UNIVERZITA KARLOVA

Přírodovědecká fakulta

Studijní program: Klinická a toxikologická analýza

Bc. Yulia Zhernakova

PŘIPRAVA POLYACETYLENŮ S *N*-BENZYLIDEN-2-HYDROXYANILINOVÝMI SKUPINAMI

Preparation of polyacetylenes with *N*-benzylidene-2-hydroxyaniline groups

Diplomová práce

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

Konzultantka diplomové práce: Bogdana Bashta, PhD.

Praha 2019

Prohlášení

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

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

V Praze dne 20 srpna 2019.

Podpis

Abstrakt

Byly připraveny následující monoethynylované *N*-benzyliden-2-hydroxyaniliny: *N*-(4-ethynylbenzyliden)-2-hydroxyanilin, *N*-(3-ethynylbenzyliden)-2-hydroxyanilin, *N*-(4-ethynylbenzyliden)-2-hydroxy-5-nitroanilin a *N*-(3-ethynylbenzyliden)-2-hydroxy-5-nitroanilin, které se lišily pozicí ethynylové skupiny na benzylidenovém jádře a substitucí hydroxyanilinového jádra. Monoethynylované *N*-benzyliden-2-hydroxyaniliny byly použity jako monomery řetězové koordinační homo- a kopolymerizace. Homopolymerizací vznikly lineární polyacetylenové homopolymery s *N*-benzyliden-2-hydroxyanilinovými substituenty. Kopolymerizace se síťovadly typu multiethynylarenů poskytla hustě propojené kopolymerní polyacetylenové sítě. Lineární jednotky sítí nesly *N*-benzyliden-2-hydroxyanilinové substituenty, propojení mezi řetězci sítí bylo realizováno arenovými spojkami. Texturní parametry připravených sítí výrazně závisely na typu použitých komonomerů. Nejvyšší hodnoty specifických povrchů (~530 m^2/g) byly dosaženy u sítí připravených kopolymerizací *N*-(4-ethynylbenzyliden)-2-hydroxyanilinu nebo *N*-(3-ethynylbenzyliden)-2-hydroxyanilinu s 4,4´-diethynylbifenylem použitým jako síťovadlo.

Vybrané lineární polymery a polymerní sítě byly metalovány ionty Pd^{2+}, které byly v polymerech koordinovány k atomům dusíku a kyslíku deprotonizovaných *N*-benzyliden-2-hydroxyanilinových substituentů. Metalace lineárního homopolymeru poskytla metalovanou homopolymerní síť s obsahem Pd 17,6 hm. %. Metalací kopolymerních sítí vznikly metalované kopolymerní sítě s obsahem Pd až 8,4 hm. %. Specifický povrch metalovaných sítí závisel především na specifickém povrchu primárních polymerů použitých k metalaci. Nejvyšší hodnota specifického povrchu (416 m^2/g) byla dosažena u palladiem metalované kopolymerní sítě připravené kopolymerizací *N*-(4-ethynylbenzyliden)-2-hydroxyanilinu a 4,4´-diethynylbifenylu. Organometalické polyacetylenové sítě připravené v rámci diplomové práce budou dále testovány jako heterogenní katalyzátory na kooperujícím pracovišti VŠCHT Praha.

Abstract

The following monoethynylated *N*-benzylidene-2-hydroxyanilines were prepared: *N*-(4-ethynylbenzylidene)-2-hydroxyaniline, *N*-(3-ethynylbenzylidene)-2-hydroxyaniline, *N*-(4-ethynylbenzylidene)-2-hydroxy-5-nitroaniline and *N*-(3-ethynylbenzylidene)-2-hydroxy-5-nitroaniline, which differed in the position of the ethynyl group on the benzylidene ring and the substitution of the hydroxyaniline ring. Monoethynylated *N*-benzylidene-2-hydroxyanilines were used as the monomers for the chain-growth coordination homo- and copolymerization. The homopolymerization resulted in linear polyacetylene homopolymers with *N*-benzylidene-2-hydroxyaniline substituents. The copolymerization with multiethynylarene-type cross-linkers provided densely cross-linked copolymeric polyacetylene networks. The linear units of the networks carried *N*-benzylidene-2-hydroxyaniline substituents, the interconnection between the chains of the networks being realized by arene links. The texture parameters of the prepared networks significantly depended on the type of comonomers used. The highest specific surface area values (~530 m^2/g) were achieved with networks prepared by copolymerization of *N*-(4-ethynylbenzylidene)-2-hydroxyaniline or *N*-(3-ethynylbenzylidene)-2-hydroxyaniline,with 4,4'-diethynylbiphenyl used as a cross-linker.

Selected linear polymers and polymer networks were metalated by Pd^{2+} ions, which were coordinated in the polymers to nitrogen and oxygen atoms of deprotonated *N*-benzylidene-2-hydroxyaniline substituents. The metalation of the linear homopolymer gave metalated homopolymer network of Pd content of 17,6 wt.%. Metalation of the copolymer networks resulted in metalated copolymer networks containing Pd up to 8,4 wt.%. The specific surface area of the metalated networks depended primarily on the specific surface area of the parent polymers used for metalation. The highest specific surface area value (416 m^2/g) was obtained with a palladium metalated copolymer network prepared by copolymerization of *N*-(4-ethynylbenzylidene)-2-hydroxyaniline and 4,4'-diethynylbiphenyl. Organometallic polyacetylene networks prepared as part of the thesis will be further tested as heterogeneous catalysts at the cooperating workplace of ICT Prague.

Klíčová slova

Porézní polymerní sítě, polyacetyleny, Schiffovy báze, organometalické heterogenní katalyzátory, organometalické porézní polymery, Pd^{2+} komplexy, mikroporozita.

Key Words

Porous polymer networks, polyacetylenes, Schiff bases, Organometallic heterogeneous catalysts, Organometallic porous polymers, Pd^{2+} complexes, Microporosity.

Poděkování

Chtěla bych poděkovat svému školiteli **Doc. RNDr. Janu Sedláčkovi, Dr.**, za odborné vedení mé diplomové práce, trpělivost, neustálou pomoc a velmi cenné rady při vypracování této diplomové práce.

Děkuji také Bogdaně Bashtě, PhD. (KFMCH PřF UK) za změření NMR spekter a adsorpčních/desorpčních izoterem N_2, RNDr. Martinovi Štíchovi, PhD. (KACH PřF UK) za změření HR-MS spekter, RNDr. Olze Trhlíkové, PhD. (ÚMCH AV ČR) za stanovení obsahu kovu ve vzorcích, Ing. Jiřímu Brusovi Dr. (ÚMCH AV ČR) za změření spekter NMR metodou ^{13}C CP/MAS a všem členům KFMCH PřF UK, kteří mi pomohli s vypracováním této diplomové práce.

Obsah

Abstrakt 3

Abstract....4

Klíčová slova 5

Key Words....5

Poděkování 6

Použité zkratky 9

1.Úvod 11

2. Literární přehled 12

2.1 Polymery s architekturou polymerních sítí....12

2.2 PPN připravované z multiethynylarenů....16

2.2.1. Způsoby polymerizace ethynylovaných monomerů na lineární polymery 16

2.2.2. Příprava PPN neřetězovou polymerizací multiethynylarenů....19

2.2.3. Organometalické porézní polymerní sítě připravené neřetězovou polymerizací ethynylovaných monomerů 24

2.2.4. Příprava porézních polymerních sítí řetězovou polymerizací ethynylovaných monomerů. 27

3. Cíle diplomové práce 33

4. Experimentální část 34

4.1 Použité chemikálie....34

4.2 Syntéza monomerů 35

4.3 Homopolymerizace monomerů typu *N*-(ethynylbenzyliden)-2-hydroxyanilinů....38

4.4 Kopolymerizace monomerů typu *N*-(ethynylbenzyliden)-2-hydroxyanilinů se síťovadly typu di- a triethynylarenů 39

4.5 Postpolymerizační metalace lineárního polymeru P(M1) 40

4.6 Postpolymerizační metalace polymerních sítí 40

4.7 Metody 41

5. Výsledky a diskuze 44

5.1 Příprava monomerů typu *N*-(ethynylbenzyliden)-2-hydroxyanilinů 44

5.2 Příprava lineárních homopolymerů z monomerů typu *N*-(ethynylbenzyliden)-2-hydroxyanilinů 46

5.3 Příprava polymerních sítí kopolymerizací monomerů typu *N*-(ethynylbenzyliden)-2-hydroxyanilinů a síťovadel typu multiethynylarenů 50

5.3.1 Sítě připravené kopolymerizací *N*-(4-ethynylbenzyliden)-2-hydroxyanilinu (M1) s různými síťovadly 51

5.3.2 Sítě připravené kopolymerizací monomerů typu *N*-(ethynylbenzyliden)-2-hydroxyanilinu s DEBPh 60

5.4 Metalace polymerů s *N*-benzyliden-2-hydroxyanilinovými substituenty pomoci iontů Pd^{2+} 69

5.4.1 Metalace lineárního polymeru P(M1) pomoci iontů Pd^{2+} 70

5.4.2. Metalace polymerních sítí s *N*-benzyliden-2-hydroxyanilinovými substituenty pomocí iontů Pd^{2+} 72

6. Závěr 78

7. Literatura 80

Použité zkratky

^{13}C CP/MAS NMR	Nukleární magnetická rezonance měřená metodou „Cross-Polarization Magic-Angle Spinning“
1,3DEB	1,3-Diethynylbenzen
1,4DEB	1,4-Diethynylbenzen
1,3,5TEB	1,3,5-Triethynylbenzen
acac	Acetylacetonátový ligand
BET	Brunauer, Emmett a Teller
d_{N2}	Hustota kapalného dusíku při teplotě 77 K [g/cm^3]
DEBPh	4,4‘-Diethynylbifenyl
DRIFTS	Diffuse Reflectance Infrared Fourier Transform Spectroscopy
ED-XRF	Energo dispersní rentgenová fluorescenční spektroskopie
GPC	Gelová permeační chromatografie
HR-MS	Vysoce rozlišitelné hmotnostní spektrometrie
IR spektroskopie	Infračervená spektroskopie
M1	Monomer *N*-(4-ethynylbenzyliden)-2-hydroxyanilin
M2	Monomer *N*-(3-ethynylbenzyliden)-2-hydroxyanilin
M3	Monomer *N*-(4-ethynylbenzyliden-2)-hydroxy-5-nitroanilin
M4	Monomer *N*-(3-ethynylbenzyliden)-2-hydroxy-5-nitroanilin
M_n	Početní střed relativní molekulové hmotnosti
M_w	Hmotnostní střed relativní molekulové hmotnosti

NBD	Norbornadien
NMR	Nukleární magnetická rezonance
P(M1)	Poly[*N*-(4-ethynylbenzyliden)-2-hydroxyanilin]
P(M2)	Poly[*N*-(3-ethynylbenzyliden)-2-hydroxyanilin]
P(M3)	Poly[*N*-(4-ethynylbenzyliden)-2-hydroxy-5nitroanilin]
P(M4)	Poly[*N*-(3-ethynylbenzyliden)-2-hydroxy-5nitroanilin]
PPN	Porézní Polymerní Sítě
S_{BET}	Specifický povrch určený metodou BET [m^2/g]
V_{mi}	Objem mikropórů [cm^3/g]
V_{tot}	Celkový objem pórů [cm^3/g]
δ	Chemický posun [ppm]

1. Úvod

Příprava a studium funkčních vlastností materiálů s mikroporézní a mezoporézní texturou a s vysokým specifickým povrchem patří k důležitým směrům současného materiálového výzkumu. Materiály s permanentními mikropóry a mezopóry jsou vysoce zajímavé především pro oblast heterogenní katalýzy, skladování plynů a sorpční separace složek z plynných nebo kapalných směsí. Novou podskupinu těchto materiálů tvoří Porézní Polymerní Sítě (PPN), tedy amorfní nebotnající organické polymery s rozsáhle sesíťovanou architekturou, jejichž permanentní porozita je dána jednak hustým sesíťováním segmentů sítě a jednak vlastní rigiditou těchto segmentů. PPN jsou připravovány vhodně uzpůsobenými postupy organické a polymerní syntézy, což umožňuje přípravu PPN se širokým spektrem různých funkčních skupin podle požadavků konkrétních aplikací. Pro potřeby heterogenní organometalické katalýzy jsou vyvíjeny organometalické PPN obsahující ve své struktuře kovalentně zabudované organometalické komplexy, které plní roli katalyticky aktivních center a v některých případech přispívají též k tvorbě porézní textury PPN.

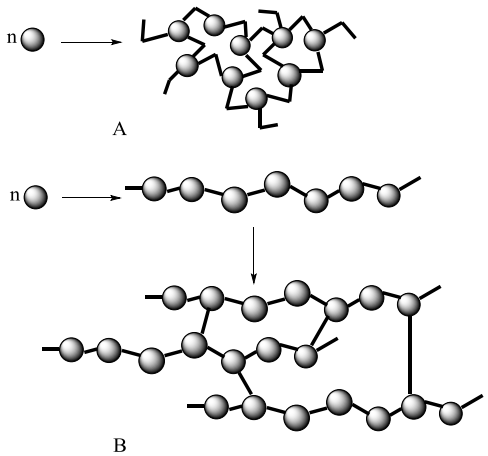
Skupina školitele ve spolupráci s kolegy z Ústavu makromolekulární chemie AV ČR se již několik let zabývá vývojem, přípravou a funkčním testování PPN na bázi sesíťovaných polyarylacetylenů, ve kterých jsou rigidní polyacetylenové řetězce propojeny taktéž rigidními arenovými spojkami. Polyacetylenové PPN jsou připravovány řetězovou koordinační polymerizací násobně ethynylovaných aromatických monomerů, která je za optimálních podmínek relativně kompatibilní s přítomností řady funkčních skupin v reakčních systémech, včetně skupin hydroxylových a azomethinových. Z tohoto faktu vyplynulo i zadání diplomové práce zaměřené na vývoj a přípravu organometalických polyacetylenových PPN obsahujících ionty Pd^{2+} koordinované ligandy typu *N*-benzyliden-2-hydroxyanilinů.

Diplomová práce byla vypracována na Přírodovědecké fakultě Univerzity Karlovy za finanční podpory projektu GAČR 17-03474S. Charakterizace PPN metodou ^{13}C CP/MAS NMR a stanovení obsahu Pd v metalovaných PPN byly provedeny na Ústavu makromolekulární chemie AV ČR.

2. Literární přehled

2.1. Polymery s architekturou polymerních sítí

Polymery jsou z pohledu architektury makromolekul děleny do tří hlavních skupin, a to na (i) polymery lineární, (ii) polymery větvené a (iii) polymery s architekturou polymerních sítí. Následující text se bude věnovat pouze polymerům s architekturou polymerních sítí, které bývají někdy též zkráceně označovány jako „polymerní sítě“ nebo „sesíťované polymery“. V polymerních sítích jsou monomerní jednotky navzájem propojeny takovým způsobem, že (v ideálním případě) je makroskopický polymerní vzorek tvořen jednou velkou makromolekulou. Pokud je vzájemné propojení segmentů sítě realizováno výhradně kovalentními vazbami, hovoříme často o „chemicky propojených polymerních sítích“ případně o „kovalentních polymerních sítích“ nebo též o „permanentních polymerních sítích“. Těmito názvy odlišujeme sítě propojené kovalentními vazbami od tzv. fyzikálních sítí, ve kterých se na propojení segmentů podílejí i jiné interakce než chemická vazba, například reverzibilní zapletení dlouhých lineárních řetězců.



Obr. 1 Schematické znázornění syntézy polymerní sítě jednostupňově (A) a dvoustupňově (B).

Kovalentní polymerní sítě se připravují buď jednostupňově cestou přímé polymerizace nebo dvoustupňově s využitím postpolymerizačního síťování. Schematicky jsou tyto dva procesy znázorněny na Obr. 1. Při jednostupňové syntéze se polymerizují monomery nesoucí dostatečný počet polymerizačně aktivních skupin přičemž produktem je přímo kovalentní polymerní síť. Minimální počet polymerizačně aktivních skupin na molekulu monomeru nezbytný pro přímou tvorbu polymerní sítě závisí na typu polymerizace (neřetězová, řetězová) jak bude diskutováno později. Při dvoustupňové tvorbě polymerních sítí se nejprve připraví lineární nebo větvený polymer, případně oligomer, který se v druhém kroku kovalentně sesíťuje vzájemným propojením řetězců. Propojení se realizuje chemickou reakcí funkčních skupin přítomných v polymeru, která je iniciována termicky, fotochemicky nebo pomocí přídavku (reaktivního) nízkomolekulárního síťovadla. Dvoustupňová příprava polymerních sítí je dlouhodobě používána při průmyslové výrobě a použití polymerů jako konstrukčních, izolačních a ochranných materiálů. Klasickým příkladem dvoustupňově připravovaných polymerních sítí jsou různé vytvrzené pryskyřice např. na bázi fenolu a formaldehydu (Bakelit), různé laky, lepidla a další. Jednostupňová syntéza polymerních sítí je méně rozšířená. Ze známých materiálů je možno jmenovat zejména polymerní sítě připravené ze styrenu a divinylbenzenu, označované jako Styragely.

Z pohledu textury je možné kovalentní polymerní sítě rozdělit do tří skupin. První skupinu tvoří sítě, které mají charakter kompaktních materiálů neobsahujících systematicky vzniklé póry. Neporézní textura zůstává zachována i při kontaktu sítě s různými rozpouštědly, pokud samozřejmě tato rozpouštědla se sítí chemicky nereagují. Tuto texturu a chování vykazují zejména výše zmíněné průmyslově vyráběné sítě typu vytvrzených pryskyřic, laků a lepidel. Permanentní kompaktní textura těchto materiálů je dána hustým sesíťování kombinovaným s významnými nevazebnými interakcemi mezi segmenty sítě.

Druhou, texturně odlišnou skupinou sítí jsou sítě, které ve vhodných rozpouštědlech botnají. I tyto sítě mají v suchém stavu většinou charakter kompaktních neporézních materiálů. Tento charakter se však změní, pokud se síť nachází

v rozpouštědle, které dokáže účinně solvatovat monomerní jednotky sítě. Rozpouštědlo začne pronikat do prostoru mezi síťové uzly a v důsledku solvatace segmentů sítě spojené se změnami konformační struktury dojde k výraznému až mnohanásobnému zvětšení objemu sítě, které je označováno jako botnání nebo zgelovatění sítě. Tento efekt je častý u sítí, jejichž segmenty jsou kompatibilní s polárními rozpouštědly (voda, voda/methanol a další). Sítě botnající ve vodném prostředí jsou proto označovány jako hydrogely. Aby bylo dosaženo rozsáhlého botnání sítě, nesmí být síť příliš hustě sesíťovaná a dále pak alespoň některé segmenty sítě musí být dostatečně flexibilní, aby mohly v důsledku solvatace přejít do více napřímené konformace. Ke změně konformace dochází cestou rotace kolem jednoduchých vazeb. Proto mají botnající sítě vysoký obsah segmentů s jednoduchými vazbami a naopak nízký obsah rigidních segmentů s aromatickými jádry a násobnými vazbami. Příkladem botnajících polymerních sítí jsou vedle již zmíněných Styragelů sítě pro biomedicinální aplikace připravené z derivátů kyseliny akrylové a vhodných síťovadel, např. hydrogely na bázi sesíťovaného poly(2-hydroxyethyl-methakrylát)u.

Třetí, specifickou skupinu sítí tvoří sítě, které v suchém stavu vykazují permanentní porézní texturu s vysokým zastoupením mikropórů (průměr < 2 nm) a někdy též mezoporů (průměr 2 až 50 nm), která se projevuje vysokým specifickým povrchem v řádu stovek až několika tisíc m^2/g. Tato textura se v prostředí rozpouštědel výrazně nemění, tzn. sítě v prostředí rozpouštědel nebotnají. Permanentní porézní textura sítí je dosahována jednak hustým sesíťování sítí a jednak rigidním charakterem segmentů, ze kterých jsou sítě sestaveny. Sítě s permanentní porozitou jsou bohaté na aromatické segmenty a na segmenty obsahující násobné vazby. Naopak, v sítích s permanentní porozitou je minimalizován obsah propojení pomocí jednoduchých vazeb. Sítě patřící do této skupiny budou označovány v následujícím textu jako PPN (z anglického Porous Polymer Networks). Sítě typu PPN jsou intenzivně studovány zhruba patnáct let, neboť PPN jsou novým perspektivním typem mikro/mezoporézních materiálů, který by mohl představovat alternativu k silikátovým anorganickým mikro/mezoporézním materiálům.[1-3] PPN jsou vyvíjeny především s ohledem na jejich možné aplikace v oblasti heterogenní katalýzy[4-6] a adsorpce a separace plynů a nízkomolekulárních látek z roztoků[7-11]. PPN mají řadu výhod oproti anorganickým

porézním materiálům: (i) velký počet možností jak tyto PPN syntetizovat a následně upravovat jejich strukturní a texturní parametry a chemické vlastnosti, (ii) nízká hustota, která může přispívat k vysokým specifickým povrhům, (iii) chemická odolnost.

PPN jsou ve většině případů připravovány cestou neřetězové nebo řetězové jednostupňové polymerizace. Postpolymerizační modifikace se většinou používá pouze k úpravě kovalentního složení PPN (zavádění nových nebo transformace stávajících funkčních skupin) a nikoliv k postpolymerizačnímu síťování. Při neřetězové syntéze PPN se využívají jednak kondenzační, spojovací a cyklotrimerizační reakce známé z příprav lineárních nebo větvených polymerů a oligomerů a jednak propojovací reakce vyvinuté speciálně pro potřeby syntézy PPN.[12] Řetězová syntéza PPN využívá postupy radikálové a koordinační polymerizace. Úspěch přípravy PPN závisí na důkladné optimalizaci podmínek syntézy. Struktura a složení (ko)monomerů představují zásadní faktory při této optimalizaci. Aby bylo zajištěno dostatečně husté sesíťování PPN, musí molekuly (ko)monomerů použité pro syntézu obsahovat dostatečný počet polymerizačně aktivních skupin a tyto skupiny musí být polymerizačně transformovány v dostatečném (nejlépe kvantitativním) rozsahu. Vlastní monomery musí být dostatečně rigidní, aby po svém zapojení do polymerní sítě podporovaly rigiditu této sítě. Monomery by dále neměly obsahovat příliš objemné segmenty, které by nepřispívaly k tvorbě porézní textury a naopak by mohly neproduktivně vyplňovat objem již vzniklých pórů. Nežádoucí jsou rovněž příliš intenzivní přitažlivé interakce mezi monomerními jednotkami PPN (interakce mezi funkčními skupinami nebo interakce mezi koplanárně orientovanými aromatickými segmenty), které by mohly působit proti tvorbě porézní textury v průběhu syntézy. Poměrně často jsou pro syntézu PPN využívány monomery označované zkráceně jako mutiethynylareny. Multiethynylareny jsou aromatické nebo převážně aromatické molekuly substituované několika (převážně koncovými) ethynylovými skupinami, -C≡CH. Využití multiethynylarenů pro syntézu PPN je shrnuto v Kap. 2.2.

2.2. PPN připravované z multiethynylarenů

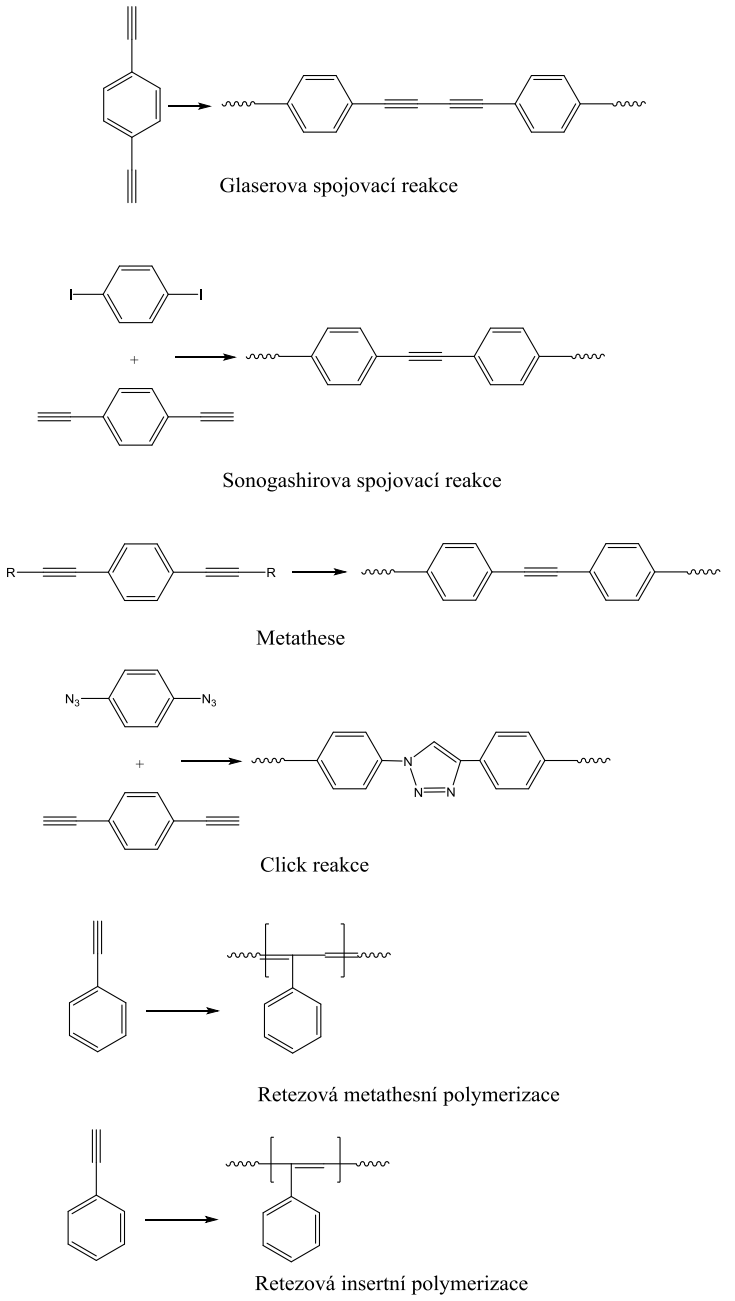
2.2.1. Způsoby polymerizace ethynylovaných monomerů na lineární polymery

Nízkomolekulární látky obsahující ethynylové skupiny (koncové i vnitřní) představují z pohledu makromolekulární chemie velmi zajímavou a výjimečnou skupinu monomerů. Ethynylové skupiny monomerů totiž mohou být polymerizačně využity několika různými způsoby, a tak jediný acetylenický monomeru může v závislosti na způsobu polymerizace poskytnout několik kovalentně zcela odlišných polymerů. Při některých polymerizacích dochází k transformaci trojné vazby ethynylové skupiny. Jiné polymerizace probíhají díky transformaci jednoduché vazby ≡C-H v ethynylové skupině, přičemž trojná vazba zůstává zachována.[13]

Přehled nejdůležitějších polymerizací acetylenických monomerů je uveden na Obr. 2. Cestou Glaserovy spojovací reakce jsou diethynylareny homopolymerizovány na poly(arylenbutadiinylen)y, tedy na polymery s velmi rigidní skupinou C≡C-C≡C v hlavním řetězci. Diethynylareny mohou být též kopolymerizovány s dibromareny nebo dijodareny na poly(arylenethynylen)y, a to pomocí Sonogashirovy spojovací reakce. U obou těchto spojovacích reakcí přechází trojná vazba monomerů v nezměněné podobě do polymerů. Poly(arylenethynylen)y mohou být též připraveny homopolymerizačně z bis(1-alkynyl)arenů cestou transakylidinační metathese. Při této polymerizaci je (formálně) trojná vazba monomeru nejprve rozštěpena a při zabudování monomeru do polymeru opětně rekonstituována. Reakcí označovanou jako alkyn-azidová click reakce jsou diethynylareny kopolymerizovány s diazidoareny na polymery, ve kterých jsou arylenové segmenty propojeny triazolovými spojkami. Výše uvedené polymerizace acetylenických monomerů probíhají mechanismem neřetězové polymerizace, kdy nejprve z molekul (ko)monomerů vznikají oligomery a ty jsou následně vzájemně propojovány do větších polymerních řetězců. Pokud syntéza

polymeru vyžaduje použití dvou komonomerů s komplementárními skupinami (např. diethynylaren a dibromaren), je třeba zajistit dokonale ekvimolární složení polymerizační násady. Je vhodné zdůraznit, že všechny výše uvedené polymerizace vyžadovaly, aby molekuly acetylenických monomerů nesly dvě ethynylové skupiny a případné molekuly komonomerů opět dvě komplementární polymerizačně aktivní skupiny. To je nicméně obecné pravidlo všech neřetězových polymerizací vedoucích k vysokomolekulárním lineárním polymerům. Pokud by se v polymerizační směsi (například jako nečistota) nacházel monomer nesoucí pouze jednu polymerizační aktivní skupinu, neřetězová polymerizace by vedla pouze k oligomerním produktům.

Acetylenické monomery mohou být polymerizovány též řetězovou polymerizací.[14,15] Tímto způsobem vznikají polymery, které jsou označovány jako polyacetyleny nebo též substituované polyacetyleny. Má-li řetězovou polymerizací vzniknout lineární polyacetylen, musí molekula monomeru obsahovat pouze jednu ethynylovou skupinu. Řetězovou polymerizaci monoethynylarenu ukazuje opět Obr. 2. Při polymerizaci jsou ethynylové skupiny monomeru transformovány na segmenty polyenového hlavního řetězce. V konjugovaném polyenovém řetězci se mezi atomy uhlíků pravidelně střídají dvojné a jednoduché vazby. Řetězově mohou být polymerizovány monomery s koncovou ethynylovou skupinou (RC≡CH) i některé monomery s vnitřní ethynylovou skupinou ($R_1C{\equiv}CR_2$). Při řetězové polymerizaci probíhající (transalkylidenačním) metathesním způsobem jsou v molekule monomeru rozštěpeny dvě π vazby, mezi acetylenickými uhlíky zůstává v polymeru jednoduchá vazba a monomerní jednotky jsou navzájem propojeny vazbou dvojnou. Při řetězové polymerizaci probíhající inzertním způsobem je v molekule monomeru rozštěpena jedna π vazba, mezi acetylenickými uhlíky zůstává v polymeru dvojná vazba a monomerní jednotky jsou navzájem propojeny vazbou jednoduchou (Obr. 2).



Obr. 2 Různé způsoby transformace ethynylarenů na lineární polymery.

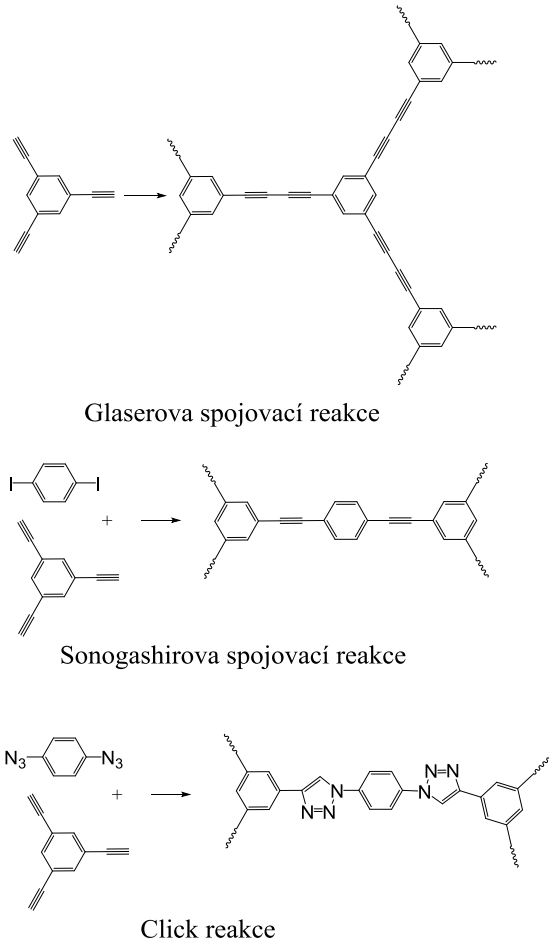
Všechny výše uvedené neřetězové i řetězové polymerizace acetylenických polymerů probíhají účinně jen za katalýzy komplexy nebo sloučeninami přechodných kovů. Nekatalyzované polymerizace nebo klasické polymerizace iniciované radikálově

nebo iontově transformují acetylenické monomery na příslušné polymery s velmi nízkou účinnosti a selektivitou.

Lineární polymery připravené z acetylenických monomerů se vyznačují často vysokou mírou konjugace a z tohoto důvodu jsou studovány jako materiály vhodné pro řadu aplikací (chemiluminiscence, elektroluminiscence, fotovodivost). Pro tyto účely je většinou nutná dobrá rozpustnost těchto polymerů, té bývá dosahováno vhodnou substitucí aromatických segmentů polymerů např. alkylovými skupinami.

2.2.2. Příprava PPN neřetězovou polymerizací multiethynylarenů

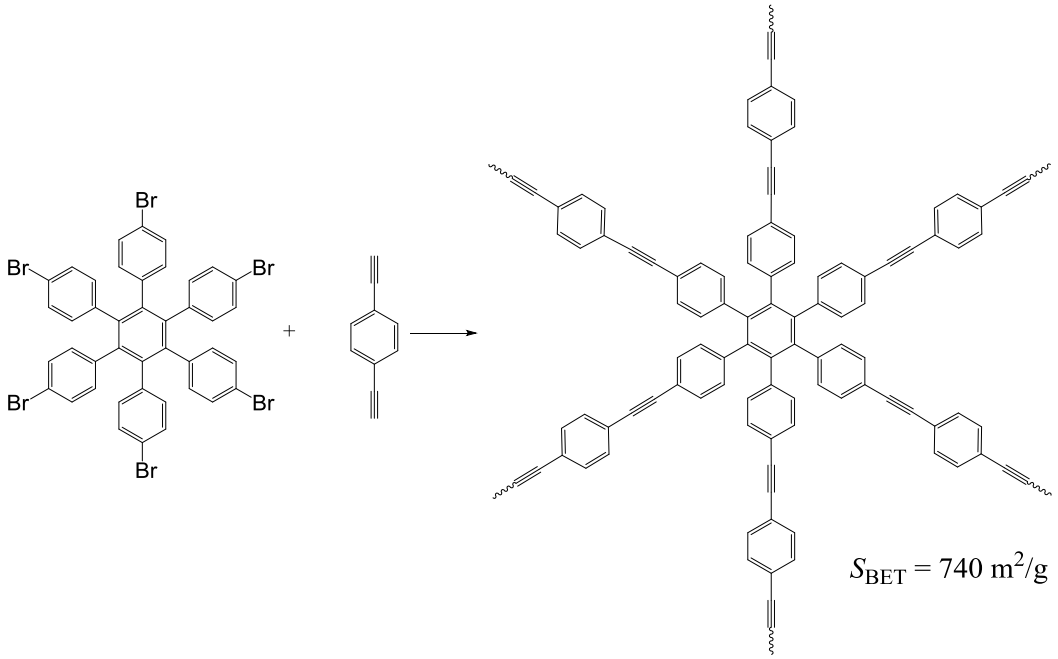
Záhy po zahájení výzkumu v oblasti PPN se ukázalo, že PPN je možno s úspěchem připravit modifikovanými neřetězovými polymerizacemi multiethynylarenů. Jak již bylo řečeno, neřetězové polymerizace poskytující lineární polymery vyžadují, aby všechny molekuly (ko)monomerů obsahovaly přesně dvě polymerizovatelné skupiny. Aby ty samé polymerizace poskytly trojrozměrné polymerní sítě, musí být průměrný počet polymerizovatelných skupin na molekulu (ko)monomeru >2, přičemž žádná z molekul monomeru nesmí obsahovat méně než dvě polymerizovatelné skupiny. Obr. 3 ukazuje jedny z prvních příprav PPN neřetězovými polymerizacemi multiethynylarenů. Glaserova spojovací reakce využila homopolymerizaci 1,3,5-triethynylbenzenu (1,3,5TEB), tedy monomeru s třemi polymerizovatelnými skupinami.[16] Další dvě polymerizace (pomocí Sonogahirovy spojovací reakce a pomocí click reakce) využily opět 1,3,5TEB (tři polymerizovatelné skupiny) a to buď v kombinaci s 1,4-dijodbenzenem nebo 1,4-diazidobenzenem (dvě polymerizovatelné skupiny). Tyto polymerizace poskytly PPN s hodnotami S_{BET} až 850 m^2/g (S_{BET} značí specifický povrch určený z adsorpční izotermy N_2 metodou podle Brunauera, Emmetta a Tellera).[17]



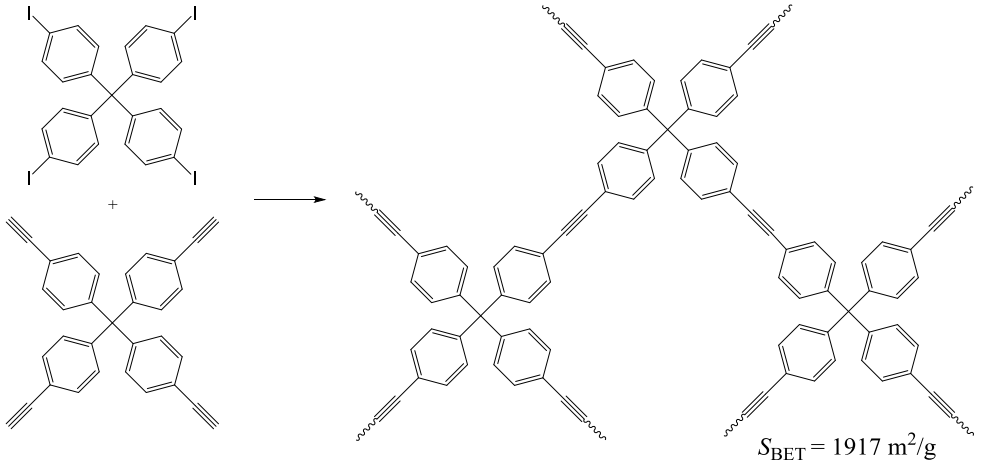
Obr. 3 Příprava PPN neřetězovými polymerizacemi multiethynylarenů.

Ze tří možností neřetězové transformace multiethynylarenů na PPN se ukázala jako nevhodnější polymerizace využívající Sonogashirovy spojovací reakce. Tato polymerizace byla proto dále optimalizována, a to především cestou dalšího zvyšování počtu polymerizačně aktivních skupin v molekulách komonomerů. Obr. 4 ukazuje schéma kopolymerizace hexakis(bromfenyl)benzenu s 1,4-diethynylbenzenem, která vedla k PPN s hodnotou S_{BET} = 740 m^2/g.[18] Použití monomeru s šesti polymerizovatelnými skupinami v tomto případě nevedlo k významnému nárůstu specifického povrchu. Naopak, kopolymerizace tetrakis(4-ethynylfenyl)methanu s tetrakis(4-jodfenyl)methanem ukázaná na Obr. 5 poskytla PPN s velmi vysokou hodnotou S_{BET} = 1917 m^2/g a to zřejmě díky tetragonální geometrii obou

komonomerů.[19]. Příklady uvedené na Obr. 4 a na Obr. 5 ukazují, že nejen počet polymerizovatelných skupin na molekulu komonomeru, ale i molekulární geometrie komonomerů ovlivňují hodnoty specifických povrchů PPN. V souvislosti s PPN připravovanými z ethynylarenů neřetězovými polymerizacemi na bázi spojovacích reakci je třeba zmínit ještě jeden fakt. Aby tyto reakce poskytly PPN s vysokými hodnotami specifických povrchů, bylo nezbytné zajistit vysokou (nejlépe kvantitativní) polymerizační konverzi polymerizovatelných skupin komonomerů. V opačném případě by nedocházelo k tvorbě porézní textury, případně by porézní textura zkolabovala.

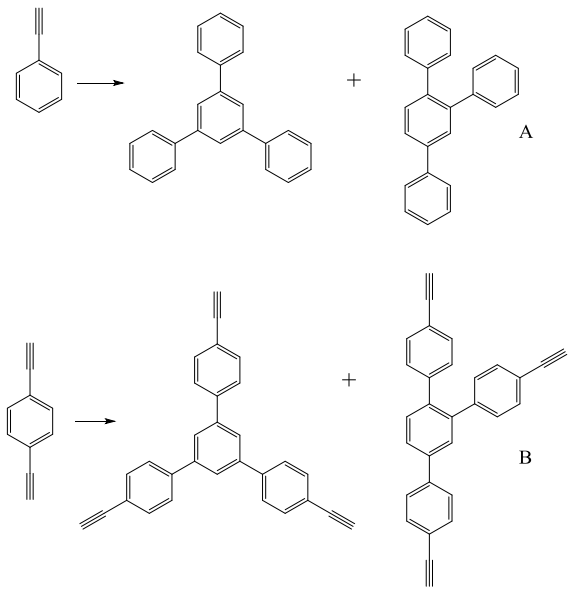


Obr. 4 Příprava PPN z hexakis(bromfenyl)benzenu a 1,4-diethynylbenzenu.

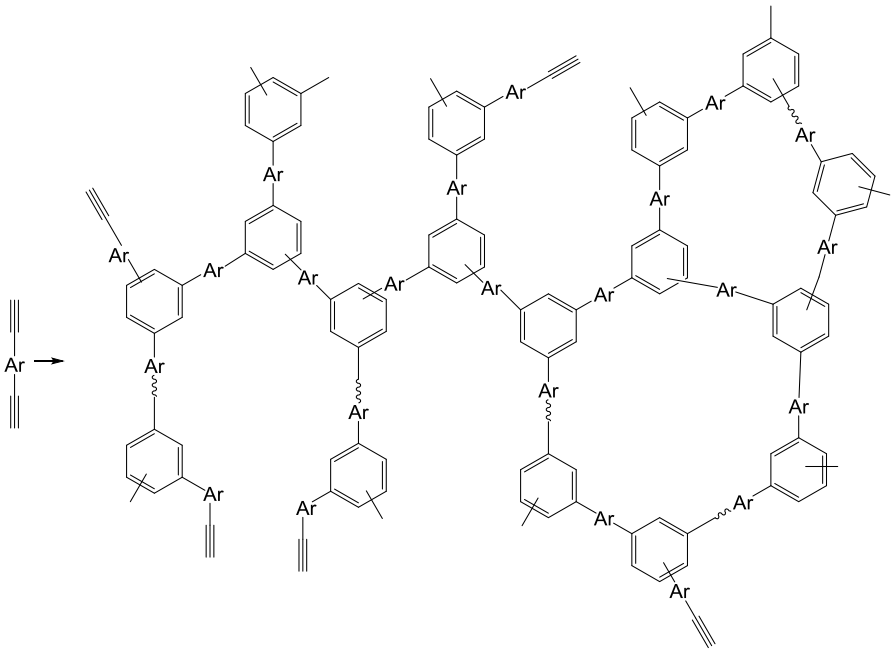


Obr. 5 Příprava PPN z tetrakis(4-ethynylfenyl)methanu a tetrakis(4-jodfenyl)methanu.

Specifickou reakcí používanou k přípravě PPN z ethynylarenů je polycyklotrimerizace.[9,20] Tuto reakci nelze z principu využít k přípravě lineárních polymerů, neboť polycyklotirmerizace poskytuje pouze polymery s větvenou nebo častěji sesíťovanou architekturou. Je známo, že jednoduchou cyklotrimerizací vzniká ze tří molekul monoethynylarenů (jako finální produkt) směs dvou cyklotrimerů tvořená 1,3,5- a 1,2,4-trisubstituovanými benzeny. Příklad této reakce je uveden na Obr. 6 ukazujícím cyklotrimerizaci fenylacetylenu na směs 1,3,5-trifenylbenzenu a 1,2,4-trifenylbenzenu. Tyto cyklotrimery nemohou již dále reagovat. Zajímavější situace nastává, je-li použit jako výchozí substrát cyklotrimerizace multiethynylaren např. 1,4-diethynylbenzen. I v tomto případě vznikají nejprve jednoduché cyklotrimery [směs 1,3,5-tris(4-ethynylfenyl)benzenu a 1,2,4-tris(4-ethynylfenyl)benzenu]. Primárně vzniklé cyklotrimery jsou však stále reaktivní (díky přítomnosti ethynylových skupin), mohou se tedy účastnit dalších cyklotrimerizací spolu s dalšími molekulami 1,4-diethynylbenzenu a/nebo již vzniklých cyklotrimerů za tvorby větvených oligomerních produktů, které jsou v závěrečné fázi reakce cyklotrimierizačně sesíťovány na finální polycyklotrimerní sítě, které velmi často vykazují charakter PPN s hodnotami S_{BET} ~ 1000 m^2/g. Schéma vzniku PPN polycyklotrimerizací z diethynylarenu ukazuje Obr. 7.



Obr. 6 Cyklotrimerizace fenylacetylenu (A) a 1,4-diethynylbenzenu (B).



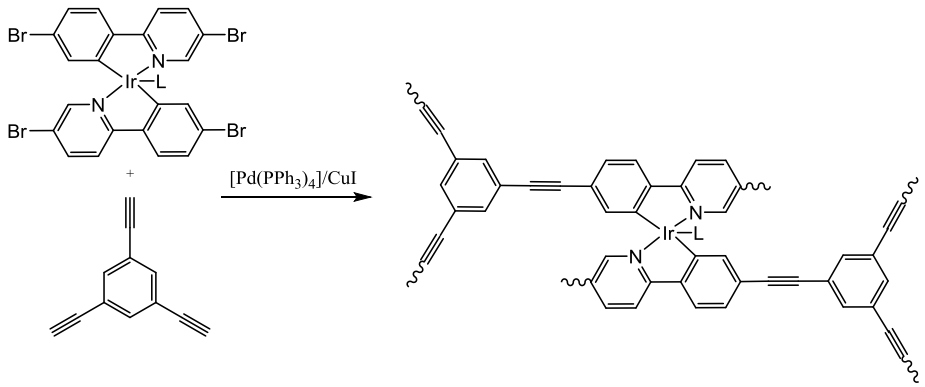
Obr. 7 Polycyklotrimerizace diethynylarenu za vzniku polycyklotrimerní PPN. Ar značí arylen.

2.2.3. Organometalické porézní polymerní sítě připravené neřetězovou polymerizací ethynylovaných monomerů

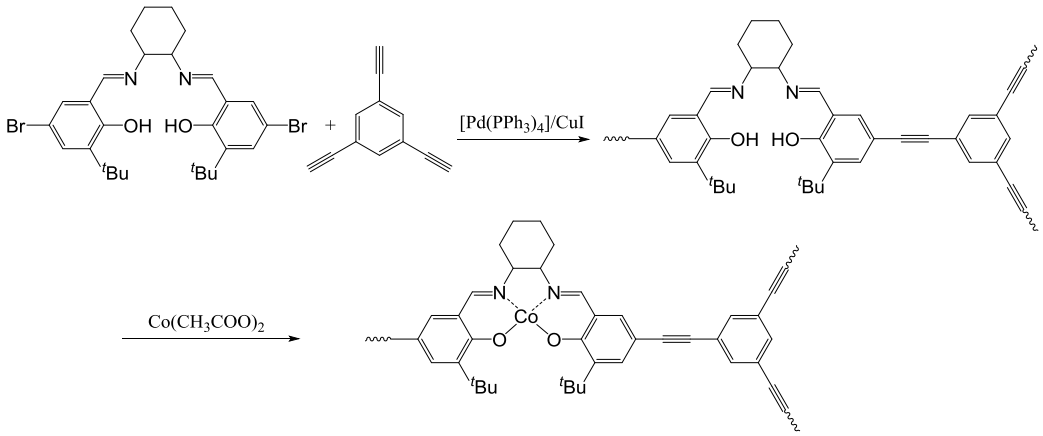
V předcházejícím textu byl popsán vznik několika strukturně rozdílných PPN. Z pohledu prvkového složení se jednalo především o sítě uhlovodíkové, které nenesly funkční skupiny. Pro praktické aplikace je však přítomnost funkčních skupin v PPN vysoce žádoucí, neboť těmito skupinami je možné cíleně ovlivnit sorpční účinnost a selektivitu a zejména pak katalytickou aktivitu PPN. S ohledem na zaměření diplomové práce bude v rámci této kapitoly popsána příprava několika PPN, které obsahují organometalické skupiny s ionty přechodných kovů vhodné pro katalytické aplikace. Zavedení iontů přechodných kovů do PPN bývá označováno jako metalace. Metalaci lze provést dvojím způsobem, jednak prepolymerizačně a jednak postpolymerizačně. Prepolymerizační způsob sestává z (i) přípravy organometalického komplexu, který obsahuje ligandy s polymerizovatelnými skupinami a (ii) následné (ko)polymerizace tohoto komplexu na PPN. Při postpolymerizační metalaci je nejprve připravena nemetalovaná PPN obsahující vhodné ligandy pro komplexaci iontů kovů. Tato síť je v druhém kroku metalována zavedením iontů kovu z roztoku vhodné nízkomolekulární soli nebo komplexní sloučeniny. Zavedení iontů kovů probíhá cestou výměny aniontů nebo ligandů.

Obr. 9 ukazuje schéma přípravy metalované PPN přímou kopolymerizací organometalického komplexu pomocí Sonogashirovy spojovací reakce.[21] Jako komonomery byly použity 1,3,5TEB a komplex Ir^{3+} se dvěma dibromovanými fenylpyridinovými ligandy. Koordionované ionty Ir^{3+} v této sítí přispívaly k síťování, neboť propojovaly dva fenylpyridinovými ligandy, které se oba zapojovaly do vznikajících polymerních řetězců. Připravená PPN vykazovala S_{BET} = 721 m^2/g. Sonogashirova spojovací reakce byla též použita při syntéze PPN ukázané na Obr. 10. 1,3,5TEB byl kopolymerizován s nemetalovaným dibromovaným ligandem-komonomerem typu Salen za vzniku primární PPN s hodnotou S_{BET} = 772 m^2/g, která byla následně metalována reakcí s octanem kobaltnatým na finální PPN s hodnotou S_{BET} = 965 m^2/g.[22] Popsaný nárůst specifického povrchu je přičítán nárůstu rigidity

monomerních jednotek odvozených od komonomeru typu Salen v důsledku jeho navázání na ionty Co^{2+}.



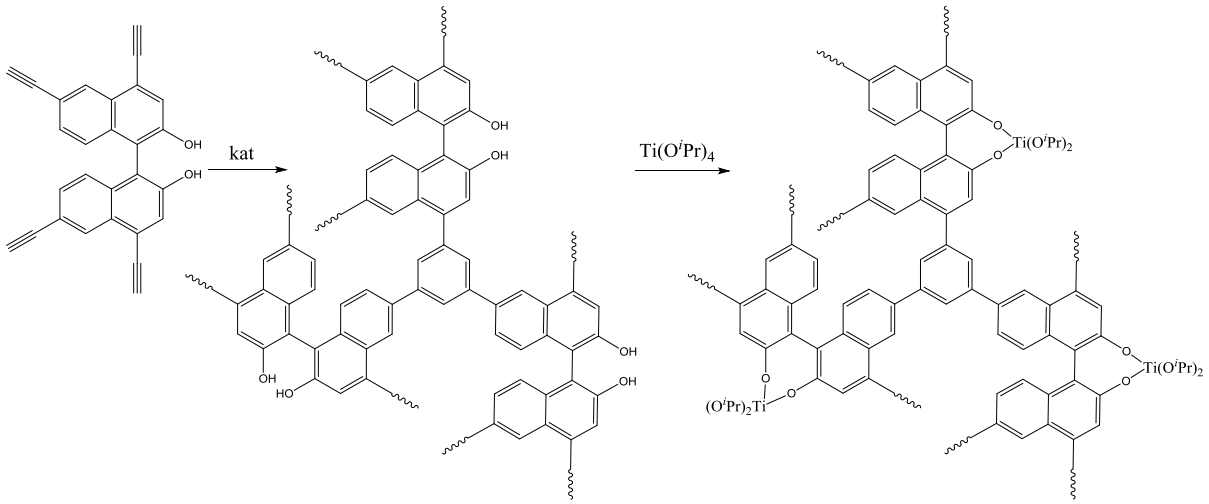
Obr. 9 Příprava organometalické PPN přímou polymerizací pomocí Sonogashirovy spojovací reakce.



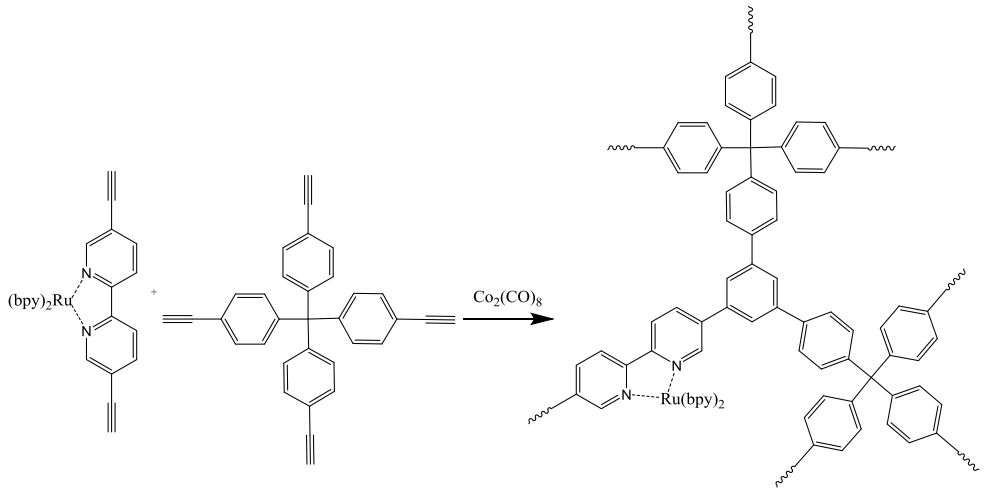
Obr. 10 Dvoustupňová příprava organometalické PPN využívající Sonogashirovu spojovací reakcí a následnou metalaci.

Obr. 11 popisuje homopolycyklotrimerizaci tetraethynylovaného 1,1´-binaftylu nesoucího v polohách 2,2´ hydroxylové skupiny.[23] Primární polycyklotrimerní PPN byla následně metalována pomocí tetrakis(isoropoxid)u titanu za vzniku metalované PPN se specifickým povrchem 851 m^2/g. Organometalická PPN byla připravena též kopolycyklotrimerizací tetrakis(4-ethynylfenyl)methanu s diethynylovaným

monomerem typu komplexu Ru obsahujícím diethynylpyridinový ligand (Obr. 12). Vzniklá kopolycyklotrimerní PPN vykazovala vysokou hodnotu S_{BET} = 1348 m^2/g.[24]



Obr. 11 Dvoustupňová příprava organometalické PPN využívající homopolycyklotrimerizací a následnou metalaci.



Obr. 12 Příprava organometalické PPN přímou kopolycyklotrimerizací.

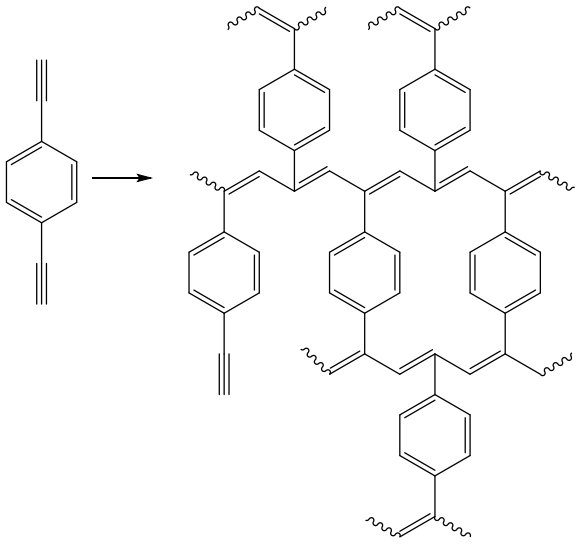
Výše uvedené příklady ukazují, že s využitím neřetězových polymerizací je možné připravit organometalické PPN vykazující vysoké hodnoty specifických povrchů. Všechny výše uvedené organometalické PPN fungovaly jako heterogenní katalyzátory organických reakcí, jak je uvedeno v publikacích.[21-24]

2.2.4. Příprava porézních polymerních sítí řetězovou polymerizací ethynylovaných monomerů.

Řetězová polymerizace monoethynylovaných monomerů typu RC≡CH a $R_1C{\equiv}CR_2$ vedoucí ke konjugovaným lineárním substituovaným polyacetylenům byla již diskutována v Kap. 2.2.1. Tato polymerizace je studována od sedmdesátých let dvacátého století[25] a je tedy nejdéle studovanou polymerizační transformací acetylenických monomerů. O významu této polymerizace svědčí i fakt, že za její objev a rozvoj obdrželi H. Shirakawa a spolupracovnici A. J. Heeger a A. G. MacDiarmind v roce 2000 Nobelovou cenu za chemii. Řetězová polymerizace monoethynylovaných monomerů je katalyzována komplexy a sloučeninami přechodných kovů, zejména Mo, W, Nb, Ta a Rh. Vhodnou kombinací monomeru a polymerizačního katalyzátoru se podařilo připravit několik set různých lineárních substituovaných polyacetylenů lišících se typem a funkcí substituentu.

Naše skupina transformovala v roce 2012 řetězovou polymerizaci acetylenických monomerů na reakci poskytující polymerní sítě typu PPN. Obecně platí, že jakoukoliv řetězovou polymerizací může vzniknout polymerní síť, pokud je počet řetězově polymerizovatelných skupin na molekulu (ko)monomeru v násadě > 1. S cílem získat hustě propojené sítě, u kterých by připadala v úvahu permanentní porézní textura, byly jako acetylenické monomery zvoleny aromatické látky obsahující v molekule dvě (koncové) ethynylové skupiny v nesousedních polohách: 1,3-diethynylbenzen (1,3DEB), 1,4-diethynylbenzen (1,4DEB), 4,4´-diethynylbifenyl (DEBPh) a 2,5-diethynylthiofen.[26,27] Účinnost a selektivita tvorby polymerních sítí z těchto monomerů

výrazně závisela na typu použitého katalyzátoru. Ukázalo se nicméně, že při použití polymerizačních katalyzátorů typu komplexů Rh lze za optimálních podmínek transformovat výše uvedené diethynylareny na polymerní sítě kvantitativně, přičemž vzniklé sítě vykazují permanentní porozitu a vysoký specifický povrch. Řetězová polymerizace diethynylarenů vedoucí k PPN je na příkladu polymerizace 1,4DEB na P(1,4DEB) znázorněna na Obr. 13. Detailní studie této polymerizace ukázala, že specifický povrch P(1,4DEB) narůstal se stupněm sesíťování. Nejvyššího stupně sesíťování a tím i nejvyšších specifických povrchů (S_{BET} ~ 1400 m^2/g) bylo dosahováno při polymerizaci v prostředí CH_2Cl_2 katalyzované komplexem [Rh(NBD)acac]. Jako optimální reakční teplota se ukázala teplota 75 °C, přičemž pro účinné sesíťovaní bylo nutné volit delší reakční dobu (zhruba 1 týden).[28] Z Obr. 13 je zřejmé, že síť vzniklá z 1,4DEB obsahovala konjugované polyacetylenové řetězce hustě propojené fenylenovými spojkami. V závislosti na stupni sesíťování obsahovala síť určité množství nezregovaných ethynylových skupin. Za optimálních reakčních podmínek však bylo množství nezreagovaných ethynylových skupin zanedbatelné. Mikroporézní textura PPN připravených řetězově z diethynylarenů byla dosažena díky (i) hustému sesíťování a (ii) rigidnímu charakteru segmentů sítě, a to jak polyacetylenových hlavních řetězců tak arylenových spojek propojujících tyto řetězce. Mezopóry přítomné v těchto PPN vznikaly pravděpodobně v důsledku vzájemného kovalentního propojování drobných částeček mikroporézního polymeru do větších útvarů.

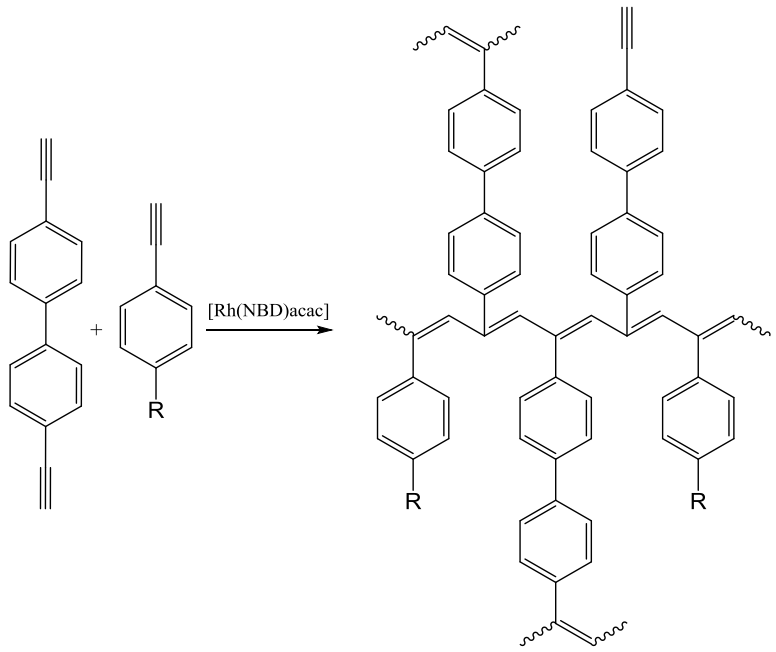


Obr. 13 Řetězová homopolymerizace 1,4DEB na polyacetylenovou PPN.

Produkty typu PPN byly získány i při řetězové homopolymerizaci monomerů obsahujících tři nebo čtyři ethynylové skupiny na molekulu monomeru [1,3,5TEB a tetrakis(4-ethynylfenyl)methan].[6] Zvýšení počtu polymerizovatelných skupin na molekulu monomeru však nevedlo k výraznému nárůstu hustoty sesíťovaní, neboť maximální dosažený počet zpolymerizovaných ethynylových skupin na molekulu monomeru činil 2,3. Nezreagované ethynylové skupiny v polyacetylenových PPN však nepředstavují nedostatek těchto materiálů ale v řadě případů naopak jejich přednost. Tyto skupiny mohou totiž být využity např. pro postpolymerizační modifikaci PPN nebo jako kyselá katalytická centra při aplikaci polyacetylenových PPN v heterogenní katalýze, jak bylo ukázáno v publikacích naší skupiny.[6,29]

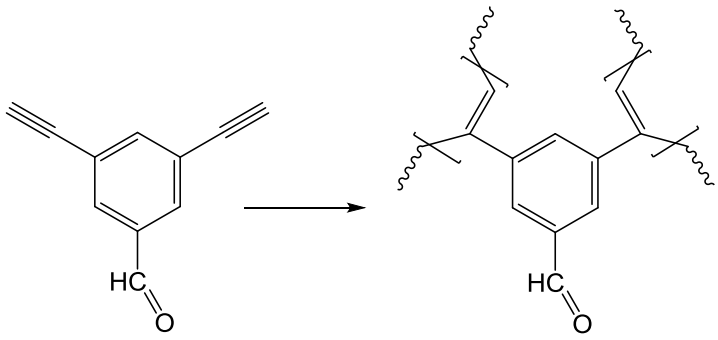
Pro přímou (polymerizační) funkcionalizaci polyacetylenických PPN byly použity dvě syntetické cesty. První spočívala v kopolymerizaci diethynylarenů s monoethynylareny typu fenylacetylenů nesoucích v poloze 4 na aromatickém jádře heteroatomický substituent.[30] Pro kopolymerizaci byly použity násady s molárním poměrem síťujícího diethynylarenu k substituovanému fenylacetylenu rovným 1:1. Jako nevhodnější síťující diethynylaren se osvědčil DEBPh. Průběhu kopolymerizace je ukázán na Obr. 14. Porozita připravených sítí výrazně závisela na objemnosti

substituentu na jádře kopolymerizovaného fenylacetylenu. V případě málo objemných substituentů, např. CH_2OH, vykazovaly sítě charakter PPN s hodnotami S_{BET} ~400 m^2/g. V případě objemných substituentů, např. Ph_2N (Ph = fenyl) byly vzniklé sítě neporézní, protože objemný substituent fenylacetylenu zřejmě zaplnil síťováním vznikající póry.



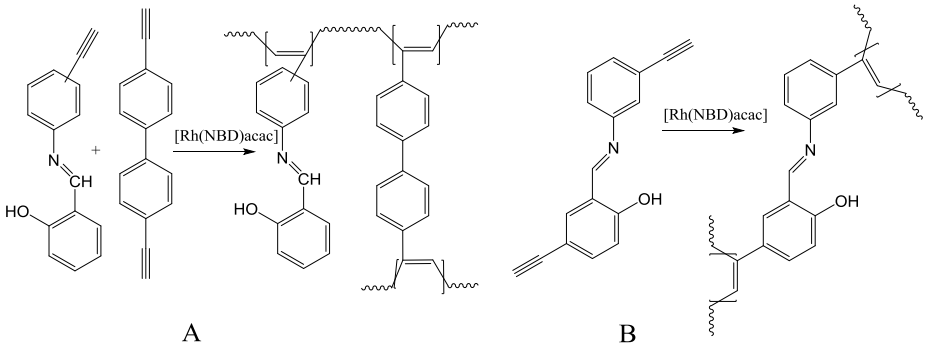
Obr. 14 Příprava funkcionalizovaných PPN cestou řetězové kopolymerizace substituovaného fenylacetylenu s DEBPh.

Jiným způsobem přímé syntézy funkcionalizovaných polyacetylenových PPN je přímá homopolymerizace substituovaných diethynylarenů. Jako monomery homopolymerizace byly vhodné zejména 1,3-diethynylbenzeny nesoucí v poloze 5 na jádře heteroatomický substituent. Obr. 15 ukazuje příklad této homopolymerizace. Polymerizovaným monomerem byl 3,5-diethynybenzadehyd, vniklá PPN vykazovala jednak vysokou hodnotu S_{BET} = 916 m^2/g a jednak vysoký obsah aldehydových skupin (6,5 mmol/g). Aldehydové skupiny PPN byly funkčně aktivní při reverzibilní chemisorpci aromatických aminů a nízkých alifatických alkoholů z roztoku.[31]



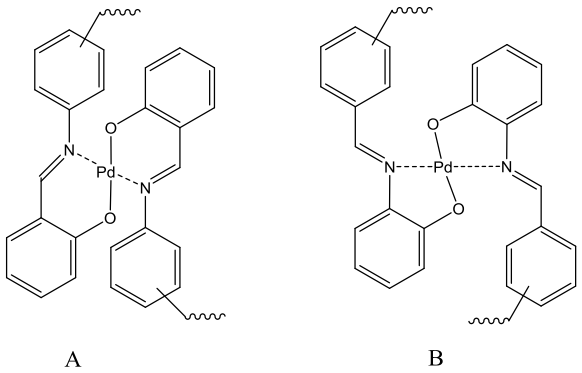
Obr. 15 Příprava PPN cestou řetězové homopolymerizace 3,5-diethynylbenzaldehydu.

Přímou kopolymerizaci a homopolymerizaci využil k přípravě funkcionalizovaných polyacetylenových PPN ve své diplomové práci také D. Šorm, který připravil sérii PPN s *N*-salicylidenanilinovými segmenty v postranních skupinách nebo ve spojkách sítě.[32] PPN s *N*-salicylidenanilinovými segmenty v postranních skupinách byly připraveny kopolymerizací monoethynylovaných *N*-salicylidenanilinů s DEBPh [Obr. 16 (A)]. PPN s *N*-salicylidenanilinovými segmenty ve spojkách vznikly homopolymerizací diethynylovaného *N*-salicylidenanilinu, konkrétně *N*-(5-ethynylsalicyliden)(3-ethynylanilin)u [Obr. 16 (B)]. *N*-salicylidenanilinové segmenty sítí sloužily jako účinné ligandy pro postpolymerizační metalaci sítí pomocí iontů Pd^{2+}, přičemž finální organometalické PPN vykazovaly S_{BET} až 650 m^2/g. Daný iont Pd^{2+} byl v PPN vázán dvěma *N*-salicylidenanilinovými segmenty ve dvou šestičlenných metalacyklech, jak ukazuje Obr. 17 (A).



Obr. 16 Příprava polyacetylenových PPN s *N*-salicylidenanilinovými segmenty v postranních skupinách (A) a ve spojkách sítě (B).

Předkládaná diplomová práce navazuje na poznatky získané při studiu polyacetylenových PPN s *N*-salicylidenanilinovými segmenty a klade si za cíl přípravu palladiem metalovaných PPN se segmenty typu *N*-benzyliden-2-hydroxyanilinu. Ionty Pd^{2+} by měly být v těchto PPN vázány ve dvou pětičlenných metalacyklech, jak ukazuje Obr. 17 (B).



Obr. 17 Komplexace iontů Pd^{2+} v PPN s *N*-salicylidenanilinovými segmenty (A) a předpokládaná komplexace iontů Pd^{2+} v PPN s *N*-benzyliden-2-hydroxyanilinovými segmenty (B).

3. Cíle diplomové práce

- Připravit sérii nových monoethynylovaných *N*-benzyliden-2-hydroxyanilinů jako monomerů pro následnou polymerizaci. Připravit polyacetylenové lineární a sesíťované polymery těchto monomerů, a to s využitím řetězové polymerizace katalyzované komplexem [Rh(NBD)acac]. Prostudovat vliv reakčních podmínek na texturu připravených sesíťovaných polymerů.

- Prostudovat možnost postpolymerizační metalace vybraných polymerů s *N*-benzyliden-2-hydroxyanilinovými segmenty s cílem připravit porézní organometalické polymerní sítě potenciálně aplikovatelné jako heterogenní katalyzátory. Prostudovat vliv reakčních podmínek metalace na texturu finálních organometalickcých sítí.

4. Experimentální část

4.1 Použité chemikálie

(Acetylacetonato)(norbornadien)rhodium(I), [Rh(NBD)acac] (TCI, >98%)

2-Amino-4-nitrofenol (Aldrich, >96%)

2-Aminofenol (Aldrich, ≥99,9%)

1,3-Diethynylbenzen, 1,3DEB (TCI, >96%)

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

4,4´-Diethynylbifenyl, DEBPh (TCI, >98%)

Dichlormethan (lach:ner), byl předestilován z P_2O_5

3-Ethynylbenzaldehyd (Aldrich, >97%)

4-Ethynylbenzaldehyd (TCI, >98%)

Kyselina chlorovodíková (VWR, 35%)

Methanol (Aldrich, ≥99%)

Octan palladnatý (Aldrich, ≥99,9%)

Tetrahydrofuran, THF (Aldrich, ≥99%)

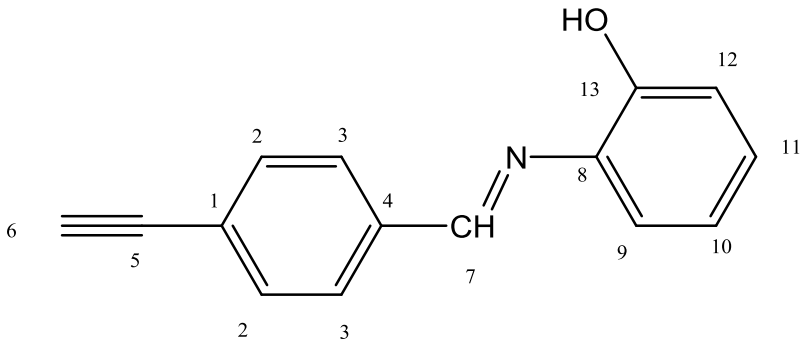
1,3,5-Triethynylbenzen, 1,3,5TEB (Aldrich, >97%)

4.2 Syntéza monomerů

V rámci diplomové práci byly připraveny čtyři dosud nepopsané monomery typu *N*-benzyliden-2-hydroxyanilinu, které se liší pozicí ethynylových nebo nitro skupin na aromatických jádrech. Jsou to následující monomery: *N*-(4-ethynylbenzyliden)-2-hydroxyanilin (M1), *N*-(3-ethynylbenzyliden)-2-hydroxyanilin (M2), *N*-(4-ethynylbenzyliden)-2-hydroxy-5-nitroanilin (M3), *N*-(3-ethynylbenzyliden)-2-hydroxy-5-nitroanilin (M4). Monomery byly připraveny kondenzací příslušných ethynylbenzaldehydů s ekvimolárním množstvím 2-aminofenolu nebo 2-amino-4-nitrofenolu. Jako rozpouštědlo byl použit methanol.

Příslušný ethynylbenzaldehyd a 2-aminofenol nebo 2-amino-4-nitrofenol byly společně rozpuštěny v methanolu a za laboratorní teploty po dobu 24 hodin ponechány reagovat ve skleněné vialce na magnetické míchačce. Během této doby se vysrážel produkt, který byl následovně promýván na fritě vychlazeným methanolem. Vyizolovaný monomer byl vysušen ve vakuové sušárně za laboratorní teploty.

N-(4-ethynylbenzyliden)-2-hydroxyanilin (M1)



Obr. 18 *N*-(4-ethynylbenzyliden)-2-hydroxyanilin

Výtěžek 67 %, žlutá krystalická látka, bod tání: 112,2 °C.

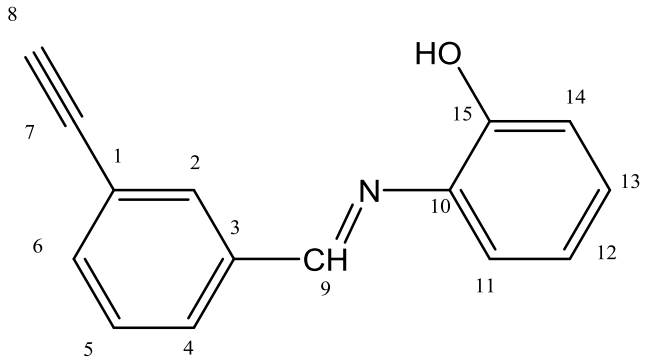
ν_{max} (KBr)/cm^{-1} 538s, 608s, 681s, 759vs, 846s, 882w, 965w, 1031w, 1149m, 1250s, 1293m, 1368m, 1482vs, 1587s, 1623m, 2889vw, 3060vw, 3264vs, 3408m.

δ_H (CD_2Cl_2, 400 MHz) 8,72 (s, $1H^{OH}$), 7,90 (s, $1H^{7}$), 7,62-7,34 (m, H^{arom}), 7,00-6,93 (m, H^{arom}), 3,31 (s, $1H^{6}$).

δ_C (CD_2Cl_2, 400 MHz) 156,65 (C^{7}), 153,08 (C^{13}), 136,65 (C^{arom}), 133,06 (C^{arom}), 129,80 (C^{arom}), 129,15 (C^{arom}), 129,69 (C^{arom}), 116,46 (C^{arom}), 115,49 (C^{arom}), 83,55 (C^{5}), 80,15 (C^{6}).

m/z (HRMS ESI) 222,091067; M+H teoretická 222,091340.

N-(3-ethynylbenzyliden)-2-hydroxyanilin (M2)



Obr. 19 *N*-(3-ethynylbenzyliden)-2-hydroxyanilin

Výtěžek 56 %, žlutá krystalická látka, bod tání: 70,5 °C.

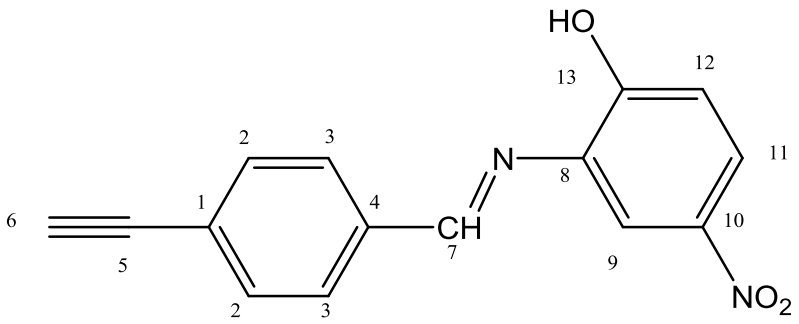
ν_{max} (KBr)/cm^{-1} 470m, 585w, 640m, 678m, 729s, 789s, 895vw, 976w, 1035w, 1154m, 1252vs, 1379s, 1489vs, 1587s, 1625m, 3265s, 3350w.

δ_H (CD_2Cl_2, 400 MHz) 8,70 (s, $1H^{OH}$), 8,08 (s, $1H^{9}$), 7,91-7,21 (m, H^{arom}), 7,00-6,91 (m, H^{arom}), 3,32 (s, $1H^{8}$).

δ_C (CD_2Cl_2, 400 MHz) 156,61 (C^{9}), 153,06 (C^{15}), 136,72 (C^{arom}), 135,42 (C^{arom}), 132,65 (C^{arom}), 129,80 (C^{arom}), 123,39 (C^{arom}), 120,68 (C^{arom}), 116,50 (C^{arom}), 115,51(C^{arom}), 83,17 (C^{7}), 78,52 (C^{8}).

m/z (HRMS ESI) 222,091214; M+H teoretická 222,091340.

N-(4-ethynylbenzyliden)-2-hydroxy-5-nitroanilin (M3)



Obr. 20 *N*-(4-ethynylbenzyliden)-2-hydroxy-5-nitroanilin

Výtěžek 73 %, hnědá krystalická látka, bod tání: 195,8 °C.

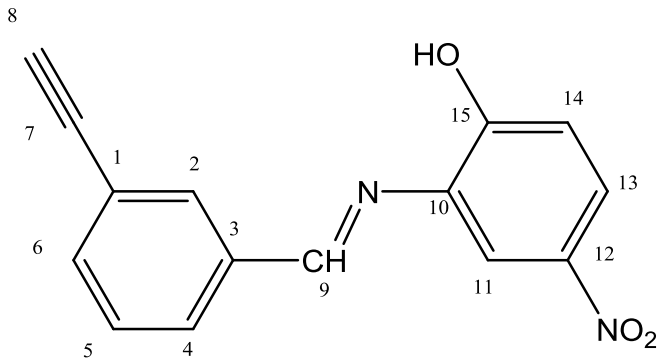
ν_{max} (KBr)/cm^{-1} 449w, 539m, 635m, 749m, 830s, 874w, 903m, 979vw, 1089w, 1155s, 1203m, 1284s, 1347vs, 1433m, 1514s, 1572s, 1604s, 1624s, 1696m, 3076w, 3281m.

δ_H (CD_2Cl_2, 400 MHz) 8,84 (s, 1H^{OH}), 8,27 (s, 1H^{7}), 8,13-6,78 (m, H^{arom}), 3,35 (s, 1H^{6}).

δ_C (CD_2Cl_2, 400 MHz) 160,05 (C^{7}), 158,42 (C^{13}), 135,36 (C^{arom}), 133,22 (C^{arom}), 129,70 (C^{arom}), 125,28 (C^{arom}), 115,59 (C^{arom}), 112,69 (C^{arom}), 107,01 (C^{arom}), 83,33 (C^{5}), 80,82(C^{6}).

m/z (HRMS ESI) 265,062080; M+H teoretická 265,061866.

N-(3-ethynylbenzyliden)-2-hydroxy-5-nitroanilin (M4)



Obr. 21 *N*-(3-ethynylbenzyliden)-2-hydroxy-5-nitroanilin

Výtěžek 68 %, hnědá krystalická látka, bod tání: 179,5 °C.

ν_{max} (KBr)/cm^{-1} 477w, 573m, 692m, 745m, 783m, 830s, 888m, 988w, 1127m, 1141s, 1284s, 1342vs, 1447m, 1485s, 1504vs, 1595s, 1619m, 3081w, 3272m, 3391m.

δ_H (CD_2Cl_2, 400 MHz) 8,82 (s, 1H^{OH}), 8,27 (s, 1H^{9}), 8,13-7,12 (m, H^{arom}), 3,24 (s, 1H^{8}).

δ_C (CD_2Cl_2, 400 MHz) 160,02 (C^{9}), 158,41 (C^{15}), 136,38 (C^{arom}), 132,98 (C^{arom}), 130,30 (C^{arom}), 129,73 (C^{arom}), 125,31 (C^{arom}), 123,66 (C^{arom}), 115,63 (C^{arom}), 112,73 (C^{arom}), 82,88 (C^{7}), 78,88 (C^{8}).

m/z (HRMS ESI) 265,062144; M+H teoretická 265,061866.

4.3 Homopolymerizace monomerů typu *N*-(ethynylbenzyliden)-2-hydroxyanilinů

Připravené monomery M1, M2, M3 a M4 byly homopolymerizovány řetězovou koordinační polymerizací za katalýzy [Rh(NBD)acac]. Příprava homopolymerů probíhala po dobu 24 hodin za laboratorní teploty. Počáteční koncentrace monomeru

byla 0,15 mol/dm^3 a koncentrace katalyzátoru 6 mmol/dm^3. Jako rozpouštědlo byl použit CH_2Cl_2, objem reakční směsi činil 7 ml. Polymerizace byly zahájeny přidáním roztoku katalyzátoru k míchanému roztoku monomeru. Polymerizace byly ukončeny převedením polymerizační směsi do nadbytku methanolu. Pevné polymery byly odděleny na fritě a následně promývány methanolem do doby, než rezultoval čirý supernatant. Poté byly polymery vysušeny ve vakuové sušárně za laboratorní teploty. Byly připraveny následující čtyři lineární homopolymery: poly[*N*-(4-ethynylbenzyliden)-2-hydroxyanilin], P(M1), poly[*N*-(3-ethynylbenzyliden)-2-hydroxyanilin], P(M2), poly[*N*-(4-ethynylbenzyliden)-2-hydroxy-5-nitroanilin], P(M3), poly[*N*-(3-ethynylbenzyliden)-2-hydroxy-5-nitroanilin], P(M4). Homopolymery P(M1) a P(M2) byly dokonale rozpustné v THF a CH_2Cl_2. Homopolymery P(M3) a P(M4) v THF a CH_2Cl_2 byly pouze částečně rozpustné. Výtěžky homopolymerizací se pohybovaly od 59% do 72% a jsou diskutovány v Kapitole 5.2.

4.4 Kopolymerizace monomerů typu *N*-(ethynylbenzyliden)-2-hydroxyanilinů se síťovadly typu di- a triethynylarenů

Monomery typu *N*-(ethynylbenzyliden)-2-hydroxyanilinů byly kopolymerizovány s uhlovodíkovými síťovadly typu di- a triethynylarenů. Jednalo se konkrétně o tato síťovadla: 1,3-diethynylbenzen (1,3DEB), 1,4-diethynylbenzen (1,4DEB), 4,4‘-diethynylbifenyl (DEBPh) a 1,3,5-triethynylbenzen (1,3,5TEB). Molární poměr komonomerů v násadě byl vždy 1:1. Jako katalyzátor byl použit [Rh(NBD)acac]. Příprava kopolymerů probíhala po dobu 7 dní za teploty 75°C. Počáteční koncentrace každého z komonomerů byla 0,3 M a koncentrace katalyzátoru 0,018 M. Jako rozpouštědlo byl použit CH_2Cl_2, objem reakční směsi činil 3 ml. Kopolymerizace byly zahájeny přidáním roztoku katalyzátoru k míchanému roztoku komonomerů v silnostěnné ampuli. Ampule byla posléze zatavena a umístěna do sušárny předehřáté na 75°C. Po 7 dnech byla ampule otevřena, vzniklá pevná polymerní

síť byla převedena na fritu a opakovaně promývána CH_2Cl_2 do bezbarvého filtrátu. Promytá polymerní síť byla vysušena ve vakuové sušárně za laboratorní teploty. Touto cestou bylo připraveno celkem 8 nerozpustných kopolymerních sítí. Všechny sítě vznikly v kvantitativním výtěžku. Kopolymerní sítě byly značeny kódy obsahujícími zkratky obou komonomerů, například kopolymerní síť připravena z monomeru M2 a 1,4DEB měla kód P(M2/1,4DEB).

4.5 Postpolymerizační metalace lineárního polymeru P(M1)

Polymer P(M1) byl metalován za použití iontů Pd^{2+}, jako zdroj iontů byl použit $Pd(CH_3COO)_2$. Metalace probíhala za laboratorní teploty po dobu 7 dnů v prostředí CH_2Cl_2. Počáteční molární poměr monomerních jednotek M1 ku iontům Pd^{2+} byl roven 2:1.

Samotná metalace probíhala následujícím způsobem: P(M1) byl rozpuštěn ve 3 ml CH_2Cl_2, $Pd(CH_3COO)_2$ byl rozpuštěn ve 2 ml CH_2Cl_2. Metalace byla zahájena smícháním obou roztoků ve skleněné vialce. Metalace dále probíhala po dobu 7 dnů za laboratorní teploty, během této doby se vysrážel metalovaný polymer, který byl oddělen na fritě, opakovaně promýván CH_2Cl_2 a vysušen ve vakuové sušárně za laboratorní teploty.

4.6 Postpolymerizační metalace polymerních sítí

Polymerní sítě P(M2/1,4DEB), P(M2/DEBPh), P(M3/DEBPh) byly metalovány za použití iontů Pd^{2+}, jako zdroj iontů byl použit $Pd(CH_3COO)_2$. Metalace probíhaly za

laboratorní teploty po dobu 7 dnů v prostředí CH_2Cl_2. Počáteční molární poměr komonomerních jednotek typu M ku iontům Pd^{2+} byl při všech metalacích roven 2:1.

Samotná metalace probíhala následujícím způsobem: polymerní síť byla dispergována ve 3 ml CH_2Cl_2, $Pd(CH_3COO)_2$ byl rozpuštěn ve 2 ml CH_2Cl_2. Metalace byla zahájena smícháním obou systémů ve skleněné vialce. Metalace dále probíhala po dobu 7 dnů za laboratorní teploty. Poté byla metalovaná síť oddělena na fritě, opakovaně promývána CH_2Cl_2 a vysušena ve vakuové sušárně za laboratorní teploty.

4.7 Metody

^{1}H a ^{13}C NMR spektroskopie v roztoku

Monomery a rozpustné polymery byly charakterizovány za použití NMR spektroskopie na spektrometrech Bruker 400 MHz a Varian 300 MHz na PřF UK. Jako rozpouštědlo byl použit deuterovaný CD_2Cl_2, koncentrace vzorku byla 8 mg látky na 1 ml CD_2Cl_2. Spektra byla referencována na signál rozpouštědla.

^{13}C CP/MAS NMR spektroskopie v pevné fázi

^{13}C CP/MAS NMR (Cross-Polarization Magic Angle Spinning) spektroskopie byla použita k charakterizaci nerozpustných polymerních sítí. Měření bylo provedeno na spektrometru Bruker Avance III HD 500 US/WB při rotační frekvenci 18 kHz. Měření provedl Ing. Jiří Brus, PhD. z ÚMCH AV ČR.

HR-MS spektrometrie

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

Gelová permeační chromatografie, GPC

Pro stanovení relativních molekulových hmotností rozpustných polymerů byl použit přístroj firmy Thermo Separation Product opatřený dvěma kolonami s náplní Mixed B, Mixed C (Polymer Laboratories). Kolony byly kalibrovány za použití série lineárních polystyrenových standardů (Polymer Laboratories) s relativními molekulovými hmotnostmi v rozsahu $2 \cdot 10^2$-$2 \cdot 10^6$. Kalibraci kolon provedl RNDr. Jiří Zedník, PhD. z KFMCH PřF UK. Jako detektor byl použit UV detektor od firmy Hewlett Packard series 1100. Elučním činidlem byl THF, objem injektovaného roztoku polymeru (1 mg/ml) byl 20 µl. Výstupem měření byly hodnoty hmotnostního středu relativních molekulových hmotností, M_w a početního středu relativních molekulových hmotností, M_n.

N_2 adsorpce/desorpce

U polymerních síti byl stanoven specifický povrch (S_{BET}), objem mikropórů (V_{mi}) a celkový objem pórů (V_{tot}) za pomoci měření adsorpčních a desorpčních izoterm dusíku při 77 K. Měření bylo provedeno na přístroji Triflex V4.02 od firmy Micrometrics. Měření izoterem a příslušné výpočty provedla Bogdana Bashta, PhD. z KFMCH PřF UK.

Infračervená spektroskopie

K infračervené spektroskopii byl použit spektrometr Nicolet Magna IR 760. Měření spekter bylo provedeno metodou DRIFTS (Diffuse Reflectance Infrared Fourier Transform Spectroscopy). Jako pozadí byl použit KBr.

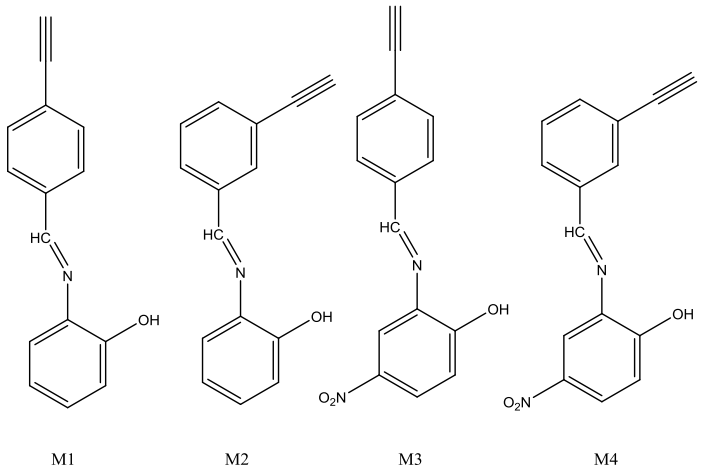
Stanovení obsahu Pd

Stanovení obsahu Pd v polymerech bylo provedeno metodou Energo Disperzní Rentgenové Fluorescenční spektroskopie (ED-XRF). Před měřeními byly vzorky nejprve kompletně rozloženy v mikrovlnném reaktoru Biotage Initiator v prostředí HNO_3 a poté změřeny na přístroji Spectro Xepos. Měření obsahu Pd a následné vyhodnocení provedla RNDr. Olga Trhlíková, PhD. z ÚMCH AV ČR.

5. Výsledky a diskuze

5.1 Příprava monomerů typu *N*-(ethynylbenzyliden)-2-hydroxyanilinů

Pro potřeby této diplomové práce byly navrženy a syntetizovány čtyři nové monomery typu ethynylovaných Schiffových bází: *N*-(4-ethynylbenzyliden)-2-hydroxyanilin (M1), *N*-(3-ethynylbenzyliden)-2-hydroxyanilin (M2), *N*-(4-ethynylbenzyliden)-2-hydroxy-5-nitroanilin (M3), *N*-(3-ethynylbenzyliden)-2-hydroxy-5-nitroanilin (M4). Vzorce těchto monomerů jsou uvedeny na Obr. 22.

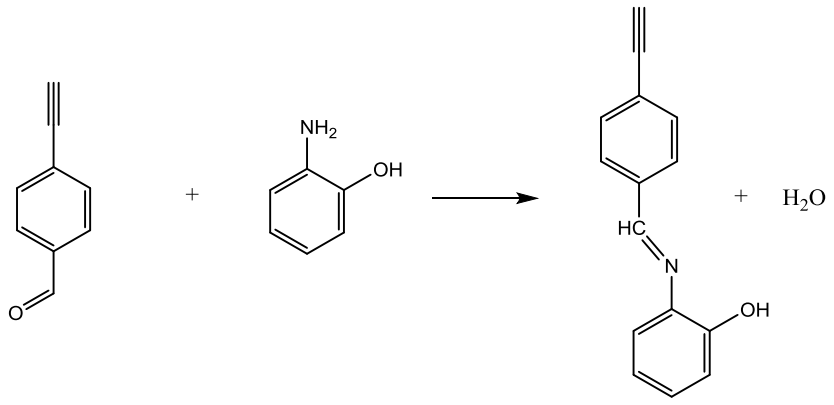


Obr. 22 Vzorce monomerů M1-M4

Všechny monomery obsahovaly *N*-benzyliden-2-hydroxyanilinové jádro a jednu ethynylovou skupinu na benzylidenové části tohoto jádra. Ethynylová skupina se nacházela buď v poloze *para* vůči skupině azomethinové (monomery M1 a M3) nebo v poloze *meta* vůči skupině azomethinové (monomery M2 a M4). Tato ethynylová skupina měla zajistit polymerizovatelnost monomerů a to buď na lineární polyacetyleny (cestou homopolymerizace) nebo na polyacetylenové sítě (cestou kopolymerizace monomerů typu M s multiethynylarenovými síťovadly). Azomethinová skupina monomerů spolu se skupinou hydroxylovou v *orto* poloze na anilinové části jádra měly

zajistit postpolymerizační komplexaci iontů Pd^{2+} za vzniku segmentů $Pd(M)_2$ v polymerech. Monomery M3 a M4 obsahovaly navíc skupinu NO_2 umístěnou v *para* poloze oproti skupině OH. Skupina NO_2 měla díky svému elektronakceptačnímu charakteru oslabovat vazbu O-H v hydroxylové skupině a tím usnadňovat výměnu protonu této skupiny za ionty Pd^{2+}.

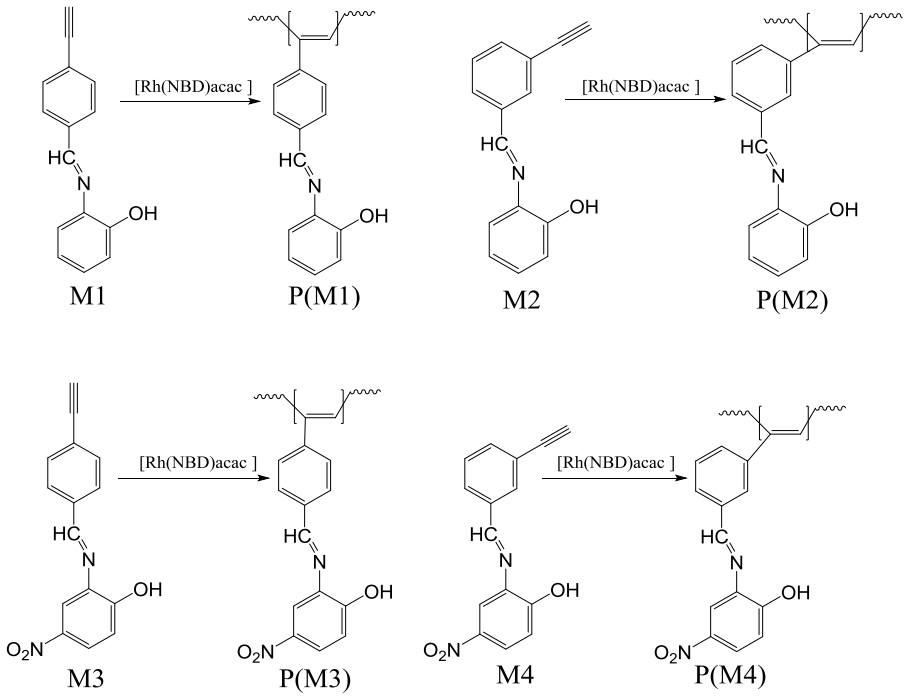
Monomery M1 až M4 byly připraveny kondenzaci příslušných ethynylbenzaldehydů s ekvimolárním množstvím 2-aminofenolu nebo 2-amino-4-nitrofenolu v prostředí methanolu. Příklad syntézy monomeru M1 je uveden na Obr.23. Při syntéze všech 4 monomerů docházelo ke srážení produktu z reakční směsi, neboť tento produkt byl v methanolu méně rozpustný než výchozí látky. Tato skutečnost byla pozitivní pro posun reakční rovnováhy ve prospěch produktu. Monomery M1 až M4 byly připraveny v uspokojivých výtěžcích 56 až 73%. Konkrétní hodnoty výtěžků a spektrální charakteristiky monomerů jsou uvedeny v Kap. 4.2.



Obr. 23 Příprava monomeru M1 kondenzací 4-ethynylbenzaldehydu s 2-hydroxyanilinem.

5.2 Příprava lineárních homopolymerů z monomerů typu *N*-(ethynylbenzyliden)-2-hydroxyanilinů

Monomery M1, M2, M3 a M4 byly polymerizovány pomocí řetězové koordinační polymerizace katalyzované komplexem [Rh(NBD)acac] (Obr. 24). Postup polymerizace je uveden v Kap. 4.3. Cílem polymerizací bylo připravit lineární polymery, které by v postranních skupinách nesly *N*-benzyliden-2-hydroxyanilinové segmenty vhodné pro postpolymerizační metalaci cestou komplexace iontů Pd^{2+}. Polymerizace poskytly příslušné lineární polymery P(M1), P(M2), P(M3) a P(M4) v uspokojivých výtěžcích 59 - 72 % (Tab. 1). Bohužel, pouze polymery P(M1) a P(M2) byly rozpustné v CH_2Cl_2 a v THF. Naopak, polymery P(M3) a P(M4) byly v testovaných rozpouštědlech (CH_2Cl_2, THF, toluen, methanol) nerozpustné. Nerozpustnost P(M3) a P(M4) je zřejmě dána příliš pevnými interakcemi mezi segmenty řetězců, a to pravděpodobně v důsledku přítomnosti NO_2 skupin na postranních benzenových jádrech těchto polymerů. NO_2 skupiny totiž mohou tvořit vodíkové vazby s OH skupinami, které jsou na postranních benzenových jádrech P(M3) a P(M4) též přítomné, a tím zvyšovat interakce mezi různými monomerními jednotkami daného polymeru. Jelikož pro další využití v plánovaných metalacích je rozpustnost lineárních polymerních prekurzorů nezbytná, vyhodnotili jsme polymery P(M3) a P(M4) jako nevhodné pro další použití a dále jsme je necharakterizovali.



Obr. 24 Homopolymerizace monomerů typu M na lineární polyacetyleny typu P(M).

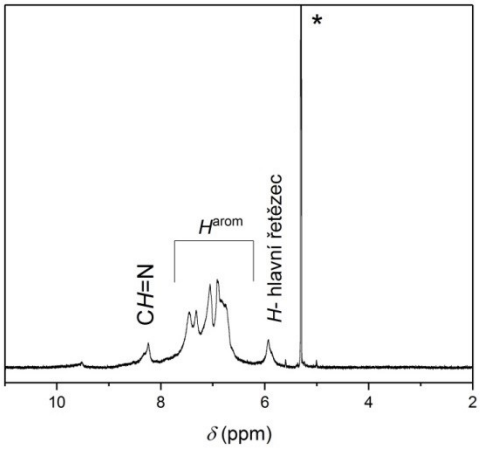
Tab. 1 Výtěžek polymeru a hmotnostní a početní střed relativních molekulových hmotností polymeru, M_w a M_n dosažené při polymerizaci monomerů typu M za katalýzy pomocí [Rh(NBD)acac] v prostředí CH_2Cl_2. Počáteční koncentrace monomeru 0,15 mol/dm^3, koncentrace katalyzátoru 6 mmol/dm^3, laboratorní teplota, reakční doba 24 hod.

Monomer	**Výtěžek polymeru (%)**	$\boldsymbol{M_w}$ [b)]	$\boldsymbol{M_n}$ [b)]
M1	67	21000	9400
M2	59	40000	11000
M3	72	a)	a)
M4	68	a)	a)

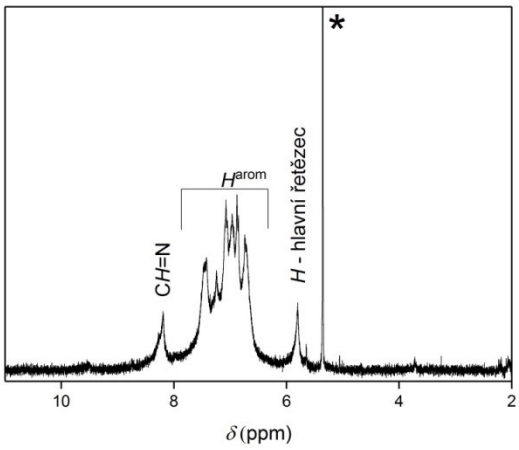
[a)]Polymer je nerozpustný
[b)]Hodnoty vztažené na polystyrenové standardy

Rozpustné polymery P(M1) a P(M2) byly charakterizovány metodou GPC, která poskytla hodnoty M_w v řádu 10^4 a hodnoty disperzit, M_w/M_n, 2,2 pro P(M1) a 3,6 pro P(M2). Hodnoty relativních molekulových hmotností P(M1) a P(M2) jsou optimální pro další použití těchto polymerů. Je vhodné zdůraznit, že řádově vyšší hodnoty relativních molekulových hmotností (10^5 až 10^6) by nebyly vhodné, neboť by zhoršovaly rozpustnost polymerů.

Rozpustné polymery P(M1) a P(M2) byly dále charakterizovány metodou ^{1}H NMR v CD_2Cl_2. Příslušná spektra jsou uvedena na Obr. 25 a Obr. 26. ^{1}H NMR spektrům P(M1) a P(M2) dominoval široký částečně strukturovaný signál v intervalu δ = 6,4 až 7,9 ppm, který přísluší atomům vodíku na aromatických jádrech a atomům vodíku hlavního řetězce, které se nacházejí na jednotkách -C*H*=CR- s konfigurací *trans*. ^{1}H NMR spektra dále obsahovala: (i) signál δ = 5,9 ppm charakteristický pro atomy vodíku hlavního řetězce, které se nacházejí na jednotkách -C*H*=CR- s konfigurací *cis* a (ii) signál δ = 8,3 ppm, který přísluší atomům vodíku azomethinových spojek (C*H*=N). ^{1}H NMR spektra P(M1) a P(M2) na druhou stranu neobsahovala žádný signál v oblasti δ = 2 - 4 ppm, který by byl přiřaditelný atomům vodíku nezreagovaných ethynylových skupin (-C≡C*H*). Ve spektru P(M1) byl dále patrný slabý signál u hodnoty δ = 9,5 ppm, který nejspíše odpovídá atomům vodíku aldehydových skupin (C*H*=O). Aldehydové skupiny se mohly v P(M1) objevit v důsledku částečné (nepříliš rozsáhlé) hydrolýzy spojek CH=N doprovázené oddělením molekul 2-aminofenolu z polymeru. K této hydrolýze mohlo dojít při vlastní polymerizaci nebo při následném čištění polymeru. ^{1}H NMR spektra P(M1) a P(M2) potvrdila, že polymerizace M1 a M2 probíhala podle reakčního schématu uvedeného na Obr. 24. Při polymerizaci došlo k úplné transformaci ethynylových skupin monomeru na skupiny -CH=CR- hlavního řetězce, přičemž tyto skupiny vykazovaly ve značné míře konfiguraci *cis*. Při transformaci molekul monomeru na monomerní jednotky polymeru byl v převažující míře zachován *N*-benzyliden-2-hydroxyanilinový charakter postranních skupin.



Obr. 25 ^{1}H NMR spektrum polymeru P(M1) v CD_2Cl_2. Hvězdičkou je označen signál rozpouštědla.



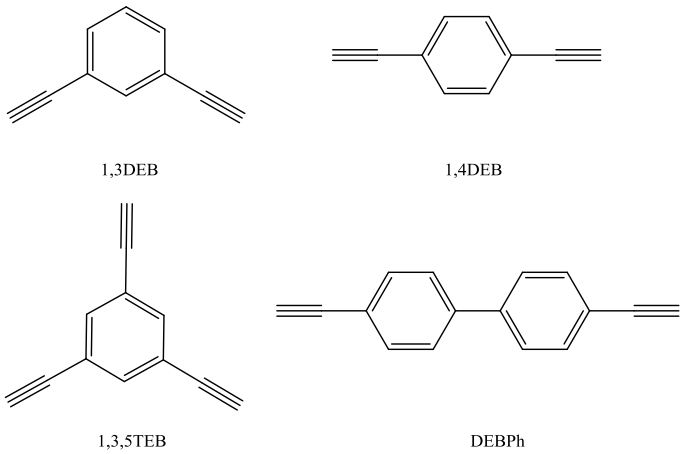
Obr. 26 ^{1}H NMR spektrum polymeru P(M2) v CD_2Cl_2. Hvězdičkou je označen signál rozpouštědla.

Všechny polymery z Tab. 1 byly charakterizovány metodou adsorpčních/desorpčních izoterem dusíku (při 77 K). Žádný z polymerů nevykazoval adsorpční aktivitu, je proto možné je považovat za neporézní materiály. Toto zjištění je v souladu s lineární (nesesíťovanou) architekturou těchto polymerů.

5.3 Příprava polymerních sítí kopolymerizací monomerů typu *N*-(ethynylbenzyliden)-2-hydroxyanilinů a síťovadel typu multiethynylarenů

V rámci této kapitoly byla studována možnost zapojit monomery M1, M2 M3 a M4 jako lineární jednotky do hustě propojených (nerozpustných) polyacetylenových sítí, které by bylo možno následně modifikovat komplexací ionty Pd^{2+}. Pro účely následné metalace měly především význam sítě vykazující permanentní porozitu, která by umožnila účinný kontakt polymerního materiálu s ionty Pd^{2+} v průběhu metalace.

Příprava polymerních sítí z monomerů M1, M2 M3 a M4 vyžadovala použít pro polymerizaci kromě těchto monoethynylovaných monomerů ještě vhodné síťující komonomery (síťovadla). Síťovadly rozumíme v této práci molekuly obsahující více než jednu polymerizovatelnou ethynylovou skupinu, které zajistí, že řetězovou polymerizací vzniknou polymery s architekturou trojrozměrné polymerní sítě. Jelikož jsme chtěli získat polymerní sítě s permanentní porézní texturou (stejnou v suchém stavu i v prostředí rozpouštědel), bylo vhodné použít jako síťovadla monomery s maximální rigiditou (tuhostí) molekul. Jako síťovadla byly vybrány následující čtyři multiethynylareny: 1,3-diethynylbenzen (1,3DEB), 1,4-diethynylbenzen (1,4DEB), 1,3,5-triethynylbenzen (1,3,5TEB) a 4,4´-diethynylbifenil (DEBPh). Vzorce síťovadel jsou uvedeny na Obr. 27. Síťovadla 1,3DEB, 1,4DEB a DEBPh obsahovala dvě koncové ethynylové skupiny, siťovadlo 1,3,5TEB obsahovalo tři koncové ethynylové skupiny. Sítovadla se dále lišila délkou rigidní spojky oddělující ethynylové skupiny: 1,3DEB, 1,4DEB a 1,3,5TEB obsahovaly krátkou spojku odvozenou od molekuly benzenu, DEBPh obsahoval výrazně delší spojku odvozenou od molekuly bifenylu.

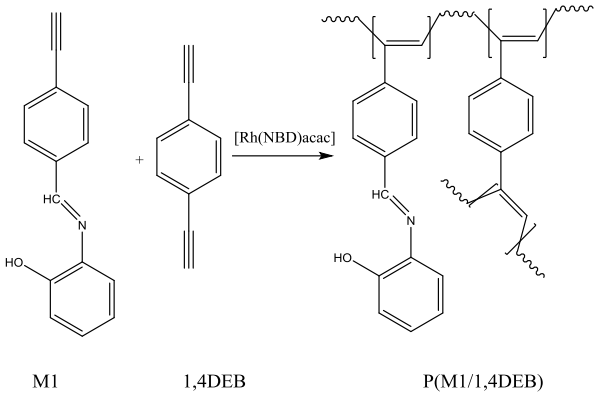


Obr. 27 Vzorce síťovadel 1,3DEB, 1,4DEB, 1,3,5TEB a DEBPh.

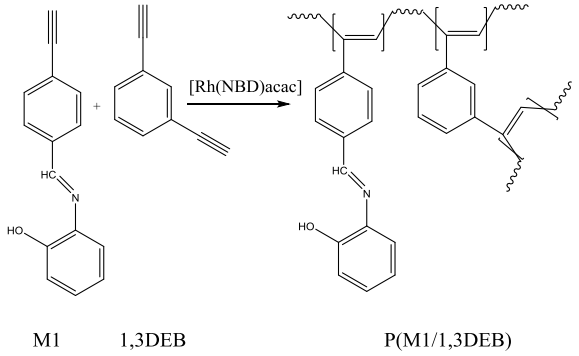
5.3.1 Sítě připravené kopolymerizací *N*-(4-ethynylbenzyliden)-2-hydroxyanilinu (M1) s různými síťovadly

V rámci této kapitoly byly provedeny kopolymerizace monomeru M1, který byl vybrán jako modelový monomer, s různými síťovadly uvedenými na Obr. 27. Obr. 28-31 ukazují ideální průběh těchto kopolymerizací. Cílem studie bylo posoudit vliv typu použitého síťovadla na tvorbu mikroporézní textury vznikajících sítí. Počáteční molární poměr monomeru M1 a síťovadla byl u všech kopolymerizací roven 1:1, ostatní reakční podmínky jsou uvedeny v Kap. 4.4 a v záhlaví Tab. 2.

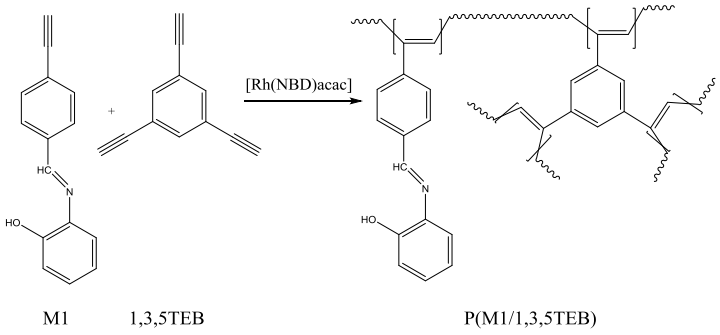
Všechny kopolymerizace poskytly v kvantitativním výtěžku příslušné nerozpustné polymerní sítě jako jediný produkt, což znamená, že molární poměr komonomerních jednotek v sítích byl stejný jako poměr komonomerů v násadě, tedy roven 1:1. Žádná z kopolymerizací nebyla doprovázena tvorbou rozpustné polymerní frakce.



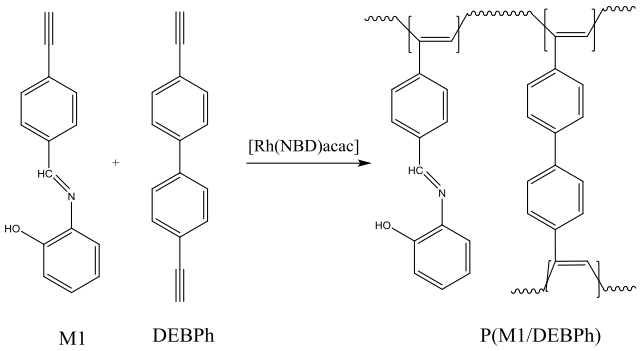
Obr. 28 Příprava kopolymerní sítě P(M1/1,4DEB).



Obr. 29 Příprava kopolymerní sítě P(M1/1,3DEB).

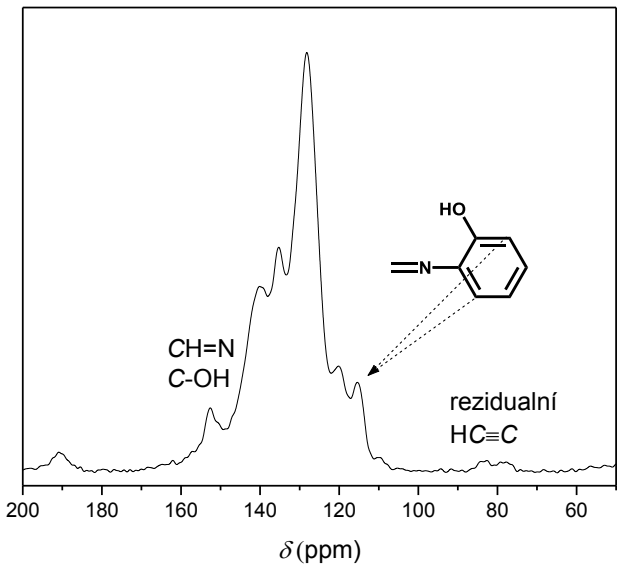


Obr. 30 Příprava kopolymerní sítě P(M1/1,3,5TEB).

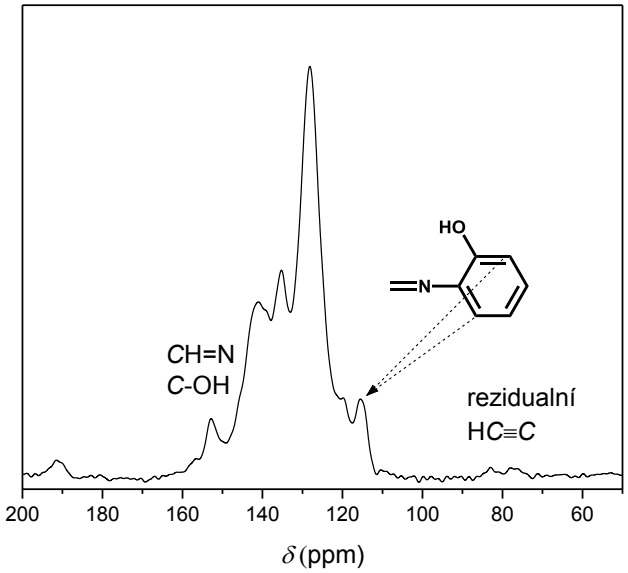


Obr. 31 Příprava kopolymerní sítě P(M1/DEBPh).

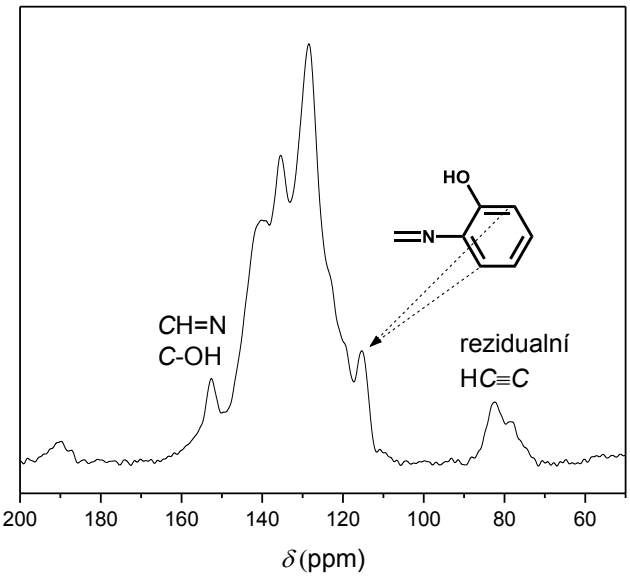
Obr. 32 až 35 ukazují ^{13}C NMR spektra polymerních sítí měřená v pevné fázi metodou ^{13}C CP/MAS NMR (CP/MAS = Cross-Polarisation Magic Angle Spinning). Měření spekter bylo provedeno na Ústavu makromolekulární chemie AVČR, měření prováděl Dr. J. Brus, který je předním evropským odborníkem na tuto problematiku. V rámci řešení diplomové práce bylo provedeno pouze vyhodnocení spekter.



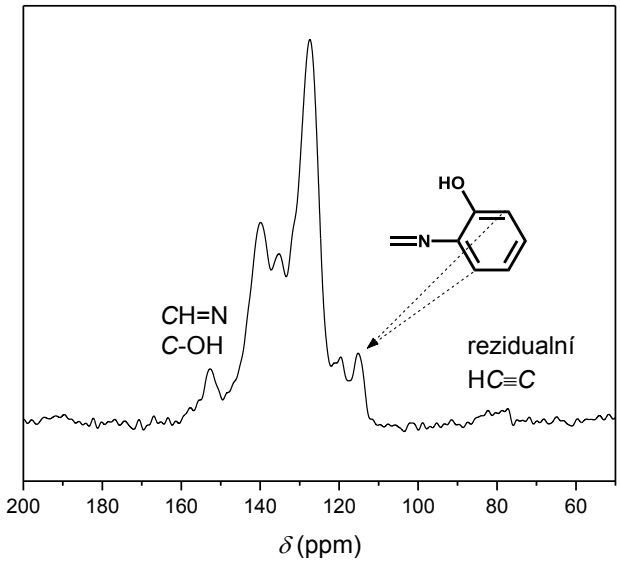
Obr. 32 ^{13}C CP/MAS NMR spektrum P(M1/1,4DEB).



Obr. 33 ^{13}C CP/MAS NMR spektrum P(M1/1,3DEB).



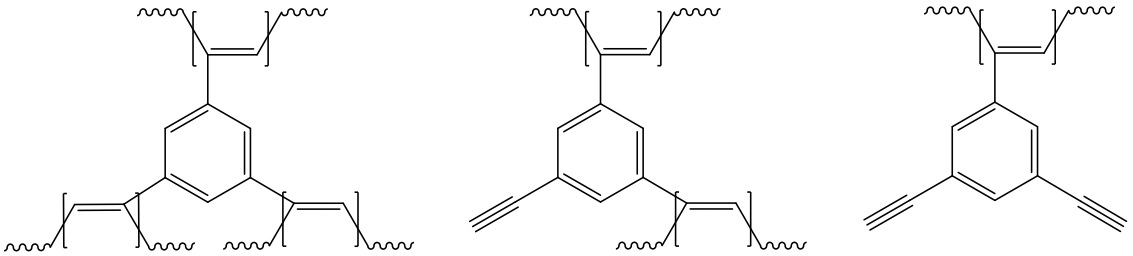
Obr. 34 ^{13}C CP/MAS NMR spektrum P(M1/1,3,5TEB).



Obr. 35 ^{13}C CP/MAS NMR spektrum P(M1/DEBPh).

^{13}C CP/MAS NMR spektra všech připravených sítí obsahovala široký částečně strukturovaný signál v oblasti δ = 110 až 150 ppm, který přísluší atomům aromatických uhlíků a atomům uhlíků hlavního polyacetylenového řetězce. V rámci tohoto širokého pásu je patrný signál s hodnotou δ = 115 ppm, který jsme přiřadili atomům aromatických uhlíků C^{arom}H, které sousedí s atomy uhlíku nesoucími skupiny -N=CH a -OH na hydroxyanilinovém jádře *N*-benzyliden-2-hydroxyanilinového substituentu (přiřazení je uvedeno na Obr. 32 až 35). Spektra všech sítí též obsahovala signál δ = 153 ppm, který odpovídá jednak atomům uhlíku skupiny *C*H=N a jednak atomům aromatických uhlíků nesoucích hydroxylovou skupinu, C^{arom}-OH. ^{13}C CP/MAS NMR spektra sítí P(M1/1,3DEB), P(M1/1,4DEB) a P(M1/1,3,5TEB) dále obsahovala slabý signál δ = 190 ppm, který odpovídá atomům uhlíku aldehydových skupin. Tyto skupiny se objevily v sítích zřejmě v důsledku částečné (nepříliš rozsáhlé) hydrolýzy spojek CH=N doprovázené oddělením molekul 2-aminofenolu ze sítě. ^{13}C CP/MAS NMR spektra dovolují též posoudit rozsah transformace ethynylových skupin molekul síťovadla zapojených do sítě a to na základě intenzit signálu v oblasti δ = 75 až 90 ppm,

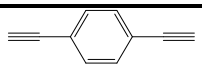
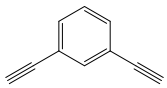
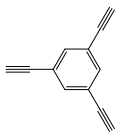
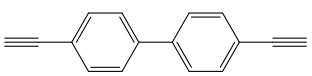
který odpovídá atomům uhlíku reziduálních (nezreagovaných) skupin *C*≡*C*H v síti. V případě P(M1/1,3DEB), P(M1/1,4DEB) a P(M1/DEBPh), tedy sítí připravených s pomocí diethynylovaných síťovadel, je intenzita signálů reziduálních ethynylových skupin v ^{13}C CP/MAS NMR spektrech velmi nízká. Je tedy možno konstatovat, že při zapojení 1,3DEB, 1,4DEB a DEBPh do sítí došlo většinou k polymerizační transformaci obou ethynylových skupin těchto síťovadel, tj. že se většina molekul 1,3DEB, 1,4DEB a DEBPh zapojila do sítě ve formě síťujících a nikoliv lineárních jednotek. Jiná situace je v případě sítě P(M1/1,3,5TEB), která byla připravena s pomocí triethynylovaného síťovadla. ^{13}C CP/MAS NMR spektrum P(M1/1,3,5TEB) totiž vykazuje poměrně intenzivní signál příslušející reziduálním ethynylovým skupinám. Je tedy nutno konstatovat, že na jednotkách sítě odvozených od 1,3,5TEB zůstává významná frakce nezreagovaných ethynylových skupin. V této souvislosti je třeba konstatovat, že nezreagované ethynylové skupiny se nemohou nacházet na jednotkách odvozených od M1. Monomer M1 totiž nese pouze jednu ethynylovou skupinu. Pokud by tato skupina polymerizačně nezreagovala, příslušná molekula M1 by se do sítě vůbec nezabudovala. ^{13}C CP/MAS NMR spektrum P(M1/1,3,5TEB) dovoluje odhadnou frakci nezreagovaných ethynylových skupin na jednotkách odvozených od 1,3,5TEB. Odhad vychází z faktu, že molární poměr jednotek odvozených od M1 a od 1,3,5TEB v síti je roven 1:1. Dvojice monomerních jednotek M1 a 1,3,5TEB obsahuje celkem 27 atomů C. Budeme-li uvažovat, že každý atom C přispívá stejnou měrou k intenzitě signálů ^{13}C CP/MAS NMR spektra, pak na základě plochy pod signálem δ = 75 až 90 ppm připadá na jednu dvojici jednotek M1 a 1,3,5TEB zhruba 1,4 atomů uhlíku ethynylových skupin. V přepočtu na 10 molekul zabudovaného 1,3,5TEB tento výsledek znamená, že z 30 skupin C≡CH původně přítomných v těchto deseti molekulách zreagovalo pouze 23 skupin C≡CH a 7 skupin C≡CH zůstalo nezreagováno. V P(M1/1,3,5TEB) se pak mohou vyskytovat tři druhy monomerních jednotek odvozených od 1,3,5TEB, jak ukazuje Obr. 36, u kterých jsou zreagovány tři, dvě nebo dokonce pouze jedna ethynylová skupina. Zastoupení těchto jednotek v P(M1/1,3,5TEB) však nejde na základě ^{13}C CP/MAS NMR spektra určit. Nezanedbatelný obsah nezreagovaných ethynylových skupin v síti P(M1/1,3,5TEB) zřejmě odráží sterické zábrany při postupné polymerizační transformaci všech tří ethynylových skupin nacházejících se v poměrně malé molekule 1,3,5TEB.



Obr. 36 Tři typy komonomerních jednotek odvozených od 1,3,5 TEB, které mohou být přítomné v P(M1/1,3,5TEB).

Na základě rozboru ^{13}C CP/MAS NMR spekter uvedených na Obr. 32 až 35 je možno konstatovat, že produkty kopolymerizací M1 s různými síťovadly měly kovalentní strukturu polyacetylenových sítí nesoucích převážně nemodifikované *N*-benzyliden-2-hydroxyanilinové segmenty v postranních skupinách lineárních jednotek a vykazujících husté síťování pomocí aromatických spojek. Při syntéze sítě s použitím triethynylovaného síťovadla 1,3,5-TEB nedošlo k plnému využití reakčních možností 1,3,5-TEB a rozsah sesíťování P(M1/1,3,5TEB) byl pouze mírně vyšší než v případě sítí využívajících k síťování diethynylovaná síťovadla.

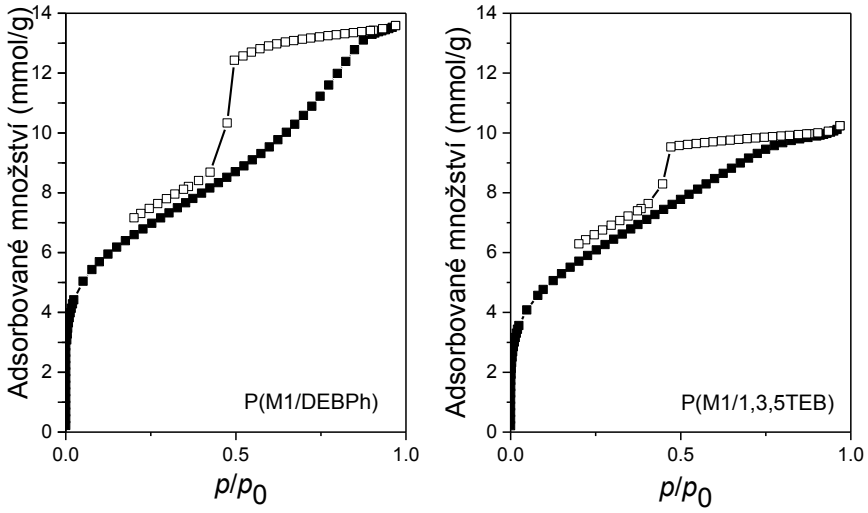
Tab. 2 Texturní parametry kopolymerních sítí připravených kopolymerizací monomeru M1 a příslušného síťovadla za katalýzy pomocí [Rh(NBD)acac] v prostředí CH_2Cl_2. Počáteční koncentrace M1 0,3 mol/dm^3, počáteční koncentrace síťovadla 0,3 mol/dm^3, koncentrace katalyzátoru 18 mmol/dm^3, 75 °C, zatavený skleněný reaktor, reakční doba 7 dní, výtěžek kvantitativní.

Kód sítě	**Síťovadlo**	S_{BET} **(m^2/g)**	V_{mi} **(cm^3/g)**	V_{tot} **(cm^3/g)**
P(M1/1,4DEB)		74	-	0,05
P(M1/1,3DEB)		10	-	-
P(M1/1,3,5TEB)		467	0,15	0,33
P(M1/DEBPh)		530	0,18	0,45

Sítě P(M1/1,4DEB), P(M1/1,3DEB), P(M1/1,3,5TEB) a P(M1/DEBPh) byly charakterizovány metodou adsorpčních/desorpčních izoterem dusíku (77 K), příslušné hodnoty texturních parametrů jsou uvedeny v Tab. 2. Ukázalo se, že typ komonomerního síťovadla použitého pro syntézu zásadním způsobem ovlivňoval porozitu připravených sítí. Kopolymerní sítě P(M1/1,4DEB) a P(M1/1,3DEB), tedy sítě propojené pomocí 1,4DEB a 1,3DEB, vykazovaly pouze nízké hodnoty specifického povrchu, S_{BET}, a to 74 a 10 m^2/g. Z dřívějších prací naší skupiny je nicméně známo, že řetězovou homopolymerizací 1,4DEB nebo 1,3DEB vznikají homopolymerní sítě P(1,4DEB) a P(1,3DEB), které vykazují specifický povrch až 1400 m^2/g.[28] Monomery 1,4DEB a 1,3DEB tedy mají schopnost tvořit vysoce porézní polymerní sítě. Kombinace 1,4DEB a 1,3DEB s komonomerem M1 se však ukázala jako nevhodná pro dosažení uspokojivé porozity. Příčinou byla zřejmě nedostatečná délka fenylenových spojek mezi polymerizujícími ethynylovými skupinami komonomerů 1,4DEB a 1,3DEB ve vztahu k objemnosti *N*-benzyliden-2-hydroxyanilinového substituentu monomeru M1. Volný mikroporézní objem lokalizovaný zřejmě v nepříliš velkých mikroporéch vznikajících při síťování pomocí 1,4DEB a 1,3DEB byl v sítích P(M1/1,4DEB) a P(M1/1,3DEB) pravděpodobně z větší části vyplněn objemnými substituenty nesíťujících jednotek odvozených od monomeru M1. Toto vysvětlení je v souladu se skutečností, že při nahrazení síťovadel 1,4DEB a 1,3DEB síťovadlem DEBPh bylo u sítě P(M1/DEBPh) dosaženo uspokojivé hodnoty S_{BET} = 530 m^2/g. Mikropóry vznikající při síťování pomocí DEBPh (obsahujícího dlouhou bifenylovou spojku mezi ethynylovými skupinami) měly tedy zřejmě větší objem, který nebyl plně obsazen postranními skupinami lineárních monomerních jednotek. Zajímavým zjištěním byla uspokojivá mikroporozita dosažená u sítě P(M1/1,3,5TEB). Tato síť vykazovala hodnotu S_{BET} = 467 m^2/g a to i přes to, že síťující komonomer obsahoval pouze krátkou spojku benzenového typu mezi svými ethynylovými skupinami. 1,3,5TEB sice na rozdíl od 1,4DEB a 1,3DEB obsahoval tři polymerizovatelné ethynylové skupiny, které však nebyly pro síťovaní plně využité (stupeň konverze ethynylových skupin = 77%). V P(M1/1,3,5TEB) se však nachází určité množství sítových uzlů typu benzen-1,3,5-triyl (Obr. 36), které zřejmě ovlivnily architekturu P(M1/1,3,5TEB) směrem k tvorbě porézní textury.

Obr. 37 ukazuje adsorpční/desorpční izotermy dusíku naměřené na sítích P(M1/DEBPh) a P(M1/1,3,5TEB). Adsorpční izoterma je závislost adsorbovaného množství dusíku (v mmol na gram polymerní sítě) na relativním rovnovážném tlaku dusíku nad sítí, p/p_0 (p_0 = 101325 Pa) v průběhu adsorpce. Desorpční izoterma ukazuje adsorbované množství dusíku na síti v závislosti na p/p_0 v průběhu desorpce. Adsorpční izotermy na sítích P(M1/DEBPh) a P(M1/1,3,5TEB) vykazovaly strmý nárůst adsorbované množství dusíku v intervalu p/p_0 od 0 do 0,1. V této oblasti tlaků dochází u porézních materiálů k zaplňování mikropórů, je tedy možno konstatovat, že P(M1/DEBPh) a P(M1/1,3,5TEB) obsahovaly ve své struktuře mikropóry (tj póry s průměrem do 2 nm). P(M1/DEBPh) a P(M1/1,3,5TEB) nicméně vykazovaly výraznou adsorpci i v oblasti p/p_0 od 0,1 do 0,99. V této oblasti dochází především k zaplňování mezopórů, tj pórů s průměrem v intervalu 2 až 50 nm. Obě polymerní sítě tedy obsahovaly významné množství mezopórů. Přítomnost mezopórů v P(M1/DEBPh) a P(M1/1,3,5TEB) byla potvrzená též výraznými hysterezemi na adsorpčních a desorpčních izotermách. Hysterezí rozumíme skutečnost, že se tvar izoterem při zaplňování a vyprazdňování mezopórů liší a to díky různému mechanismu těchto procesů. Tvorba mezopórů v sítích probíhá velmi pravděpodobně cestou kovalentního propojování drobných částeček mikropórezního polymeru do větších útvarů. Na základě adsorpční izotermy je možné spočítat celkový objem pórů v síti, V_{tot}. Postupuje se následujícím způsobem: Pro hodnotu p/p_0 = 0,99, při které jsou všechny póry zaplněné dusíkem, se odečte hodnota adsorbovaného množství dusíku, n_{tot}. Vynásobením n_{tot} molární hmotností dusíku, M_{N2} se získá hmotnost adsorbovaného dusíku, m_{tot}. Z této hmotnosti je pak možné spočítat V_{tot} podle vztahu $V_{tot} = m_{tot}/d_{N2}$, kde d_{N2} je hustota dusíku. Při výpočtu si je třeba uvědomit, že dusík se za podmínek adsorpčního experimentu nachází v pórech polymerní sítě ve stavu kapalném. Pro výpočet V_{tot} byla proto použitá hodnota d_{N2} pro kapalný dusík při teplotě 77 K, která činí d_{N2} = 0,806 g/cm^3.[33] Adsorpční izoterma též umožní odhadnout objem mikropóru, V_{mi}. Odhad se dělá na základě adsorbovaného množství dusíku, $n_{0,1}$, při tlaku p/p_0 = 0,1. Platí, že při tlaku p/p_0 = 0,1 jsou již všechny mikropóry zaplněny a začíná obsazování mezopórů. Hodnota V_{mi} se pak spočítá ze vztahu $V_{mi} = m_{0,1}/d_{N2}$. Hodnoty V_{tot} a V_{mi} určené tímto způsobem jsou uvedeny v Tab. 2. U síti P(M1/1,3,5TEB) a P(M1/DEBPh)

vykazujících uspokojivou porozitu představoval objem mikropórů zhruba 40% celkového objemu všech pórů.



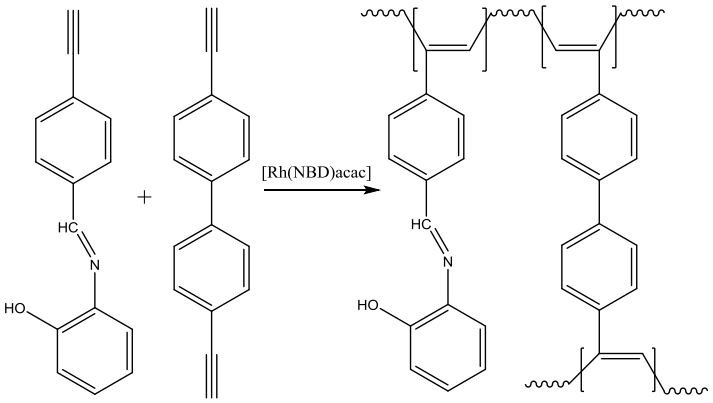
Obr. 37 Adsorpční (plné symboly) a desorpční (prázdné symboly) izotermy N_2 pro P(M1/DEBPh) a P(M1/1,3,5TEB).

5.3.2 Sítě připravené kopolymerizací monomerů typu *N*-(ethynylbenzyliden)-2-hydroxyanilinu s DEBPh

Kap. 5.3.1 zabývající se studiem vlivu typu síťovadla na texturu síti odvozených od monomeru M1 ukázala, že nejvhodnější síťovadlo těchto sítí byl DEBPh. S pomoci tohoto síťovadla byly proto kopolymerizovány i všechny další monomery typu M. Obr. 38 až 41 ukazují ideální průběh těchto kopolymerizaci. Počáteční molární poměr monomeru typu M a DEBPh byl u všech kopolymerizací roven 1:1, ostatní reakční podmínky jsou uvedeny v Kap. 4.4 a v záhlaví Tab. 3.

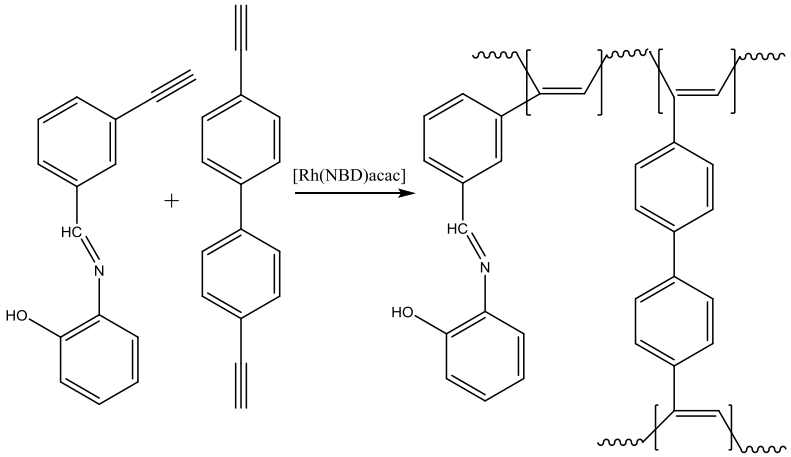
Všechny kopolymerizace (Tab. 3) poskytly v kvantitativním výtěžku příslušné nerozpustné polymerní sítě jako jediný produkt, což znamená, že molární poměr komonomerních jednotek v sítích byl stejný jako poměr komonomerů v násadě, tedy

roven 1:1. Žádná z kopolymerizací nebyla doprovázena tvorbou rozpustné polymerní frakce.



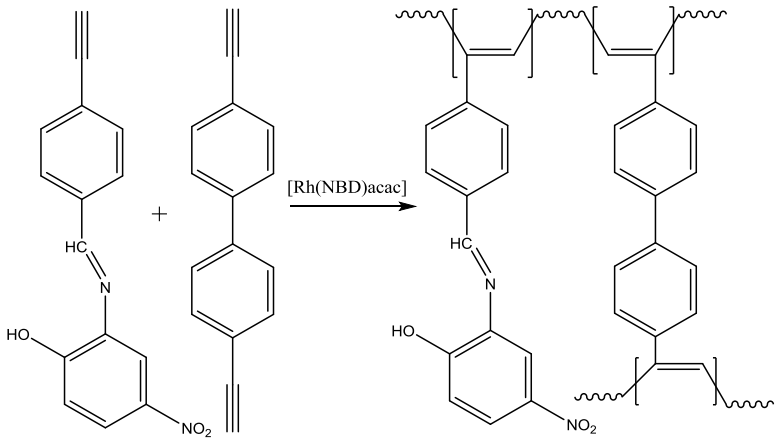
M1 DEBPh P(M1/DEBPh)

Obr. 38 Příprava kopolymerní sítě P(M1/DEBPh).



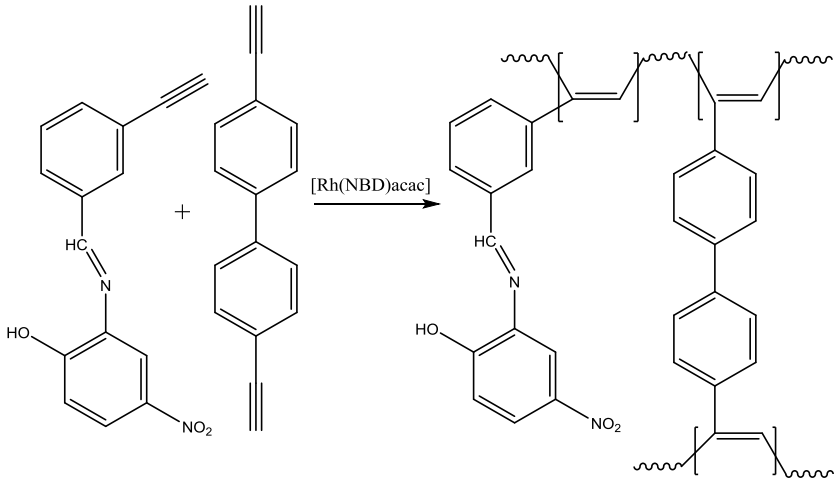
M2 DEBPh P(M2/DEBPh)

Obr. 39 Příprava kopolymerní sítě P(M2/DEBPh).



M3 DEBPh P(M3/DEBPh)

Obr. 40 Příprava kopolymerní sítě P(M3/DEBPh).



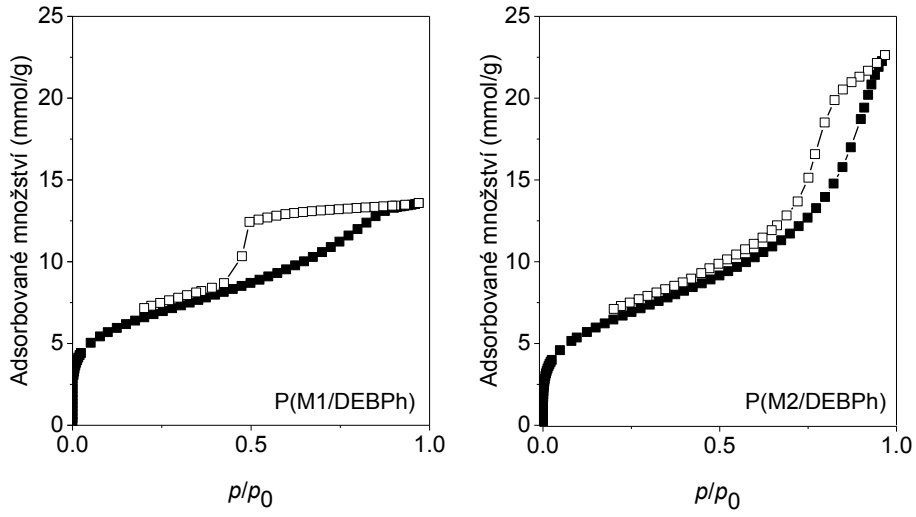
M4 DEBPh P(M4/DEBPh)

Obr. 41 Příprava kopolymerní sítě P(M4/DEBPh).

Tab. 3 Texturní parametry kopolymerních sítí připravených kopolymerizací monomerů typu M se síťovadlem DEBPh za katalýzy pomocí [Rh(NBD)acac] v prostředí CH_2Cl_2 a methanolu. Počáteční koncentrace monomerů typu M 0,3 mol/dm^3, počáteční koncentrace DEBPh 0,3 mol/dm^3, koncentrace katalyzátoru 18 mmol/dm^3, 75°C, zatavený skleněný reaktor, reakční doba 7 dní, výtěžek kvantitativní.

Č.	**Kód**	**Rozpouštědlo**	S_{BET} **(m^2/g)**	V_{mi} **(cm^3/g)**	V_{tot} **(cm^3/g)**
1	P(M1/DEBPh)	CH_2Cl_2	530	0,18	0,45
2	P(M2/DEBPh)	CH_2Cl_2	531	0,19	0,77
3	P(M3/DEBPh)	CH_2Cl_2	8	-	-
4	$P(M4/DEBPh)_{CH2Cl2}$	CH_2Cl_2	63	-	0,09
5	$P(M4/DEBPh)_{MeOH}$	MeOH	136	0,05	0,35

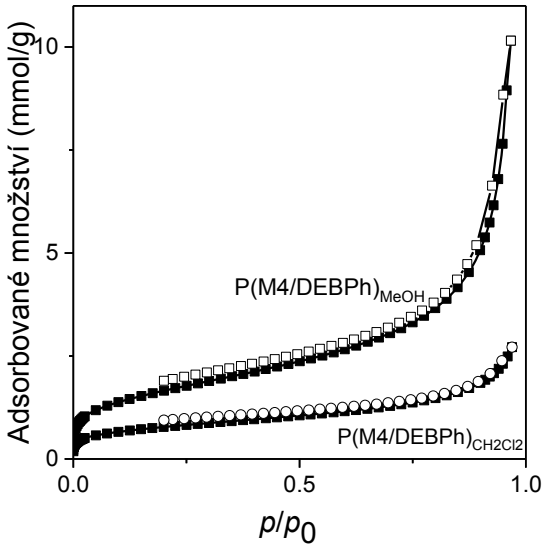
Texturní charakteristiky připravených sítí získaných na základě adsorpčních a desorpčních izoterem N_2 jsou uvedeny v Tab. 3. Ukázalo se, že kopolymerní sítě přípravené z monomerů M1 a M2, tj. P(M1/DEBPh) a P(M2/DEBPh) vykazovaly mikro/mezoporézní texturu s prakticky shodnou hodnotou S_{BET} ~ 530 m^2/g. P(M1/DEBPh) a P(M2/DEBPh) se výrazněji lišily pouze v hodnotě V_{tot}, která byla 0,45 cm^3/g pro P(M1/DEBPh) a 0,77 cm^3/g pro P(M2/DEBPh). Porovnání adsorpčních a desorpčních izoterem N_2 na P(M1/DEBPh) a P(M2/DEBPh) je uvedeno na Obr. 42.



Obr. 42 Porovnání adsorpčních (plné symboly) a desorpčních (prázdné symboly) izoterem N_2 pro P(M1/DEBPh) a P(M2/DEBPh).

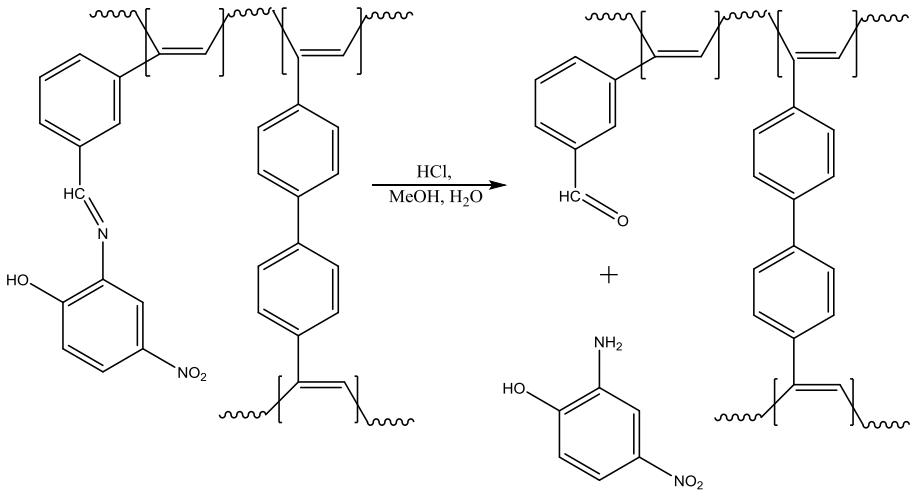
Výrazně horších texturních charakteristik bylo dosaženo u sítí obsahujících nitrované komonomery M3 a M4. Kopolymerizace v prostředí CH_2Cl_2 poskytly sítě P(M3/DEBPh) a $P(M4/DEBPh)_{CH2Cl2}$, které vykazovaly hodnoty S_{BET} pouze 8 m^2/g a 63 m^2/g. Domníváme se, že nízké hodnoty S_{BET} byly způsobeny příliš těsným uspořádáním komonomerních jednotek v síti v důsledku vodíkových vazeb mezi skupinami NO_2 a OH. Pravděpodobná tvorba vodíkových vazeb v polymerech odvozených od M3 a M4 byla již diskutována v Kap. 5.2. S cílem potlačit vznik těchto vodíkových vazeb byla provedena kopolymerizace M4 s DEBPh v prostředí methanolu za vzniku sítě $P(M4/DEBPh)_{MeOH}$. Texturní charakterizace ukázala částečně pozitivní vliv methanolu na specifický povrh připravené sítě, který v porovnání se sítí připravenou v CH_2Cl_2, $P(M4/DEBPh)_{CH2Cl2}$, narostl o 116%. Nicméně, i přes tento narůst činila hodnota S_{BET} sítě $P(M4/DEBPh)_{MeOH}$ pouze 136 m^2/g. Porovnání adsorpčních a desorpčních izoterem N_2 na sítích $P(M4/DEBPh)_{CH2Cl2}$ a $P(M4/DEBPh)_{MeOH}$ je uvedeno na Obr. 43. Ukázalo se, že bez ohledu na typ použitého rozpouštědla vykazují obě dvě polymerní sítě obdobný charakter adsorpce projevující se především výrazným nárůstem adsorbovaného množství v oblasti p/p_0 od 0,1 do 0,99. Na základě izoterem je tedy

možné konstatovat že dusík se adsorboval především v mezopórech a na vnějším povrchu sítí $P(M4/DEBPh)_{CH2Cl2}$ a $P(M4/DEBPh)_{MeOH}$.



Obr. 43 Porovnání adsorpčních (plné symboly) a desorpčních (prázdné symboly) izoterem N_2 pro $P(M4/DEBPh)_{CH2Cl2}$ a $P(M4/DEBPh)_{MeOH}$.

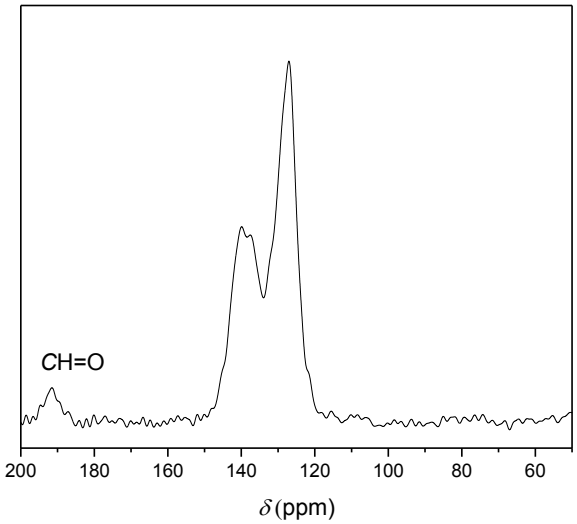
S cílem ověřit, že nízké hodnoty S_{BET} síti obsahujících nitrované monomery M3 a M4 jsou dany příliš těsným uspořádáním postranních skupin, byl proveden následující experiment. Polymerní síť $P(M4/DEBPh)_{CH2Cl2}$ byla hydrolyzována pomocí kyseliny chlorovodíkové s cílem rozštěpit azomethinovou skupinu, uvolnit 2-hydroxy-5-nitroanilin ze sítě podle schématu uvedeného na Obr. 44 a generovat tak v síti mikropóry. Vlastní hydrolýza byla provedena ve dvou krocích: v prvním kroku byla síť hydrolyzována v prostředí methanolu, který dobře rozpouštěl hydrolýzou vznikly 2-hydroxy-5-nitroanilin, v druhém kroku byla pak síť hydrolyzována v prostředí methanol/voda s cílem rozložit případné acetaly benzaldehydových postranních skupin.



$P(M4/DEBPh)_{CH2Cl2}$ $P(M4/DEBPh)_{CH2Cl2}H$

Obr. 44 Reakční schéma hydrolýzy sítě $P(M4/DEBPh)_{CH2Cl2}$ vedoucí ke vzniku sítě $P(M4/DEBPh)_{CH2Cl2}H$.

Hydrolýza poskytla nerozpoustnou polymerní síť označenou jako $P(M4/DEBPh)_{CH2Cl2}H$. ^{13}C CP/MAS NMR spektrum $P(M4/DEBPh)_{CH2Cl2}H$ (Obr. 45) obsahovalo zřetelný signál δ = 190 ppm, který odpovídá atomům uhlíku aldehydových skupin. Naopak, ^{13}C CP/MAS NMR spektrum $P(M4/DEBPh)_{CH2Cl2}H$ neobsahovalo signály (i) δ = 153 ppm, (atomy uhlíků *C*H=N a C^{arom}-OH) a (ii) δ = 115 ppm (atomy aromatických uhlíků C^{arom}H v *orto* polohách vůči skupinám -N=CH a -OH). Je tedy možno konstatovat, že hydrolýza $P(M4/DEBPh)_{CH2Cl2}$ proběhla s vysokou účinností a že vzniklý produkt, $P(M4/DEBPh)_{CH2Cl2}H$, měl, v souladu se schématem na Obr. 44, kovalentní strukturu polyacetylenové sítě s benzaldehydovými substituenty na lineárních jednotkách.

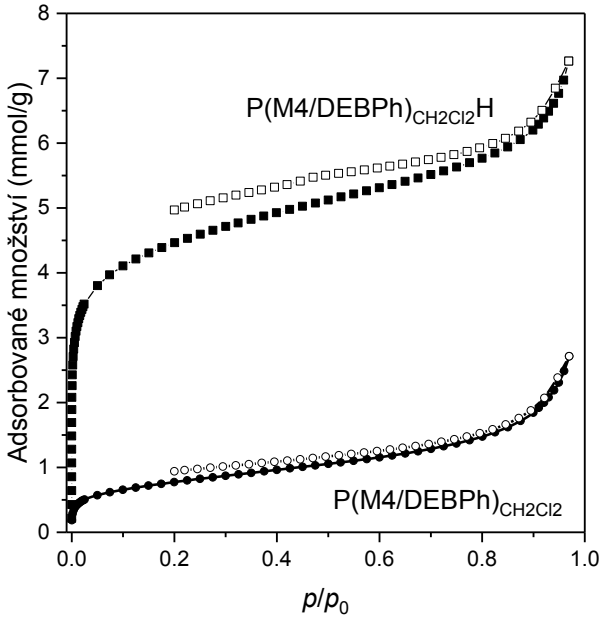


Obr. 45 ^{13}C CP/MAS NMR spektrum P(M4/DEBPh)$_{CH2Cl2}$H.

Obr. 46 ukazuje porovnání adsorpčních a desorpčních izoterem N_2 na P(M4/DEBPh)$_{CH2Cl2}$ a P(M4/DEBPh)$_{CH2Cl2}$H, texturní charakteristiky těchto dvou sítí jsou uvedeny v Tab. 4. Hydrolyzovaná síť P(M4/DEBPh)$_{CH2Cl2}$H měla specifický povrch S_{BET} = 348 m^2/g, což je hodnota o 450 % větší než u původní sítě P(M4/DEBPh)$_{CH2Cl2}$. Nově vzniklý povrch P(M4/DEBPh)$_{CH2Cl2}$H se nacházel především v mikropórech, jak vyplývá z porovnání tvarů adsorpčních izoterem N_2 pro P(M4/DEBPh)$_{CH2Cl2}$H a P(M4/DEBPh)$_{CH2Cl2}$. Je tedy možno konstatovat že hydrolytickým rozkladem Schiffovy báze v substituentech sítě P(M4/DEBPh)$_{CH2Cl2}$ a důkladným odstraněním hydrolýzou vzniklého 2-hydroxy-5-nitroanilinu byly v síti generovány mikropóry s poměrně vysokou hodnotou specifického povrchu. Toto zjištění též ukazuje, že absence výraznější mikroporozity v původní síti P(M4/DEBPh)$_{CH2Cl2}$ byla velmi pravděpodobně způsobena příliš těsným uspořádáním 2-hydroxy-5-nitroanilinových segmentů této sítě.

Tab. 4 Texturní parametry původní sítě $P(M4/DEBPh)_{CH2Cl2}$ a hydrolýzou modifikované sítě $P(M4/DEBPh)_{CH2Cl2}H$.

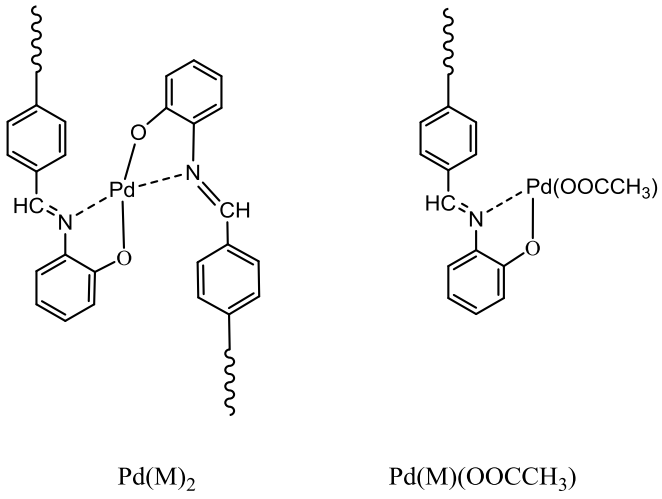
Kód	S_{BET} (m^2/g)	V_{mi} (cm^3/g)	V_{tot} (cm^3/g)
$P(M4/DEBPh)_{CH2Cl2}$	63	-	0,09
$P(M4/DEBPh)_{CH2Cl2}H$	348	0,13	0,23



Obr. 46 Porovnání adsorpčních (plné symboly) a desorpčních (prázdné symboly) izoterem N_2 pro $P(M4/DEBPh)_{CH2Cl2}$ a $P(M4/DEBPh)_{CH2Cl2}H$.

5.4 Metalace polymerů s *N*-benzyliden-2-hydroxyanilinovými substituenty pomoci iontů Pd^{2+}

V předcházejících kapitolách byla popsána příprava série lineárních a sesíťovaných polymerů s *N*-benzyliden-2-hydroxyanilinovými substituenty. Tyto substituenty měly díky přítomnosti azomethinové a hydroxylové skupiny umožnit metalaci polymerů cestou zavedení iontů kovů. V této diplomové práci byla provedena orientační studie, v rámci které byly vybrané polymery s *N*-benzyliden-2-hydroxyanilinovými substituenty metalovány pomoci iontů Pd^{2+}. Zdrojem iontů Pd^{2+} byl octan palladnatý, $Pd(CH_3COO)_2$. Výhodou této soli byla její dobrá rozpustnost v CH_2Cl_2. Uvažovali jsme, že při optimálním průběhu metalace budou v $Pd(CH_3COO)_2$ nahrazeny oba dva octanové anionty dvěma deprotonizovanými segmenty *N*-benzyliden-2-hydroxyanilinu vázaného v polymeru. S cílem podpořit tento průběh byly metalace prováděny s počátečním molárním poměrem *N*-benzyliden-2-hydroxyanilinových segmentů ku iontům Pd^{2+} rovným 2:1. Strukturu metalovaného segmentu vzniklého při optimálním průběhu metalace ukazuje Obr. 47. Tento segment budeme označovat zkratkou $Pd(M)_2$. Segmenty $Pd(M)_2$ měly podpořit síťování polymerů, neboť při jejich tvorbě dochází k propojení dvou monomerních jednotek polymeru jedním iontem Pd^{2+}. Nicméně, očekávali jsme, že při metalaci mohou vzniknout též nesíťující segmenty $Pd(M)(OOCCH_3)$, u kterých bude pouze jeden octanový aniont nahrazen deprotonizovaným *N*-benzyliden-2-hydroxyanilinem (Obr.47).



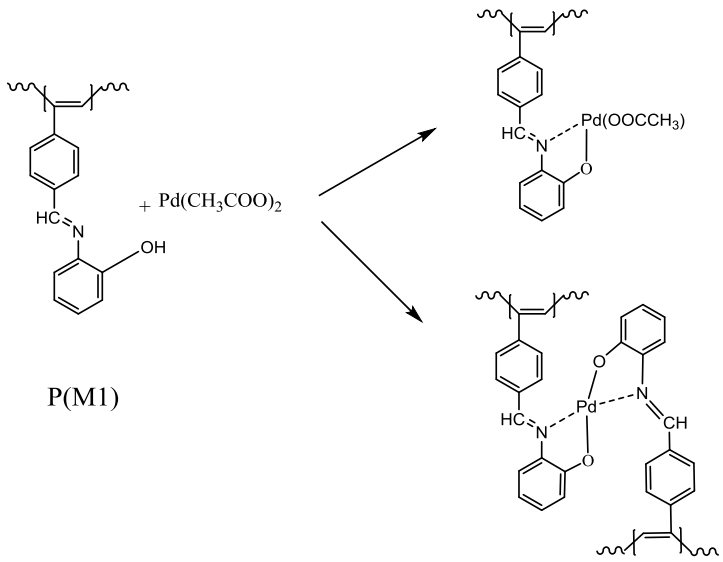
$Pd(M)_2$ $Pd(M)(OOCCH_3)$

Obr. 47 Dva typy segmentů vznikající při metalaci polymerů s *N*-benzyliden-2-hydroxyanilinovými substituenty pomoci $Pd(CH_3COO)_2$.

5.4.1 Metalace lineárního polymeru P(M1) pomoci iontů Pd^{2+}

Jak bylo uvedeno v Kap.5.2 je lineární polymer P(M1) dobře rozpustný v CH_2Cl_2 a z tohoto důvodu byl vhodný pro metalaci pomocí $Pd(CH_3COO)_2$, který je v CH_2Cl_2 taktéž rozpustný.

Metalace byla zahájena přidáním roztoku octanu palladnatého k roztoku P(M1) a probíhala zpočátku jako homogenní reakce. Později (zhruba po 24 hod) se v reakčním systému začala tvořit sraženina. Po sedmi dnech reakce přešel veškerý původně rozpustný polymer do formy sraženiny nerozpustné v CH_2Cl_2. Tento závěr byl podpořen jednoduchým experimentem, kdy byl k odebrané kapalné fázi přidán methanol, přičemž nebylo pozorováno žádné dodatečné srážení polymeru. Nerozpustný metalací modifikovaný polymer byl označen kódem P(M1)Pd.



Obr. 48 Metalace lineárního polymeru P(M1) pomoci $Pd(CH_3COO)_2$.

Metalací polymeru P(M1) dvojmocnými ionty Pd^{2+} mohou vznikat (i) síťující segmenty typu $Pd(M1)_2$ a (ii) lineární segmenty typu $Pd(M1)(OOCCH_3)$ jak je uvedeno na Obr. 48. V Tab. 5 jsou uvedeny teoretické obsahy palladia v P(M1)Pd pro případ kvantitativního zabudování (komplexace) iontů Pd^{2+} do struktury P(M1). V rámci výpočtu byly uvažovány dva mezní případy: (i) metalace vedoucí výhradně k segmentům $Pd(M1)_2$ a (ii) metalace vedoucí výhradně k segmentům $Pd(M1)(OOCCH_3)$. Je třeba zdůraznit, že v případě výhradního vzniku segmentů $Pd(M1)_2$ by byly komplexačně využity všechny *N*-benzyliden-2-hydroxyanilinové substituenty polymeru. V případě výhradní tvorby segmentů $Pd(M1)(OOCCH_3)$ by byla komplexačně využita pouze polovina *N*-benzyliden-2-hydroxyanilinových substituentů polymeru, neboť počáteční molární poměr *N*-benzyliden-2-hydroxyanilinových substituentů k iontům Pd^{2+} byl roven 2:1. Z tohoto důvodu je teoretický obsah Pd v P(M1)Pd jen mírně ovlivněn typem metalací vzniklých segmentů [$Pd(M1)_2$ nebo $Pd(M1)(OOCCH_3)$], jak je vidět z Tab. 5. Obsah Pd v metalovaném polymeru P(M1)Pd byl stanoven pomoci Energo disperzní rentgenové fluorescenční spektrometrie (ED-XRF). Vlastní stanovení bylo provedeno RNDr. O. Trhlíkovou, PhD. na Ústavu makromolekulární chemie AVČR a poskytlo hodnotu w = 17,6 hm. %. Tato hodnota ukazuje na vysokou účinnost zabudování iontů Pd^{2+} do P(M1). Na základě této hodnoty však není možno odhadnout, zda v P(M1)Pd převažují metalované segmenty $Pd(M1)_2$

nebo Pd(M1)($OOCCH_3$). Nicméně, skutečnost, že původně rozpustný P(M1) byl reakcí s octanem palladnatým transformován na nerozpustný P(M1)Pd, naznačuje, že při metalaci docházelo alespoň k částečnému síťování polymeru za vzniku segmentů $Pd(M1)_2$.

Tab. 5. Experimentálně zjištěný a teoretický obsah Pd v metalovaném polymeru P(M1)Pd.

Kód metalovaného polymeru	**Obsah Pd, *w* (%)**		
	Stanoveno	**Teorie**	
		$Pd(M1)_2$[a)]	**$Pd(M1)(OOCCH_3)$**[b)]
P(M1)Pd	17,6	19,3	17,5

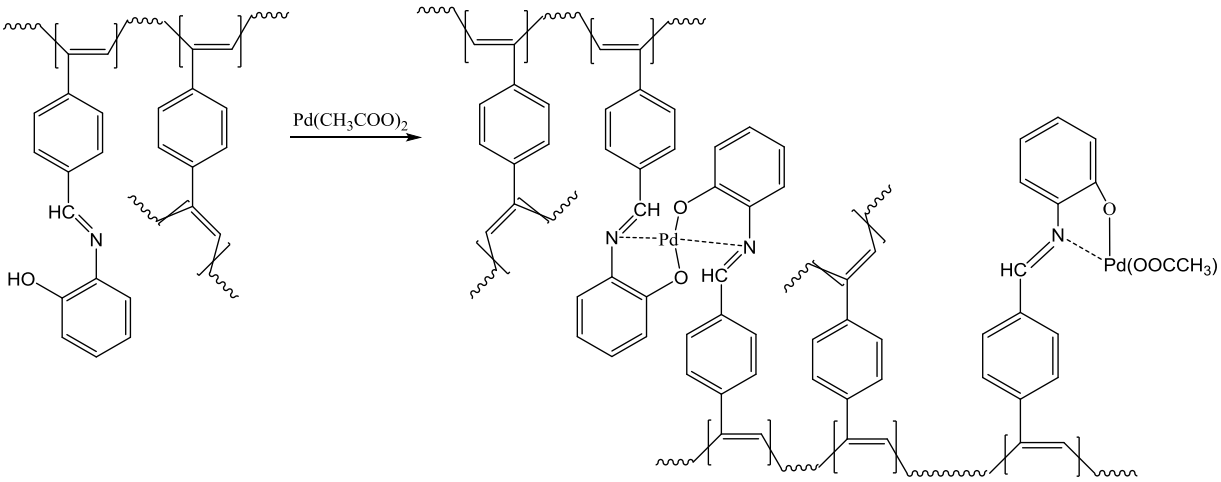
a)pro 100% účinnost metalace a výhradní vznik segmentů $Pd(M1)_2$
b) pro 100% účinnost metalace a výhradní vznik segmentů $Pd(M1)(OOCCH_3)$

Metoda adsorpce N_2 při 77 K neprokázala porézní charakter P(M1)Pd. Evidentně rozsah nebo charakter síťování doprovázejícího metalaci nepostačoval na tvorbu porézní textury v P(M1)Pd.

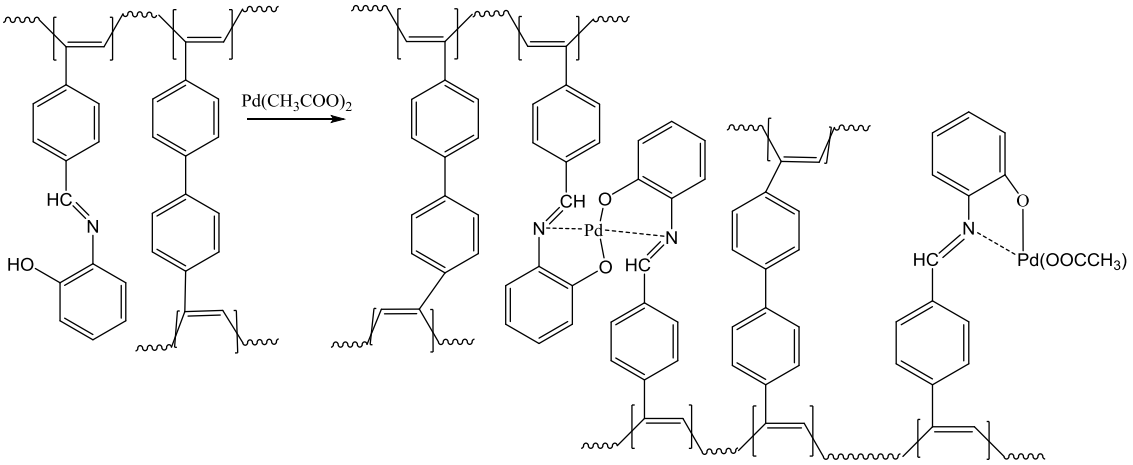
5.4.2. Metalace polymerních sítí s *N*-benzyliden-2-hydroxyanilinovými substituenty pomocí iontů Pd^{2+}

Pro metalaci realizovanou zaváděním iontů Pd^{2+} do nerozpustných polymerních sítí byly vybrány následující tři kopolymerní sítě: P(M1/1,4DEB), P(M1/DEBPh) a P(M4/DEBPh). Síť P(M1/DEBPh) vykazovala uspokojivou porozitu s hodnotou S_{BET} = 530 m^2/g. Sítě P(M1/1,4DEB) a P(M4/DEBPh) vykazovaly naopak nízké hodnoty S_{BET} (74 a 63 m^2/g). V rámci prezentované studie byla sledována především účinnost metalace a vliv metalace na texturní parametry sítí.

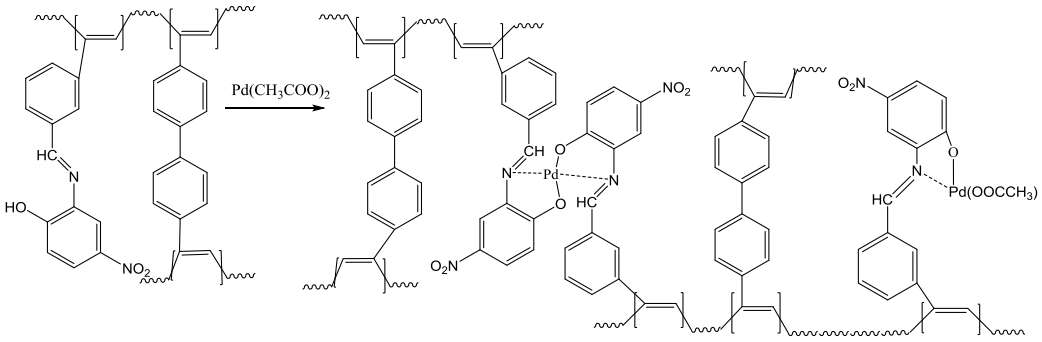
Metalace sítí probíhala jako heterogenní rekce, při které byla nerozpustná síť dispergovaná v prostředí CH_2Cl_2 za míchání v kontaktu s rozpuštěným octanem palladnatým. V tomto ohledu se metalace sítí lišila od metalace rozpustného P(M1), která probíhala (alespoň v počáteční fázi) jako reakce homogenní (Kap. 5.4.1).



Obr. 49 Metalace polymerní sítě P(M1/1,4DEB) pomoci $Pd(CH_3COO)_2$.



Obr. 50 Metalace polymerní sítě P(M1/DEBPh) pomoci $Pd(CH_3COO)_2$.



Obr. 51 Metalace polymerní sítě P(M4/DEBPh) pomoci $Pd(CH_3COO)_2$.

Metalací pomocí octanu palladnatého byly připraveny následující metalované sítě: P(M1/1,4DEB)Pd, P(M1/DEBPh)Pd a P(M4/DEBPh)Pd (Obr. 49 až 51). Experimentálně stanovený obsah palladia v těchto sítích je uveden v Tab. 6 a to spolu s hodnotami teoretickými spočtenými jednak pro případ výhradní tvorby segmentů typu $Pd(M)_2$ a jednak pro případ výhradní tvorby segmentů typu $Pd(M)(OOCCH_3)$ (viz Kap. 5.4.1). Metalovaná síť P(M1/1,4DEB)Pd obsahovala 8,4 hm. % Pd, což v závislosti na typu metalací vzniklých segmentů znamená, že metalace proběhla s účinností 63 až 68 %. V případě metalované sítě P(M1/DEBPh)Pd činil obsah palladia 6,2 hm. %, čemuž odpovídá účinnost metalace 56 až 59 %. U metalované sítě P(M4/DEBPh)Pd činil obsah palladia 5,5 hm. % (účinnost metalace 54 až 57 %). Ukazuje se tedy, že v případě všech studovaných metalací se podařilo připravit sítě s relativně vysokým obsahem palladia (5,5 až 8,4 hm. %) a to navzdory tomu, že metalace probíhala jako heterogenní reakce. Dalším zajímavým zjištěním je skutečnost, že účinnost metalace výrazně nezávisela na hodnotě specifického povrchu sítě použité k metalaci: při metalaci porézní sítě P(M1/DEBPh) byla dosažena podobná účinnost jako při metalaci výrazně méně porézních sítí P(M1/1,4DEB) a P(M4/DEBPh). Je možné, že se při metalaci projevilo určité botnaní sítí v systému $CH_2Cl_2/Pd(CH_3COO)_2$, které usnadnilo metalační proces především v případě sítí s menší permanentní porozitou. Při metalaci sítě P(M4/DEBPh) obsahující nitro skupinu umístěnou v *para* poloze oproti skupině OH bylo dosaženo obdobné účinnosti metalace jako v případě sítí P(M1/DEBPh) a P(M1/1,4DEB), které tuto nitro skupinu neobsahovaly. Je tedy možno konstatovat, že uvažovaný pozitivní

vliv nitroskupiny na komplexační účinnost *N*-benzyliden-2-hydroxyanilinových substituentů se v rámci studovaných polymerních sítí neprojevil.

Tab. 6. Experimentálně zjištěný a teoretický obsah Pd v metalovaných kopolymerních sítích P(M1/1,4DEB)Pd, P(M1/DEBPh)Pd a P(M4/DEBPh)Pd.

Kód metalované sítě	**Obsah Pd, *w* (%)**		
	Stanoveno	**Teorie**	
		$Pd(M)_2$[a)]	**$Pd(M)(OOCCH_3)$**[b)]
P(M1/1,4DEB)Pd	8,4	13,3	12,3
P(M1/DEBPh)Pd	6,2	11,1	10,5
P(M4/DEBPh)Pd	5,5	10,2	9,6

a)pro 100% účinnost metalace a výhradní vznik segmentů $Pd(M)_2$
b) pro 100% účinnost metalace a výhradní vznik segmentů $Pd(M)(OOCCH_3)$

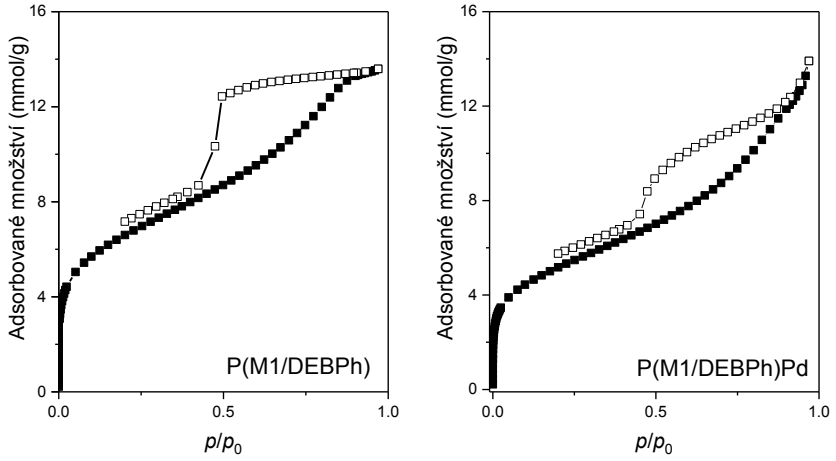
Všechny metalované sítě byly (v suchém stavu) charakterizovány metodou adsorpčních/desorpčních izoterem N_2. Získané texturní parametry jsou uvedeny v Tab. 7, kde jsou porovnány s texturními parametry původních nemetalovaných sítí. Ukazuje se, že metalace vedla ve všech případech k mírnému snížení hodnot specifických povrchů, a to navzdory skutečnosti, že zřejmě alespoň zčásti docházelo při metalaci k dalšímu propojování monomerních jednotek sítí, tedy k postpolymerizačnímu síťování. Je možné, že pozitivní vliv postpopolymerizačního síťování byl převážen nárůstem hmotnosti sítě v důsledku skutečnosti, že do sítí byly zavedeny „těžké“ ionty Pd^{2+}. Je též možné, že v důsledku postpolymerizačního síťování vznikla frakce mikropórů s velmi malým průměrem, do kterých nemohly pronikat molekuly N_2 a které tudíž nebyly detekovány metodou adsorpčních/desorpčních izoterem N_2. Příliš nízká adsorpční aktivita sítí P(M1/1,4DEB) a P(M4/DEBPh) v nemetalovaném i v metalovaném stavu nedovoluje další rozbor textury těchto sítí. Tento rozbor je naopak možný v případě sítě P(M1/DEBPh) a metalovaného derivátu P(M1/DEBPh)Pd. Obr. 52 porovnává adsorpční a desorpční izotermy N_2 naměřené a sítích P(M1/DEBPh) a

P(M1/DEBPh)Pd. Ukazuje se, že metalace P(M1/DEBPh) ionty Pd^{2+} zásadním způsobem nezměnila charakter adsorpční izotermy N_2. Určitý rozdíl je patrný na desorpčních izotermách naměřených na původní a metalované sítí. Z matematického zpracovaní adsorpčních izoterem je zřejmé, že metalace prakticky neovlivnila hodnotu V_{tot}. Na druhou stranu, v důsledku metalace došlo k mírnému snížení hodnoty V_{mi} a to z 0,18 cm^3/g [P(M1/DEBPh)] na 0,15 cm^3/g [P(M1/DEBPh)Pd]. Pokles hodnoty V_{mi} zřejmě souvisí se změnou distribuce průměru mikropórů jak je patrné z Obr. 53 ukazujícího diferenciální distribuční funkcí průměru mikropórů pro sítě P(M1/DEBPh) a P(M1/DEBPh)Pd. V důsledku metalace došlo k mírnému posunu maxim na těchto distribucích směrem k vyšším hodnotám průměrů mikropórů. Tato skutečnost může odrážet nedostupnost některých velmi malých mikropórů pro molekuly N_2, jak již bylo diskutováno výše. Nicméně je též možné že v důsledku postpolymerizačního síťování doprovázejícího metalaci vznikly v P(M1/DEBPh)Pd některé větší mikropóry.

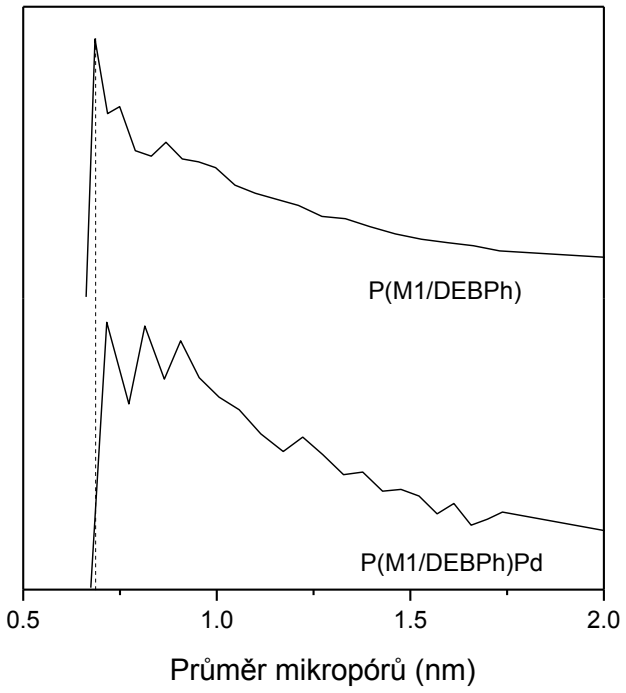
Tab. 7 Texturní parametry původních a metalovaných sítí.

Kód	S_{BET} **(m^2/g)**	V_{mi} **(cm^3/g)**	V_{tot} **(cm^3/g)**
P(M1/1,4DEB)	74	-	0,05
P(M1/1,4DEB)Pd	38[a)]	-[a)]	-[a)]
P(M1/DEBPh)	530	0,18	0,45
P(M1/DEBPh)Pd	416	0,15	0,46
P(M4/DEBPh)	63	-	0,09
P(M4/DEBPh)Pd	50	-	0,1

[a)] Pomalé ustavovaní adsorpční rovnováhy



Obr. 52 Porovnání adsorpčních (plné symboly) a desorpčních (prázdné symboly) izoterem N_2 pro P(M1/DEBPh) a P(M1/DEBPh)Pd.



Obr. 53 Diferenciální distribuční funkce průměru mikropórů pro sítě P(M1/DEBPh) a P(M1/DEBPh)Pd.

6. Závěr

- Byly připraveny a charakterizovány čtyři nové monoethynylované monomery typu *N*-benzyliden-2-hydroxyanilinů lišící se pozicí ethynylové skupiny na benzylidenovém jádře a substitucí hydroxyanilinového jádra.

- Monomery typu *N*-benzyliden-2-hydroxyanilinů byly ve vysokém výtěžku transformovány řetězovou koordinační polymerizací na lineární polyacetylenové polymery s *N*-benzyliden-2-hydroxyanilinovými substituenty. Rozpustné lineární polymery byly metalovány ionty Pd^{2+} za vzniku neporézních organometalických sítí (obsah Pd až 17,6 hm.%), ve kterých byly ionty Pd^{2+} koordinovány k atomům dusíku a kyslíku deprotonizovaných *N*-benzyliden-2-hydroxyanilinových substituentů.

- Ethynylované *N*-benzyliden-2-hydroxyaniliny byly dále v kvantitativním výtěžku transformovány na hustě propojené polyacetylenové sítě pomocí řetězové koordinační kopolymerizace se síťovadly typu aromatických multietiethynylarenů. Lineární jednotky sítí nesly *N*-benzyliden-2-hydroxyanilinové substituenty, propojení mezi řetězci sítí bylo realizováno arenovými spojkami. Ukázalo se, že texturní parametry připravených sítí výrazně závisely na typu použitých komonomerů. Nejvyšší hodnoty specifických povrchů (~530 m^2/g) byly dosaženy u sítí připravených kopolymerizací *N*-(4-ethynylbenzyliden)-2-hydroxyanilinu nebo *N*-(3-ethynylbenzyliden)-2-hydroxyanilinu s 4,4´-diethynylbifenylem použitým jako síťovadlo.

- Vybrané polyacetylenové sítě byly metalovány ionty Pd^{2+} za vzniku organometalických sítí (obsah Pd až 8,4 hm.%), ve kterých byly ionty Pd^{2+} koordinovány k atomům dusíku a kyslíku deprotonizovaných *N*-benzyliden-2-hydroxyanilinových substituentů. Metalace vedla k mírnému snížení hodnot specifických povrchů sítí a k mírnému posunu maxima distribuce průměrů mikropórů k vyšším hodnotám.

- Organometalické polyacetylenové sítě připravené v rámci diplomové práce budou dále testovány jako heterogenní katalyzátory na kooperujícím pracovišti VŠCHT Praha.

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. N.,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] Sun, Q., Dai, Y. F., Meng, X. J., Xiao, F. S. Porous polymer catalysts with hierarchical structures. *Chem. Soc. Rev*. **2015**, *44* (17), 6018-6034. https://doi.org/10.1039/C5CS00198F.

[5] Kundu, S. K., Bhaumik, A. Pyrene-based porous organic polymers as efficient catalytic support for the synthesis of biodiesels at room temperature. *ACS Sustain. Chem. Eng*. **2015**, *3* (8), 1715-1723. https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.5b00238.

[6]. Sekerová, L., Lhotka, M., Vyskočilová, E., Faukner, 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. Eur. J*. **2018**, *24* (55), 14742. https://doi.org/10.1002/chem.201802432.

[7] Germain, J., Svec, F., Frechet, J. M. J. Preparation of size-selective nanoporous polymer networks of aromatic rings: potential adsorbents for hydrogen storage. *Chem. Mat*. **2008**, *20* (22), 7069-7076. https://doi.org/10.1021/cm802157r.

[8] Xu, J. W., Zhang, C., Qiu, Z. X., Lei, Z. Y., Chen, B., Jiang, J. X., Wang, F. Synthesis and characterization of functional triphenylphosphine-containing microporous organic polymers for gas storage and separation. *Macromol. Chem. Phys*. **2017**, *218* (22), 1700275. https://doi.org/10.1002/macp.201700275.

[9] Zukal, A., Slováková, E., Balcar, H., Sedláček J. Polycyclotrimers of 1,4-diethynylbenzene, 2,6-diethynylnaphthalene, and 2,6-diethynylanthracene: preparation and gas adsorption properties. *Macromol. Chem. Phys*. **2013**, *214* (18), 2016-2026. https://doi.org/10.1002/macp.201300317.

[10] Liao, Y. Z., Weber, J., Mills, B. M., Ren, Z. H., 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.

[11] 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.

[12] Tan, L., Li, B., Yang, X., Wang, W., Tan, B. Knitting hypercrosslinked conjugated microporous polymers with external crosslinker. *Polymer* **2015**, *70*, 336-342. https://doi.org/10.1016/j.polymer.2015.06.026.

[13] Liu, J., Lam, J. W. Y., Tang, B. Z. Acetylenic Polymers: Syntheses, Structures, and Functions. *Chem. Rev.* **2009**, *109* (11), 5799-5867. https://doi.org/10.1021/cr900149d.

[14] Masuda, T. Substituted Polyacetylenes: Synthesis, Properties, and Functions. *Polym. Rev*. **2017**, *57* (1), 1-14. https://doi.org/10.1080/15583724.2016.1170701.

[15] 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.

[16] Jiang, J. X., Su, F., Niu, H., Wood, C. D., Campbell, N. L., Khimyak, Y. Z., Cooper, A. I. Conjugated microporous poly(phenylene butadiynylene)s. *Chem. Commun.* **2008**, 486-488. https://doi.org/10.1039/B715563H.

[17] Jiang, J. X., Su, F., Trewin, A., Wood, C. D., Campbell, N. L., Niu, H., Dickinson, C., Ganin, A. Y., Rosseinsky, M. J., Khimyak, Y. Z., Cooper, A, I. Conjugated Microporous Poly(aryleneethynylene) Networks. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2007**, *46* (45), 8574-8578. https://doi.org/10.1002/anie.200701595.

[18] Chen, Q., Luo, M., Wang, T., Wang, J.-X., Zhou, D., Han, Y., Zhang, C.-S., Yan, C.-G., Han, B.-H. Porous Organic Polymers Based on Propeller-Like Hexaphenylbenzene Building Units. *Macromolecules* **2011** *44* (14), 5573-5577. https://doi.org/10.1021/ma200915f.

[19] 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.

[20] Yuan, S., Dorney, B., White, D., Kirklin, S., Zapol, P., Yu, L., Liu, D.-J. Microporous polyphenylenes with tunable pore size for hydrogen storage. *Chem. Commun.* **2010**, *46*, 4547-4549. https://doi.org/10.1039/C0CC00235F.

[21] 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.

[22] Xie, Y.; Wang, T.-T.; Liu, X.-H.; Zou, K.; Deng, W.-Q. Capture and conversion of CO_2 at ambient conditions by a conjugated microporous polymer. *Nat. Commun.* **2013**, *4*, 1960–1966. https://doi.org/10.1038/ncomms2960.

[23] 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.

[24] 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.

[25] Shirakawa, H., Louis, E. J., MacDiarmid, A. G., Chiang, C. K., Heeger, A. J. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1977**, *16*, 578-580. https://doi.org/10.1039/C39770000578.

[26] 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*, 158–163. https://doi.org/10.1002/marc.201100599.

[27] Bondarev, D., Sivkova, R., Šuly, P., Polášková, M., Krejčí, O., Křikavová, R., Trávníček, Z., Zukal, A., Kubů M., Sedláček, J. Microporous conjugated polymers via homopolymerization of 2,5-diethynylthiophene. *Eur. Polym. J.* **2017**, *92*, 213-219. https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2017.04.042.

[28] Slováková, E., Zukal, A., Brus, J., Balcar, H., Brabec, L., Bondarev, D., Sedláček, J. Transition-Metal-Catalyzed Chain-Growth Polymerization of 1,4-Diethynylbenzene into Microporous Crosslinked Poly(phenylacetylene)s: the Effect of Reaction Conditions. *Macromol. Chem. Phys*. **2014**, *215*, 1855-1869. https://doi.org/10.1002/macp.201400198.

[29] Slováková, E., Ješelnik, M., Žagar, E., Zedník, J., Sedláček, J., Kovačič, S. Chain-Growth Insertion Polymerization of 1,3-Diethynylbenzene High Internal Phase Emulsions into Reactive π-Conjugated Foams. *Macromolecules* **2014**, *47* (15), 4864-4869. https://doi.org/10.1021/ma501142d.

[30] 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.

[31] Havelková, L., Hašková, A., Bashta, B., Brus, J., Lhotka, M., Vrbová, 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/10.1016/10.1016/j.eurpolymj.2019.02.039.

[32] Šorm, D. Organometalické polyacetylenové sítě. Diplomová práce, Univerzita Karlova, Praha, **2019**.

[33] Vohlídal, J., Julák, A., Štulík, K. *Chemické a analytické tabulky*. Grada Publishing: Praha, **1999**.