukazuje porovnání IR spekter proligandu/monomeru SALANIH-3 a polymeru Poly(SALANIH-3). Ve spektru polymeru je zachován signál charakteristický pro azomethinovou skupinu ( $1630\text{ cm}^{-1}$ ). Při přechodu od SALANIH-3 k Poly(SALANIH-3) dochází současně k výraznému poklesu intenzity signálu charakteristického pro valenční vibraci skupiny  $\equiv\text{C-H}$  ( $3282\text{ cm}^{-1}$ ). Nicméně tento signál zůstává patrný (s nízkou intenzitou) i ve spektru Poly(SALANIH-3), což ukazuje, že Poly(SALANIH-3) obsahuje určité množství netransformovaných ethynylových skupin. Tento závěr potvrzuje i  $^{13}\text{C}$  CP/MAS NMR spektrum Poly(SALANIH-3), které je uvedeno na Obr. 34. Dominantním signálem tohoto spektra je široký strukturovaný pás v oblasti  $\delta = 109\text{-}154\text{ ppm}$ , jenž odpovídá uhlíkům hlavního řetězce a aromatickým uhlíkům mimo uhlíky nesoucí -OH skupinu. Ve

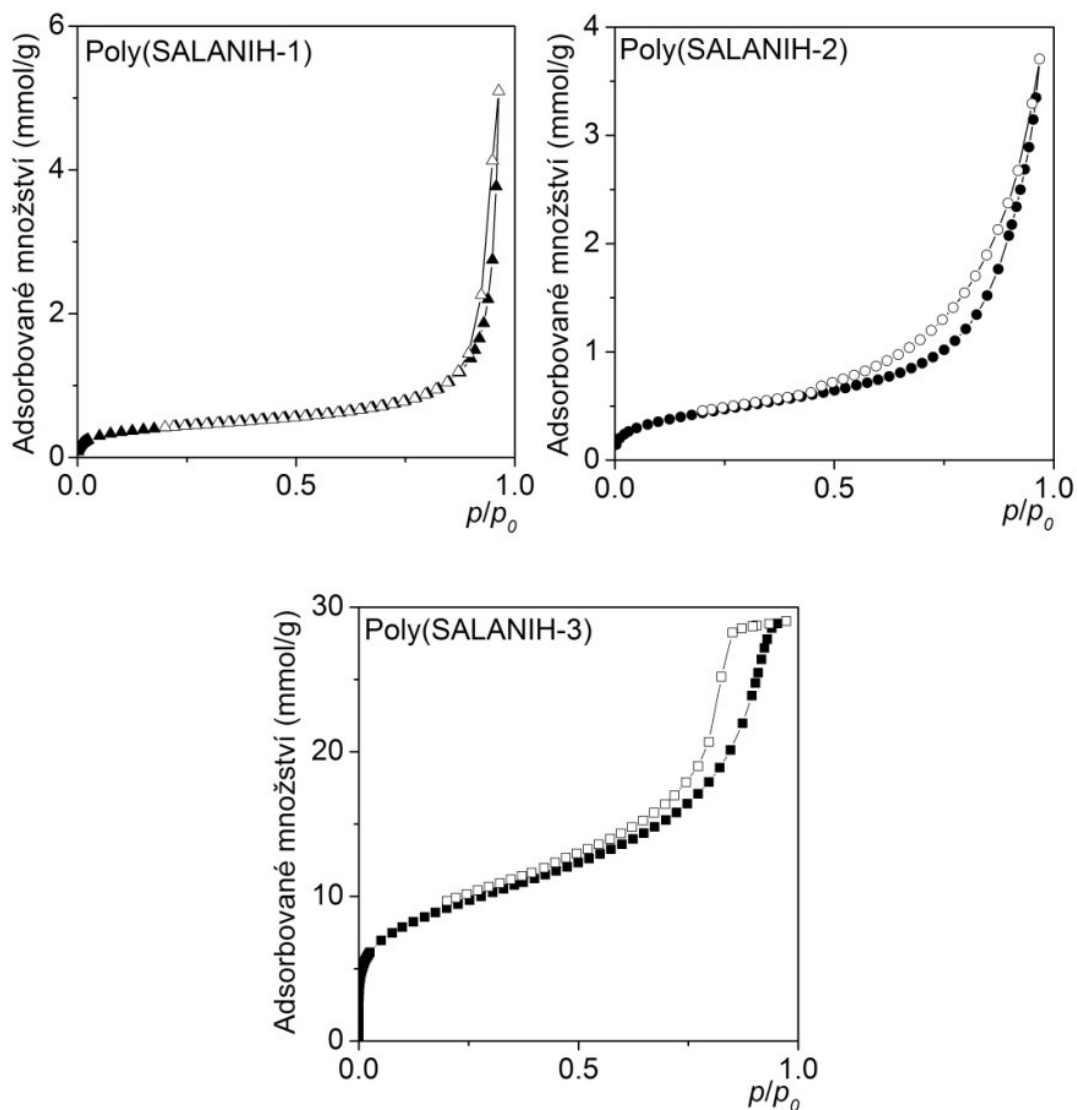
spektru je dále patrný signál  $\delta = 161$  ppm, který náleží jednak uhlíkům azomethinových skupin (uhlíky 1 na Obr. 34) a jednak aromatickým uhlíkům nesoucím -OH skupinu (uhlíky 2 na Obr. 34). Dále je ve spektru zřejmá dvojice signálů  $\delta = 83$  ppm a  $\delta = 75$  ppm odpovídajících uhlíkům nezreagovaných ethynylových skupin (uhlíky 3 a 4 na Obr. 34). S ohledem na signály ethynylových skupin v IR a  $^{13}\text{C}$  CP/MAS NMR spektrech Poly(SALANIH-3) je možno konstatovat, že molekuly SALANIH-3 byly zapojeny do polymerní sítě Poly(SALANIH-3) dvěma různými způsoby: (i) jako jednotky síťující, u kterých došlo k polymerizační transformaci obou ethynylových skupin a (ii) (zřejmě v menší míře) jako jednotky lineární, u kterých byla transformována pouze jedna ethynylová skupina, zatímco druhá zůstala nezreagována. Kromě výše zmíněných snadno přiřaditelných signálů obsahovalo  $^{13}\text{C}$  CP/MAS NMR spektrum Poly(SALANIH-3) další dva signály,  $\delta = 61$  ppm a  $\delta = 49$  ppm, které nelze přiřadit segmentům odvozeným od SALANIH-3. Domníváme se, že tyto signály přísluší  $\text{sp}^3$  uhlíkům koordinovaného norbornadienu (uhlíky A a B na Obr. 34), který byl jedním z ligandů polymerizačního katalyzátoru  $[\text{Rh}(\text{NBD})\text{acac}]$ . Přiřazení signálů  $\delta = 61$  ppm a  $\delta = 49$  ppm  $\text{sp}^3$  uhlíkům ligandu NBD bylo podpořeno na základě  $^{13}\text{C}$  NMR spektra  $[\text{Rh}(\text{NBD})\text{acac}]$  měřeného v  $\text{CDCl}_3$ . V této souvislosti je třeba zmínit, že tyto signály odpovídající norbornadienovému ligandu polymerizačního katalyzátoru  $[\text{Rh}(\text{NBD})\text{acac}]$  nebyly pozorovány v  $^{13}\text{C}$  CP/MAS NMR spektrech polymerních sítí připravených z (i) čistě uhlovodíkových diethynylarenů (např. 4,4'-diethynylbifenyl) nebo (ii) diethynylarenů typu aromatických Shiffových bazí neobsahujících -OH skupinu (např. *N*-(3-ethynylbenzyliden)(3-ethynylanilin), který je analogem SALANIH-3 avšak neobsahuje -OH skupinu),<sup>36</sup> což ukazuje, že zbytky katalyzátoru byly z těchto sítí dostatečně účinně vymyty. Domníváme se proto, že v případě Poly(SALANIH-3) byly *N*-salicylidenanilinové segmenty této sítě schopné komplexovat minimálně část polymerizačního katalyzátoru ve formě částic -Rh(NBD), jak je naznačeno na Obr. 34, přičemž takto koordinované Rh částice se nepodařilo standardním promýváním dichlormethanem ze sítě účinně odstranit. Z důvodů časových a kapacitních nebylo v rámci této práce provedeno stanovení obsahu Rh v Poly(SALANIH-3).



Obr. 33: Porovnání IR spekter SALANIH-3 a Poly(SALANIH-3)



Obr. 34:  $^{13}\text{C}$  CP/MAS NMR spektrum Poly(SALANIH-3)



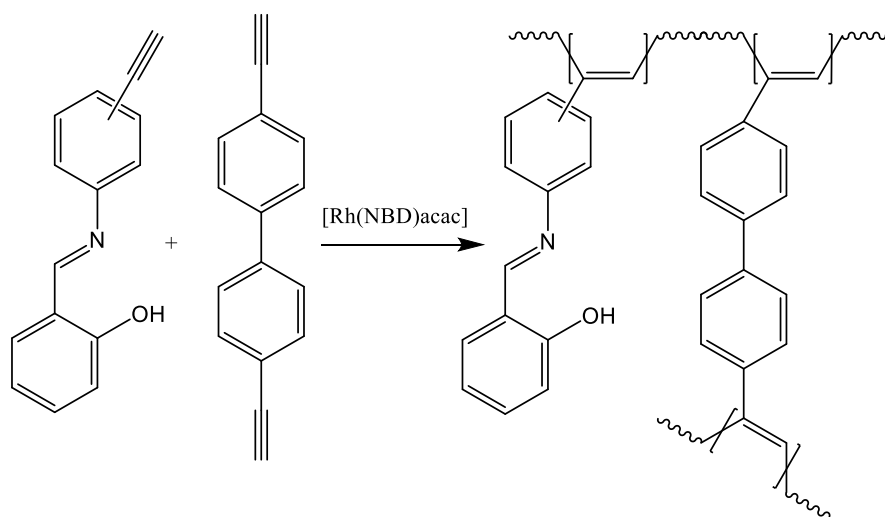
Obr. 35: Adsorpční (plné symboly) a desorpční (prázdné symboly) izotermie  $N_2$  pro Poly(SALANIH-1), Poly(SALANIH-2) a Poly(SALANIH-3)

Polymery připravené v rámci této kapitoly byly charakterizovány metodou adsorpce/desorpce  $N_2$  při 77 K. Příslušné adsorpční/desorpční izotermie jsou uvedeny na Obr. 35. Sesíťovaný Poly(SALANIH-3) poskytl izotermie typické pro mikro/mezoporézní organický polymer: strmý nárůst adsorbovaného množství  $N_2$  v intervalu  $p/p_0 = 0$  až 0,05 svědčí o přítomnosti mikropórů v materiálu, nárůst adsorbovaného množství pro hodnoty  $p/p_0 = 0,75$  až 1 spolu se zřetelnou adsorpční/desorpční hysterezí ukazuje, že kromě mikropórů obsahoval Poly(SALANIH-3) též mezopóry. Vyhodnocení adsorpční/desorpční

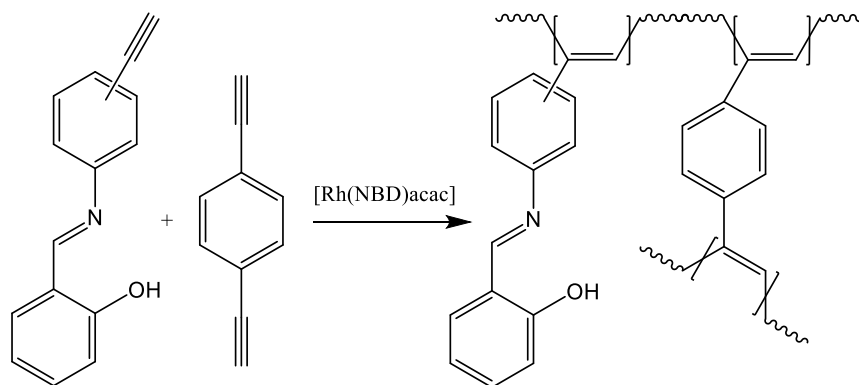
izotermy Poly(SALANIH-3) poskytlo tyto hodnoty: specifický povrch určený metodou Brunauera, Emmetta a Teller,  $S_{\text{BET}} = 740 \text{ m}^2/\text{g}$ , maximum distribuce průměru mikropórů u hodnoty  $D_{\text{mi}} = 0,7 \text{ nm}$ , maximum distribuce průměru mezopórů u hodnoty  $D_{\text{me}} = 11 \text{ nm}$ . Taktéž lineární polymery Poly(SALANIH-1) a Poly(SALANIH-2) vykazovaly měřitelnou, byť nízkou adsorpci  $\text{N}_2$ , jak je patrné z Obr. 35. Vyhodnocení příslušných izoterm poskytlo následující hodnoty  $S_{\text{BET}}$ :  $34 \text{ m}^2/\text{g}$  pro Poly(SALANIH-1) a  $36 \text{ m}^2/\text{g}$  pro Poly(SALANIH-2).

### 5.2.2 Kopolymerizace *N*-salicyliden(ethynylanilin)ů se síťovadly typu diethynylareny

Proligandy/monomery nesoucí jednu ethynylovou skupinu, SALANIH-1 a SALANIH-2, byly kopolymerizovány s diethynylovanými aromatickými síťovadly (diethynylareny). Jako síťovadla byly použity (i) 4,4'-diethynylbifenyl (DEBPh) a (ii) 1,4-diethynylbenzen (DEB). Počáteční poměr komonomerů v zásadě byl vždy 1:1. Takto byly připraveny čtyři kopolymerní sítě (viz Obr. 36 a Obr. 37): Poly(SALANIH-1-*co*-DEBPh), Poly(SALANIH-1-*co*-DEB), Poly(SALANIH-2-*co*-DEBPh) a Poly(SALANIH-2-*co*-DEB). Všechny sítě byly připraveny v kvantitativním výtěžku, tedy komonomerní složení sítě odpovídalo komonomerním složením zásad.



Obr. 36: Obecné schéma kopolymerizace proligandů/monomerů s DEBPh



Obr. 37: Obecné schéma kopolymerizace proligandů/monomerů s DEB

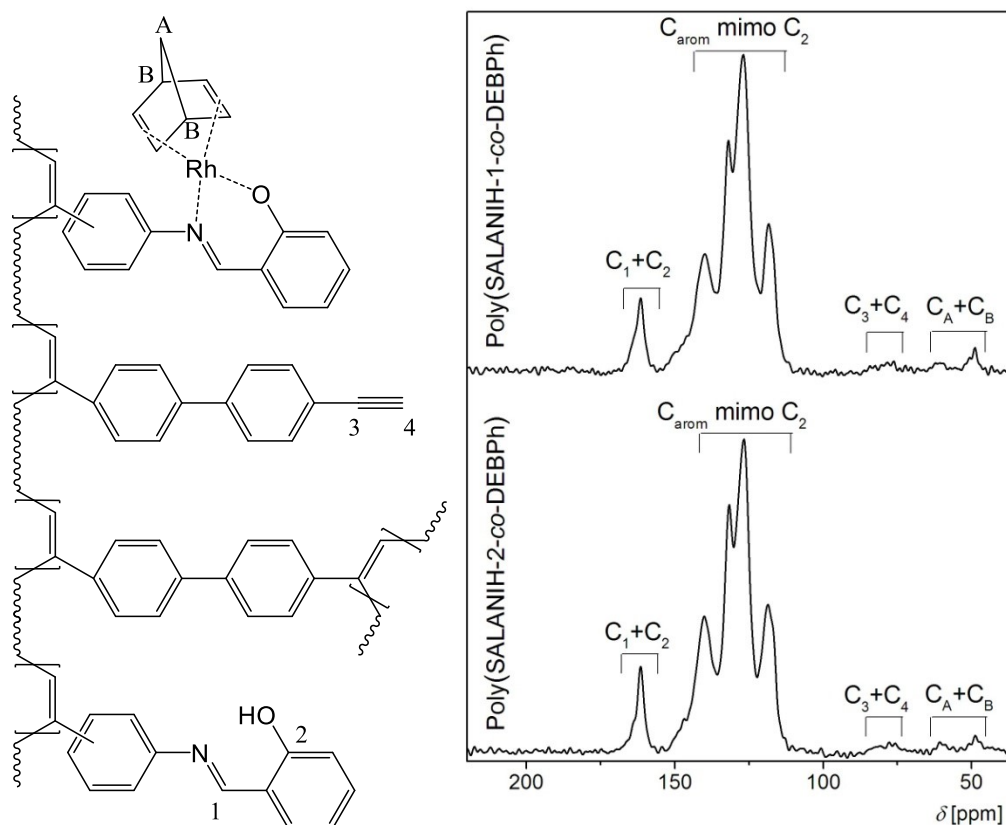
Tab. 2 Kopolymerní sítě Poly(SALANIH-1-*co*-DEBPh), Poly(SALANIH-1-*co*-DEB), Poly(SALANIH-2-*co*-DEBPh) a Poly(SALANIH-2-*co*-DEB): komonomery použité pro syntézu, specifický povrch,  $S_{\text{BET}}$  a maximum distribuce průměru mikropórů,  $D_{\text{mi}}$

Sít'	Proligand/monomer	Sít'ovadlo	$S_{\text{BET}}$ [m <sup>2</sup> /g]	$D_{\text{mi}}$ [nm]
Poly(SALANIH-1- <i>co</i> -DEBPh)			449	0,9
Poly(SALANIH-1- <i>co</i> -DEB)			0	-
Poly(SALANIH-2- <i>co</i> -DEBPh)			506	0,8
Poly(SALANIH-2- <i>co</i> -DEB)			30 <sup>a)</sup>	-

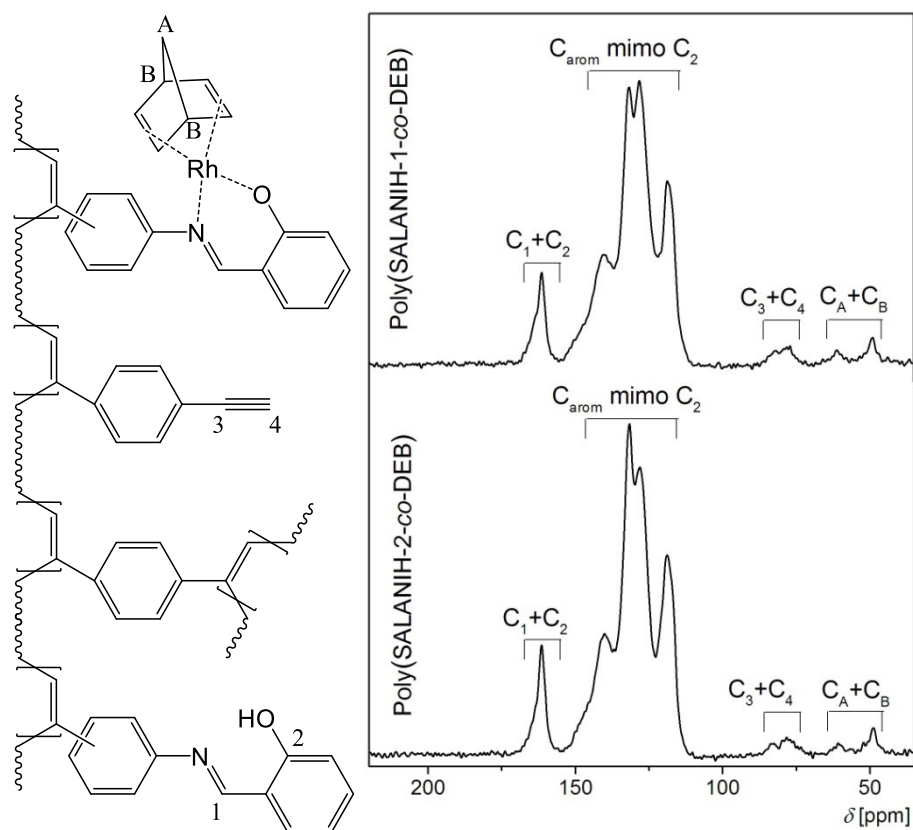
<sup>a)</sup>Obtížně reprodukovatelné, pomalé ustanovování adsorpční rovnováhy.



$^{13}\text{C}$  CP/MAS NMR spektra sítí Poly(SALANIH-1-*co*-DEBPh), Poly(SALANIH-1-*co*-DEB), Poly(SALANIH-2-*co*-DEBPh) a Poly(SALANIH-2-*co*-DEB) jsou uvedena spolu s přiřazením na Obr. 38 a Obr. 39. Ukazuje se, že všechny sítě obsahovaly určité malé množství nezreagovaných ethynylových skupin. Tedy molekuly síťovadla byly do sítě zapojeny nejen jako síťující jednotky, u kterých došlo k polymerizační transformaci obou ethynylových skupin, ale v malém rozsahu i jako jednotky lineární, u kterých byla transformována pouze jedna ethynylová skupina. Monoethynylované proligandy/monomery mohly být samozřejmě do sítí zapojeny jen jako lineární jednotky. Obdobně jako  $^{13}\text{C}$  CP/MAS NMR spektrum Poly(SALANIH-3) obsahovala i spektra těchto sítí (málo intenzivní) signály přiřaditelné uhlíkům norbornadienového ligandu částice -Rh(NBD) koordinované k *N*-salicylidenanilinovým segmentům sítí.



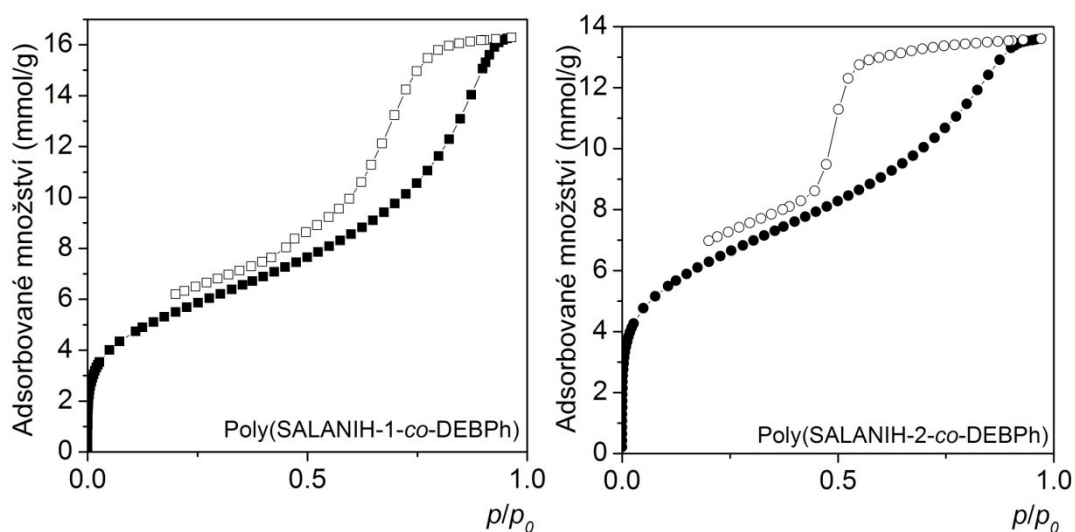
Obr. 38: Kovalentní struktura a  $^{13}\text{C}$  CP/MAS NMR spektra Poly(SALANIH-1-*co*-DEBPh) a Poly(SALANIH-2-*co*-DEBPh)



Obr. 39: Kovalentní struktura a <sup>13</sup>C CP/MAS NMR spektra Poly(SALANIH-1-co-DEB) a Poly(SALANIH-2-co-DEB)

Texturní charakterizace sítí Poly(SALANIH-1-co-DEBPh), Poly(SALANIH-1-co-DEB), Poly(SALANIH-2-co-DEBPh) a Poly(SALANIH-2-co-DEB) metodou adsorpce/desorpce N<sub>2</sub> prokázala mikro/mezoporézní texturu sítí Poly(SALANIH-1-co-DEBPh) a Poly(SALANIH-2-co-DEBPh). Příslušné adsorpční/desorpční izotermy N<sub>2</sub> jsou uvedeny na Obr. 40. Hodnoty S<sub>BET</sub> těchto sítí činily 449 m<sup>2</sup>/g a 506 m<sup>2</sup>/g, hodnoty D<sub>mi</sub> byly 0,9 nm pro Poly(SALANIH-1-co-DEBPh) a 0,8 nm pro Poly(SALANIH-2-co-DEBPh). Podobnost texturních charakteristik i adsorpčních/desorpčních izoterm těchto dvou mikroporézních sítí ukazuje, že poloha ethynylové skupiny na kopolymerizovaných proligandech/monomerech SALANIH-1 a SALANIH-2 neměla vliv na chování těchto sítí při adsorpci N<sub>2</sub>. Sít' Poly(SALANIH-1-co-DEB) byla při adsorpci N<sub>2</sub> zcela neaktivní, sít' Poly(SALANIH-2-co-DEB) vykazovala jistou (malou) adsorpční aktivitu na základě které

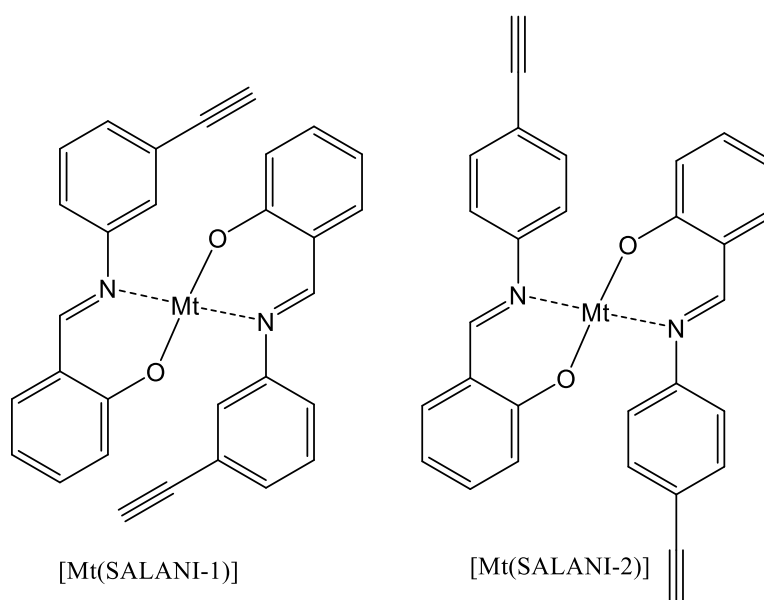
byla odhadnuta hodnota  $S_{\text{BET}}$  na  $30 \text{ m}^2/\text{g}$ , nicméně ustavování adsorpční rovnováhy probíhalo velmi pomalu a desorpční izoterma byla nereprodukovatelná. Ukazuje se tedy, že charakter síťovadla, konkrétně délka spojky mezi ethylovými skupinami tohoto síťovadla měla zásadní vliv na texturu a adsorpční chování připravených sítí. Zatímco síť s „dlouhou“ (bifenylovou) spojkou v molekule síťovadla vykazovaly klasické mikro/mezoporézní chování, síť s „krátkou“ (fenylenovou) spojkou v molekule síťovadla byly prakticky neporézní. Vysvětlení je následující: U kopolymerních sítí, jejichž řetězce jsou propojeny krátkou fenylenovou spojkou, je potenciální mikroporézní objem vytvořený díky síťování z větší části vyplněn objemnými postranními *N*-salicylidenanilinovými skupinami lineárních jednotek odvozených od SALANIH-1 a SALANIH-2. Ke stejnému jevu dochází i u sítí propojených bifenylovými spojkami. Jelikož jsou však řetězce v těchto sítích díky délce spojky od sebe více vzdáleny, obsadí postranní *N*-salicylidenanilinové skupiny pouze část mikroporézního objemu vzniklého díky síťování a síť jako celek vykazuje mikroporézní texturu.



Obr. 40: Adsorpční (plné symboly) a desorpční (prázdné symboly) izotermy  $\text{N}_2$  pro Poly(SALANIH-1-co-DEBPh) a Poly(SALANIH-2-co-DEBPh)

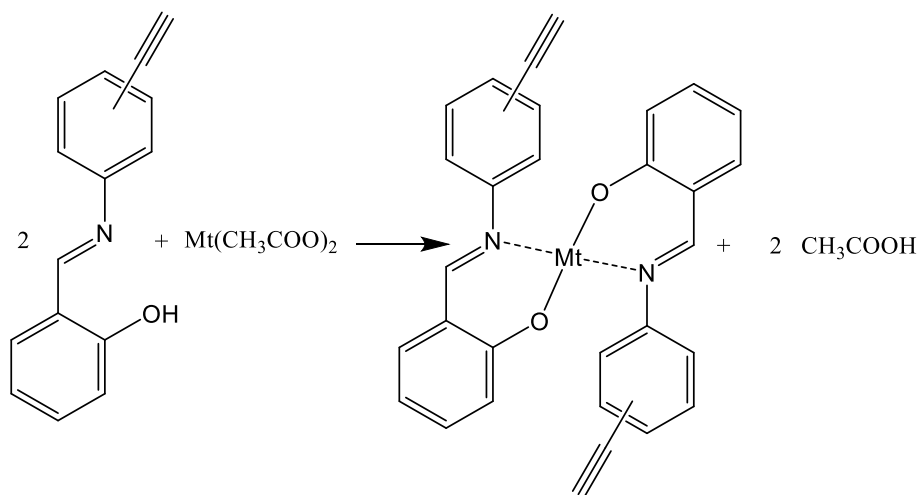
### 5.3 Příprava organometalických komplexů s *N*-salicyliden(ethynylanilin)ovými ligandy

Proligandy/monomery SALANIH-1 a SALANIH-2 byly použity pro přípravu monomerních organometalických komplexů typu  $[\text{Mt}(\text{SALANI-1})_2]$  a  $[\text{Mt}(\text{SALANI-2})_2]$  (Obr. 41). SALANIH-1 a SALANIH-2 při vlastních homopolymerizacích netvoří polymerní síť, protože ve svých molekulách obsahují pouze jednu polymerizovatelnou ethynylovou skupinu. Naopak komplexy  $[\text{Mt}(\text{SALANI-1})_2]$  a  $[\text{Mt}(\text{SALANI-2})_2]$  obsahují dvě polymerizačně aktivní ethynylové skupiny v molekule komplexu a jeví se tedy jako vhodné pro tvorbu organometalických polymerních sítí.



Obr. 41: Monomerní diethynylované komplexy  $[\text{Mt}(\text{SALANI-1})]$  a  $[\text{Mt}(\text{SALANI-2})]$

V rámci této práce byly připraveny komplexy s ionty  $\text{Cu}^{2+}$  a  $\text{Pd}^{2+}$ , přičemž pro přípravu komplexů byly použity tyto soli: (i) monohydrát octanu měďnatého,  $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  a (ii) octan palladnatý,  $\text{Pd}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ . Celkem byly připraveny čtyři komplexy:  $[\text{Cu}(\text{SALANI-1})_2]$ ,  $[\text{Cu}(\text{SALANI-2})_2]$ ,  $[\text{Pd}(\text{SALANI-1})_2]$  a  $[\text{Pd}(\text{SALANI-2})_2]$ . Obecné reakční schéma přípravy komplexů je uvedeno na Obr. 42.



Obr. 42: Obecné reakční schéma přípravy diethynylovaných monomerních organometalických komplexů

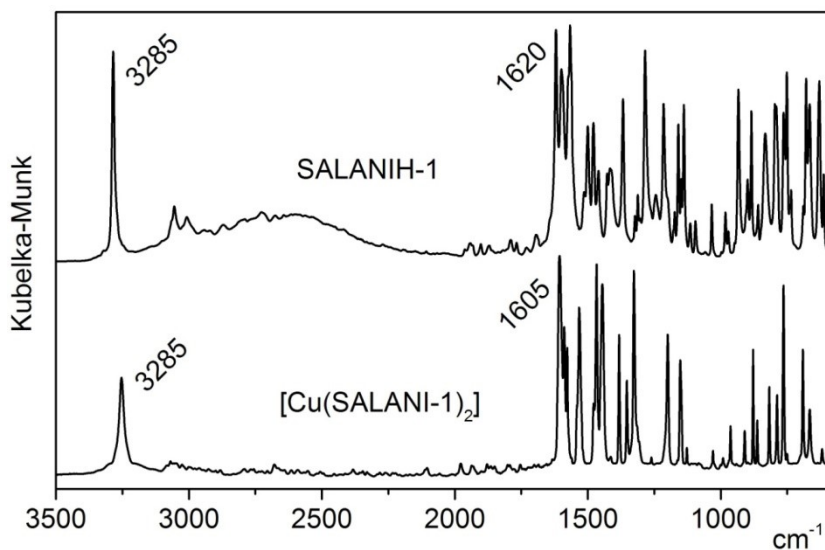
Příprava komplexů s ionty  $\text{Cu}^{2+}$  a  $\text{Pd}^{2+}$  se z hlediska experimentálního provedení výrazně lišila. Příprava monomerních organometalických komplexů obsahujících ionty  $\text{Cu}^{2+}$  probíhala v prostředí methanol/voda (3/1, V/V), přičemž SALANIH-1 nebo SALANIH-2 byly před reakcí rozpuštěny v methanolu a  $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  byl rozpuštěn ve vodě. Vznikající komplexy se z prostředí methanol/voda srážely. Detaily syntézy jsou popsány v Kapitole 4.5. Příslušné komplexy byly izolovány ve vysokých výtěžcích:  $[\text{Cu}(\text{SALANI-1})_2]$ , 92 % a  $[\text{Cu}(\text{SALANI-2})_2]$ , 83 %. Příprava monomerních organometalických komplexů obsahujících ionty  $\text{Pd}^{2+}$  probíhala v prostředí methanolu, ve kterém je však  $\text{Pd}(\text{CH}_3\text{COO})_2$  jen částečně rozpustný. Z roztoku se během reakce srážel jednak vznikající monomerní komplex a jednak polymerní frakce, která vznikala v důsledku částečné polymerizační transformace složek nesoucích ethynylové skupiny. Vzniklá sraženina byla loužena dichlormethanem, který rozpouštěl pouze monomerní komplex (polymerní složka byla v dichlormethanu nerozpustná). Z dichlormethanového roztoku byl monomerní komplex izolován odpařením rozpouštědla. Jak jsme později ukázali, byla nežádoucí polymerizace doprovázející tvorbu monomerních komplexů s  $\text{Pd}^{2+}$  ionty katalyzována  $\text{Pd}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ . V důsledku ztrát způsobených touto polymerizací byly příslušné komplexy izolovány v nižších výtěžcích:  $[\text{Pd}(\text{SALANI-1})_2]$ , 40 % a  $[\text{Pd}(\text{SALANI-2})_2]$ , 30 %. Polymerizace probíhající paralelně s přípravou

[Pd(SALANI-1)<sub>2</sub>] a [Pd(SALANI-2)<sub>2</sub>] byla nepříjemným zjištěním, které nicméně koresponduje s faktem známým z literatury, že ionty Pd<sup>2+</sup> jsou schopny polymerizovat monosubstituované acetyleny na polymery polyacetylenového typu.<sup>41</sup> Pozitivní je skutečnost, že polymerizační aktivita iontů Pd<sup>2+</sup> nebývá příliš vysoká.<sup>30</sup> S cílem ověřit, zda v námi sledovaných reakčních soustavách iniciují polymerizaci Pd(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub> nebo [Pd(SALANI-1)<sub>2</sub>] a [Pd(SALANI-2)<sub>2</sub>], byly provedeny následující orientační experimenty. Fenylacetylen (PhA) byl v prostředí dichlormethanu polymerizován za laboratorní teploty jednak pomocí Pd(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub> a jednak pomocí [Pd(SALANI-1)<sub>2</sub>] a [Pd(SALANI-2)<sub>2</sub>]. Ukázalo se, že pouze v systému obsahujícím Pd(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub> dochází k transformaci PhA, a to za vzniku polyfenylacetyleny, PPhA, s hodnotou  $M_n = 47\ 000$ , v systémech obsahujících [Pd(SALANI-1)<sub>2</sub>] a [Pd(SALANI-2)<sub>2</sub>] PhA nepolymerizoval, ani nedocházelo k autokatalyzované polymerizaci [Pd(SALANI-1)<sub>2</sub>] a [Pd(SALANI-2)<sub>2</sub>].

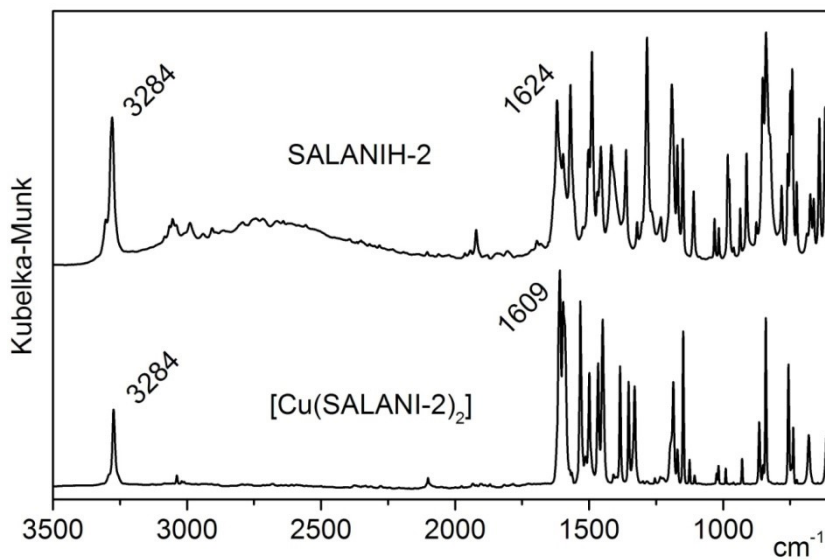
Všechny připravené komplexy byly charakterizovány pomocí IR spektroskopie. Výsledky jsou ukázány na Obr. 43 - Obr. 46, kde je vždy porovnáno IR spektrum proligandu a odpovídajícího komplexu. Na Obr. 43 je zobrazeno porovnání IR spekter proligandu/monomeru SALANIH-1 a příslušného komplexu [Cu(SALANI-1)<sub>2</sub>]. V obou spektrech se nachází výrazný signál s vlnočtem 3285 cm<sup>-1</sup>, který odpovídá valenční vibraci skupiny ≡C-H. Zachování tohoto signálu ve spektru [Cu(SALANI-1)<sub>2</sub>] je důkazem toho, že během metalace SALANIH-1 mědí nedošlo k transformaci ethynylových skupin. Zásadní rozdíl IR spekter SALANIH-1 a [Cu(SALANI-1)<sub>2</sub>] je v pozici signálu, jenž náleží azomethinové skupině. Ve spektru SALANIH-1 má tento signál hodnotu 1620 cm<sup>-1</sup> a po metalaci, tedy ve spektru [Cu(SALANI-1)<sub>2</sub>], je tento signál posunut na hodnotu 1605 cm<sup>-1</sup>. Obdobné posuny signálů příslušejících azomethinovým skupinám jsou v literatuře prezentovány jako potvrzení úspěšné metalace proligandů typu Schiffových bazí. Například Dong a kolektiv publikovali metalaci proligandu Salenového typu pomocí iontů Co<sup>2+</sup> nebo Cu<sup>2+</sup> doprovázenou posunem signálu azomethinové skupiny o 8 cm<sup>-1</sup>.<sup>38</sup>

Obr. 44 ukazuje porovnání IR spekter proligandu/monomeru SALANIH-2 a příslušného komplexu [Cu(SALANI-2)<sub>2</sub>]. I v tomto případě dochází k zachování signálu s hodnotou 3284 cm<sup>-1</sup> (vibrace skupiny ≡C-H) ve spektru [Cu(SALANI-2)<sub>2</sub>]. Stejně tak dochází k posunu signálu odpovídajícího azomethinové skupině k nižšímu vlnočtu

v důsledku metalace. Tentokrát dochází k posunu z hodnoty  $1624\text{ cm}^{-1}$  (signál azomethinové skupiny SALANIH-2) na hodnotu  $1609\text{ cm}^{-1}$  (signál azomethinové skupiny  $[\text{Cu}(\text{SALANI-2})_2]$ ).

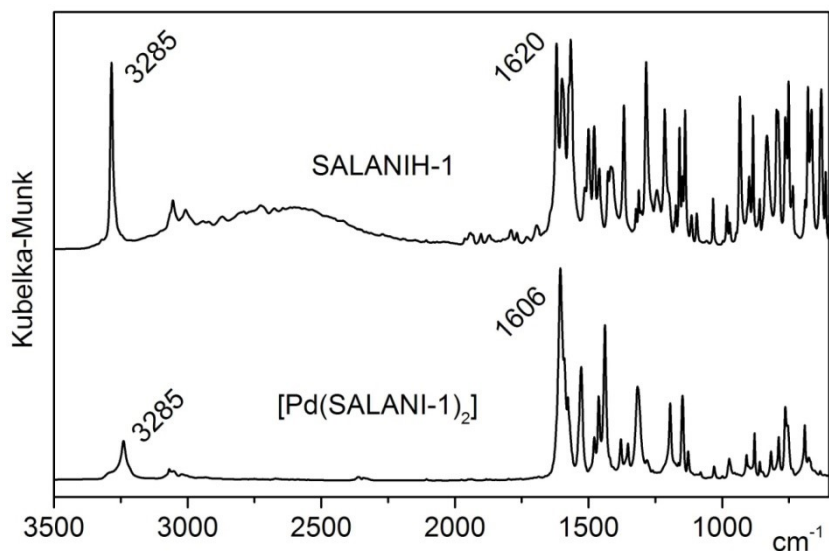


Obr. 43: Porovnání IR spekter SALANIH-1 a  $[\text{Cu}(\text{SALANI-1})_2]$

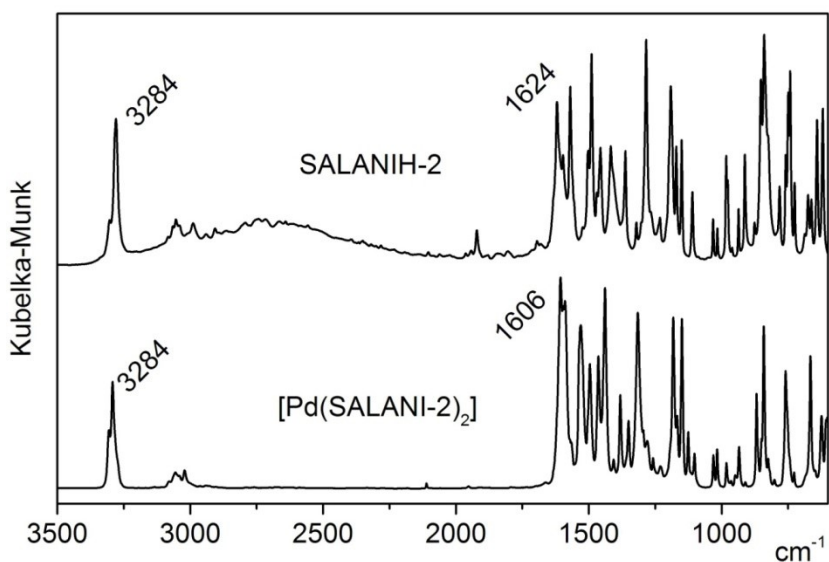


Obr. 44: Porovnání IR spekter SALANIH-2 a  $[\text{Cu}(\text{SALANI-2})_2]$

Porovnání IR spekter (i) proligandu/monomeru SALANIH-1 a příslušného komplexu  $[\text{Pd}(\text{SALANI-1})_2]$  a (ii) proligandu/monomeru SALANIH-2 a příslušného komplexu  $[\text{Pd}(\text{SALANI-2})_2]$  jsou uvedena na Obr. 45 a Obr. 46. Ve spektrech obou komplexů je patrný signál vibrace skupiny  $\equiv\text{C-H}$ . Posuny vlnočtů signálů azomethinových skupin v důsledku metalace SALANIH-1 a SALANIH-2 pomocí  $\text{Pd}^{2+}$  byly 14 a 18  $\text{cm}^{-1}$ .



Obr. 45: Porovnání IR spekter SALANIH-1 a  $[\text{Pd}(\text{SALANI-1})_2]$

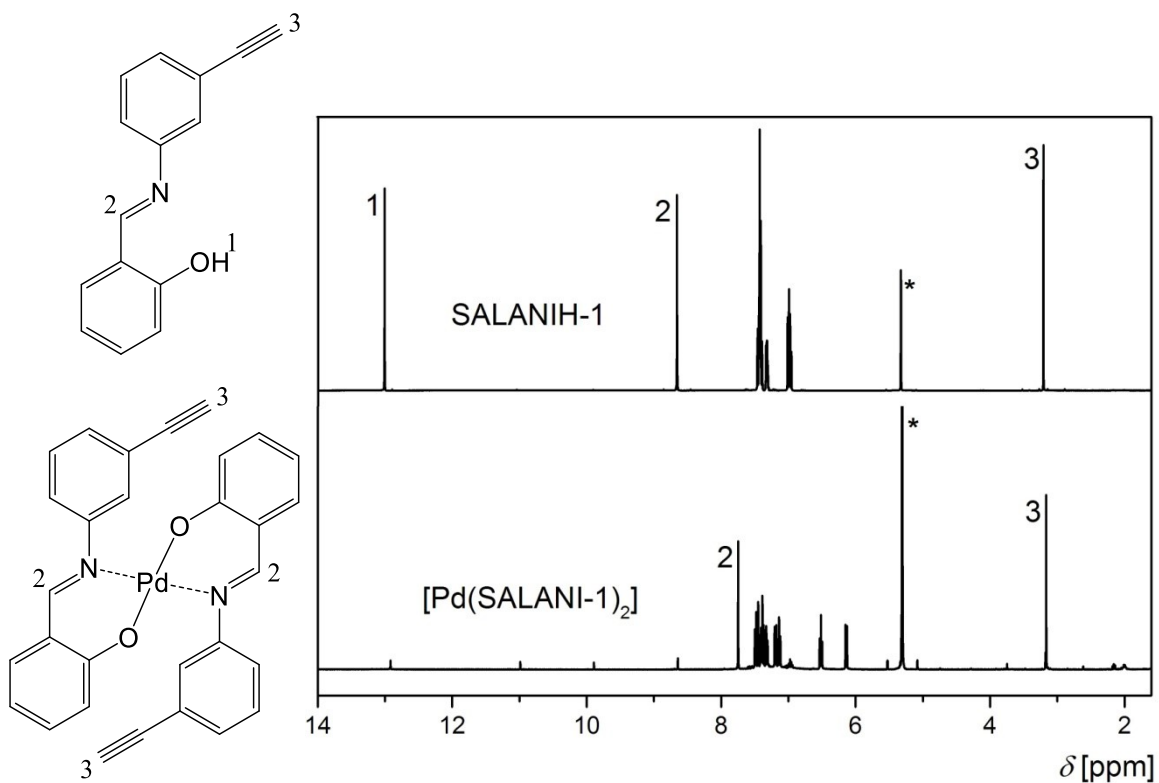


Obr. 46: Porovnání IR spekter SALANIH-2 a  $[\text{Pd}(\text{SALANI-2})_2]$



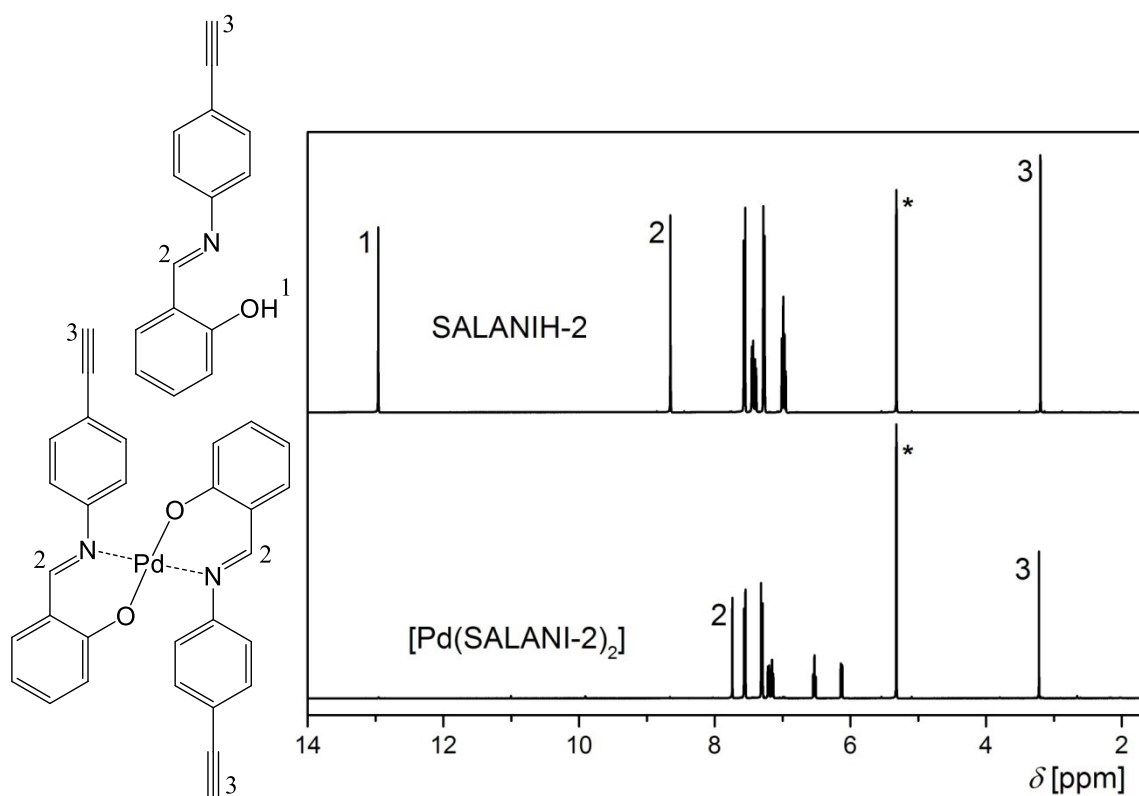
U komplexů obsahujících ionty  $\text{Cu}^{2+}$  byl obsah těchto iontů stanoven metodou atomové absorpční spektroskopie, která poskytla následující hodnoty:  $[\text{Cu}(\text{SALANI-1})_2]$ , 12,90 hm% Cu;  $[\text{Cu}(\text{SALANI-2})_2]$ , 12,54 hm% Cu. Teoretický obsah Cu v komplexech vzorců  $[\text{Cu}(\text{SALANI-1})_2]$  a  $[\text{Cu}(\text{SALANI-2})_2]$  činí 12,61 hm%. Výsledky elementární analýzy tedy naznačují, že došlo k metalaci ionty  $\text{Cu}^{2+}$  podle rovnice na Obr. 42. V této souvislosti je třeba zmínit, že kdyby reakce proligandů typu SALANIH s  $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  probíhala za vzniku produktu složení  $[\text{Cu}(\text{SALANI})(\text{CH}_3\text{COO})]$  činil by (teoretický) obsah Cu v takovémto produktu 18,54 hm%. Pokus o změření  $^1\text{H}$  NMR spekter komplexů  $[\text{Cu}(\text{SALANI-1})_2]$  a  $[\text{Cu}(\text{SALANI-2})_2]$  byl neúspěšný: přítomnost iontů  $\text{Cu}^{2+}$  koordinovaných ligandy typu SALANI tedy není kompatibilní s  $^1\text{H}$  NMR spektroskopii.

Na rozdíl od komplexů s ionty  $\text{Cu}^{2+}$  byly obdobné komplexy s ionty  $\text{Pd}^{2+}$  dobře měřitelné pomocí  $^1\text{H}$  NMR spektroskopie. Na Obr. 47 je zobrazeno porovnání  $^1\text{H}$  NMR spekter SALANIH-1 a  $[\text{Pd}(\text{SALANI-1})_2]$ . Tato spektra jasně potvrzují skutečnost, že došlo k metalaci proligandu/monomeru, jelikož se signál 13,00 ppm, náležící vodíku -OH skupiny (vodík číslo 1), objevuje pouze ve spektru SALANIH-1 a chybí ve spektru  $[\text{Pd}(\text{SALANI-1})_2]$ . Tento vodík byl tedy v průběhu metalace odštěpen a nahrazen ionty  $\text{Pd}^{2+}$ . V důsledku metalace proligandu/monomeru došlo dále k posunu signálu vodíku azomethinové spojky (vodík číslo 2). Ten měl ve spektru SALANIH-1 hodnotu 8,65 ppm a ve spektru  $[\text{Pd}(\text{SALANI-1})_2]$  hodnotu 7,75 ppm. Poloha signálu náležícího vodíkům koncových ethynylových skupin zůstala stejná v obou spektrech, tedy 3,20 ppm. Přítomnost iontů  $\text{Pd}^{2+}$  v komplexu výrazně ovlivnila charakter signálů, které náležejí atomům vodíků na atomech aromatických uhlíků. Zatímco ve spektru SALANIH-1 jsou tyto signály v oblasti 6,93-7,47 ppm, tak ve spektru  $[\text{Pd}(\text{SALANI-1})_2]$  je tato oblast širší, a to 6,12-7,52 ppm.



Obr. 47: Kovalentní struktura a  $^1\text{H}$  NMR spektra SALANIH-1 a  $[\text{Pd}(\text{SALANI-1})_2]$   
(v  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ), hvězdičkou je označen signál rozpouštědla

Obr. 48 zobrazuje porovnání  $^1\text{H}$  NMR spekter SALANIH-2 a  $[\text{Pd}(\text{SALANI-2})_2]$ . I zde se signál náležící vodíku -OH skupiny (vodík číslo 1) objevuje pouze ve spektru SALANIH-2, a to při hodnotě 12,96 ppm. Stejně tak došlo k posunu signálu vodíku azomethinové spojky (vodík číslo 2) z 8,65 ppm (ve spektru SALANIH-2) na 7,74 ppm (ve spektru  $[\text{Pd}(\text{SALANI-2})_2]$ ). Signály náležící vodíkům koncových ethynylových skupin mají v obou spektrech hodnotu 3,20 ppm. Oblast výskytu signálů vodíkových atomů vázaných na atomy aromatických uhlíků je ve spektru SALANIH-2 6,93-7,59 ppm a ve spektru  $[\text{Pd}(\text{SALANI-2})_2]$  6,10-7,59 ppm.



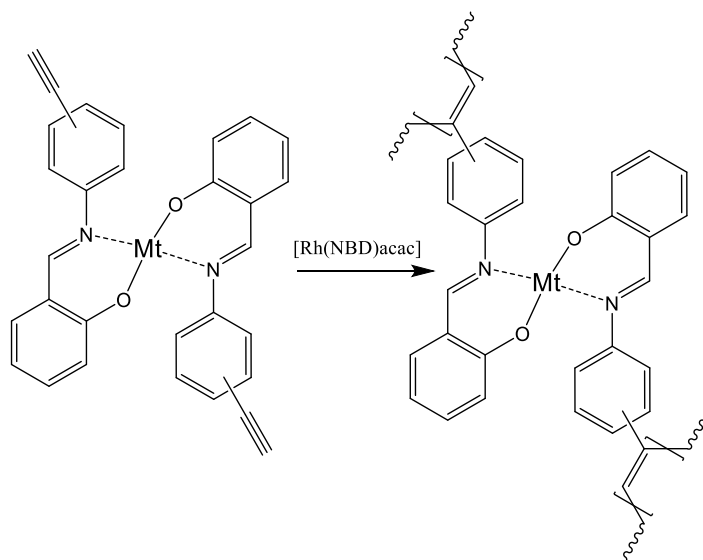
Obr. 48: Kovalentní struktura a  $^1\text{H}$  NMR spektra SALANIH-2 a  $[\text{Pd}(\text{SALANI-2})_2]$   
(v  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ), hvězdičkou je označen signál rozpouštědla

$^1\text{H}$  NMR spektra komplexů  $[\text{Pd}(\text{SALANI-1})_2]$  a  $[\text{Pd}(\text{SALANI-2})_2]$  neobsahovala významnější signál, který by odpovídal přítomnosti aniontů  $\text{CH}_3\text{COO}^-$  ve vzorcích. Důležitá je zejména absence signálu vodíků  $-\text{CH}_3$  skupiny acetátového aniontu, který by bylo možno očekávat u hodnoty chemického posunu  $\delta = 1,9$  ppm, jak bylo ukázáno nezávislou  $^1\text{H}$  NMR analýzou  $\text{Pd}(\text{CH}_3\text{COO})_2$  provedenou za stejných podmínek. Je tedy možné konstatovat, že metalace ionty  $\text{Pd}^{2+}$  proběhla podle rovnice na Obr. 42.

## 5.4 Příprava porézních organometalických sítí cestou přímé polymerizace

### 5.4.1 Homopolymerizace ethynylovaných organometalických komplexů

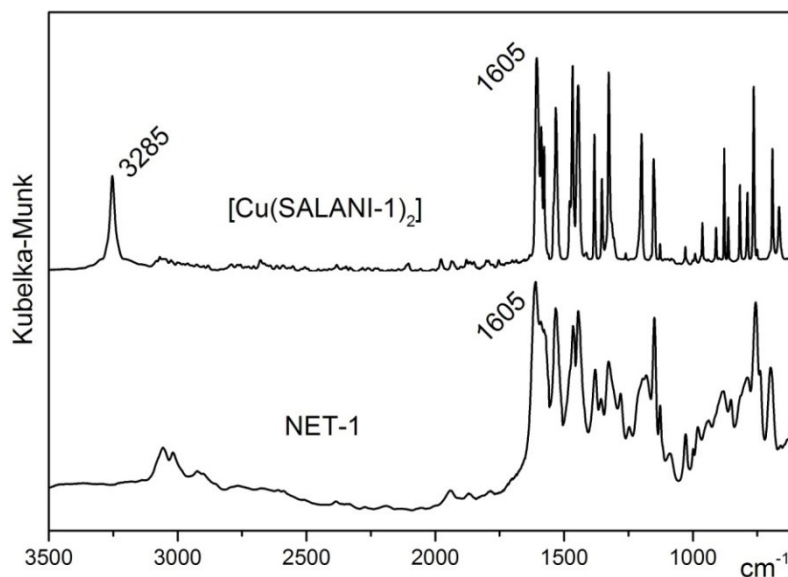
Všechny čtyři připravené monomerní komplexy byly homopolymerizovány řetězovou koordinační polymerizací za vzniku čtyř polymerních organometalických sítí: Poly[Cu(SALANI-1)<sub>2</sub>], NET-1; Poly[Cu(SALANI-2)<sub>2</sub>], NET-2; Poly[Pd(SALANI-1)<sub>2</sub>], NET-3 a Poly[Pd(SALANI-2)<sub>2</sub>], NET-4. Reakce byly katalyzovány komplexem [Rh(NBD)acac] v dichlormethanu při teplotě 75 °C. Obecné schéma homopolymerizací je zobrazeno na Obr. 49. Polymerní organometalické sítě byly připraveny v následujících výtěžcích: NET-1, 60 %; NET-2, 55 %; NET-3, 90 %; NET-4, 82 %.



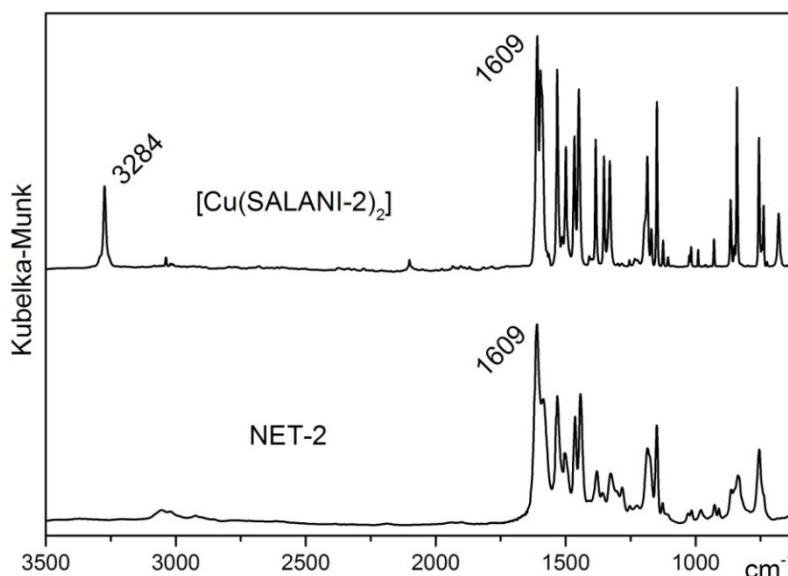
Obr. 49: Obecné schéma homopolymerizací komplexů typu [Mt(SALANI)<sub>2</sub>]

Všechny polymerní organometalické sítě připravené touto cestou byly charakterizovány pomocí IR spektroskopie. Na Obr. 50 až Obr. 53 jsou zobrazena porovnání IR spekter monomerních komplexů a příslušných polymerních organometalických sítí. Všechna tato spektra ukazují stejný trend, kdy dochází v důsledku polymerizace k vymizení signálu s hodnotou okolo 3285 cm<sup>-1</sup> ve spektrech polymerních organometalických sítí oproti spektrům monomerních komplexů. Jedná se o signály náležící valenční vibraci ≡C-H

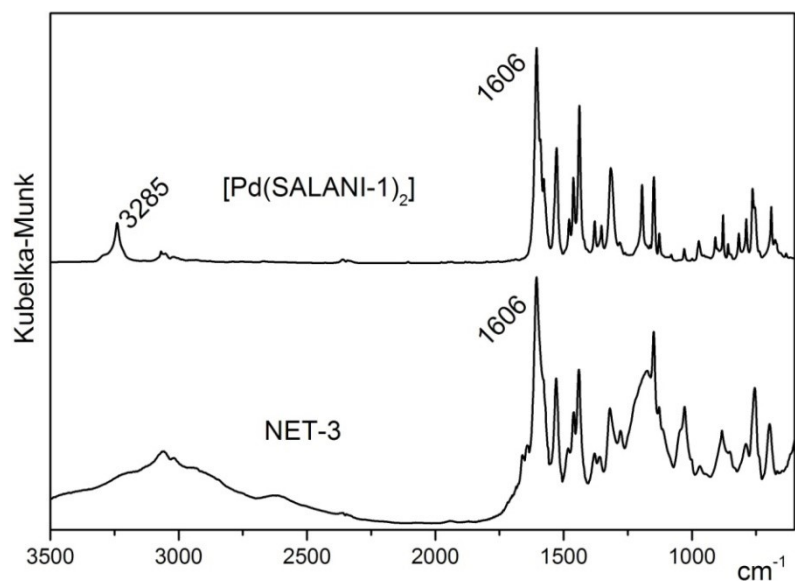
koncových ethynylových skupin. Tyto signály nejsou vidět ve spektrech polymerních organometalických sítí v důsledku polymerizační transformace ethynylových skupin na polyacetylenické řetězce. Na základě tohoto zjištění lze konstatovat, že došlo k velmi vysokému rozsahu transformace ethynylových skupin. Naopak, ve spektrech všech homopolymerních organometalických sítí zůstaly zachovány signály odpovídající azomethinovým skupinám (1605-1609  $\text{cm}^{-1}$ ).



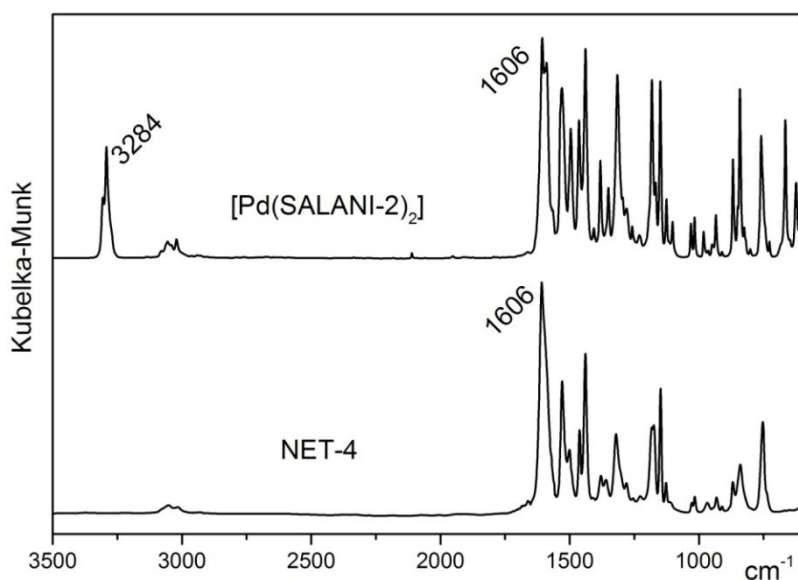
Obr. 50: Porovnání IR spekter [Cu(SALANI-1)<sub>2</sub>] a NET-1



Obr. 51: Porovnání IR spekter [Cu(SALANI-2)<sub>2</sub>] a NET-2



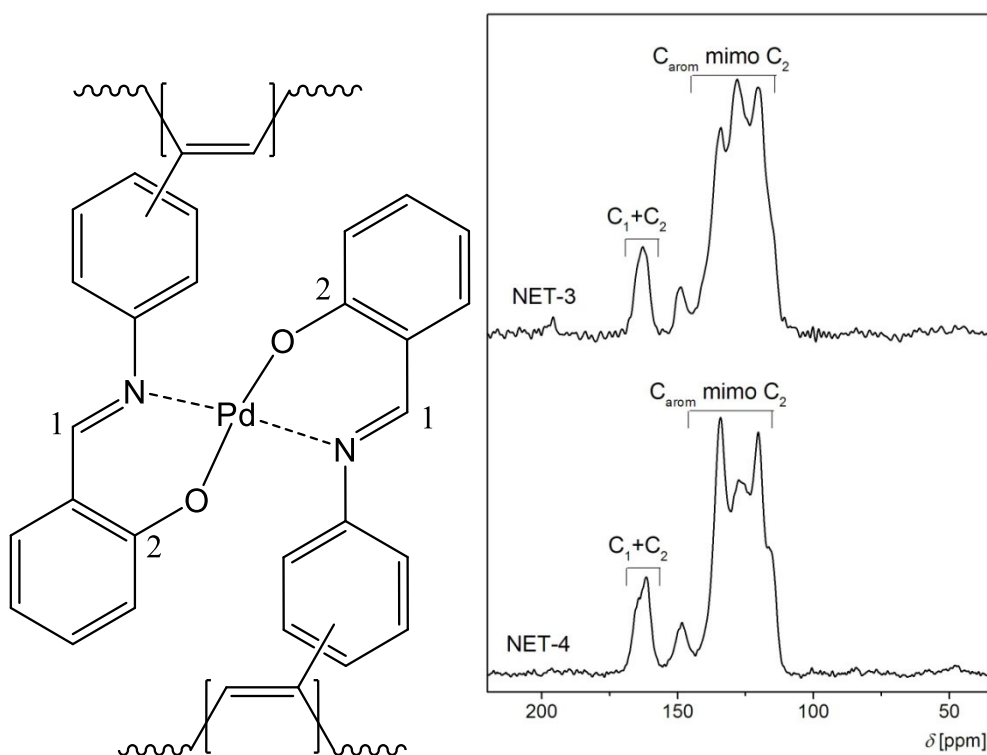
Obr. 52: Porovnání IR spekter  $[\text{Pd}(\text{SALANI-1})_2]$  a NET-3



Obr. 53: Porovnání IR spekter  $[\text{Pd}(\text{SALANI-2})_2]$  a NET-4

Polymerní organometalické sítě obsahující ionty  $\text{Pd}^{2+}$ , NET-3 a NET-4, byly dále charakterizovány metodou  $^{13}\text{C}$  CP/MAS NMR spektroskopie. Příslušná spektra jsou zobrazena na Obr. 54. Ve spektrech obou sítí se objevuje signál  $\delta = 162$  ppm, který patří jednak atomům uhlíků azomethinových skupin (uhlíky číslo 1 na Obr. 54) a jednak atomům

aromatických uhlíků nesoucím kyslíkový atom (uhlíky číslo 2 na Obr. 54). Dále se ve spektrech nachází široký strukturovaný pás v oblasti  $\delta = 110\text{-}155$  ppm náležející uhlíkům hlavního řetězce a všem aromatickým uhlíkům mimo uhlíky číslo 2. Ve spektrech se neobjevuje signál v okolí  $\delta = 80$  ppm. Tento signál by náležel uhlíkům nezreagovaných ethylylových skupin, což ukazuje na vysoký rozsah sesíťování analyzovaných NET-3 a NET-4. Ve spektrech nepozorujeme ani signály přiřaditelné norbornadienovému ligandu polymerizačního katalyzátoru (okolo  $\delta = 48$  ppm). Je tedy možno konstatovat, že při polymerizaci komplexů  $[\text{Pd}(\text{SALANI-1})_2]$  a  $[\text{Pd}(\text{SALANI-2})_2]$  nedošlo (v míře detekovatelné  $^{13}\text{C}$  CP/MAS NMR spektroskopii) k nahrazení iontu  $\text{Pd}^{2+}$  v těchto komplexech za částice  $-\text{Rh}(\text{NBD})$ . Toto zjištění koresponduje s představou, že dvojmocné ionty  $\text{Pd}^{2+}$  tvoří s ligandy typu SALANI stabilnější komplexy, než jednomocné ionty  $\text{Rh}^+$ .



Obr. 54: Kovalentní struktura a  $^{13}\text{C}$  CP/MAS NMR spektra NET-3 a NET-4

Homopolymerní organometalické sítě NET-1 až NET-4 byly texturně charakterizovány pomocí měření adsorpčních/desorpčních izoterem  $\text{N}_2$  při 77 K. Všechny

testované sítě vykazovaly jistou, nepříliš vysokou aktivitu při adsorpci N<sub>2</sub>, zpracování adsorpčních izoterem pak poskytlo hodnoty  $S_{\text{BET}}$  pouze v rozmezí 13 až 43 m<sup>2</sup>/g (Tab. 3), které nejsou dostačující pro aplikační využití těchto sítí.

Tab. 3 Homopolymerní organometalické sítě NET-1 až NET-4 a jejich hodnoty  $S_{\text{BET}}$

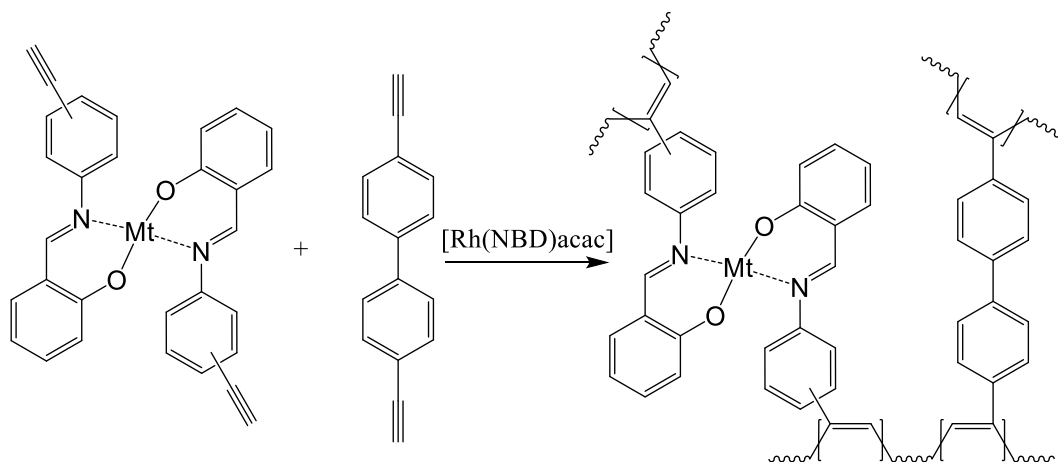
Sít'	Kov	$S_{\text{BET}}$ [m <sup>2</sup> /g]
NET-1	Cu	13
NET-2	Cu	23
NET-3	Pd	43
NET-4	Pd	32

#### 5.4.2 Kopolymerizace ethynylovaných organometalických komplexů s 4,4'-diethynylbifenylem

Vzhledem k nízkým specifickým povrchům sítí připravených homopolymerizací komplexů typu [Mt(SALANI)<sub>2</sub>] jsme se rozhodli podpořit tvorbu mikroporézní textury organometalických sítí jejich rozsáhlejším sesíťováním arylenovými spojkami zavedenými pomocí komonomerního diethynylarenového síťovadla. V Kapitole 5.2.2 se jako vhodné síťovadlo ukázal 4,4'-diethynylbifenyl (DEBPh), a proto byl DEBPh vybrán jako komonomer při kopolymerizacích komplexů typu [Mt(SALANI)<sub>2</sub>]. Pro kopolymerizace byl zvolen poměr komonomerů v násadě, [Mt(SALANI)<sub>2</sub>]:DEBPh = 1:1. Obecné kopolymerizační schéma je zobrazeno na Obr. 55. Kopolymerizací byly připraveny následující čtyři kopolymerní organometalické sítě: Poly{[Cu(SALANI-1)<sub>2</sub>]-*co*-DEBPh}, NET-5; Poly{[Cu(SALANI-2)<sub>2</sub>]-*co*-DEBPh}, NET-6; Poly{[Pd(SALANI-1)<sub>2</sub>]-*co*-DEBPh}, NET-7 a Poly{[Pd(SALANI-2)<sub>2</sub>]-*co*-DEBPh}, NET-8. Příprava těchto sítí probíhala cestou řetězové koordinační polymerizace katalyzované komplexem [Rh(NBD)acac] v prostředí dichlormethanu při teplotě 75 °C. Sítě byly připraveny v kvantitativních výtěžcích.



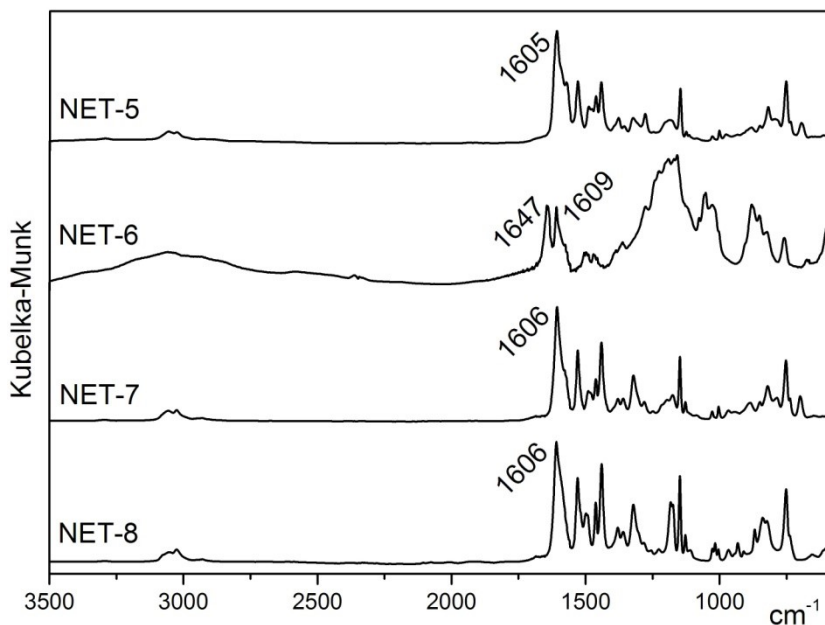
Obsah kovů ( $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Pd}^{2+}$ ) v sítích NET-5 až NET-8 byl stanoven metodou atomové absorpční spektroskopie (stanovení  $\text{Cu}^{2+}$ ) a metodou energo dispersní rentgenové fluorescenční spektroskopie (stanovení  $\text{Pd}^{2+}$ ). Získané výsledky jsou spolu s teoretickými hodnotami obsahu kovů uvedeny v Tab. 4. Ukazuje se, že ve všech případech byl stanovený obsah kovů nižší, než by odpovídalo teoretickým hodnotám. V případě sítí NET-5 a NET-8 byl rozdíl mezi experimentálními hodnotami a hodnotami teoretickými poměrně malý. V případě sítí NET-6 a NET-7 byl však tento rozdíl významnější, například stanovený obsah palladia v síti NET-7 činil 11,86 hm%, přičemž teoretický obsah palladia měl hodnotu 14,21 hm%. Domníváme se, že nižší hodnoty obsahu kovů určené pro všechny sítě by mohly být dány tím, že analyzované sítě obsahovaly sorbované nízkomolekulární látky, zejména vodu, oxid uhličitý a případně i zbytky rozpouštědel, a to v různém množství u jednotlivých sítí.



Obr. 55: Obecné schéma kopolymerizací komplexů typu  $[\text{Mt}(\text{SALANI})_2]$  s DEBPh

Organometalické sítě NET-5 až NET-8 byly charakterizovány pomocí IR spektroskopie. Naměřená spektra těchto sítí jsou ukázána na Obr. 56. Spektra sítí NET-5, NET-7 a NET-8 si jsou velice podobná a všechny tři obsahují důležitý signál v oblasti okolo  $1605 \text{ cm}^{-1}$ . Tento signál náleží azomethinové skupině ligandu typu SALANI, který je koordinován k iontu  $\text{Cu}^{2+}$  či  $\text{Pd}^{2+}$ . Spektrum sítě NET-6 se liší od již zmíněných spekter sítí NET-5, NET-7 a NET-8. Toto spektrum obsahuje kromě signálu s hodnotou  $1609 \text{ cm}^{-1}$  též výrazný signál s hodnotou  $1647 \text{ cm}^{-1}$ . Signál  $1647 \text{ cm}^{-1}$  pravděpodobně přísluší aldehydické

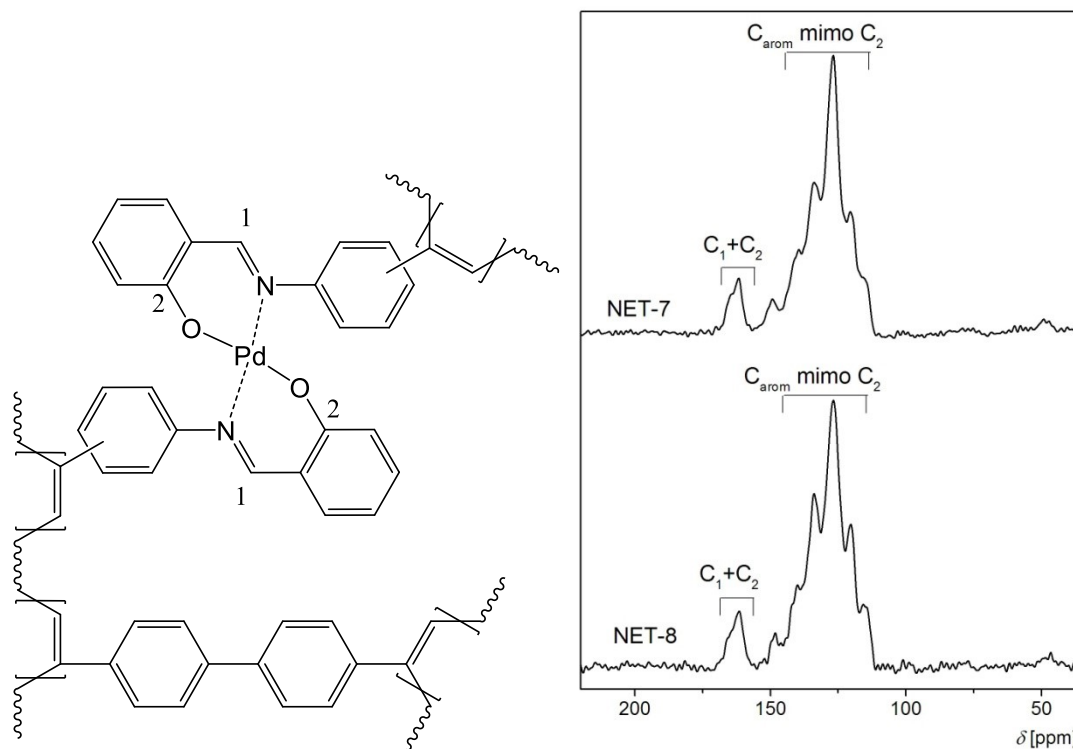
skupině salicylaldehydu, který se ve vzorku mohl objevit v důsledku částečné hydrolyzy azomethinové spojky. Naopak pozitivním zjištěním je, že v žádném z těchto IR spekter se neobjevuje signál s hodnotou okolo  $3285\text{ cm}^{-1}$ , který by příslušel vibraci  $\equiv\text{C-H}$  nezreagovaných ethynylových skupin.



Obr. 56: IR spektra sítí NET-5 až NET-8

Kopolymerní organometalické sítě obsahující palladium, tedy NET-7 a NET-8, byly dále charakterizovány pomocí  $^{13}\text{C}$  CP/MAS NMR spektroskopie. Příslušná spektra jsou uvedena na Obr. 57. Ve spektrech obou sítí se objevuje částečně strukturovaný signál s maximem  $\delta = 162\text{ ppm}$ . Tento signál náleží jednak atomům uhlíků azomethinových skupin (uhlíky číslo 1 na Obr. 57) a jednak atomům aromatických uhlíků nesoucím kyslíkový atom (uhlíky číslo 2 na Obr. 57). Dominantou obou spekter je široký strukturovaný pás v oblasti  $\delta = 110\text{-}155\text{ ppm}$  náležející uhlíkům hlavního řetězce a všem aromatickým uhlíkům mimo uhlíky číslo 2. Ve spektrech se neobjevuje signál  $\delta = 80\text{ ppm}$ , který by náležel uhlíkům nezreagovaných ethynylových skupin, což ukazuje na vysoký rozsah sesíťování analyzovaných NET-7 a NET-8. Signály přiřaditelné norbornadienovému ligandu polymerizačního katalyzátoru (okolo  $\delta = 48\text{ ppm}$ ) jsou ve spektrech obou sítí velmi málo

patrné (například v porovnání se spektry nemetalovaných sítí uvedených na Obr. 38 v Kapitole 5.2.2). Domníváme se dále, že v případě sítí NET-7 a NET-8 nejsou zbytky polymerizačního katalyzátoru koordinovány k ligandům typu SALANI, ale že se nacházejí v síti pouze fyzikálně zachyceny (sorpce nebo sterické zachycení).



Obr. 57: Kovalentní struktura a <sup>13</sup>C CP/MAS NMR spektra sítí NET-7 a NET-8

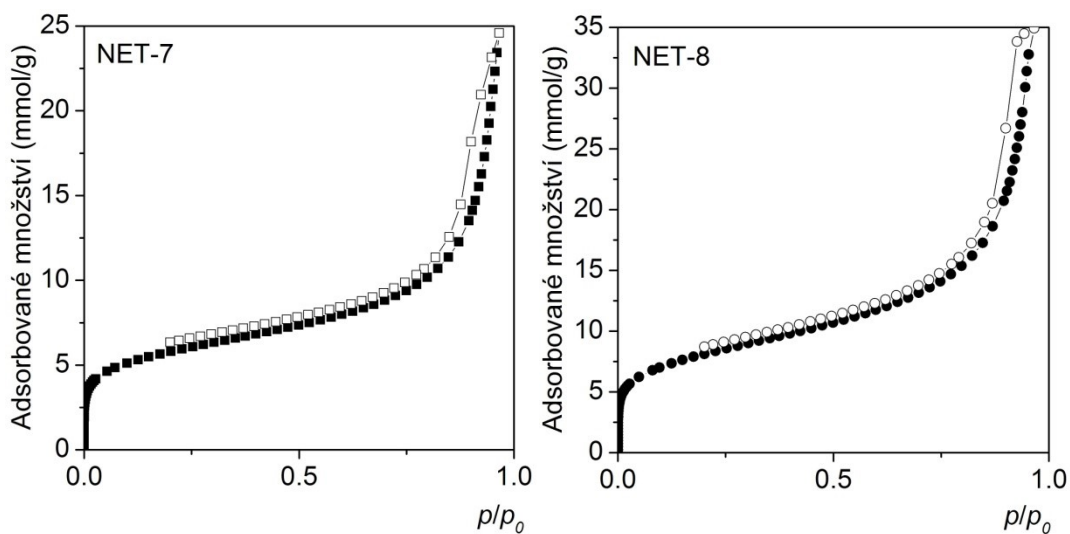
Texturní charakterizace sítí NET-7 a NET-8 obsahujících koordinované ionty Pd<sup>2+</sup> metodou adsorpce/desorpce N<sub>2</sub> ukázala vysokou adsorpční schopnost těchto sítí. Příslušné adsorpční/desorpční izotermy N<sub>2</sub> jsou uvedeny na Obr. 58. Zpracování izoterm poskytlo následující hodnoty S<sub>BET</sub> (Tab. 4): 461 m<sup>2</sup>/g (NET-7) a 651 m<sup>2</sup>/g (NET-8), což jsou hodnoty o více než jeden řád vyšší než hodnoty S<sub>BET</sub> příslušných homopolymerních sítí připravených z [Pd(SALANI-1)<sub>2</sub>] a [Pd(SALANI-2)<sub>2</sub>], tedy sítí NET-3 a NET-4 (Tab. 3 v Kapitole 5.4.1). Zabudování komonomerního síťovadla DEBPh mělo tedy v případě sítí obsahujících koordinované ionty Pd<sup>2+</sup> výrazně pozitivní vliv na mikroporozitu. Tento pozitivní vliv DEBPh se však neprojevil u sítí s koordinovanými ionty Cu<sup>2+</sup> (NET-5 a NET-6), které

vykazovaly hodnoty  $S_{\text{BET}}$  pouze 91  $\text{m}^2/\text{g}$  (NET-5) a 23  $\text{m}^2/\text{g}$  (NET-6), přičemž tyto hodnoty se pouze málo lišily od hodnot specifických povrchů homopolymerních sítí připravených z  $[\text{Cu}(\text{SALANI-1})_2]$  a  $[\text{Cu}(\text{SALANI-2})_2]$  (sítě NET-1 a NET-2).

Tab. 4 Kopolymerní organometalické sítě NET-5 až NET-8: obsah kovu, specifický povrch,  $S_{\text{BET}}$  a maximum distribuce průměru mikropórů,  $D_{\text{mi}}$

Sít'	Kov	Obsah kovu [hm%] <sup>a)</sup>	$S_{\text{BET}}$ [ $\text{m}^2/\text{g}$ ]	$D_{\text{mi}}$ [nm]
NET-5	Cu	8,77 (9,00)	91	-
NET-6	Cu	7,50 (9,00)	23	-
NET-7	Pd	11,86 (14,21)	461	0,7
NET-8	Pd	14,09 (14,21)	651	0,7

<sup>a)</sup>Obsah kovu: naměřená hodnota, v závorce je uvedena teoretická hodnota



Obr. 58: Adsorpční (plné symboly) a desorpční (prázdné symboly) izotermy  $\text{N}_2$  (77 K) pro NET-7 a NET-8

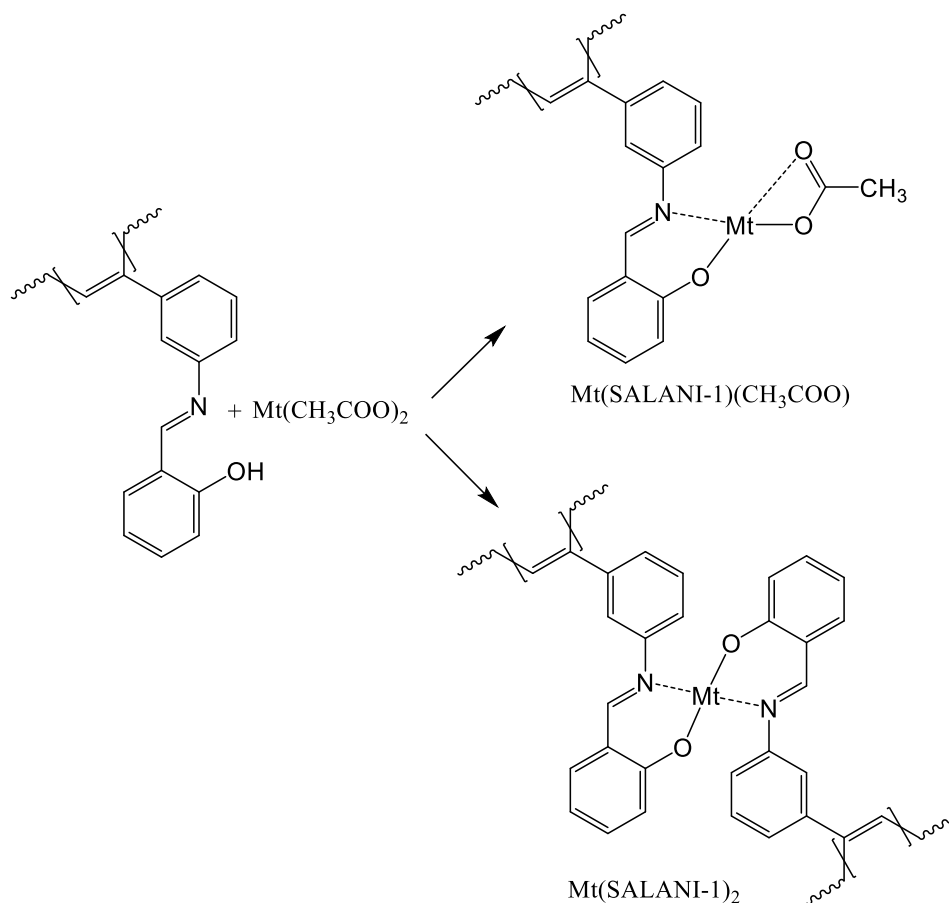
## 5.5 Příprava porézních organometalických sítí cestou postpolymerizační metalace

### 5.5.1 Postpolymerizační metalace lineárního Poly[*N*-salicyliden(3-ethynylanilin)]u

Postpolymerizační metalace lineárních polymerů s postranními *N*-salicylidenanilinovými skupinami byla studována pouze v případě rozpustného Poly(SALANIH-1). Tento polymer byl metalován jak ionty  $\text{Cu}^{2+}$ , jejichž zdrojem byl  $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , tak ionty  $\text{Pd}^{2+}$ , jejichž zdrojem byl  $\text{Pd}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ . Reakce probíhaly vždy za laboratorní teploty, přičemž v případě metalace ionty  $\text{Cu}^{2+}$  byl rozpouštědlem tetrahydrofuran a v případě metalace ionty  $\text{Pd}^{2+}$  byl rozpouštědlem dichlormethan. Počáteční molární poměr iontů  $\text{Mt}^{2+}$  a segmentů SALANIH-1 byl vždy 1:2. Zvolený poměr měl podpořit sesíťování polymeru za vzniku segmentů  $\text{Mt}(\text{SALANI-1})_2$ . Obě metalace probíhaly za současného srážení polymerního produktu. Postpolymerizační metalací byly připraveny dvě organometalické sítě: (i) Poly(SALANIH-1) s ionty  $\text{Cu}^{2+}$ , která bude označována jako NET-9 a (ii) Poly(SALANIH-1) ionty  $\text{Pd}^{2+}$ , která bude označována jako NET-10.

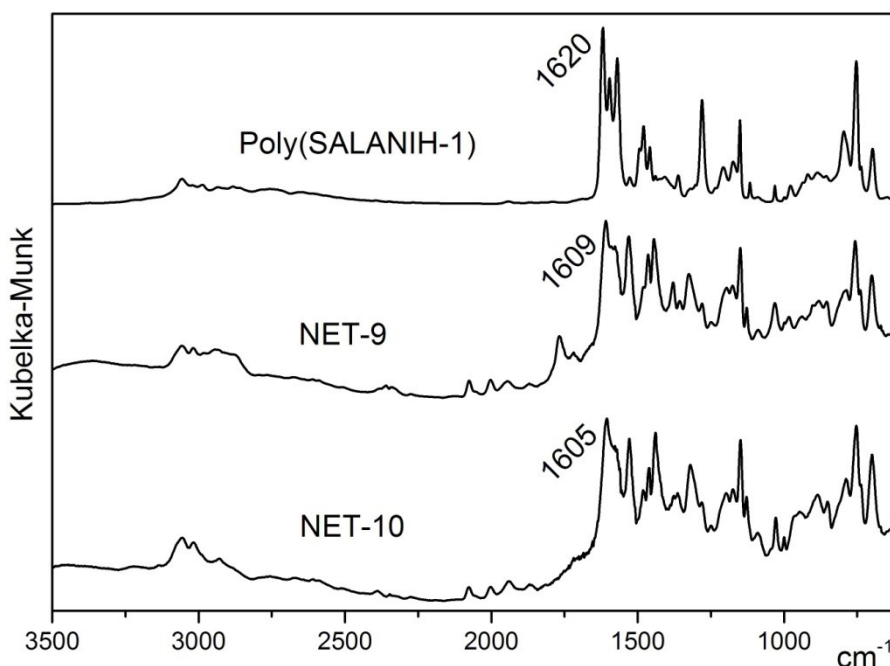
Zavedení iontů  $\text{Mt}^{2+}$  do Poly(SALANIH-1) může principiálně probíhat dvojnásobným způsobem (Obr. 59). (i) Proligand SALANIH-1 nahradí v molekule  $\text{Mt}(\text{CH}_3\text{COO})_2$  jeden aniont  $\text{CH}_3\text{COO}^-$  za vzniku nesíťujícího segmentu  $\text{Mt}(\text{SALANI-1})(\text{CH}_3\text{COO})$  umístěného v postranních skupinách polymeru. (ii) Dva proligandy SALANIH-1 nahradí v molekule  $\text{Mt}(\text{CH}_3\text{COO})_2$  oba dva anionty  $\text{CH}_3\text{COO}^-$  za vzniku segmentu  $\text{Mt}(\text{SALANI-1})_2$ , který (inter- nebo intramolekulárně) propojí dvě monomerní jednotky polymeru. V Tab. 5 jsou uvedeny teoretické obsahy kovů pro případ sto procentní účinnosti metalace vedoucí k produktům obsahujícím buď (i) výhradně segmenty  $\text{Mt}(\text{SALANI-1})(\text{CH}_3\text{COO})$  nebo (ii) výhradně segmenty  $\text{Mt}(\text{SALANI-1})_2$ . Výpočet zohlednil počáteční molární poměr iontů  $\text{Mt}^{2+}$  a segmentů SALANIH-1 (rovný 1:2) použitý při metalacích. Z tohoto důvodu jsou teoretické obsahy kovů v uvažovaných dvou typech produktů podobné. V teoretickém případě metalace vedoucí výhradně k segmentům  $\text{Mt}(\text{SALANI-1})_2$  se totiž na zapojení iontů kovu do sítě podílely všechny proligandy SALANIH-1 přítomné v síti. Pokud teoretická síť obsahuje výhradně segmenty  $\text{Mt}(\text{SALANI-1})(\text{CH}_3\text{COO})$ , zapojila se do metalace (s ohledem

na počáteční podmínky) pouze polovina proligandů SALANIH-1 přítomných v síti. Spolu s teoretickými hodnotami jsou v Tab. 5 uvedeny též experimentálně stanovené obsahy  $\text{Cu}^{2+}$  a  $\text{Pd}^{2+}$  v sítích NET-9 a NET-10, které ukazují, že zvolený postup metalace poskytl organometalické sítě s vysokým obsahem kovů. Experimentálně stanovené obsahy  $\text{Cu}^{2+}$  a  $\text{Pd}^{2+}$  však neumožňují rozhodnout, zda v sítích NET-9 a NET-10 převažují segmenty  $\text{Mt}(\text{SALANI-1})(\text{CH}_3\text{COO})$  nebo  $\text{Mt}(\text{SALANI-1})_2$ .



Obr. 59: Dva možné průběhy postpolymerizační metalace Poly(SALANIH-1) pomocí  $\text{Mt}(\text{CH}_3\text{COO})_2$

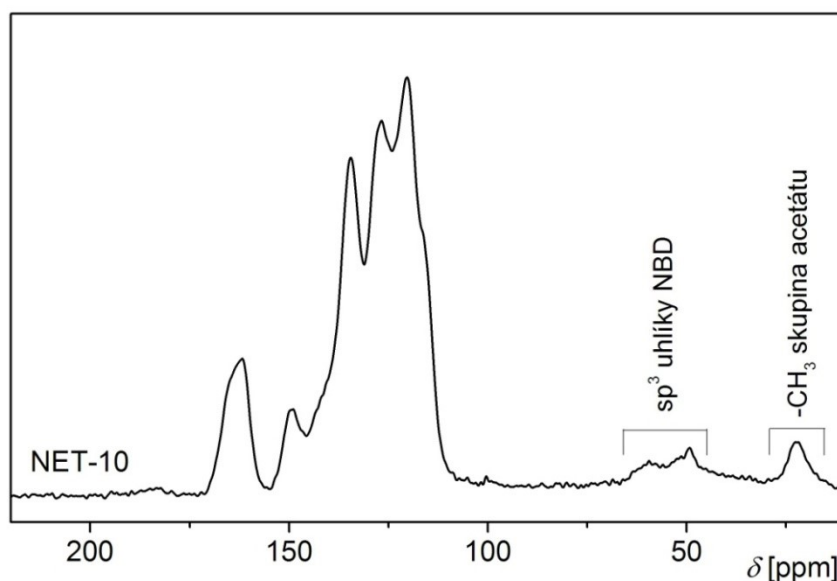
Obr. 60 ukazuje IR spektra NET-9 a NET-10 a jejich porovnání se spektrem nemetalovaného polymeru Poly(SALANIH-1). Ze spekter na Obr. 60 je patrný již několikrát zmíněný trend, kdy po metalaci segmentů typu SALANIH dochází k posunu signálu azomethinových skupin k nižším vlnočtům. Ve spektru Poly(SALANIH-1) byl signál skupiny -C=N- u hodnoty  $1620\text{ cm}^{-1}$ , přičemž po metalaci ionty  $\text{Cu}^{2+}$  byla hodnota tohoto signálu  $1609\text{ cm}^{-1}$  (sít' NET-9) a po metalaci ionty  $\text{Pd}^{2+}$  došlo k posunu tohoto signálu na hodnotu  $1605\text{ cm}^{-1}$  (sít' NET-10).



Obr. 60: Porovnání IR spekter Poly(SALANIH-1) a jeho derivátů s ionty  $\text{Cu}^{2+}$  (NET-9) a  $\text{Pd}^{2+}$  (NET-10)

Organometalická sít' NET-10 obsahující ionty  $\text{Pd}^{2+}$  byla charakterizována pomocí  $^{13}\text{C}$  CP/MAS NMR spektroskopie (Obr. 61). V  $^{13}\text{C}$  CP/MAS NMR spektru NET-10 se nachází signál  $\delta = 162\text{ ppm}$  příslušející uhlíkům azomethinových skupin a aromatickým uhlíkům nesoucím kyslíkový atom, tak jak již bylo diskutováno v případě spektra organometalické sítě NET-3, připravené přímou polymerizací (Kapitola 5.4.1 a Obr. 54). Široký strukturovaný pás v oblasti  $\delta = 107\text{-}155\text{ ppm}$  náleží uhlíkům hlavního řetězce a všem aromatickým uhlíkům (s výjimkou uhlíků nesoucích kyslíkový atom). Kromě těchto

očekávatelných signálů  $^{13}\text{C}$  CP/MAS NMR spektrum NET-10 bohužel obsahovalo i další signály v oblasti 20-60 ppm. Dva signály s hodnotami  $\delta = 49$  ppm a  $\delta = 60$  ppm odpovídaly  $\text{sp}^3$  uhlíkům norbornadienového ligandu Rh částice, která byla zřejmě koordinována k segmentu SALANI-1. Poslední signál ve spektru mající hodnotu  $\delta = 22$  ppm jsme přiřadili methylovým uhlíkům acetátových aniontů vázaných k  $\text{Pd}^{2+}$  iontům v segmentech  $\text{Pd}(\text{SALANI-1})(\text{CH}_3\text{COO})$ .



Obr. 61:  $^{13}\text{C}$  CP/MAS NMR spektrum NET-10, přiřazení signálů je v textu

Na základě  $^{13}\text{C}$  CP/MAS NMR a IR spektroskopie lze učinit následující závěry o kovalentní struktuře NET-10: Reakcí lineárního Poly(SALANI-1) s  $\text{Pd}(\text{CH}_3\text{COO})_2$  došlo k navázání iontů  $\text{Pd}^{2+}$  na ligandy SALANI-1 (signál  $1605\text{ cm}^{-1}$  v IR spektru). Produktem tohoto navázání však byly (zřejmě ve značné míře) nesítující segmenty typu  $\text{Pd}(\text{SALANI-1})(\text{CH}_3\text{COO})$  (signál  $\delta = 22$  ppm v  $^{13}\text{C}$  CP/MAS NMR spektru). V důsledku tvorby nesítujících segmentů  $\text{Pd}(\text{SALANI-1})(\text{CH}_3\text{COO})$  nebyly palladiem vysyceny všechny segmenty SALANI-1 původně lineárního polymeru, a tudíž na těchto palladiem nemetalovaných segmentech mohly zůstat koordinované částice  $-\text{Rh}(\text{NBD})$  pocházející z katalyzátoru původní polymerizace (signály  $\delta = 49$  ppm a  $\delta = 60$  ppm v  $^{13}\text{C}$  CP/MAS NMR spektru).



Sítě NET-9 a NET-10 byly charakterizovány metodou adsorpce/desorpce N<sub>2</sub> při 77 K, přičemž se ukázalo, že obě sítě jsou prakticky neporézní ( $S_{\text{BET}} < 10 \text{ m}^2/\text{g}$ , viz Tab. 5). Minimálně v případě sítě NET-10 je možno absenci porozity odůvodnit nízkým obsahem síťujících jednotek typu Pd(SALANI-1)<sub>2</sub>. Závěrem je možno konstatovat, že testovaná metoda postpolymerizační metalace rozpustného lineárního Poly(SALANIH-1) poskytla sice nerozpustné produkty s vysokým obsahem iontů kovů, avšak při metalaci nebylo dosaženo mikroporézní textury.

Tab. 5 Sítě vzniklé postpolymerizační metalací Poly(SALANIH-1), NET-9 a NET-10: obsah kovu a specifický povrch,  $S_{\text{BET}}$

Sít'	Kov	Obsah kovu – stanovená hodnota [hm%]	Obsah kovu – teoretická hodnota [hm%]	$S_{\text{BET}}$ [m <sup>2</sup> /g]
NET-9	Cu	9,56	11,27 <sup>a)</sup> ; 12,61 <sup>b)</sup>	7
NET-10	Pd	17,27	17,53 <sup>a)</sup> ; 19,46 <sup>b)</sup>	0

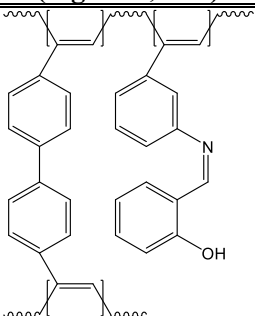
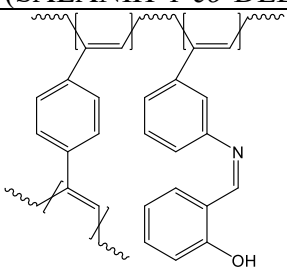
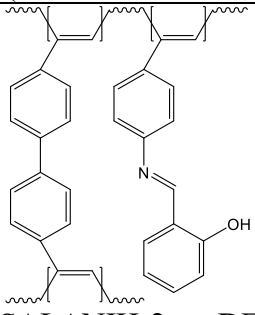
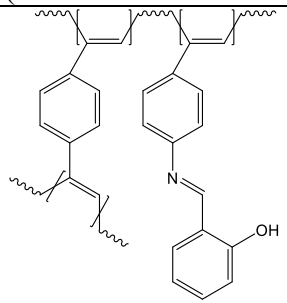
<sup>a)</sup> Pro 100% účinnost metalace a výhradní vznik segmentů Mt(SALANI-1)(CH<sub>3</sub>COO)

<sup>b)</sup> Pro 100% účinnost metalace a výhradní vznik segmentů Mt(SALANI-1)<sub>2</sub>

### 5.5.2 Postpolymerizační metalace polymerních sítí s *N*-salicylidenanilinovými segmenty

V Kapitolách 5.2.1 a 5.2.2 byla popsána příprava celkem pěti nemetalovaných sítí lišících se texturou, a to konkrétně: (i) sítí Poly(SALANIH-3), Poly(SALANIH-1-*co*-DEBPh) a Poly(SALANIH-2-*co*-DEBPh) vykazujících hodnoty  $S_{\text{BET}}$  v intervalu od 449 m<sup>2</sup>/g do 740 m<sup>2</sup>/g a (ii) téměř neporézních sítí Poly(SALANIH-1-*co*-DEB) a Poly(SALANIH-2-*co*-DEB). Těchto pět sítí bylo postpolymerizačně metalováno, a to většinou ionty Cu<sup>2+</sup> i Pd<sup>2+</sup> s cílem posoudit dosažený rozsah metalace a vliv metalace na texturu modifikovaných sítí. Zdrojem Cu<sup>2+</sup> a Pd<sup>2+</sup> iontů byly opět Cu(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>·H<sub>2</sub>O a Pd(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>. Metalace probíhaly za laboratorní teploty, a to v prostředí vody v případě metalace pomocí Cu<sup>2+</sup>, nebo v prostředí dichlormethanu v případě metalace pomocí Pd<sup>2+</sup>. Počáteční molární poměr iontů Mt<sup>2+</sup> a segmentů typu SALANIH byl vždy 1:2.

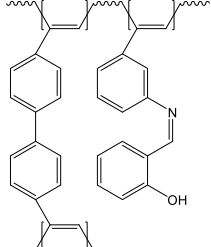
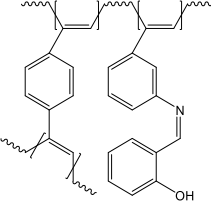
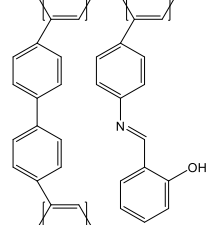
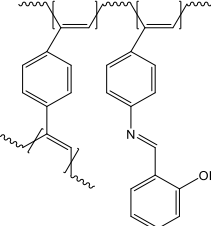
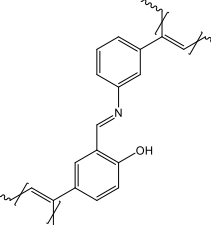
Tab. 6 Organometalické sítě připravené postpolymerizační metalací pomocí  $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ : obsah Cu,  $S_{\text{BET}}(\text{P})$  značí specifický povrch nemetalované sítě a  $S_{\text{BET}}(\text{M})$  značí specifický povrch metalované sítě

Nemetalovaná síť (segment, kód)	Obsah Cu – exp. [hm%]	Obsah Cu – teor. [hm%]	$S_{\text{BET}}(\text{P})$ [m <sup>2</sup> /g]	$S_{\text{BET}}(\text{M})$ [m <sup>2</sup> /g]
 Poly(SALANIH-1-co-DEBPh)	1,27	6,56 <sup>a)</sup> ; 6,99 <sup>b)</sup>	449	389
 Poly(SALANIH-1-co-DEB)	0,05	7,78 <sup>a)</sup> ; 8,40 <sup>b)</sup>	0	0
 Poly(SALANIH-2-co-DEBPh)	1,67	6,56 <sup>a)</sup> ; 6,99 <sup>b)</sup>	506	473
 Poly(SALANIH-2-co-DEB)	0,41	7,78 <sup>a)</sup> ; 8,40 <sup>b)</sup>	30	30

a) Pro 100% účinnost metalace a výhradní vznik segmentů  $\text{Cu}(\text{SALANI-1})(\text{CH}_3\text{COO})$

b) Pro 100% účinnost metalace a výhradní vznik segmentů  $\text{Cu}(\text{SALANI-1})_2$

Tab. 7 Organometalické sítě připravené postpolymerizační metalací pomocí Pd(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>, NET-11 až NET-15: obsah Pd, S<sub>BET</sub>(P) značí specifický povrch nemetalované sítě a S<sub>BET</sub>(M) značí specifický povrch metalované sítě

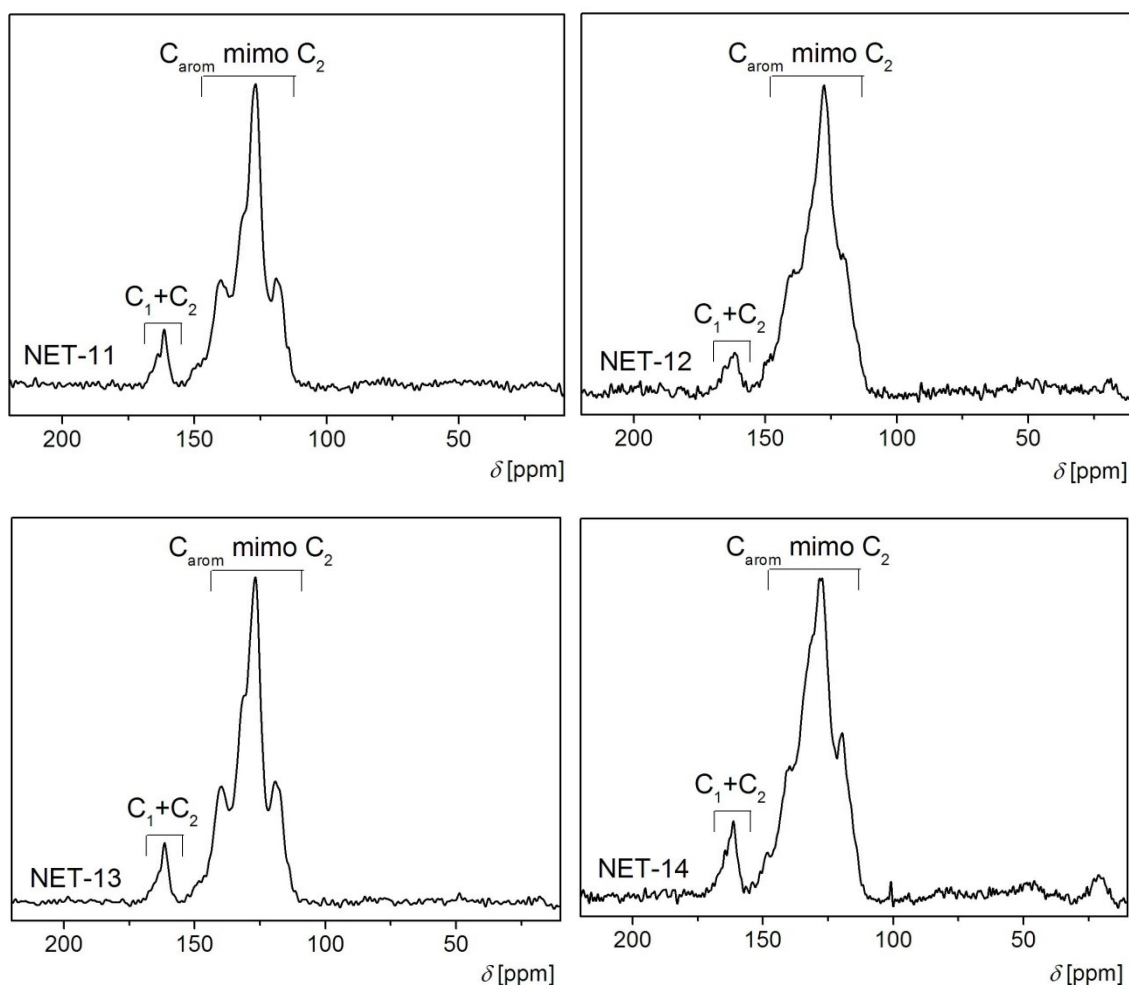
Nemetalovaná síť (segment, kód)	Kód metalované sítě	Obsah Pd – exp. [hm%]	Obsah Pd – teor. [hm%]	S <sub>BET</sub> (P) [m <sup>2</sup> /g]	S <sub>BET</sub> (M) [m <sup>2</sup> /g]
 Poly(SALANIH-1-co-DEBPh)	NET-11	5,21	10,52 <sup>a</sup> ; 11,19 <sup>b</sup>	449	519
 Poly(SALANIH-1-co-DEB)	NET-12	12,82	12,38 <sup>a</sup> ; 13,30 <sup>b</sup>	0	625
 Poly(SALANIH-2-co-DEBPh)	NET-13	4,62	10,52 <sup>a</sup> ; 11,19 <sup>b</sup>	506	579
 Poly(SALANIH-2-co-DEB)	NET-14	10,51	12,38 <sup>a</sup> ; 13,30 <sup>b</sup>	30	604
 Poly(SALANIH-3)	NET-15	9,63	16,25 <sup>a</sup> ; 17,89 <sup>b</sup>	740	546

<sup>a</sup>) Pro 100% účinnost metalace a výhradní vznik segmentů Pd(SALANI-1)(CH<sub>3</sub>COO)

<sup>b</sup>) Pro 100% účinnost metalace a výhradní vznik segmentů Pd(SALANI-1)<sub>2</sub>

Tab. 6 a Tab. 7 shrnují nejdůležitější analytická data stanovená pro metalované sítě. Z Tab. 6 je patrné, že metalace pomocí iontů  $\text{Cu}^{2+}$  proběhla pouze s nízkou účinností (maximální dosažený obsah  $\text{Cu}^{2+}$  byl 1,67 hm%). V důsledku metalace  $\text{Cu}^{2+}$  přitom nedocházelo k závažným změnám hodnot  $S_{\text{BET}}$  těchto sítí oproti hodnotám původních (nemetaloovaných) sítí. Metalace ionty  $\text{Cu}^{2+}$  byly prováděny v prostředí vody, která je velmi dobrým rozpouštědlem pro  $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ . Nízká dosažená účinnost při metalaci  $\text{Cu}^{2+}$  však naznačuje, že voda jako reakční medium zřejmě nedostatečně účinně interagovala s povrchem sítí v průběhu jejich transformace.

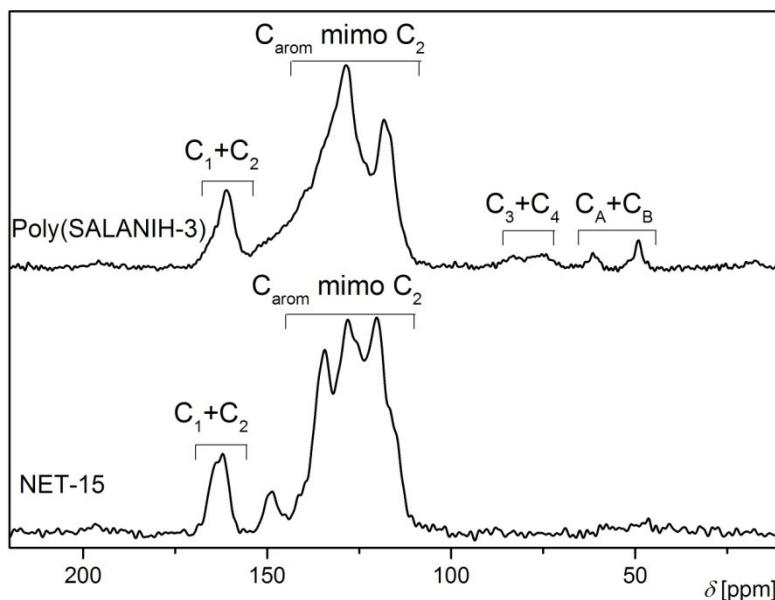
Oproti metalaci ionty  $\text{Cu}^{2+}$  probíhala metalace ionty  $\text{Pd}^{2+}$  (prováděná v prostředí dichlormethanu) výrazně účinněji, a to za vzniku metalovaných sítí obsahujících 4,62 až 12,82 hm% Pd. Postpolymerizační metalace sítí pomocí iontů  $\text{Pd}^{2+}$  poskytla pět organometalických sítí: z Poly(SALANIH-1-*co*-DEBPh) vznikla NET-11, z Poly(SALANIH-1-*co*-DEB) vznikla NET-12, z Poly(SALANIH-2-*co*-DEBPh) vznikla NET-13, z Poly(SALANIH-2-*co*-DEB) vznikla NET-14 a z Poly(SALANIH-3) vznikla NET-15. Připravené organometalické sítě NET-11 až NET-15 byly charakterizovány pomocí  $^{13}\text{C}$  CP/MAS NMR spektroskopie. Spektra jsou zobrazena na Obr. 62 a Obr. 63. Všech pět spekter má velice podobný charakter. Signál, který se ve spektrech NET-11 až NET-15 objevuje kolem hodnoty  $\delta = 162$  ppm náleží jak uhlíkům azomethinových skupin (uhlíky číslo 1 na Obr. 64), tak uhlíkům nesoucím kyslíkový atom (uhlíky číslo 2 na Obr. 64). Ve všech spektrech se také objevuje široký strukturovaný pás v obvyklé oblasti  $\delta = 110$ -154 ppm, který odpovídá uhlíkům hlavního řetězce a všem aromatickým uhlíkům, mimo uhlíky číslo 2. V žádném z těchto spekter se neobjevují signály v oblasti okolo  $\delta = 80$  ppm, které by náležely uhlíkům nezreagovaných ethynylových skupin. Stejně tak se neobjevují ani signály v oblasti okolo  $\delta = 50$  ppm, které by odpovídaly  $\text{sp}^3$  uhlíkům norbornadienového ligandu z částic -Rh(NBD) zapojených do sítě. Signály uhlíků nezreagovaných ethynylových skupin a  $\text{sp}^3$  uhlíků z částic -Rh(NBD) se ovšem objevovaly v  $^{13}\text{C}$  CP/MAS NMR spektrech výchozích nemetalovaných sítí (viz Kapitola 5.2.1 a Kapitola 5.2.2). Tuto skutečnost dokumentujeme na Obr. 63, kde je jako příklad ukázáno porovnání  $^{13}\text{C}$  CP/MAS NMR spekter nemetalované sítě Poly(SALANIH-3) a jejího derivátu metalovaného ionty  $\text{Pd}^{2+}$ , tedy sítě NET-15.



Obr. 62:  $^{13}\text{C}$  CP/MAS NMR spektra NET-11 až NET-14

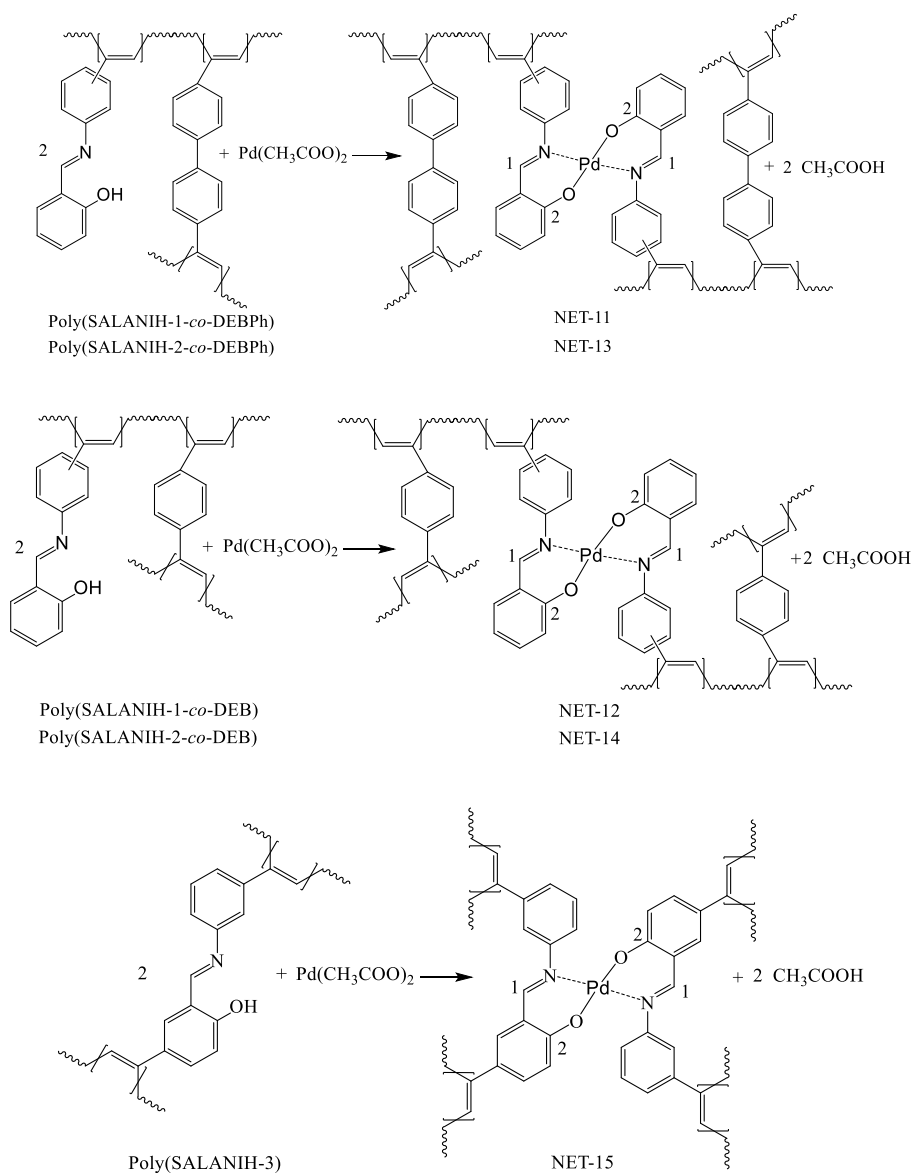
Absenci signálů patřících uhlíkům nezreagovaných ethynylových skupin ve spektrech metalovaných sítí lze vysvětlit již zmiňovanou polymerizační aktivitou  $\text{Pd}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ , díky které zřejmě residuální ethynylové skupiny původních nemetalovaných sítí v průběhu metalace zreagovaly na polyacetylenové segmenty. Skutečnost, že palladiem metalované sítě neobsahovaly v  $^{13}\text{C}$  CP/MAS NMR spektrech signály částic  $-\text{Rh}(\text{NBD})$  naznačuje, že ionty  $\text{Pd}^{2+}$  (částečně) vytěsnilly částice  $-\text{Rh}(\text{NBD})$  ze sítí v důsledku své pevnější koordinace k ligandům typu SALANI. Dalším důležitým zjištěním plynoucím z  $^{13}\text{C}$  CP/MAS NMR spekter palladiem metalovaných sítí NET-11 až NET-15 je absence nebo pouze velmi malá intenzita signálů přiřaditelných aniontu  $\text{CH}_3\text{COO}^-$ . Přítomnost většího množství tohoto aniontu v sítích by měla být manifestována především signálem methylového uhlíku tohoto

aniontu v oblasti okolo 20 ppm. Slabý signál tohoto typu byl pozorován pouze ve spektrech sítí NET-12 a NET-14 (viz Obr. 62).



Obr. 63: Porovnání  $^{13}\text{C}$  CP/MAS NMR spekter Poly(SALANIH-3) a NET-15

Ukázalo se tedy, že při metalaci sítí pomocí  $\text{Pd}(\text{CH}_3\text{COO})_2$  došlo v převažující míře k nahrazení obou acetátových aniontů v této molekule ligandy typu SALANI, tedy, že ionty  $\text{Pd}^{2+}$  byly zapojeny do sítí (převážně) ve formě segmentů typu  $\text{Pd}(\text{SALANI})_2$ . Tyto segmenty vytvořily dodatečně (postpolymerizačně) vzniklé uzly sítě, jak je patrné z Obr. 64 popisujícího vznik segmentů  $\text{Pd}(\text{SALANI})_2$  metalací primárních sítí různé kovalentní struktury. To, že došlo k rozsáhlému zabudování iontů  $\text{Pd}^{2+}$  do sítí ve formě segmentů  $\text{Pd}(\text{SALANI})_2$  je poněkud překvapující zjištění, jelikož tvorba těchto segmentů vyžadovala interakci jednoho iontu  $\text{Pd}^{2+}$  se dvěma *N*-salicylidenanilinovými proligandy, které však z důvodu kovalentního navázání v síti vykazovaly pouze omezenou pohyblivost.



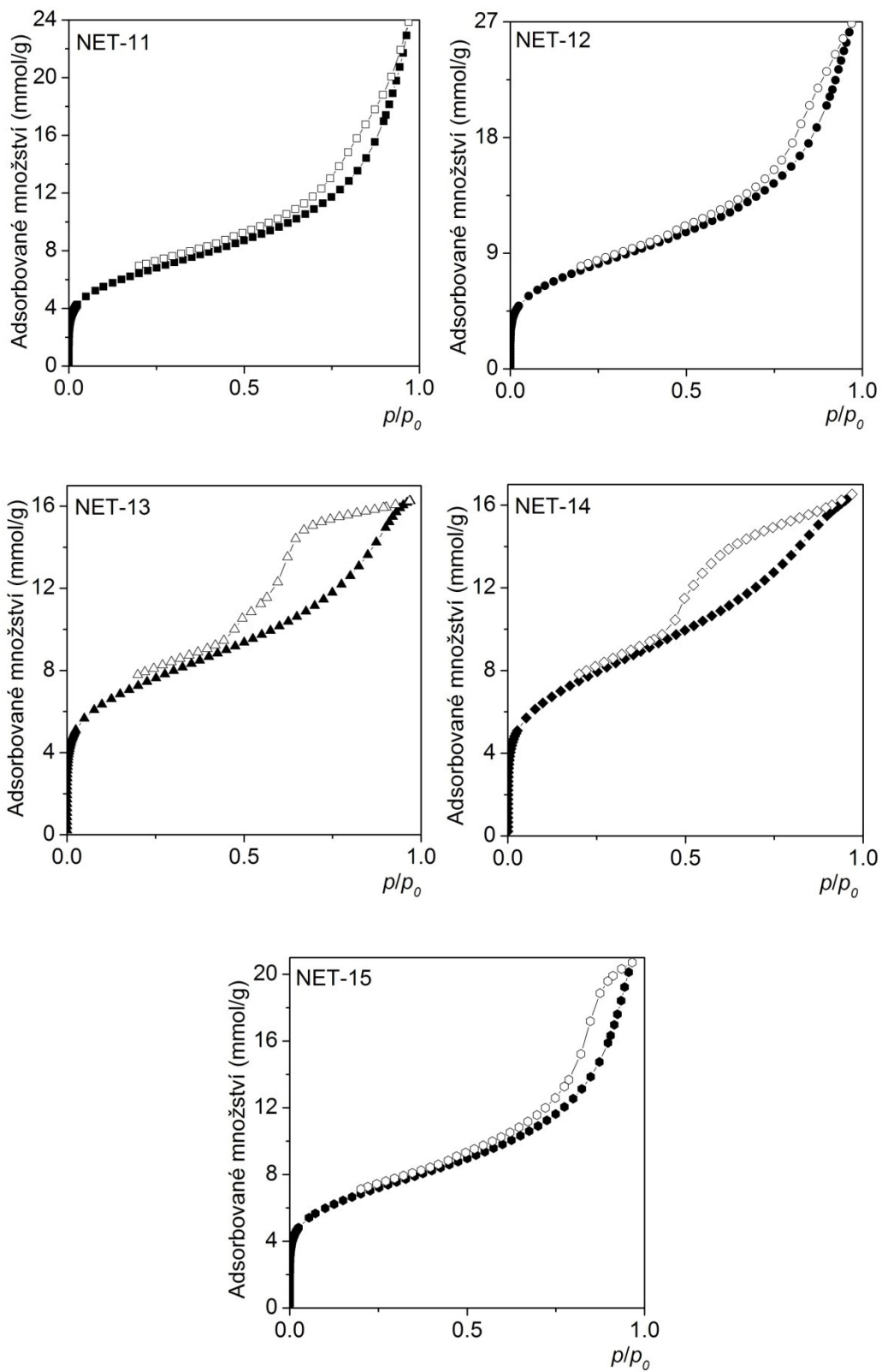
Obr. 64: Reakční schémata postpolymerizačních metalací  $\text{Pd}^{2+}$  ionty za vzniku organometalických sítí NET-11 až NET-15

Budeme-li zjednodušeně považovat segmenty  $\text{Pd}(\text{SALANI})_2$  za jediné organometalické segmenty vzniklé v důsledku metalace, je pak možno pro jednotlivé sítě určit účinnost metalace ionty  $\text{Pd}^{2+}$ , a to jako stupeň využití proligandů typu SALANI, které byly přítomny v primární síti. Ukázalo se, že tato účinnost metalace byla výrazně závislá na kovalentní struktuře primárních sítí. Při metalaci sítí Poly(SALANIH-1-co-DEBPh) a Poly(SALANIH-2-co-DEBPh) bylo využito pouze 47 a 41 % proligandů přítomných

v sítích. Obdobná účinnost (54 %) byla dosažena i při metalaci Poly(SALANIH-3). Naproti tomu při metalaci sítí Poly(SALANIH-1-*co*-DEB) a Poly(SALANIH-2-*co*-DEB) bylo využito vysokých 96 a 79 % proligandů přítomných v sítích. Síť Poly(SALANIH-1-*co*-DEB) a Poly(SALANIH-2-*co*-DEB) obsahovaly 1,4-fenylenové meziřetězcové spojky, které jsou kratší než proligandy typu SALANIH tvořící postranní skupiny sítě (Obr. 64). Zřejmě v důsledku rozdílné délky výše diskutovaných segmentů, byly proligandy typu SALANIH v sítích Poly(SALANIH-1-*co*-DEB) a Poly(SALANIH-2-*co*-DEB) dobře dostupné pro postpolymerizačně zaváděné ionty Pd<sup>2+</sup>. V případě sítí Poly(SALANIH-1-*co*-DEBPh) a Poly(SALANIH-2-*co*-DEBPh) byly proligandy typu SALANIH tvořící postranní skupiny sítě podobně dlouhé jako použité bifenylyl-4,4'-diylové meziřetězcové spojky, což mohlo zhoršit jejich dostupnost při postpolymerizačních metalacích ionty Pd<sup>2+</sup>. Nižší účinnost metalace Poly(SALANIH-3) může odrážet skutečnost, že proligandy typu SALANIH tvoří v této síti nikoliv postranní skupiny, ale méně flexibilní meziřetězcové spojky, jejichž interakce s ionty Pd<sup>2+</sup> za vzniku segmentů Pd(SALANI)<sub>2</sub> je náročná z důvodů sterických.

Všech pět sítí metalovaných ionty Pd<sup>2+</sup>, NET-11 až NET-15, bylo charakterizováno metodou adsorpce/desorpce N<sub>2</sub> při 77 K. Příslušné adsorpční/desorpční izotermy jsou ukázány na Obr. 65, hodnoty S<sub>BET</sub> jsou uvedeny v Tab. 7. Primární síť Poly(SALANIH-1-*co*-DEBPh), Poly(SALANIH-2-*co*-DEBPh) a Poly(SALANIH-3) vykazovaly mikroporézní texturu. Po metalaci těchto sítí ionty Pd<sup>2+</sup> došlo u nově vzniklých metalovaných sítí NET-11, NET-13 a NET-15 k zachování mikroporézní textury s pouze malými změnami hodnot S<sub>BET</sub>. Analýza adsorpčních izoterem metalovaných a primárních sítí neprokázala výraznější jednoznačné změny v distribuci velikosti mikropórů v důsledku metalace. Velmi překvapivým zjištěním však bylo, že neporézní primární síť Poly(SALANIH-1-*co*-DEB) a Poly(SALANIH-2-*co*-DEB), poskytly po metalaci ionty Pd<sup>2+</sup> síť typu organometalických POP (NET-12 a NET-14) s hodnotami S<sub>BET</sub> = 625 m<sup>2</sup>/g a 604 m<sup>2</sup>/g. Mikroporézní textura v sítích NET-12 a NET-14 velmi pravděpodobně vznikla v důsledku dalšího sesíťování primárních sítí v průběhu metalace. K tomuto sesíťování zřejmě přispěla jak (i) tvorba uzlových segmentů Pd(SALANI)<sub>2</sub> tak (ii) transformace residuálních ethynylových skupin primárních sítí na polyacetylenové segmenty, která byla katalyzována Pd(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub> použitým pro vlastní metalaci.





Obr. 65: Adsorpční (plné symboly) a desorpční (prázdné symboly) izotermy N<sub>2</sub> pro NET-11 až NET-15

## 5.6 Porovnání účinnosti přípravy organometalických polyacetylenových POP metodou přímé polymerizace a metodou postpolymerizační metalace

V této diplomové práci byly použity dvě různé metody přípravy nových organometalických polyacetylenových POP s ionty  $\text{Cu}^{2+}$  a  $\text{Pd}^{2+}$ . Jednalo se o: (i) metodu přímé polymerizace již metalovaných monomerů a (ii) metodu postpolymerizační metalace primárních sítí s kovalentně navázanými proligandy. V rámci metody přímé polymerizace byla studována jak homopolymerizace metalovaných monomerů tak jejich kopolymerizace s DEBPh použitým jako pomocné síťovadlo. V rámci metody postpolymerizační metalace byl metalován jednak lineární Poly(SALANIH-1) a jednak několik primárních polymerních sítí obsahujících proligandy typu SALANIH. Tab. 8 uvádí schematické porovnání výsledků získaných jednotlivými metodami, přičemž jsou sledovány tyto dva parametry: obsah kovu a specifický povrch připravené organometalické sítě. Za pozitivní (+) jsou v tabulce uvažovány výsledky, kdy připravená síť obsahuje více než 5 hm% a její specifický povrch se pohybuje v řádech stovek  $\text{m}^2/\text{g}$ .

Tab. 8 Porovnání jednotlivých metod přípravy organometalických polyacetylenových POP

Metoda	$\text{Cu}^{2+}$			$\text{Pd}^{2+}$		
	Obsah kovu	$S_{\text{BET}}$	Celkové hodnocení	Obsah kovu	$S_{\text{BET}}$	Celkové hodnocení
Přímá homopolymerizace [Mt(SALANI) <sub>2</sub> ]	+	-	-	+	-	-
Přímá kopolymerizace [Mt(SALANI) <sub>2</sub> ] s DEBPh	+	-	-	+	+	+
Postpolymerizační metalace lineárního Poly(SALANIH-1)	+	-	-	+	-	-
Postpolymerizační metalace primárních sítí s proligandy typu SALANIH	-	a)	-	+	+	+

a) S ohledem na nízký stupeň metalace nemají hodnoty  $S_{\text{BET}}$  vypovídající hodnotu

Z Tab. 8 je zřejmé, že zvolený typ kovového iontu měl značný vliv na texturu připravených organometalických POP. Budeme-li se zabývat pouze POP, které obsahovaly významné množství kovových iontů (více než 5 hm%), můžeme konstatovat, že u žádného organometalického POP obsahujícího ionty  $\text{Cu}^{2+}$  nebylo dosaženo výrazné mikroporozity a specifického povrchu většího než  $100 \text{ m}^2/\text{g}$ . Naopak v případě organometalických POP obsahujících ionty  $\text{Pd}^{2+}$  byly vhodnými optimalizovanými cestami přímé polymerizace i postpolymerizační metalace (diskutovanými v předcházejících kapitolách) připraveny zamýšlené produkty, tj. POP s vysokými hodnotami specifických povrchů a vysokými obsahy iontů  $\text{Pd}^{2+}$ .

## 6. Závěr

- Byl vyvinut nový typ porézních organometalických polymerních sítí s kovalentní strukturou hypersesíťovaných polyacetylenů a bylo připraveno několik sérií těchto sítí. Sítě obsahovaly 5 až 17 hm% iontů  $\text{Cu}^{2+}$  nebo  $\text{Pd}^{2+}$  komplexovaných *N*-salicylidenanilinovými ligandy tvořícími kovalentní součást sítí. V případě organometalických sítí s vysokým obsahem iontů  $\text{Cu}^{2+}$  činila nejvyšší dosažená hodnota  $S_{\text{BET}}$  91  $\text{m}^2/\text{g}$ . V případě organometalických sítí s vysokým obsahem iontů  $\text{Pd}^{2+}$  byla dosažena mikroporézní textura sítí s hodnotami  $S_{\text{BET}}$  v intervalu 461 až 651  $\text{m}^2/\text{g}$ . Pro přípravu sítí byla použita jednak metoda přímé polymerizace organometalických monomerů a jednak dvoustupňová metoda využívající postpolymerizační zavedení iontů kovů do předem připravených polyacetylenových polymerů různé architektury obsahujících kovalentně vázané *N*-salicylidenanilinovými proligandy schopné ionty kovů komplexovat.
- Přímá syntéza organometalických polymerních sítí byla založena na polymerizacích nově připravených komplexů typu  $[\text{Mt}(\text{SALANI})_2]$ , ve kterých byly ionty  $\text{Cu}^{2+}$  nebo  $\text{Pd}^{2+}$  vázány deprotonizovanou formou (nově připravených) *N*-salicylidenanilinových (SALANI) ligandů nesoucích jednu polymerizovatelnou ethynylovou skupinu v různých pozicích na anilinovém jádře. Řetězová koordinační homopolymerizace těchto diethynylovaných komplexů poskytla organometalické sítě s polyacetylenovými hlavními řetězci sesíťovanými výhradně pomocí iontů  $\text{Mt}^{2+}$  komplexovaných dvěma proligandy příslušejícími k různým monomerním jednotkám sítě. Homopolymerní organometalické sítě však vykazovaly pouze nízké hodnoty  $S_{\text{BET}}$  (několik desítek  $\text{m}^2/\text{g}$ ), a to zřejmě v důsledku nedostatečné úrovně sesíťování. Výrazně vyšších hodnot  $S_{\text{BET}}$  (až 651  $\text{m}^2/\text{g}$ ) bylo naopak dosaženo v případě organometalických sítí s vyšším rozsahem síťování realizovaným kombinací síťování pomocí iontů  $\text{Mt}^{2+}$  a pomocí bifenyl-4,4'-diylových spojek. Organometalické sítě s vyšším rozsahem síťování byly připraveny kopolymerizací

diethynylovaných komplexů s 4,4'-diethynylbifenylem použitým jako pomocné síťovadlo.

- Pro dvoustupňovou syntézu organometalických sítí s ionty  $\text{Pd}^{2+}$  byly s úspěchem jako výchozí polymery použity polyacetylenové sítě obsahující v postranních skupinách *N*-salicylidenanilinové proligandy. Sítě byly v rámci řešení práce připraveny řetězovou koordinační polymerizací z ethynylovaných *N*-salicylidenanilinů a diethynylovaných aromatických síťovadel. Primární sítě se lišily kovalentní strukturou a specifickým povrchem ( $S_{\text{BET}} = 0$  až  $506 \text{ m}^2/\text{g}$ ). Metalace těchto sítí pomocí octanu palladnatého probíhající s uspokojivou účinností poskytla organometalické sítě s hodnotami  $S_{\text{BET}}$  519 až  $625 \text{ m}^2/\text{g}$ , které byly vyšší než v případě sítí primárních, přičemž vysoký specifický povrch metalovaných sítí byl dosažen i v případě, kdy primární sítě nevykazovaly mikroporézní texturu. Ionty  $\text{Pd}^{2+}$  byly do sítí zabudovány převážně ve formě segmentů  $\text{Pd}(\text{SALANI})_2$ , což znamenalo, že ionty  $\text{Pd}^{2+}$  vytvořily v sítích nové uzly zvyšující rozsah síťování. Zabudování iontů  $\text{Pd}^{2+}$  do sítí ve formě segmentů  $\text{Pd}(\text{SALANI})_2$  je překvapující, neboť tvorba těchto segmentů vyžadovala interakci iontů  $\text{Pd}^{2+}$  se dvěma *N*-salicylidenanilinovými proligandy, které však z důvodu kovalentního navázání v síti vykazovaly pouze omezenou pohyblivost. Ionty  $\text{Pd}^{2+}$  byly za vzniku segmentů  $\text{Pd}(\text{SALANI})_2$  úspěšně zavedeny též do sítí obsahující *N*-salicylidenanilinové proligandy v meziretězových spojkách, přičemž vzniklá mikroporézní organometalická síť vykazovala hodnotu  $S_{\text{BET}} = 546 \text{ m}^2/\text{g}$ . Naopak, postpolymerizační síťování lineárního rozpustného polyacetylenu s *N*-salicylidenanilinovými proligandy v postranních skupinách pomocí octanu palladnatého poskytlo pouze neporézní organometalický polymer. Dvoustupňová syntéza porézních organometalických sítí s ionty  $\text{Cu}^{2+}$  využívající monohydrát octanu měďnatého jako zdroj iontů  $\text{Cu}^{2+}$  a sesíťované nebo lineární polyacetyleny obsahující v postranních skupinách *N*-salicylidenanilinové proligandy jako primární polymery se ukázala jako málo perspektivní, a to především s ohledem na nízkou dosahovanou účinnost vlastní metalace.

## **Poděkování**

Na závěr bych velice rád poděkoval svému školiteli doc. RNDr. Janu Sedláčkovi, Dr. za ochotu, velmi profesionální přístup, vstřícnost, trpělivost a odborné vedení teoretické i experimentální části mé diplomové práce. Poděkování patří i všem členům KFMCH PřF UK, členům kooperujících pracovišť a mé rodině za podporu a ohleduplnost.

## 7. Literatura

- (1) Chaoui, N.; Trunk, M.; Dawson, R.; Schmidt, J.; Thomas, A. Trends and challenges for microporous polymers. *Chem. Soc. Rev.* **2017**, *46* (11), 3302–3321.  
<https://doi.org/10.1039/C7CS00071E>.
- (2) Dawson, R.; Cooper, A. I.; Adams, D. J. Nanoporous organic polymer networks. *Prog. Polym. Sci.* **2012**, *37* (4), 530–563.  
<https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2011.09.002>.
- (3) Xu, D.; Guo, J.; Yan, F. Porous ionic polymers: Design, synthesis, and applications. *Prog. Polym. Sci.* **2018**, *79*, 121–143.  
<https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2017.11.005>.
- (4) Li, G.; Zhang, B.; Yan, J.; Wang, Z. The directing effect of linking units on building microporous architecture in tetraphenyladamantane-based poly(Schiff base) networks. *Chem. Commun.* **2014**, *50* (15), 1897–1899.  
<https://doi.org/10.1039/C3CC48593E>.
- (5) Holst, J. R.; Stöckel, E.; Adams, D. J.; Cooper, A. I. High Surface Area Networks from Tetrahedral Monomers: Metal-Catalyzed Coupling, Thermal Polymerization, and “Click” Chemistry. *Macromolecules* **2010**, *43* (20), 8531–8538.  
<https://doi.org/10.1021/ma101677t>.
- (6) Zukal, A.; Slovák, E.; Balcar, H.; Sedláček, J. Polycyclotrimers of 1,4-Diethynylbenzene, 2,6-Diethynyl-naphthalene, and 2,6-Diethynylanthracene: Preparation and Gas Adsorption Properties. *Macromol. Chem. Phys.* **2013**, *214* (18), 2016–2026. <https://doi.org/10.1002/macp.201300317>.
- (7) Xu, Y.; Jin, S.; Xu, H.; Nagai, A.; Jiang, D. Conjugated microporous polymers: design, synthesis and application. *Chem. Soc. Rev.* **2013**, *42* (20), 8012–8031.  
<https://doi.org/10.1039/C3CS60160A>.

- (8) Gomes, R.; Bhanja, P.; Bhaumik, A. Sulfonated porous organic polymer as a highly efficient catalyst for the synthesis of biodiesel at room temperature. *J. Mol. Catal. A Chem.* **2016**, *411*, 110–116.  
<https://doi.org/10.1016/j.molcata.2015.10.016>.
- (9) Dong, K.; Sun, Q.; Meng, X.; Xiao, F.-S. Strategies for the design of porous polymers as efficient heterogeneous catalysts: from co-polymerization to self-polymerization. *Catal. Sci. Technol.* **2017**, *7* (5), 1028–1039.  
<https://doi.org/10.1039/C6CY02458K>.
- (10) Germain, J.; Hradil, J.; Fréchet, J. M. J.; Svec, F. High Surface Area Nanoporous Polymers for Reversible Hydrogen Storage. *Chem. Mater.* **2006**, *18* (18), 4430–4435. <https://doi.org/10.1021/cm061186p>.
- (11) Liao, Y.; Weber, J.; Mills, B. M.; Ren, Z.; Faul, C. F. J. Highly Efficient and Reversible Iodine Capture in Hexaphenylbenzene-Based Conjugated Microporous Polymers. *Macromolecules* **2016**, *49* (17), 6322–6333.  
<https://doi.org/10.1021/acs.macromol.6b00901>.
- (12) Lopez-Iglesias, B.; Suárez-García, F.; Aguilar-Lugo, C.; González Ortega, A.; Bartolomé, C.; Martínez-Ilarduya, J. M.; de la Campa, J. G.; Lozano, Á. E.; Álvarez, C. Microporous Polymer Networks for Carbon Capture Applications. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2018**, *10* (31), 26195–26205.  
<https://doi.org/10.1021/acsami.8b05854>.
- (13) Sun, Q.; Dai, Z.; Meng, X.; Xiao, F.-S. Porous polymer catalysts with hierarchical structures. *Chem. Soc. Rev.* **2015**, *44* (17), 6018–6034.  
<https://doi.org/10.1039/C5CS00198F>.
- (14) Sekerová, L.; Lhotka, M.; Vyskočilová, E.; Faulkner, T.; Slováková, E.; Brus, J.; Červený, L.; Sedláček, J. Hyper-Cross-Linked Polyacetylene-Type Microporous Networks Decorated with Terminal Ethynyl Groups as Heterogeneous Acid Catalysts for Acetalization and Esterification Reactions. *Chem. – A Eur. J.* **2018**, *24* (55), 14742–14749. <https://doi.org/10.1002/chem.201802432>.



- (15) Havelková, L.; Hašková, A.; Bashta, B.; Brus, J.; Lhotka, M.; Vrbková, E.; Kindl, M.; Vyskočilová, E.; Sedláček, J. Synthesis of hyper-cross-linked microporous poly(phenylacetylene)s having aldehyde and other groups and their chemisorption and physisorption ability. *Eur. Polym. J.* **2019**, *114*, 279–286. <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2019.02.039>.
- (16) Du, X.; Sun, Y.; Tan, B.; Teng, Q.; Yao, X.; Su, C.; Wang, W. Tröger's base-functionalised organic nanoporous polymer for heterogeneous catalysis. *Chem. Commun.* **2010**, *46* (6), 970–972. <https://doi.org/10.1039/B920113K>.
- (17) Xie, Z.; Wang, C.; deKrafft, K. E.; Lin, W. Highly Stable and Porous Cross-Linked Polymers for Efficient Photocatalysis. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133* (7), 2056–2059. <https://doi.org/10.1021/ja109166b>.
- (18) Chen, J.; Li, H.; Zhong, M.; Yang, Q. Hierarchical mesoporous organic polymer with an intercalated metal complex for the efficient synthesis of cyclic carbonates from flue gas. *Green Chem.* **2016**, *18* (24), 6493–6500. <https://doi.org/10.1039/C6GC02367C>.
- (19) Jiang, J.-X.; Wang, C.; Laybourn, A.; Hasell, T.; Clowes, R.; Khimyak, Y. Z.; Xiao, J.; Higgins, S. J.; Adams, D. J.; Cooper, A. I. Metal–Organic Conjugated Microporous Polymers. *Angew. Chemie Int. Ed.* **2011**, *50* (5), 1072–1075. <https://doi.org/10.1002/anie.201005864>.
- (20) Xie, Y.; Wang, T.-T.; Liu, X.-H.; Zou, K.; Deng, W.-Q. Capture and conversion of CO<sub>2</sub> at ambient conditions by a conjugated microporous polymer. *Nat. Commun.* **2013**, *4*, 1960–1966. <https://doi.org/10.1038/ncomms2960>.
- (21) Ma, L.; Wanderley, M. M.; Lin, W. Highly Porous Cross-Linked Polymers for Catalytic Asymmetric Diethylzinc Addition to Aldehydes. *ACS Catal.* **2011**, *1* (7), 691–697. <https://doi.org/10.1021/cs2001303>.

- (22) Wang, T.; Lyu, Y.; Chen, X.; Li, C.; Jiang, M.; Song, X.; Ding, Y. Ru coordinated with BINAP in knitting aryl network polymers for heterogeneous asymmetric hydrogenation of methyl acetoacetate. *RSC Adv.* **2016**, *6* (34), 28447–28450. <https://doi.org/10.1039/C5RA23597A>.
- (23) Sun, Q.; Jin, Y.; Zhu, L.; Wang, L.; Meng, X.; Xiao, F.-S. Superhydrophobic, chiral, and mesoporous TsDPEN copolymer coordinated to ruthenium species as an efficient catalyst for asymmetric transfer hydrogenation. *Nano Today* **2013**, *8* (4), 342–350. <https://doi.org/10.1016/j.nantod.2013.07.002>.
- (24) Liu, J.; Cui, J.; Vilela, F.; He, J.; Zeller, M.; Hunter, A. D.; Xu, Z. In situ production of silver nanoparticles on an aldehyde-equipped conjugated porous polymer and subsequent heterogeneous reduction of aromatic nitro groups at room temperature. *Chem. Commun.* **2015**, *51* (61), 12197–12200. <https://doi.org/10.1039/C5CC04476F>.
- (25) Wang, Z. J.; Ghasimi, S.; Landfester, K.; Zhang, K. A. I. Photocatalytic Suzuki Coupling Reaction Using Conjugated Microporous Polymer with Immobilized Palladium Nanoparticles under Visible Light. *Chem. Mater.* **2015**, *27* (6), 1921–1924. <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.5b00516>.
- (26) Masuda, T. Substituted Polyacetylenes: Synthesis, Properties, and Functions. *Polym. Rev.* **2017**, *57* (1), 1–14. <https://doi.org/10.1080/15583724.2016.1170701>.
- (27) Shirakawa, H.; Ikeda, S. Infrared Spectra of Poly(acetylene). *Polym. J.* **1971**, *2*, 231–244. <https://doi.org/https://doi.org/10.1295/polymj.2.231>.
- (28) Masuda, T. Substituted polyacetylenes. *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.* **2007**, *45* (2), 165–180. <https://doi.org/10.1002/pola.21782>.
- (29) Sedláček, J.; Balcar, H. Substituted Polyacetylenes Prepared with Rh Catalysts: From Linear to Network-Type Conjugated Polymers. *Polym. Rev.* **2017**, *57* (1), 31–51. <https://doi.org/10.1080/15583724.2016.1144207>.

- (30) Balcar, H.; Sedláček, J.; Zedník, J.; Blechta, V.; Kubát, P.; Vohlídal, J. Polymerization of isomeric N-(4-substituted benzylidene)-4-ethynylanilines and 4-substituted N-(4-ethynylbenzylidene)anilines by transition metal catalysts: preparation and characterization of new substituted polyacetylenes with aromatic Schiff base type. *Polymer (Guildf)*. **2001**, *42* (16), 6709–6721. [https://doi.org/10.1016/S0032-3861\(01\)00148-3](https://doi.org/10.1016/S0032-3861(01)00148-3).
- (31) M. A. Karim, S.; Nomura, R.; Masuda, T. Synthesis and properties of poly(phenylacetylene)s with pendant imino groups. *Polym. Bull.* **1999**, *43*, 305–310. <https://doi.org/10.1007/s002890050615>.
- (32) Zhang, Y.; Gao, K.; Zhao, Z.; Yue, D.; Hu, Y.; Masuda, T. Helical poly(phenylacetylene)s containing schiff-base and amino groups: Synthesis, secondary structures, and responsiveness to benzoic acid. *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.* **2013**, *51* (24), 5248–5256. <https://doi.org/10.1002/pola.26955>.
- (33) Zhang, C.; Zhang, Y.; Zhang, H.; Hu, Y.; Zhang, X.; Masuda, T. Synthesis and ion responsiveness of optically active polyacetylenes containing salicylidene Schiff-base moieties. *React. Funct. Polym.* **2015**, *87*, 46–52. <https://doi.org/10.1016/j.reactfunctpolym.2015.01.003>.
- (34) Hanková, V.; Slováková, E.; Zedník, J.; Vohlídal, J.; Sivkova, R.; Balcar, H.; Zukal, A.; Brus, J.; Sedláček, J. Polyacetylene-Type Networks Prepared by Coordination Polymerization of Diethynylarenes: New Type of Microporous Organic Polymers. *Macromol. Rapid Commun.* **2012**, *33* (2), 158–163. <https://doi.org/10.1002/marc.201100599>.
- (35) Stahlová, S.; Slováková, E.; Vaňkátová, P.; Zukal, A.; Kubů, M.; Brus, J.; Bondarev, D.; Moučka, R.; Sedláček, J. Chain-growth copolymerization of functionalized ethynylarenes with 1,4-diethynylbenzene and 4,4'-diethynylbiphenyl into conjugated porous networks. *Eur. Polym. J.* **2015**, *67*, 252–263. <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2015.03.070>.

- (36) Hašková, A. Nové selektivní adsorbenty a senzory typu mikroporézních polymerů s rozložitelnými spojkami, Univerzita Karlova, Praha, 2018.
- (37) Šorm, D. Příprava polyacetylenových sítí metodou postpolymerizačního síťování, Univerzita Karlova, Praha, 2017.
- (38) Dong, W.-K.; Duan, J.-G.; Guan, Y.-H.; Shi, J.-Y.; Zhao, C.-Y. Synthesis, crystal structure and spectroscopic behaviors of Co(II) and Cu(II) complexes with Salen-type bisoxime ligands. *Inorganica Chim. Acta* **2009**, *362* (4), 1129–1134. <https://doi.org/10.1016/j.ica.2008.05.028>.
- (39) Bondarev, D.; Zedník, J.; Plutnarová, I.; Vohlídal, J.; Sedláček, J. Molecular weight and configurational stability of poly[(fluorophenyl)acetylene]s prepared with metathesis and insertion catalysts. *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.* **2010**, *48* (19), 4296–4309. <https://doi.org/10.1002/pola.24218>.
- (40) Percec, V.; Rudick, J. G.; Nombel, P.; Buchowicz, W. Dramatic decrease of the cis content and molecular weight of cis-transoidal polyphenylacetylene at 23 °C in solutions prepared in air. *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.* **2002**, *40* (19), 3212–3220. <https://doi.org/10.1002/pola.10421>.
- (41) Darkwa, J. Palladium Catalyzed Phenylacetylene Polymerization to Low Molecular Weight cis-Transoidal and trans-Cisoidal Poly(phenylacetylene)s: A Perspective. *Polym. Rev.* **2017**, *57* (1), 52–64. <https://doi.org/10.1080/15583724.2016.1184165>.