

UNIVERZITA KARLOVA
Přírodovědecká fakulta

Studijní program: Chemie
Studijní obor: Makromolekulární chemie



Bc. Jiří Sokol

TEMPLÁTOVÁNÍ JAKO NOVÁ METODA TVORBY
A MODIFIKACE PORÉZNÍ TEXTURY
POLYACETYLENOVÝCH SÍTÍ

Templating as a new method of creating and modifying the
porous texture of polyacetylene networks

Diplomová práce

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

Praha 2022

Prohlášení

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

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

V Praze dne 7. května 2022.

.....

podpis

Abstrakt

Byla vyvinuta nová metoda zavádění permanentních mikropórů do hypersesíťovaných polyacetylenových sítí. Metoda využívala kombinací polyacetylenové chemie a chemie Schiffových bází. Cestou koordinační řetězové polymerizace monomerů s polymerizovatelnými ethynylovými skupinami byla připravena rozsáhlá série homopolymerních a kopolymerních sítí s rigidními polyenovými řetězci propojenými arylenovými spojkami. Sítě nesly v postranních skupinách substituenty typu převážně aromatických Schiffových bází, přičemž s narůstajícím obsahem a objemností těchto substituentů klesal specifický povrch sítí. Sítě s vysokým obsahem substituentů typu Schiffových bází byly neporézní. Připravené sítě byly následně hydrolyzovány za podmínek optimalizovaných v rámci řešení práce. Hydrolyza vedla k vysoce účinnému štěpení methaniminových spojek Schiffových bází a k odstranění odštěpených nízkomolekulárních segmentů typů aromatických aminů a aldehydů ze sítí. Touto cestou byly v sítích generovány nové funkční skupiny, a to buď CH=O nebo NH_2 . Hydrolytická modifikace měla zásadní vliv na texturní parametry sítí. Modifikace původně mikroporézních sítí vedla většinou k nárůstu specifického povrchu a objemu pórů sítí. Modifikace aplikovaná na původně neporézní sítě vedla ve většině studovaných případů k zavedení rozsáhlé mikroporozity do těchto sítí. Touto cestou se podařilo modifikovat původně neporézní sítě na sítě se specifickým povrchem až $689 \text{ m}^2/\text{g}$. Tvorbu mikropórů cestou studované modifikace je možno interpretovat jako vytváření nezaplňného (volného) objemu v sítích v důsledku odstranění aromatických templátovacích molekul, původně kovalentně vázaných k sítím. Tvorba mikropórů v sítích v důsledku modifikace dále svědčí o tom, že po odstranění templátovacích molekul nedošlo k zásadnějšímu zborcení struktury sítí, které by vedlo k zaplnění vznikajícího mikroporézního objemu monomerními jednotkami sítě. Pro optimální průběh modifikačního procesu se jako nejvhodnější ukázalo použití menších templátovacích molekul s jedním benzenovým jádrem. Prokázání možnosti zavedení rozsáhlé mikroporozity do původně neporézních sítí cestou postpolymerizační modifikace bylo jako nejdůležitější zjištění této diplomové práce časopisecky publikováno v: B. Bashta, L. Havelková, J. Sokol, J. Brus, J. Sedláček, *Micropor. Mesopor. Mat.*, Vol. 330 (2022), 111636.

Abstract

A new method of introducing permanent micropores into hyper-cross-linked polyacetylene networks has been developed. The method used a combination of polyacetylene chemistry and Schiff base chemistry. Through the coordination chain-growth polymerization of monomers with polymerizable ethynyl groups, a wide series of homopolymer and copolymer networks with rigid polyene main chains interconnected by arylene links was prepared. The networks carried substituents of the predominantly aromatic Schiff-base-type in the pendant groups. With increasing content and volume of these substituents the specific surface area of the networks decreased. The networks with a high content of Schiff-base-type substituents were non-porous. The prepared networks were subsequently hydrolyzed under the conditions optimized in this diploma thesis. The hydrolysis led to a highly efficient cleavage of the Schiff base methanimine linkages and to the removal of the cleaved low molecular weight aromatic amine and aldehyde segments from the networks. In this way, new functional groups were generated in the networks, either CH=O or NH₂. The hydrolytic modification had a fundamental effect on the texture parameters of the networks. The modification of the originally microporous networks mostly led to an increase in the specific surface area and pore volume of the networks. The modification applied to originally non-porous networks led in most of the studied cases to the introduction of extensive microporosity into these networks. In this way, it was possible to modify the originally non-porous networks into networks with a specific surface area of up to 689 m²/g. The formation of micropores by the studied modification can be interpreted as the formation of void volume in the networks due to the removal of aromatic template molecules originally covalently attached to the networks. The formation of micropores in the networks as a result of the modification further indicates that after the removal of the templating molecules, there was no significant collapse of the network structure, which would lead to filling the resulting microporous volume with network monomeric units. The use of smaller template molecules with one benzene ring proved to be the most suitable for the optimal course of the modification process. Demonstration of the possibility of introducing microporosity into originally non-porous networks by means of postpolymerization modification was published as the most important finding of this diploma thesis in: B. Bashta, L. Havelková, J. Sokol, J. Brus, J. Sedláček, *Micropor. Mesopor. Mat.*, Vol. 330 (2022), 111636.

Klíčová slova

Mikroporézní polymery, hypersesíťované polymery, polyacetyleny, textura, templátovací metoda, Schiffovy báze, koordinační polymerizace, hydrolýza, methaniminová skupina.

Key Words

Microporous polymers, hyper-cross-linked polymers, polyacetylenes, texture, template method, Schiff bases, coordination polymerization, hydrolysis, methanimine group.

Poděkování

Rád bych tímto poděkoval svému školiteli doc. RNDr. Janu Sedláčkovi, Dr. za ochotu, vstřícnost, trpělivost a celkově plně profesionální přístup k vedení mé diplomové práce. Dále bych chtěl poděkovat Mgr. Aleně Haškové, Mgr. Lucii Havelkové, Mgr. Davidu Šormovi a Bogdaně Bashtě, PhD. za pomoc, kterou mi poskytli v rámci řešení mé diplomové práce. Významné poděkování též náleží Ing. Jiřímu Brusovi, Ph.D. za měření ^{13}C CP/MAS NMR spekter. Poděkování taktéž náleží RNDr. Jiřímu Zedníkovi, PhD. za pomoc s prováděním některých experimentálních částí této diplomové práce. V neposlední řadě poděkování náleží i všem členům KFMCH PřF UK a členům spolupracujících pracovišť a taktéž mé rodině za pomoc a podporu, kterou mi při řešení této diplomové práce poskytovali.

Obsah

SEZNAM POUŽITÝCH ZKRATEK.....	9
1. ÚVOD.....	11
2. TEORETICKÁ ČÁST.....	12
2.1 Porézní organické polymery.....	12
2.2 Příprava POP neřetězovými polymerizacemi.....	13
2.2.1 POP připravované metodou coupling.....	14
2.2.2 POP připravované kondenzační metodou.....	16
2.2.3 POP připravované polycyklotrimerizacemi.....	17
2.2.4 POP připravované metodou knitting.....	17
2.3 Příprava POP řetězovými polymerizacemi vinylických monomerů.....	18
2.4 Příprava POP řetězovými polymerizacemi acetylenických monomerů.....	20
2.5 Využití templátovacích technik při syntéze POP.....	23
2.5.1 Zavádění makropórů do POP pomocí templátování.....	24
2.5.2 Zavádění mesopórů do POP pomocí templátování.....	25
2.5.3 Modifikace mikroporézní textury POP pomocí templátování.....	26
3. CÍLE DIPLOMOVÉ PRÁCE.....	28
4. EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST.....	29
4.1 Použité chemikálie.....	29
4.2 Syntéza monomerů typu ethynylovaných Schiffovýchází.....	30
4.2.1 <i>N</i> -(<i>p</i> -tolyl)-1-(4-ethynylfenyl)methanimin – M1.....	31
4.2.2 <i>N</i> -(4-ethynylfenyl)-1-(<i>p</i> -tolyl)methanimin – M2.....	31
4.2.3 <i>N</i> -[4-(<i>tert</i> -butyl)fenyl]-1-(4-ethynylfenyl)methanimin – M3.....	32
4.2.4 <i>N</i> -(<i>p</i> -tolyl)-1-(3,5-diethynylfenyl)methanimin – M4.....	32
4.2.5 <i>N</i> -[4-(<i>tert</i> -butyl)fenyl]-1-(3,5-diethynylfenyl)methanimin – M5.....	33
4.2.6 <i>N</i> -[(1,1'-bifenyl)-4-yl]-1-(3,5-diethynylfenyl)methanimin – M6.....	33
4.2.7 <i>N</i> -decyl-1-(3,5-diethynylfenyl)methanimin – M7.....	34
4.3 Polymerizace.....	35
4.3.1 Kopolymerizace monoethynylovaných Schiffovýchází s tetrakis(4-ethynylfenyl)methanem.....	35
4.3.2 Homopolymerizace diethynylovaných Schiffovýchází.....	35
4.4 Kyselá hydrolyza.....	36
4.5 Metody.....	37
4.5.1 ¹ H NMR spektroskopie v roztoku.....	37

4.5.2 ^{13}C CP/MAS NMR spektroskopie nerozpustných polymerních sítí.....	37
4.5.3 Měření adsorpčních/desorpčních izoterm N_2	37
4.5.4 Měření teploty tání.....	38
5. VÝSLEDKY A DISKUZE.....	39
5.1 Kopolymerní sítě připravené z monoethynylovaných Schiffových bází a jejich postpolymerizační modifikace.....	39
5.1.1 Kopolymerní sítě s <i>N</i> -(<i>p</i> -tolyl)-1-fenylmethaniminovými substituenty: příprava charakterizace.....	39
5.1.2 Kopolymerní sítě s <i>N</i> -(<i>p</i> -tolyl)-1-fenylmethaniminovými substituenty: postpolymerizační transformace.....	45
5.1.3 Kopolymerní sítě s <i>N</i> -fenyl-1-(<i>p</i> -tolyl)methaniminovými substituenty: příprava, charakterizace.....	57
5.1.4 Kopolymerní sítě s <i>N</i> -fenyl-1-(<i>p</i> -tolyl)methaniminovými substituenty: postpolymerizační transformace.....	61
5.1.5 Kopolymerní sítě s <i>N</i> -(<i>p</i> -tolyl)-1-fenylmethaniminovými a <i>N</i> -[4-(<i>tert</i> -butyl)fenyl]-1-fenylmethaniminovými substituenty: příprava, charakterizace a vzájemné srovnání.....	67
5.1.6 Kopolymerní sítě s <i>N</i> -(<i>p</i> -tolyl)-1-fenylmethaniminovými a <i>N</i> -[4-(<i>tert</i> -butyl)fenyl]-1-fenylmethaniminovými substituenty: postpolymerizační transformace a vzájemné srovnání.....	71
5.2 Homopolymerní sítě připravené z diethynylovaných Schiffových bází a jejich postpolymerizační modifikace.....	77
6. ZÁVĚR.....	87
7. LITERATURA.....	89
8. PŘÍLOHY.....	93

Seznam použitých zkratek

^{13}C CP/MAS NMR	Nukleární magnetická rezonance měřená metodou Cross Polarization Magic Angle Spinning
C^{AROM}	Aromatický uhlík
C^{KAT}	Molární koncentrace katalyzátoru
C^{KYS}	Molární koncentrace kyseliny
C^{MC}	Uhlík hlavního řetězce polymeru
C^{MON}	Molární koncentrace monomeru
$\text{C}^{\text{POTAŠ}}$	Molární koncentrace potaše
D	Průměr pórů
HIPE	High Internal Phase Emulsion (polymerizační technika)
IUPAC	Mezinárodní unie pro čistou a užitou chemii
KFMCH PřF UK	Katedra fyzikální a makromolekulární chemie Přírodovědecké fakulty Univerzity Karlovy
KOCH PřF UK	Katedra organické chemie Přírodovědecké fakulty Univerzity Karlovy
M1	<i>N</i> -(<i>p</i> -tolyl)-1-(4-ethynylfenyl)methanimin
M2	<i>N</i> -(4-ethynylfenyl)-1-(<i>p</i> -tolyl)methanimin
M3	<i>N</i> -[4-(<i>tert</i> -butyl)fenyl]-1-(4-ethynylfenyl)methanimin
M4	<i>N</i> -(<i>p</i> -tolyl)-1-(3,5-diethynylfenyl)methanimin
M5	<i>N</i> -[4-(<i>tert</i> -butyl)fenyl]-1-(3,5-diethynylfenyl)methanimin
M6	<i>N</i> -[(1,1'-bifenyl)-4-yl]-1-(3,5-diethynylfenyl)methanimin
M7	<i>N</i> -decyl-1-(3,5-diethynylfenyl)methanimin
MeOH	Methanol
P[M1/S (1:1)]	Polymerní síť připravená z monomerů M1 a S v poměru 1:1
P[M1/S (1:1)]/H	Hydrolyticky modifikovaná polymerní síť P[M1/S (1:1)]
P[M1/S (2:1)]	Polymerní síť připravená z monomerů M1 a S v poměru 2:1
P[M1/S (2:1)]/H	Hydrolyticky modifikovaná polymerní síť P[M1/S (2:1)]

P[M1/S (4:1)]	Polymerní síť připravená z monomerů M1 a S v poměru 4:1
P[M1/S (4:1)]/H	Hydrolyticky modifikovaná polymerní síť P[M1/S (4:1)]
P[M2/S (2:1)]	Polymerní síť připravená z monomerů M2 a S v poměru 2:1
P[M2/S (2:1)]/H	Hydrolyticky modifikovaná polymerní síť P[M2/S (2:1)]
P[M2/S (4:1)]	Polymerní síť připravená z monomerů M2 a S v poměru 4:1
P[M2/S (4:1)]/H	Hydrolyticky modifikovaná polymerní síť P[M2/S (4:1)]
P[M3/S (2:1)]	Polymerní síť připravená z monomerů M3 a S v poměru 2:1
P[M3/S (2:1)]/H	Hydrolyticky modifikovaná polymerní síť P[M3/S (2:1)]
P[M3/S (4:1)]	Polymerní síť připravená z monomerů M3 a S v poměru 4:1
P[M3/S (4:1)]/H	Hydrolyticky modifikovaná polymerní síť P[M3/S (4:1)]
P[M4]	Polymerní síť připravená z monomeru M4
P[M5]	Polymerní síť připravená z monomeru M5
P[M6]	Polymerní síť připravená z monomeru M6
P[M7]	Polymerní síť připravená z monomeru M7
P[M4]/H	Hydrolyticky modifikovaná polymerní síť P[M4]
P[M5]/H	Hydrolyticky modifikovaná polymerní síť P[M5]
P[M6]/H	Hydrolyticky modifikovaná polymerní síť P[M6]
P[M7]/H	Hydrolyticky modifikovaná polymerní síť P[M7]
POP	Porézní organické polymery
P[S]	Polymerní síť připravená z monomeru S
[Rh(nbd)acac]	(Acetylacetonato)(norbornadien)rhodium(I)
S_{BET}	Specifický povrch stanovený metodou Brunauera, Emmetta a Tellera
ÚFCH JH AV ČR	Ústav fyzikální chemie Jaroslava Heyrovského Akademie věd České republiky
ÚMCH AV ČR	Ústav makromolekulární chemie Akademie věd České republiky

1. Úvod

Organické a organometalické polymery s permanentní mikroporézní nebo mikro/mesoporézní texturou a vysokými hodnotami specifického povrchu, označované často jako porézní organické polymery (POP), představují aplikačně perspektivní skupinu porézních materiálů. S ohledem na převážně organický charakter těchto materiálů je možno připravit POP se širokou škálou kovalentního složení pro konkrétní potřeby v oblasti katalýzy, fotokatalýzy, selektivní a reversibilní sorpce a sensorických aplikací. POP vykazují většinou architekturu polymerních sítí s hustě propojenými segmenty. Permanentní porézní textura vzniká v průběhu polymerizace v důsledku již zmíněného hustého sesíťování kombinovaného s rigiditou segmentů sítě a odráží skutečnost, že se segmenty sítě nemohou v pevném stavu dostatečně těsně uspořádat. Překvapivě málo pozornosti je při vývoji POP věnováno možnostem tvorby nebo modifikace porézní textury pomocí templátování, které je naopak často používáno při přípravě anorganických porézních materiálů. Templátování bylo v oblasti POP v několika případech použito pro přípravu texturně hierarchizovaných materiálů, kdy byly touto cestou mikroporézní POP obohaceny o větší (transportní) mesopóry nebo makropóry. Tvorbě nebo modifikaci mikroporézní textury v POP pomocí templátování je však v literatuře věnována jen okrajová pozornost.

Skupina školitele se ve spolupráci s kolegy z Ústavu makromolekulární chemie AV ČR (ÚMCH AV ČR) věnuje vývoji POP typu polyacetylenových sítí s vysoce rigidními nenasycenými hlavními řetězci. Bylo ukázáno, že architektura těchto sítí je vysoce odolná při chemických modifikacích zahrnujících jak reversibilní chemisorpční aplikace, tak ireversibilní chemickou funkcionalizaci povrchu sítí. Rozhodli jsme se proto v rámci této diplomové práce připravit sítě tohoto typu kovalentně substituované potenciálně chemicky odštěpitelnými templátovacími molekulami, posoudit možnost postpolymerizačního odstranění tohoto templátu za současného zachování architektury sítí a konečně posoudit vliv celého procesu na možnosti modifikace nebo dokonce tvorby porézní textury v sítích. Diplomová práce byla vypracována na Přírodovědecké fakultě Univerzity Karlovy za finanční podpory projektů GAČR 21-02183S a GAUK 88217. Charakterizace polymerů metodou ^{13}C CP/MAS NMR byly provedeny na ÚMCH AV ČR.

2. Teoretická část

2.1 Porézní organické polymery

Porézní organické polymery (POP) představují nepříliš dlouho známou skupinu porézních materiálů. První práce intenzivněji pojednávající o těchto materiálech lze dohledat přibližně před deseti lety.¹ V posledních letech jsou pak předmětem intenzivního vědeckého zájmu. POP vykazují permanentní porozitu, přičemž tato porozita není ovlivněna okolním prostředím (např. rozpouštědlem), tímto se liší např. od různých polymerních gelů, které v rozpouštědlech intenzivně botnají. Texturní vlastnosti POP jsou dány rigiditou a četností a charakterem kovalentního propojení mezi monomerními jednotkami POP. Rigidita POP zajišťuje výše popsanou stálost porozity i při změně okolního prostředí. POP lze dělit dle převažující velikosti pórů, které jsou v POP přítomny. POP se dělí dle doporučení IUPAC na makroporézní, mesoporézní a mikroporézní polymery, přičemž meze tohoto dělení dle velikosti průměru pórů jsou uvedeny v Tab. 1. V případě přítomnosti více druhů pórů lze též hovořit o mikro/mesoporézních polymerech apod.

Tabulka 1: Dělení POP na základě průměru pórů D dle doporučení IUPAC.

Typ porézního materiálu	Průměr pórů D [nm]
Makroporézní	> 50
Mesoporézní	2 – 50
Mikroporézní	< 2

V naprosté většině případů mají POP architekturu hustě sesíťovaných polymerních sítí, přičemž právě vysoký rozsah kovalentního síťování je jednou z příčin popisovaných vlastností POP. U POP lze dosáhnout vysokých hodnot specifických povrchů, které mohou dosahovat až hodnot v řádu nižších tisíců m^2/g . Oproti dalším materiálům, které mohou vykazovat podobné vlastnosti v oblasti porozity (např. anorganické zeolity) pozorujeme u POP některé odlišnosti v jejich vlastnostech. Jedná se především o chemickou odolnost a možnost jejich chemické modifikace. Oproti zeolitům vykazují obecně POP výrazně vyšší odolnost při styku s kyselinami a bázemi. Dále vykazují výrazně vyšší možnosti modifikace své struktury pomocí metod organické chemie, tedy u POP je vysoký potenciál pro cílené zavedení různorodých funkčních skupin. Naproti tomu však POP vykazují oproti zeolitům

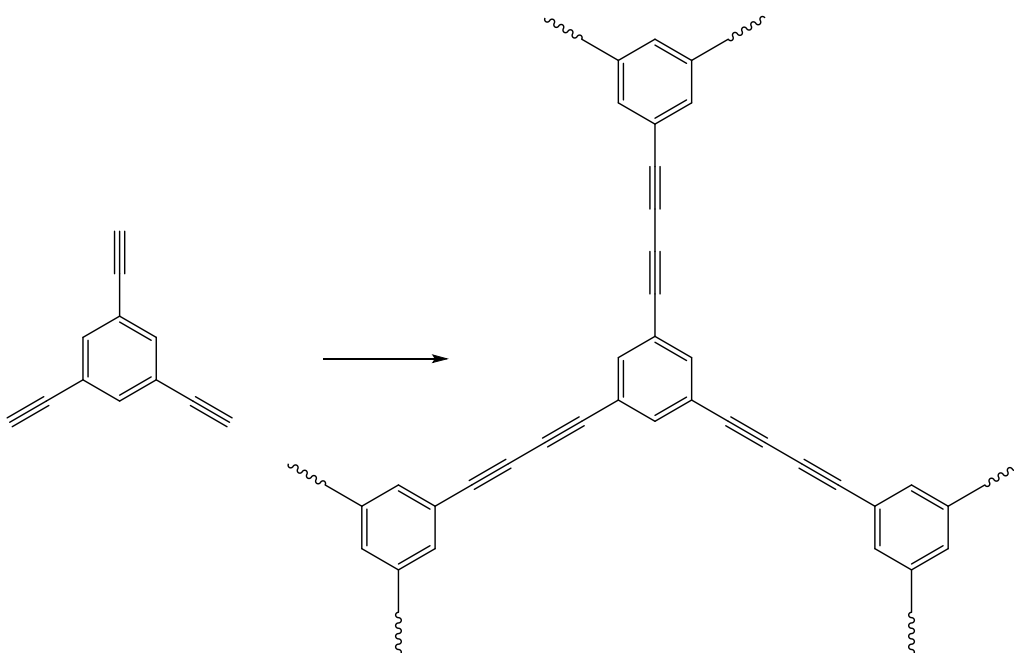
výrazně nižší termickou stabilitu (k termickému rozpadu začíná docházet většinou v oblasti přibližně mezi 250 až 300 °C). POP jsou dále vždy amorfni. Výše uvedené vytváří z POP perspektivní skupinu látek, které by mohly najít, díky kombinaci vysokých specifických povrchů a možnosti chemické modifikace, uplatnění především v oblasti heterogenní katalýzy²⁻⁷, popř. v oblasti selektivního záchytu chemických látek⁸⁻¹², především z roztoků¹³⁻¹⁵. V raných studiích byly též zkoumány možnosti použití POP jakožto materiálu pro sorpční tlakové skladování vodíku. Vzhledem k nízké afinitě vodíku k POP byly však úvahy o možném potenciálním využití POP v tomto směru opuštěny. Dále jsou zkoumány možnosti uplatnění POP při fyzisorpci jiných plynů, zejména CO₂, ref.¹⁶⁻¹⁸

2.2 Příprava POP neřetězovými polymerizacemi

Jednou z možných cest přípravy POP jsou neřetězové polymerizace (též nazývané jako stupňovité polymerizace). Dílčí krok neřetězové polymerizace spočívá v reakci dvou kompatibilních polymerizačně aktivních skupin, přičemž každá z těchto skupin je nesena samostatnou molekulou (monomerem, oligomerem) a to za vzniku výšemolekulárního produktu, přičemž tento produkt stále nese další polymerizačně aktivní skupiny, které mohou vstoupit do dalšího propagačního kroku. Polymerizační stupeň může v dílčím kroku neřetězových polymerizací narůstat o různě velké hodnoty, na rozdíl od polymerizací řetězových, kdy polymerizační stupeň v každém kroku roste o jednotku. Pakliže uvažujeme neřetězovou polymerizaci (ko)monomerů nesoucích na každé molekule právě dvě polymerizačně aktivní skupiny, získáváme lineární polymerní řetězce. Pakliže chceme získat polymerní síť, musí být počet polymerizačně aktivních skupin na jednu molekulu monomeru vyšší než 2. Rozsah síťování, který je dán mimo počtu polymerizačně aktivních skupin na molekulu monomeru i jejich sterickou dostupností pro polymerizaci, následně spoluurčuje rigiditu vznikající polymerní sítě. V rámci syntéz POP bývá standardně využíváno monomerů, které nesou tři až čtyři polymerizovatelné skupiny na jednu molekulu monomeru. V následujících kapitolách se budeme věnovat nejčastěji používaným postupům neřetězové polymerizace vedoucím k POP.

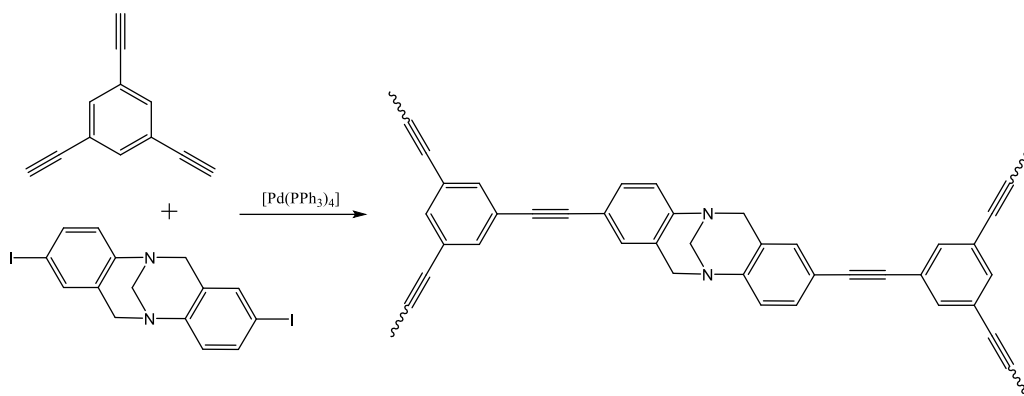
2.2.1 POP připravované metodou coupling

Zajímavým příkladem použití couplingových reakcí pro přípravu POP je práce skupiny prof. Coopera, která popsala přípravu POP pomocí oxidativního homocouplingu.¹⁹ Jakožto monomer byl v tomto případě využit 1,3,5-triethynylbenzen. Produktem oxidativního homocouplingu byla trojrozměrná síť, kdy síťovacími body této sítě byly benzen-triyllová jádra, která byla propojena butadiynylenovými spojkami. Z hlediska texturních vlastností síť vykazovala hodnotu specifického povrchu $S_{\text{BET}} = 842 \text{ m}^2/\text{g}$. Příprava této sítě je zachycena na Obr. 1.



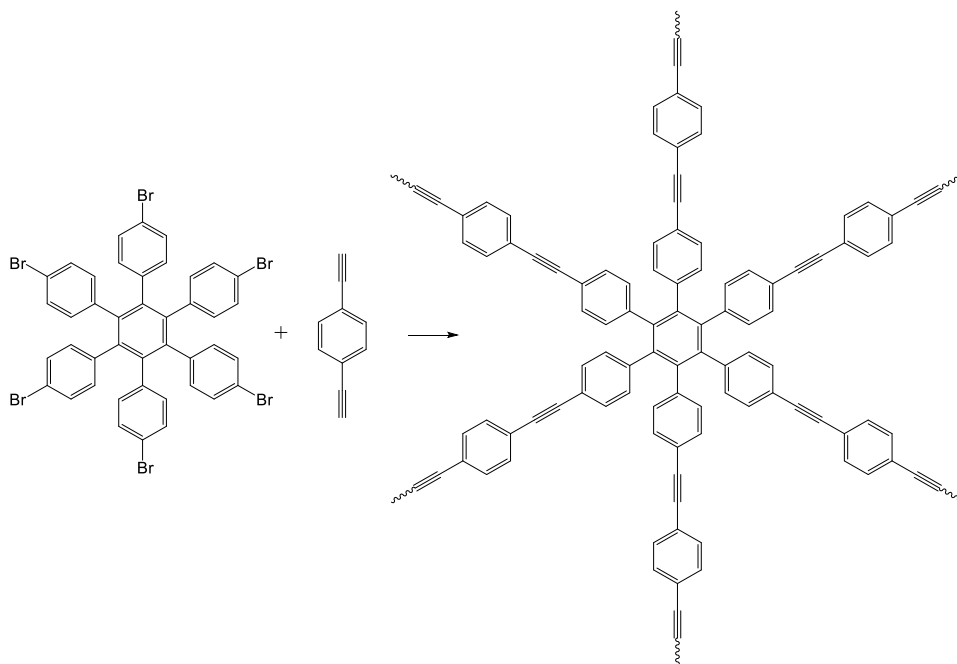
Obrázek 1: Příprava POP za pomoci neřetězové polymerizace 1,3,5,-triethynylbenzenu.

Další možný syntetický přístup za využití couplingové reakce popsal např. Du a kolektiv, kteří pomocí Sonogashirovy reakce 1,3,5-triethynylbenzenu a diiodované Trögerovy báze připravili POP se specifickým povrchem dosahujícím hodnot $S_{\text{BET}} = 750 \text{ m}^2/\text{g}$ (Obr. 2). Připravená síť se ukázala jako účinný heterogenní bazický katalyzátor.²⁰

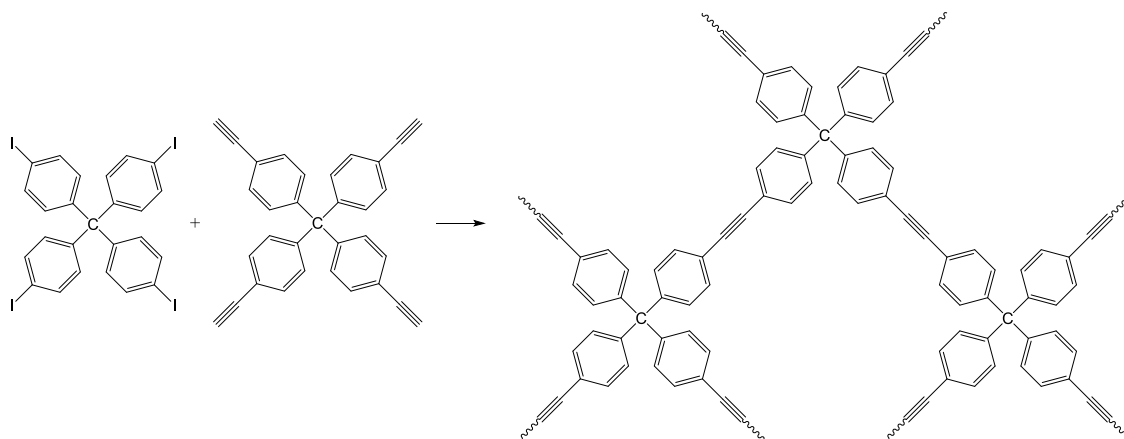


Obrázek 2: Příprava POP obsahujícího Trögerovu bázi za pomoci Sonogashirovy reakce.

Další možný přístup využití Sonogashirova couplingu k syntéze POP popsal Chen a kolektiv, kdy byl využit hexakis(4-bromfenyl)benzen, který byl zmíněným přístupem kopolymerizován s 1,4-diethynylbenzenem (Obr. 3). Produktem této reakce byla polymerní síť se specifickým povrchem $S_{\text{BET}} = 740 \text{ m}^2/\text{g}$, ref.²¹ Obdobný přístup zvolil i Cooper a kolektiv, kteří využili tetrakis(4-ethynylfenyl)methan a tetrakis(4-jodfenyl)methan (Obr. 4). Produktem této reakce byla polymerní síť se specifickým povrchem $S_{\text{BET}} = 1917 \text{ m}^2/\text{g}$, ref.²²



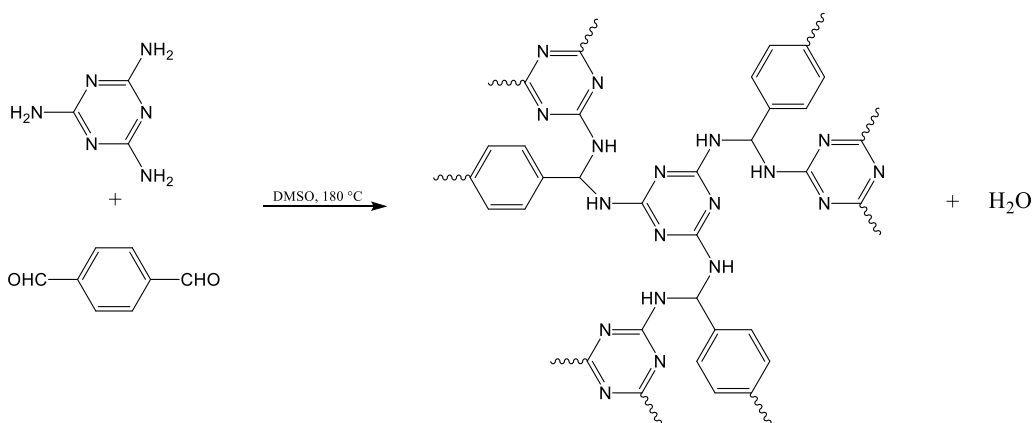
Obrázek 3: Využití neřetězové kopolymerizace hexakis(4-bromfenyl)benzenu s 1,4-diethynylbenzenem pro přípravu POP.



Obrázek 4: Využití neřetězové kopolymerizace tetrakis(4-jodfenyl)methanu s tetrakis(4-ethynylfenyl)methanem pro přípravu POP.

2.2.2 POP připravované kondenzační metodou

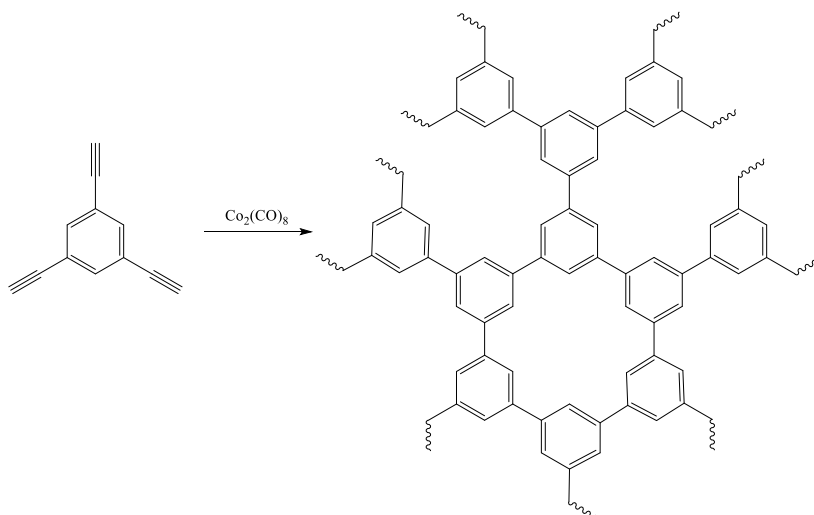
Příkladem využití kondenzačního syntetického přístupu může být práce Schwaba a kolektivu, kdy k tvorbě polymerních sítí byla využita reakce tereftalaldehydu a melaminu (Obr. 5). Touto reakcí vznikaly POP, ve kterých byly hustě propojeny triazinové a benzenové cykly. Autoři práce diskutují, že většina spojek mezi těmito cykly není methaniminového typu (spojky typu Schiffových bází), ale aminalového typu, kdy jedna spojka propojuje tři cykly sítě. U vzniklých POP byly pozorovány specifické povrchy S_{BET} s hodnotou až $1377 \text{ m}^2/\text{g}$, ref.²³



Obrázek 5: Kondenzační reakce melaminu a tereftalaldehydu za vzniku POP.

2.2.3 POP připravované polycyklotrimerizacemi

Jako příklad využití polycyklotrimerizace pro získání POP lze uvést jednu z prvních prací v této oblasti, kdy Liu a kolektiv v roce 2010 polycyklotrimerizovali 1,3,5-triethynylbenzen (a některé další multiethynylované areny) za katalýzy $\text{Co}_2(\text{CO})_8$. Reakční schéma je pro případ polycyklotrimerizace 1,3,5-triethynylbenzenu uvedeno na Obr. 6. Produktem této reakce byl POP, který vykazoval $S_{\text{BET}} = 1246 \text{ m}^2/\text{g}$, ref.²⁴ Uzly této sítě tvořily trisubstituovaná benzenová jádra, která vznikla cyklotrimerizací tří terminálních ethynylových skupin molekul monomerů a/nebo oligomerů. Polycyklotrimerizací se zabývala také naše skupina na KFMCH PřF UK ve spolupráci s ÚFCH JH AV ČR. Za katalýzy TaCl_5 byly úspěšně polycyklotrimerizovány 1,4-diethynylbenzen a 2,6-diethynylnaftalen na POP se specifickým povrchem až $1299 \text{ m}^2/\text{g}$. Polycyklotrimery se ukázaly jako účinné pro adsorpci plynů (CO_2 a částečně H_2), ref.²⁵

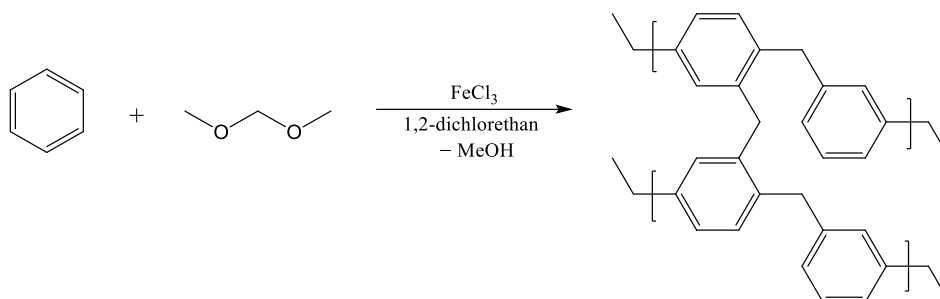


Obrázek 6: Polycyklotrimerizace 1,3,5-triethynylbenzenu vedoucí k POP.

2.2.4 POP připravované metodou knitting

Další možností provedení neřetězové polymerizace vedoucí k POP je takzvaná metoda „knitting“. Název této metody nemá doposud český ekvivalent. Metoda je založena na propojování molekul aromátů do polymerní sítě pomocí Fridelovy-Craftsovy reakce s využitím propojovacích činidel. Příkladem této polymerizace může být např. polymerizace

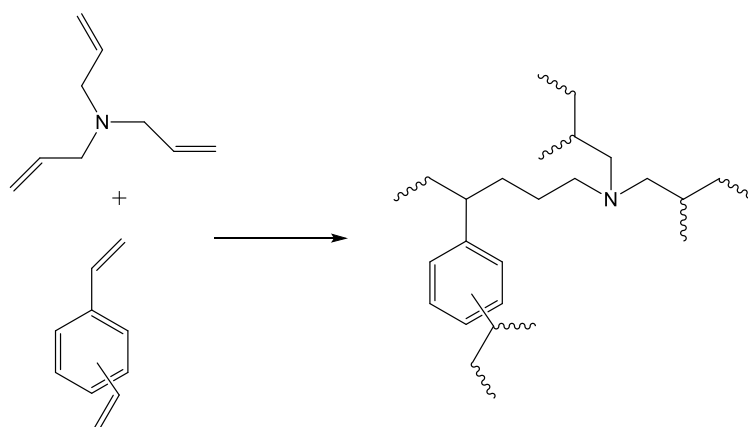
benzenu s bis(methoxy)methanem sloužícím jako propojovací činidlo (Obr. 7). Touto metodou se podařilo připravit POP s hodnotami S_{BET} až $1391 \text{ m}^2/\text{g}$, ref.²⁶



Obrázek 7: Využití metody „knitting“ při přípravě POP z bis(methoxy)methanu a benzenu.

2.3 Příprava POP řetězovými polymerizacemi vinylických monomerů

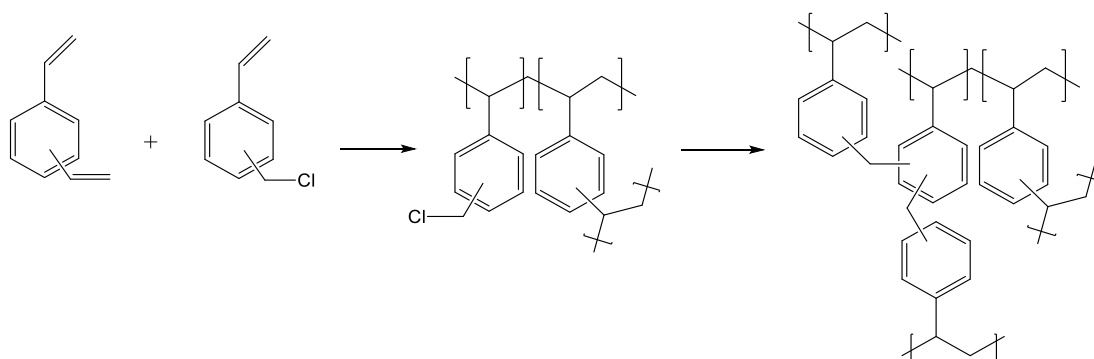
Příkladem využití řetězových polymerizací vinylických monomerů pro syntézu POP může být např. práce Bhaumika a kolektivu, kteří syntetizovali pomocí řetězové kopolymerizace POP o specifickém povrchu $S_{\text{BET}} = 903 \text{ m}^2/\text{g}$. Jako vstupní komonomery byly při této syntéze využity divinylbenzen a triallylamin (Obr. 8), které byly kopolymerizovány neřízenou radikálovou polymerizací za pomoci azobisisobutyronitrilu jako iniciátoru.²⁷



Obrázek 8: Využití řetězové polymerizace v syntéze POP z divinylbenzenu a triallylaminu.

Dalším příkladem může být takzvaná Davankovova syntéza, která využívá dvoustupňového schématu syntézy. V prvním kroku je využita řetězová radikálová kopolymerizace divinylbenzenu a vinylbenzyl chloridu. Produktem této reakce je sesíťovaný polystyren s chlormethylovými skupinami vázanými na benzenových jádrech. Takto vzniklý produkt ještě nevykazuje charakter POP. Následným krokem spočívajícím v „knitting“ reakci benzenových jader a skupin CH_2Cl je provedeno husté sekundární sesíťování (Obr. 9). Tímto sekundárním sesíťováním dojde ke vzniku polymerní sítě s vlastnostmi POP a s hodnotami S_{BET} , které dosahují až $2000 \text{ m}^2/\text{g}$, ref.²⁸ Různé modifikace popsané Davankovovy metody se následně objevují např. u Coopera a kolektivu, kteří metodu využili pro dosíťování původně homopolymerizovaného vinylbenzyl chloridu. V rámci této studie bylo dosaženo hodnoty S_{BET} přesahující $1400 \text{ m}^2/\text{g}$, ref.²⁹

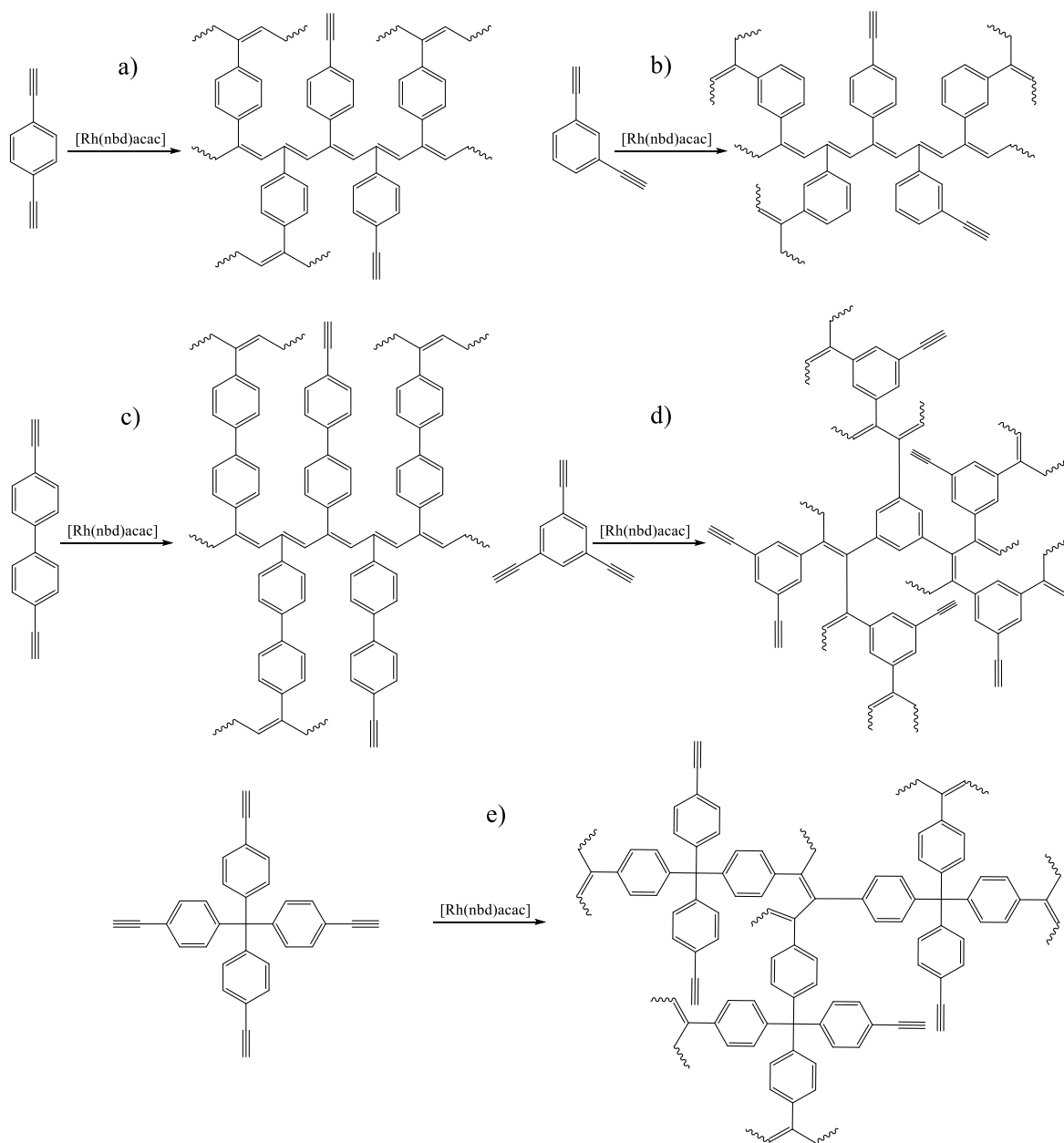
Z porovnání vzorců POP připravených řetězovou a neřetězovou polymerizací (Obr. 1 až 9) je zřejmé následující zjištění. V architektuře řetězově vzniklých POP můžeme jednoznačně odlišit hlavní řetězce sítě a spojky mezi těmito hlavními řetězci. Toto odlišení není v případě neřetězově připravených POP většinou možné. S cílem odlišit i terminologicky řetězově a neřetězově připravené POP se pro POP připravené řetězovou polymerizací často používá označení „POP typu hypersesíťovaných polymerů (POP of hyper-cross-linked polymer type)“ případně různé modifikace tohoto pojmenování. Pojem „hypersesíťovaný“ odkazuje na velmi husté propojení hlavních řetězců (vedoucí k porézní textuře) a odlišuje takto sesíťované polymery od polymerů s nízkým rozsahem síťování (jeden uzel na řádově desítky monomerních jednotek), se kterým se setkáváme v případě botnajících polymerních gelů.



Obrázek 9: Využití Davankovovy metody při syntéze POP.

2.4 Příprava POP řetězovými polymerizacemi acetylenických monomerů

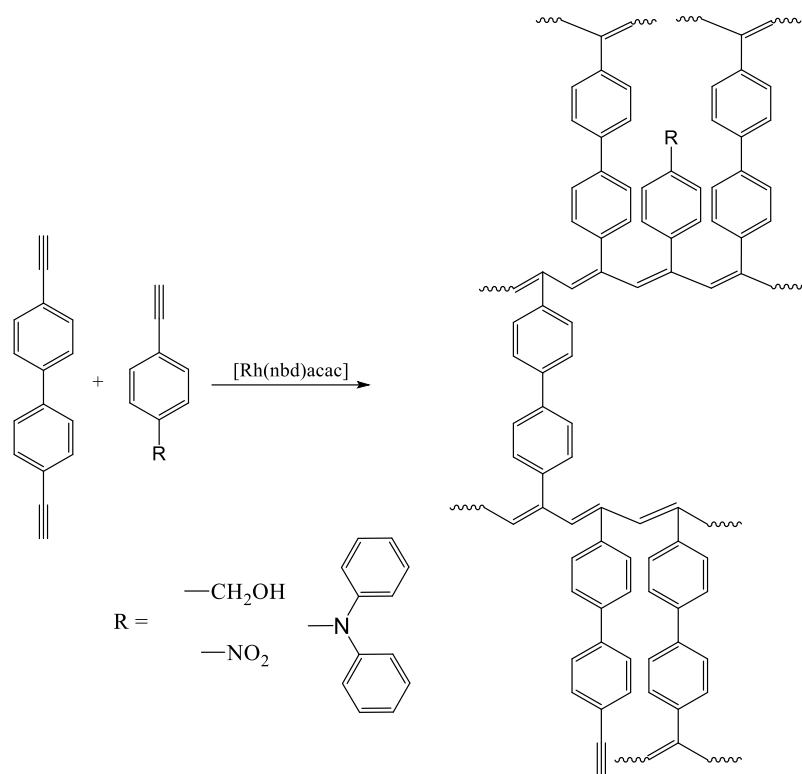
POP připravené řetězovými polymerizacemi vinylických monomerů mají plně nasycené, tedy flexibilní hlavní řetězce. Tato skutečnost představuje jistou nevýhodu pro dosažení permanentní porézní textury těchto sítí. Tento problém polyvinylických POP vyřešila naše skupina na PřF UK, která zavedla novou řetězovou polymerizační techniku pro přípravu POP využívající namísto monomerů vinylických monomery acetylenické. Řetězovou koordinační polymerizací aromatických monomerů nesoucí dvě, tři nebo čtyři terminální ethynylové skupiny na molekulu monomeru byly připraveny polymerní sítě s relativně rigidními polyenovými hlavními řetězci. Rigidita těchto řetězců je dána skutečností, že se v nich mezi atomy uhlíku pravidelně střídají jednoduché a dvojně vazby, přičemž dvojně vazby se dostávají do částečné vzájemné konjugace. Přípravu několika polyacetylenických POP řetězovou polymerizací ukazuje Obr. 10. Polymerizace byly katalyzovány komplexy Rh, nejčastěji komplexem $[Rh(nbd)acac]$. Specifický povrch připravených POP se nejčastěji pohyboval kolem hodnoty $1000 \text{ m}^2/\text{g}$, ref^{30} . Charakter porozity výrazně závisel na typu použitého monomeru. POP připravené z diethynylbenzenů měly mikro/mesoporézní texturu s vysokým zastoupením mesopórů (60-80 % z celkového objemu pórů). Naopak, POP připravené z tetraethynylovaného tetrakis(4-ethynylfenyl)methanu byly převážně mikroporézní.³



Obrázek 10: Řetězové koordinační polymerizace: a) 1,4-diethynylbenzenu, b) 1,3-diethynylbenzenu, c) 4,4'-diethynylbifenyly, d) 1,3,5-triethynylbenzenu, e) tetrakis(4-ethynylfenyl)methanu.

Jak ukazuje Obr. 10, pro dosažení porozity nebylo třeba polymerizačně transformovat všechny ethynylové skupiny monomeru. Např. při polymerizaci 1,3,5-triethynylbenzenu zreagovaly v průměru pouze dvě ethynylové skupiny na molekulu

monomeru a jedna zůstala nezreagovaná.^{3,30} POP uvedené na Obr. 10 jsou čistě uhlovodíkového typu. Naše skupina na KFMCH PřF UK nicméně ukázala, že polyacetylenové POP je poměrně snadné modifikovat heteroatomickými skupinami a to s využitím jak prepolymerizačních, tak postpolymerizačních postupů. Cestou kopolymerizace diethynylovaných monomerů (1,4-diethynylbenzen a 4,4'-diethynylbifenyl) s monoethynylovanými monomery (fenylacetylen substituovaný v para poloze skupinami NO₂ a CH₂OH, poměr v zásadě 1:1) byly připraveny příslušné heteroatomicky substituované POP (Obr. 11), ref.³¹ Porozitita bylo dosaženo i navzdory tomu, že průměrný počet polymerizovatelných ethynylových skupin na molekulu komonomeru byl pouze 1,5. V rámci diskutované studie se však ukázalo, že dosahovaná porozitita byla výrazně negativně ovlivňována objemností substituentu na funkcionalizovaném fenylacetylenu. Kopolymerizace 1,4-diethynylbenzenu nebo 4,4'-diethynylbifenyly s objemným 4-(*N,N*-difenylamino)fenylacetylenem vedly vždy k neporézním sítím. Domníváme se, že potenciální mikroporézní objem vznikající v těchto sítích v důsledku rigidity a síťování byl zaplněn objemným *N,N*-difenylaminovým substituentem.³¹ Polyacetylenové POP byly úspěšně funkcionalizovány i cestou postpolymerizační modifikace. Např. do čistě uhlovodíkových sítí poly(1,4-diethynylbenzen) a poly(1,3-diethynylbenzen) byly na aromatická jádra zavedeny skupiny SO₃H (až 2,8 mmol/g) cestou postpolymerizační sulfonace s kyselinou chlorsírovou. Při tomto procesu docházelo k poklesu specifického povrchu z hodnot přibližně 1200 m²/g na hodnoty přibližně 550 m²/g. Připravené sulfonované sítě se ukázaly jako účinné heterogenní katalyzátory např. esterifikačních reakcí.³²



Obrázek 11: Příklad zavedení funkčních skupin do kopolymerní sítě metodou kopolymerizace 4,4'-diethynylbifenylu a funkčně substituovaného fenylacetyleny.

2.5 Využití templátovacích technik při syntéze POP

V předchozích kapitolách byly diskutovány příklady polymerizačních syntéz vedoucích k mikroporézním nebo mikro/mesoporézním POP. Ke tvorbě pórů v POP docházelo vždy v průběhu polymerizace a to v důsledku hustého propojení segmentů sítě a v důsledku jejich rigidity. Jak husté propojení, tak rigidita zabraňovaly těsnému uspořádání segmentů sítě v pevném stavu a tím vedly k tvorbě porézní textury. Navzdory intenzivnímu výzkumu v oblasti POP je při vývoji těchto materiálů překvapivě málo pozornosti věnováno možnostem tvorby nebo modifikace porézní textury pomocí templátování, které je naopak často používáno při přípravě anorganických porézních materiálů. Templátováním v oblasti syntézy porézních materiálů rozumíme techniku přípravy využívající pomocných složek (templátu), které jsou definovaným způsobem zabudovány do připravovaného materiálu. V závěrečné fázi přípravy jsou pak tyto složky z pevného materiálu odstraněny (nejčastěji

chemicky nebo termicky). V materiálu pak „zbývají“ volné prostory, které byly původně obsazeny templátem. Pokud je celý proces dobře optimalizován, vytváří tyto volné prostory v materiálu vzájemně propojené póry požadované velikosti. Templátování se například používá jako výhradní metoda pro tvorbu pórů při přípravě křemíkatých mesoporézních molekulových sít, kdy je možné volbou templátu (asociáty detergentů nebo blokových kopolymerů) volit jak velikost vzniklých mesopórů, tak charakter jejich vzájemného propojení.³³

V oblasti přípravy POP bylo použití templátování popsáno jen v relativně málo případech, nejdůležitější z nich budou diskutovány v následujících podkapitolách. Diskuse je rozdělena z pohledu velikosti templátováním zaváděných pórů do POP na zavádění makropórů, mesopórů a mikropórů.

2.5.1 Zavádění makropórů do POP pomocí templátování

Jednou z templátovacích technik pro zavádění makropórů do polymerních materiálů je technika HIPE (High Internal Phase Emulsion). Před vlastní polymerizací se připraví emulze nepolární (s vodou totálně nemísitelné) fáze ve vodě. Obsah vody musí být 74 a více objemových procent, tak aby se kapénky vody v systému navzájem dotýkaly. Emulze je stabilizována detergentem. Následně se v organické fázi obsahující kapalný nebo rozpuštěný monomer o vysoké koncentraci spustí polymerizace. Polymerizace vede ke vzniku pevného (nejčastěji sesítovaného) polymeru, který v systému obklopuje kapénky vody. Po proběhnutí polymerizace se ze systému odstraní voda (odpařením). Po odstraněných kapénkách vody zbývají v pevném polymeru navzájem propojené kulovité makropóry s průměrem v jednotkách mikrometrů, které je možno dobře studovat mikroskopickými technikami. Je samozřejmé, že vlastní polymer je třeba zbavit zbytků nízkomolekulárních organických složek nejčastěji promýváním a sušením. Výše uvedená metoda byla (méně často) použita i v inverzním uspořádání: dominantní fázi emulze tvořila fáze organická obklopená vodou, ve které pak probíhala vlastní polymerizace. Je třeba zdůraznit, že makroporézní polymery vykazují s ohledem na vysoké průměry pórů pouze nízký specifický povrch. Z pohledu materiálů typu POP je technika HIPE zajímavá tehdy, pokud polymer tvořící stěny makropórů sám vykazuje mikroporozitu, tedy pokud je možno s využitím HIPE techniky připravit texturně hierarchizovaný mikro/makroporézní polymer.

Úspěšné použití techniky HIPE pro přípravu texturně hierarchizovaného polymeru popsala naše skupina na KFMCH PřF UK ve spolupráci s Národním chemickým ústavem v Ljubljani ve Slovinsku. Minoritní organickou fází HIPE emulze tvořil kapalný 1,3-diethynylbenzen, do kterého byl při zahájení polymerizace přidán polymerizační katalyzátor v minimálním množství dichlormethanu. Polymerizace poskytla mikro/makroporézní produkt s makropóry s průměrem okolo 4 μm , jejichž stěny tvořil hustě sesíťovaný mikroporézní poly(1,3-diethynylbenzen) se specifickým povrchem až 387 m^2/g , ref.³⁴

Texturně hierarchizované polymery byly s pomocí techniky HIPE připraveny též Jurievecem a kolektivem, kteří využili neřetězovou polymerizaci pomocí Sonogashirova couplingu a získali mikro/makroporézní polymery s makropóry vykazujícími průměry 5 až 15 μm a s mikropóry vykazujícími specifický povrch S_{BET} 92 až 750 m^2/g , ref.³⁵ Gao a kolektiv kopolymerizovali styren, divinylbenzen a estery methakrylové kyseliny v uspořádání HIPE a získali hierarchizovaný mikro/makroporézní produkt s hodnotou $S_{\text{BET}} = 184 \text{ m}^2/\text{g}$ a s makropóry s širokou distribucí průměru od 1 do 30 μm , ref.³⁶

2.5.2 Zavádění mesopórů do POP pomocí templátování

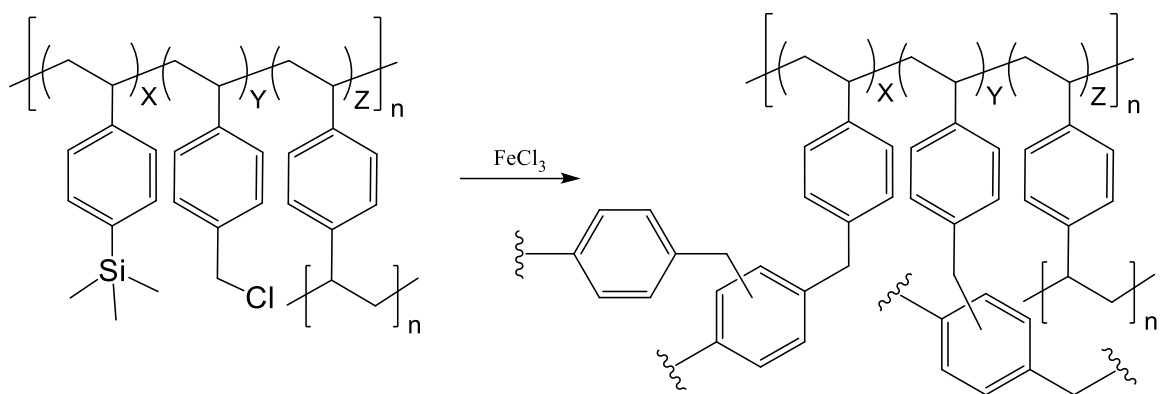
Přípravu hierarchizovaných mikro/mesoporézních POP popsali Seo a kolektiv, kteří využili polymléčnou kyselinu jako snadno hydrolyzovatelný templát pro vznik mesopórů. Autoři nejprve využili řízenou řetězovou polymerizaci RAFT a kopolymerizovali divinylbenzen a 4-vinylbenzylchlorid (1:4) v přítomnosti polymléčné kyseliny. Připravený polymerní prekurzor obsahoval mikrodomény polymléčné kyseliny a slabě sesíťovaného kopolymeru. Následná Friedelova-Craftsova alkylace katalyzovaná FeCl_3 vedla k dodatečnému prosíťování kopolymeru (reakce $-\text{CH}_2\text{Cl}$ skupin s aromatickými jádry) a vzniku mikropórů v kopolymeru. Přítomnost FeCl_3 současně způsobila částečnou degradaci esterových vazeb polymléčné kyseliny. Dodatečná bazická hydrolyza v přítomnosti 0,5 mol/l roztoku hydroxidu sodného zajistila dokonalé odstranění a vymytí zbytků polymléčné kyseliny. Texturní charakterizace těchto polymerů prokázala přítomnost mikro/mesoporézní textury a specifické povrchy v rozmezí 1000 až 1200 m^2/g . Velikost mesopórů vzniklých odstraněním polymléčné kyseliny se pohybovala v rozmezí od 6 do 15 nm a bylo možné ji kontrolovat molární hmotností použité polymléčné kyseliny.³⁷ Seo a kolektiv dále rozpracovali výše uvedený princip ve studii, kde ukazují možnosti řízení

charakteru porozity (ovlivnění poměru mikro/meso porozity) v kopolymerizačním systému založeném na kopolymerizaci divinylbenzenu, vinyl benzylochloridu a styrenu v přítomnosti polymléčné kyseliny.³⁸ Pro zavedení mesoporézní textury do architektury POP může být využito i polymerizací ethynylovaných aromátů, které využívají jako templát siliku, která je následně postpolymerizačně odstraněna. Příkladem tohoto přístupu je studie Chakrabortyho a kolektivu, kteří polycyklotrimetrizovali 1,4-diethynylbenzen pomocí $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ za přítomnosti silikového mesoporézního templátu. Tímto přístupem se podařilo zvýšit hodnotu specifického povrchu POP až o 73 %, ref.³⁹

2.5.3 Modifikace mikroporézní textury POP pomocí templátování

Využití templátování pro modifikaci mikroporézní textury popsal Ding a kolektiv. Autoři použili komerční lineární fenylmethylsilikon, ten rozsáhle sesít'ovali knitting reakcí, ve které reagovala aromatická jádra s bis(methoxy)methanem. Vzniklé polymery vykazovaly převážně mikroporézní texturu se specifickými povrchy S_{BET} cca 400 m^2/g . Polymery byly následně podrobeny modifikaci v prostředí HF. Touto cestou byly narušeny vazby Si-O a Si-C v polymeru a z polymeru odstraněny křemík obsahující segmenty. Texturní charakteristika ukázala, že postpolymerizační modifikací byl zvýšen specifický povrch polymerů na hodnoty 800 až 1200 m^2/g . Modifikované polymery vykazovaly mikro/meso porézní texturu. Při modifikaci docházelo k nárůstu objemu jak mikropórů, tak mesopórů.⁴⁰

Lee a Seo kopolymerizovali divinylbenzen, 4-vinylbenzylochlorid a 4-trimethylsilylstyren (v různých poměrech) pomocí řetězové radikálové polymerizace na slabě sesít'ované neporézní polymery, které byly následně postpolymerizačně dosít'ovány Friedelovou-Craftsovou reakcí skupin $-\text{CH}_2\text{Cl}$ s aromatickými jádry. Toto dosít'ování probíhalo za současného odštěpování trimethylsilylových skupin a poskytlo mikro/mesoporézní POP s hodnotami S_{BET} 400 až 1800 m^2/g (Obr. 12). Autoři udávají, že na tvorbě mikropórů se kromě postpolymerizačního síťování podílelo i odštěpení templátovacích skupin $-\text{Si}(\text{CH}_3)_3$. Důkazem pro toto tvrzení byly nižší hodnoty texturních parametrů dosažené při použití stejného reakčního postupu a kopolymerizační násady obsahující místo 4-trimethylsilylstyrenu nesubstituovaný styren.⁴¹



Obrázek 12: Síťování pomocí Friedelovy-Craftsovy reakce doprovázené odštěpením trimethylsilylové skupiny jako templátu.

Templátování je v oblasti modifikace nebo dokonce zavádění mikroporosity do POP věnována v literatuře minimální pozornost, a to navzdory možnostem, které pro tyto procesy potenciálně poskytuje dobře prostudovaná a v organické syntéze široce aplikovaná chemie chránicích skupin. Rozhodli jsme se proto v rámci této diplomové práce prostudovat možnosti mikroporézního templátování při syntéze polyacetylenových POP, která je na našem pracovišti dobře zvládnuta. Pro zavádění a odštěpování templátu jsme se rozhodli použít chemii reversibilních Schiffových bází. Zadání diplomové práce je formulováno v následující kapitole.

3. Cíle diplomové práce

Hlavním cílem předložené diplomové práce bylo prostudovat možnost modifikace porézní textury hypersesíťovaných polyacetylenových sítí cestou postpolymerizačního odštěpování molekulárních (templátovacích) segmentů připojených k sítím methaniminovými spojkami. Pro vyřešení tohoto úkolu byly stanoveny následující dílčí cíle:

1. Připravit a charakterizovat kovalentně různorodou sérii kopolymerních a homopolymerních hypersesíťovaných sítí, jejichž monomerní jednotky ponosou postranní skupiny typu Schiffových bází.
2. Optimalizovat podmínky postpolymerizační hydrolýzy methaniminových spojek Schiffových bází nacházejících se v sítích a podmínky následného odstranění hydrolýzou odštěpených molekul ze sítí. Prostudovat kovalentní strukturu hydrolýzou modifikovaných sítí zejména s ohledem na tvorbu nových funkčních skupin na substituentech sítí.
3. Stanovit texturní parametry hydrolýzou modifikovaných sítí a porovnat je s parametry původních sítí a určit rozsah modifikace textury v důsledku postpolymerizační hydrolýzy. Posoudit použitelnost navržené metody pro modifikaci textury studovaných sítí.

4. Experimentální část

4.1 Použité chemikálie

(Acetylacetonato)(norbornadien)rhodium(I), [Rh(nbd)acac], (Sigma-Aldrich)

4-Aminobifenyl, (Sigma-Aldrich, čistota > 98 %)

n-Decylamin, (Sigma-Aldrich, čistota > 99 %)

3,5-Diethynylbenzaldehyd, (Spectra, čistota > 97 %)

4-Ethynylanilin, (TCI, čistota > 98 %)

4-Ethynylbenzaldehyd, (Sigma-Aldrich, čistota > 97 %)

Methanol, (Lach:ner, p.a.)

4-Terc-butilanilin, (Abcr, čistota > 98 %)

Tetrakis(4-ethynylfenyl)methan, (TCI, čistota > 98 %)

p-Tolualdehyd, (Sigma-Aldrich, čistota > 97 %)

p-Toluidin, (Sigma-Aldrich, čistota > 99,6 %)

Výše uvedené chemikálie byly použity bez dalšího čištění.

Dichlormethan, (Lach:ner)

Dichlormethan použitý jako polymerizační rozpouštědlo byl destilován z P₂O₅.

4.2 Syntéza monomerů typu ethynylovaných Schiffových bází

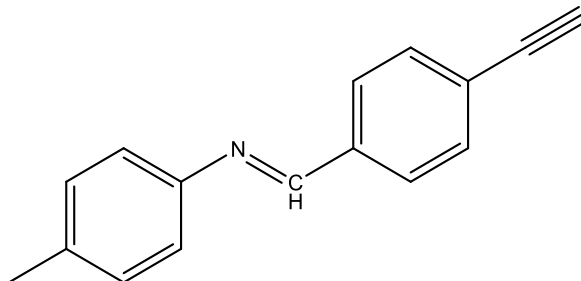
V rámci této diplomové práce bylo připraveno celkem 7 monomerů typu ethynylovaných Schiffových bází. Čtyři z těchto monomerů byly již dříve v literatuře popsány. Jednalo se o *N*-(*p*-tolyl)-1-(4-ethynylfenyl)methanimin (**M1**), *N*-(4-ethynylfenyl)-1-(*p*-tolyl)methanimin (**M2**), *N*-[4-(*tert*-butyl)fenyl]-1-(4-ethynylfenyl)methanimin (**M3**) a *N*-(*p*-tolyl)-1-(3,5-diethynylfenyl)methanimin (**M4**). Dále se jednalo o tři dosud nepopsané látky: *N*-[4-(*tert*-butyl)fenyl]-1-(3,5-diethynylfenyl)methanimin (**M5**), *N*-[(1,1'-bifenyl)-4-yl]-1-(3,5-diethynylfenyl)methanimin (**M6**) a *N*-decyl-1-(3,5-diethynylfenyl)methanimin (**M7**). Všechny syntetizované monomery byly připraveny přímými kondenzačními reakcemi aldehydů a aminů. Reakce probíhaly v methanolu za laboratorní teploty. Reakční doba byla 24 hodin.

Příprava jednotlivých monomerů probíhala vždy obdobně. V minimálním množství methanolu bylo smíšeno stechiometrické množství příslušných aldehydických a aminických prekurzorů. Reakce dále probíhala 24 hodin za stálého míchání na magnetické míchače, přičemž docházelo k vysrážení produktu. Poté byl vzniklý nerozpustný produkt izolován pomocí frity, kde byl následně promýván ledovým methanolem, tak aby byly odstraněny nezreagované prekurzory. Produkt byl následně sušen ve vakuové sušárně.

V následujících podkapitolách je uveden výčet připravených monomerů spolu s jejich dále používaným kódovým označením.

4.2.1 *N*-(*p*-tolyl)-1-(4-ethynylfenyl)methanimin – M1

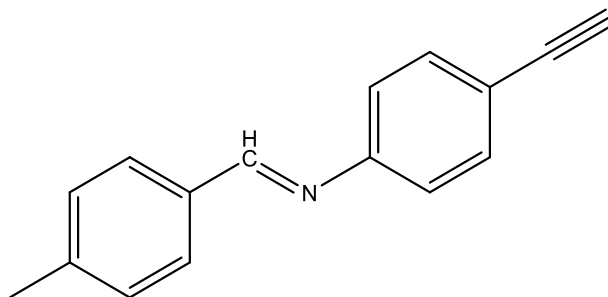
Monomer byl připraven dle práce Balcar a kolektiv. ^1H NMR spektrální data byla v souladu s touto prací.⁴²



Obrázek 13: *N*-(*p*-tolyl)-1-(4-ethynylfenyl)methanimin (**M1**).

4.2.2 *N*-(4-ethynylfenyl)-1-(*p*-tolyl)methanimin – M2

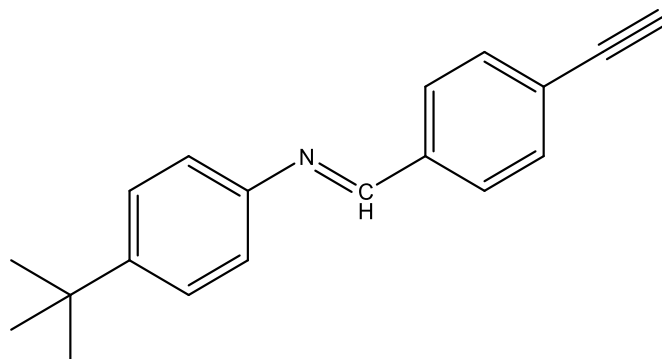
Monomer byl připraven dle práce Balcar a kolektiv. ^1H NMR spektrální data byla v souladu s touto prací.⁴²



Obrázek 14: *N*-(4-ethynylfenyl)-1-(*p*-tolyl)methanimin (**M2**).

4.2.3 *N*-[4-(*tert*-butyl)fenyl]-1-(4-ethynylfenyl)methanimin – M3

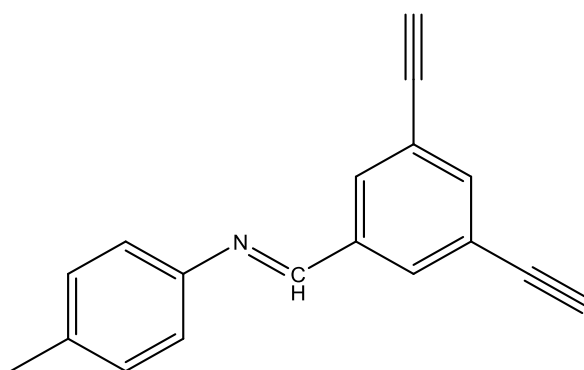
Monomer byl připraven dle práce Balcar a kolektiv. ^1H NMR spektrální data byla v souladu s touto prací.⁴²



Obrázek 15: *N*-[4-(*tert*-butyl)fenyl]-1-(4-ethynylfenyl)methanimin (**M3**).

4.2.4 *N*-(*p*-tolyl)-1-(3,5-diethynylfenyl)methanimin – M4

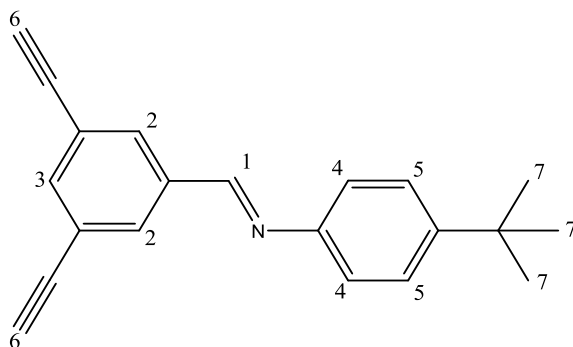
Monomer byl připraven dle práce Stahlová a kolektiv. ^1H NMR spektrální data byla v souladu s touto prací.⁴³



Obrázek 16: *N*-(*p*-tolyl)-1-(3,5-diethynylfenyl)methanimin (**M4**).

4.2.5 *N*-[4-(*tert*-butyl)fenyl]-1-(3,5-diethynylfenyl)methanimin – M5

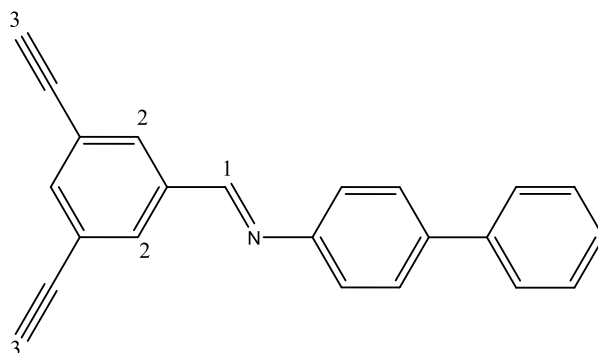
Kondenzační reakcí stechiometrického množství 3,5-diethynylbenzaldehydu a 4-*tert*-butylanilinu v minimálním množství MeOH byl připraven *N*-[4-(*tert*-butyl)fenyl]-1-(3,5-diethynylfenyl)methanimin (světlá krystalická látka, teplota tání $t_f = 90$ °C). Výtěžek reakce činil 66 %. δ_H (CD₂Cl₂, 400 MHz) 8,44 (s, 1H¹), 8,00 (d, 2H²), 7,69 (t, 1H³), 7,45-7,17 (m, 2H⁴, 2H⁵), 3,22 (s, 2H⁶), 1,34 (s, 9H⁷).



Obrázek 17: *N*-[4-(*tert*-butyl)fenyl]-1-(3,5-diethynylfenyl)methanimin (M5).

4.2.6 *N*-[(1,1'-bifenylyl)-4-yl]-1-(3,5-diethynylfenyl)methanimin – M6

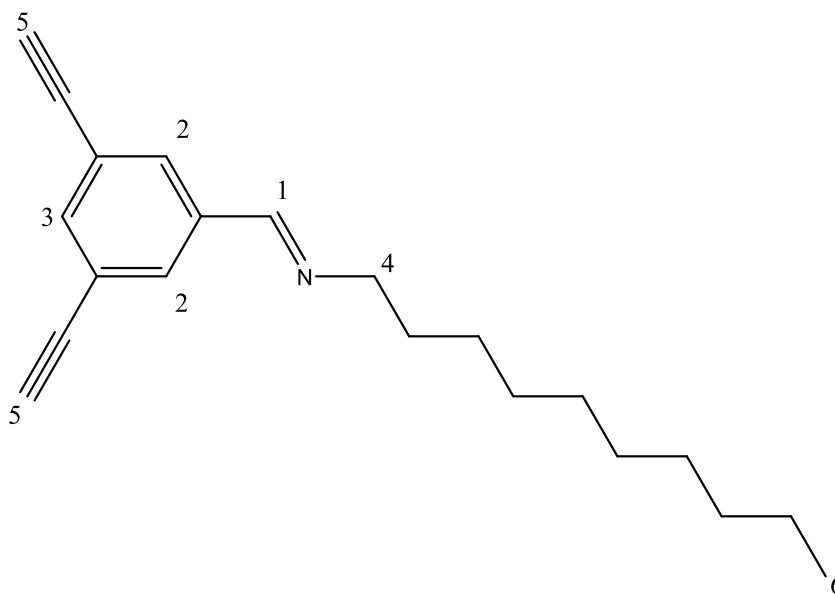
Kondenzační reakcí stechiometrického množství 3,5-diethynylbenzaldehydu a 4-aminobifenylylu v minimálním množství MeOH byl připraven *N*-[(1,1'-bifenylyl)-4-yl]-1-(3,5-diethynylfenyl)methanimin (světlá krystalická látka, teplota tání $t_f = 111,4$ °C). Výtěžek reakce činil 68 %. δ_H (CD₂Cl₂, 300 MHz) 8,49 (s, 1H¹), 8,04 (d, 2H²), 7,71 (m, H^{arom}), 7,68 (m, H^{arom}), 7,66 (m, H^{arom}), 7,63 (m, H^{arom}), 7,46 (m, H^{arom}), 7,34 (m, H^{arom}), 3,23 (s, 2H³).



Obrázek 18: *N*-[(1,1'-bifenylyl)-4-yl]-1-(3,5-diethynylfenyl)methanimin (M6).

4.2.7 *N*-decyl-1-(3,5-diethynylfenyl)methanimin – M7

Kondenzační reakcí stechiometrického množství 3,5-diethynylbenzaldehydu a *n*-decylaminu v minimálním množství MeOH byl připraven *N*-decyl-1-(3,5-diethynylfenyl)methanimin (bílá krystalická látka, teplota tání $t_f = 37,7$ °C). Výtěžek reakce činil 84 %. δ_H (CD₂Cl₂, 300 MHz) 8,20 (t, 1H¹), 7,82 (d, 2H²), 7,62 (t, 1H³), 3,59 (t, 2H⁴), 3,18 (s, 2H⁵), 1,66 (m, 2H^{alif}), 1,27 (m, 14H^{alif}), 0,88 (m, 3H⁶).



Obrázek 19: *N*-decyl-1-(3,5-diethynylfenyl)methanimin (**M7**).

4.3 Polymerizace

4.3.1 Kopolymerizace monoethynylovaných Schiffovýchází s tetrakis(4-ethynylfenyl)methanem

Kopolymerizace monoethynylovaných monomerů s tetrakis(4-ethynylfenyl)methanem probíhaly v dichlormethanu v atmosféře argonu. Součet koncentrací obou použitých komonomerů byl u všech reakcí konstantní a činil $c_{KOM} = 0,3 \text{ mol/l}$. Molární poměr obou komonomerů se v jednotlivých reakcích lišil. Kopolymerizace byly katalyzovány komplexem $[\text{Rh}(\text{nbd})\text{acac}]$, kdy koncentrace tohoto katalyzátoru činila obdobně jako u níže popsanych homopolymerizací $c_{KAT} = 15 \text{ mmol/l}$. Kopolymerizace byly zahájeny smísením roztoků komonomerů a roztoku katalyzátoru, které probíhalo za důkladného míchání. Reakční směs byla zatavena do skleněné ampule pod ochranou argonovou atmosférou a následně vložena do sušárny s konstantní teplotou $75 \text{ }^\circ\text{C}$. Reakční směs byla takto ponechána 7 dní. Po vychladnutí a otevření ampule byl připravený pevný produkt převeden na fritu a následně opakovaně promýván dichlormethanem do bezbarvého filtrátu. Produkt byl následně sušen v digestoři a po odpaření většiny dichlormethanu i pod vakuem za laboratorní teploty, a to do konstantní hmotnosti. Výtěžek byl stanoven gravimetricky. Konečným krokem přípravy bylo nadrcení produktu v achátové misce na jemný prášek.

4.3.2 Homopolymerizace diethynylovaných Schiffovýchází

Homopolymerizace diethynylovaných monomerů typu Schiffovýchází probíhala v dichlormethanu v atmosféře argonu při počáteční molární koncentraci příslušného monomeru $c_{MON} = 0,3 \text{ mol/l}$. Reakce byla katalyzována komplexem $[\text{Rh}(\text{nbd})\text{acac}]$, kdy koncentrace katalyzátoru činila $c_{KAT} = 15 \text{ mmol/l}$. Po smísení a důkladném promíchání roztoků monomeru a katalyzátoru, byla reakční směs zatavena do skleněné ampule pod ochranou argonovou atmosférou a následně vložena do sušárny s konstantní teplotou $75 \text{ }^\circ\text{C}$. Reakční směs byla takto ponechána 7 dní. Po vyjmutí a vychladnutí reakční směsi byla skleněná ampule otevřena. Pevný produkt byl následně oddělen od supernatantu pomocí frity. Pro vyčištění pevného produktu od zbytků reagentů bylo použito opakované promývání dichlormethanem, opakováno do bezbarvého filtrátu. Následně byl produkt sušen

v digestoři a po odpaření většiny dichlormethanu i pod vakuem za laboratorní teploty, a to až do dosažení konstantní hmotnosti. Výtěžek byl stanoven gravimetricky. Závěrečným krokem přípravy bylo nadrcení produktu v achátové misce na jemný prášek.

4.4 Kyselá hydrolýza

K chemickému oddělení templátovacích segmentů připravených polymerních sítí bylo využito kyselé hydrolýzy methaniminových spojek v postranních substituentech těchto sítí. K hydrolýze bylo užito pětinasobného molárního nadbytku kyseliny chlorovodíkové vůči vypočtenému molárnímu množství methaniminových spojek. Hydrolýza probíhala v prostředí methanolu (200 mg polymerní sítě suspendováno v 40 ml MeOH). Do suspendované sítě bylo následně přikapáno vypočtené množství 36% HCl. Reakční směs byla následně míchána 24 hodin. Po uplynutí stanoveného času byla hydrolyzovaná síť separována na fritě a opakovaně promývána methanolem a poté následně destilovanou vodou. V případě, že novou funkční skupinou hydrolyzované sítě byla skupina aldehydická, docházelo vzhledem k použitému hydrolytickému prostředí k nežádoucí tvorbě acetalů. S cílem rozložit tyto acetaly byla hydrolyzovaná síť opětovně převedena do baňky, kde byla ponechána reagovat s vodným roztokem kyseliny chlorovodíkové ($c_{\text{KYS}} = 0,1 \text{ mol/l}$) po dobu 24 hodin. Po ukončení transformace acetalů na aldehydy byla polymerní síť opět převedena na fritu a promývána destilovanou vodou do neutrálního pH. Následně byla síť sušena v digestoři a poté pod vakuem za laboratorní teploty. V případě, že novou funkční skupinou hydrolyzované sítě byla skupina $-\text{NH}_2$, vznikala tato skupina vzhledem k použitému hydrolytickému prostředí v protonizované formě ($-\text{NH}_3^+$). S cílem transformovat skupinu $-\text{NH}_3^+$ na skupinu $-\text{NH}_2$ byla proto síť ponechána reagovat s vodným roztokem potaše ($c_{\text{POTAŠ}} = 0,7 \text{ mol/l}$) po dobu 48 hodin. Po této operaci byla síť důkladně promývána destilovanou vodou do neutrálního pH. Následně byla síť sušena stejným způsobem jako v předešlém případě.

4.5 Metody

4.5.1 ^1H NMR spektroskopie v roztoku

Pro charakterizaci monomerů byly použity NMR spektrometry Bruker 400 MHz a Varian 300 MHz z laboratoře NMR spektroskopie na PřF UK. Analýzy vzorků byly prováděny v prostředí CD_2Cl_2 při koncentraci přibližně 10 mg látky na 1 ml použitého deuterovaného rozpouštědla.

4.5.2 ^{13}C CP/MAS NMR spektroskopie nerozpustných polymerních sítí

Pro měření ^{13}C CP/MAS (^{13}C Cross-Polarization Magic Angle Spinning) NMR byl využit spektrometr Bruker Avance III HD 500 US/WB. Vzorky byly měřeny v rotorcích ze ZrO_2 s průměrem 3,2 nebo 4 mm. Měření bylo prováděno při rotačních frekvencích 18 kHz. Měření prováděl Ing. Jiří Brus, Ph.D. na ÚMCH AV ČR.

4.5.3 Měření adsorpčních/desorpčních izoterm N_2

K texturní charakterizaci pomocí metody měření adsorpčních/desorpčních izoterm dusíku při 77 K byl využit přístroj Triflex V4.02, výrobce Micrometrics. Pevné jemně namleté vzorky byly odplyněny ve vakuu při teplotě 353 K a zbytkovém tlaku 1 Pa. Následně probíhalo měření adsorpčních a desorpčních izoterm. Měření probíhalo do relativního tlaku dusíku $p/p_0 = 0,99$ ($p_0 = 101\,325$ Pa). Na základě získaných adsorpčních/desorpčních izoterm byly provedeny výpočty vedoucí ke stanovení texturních charakteristik zkoumaných polymerních sítí. K výpočtu specifického povrchu (S_{BET}) byla využita metoda Brunauera, Emmetta a Tellera. Pro uvedenou metodu jsou rozhodná data naměřená v rozsahu $p/p_0 = 0,05$ až $p/p_0 = 0,25$. K odečtení maxima distribuce průměru mikropórů, D , byla využita Horvathova-Kawazoeho distribuční křivka diferenciálního objemu mikropórů. Dále byla získaná data využita pro stanovení celkového objemu mikropórů V_{MIK} , kdy celkový objem mikropórů odpovídal objemu kapalného dusíku zachyceného v mikropórech při relativním tlaku $p/p_0 = 0,1$, $[\rho(\text{N}_2, 77\text{ K}, 1) = 0,806\text{ g/cm}^3]$. Totální objem pórů, V_{TOT} , odpovídal objemu kapalného dusíku zachyceného ve vzorku při

relativním tlaku $p/p_0 = 0,99$. Měření na přístroji Triflex V4.02 provedla Bogdana Bashta, Ph.D. na KFMCH PřF UK.

4.5.4 Měření teploty tání

U nově připravených monomerů byla měřena teplota tání pomocí bodotávku Buchi B - 545, který je ve vlastnictví KOCH PřF UK. Měření provedla Mgr. Bohunka Šperlichová.

5. Výsledky a diskuze

5.1 Kopolymerní sítě připravené z monoethynylovaných Schiffových bází a jejich postpolymerizační modifikace

V rámci této kapitoly byla studována příprava, charakterizace a hydrolytická transformace polymerních sítí obsahujících monomerní jednotky vzniklé z monomerů typu monoethynylovaných Schiffových bází (monomery **M1**, **M2** a **M3** viz Kap. 4.2.1 až Kap. 4.2.3). Výše uvedené monomery obsahují pouze jednu polymerizovatelnou ethynylovou skupinu, z čehož vyplývá, že jejich řetězová homopolymerizace by mohla poskytnout pouze lineární produkty. S cílem získat produkty sesíťované (nejlépe hustě síťované) byly proto tyto monomery kopolymerizovány s tetraethynylovaným síťovadlem, tetrakis(4-ethynylfenyl)methanem označeným symbolem **S**.

5.1.1 Kopolymerní sítě s *N*-(*p*-tolyl)-1-fenylmethaniminovými substituenty: příprava a charakterizace

Monomer *N*-(*p*-tolyl)-1-(4-ethynylfenyl)methanimin (**M1**) použitý jako základní modelový monomer byl kopolymerizován s tetrakis(4-ethynylfenyl)methanem (**S**) při použití různého počátečního molárního poměru komonomerů v násadě (**M1**:**S** = 1:1, 2:1 a 4:1). Pro srovnání byla provedena též homopolymerizace síťovadla **S**. Polymerizace byly katalyzovány komplexem [Rh(nbd)acac], provedení polymerizací je popsáno v Kap. 4.3.1. Průběh polymerizací ukazuje Schéma 1.

Všechny polymerizace poskytly kvantitativní výtěžek příslušných produktů, lze tedy předpokládat, že komonomerní složení vzniklých kopolymerů odpovídalo komonomernímu složení kopolymerizačních násad. Připravené polymery byly označeny následujícími kódy, P[**M1**/**S**(1:1)], P[**M1**/**S**(2:1)], P[**M1**/**S**(4:1)] a P[**S**] (Tab. 2). Kódy obsahují jednak zkratky použitých monomerů a jednak (v kulatých závorkách) molární poměry komonomerů v násadě vyjádřené jako **M1**:**S**. Všechny připravené polymery byly hnědočervené pevné látky, které se nerozpouštěly a ani nebotnaly v dichlormethanu, methanolu, vodě, toluenu a tetrahydrofuranu.

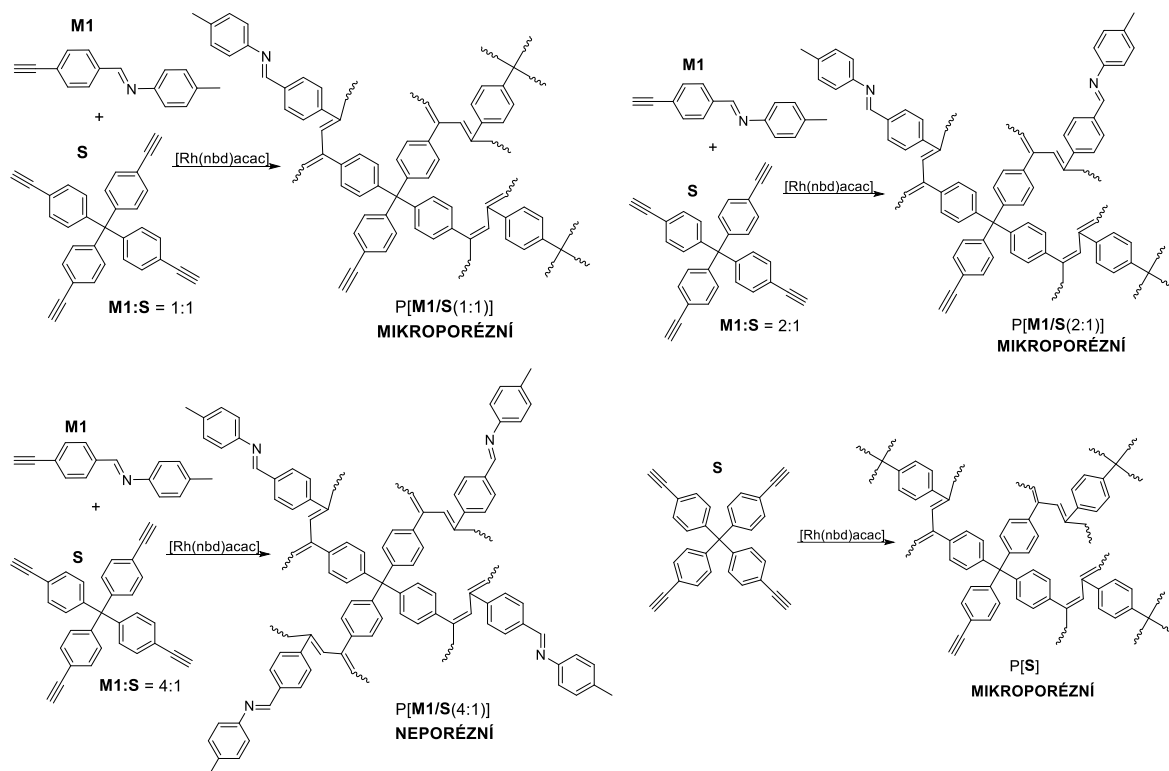
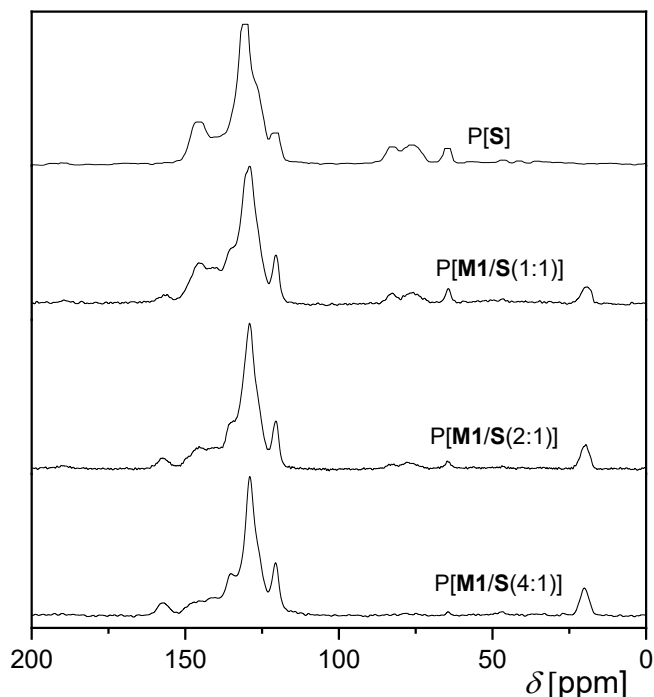


Schéma 1: Příprava P[M1/S(1:1)], P[M1/S(2:1)], P[M1/S(4:1)] a P[S].

Kovalentní struktura připravených polymerů byla studována metodou ^{13}C CP MAS NMR. Příslušná spektra jsou uvedena na Obr. 20. ^{13}C CP MAS NMR spektrum P[S] obsahovalo široký signál v oblasti $\delta = 115$ až 150 ppm, který odpovídal rezonanci uhlíkových atomů aromatických jader (C^{AROM}) a hlavních polyenových řetězců (C^{MC}). Kromě tohoto signálu byl ve spektru patrný signál $\delta = 65$ ppm, který příslušel centrálním uhlíkovým atomům tetrasubstituovaného methanu s hybridizací sp^3 . ^{13}C CP MAS NMR spektrum P[S] obsahovalo též širší signál v intervalu $\delta = 70$ až 88 ppm odpovídající atomům uhlíku nezreagovaných ethynylových skupin. Je tedy zřejmé, že při homopolymerizaci S nezreagovaly všechny ethynylové skupiny molekul monomerů a že některé z těchto skupin zůstaly přítomné na monomerních jednotkách vzniklého P[S]. Neúplná konverze ethynylových skupin zřejmě odrážela sterickou náročnost polymerizace všech čtyř polymerizovatelných skupin všech molekul S, ref.³ Metoda ^{13}C CP MAS NMR však neumožňovala studovat distribuci počtu nezreagovaných ethynylových skupin na jednotlivých monomerních jednotkách P[S].

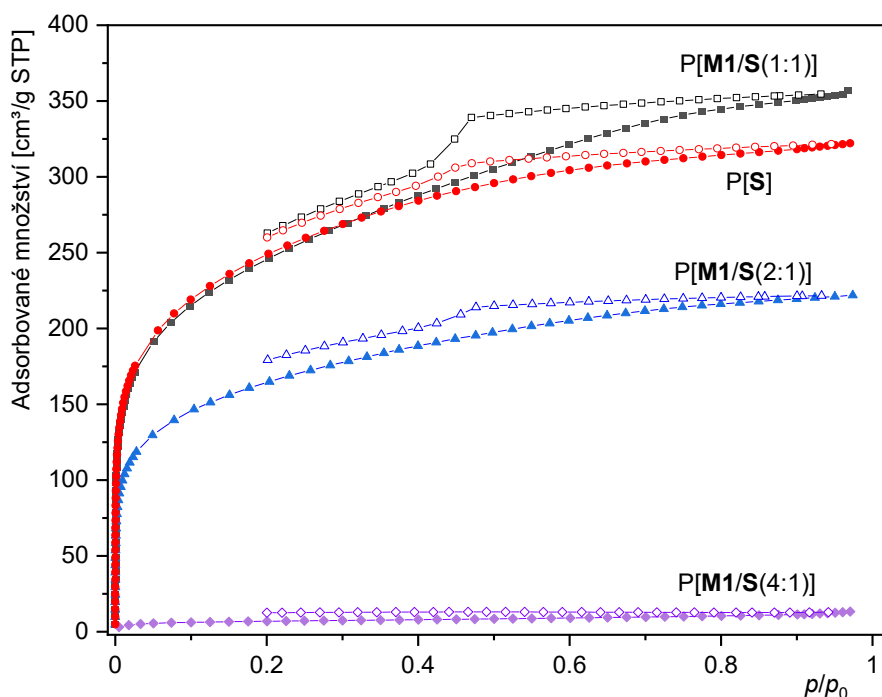


Obrázek 20: ^{13}C CP MAS NMR spektra P[S], P[M1/S(1:1)], P[M1/S(2:1)] a P[M1/S(4:1)].

^{13}C CP MAS NMR spektra kopolymerů P[M1/S(1:1)], P[M1/S(2:1)], P[M1/S(4:1)] obsahovala také široký signál v oblasti $\delta = 115$ až 150 ppm odpovídající atomům C^{AROM} a C^{MC} a signál sp^3 uhlíkových atomů tetrasubstituovaného methanu potvrzující přítomnost jednotek vzniklých z S. Přítomnost jednotek vzniklých z M1 (jednotky -M1-) prokazovaly ve spektrech kopolymerů následující signály: $\delta = 20$ ppm (atomy C methylových skupin) a $\delta = 158$ ppm (atomy C methaniminových skupin -CH=N-), přičemž intenzita těchto signálů narůstala s narůstajícím zastoupením monomerních jednotek -M1- v kopolymerech. Je tedy zřejmé, že monomer M1 byl zabudován do kopolymerů bez porušení charakteru postranních *N*-(*p*-tolyl)-1-fenylmethaniminových skupin.

V řadě polymerů P[S], P[M1/S(1:1)], P[M1/S(2:1)], P[M1/S(4:1)] postupně klesala v ^{13}C CP MAS NMR spektrech též intenzita signálů odpovídajících atomům uhlíků nezreagovaných ethynylových skupin. Toto zjištění může odrážet klesající obsah jednotek vzniklých z S v polymerech, je však též možné, že s klesajícím zastoupením monomeru S v zásadě současně narůstala konverze ethynylových skupin tohoto monomeru při polymerizaci. S klesajícím zastoupením monomeru S v zásadě totiž klesal průměrný počet

polymerizovatelných ethynylových skupin připadajících na jednu molekulu komonomeru a to v následující řadě: 4,0 (homopolymerizační násada **S**), 2,5 (násada **M1:S** = 1:1), 2,0 (násada **M1:S** = 2:1) a 1,6 (násada **M1:S** = 4:1). Výše uvedený rozbor ukazuje, že ^{13}C CP MAS NMR spektra kopolymerů P[**M1/S**(1:1)], P[**M1/S**(2:1)], P[**M1/S**(4:1)], jsou v souladu se strukturou těchto kopolymerů navrženou ve Schématu 1: připravené kopolymery mají kovalentní strukturu polyacetylenových sítí s uzly vzniklými z komonomeru **S** a lineárními jednotkami, které nesou *N*-(*p*-tolyl)-1-fenylmethaniminové postranní skupiny.



Obrázek 21: Adsorpční (plné symboly) a desorpční (prázdné symboly) isotermy N_2 (77 K) pro vzorky P[**M1/S**(1:1)], P[**M1/S**(2:1)], P[**M1/S**(4:1)] a P[**S**].

Tabulka 2: Texturní charakteristiky sítí připravených z komonomerů **M1** a **S**. Specifický povrch, S_{BET} , objem mikropórů, V_{MIK} , celkový objem pórů, V_{TOT} a podíl mikropórů na celkovém objemu pórů, $f_{\text{MIK}} = V_{\text{MIK}}/V_{\text{TOT}}$.

Kód sítě	Molární poměr M1:S v násadě	S_{BET} [m ² /g]	V_{MIK} [cm ³ /g]	V_{TOT} [cm ³ /g]	f_{MIK}
P[S]	0:1	885	0,34	0,50	0,68
P[M1/S(1:1)]	1:1	877	0,33	0,55	0,60
P[M1/S(2:1)]	2:1	578	0,23	0,34	0,68
P[M1/S(4:1)]	4:1	0	0	0	-

Textura polymerů P[S], P[M1/S(1:1)], P[M1/S(2:1)], P[M1/S(4:1)] byla studována metodou adsorpce/desorpce dusíku při 77 K. Metoda poskytla adsorpční/desorpční isotermy uvedené na Obr. 21 a následující charakteristiky: specifický povrch určený metodou Brunauera, Emmetta a Teller, S_{BET} , objem mikropórů, V_{MIK} , celkový objem pórů, V_{TOT} a podíl mikropórů na celkovém objemu pórů, $f_{\text{MIK}} = V_{\text{MIK}}/V_{\text{TOT}}$. Způsob určení těchto parametrů je uveden v Kap. 4.5.3. Texturní charakteristiky polymerů P[S], P[M1/S(1:1)], P[M1/S(2:1)], P[M1/S(4:1)] jsou uvedeny v Tab. 2. Texturní charakterizace ukázala, že s rostoucím zastoupením jednotek **-M1-** klesaly hodnoty S_{BET} připravených kopolymerů. Kopolymery P[M1/S(1:1)] a P[M1/S(2:1)] měly jednoznačně mikro/mesoporézní texturu s vysokým zastoupením mikropórů (60 až 70 % celkového objemu pórů) obdobně jako homopolymer P[S]. Oproti tomu kopolymer P[M1/S(4:1)] (kopolymer s nejvyšším zastoupením jednotek **-M1-**) byl neporézní. Adsorpční/desorpční isotermy N₂ získané pro P[S], P[M1/S(1:1)] a P[M1/S(2:1)] (Obr. 21) vykazovaly obdobný průběh, a to: (i) prudký nárůst adsorbovaného množství při $p/p_0 < 0,1$ (charakteristické pro vysoké zastoupení mikropórů v porézních materiálech) a (ii) mírnou (ne zcela uzavřenou) hystrezi, danou zřejmě přítomností mesopórů ve vzorcích. Mikro- a mesopóry vznikly v P[S], P[M1/S(1:1)] a v P[M1/S(2:1)] zřejmě díky rigiditě segmentů těchto vzorků a díky jejich dostatečnému sesíťování. K pozorovanému poklesu (až ztrátě) porozity v důsledku nárůstu obsahu lineárních jednotek **-M1-** ve vzorcích mohly přispívat dva faktory. Vyšší obsah jednotek **-M1-** mohl snižovat rozsah sesíťování polymerů, neboť s nárůstem obsahu **-M1-** klesal paralelně v kopolymerech obsah uzlových jednotek vzniklých ze síťovadla **S**. K poklesu (ztrátě) porozity však mohla přispívat též objemnost postranních

N-(*p*-tolyl)-1-fenylmethaniminových skupin lineárních jednotek **-M1-** (Schéma 1). Tyto skupiny mohly totiž (zčásti či úplně) obsadit volný objem vzniklý v důsledku síťování a rigidity kopolymerů.

5.1.2 Kopolymerní síť s *N*-(*p*-tolyl)-1-fenylmethaniminovými substituenty: postpolymerizační transformace

Kovalentní struktura sítí P[**M1/S**(1:1)], P[**M1/S**(2:1)] a P[**M1/S**(4:1)] byla navržena tak, aby bylo možné studovat postpolymerizační hydrolytickou transformaci těchto sítí cílenou na potenciální ovlivnění texturních parametrů a charakteru funkcionalizace těchto sítí. Síť P[**M1/S**(1:1)], P[**M1/S**(2:1)] a P[**M1/S**(4:1)] obsahovaly (v různém množství) *N*-(*p*-tolyl)-1-fenylmethaniminové postranní skupiny, ve kterých byla dvě benzenová jádra propojena hydrolyzovatelnou methaniminovou spojkou. Uvažovali jsme, že kyselé hydrolytické štěpení methaniminových spojek by mohlo vést k uvolnění molekul *p*-toluidinu ze sítě a současně k tvorbě benzaldehydových postranních skupin v síti tak, jak je ukázáno ve Schématu 2. Síť P[**M1/S**(1:1)], P[**M1/S**(2:1)] a P[**M1/S**(4:1)] byly proto podrobeny hydrolyze v prostředí methanol/HCl za laboratorní teploty, jak je popsáno v Kap. 4.4. Počáteční experimenty ukázaly, že pro dosažení vysoké účinnosti hydrolyzy methaniminových spojek je třeba reakční doby 24 hodin. Dále se ukázalo, že jednostupňová hydrolyza v prostředí methanol/HCl poskytovala síť, ve kterých byla část aldehydických skupin přeměněna reakcí s methanolem na skupiny dimethylacetalové. Pro získání dobře definovaných modifikovaných sítí obsahujících pouze benzaldehydové postranní segmenty bylo proto třeba hydrolyzu pomocí systému methanol/HCl doplnit o následnou hydrolyzu v prostředí voda/HCl. Touto (sekundární) hydrolyzou se podařilo účinně přeměnit benzaldehyddimethylacetalové segmenty sítě na segmenty benzaldehydové. Optimalizace hydrolyzy byla sledována metodou ¹³C CP MAS NMR. Dobře definované hydrolyticky modifikované síť získané z P[**M1/S**(1:1)], P[**M1/S**(2:1)] a P[**M1/S**(4:1)] za optimalizovaných podmínek byly označeny symboly P[**M1/S**(1:1)]/H, P[**M1/S**(2:1)]/H a P[**M1/S**(4:1)]/H. ¹³C CP MAS NMR spektra těchto sítí jsou spolu se spektry sítí výchozích uvedena na Obr. 22 až 24. Jak je patrné z Obr. 22 až 24, ¹³C CP MAS NMR spektra sítí P[**M1/S**(1:1)]/H, P[**M1/S**(2:1)]/H a P[**M1/S**(4:1)]/H neobsahovala signály atomů uhlíků methaniminových skupin ($\delta = 158$ ppm), což svědčilo o vysokém rozsahu hydrolytického štěpení těchto skupin. Spektra P[**M1/S**(1:1)]/H, P[**M1/S**(2:1)]/H a P[**M1/S**(4:1)]/H dále prakticky neobsahovala signály uhlíků methylových skupin ($\delta = 20$ ppm), což svědčilo o tom, že molekuly *p*-toluidinu byly nejen účinně hydrolyticky odštěpeny, ale též účinně ze sítí vymyty a převedeny do kapalné fáze hydrolytického systému. ¹³C CP MAS NMR spektra

P[**M1/S**(1:1)]/H, P[**M1/S**(2:1)]/H a P[**M1/S**(4:1)]/H naopak (na rozdíl od spekter sítí původních) obsahovala zřetelný signál $\delta = 189$ ppm, který odpovídal atomům uhlíku aldehydových skupin vzniklých cestou hydrolyzy na postranních benzenových jádrech lineárních jednotek -**M1**-. Je tedy možno konstatovat, že hydrolyza P[**M1/S**(1:1)], P[**M1/S**(2:1)] a P[**M1/S**(4:1)] proběhla v souladu se Schématem 2 a poskytla sítě P[**M1/S**(1:1)]/H, P[**M1/S**(2:1)]/H a P[**M1/S**(4:1)]/H, ve kterých byly původní *N*-(*p*-tolyl)-1-fenylmethaniminové postranní skupiny nahrazeny (s vysokou účinností) skupinami benzaldehydovými.

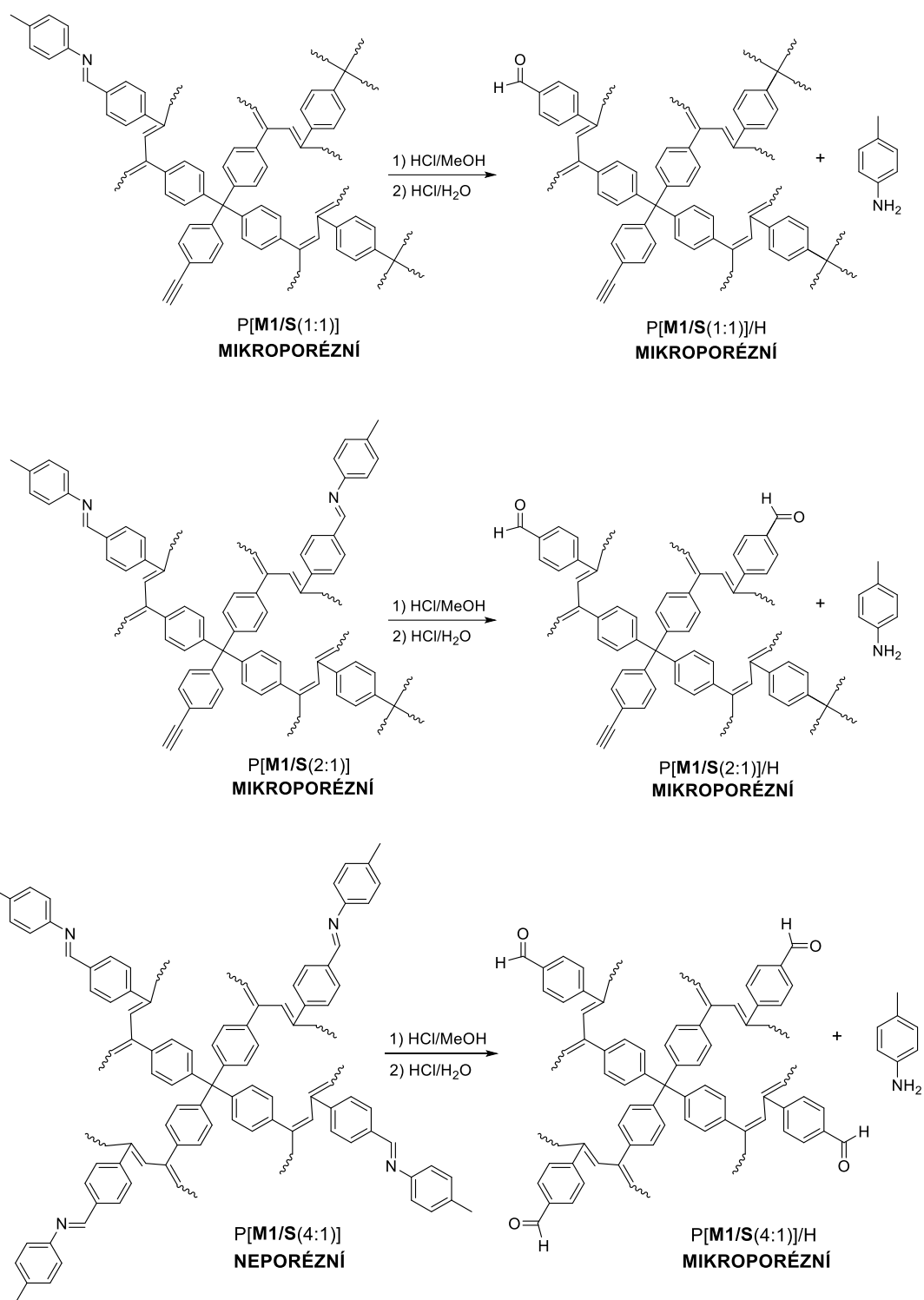
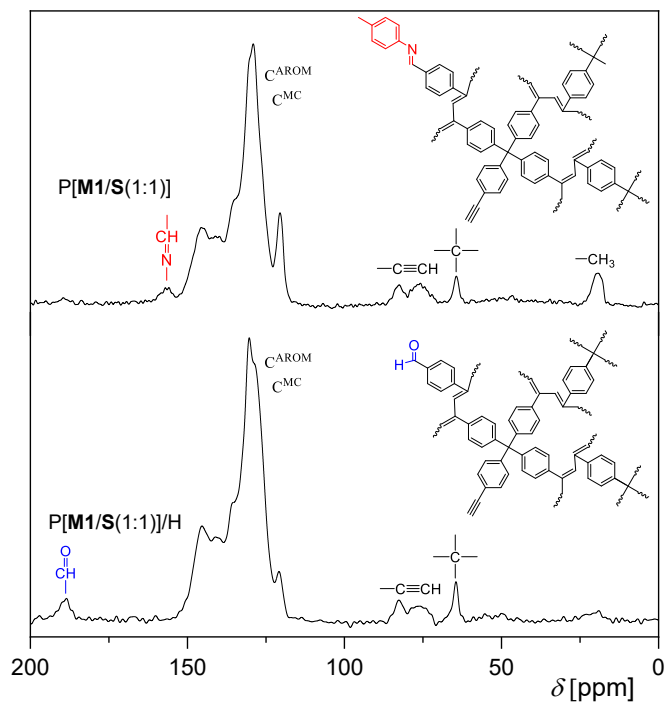
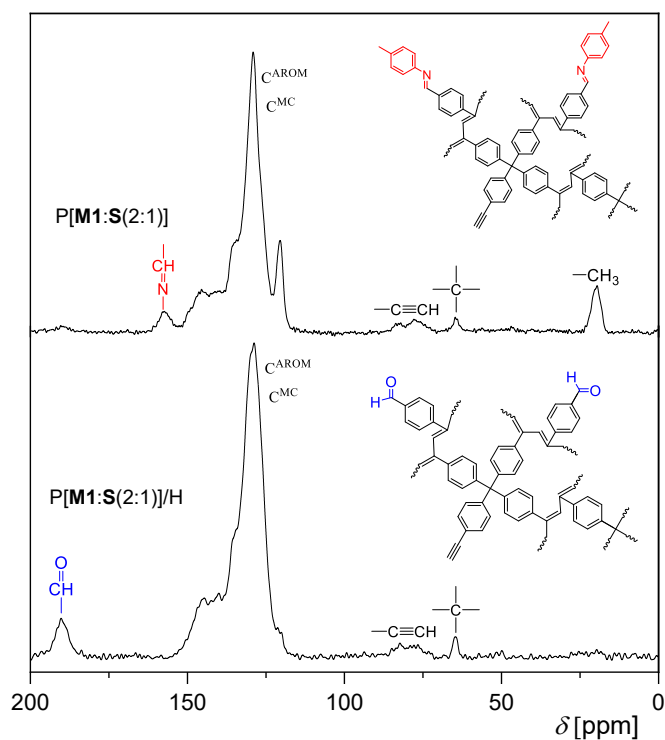


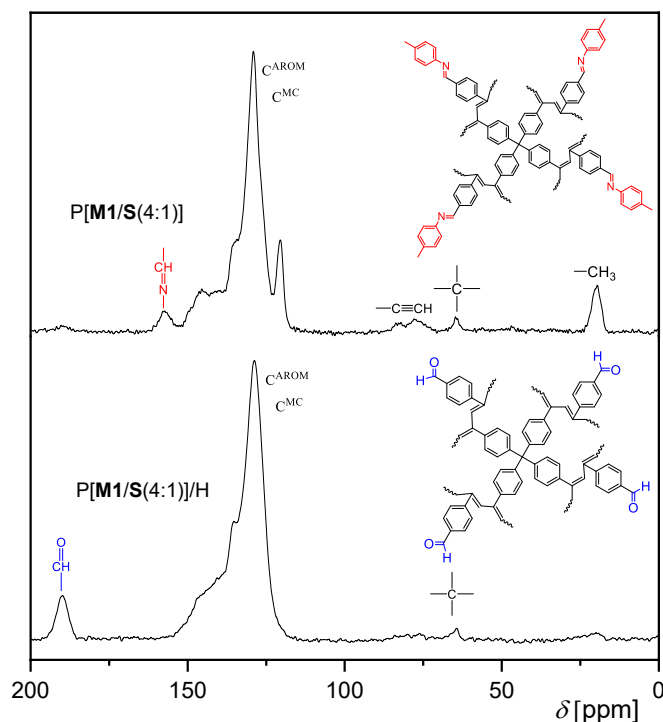
Schéma 2: Postpolymerizační hydrolytická modifikace P[M1/S(1:1)], P[M1/S(2:1)] a P[M1/S(4:1)] poskytující polymerní sítě P[M1/S(1:1)]/H, P[M1/S(2:1)]/H a P[M1/S(4:1)]/H.



Obrázek 22: ^{13}C CP MAS NMR spektra původní sítě $\text{P}[\text{M1/S}(1:1)]$ a hydrolyticky modifikované sítě $\text{P}[\text{M1/S}(1:1)]/\text{H}$.



Obrázek 23: ^{13}C CP MAS NMR spektra původní sítě $\text{P}[\text{M1/S}(2:1)]$ a hydrolyticky modifikované sítě $\text{P}[\text{M1/S}(2:1)]/\text{H}$.



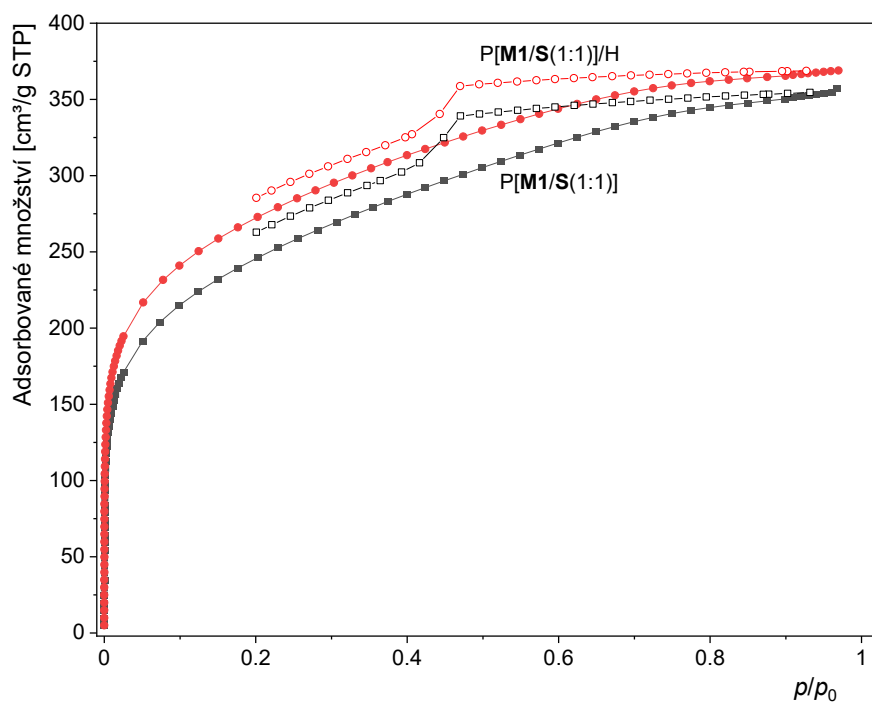
Obrázek 24: ^{13}C CP MAS NMR spektra původní sítě P[M1/S(4:1)] a hydrolyticky modifikované sítě P[M1/S(4:1)]/H.

Vliv postpolymerizační hydrolytické transformace sítí na jejich texturní charakteristiky byl studován metodou adsorpce/desorpce dusíku při 77 K. Adsorpční/desorpční isotermy N_2 modifikovaných sítí P[M1/S(1:1)]/H, P[M1/S(2:1)]/H a P[M1/S(4:1)]/H jsou uvedeny na Obr. 25 až 27, kde jsou vždy porovnány s isotermami pro nemodifikované sítě P[M1/S(1:1)], P[M1/S(2:1)] a P[M1/S(4:1)]. Texturní parametry modifikovaných a nemodifikovaných sítí jsou uvedeny v Tab. 3. Z výsledků adsorpčních měření je patrné, že postpolymerizační hydrolytická transformace sítí nezpůsobila ztrátu jejich porozity a že naopak ve všech případech došlo v důsledku hydrolytického odstranění molekul *p*-toluidinu ze sítí k nárůstu kapacity sítí při záchytu dusíku a k nárůstu všech tří sledovaných texturních parametrů S_{BET} , V_{MIK} a V_{TOT} (Obr. 25 až 27, Tab. 3). Při transformaci sítě P[M1/S(1:1)] na síť P[M1/S(1:1)]/H došlo k desetiprocentnímu nárůstu hodnoty S_{BET} . Transformace P[M1/S(2:1)] na P[M1/S(2:1)]/H byla doprovázena nárůstem hodnoty S_{BET} o 19 %. Nejzajímavější výsledek byl dosažen v případě transformace P[M1/S(4:1)] na P[M1/S(4:1)]/H, v rámci které se původně neporézní síť P[M1/S(4:1)] změnila na mikro/mesoporézní síť P[M1/S(4:1)]/H s vysokou hodnotou $S_{\text{BET}} = 623 \text{ m}^2/\text{g}$. Nárůst hodnot

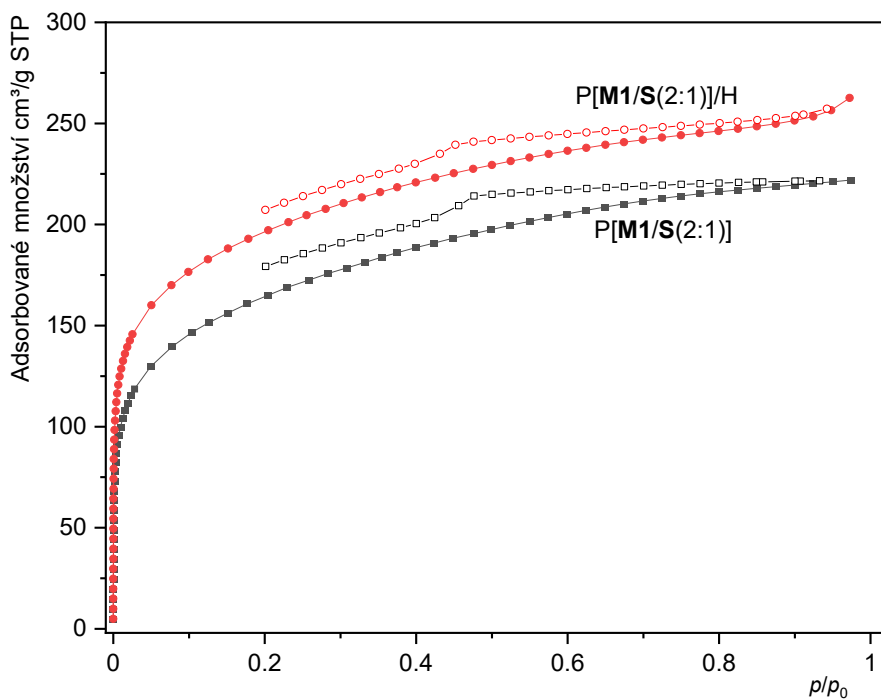
S_{BET} dosažený postpolymerizační transformací je (v závislosti na obsahu jednotek -**M1**- v sítích) ukázán na Obr. 28. Obdobně jako hodnoty S_{BET} narůstaly v důsledku postpolymerizační transformace i hodnoty V_{MIK} a V_{TOT} , jak dokumentují Obr. 29 a 30. Na základě tvarů adsorpčních/desorpčních isoterem a hodnot V_{MIK} a V_{TOT} je možno konstatovat, že všechny modifikované sítě měly mikro/mesoporézní texturu. Zastoupení mikropórů v modifikovaných sítích (65 až 76 % celkového objemu pórů) bylo obdobné jako v sítích původních. Nejvyšší zastoupení mikropórů bylo zjištěno u sítě P[**M1/S**(4:1)]/H ($f_{MIK} = 0,76$), tedy u sítě, ve které porézní textura vznikla výhradně v důsledku postpolymerizační hydrolytické modifikace.

Tabulka 3: Texturní charakteristiky původních a hydrolyticky modifikovaných sítí připravených z komonomerů **M1** a **S**. Specifický povrch, S_{BET} , objem mikropórů, V_{MIK} , celkový objem pórů, V_{TOT} a podíl mikropórů na celkovém objemu pórů, $f_{MIK} = V_{MIK}/V_{TOT}$.

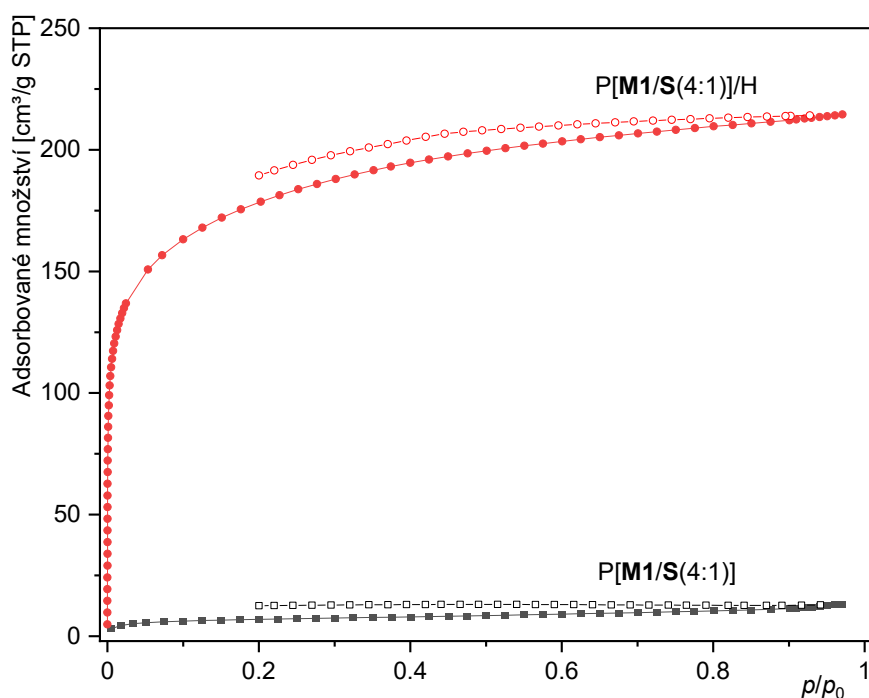
Původní sítě					Hydrolyticky modifikované sítě				
Kód sítě	S_{BET} [m ² /g]	V_{MIK} [cm ³ /g]	V_{TOT} [cm ³ /g]	f_{MIK}	Kód sítě	S_{BET} [m ² /g]	V_{MIK} [cm ³ /g]	V_{TOT} [cm ³ /g]	f_{MIK}
P[M1/S (1:1)]	877	0,33	0,55	0,60	P[M1/S (1:1)]/H	966	0,37	0,57	0,65
P[M1/S (2:1)]	578	0,23	0,34	0,68	P[M1/S (2:1)]/H	690	0,27	0,41	0,66
P[M1/S (4:1)]	0	0	0	-	P[M1/S (4:1)]/H	623	0,25	0,33	0,76



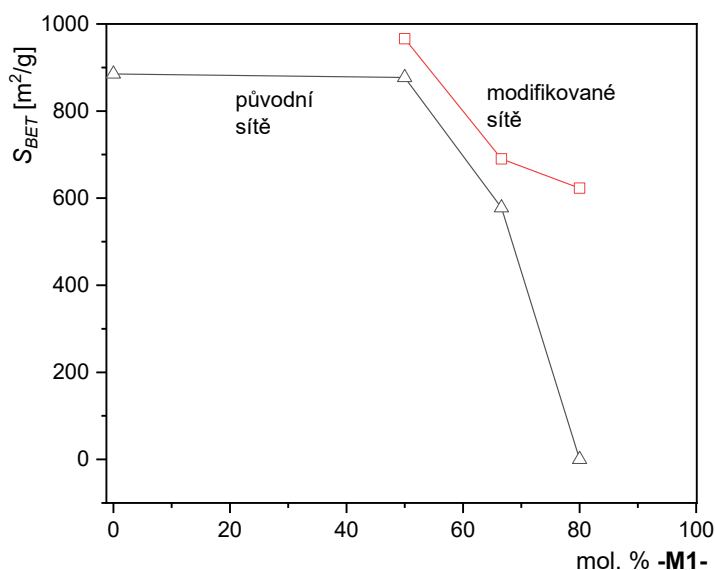
Obrázek 25: Adsorpční (plné symboly) a desorpční (prázdňé symboly) isotermy N₂ (77 K) pro původňí síť P[M1/S(1:1)] a hydrolyticky modifikovanou síť P[M1/S(1:1)]/H.



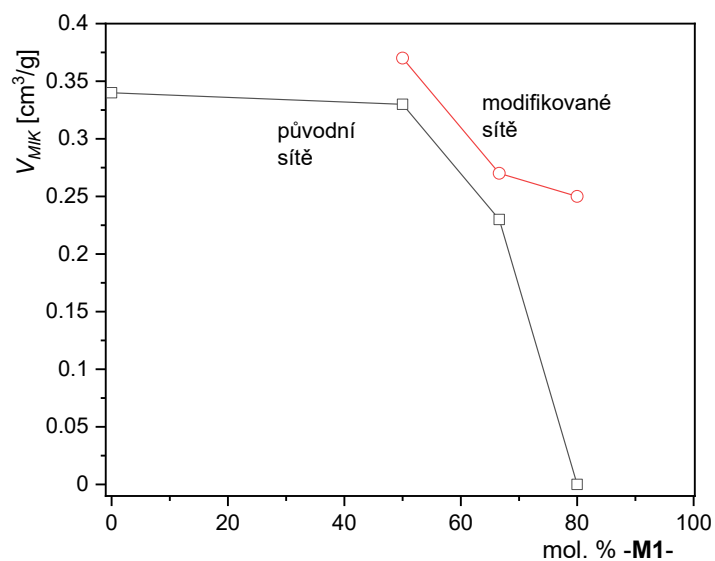
Obrázek 26: Adsorpční (plné symboly) a desorpční (prázdňé symboly) isotermy N₂ (77 K) pro původňí síť P[M1/S(2:1)] a hydrolyticky modifikovanou síť P[M1/S(2:1)]/H.



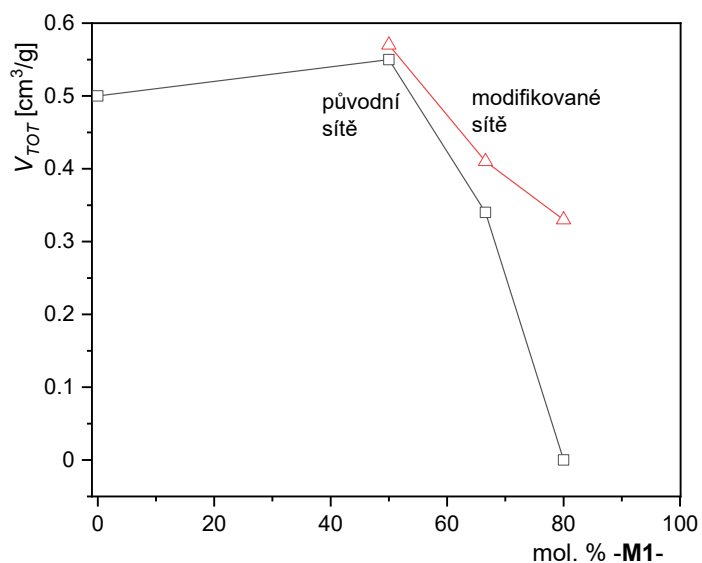
Obrázek 27: Adsorpční (plné symboly) a desorpční (prázdné symboly) isotermy N_2 (77 K) pro původní síť P[M1/S(4:1)] a hydrolyticky modifikovanou síť P[M1/S(4:1)]/H.



Obrázek 28: Závislost S_{BET} na zastoupení jednotek typu **-M1-** v původních sítích a hydrolyticky modifikovaných sítích. Jednotky **-M1-** jsou substituovány *N*-(*p*-tolyl)-1-fenylmethaniminovými skupinami (původní síť) a benzaldehydovými skupinami (modifikované síť).

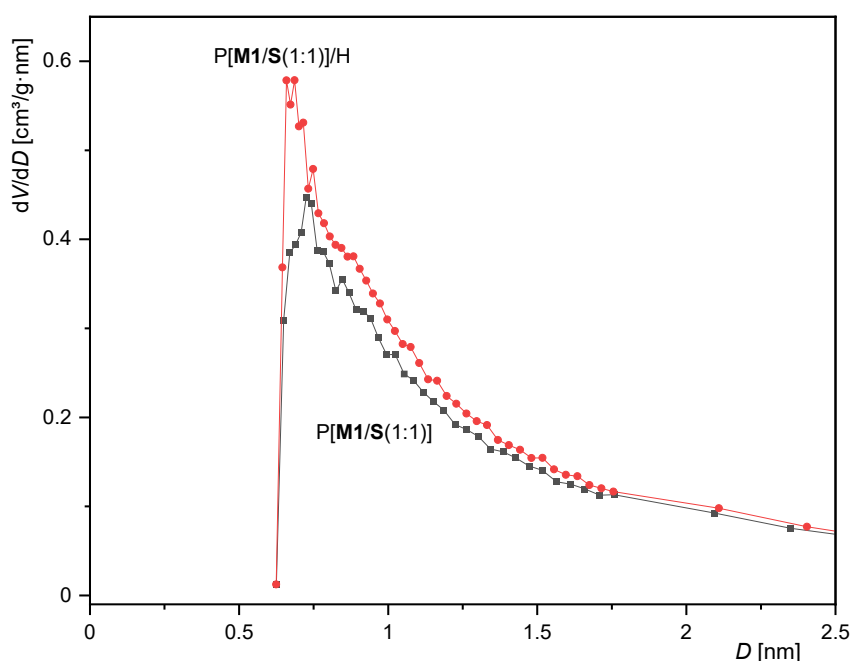


Obrázek 29: Závislost V_{MIK} na zastoupení jednotek typu **-M1-** v původních sítích a hydrolyticky modifikovaných sítích. Jednotky **-M1-** jsou substituovány *N*-(*p*-tolyl)-1-fenylmethaniminovými skupinami (původní síť) a benzaldehydovými skupinami (modifikované síť).

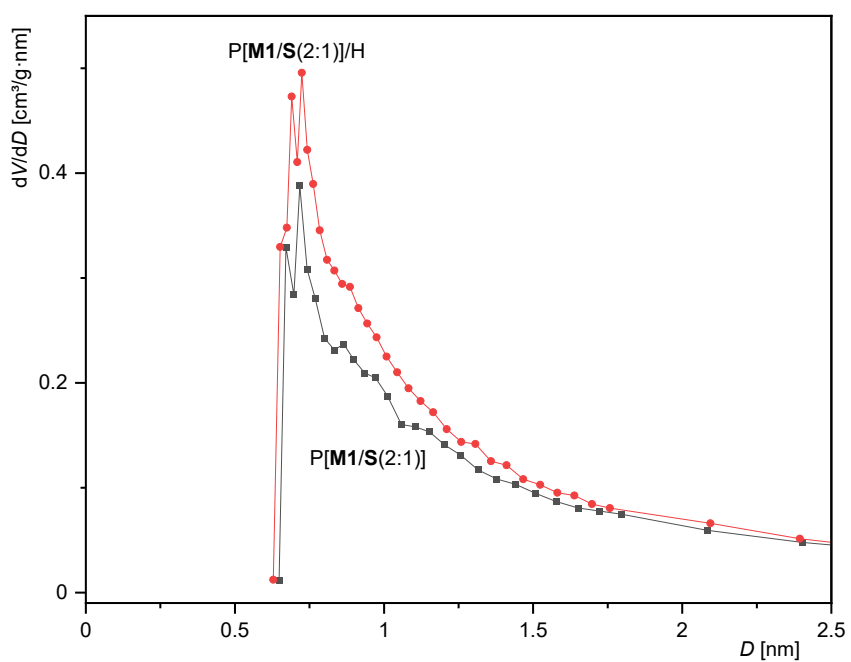


Obrázek 30: Závislost V_{TOT} na zastoupení jednotek typu **-M1-** v původních sítích a hydrolyticky modifikovaných sítích. Jednotky **-M1-** jsou substituovány *N*-(*p*-tolyl)-1-fenylmethaniminovými skupinami (původní síť) a benzaldehydovými skupinami (modifikované síť).

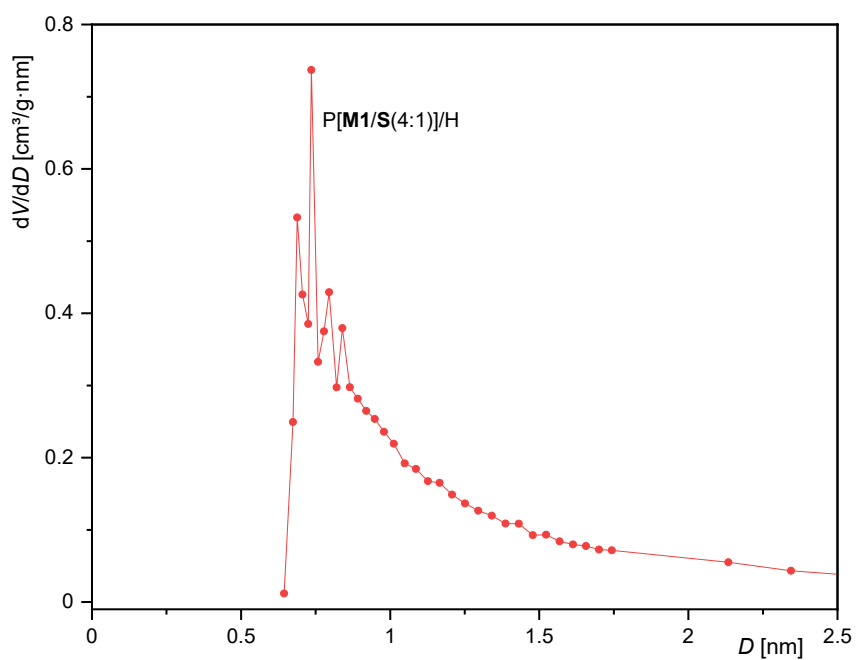
Distribuce průměrů mikropórů modifikovaných sítí P[M1/S(1:1)]/H, P[M1/S(2:1)]/H a P[M1/S(4:1)]/H jsou uvedeny na Obr. 31, 32, a 33. Ukazuje se, že u všech třech sítí byla maxima těchto distribucí při hodnotě průměru $D = 0,7$ až $0,75$ nm. Na Obr. 31 a 32 jsou též porovnány distribuce průměrů mikropórů modifikovaných sítí P[M1/S(1:1)]/H a P[M1/S(2:1)]/H s distribucemi určenými pro síť původní [M1/S(1:1)] a P[M1/S(2:1)]. Ukazuje se, že postpolymerizační modifikace neměla výraznější jednoznačný vliv na změnu těchto distribucí.



Obrázek 31: Distribuce průměrů mikropórů D v sítích P[M1/S(1:1)] a P[M1/S(1:1)]/H.



Obrázek 32: Distribuce průměrů mikropórů D v sítích $P[\text{M1/S}(2:1)]$ a $P[\text{M1/S}(2:1)]/\text{H}$.



Obrázek 33: Distribuce průměrů mikropórů D v síti $P[\text{M1/S}(4:1)]/\text{H}$.

Závěrem této kapitoly je možno konstatovat, že se podařilo uskutečnit navržené hydrolytické modifikace sítí P[M1/S(1:1)], P[M1/S(2:1)] a P[M1/S(4:1)], při kterých byly ze sítí s vysokou účinností odstraněny původně kovalentně vázané molekuly *p*-toluidinu. Touto cestou byly do sítí nově zavedeny skupiny aldehydické. Nejdůležitějším zjištěním je skutečnost, že modifikace proběhly bez kolapsu porézní textury sítí, která byla dostatečně stabilní, zřejmě v důsledku rozsáhlého propojení segmentů sítí. Naopak, všechny provedené modifikace měly za následek nárůst celkové porozity sítí a nárůst jejich specifického povrchu. V jednom případě byla dokonce původně neporézní síť hydrolyticky modifikována na mikro/mesoporézní síť s vysokým specifickým povrchem. Je možno konstatovat, že nové póry v sítích vznikaly v důsledku uvolňování objemu původně zaplněného kovalentně vázanými molekulami *p*-toluidinu. Z tohoto pohledu je možno na molekuly *p*-toluidinu pohlížet jako na kovalentně vázaný odstranitelný templát. Následující kapitoly se věnují vlivu typu širšího spektra templátovacích molekul na průběh hydrolytické transformace kopolymerních sítí se segmenty typu hydrolyzovatelných Schiffovýchází.

5.1.3. Kopolymerní síť s *N*-fenyl-1-(*p*-tolyl)methaniminovými substituenty: příprava, charakterizace

V Kap. 5.1.1 a 5.1.2 byl diskutován úspěšný koncept přípravy kopolymerních sítí s methaniminovými skupinami. Postpolymerizační hydrolyza methaniminových skupin umožnila odstranit ze sítí kovalentně vázané templátovací molekuly *p*-toluidinu, což vedlo ke vzniku texturně modifikovaných sítí s aldehydickými skupinami. V návaznosti na výsledky experimentů popsanych v Kap. 5.1.1 a 5.1.2 bylo dalším cílem posoudit vliv konstitučního uspořádání v oblasti methaniminových skupin a to jednak (i) na kovalentní a texturní charakteristiky připravovaných sítí a (ii) jednak na hydrolyzovatelnost těchto skupin. Postpolymerizační hydrolyza methaniminových skupin měla v tomto případě poskytnout texturně modifikované síť se skupinami -NH_2 . Jako výchozí komonomer pro tyto syntézy byl zvolen *N*-(4-ethynylfenyl)-1-(*p*-tolyl)methanimin (**M2**). Monomer **M2** má stejnou molekulovou hmotnost a stejnou velikost molekuly jako monomer **M1** použitý v Kap. 5.1.1 a 5.1.2. Jediný rozdíl mezi těmito dvěma monomery spočívá v orientaci methaniminové skupiny vůči polymerizovatelné skupině ethynylové. V případě **M2** je methaniminová skupina navázána na fenylacetylenový segment molekuly přes atom dusíku. V případě **M1** byla methaniminová skupina vázána k fenylacetylenovému segmentu přes atom uhlíku.

Monomer **M2** byl kopolymerizován se síťovadlem **S** při použití dvou různých počátečních molárních poměrů komonomerů v násadě (**M2**:**S** = 2:1 a 4:1). Polymerizace byla katalyzována komplexem $[\text{Rh}(\text{nbd})\text{acac}]$. Bližší detaily provedení kopolymerizace jsou popsány v Kap. 4.3.1. Průběh kopolymerizace je zachycen na Schématu 3. Obdobně jako v Kap. 5.1.1. poskytly i v tomto případě obě kopolymerizace kvantitativní výtěžky a lze tedy předpokládat, že komonomerní složení vzniklých kopolymerů odpovídalo komonomernímu složení násady. Připravené polymery byly označeny jako $\text{P}[\text{M2/S}(2:1)]$ a $\text{P}[\text{M2/S}(4:1)]$ (viz Tab. 4). Oba připravené polymery byly hnědočervené pevné látky, které se nerozpouštěly a ani nebotnaly v dichlormethanu, methanolu, vodě, toluenu a tetrahydrofuranu.

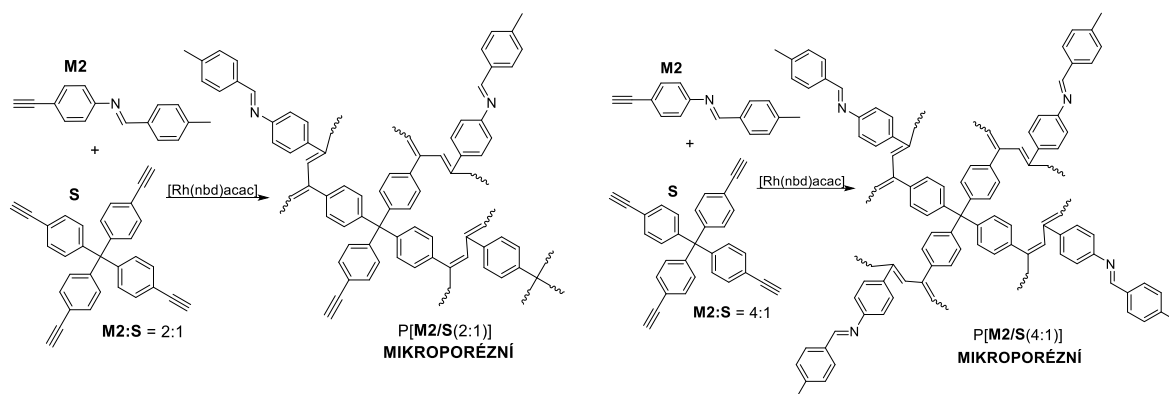


Schéma 3: Příprava P[M2/S(2:1)] a P[M2/S(4:1)].

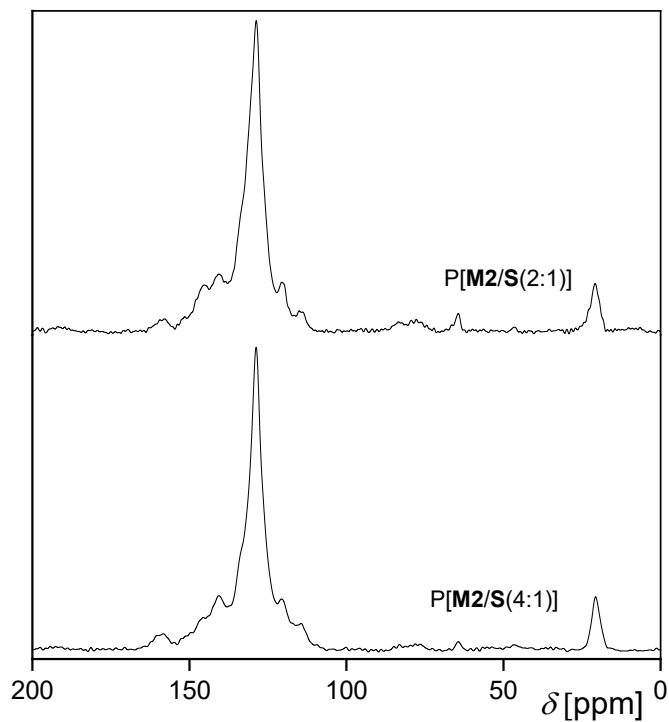
Tabulka 4: Texturní charakteristiky kopolymerů připravených z komonomerů **M2** a **S**. Specifický povrch, S_{BET} , objem mikroporů, V_{MIK} , celkový objem pórů, V_{TOT} a podíl mikroporů na celkovém objemu pórů, $f_{\text{MIK}} = V_{\text{MIK}}/V_{\text{TOT}}$.

Kód sítě	Molární poměr M2:S v násadě	S_{BET} [m ² /g]	V_{MIK} [cm ³ /g]	V_{TOT} [cm ³ /g]	f_{MIK}
P[M2/S(2:1)]	2:1	649	0,25	0,40	0,63
P[M2/S(4:1)]	4:1	0	0	0	-

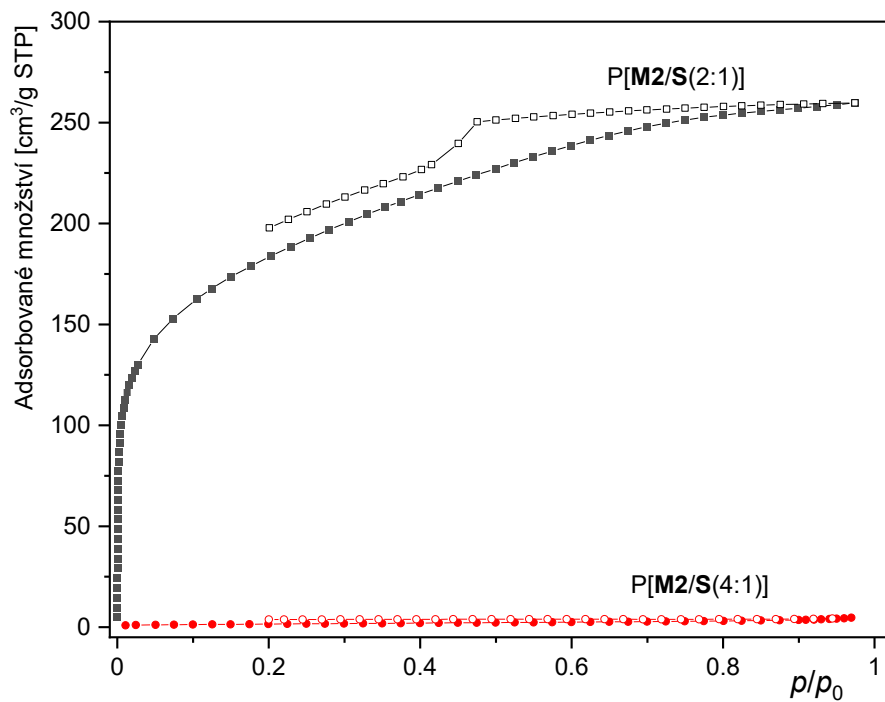
Kovalentní struktura připravených polymerů byla obdobně jako v předcházející Kap. 5.1.1 studována metodou ¹³C CP MAS NMR. Příslušná spektra jsou uvedena na Obr. 34: ¹³C CP MAS NMR spektra obou připravených polymerů obsahovala široký signál v oblasti $\delta = 110$ až 150 ppm, který odpovídal rezonanci uhlíkových atomů aromatických jader (C^{AROM}) a hlavních polymerních řetězců (C^{MC}). Ve spektrech byl též jasně patrný signál příslušející centrálnímu uhlíkovému atomu tetrasubstituovaného methanu $\delta = 65$ ppm. Ve spektru byl též slabě patrný široký signál odpovídající nezreagovaným ethynylovým skupinám $\delta = 70$ až 85 ppm. Dále byly ve spektrech patrné signály atomů uhlíku methaniminové spojky $\delta = 160$ ppm a atomů uhlíku methylové skupiny vázané na aromatické jádro $\delta = 20$ ppm. Na základě výše uvedeného lze usuzovat, že došlo k zabudování obou dvou komonomerů do kopolymerů P[M2/S(2:1)] a P[M2/S(4:1)] a zejména, že komonomer **M2** byl zabudován do kopolymerů bez porušení methaniminových skupin.

Studiem texturních parametrů metodou adsorpce/desorpce dusíku při 77 K byly získány adsorpční/desorpční izotermny zobrazené na Obr. 35 a příslušné texturní parametry uvedené v Tab. 4. Hodnoty S_{BET} P[M2/S(2:1)] a P[M2/S(4:1)] ukázaly stejný trend jako v případě kopolymerních sítí obsahujících jednotky vzniklé z komonomeru M1 (Kap. 5.1.1): s narůstajícím zastoupením lineárních jednotek klesal specifický povrch připravených kopolymerů. Kopolymer P[M2/S(2:1)] měl mikro/mesoporézní texturu s vysokým zastoupením mikropórů (více než 60 % celkového objemu pórů). Oproti tomu druhý připravený kopolymer P[M2/S(4:1)] s vysokým obsahem jednotek -M2- byl neporézní. Adsorpční/desorpční isoterma N₂ kopolymeru P[M2/S(2:1)] vykazovala prudký nárůst adsorbovaného množství N₂ při $p/p_0 < 0,1$ (viz Obr. 35, charakteristické pro vysoké zastoupení mikropórů v porézním materiálu) a dále neuzavřenou hysterezi, kterou lze přičítat přítomnosti mesopórů ve vzorku. Uvedené texturní charakteristiky lze přičítat vysoké míře sesíťování a dostatečné rigiditě P[M2/S(2:1)]. Jak již bylo uvedeno v Kap. 5.1.1., k pozorovanému poklesu porozity v důsledku nárůstu obsahu lineárních jednotek (v tomto případě -M2-) přispívaly dva faktory. Vyšší obsah jednotek -M2- mohl snižovat rozsah sesíťování polymerů v důsledku poklesu obsahu uzlových jednotek vzniklých z komonomeru S. K poklesu porozity taktéž mohlo docházet v důsledku přítomnosti většího množství objemných postranních *N*-fenyl-1-(*p*-tolyl)methaniminových skupin lineárních jednotek -M2-. Tyto skupiny mohly částečně, nebo úplně obsadit volný objem vzniklý v důsledku síťování a rigidity kopolymerů.

Na základě výše popsaných výsledků lze konstatovat, že P[M2/S(2:1)] a P[M2/S(4:1)] vykazovaly obdobné chování při adsorpci N₂ jako polymerní sítě se stejným komonomerním složením obsahující lineární jednotky -M1- (Kap. 5.1.1). Vliv orientace methaniminové skupiny na texturní charakterisky kopolymerních sítí připravených z komonomerů M1 a M2 s použitím síťovadla S byl tedy málo významný.



Obrázek 34: ^{13}C CP MAS NMR spektra P[M2/S(2:1)] a P[M2/S(4:1)].



Obrázek 35: Adsorpční (plné symboly) a desorpční (prázdné symboly) isotermy N_2 (77 K) pro vzorky P[M2/S(2:1)] a P[M2/S(4:1)].

5.1.4. Kopolymerní síť s *N*-fenyl-1-(*p*-tolyl)methaniminovými substituenty: postpolymerizační transformace

Obdobně, jak bylo popsáno v Kap. 5.1.2 byla i se vzorky P[M2/S(2:1)] a P[M2/S(4:1)] provedena postpolymerizační transformace s cílem hydrolyticky rozštěpit methaniminové spojky v postranních skupinách sítě a následně uvolnit molekuly kovalentně vázaného templátu (*p*-tolualdehyd) (viz Schéma 4). Detail provedení této hydrolyzy je popsán v Kap. 4.4. Primární hydrolyza poskytovala síť, ve kterých mohla být část nově vzniklých skupin -NH_2 protonizována za vzniku skupin -NH_3^+ . Deprotonizace skupin -NH_3^+ byla provedena vodným roztokem potaše (Kap. 4.4). Po provedení postpolymerizační transformace byly získány kopolymerní síť P[M2/S(2:1)]/H a P[M2/S(4:1)]/H. Uvedené kopolymerní síť byly charakterizovány pomocí metody ^{13}C CP MAS NMR, získaná spektra jsou uvedena na Obr. 36 a 37. Je zřejmé, že ve spektrech P[M2/S(2:1)]/H a P[M2/S(4:1)]/H není patrný signál atomů uhlíku methaniminových skupin, což svědčí o vysokém rozsahu hydrolyzy těchto skupin. ^{13}C CP MAS NMR spektra P[M2/S(2:1)]/H a P[M2/S(4:1)]/H obsahovala však stále signál $\delta = 20$ ppm odpovídající methylové skupině vázané na aromatické jádro. Nicméně, intenzita tohoto signálu byla ve spektrech P[M2/S(2:1)]/H a P[M2/S(4:1)]/H výrazně nižší než ve spektrech původních (nehydrolyzovaných) sítí P[M2/S(2:1)] a P[M2/S(4:1)]. Na základě výše uvedeného lze usuzovat, že postpolymerizační transformace neproběhly v případě sítí P[M2/S(2:1)] a P[M2/S(4:1)] zcela kvantitativně a že hydrolyzované síť P[M2/S(2:1)]/H a P[M2/S(4:1)]/H obsahovaly stále určité množství *p*-tolualdehydu, který zůstával buď kovalentně vázán přes methaniminové spojky k síti, nebo byl v síti pouze zachycen ve formě volných molekul. Pozorovaná neúplná transformace P[M2/S(2:1)]/H a P[M2/S(4:1)]/H mohla být způsobena sterickou nedostupností některých methaniminových spojek pro hydrolytické štěpení nebo sterickou náročností při odstraňování volných molekul *p*-tolualdehydu ze sítě. Jak je zřejmé ze Schématu 4, hydrolyza P[M2/S(2:1)] a P[M2/S(4:1)] poskytla síť obsahující -NH_2 skupiny vázané na benzenová jádra lineárních jednotek. Přítomnost těchto skupin byla v ^{13}C CP MAS NMR spektrech P[M2/S(2:1)]/H a P[M2/S(4:1)]/H manifestována signálem $\delta = 114$ ppm, který odpovídá atomům uhlíku anilinových segmentů, které přímo sousedí s atomem uhlíku nesoucím -NH_2 skupinu (Obr. 36 a 37).

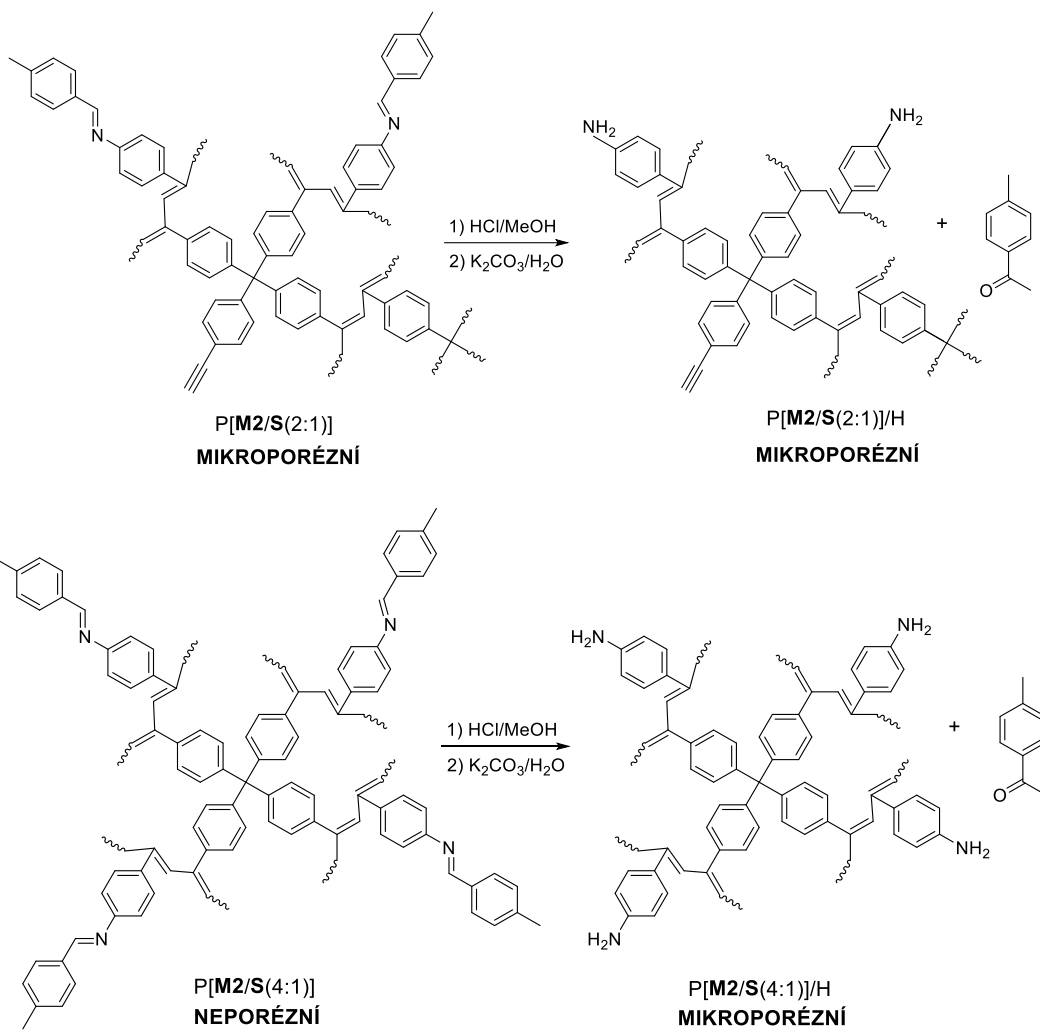
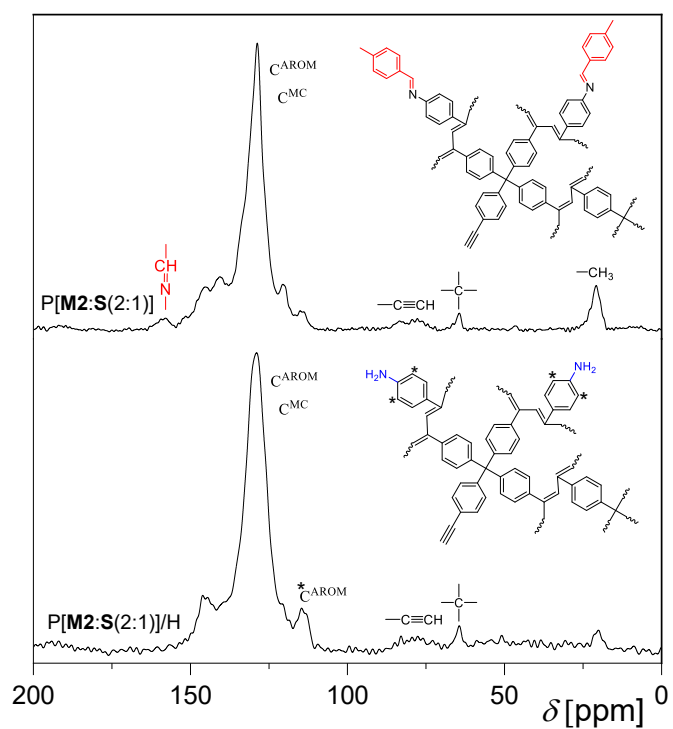
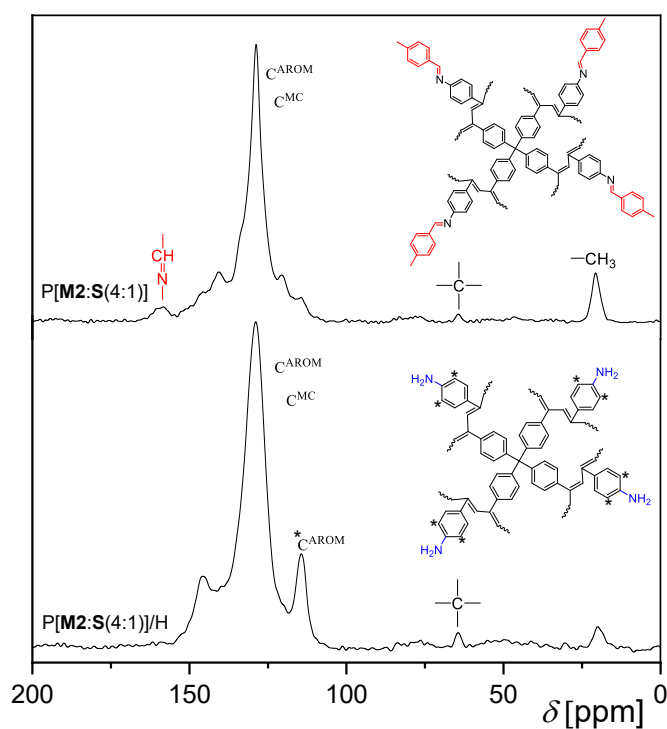


Schéma 4: Postpolymerizační hydrolytická modifikace P[M2/S(2:1)] a P[M2/S(4:1)] poskytující polymerní sítě P[M2/S(2:1)]/H a P[M2/S(4:1)]/H.



Obrázek 36: ^{13}C CP MAS NMR spektra původní sítě $\text{P}[\text{M2/S}(2:1)]$ a hydrolyticky modifikované sítě $\text{P}[\text{M2/S}(2:1)]/\text{H}$.



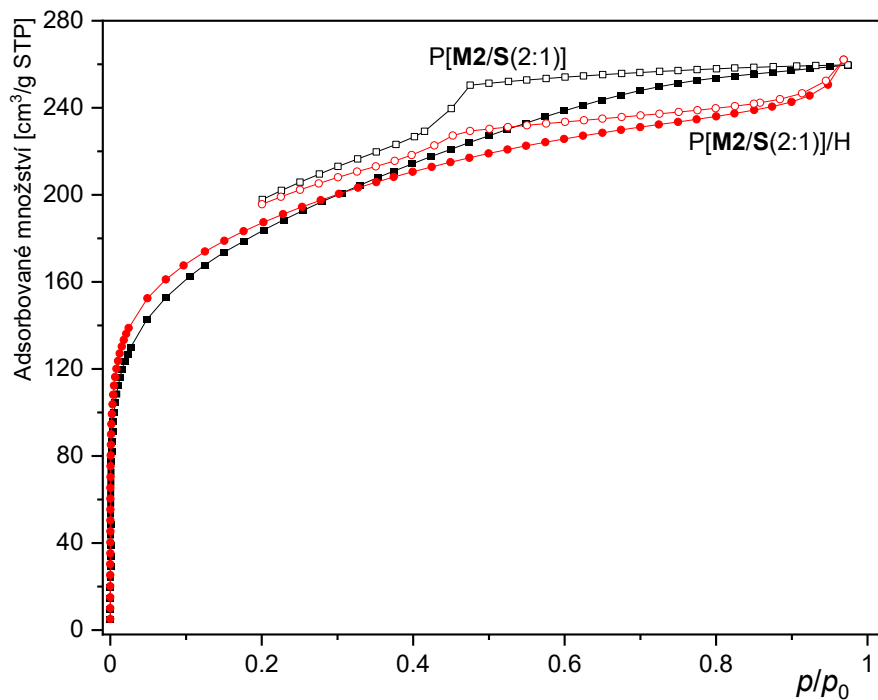
Obrázek 37: ^{13}C CP MAS NMR spektra původní sítě $\text{P}[\text{M2/S}(4:1)]$ a hydrolyticky modifikované sítě $\text{P}[\text{M2/S}(4:1)]/\text{H}$.

Tabulka 5: Texturní charakteristiky původních a hydrolyticky modifikovaných sítí připravených z komonomerů **M2** a **S**. Specifický povrch, S_{BET} , objem mikropórů, V_{MIK} , celkový objem pórů, V_{TOT} a podíl mikropórů na celkovém objemu pórů, $f_{MIK} = V_{MIK}/V_{TOT}$.

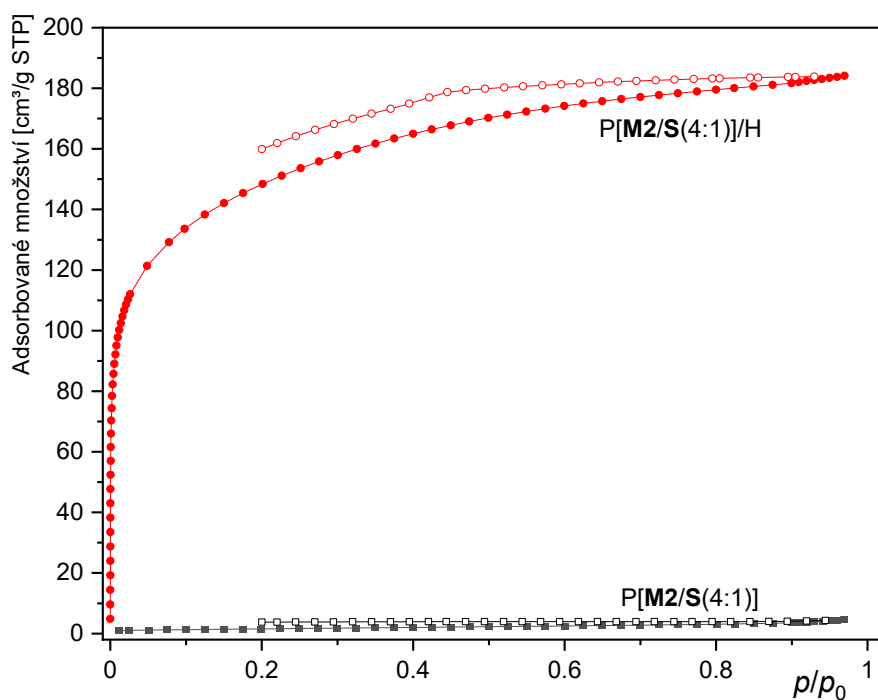
Původní síť					Hydrolyticky modifikované síť				
Kód síť	S_{BET} [m ² /g]	V_{MIK} [cm ³ /g]	V_{TOT} [cm ³ /g]	f_{MIK}	Kód síť	S_{BET} [m ² /g]	V_{MIK} [cm ³ /g]	V_{TOT} [cm ³ /g]	f_{MIK}
P[M2/S(2:1)]	649	0,25	0,40	0,63	P[M2/S(2:1)]/H	652	0,27	0,41	0,66
P[M2/S(4:1)]	0	0	0	-	P[M2/S(4:1)]/H	522	0,21	0,28	0,75

Obr. 38 a 39 ukazuje porovnání adsorpčních/desorpčních isoterem dusíku vzorků P[M2/S(2:1)]/H a P[M2/S(4:1)]/H a původních vzorků P[M2/S(2:1)] a P[M2/S(4:1)]. Texturní charakteristiky původních a modifikovaných vzorků jsou uvedeny v Tab. 5. Ukázalo se, že postpolymerizační transformace P[M2/S(4:1)] na P[M2/S(4:1)]/H byla doprovázena zásadní změnou textury: původně neporézní síť P[M2/S(4:1)] byla transformována na mikro/mesoporézní síť P[M2/S(4:1)]/H s vysokou hodnotou $S_{BET} = 522 \text{ m}^2/\text{g}$. Naopak, transformace původně mikro/mesoporézní sítě P[M2/S(2:1)] na síť P[M2/S(2:1)]/H byla doprovázena pouze nepatrným nárůstem porozity (hodnoty V_{MI} a V_{TOT} se zvýšily v průměru o 6 %, přičemž hodnota S_{BET} zůstala beze změny).

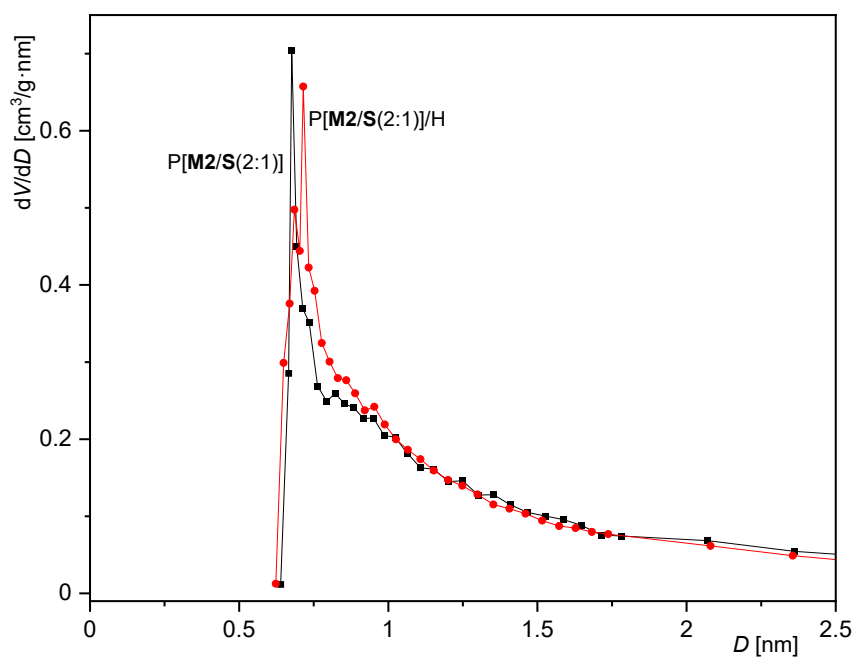
Distribuce průměrů mikropórů modifikovaných sítí P[M2/S(2:1)]/H a P[M2/S(4:1)]/H a nemodifikované sítě P[M2/S(2:1)] jsou uvedeny na Obr. 40 a 41. Ukazuje se, že u všech třech sítí byla maxima těchto distribucí při hodnotě průměru $D = 0,7$ až $0,8 \text{ nm}$. Rozdíly v charakteru distribucí jsou nepříliš významné a nedovolují učinit systematické závěry.



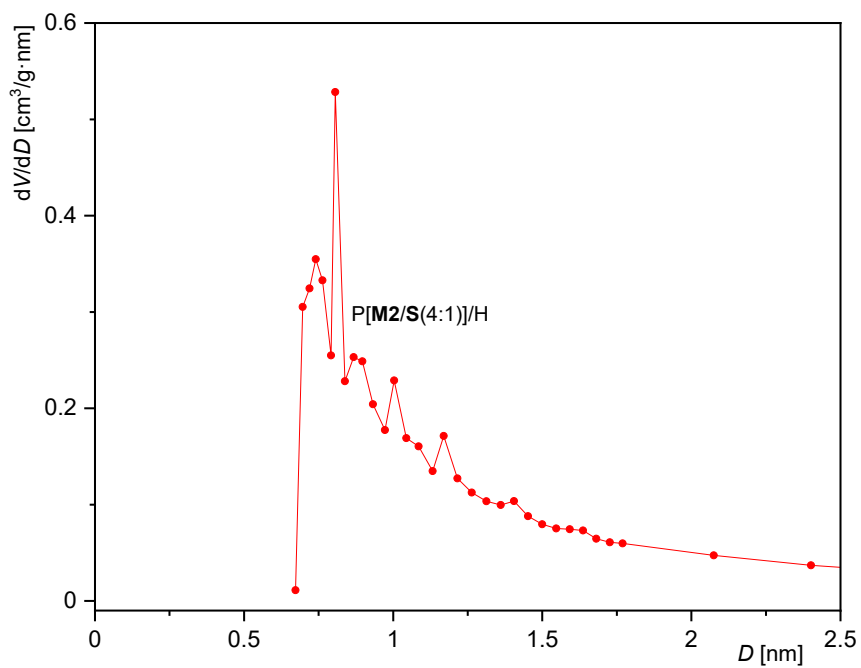
Obrázek 38: Adsorpční (plné symboly) a desorpční (prázdné symboly) isotermy N₂ (77 K) pro původní síť P[M2/S(2:1)] a hydrolyticky modifikovanou síť P[M2/S(2:1)]/H.



Obrázek 39: Adsorpční (plné symboly) a desorpční (prázdné symboly) isotermy N₂ (77 K) pro původní síť P[M2/S(4:1)] a hydrolyticky modifikovanou síť P[M2/S(4:1)]/H.

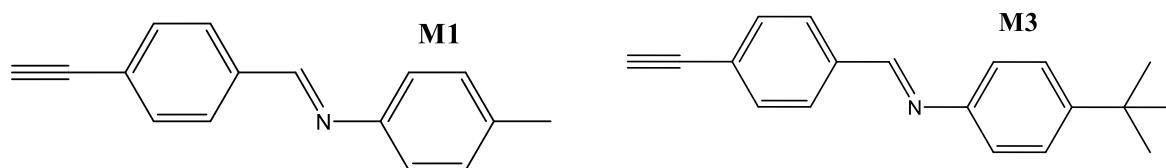


Obrázek 40: Distribuce průměrů mikropórů D v sítích P[M2/S(2:1)] a P[M2/S(2:1)]/H.



Obrázek 41: Distribuce průměrů mikropórů D v síti P[M2/S(4:1)]/H.

5.1.5. Kopolymerní síť s *N*-(*p*-tolyl)-1-fenylmethaniminovými a *N*-[4-(*tert*-butyl)fenyl]-1-fenylmethaniminovými substituenty: příprava, charakterizace a vzájemné srovnání



Obrázek 42: Strukturální vzorce komonomerů **M1** a **M3**.

V předcházejících Kap. 5.1.1 až 5.1.4. byl popsán koncept templátování za použití komonomerů **M1** a **M2**. Komonomery **M1** a **M2** tvořící v sítích lineární jednotky se lišily orientací spojky $-\text{CH}=\text{N}-$, avšak vykazovaly stejnou velikost molekuly a téměř stejnou velikost odštěpitelné části molekuly. Rozhodli jsme se dále posoudit vliv velikosti molekul komonomeru typu **M** na texturní parametry primárních a následnou hydrolyzou modifikovaných sítí. V rámci této kapitoly jsou diskutovány kopolymerizace komonomeru *N*-[4-(*tert*-butyl)fenyl]-1-(4-ethynylfenyl)methaniminu (**M3**) se síťovadlem **S** a charakteristiky připravených kopolymerů. Výsledky jsou pak porovnány s výsledky dosaženými při kopolymerizacích komonomeru **M1**, které byly již popsány v Kap. 5.1.1. Strukturální vzorce **M1** a **M3** jsou pro porovnání uvedeny na Obr. 42, ze kterého je zřejmé, že komonomery se lišily pouze velikostí alifatického substituentu na anilinovém segmentu molekuly: **M1** byl substituován methylovou skupinou, **M3** nesl objemný *tert*-butylový substituent. Orientace methaniminové spojky byla u obou monomerů shodná. Průběh kopolymerizací ukazuje Schéma 5. Reakce byly stejně jako v předchozích případech katalyzovány komplexem [Rh(nbd)acac]. Nově provedené kopolymerizace (molární poměr v násadě: **M3**:**S** = 2:1 a **M3**:**S** = 4:1) poskytly v kvantitativním výtěžku kopolymerní síť P[**M3**/**S**(2:1)] a P[**M3**/**S**(4:1)] (Tab. 6). Obě síť byly hnědočervené pevné látky, které se nerozpouštěly a ani nebotnaly v dichlormethanu, methanolu, vodě, toluenu a tetrahydrofuranu. P[**M3**/**S**(2:1)] a P[**M3**/**S**(4:1)] byly charakterizovány metodou ¹³C CP MAS NMR. Příslušná spektra jsou uvedena na Obr. 43. Spektra obou vzorků obsahovala výrazný strukturovaný signál $\delta = 30$ ppm, který odpovídal atomům uhlíku *tert*-butylových skupin. Zbývající signály, včetně signálu příslušejícího methaniminové skupině,

byly obdobné jako v případě ^{13}C CP MAS NMR spekter vzorků $\text{P}[\text{M1/S}(2:1)]$ a $\text{P}[\text{M1/S}(4:1)]$, která jsou uvedena na Obr. 20 a diskutována v Kap. 5.1.1. ^{13}C CP MAS NMR spektra polymerních sítí $\text{P}[\text{M3/S}(2:1)]$ a $\text{P}[\text{M3/S}(4:1)]$ byla stejně jako v předcházejících kapitolách v souladu s předpokládaným složením sítí.

Studium texturních parametrů $\text{P}[\text{M3/S}(2:1)]$ metodou adsorpce/desorpce dusíku při 77 K byla získána adsorpční/desorpční izoterma zobrazená na Obr. 44. Texturní data jsou dále shrnuta v Tab. 6, kde jsou porovnána s daty získanými pro $\text{P}[\text{M1/S}(2:1)]$ a $\text{P}[\text{M1/S}(4:1)]$. Z uvedených dat vyplývá, že síť $\text{P}[\text{M3/S}(2:1)]$ vykazovala mikroporézní strukturu obdobně jako síť $\text{P}[\text{M1/S}(2:1)]$ (obě obsahovaly více než 60 % mikropórů z celkového objemu pórů). Síť $\text{P}[\text{M3/S}(2:1)]$ vykazovala výrazně nižší hodnoty specifického povrchu ($S_{\text{BET}} = 213 \text{ m}^2/\text{g}$) než analogická síť $\text{P}[\text{M1/S}(2:1)]$ ($S_{\text{BET}} = 578 \text{ m}^2/\text{g}$). Obdobný trend je patrný u hodnot V_{MIK} a V_{TOT} . Je zřejmé, že nárůst velikosti alifatického substituentu monomerních jednotek typu **-M-** (přechod od methylového substituentu jednotek **-M1-** k terc-butylovému substituentu jednotek **-M3-**) negativně ovlivnil porozitu sítě. Síť s vysokým obsahem lineárních jednotek $\text{P}[\text{M3/S}(4:1)]$ byla neporézní obdobně jako podobná síť $\text{P}[\text{M1/S}(4:1)]$.

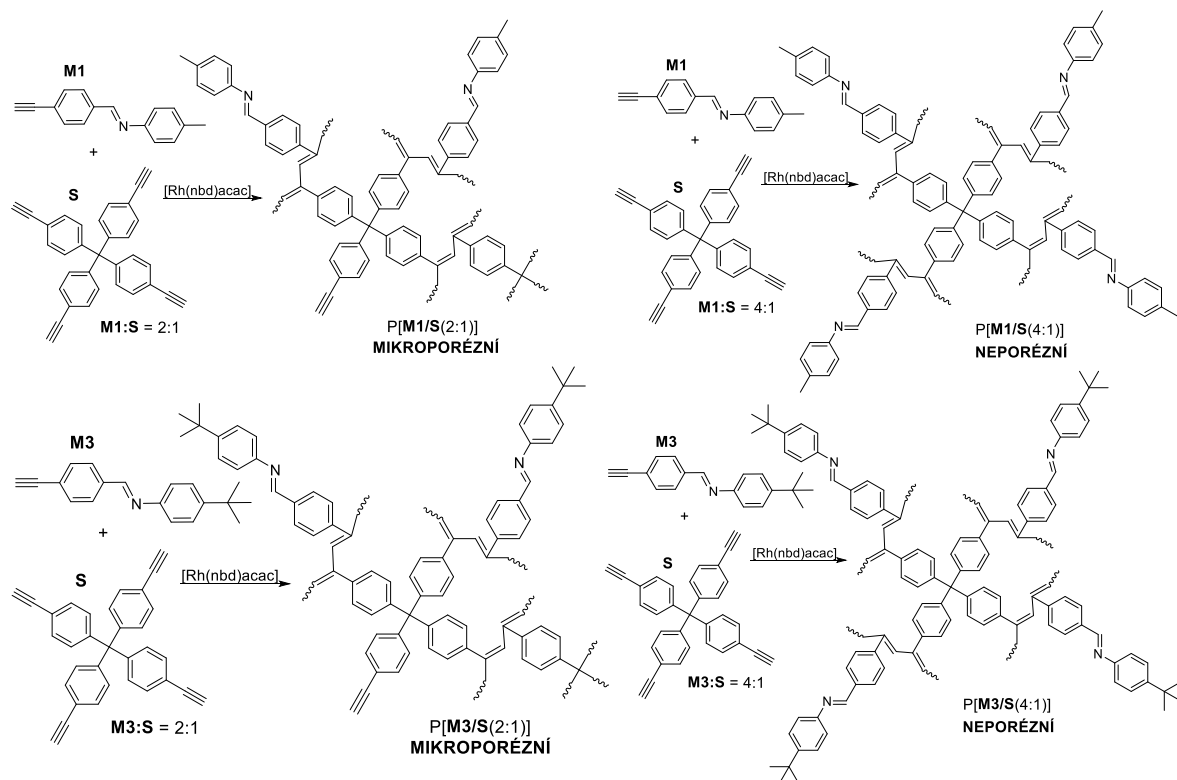
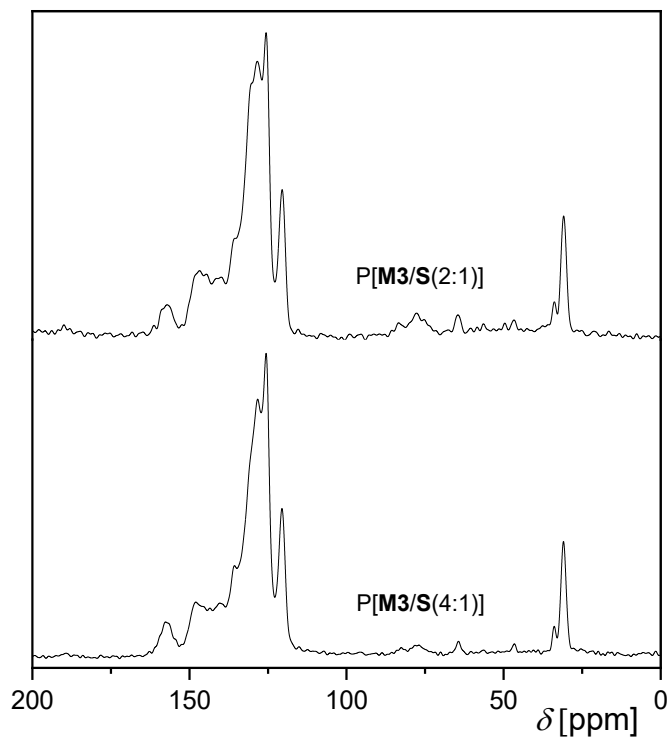
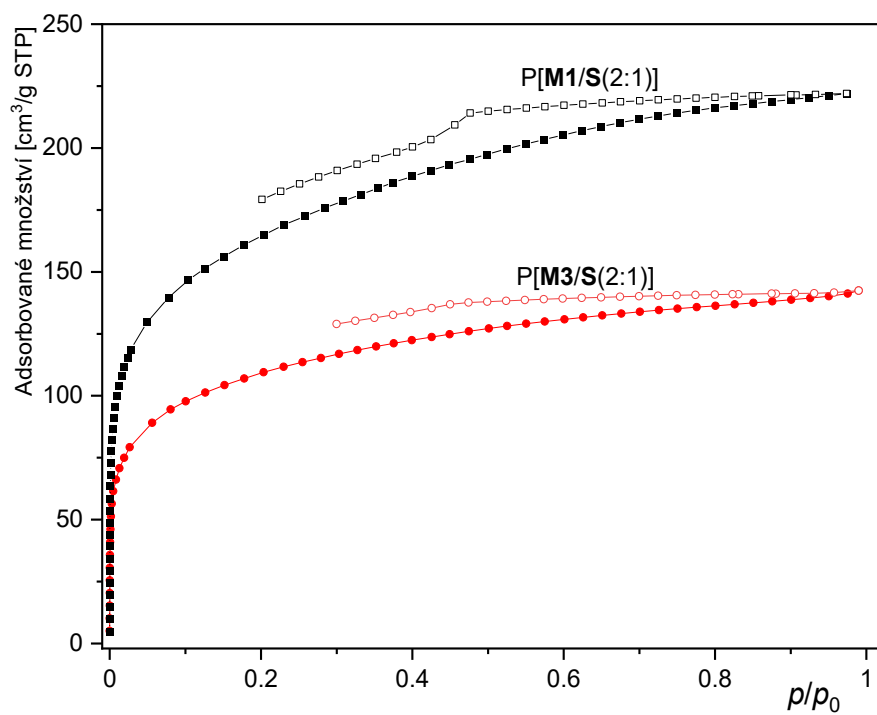


Schéma 5: Příprava $\text{P}[\text{M1/S}(2:1)]$, $\text{P}[\text{M1/S}(4:1)]$, $\text{P}[\text{M3/S}(2:1)]$ a $\text{P}[\text{M3/S}(4:1)]$.



Obrázek 43: ^{13}C CP MAS NMR spektra P[M3/S(2:1)] a P[M3/S(4:1)].



Obrázek 44: Adsorpční (plné symboly) a desorpční (prázdné symboly) isotermy N_2 (77 K) pro vzorky P[M3/S(2:1)] a P[M1/S(2:1)].

Tabulka 6: Texturní charakteristiky kopolymerů připravených z komonomerů **M1** a **M3** a síťovadla **S**. Specifický povrch, S_{BET} , objem mikropórů, V_{MIK} , celkový objem pórů, V_{TOT} a podíl mikropórů na celkovém objemu pórů, $f_{\text{MIK}} = V_{\text{MIK}}/V_{\text{TOT}}$.

Kód sítě	Molární poměr M1:S (M3:S) v násadě	S_{BET} [m ² /g]	V_{MIK} [cm ³ /g]	V_{TOT} [cm ³ /g]	f_{MIK}
P[M1 /S(2:1)]	2:1	578	0,23	0,34	0,68
P[M1 /S(4:1)]	4:1	0	0	0	-
P[M3 /S(2:1)]	2:1	213	0,09	0,14	0,64
P[M3 /S(4:1)]	4:1	0	0	0	-

5.1.6. Kopolymerní síť s *N*-(*p*-tolyl)-1-fenylmethanimimovými a *N*-[4-(*tert*-butyl)fenyl]-1-fenylmethaniminovými substituenty: postpolymerizační transformace a vzájemné srovnání

Obdobně jako bylo popsáno v Kap. 5.1.2 byla i se vzorky P[M3/S(2:1)] a P[M3/S(4:1)] provedena postpolymerizační transformace s cílem hydrolyticky rozštěpit methaniminové spojky v postranních skupinách sítě a následně uvolnit molekuly kovalentně vázaného templátu (*p*-*tert*-butylanilin) (viz Schema 6). Detail provedení této hydrolyzy je popsán v Kap. 4.4. Hydrolyza poskytla síť P[M3/S(2:1)]/H a P[M3/S(4:1)]/H, které byly dále charakterizovány pomocí metody ¹³C CP MAS NMR. Získaná spektra jsou uvedena na Obr. 45 a 46. Je zřejmé, že ve spektrech P[M3/S(2:1)]/H a P[M3/S(4:1)]/H není patrný signál atomů uhlíku methaniminových skupin, což svědčí o vysokém rozsahu hydrolyzy těchto skupin. Naopak, spektra obou vzorků obsahovala zřetelný signál $\delta = 189$ ppm odpovídající atomům uhlíku nově vzniklých aldehydových skupin. Intenzita signálu $\delta = 30$ ppm (atomy uhlíku *tert*-butylových substituentů) byla ve spektrech P[M3/S(2:1)]/H a P[M3/S(4:1)]/H velmi nízká (v porovnání se spektry nemodifikovaných sítí), což ukazuje, že jak hydrolyza methaniminových skupin, tak odstranění templátovacích molekul 4-*tert*-butylanilinu proběhlo s vysokou účinností.

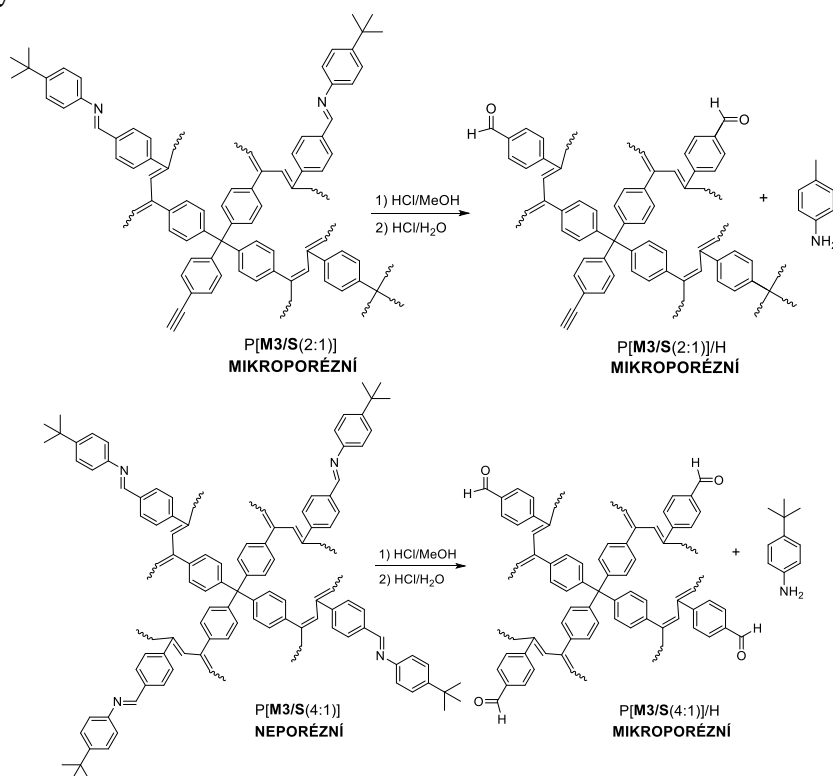
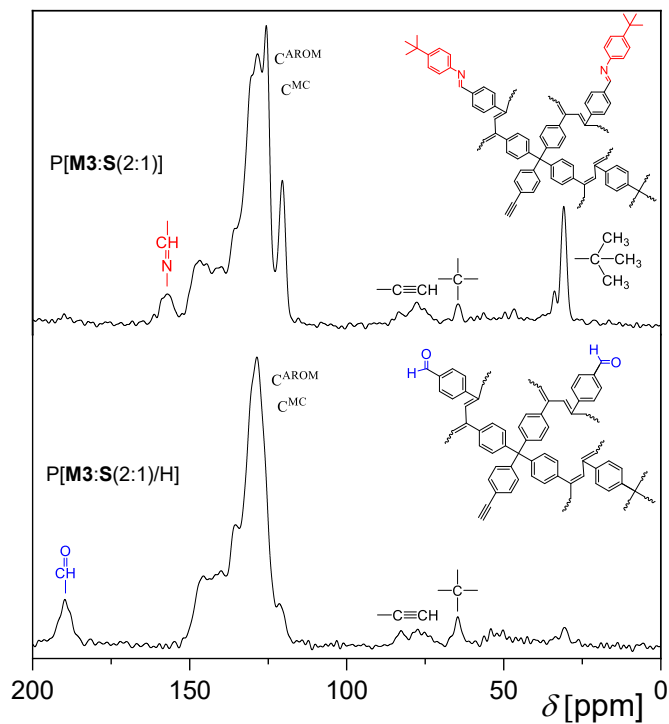
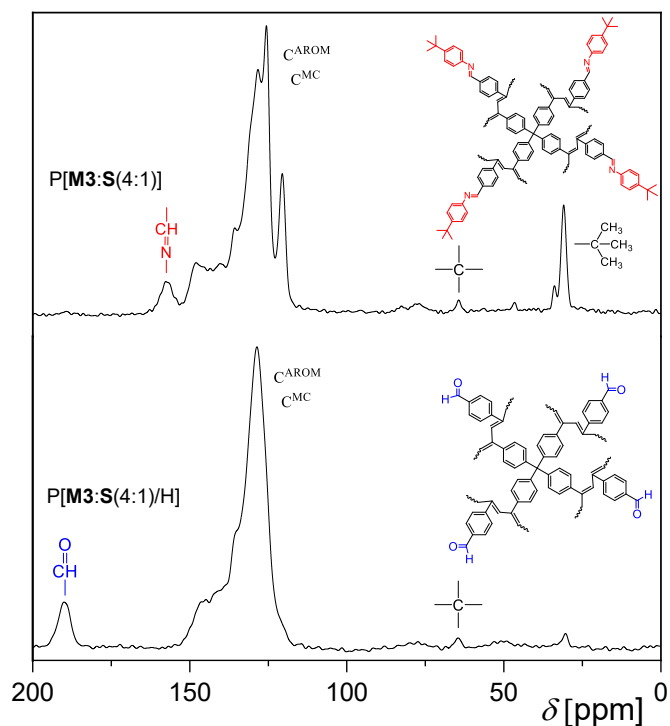


Schéma 6: Příprava P[M3/S(2:1)]/H a P[M3/S(4:1)]/H.

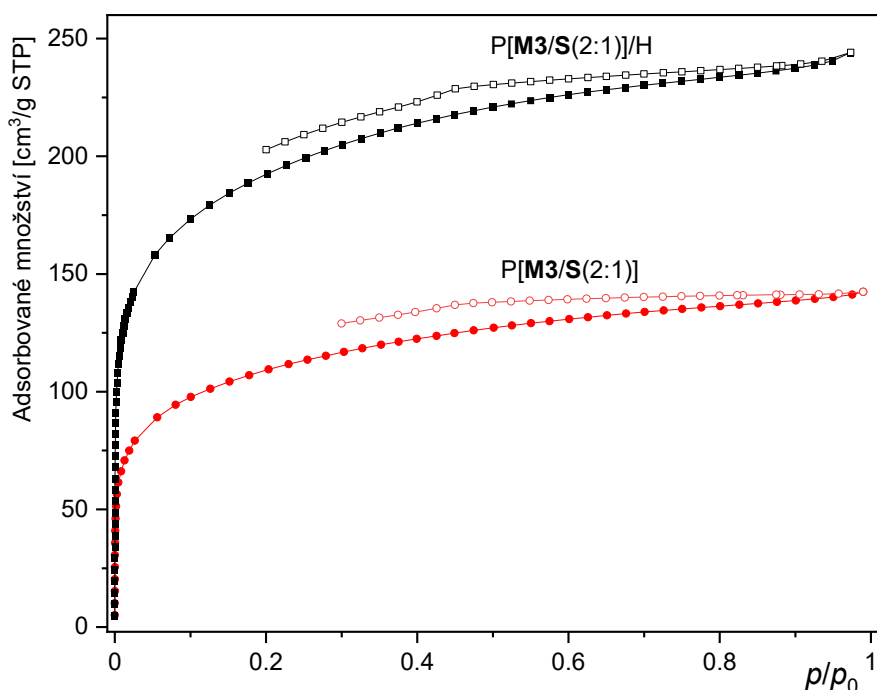


Obrázek 45: ¹³C CP MAS NMR spektra původní sítě P[M3/S(2:1)] a hydrolyticky modifikované sítě P[M3/S(2:1)/H].

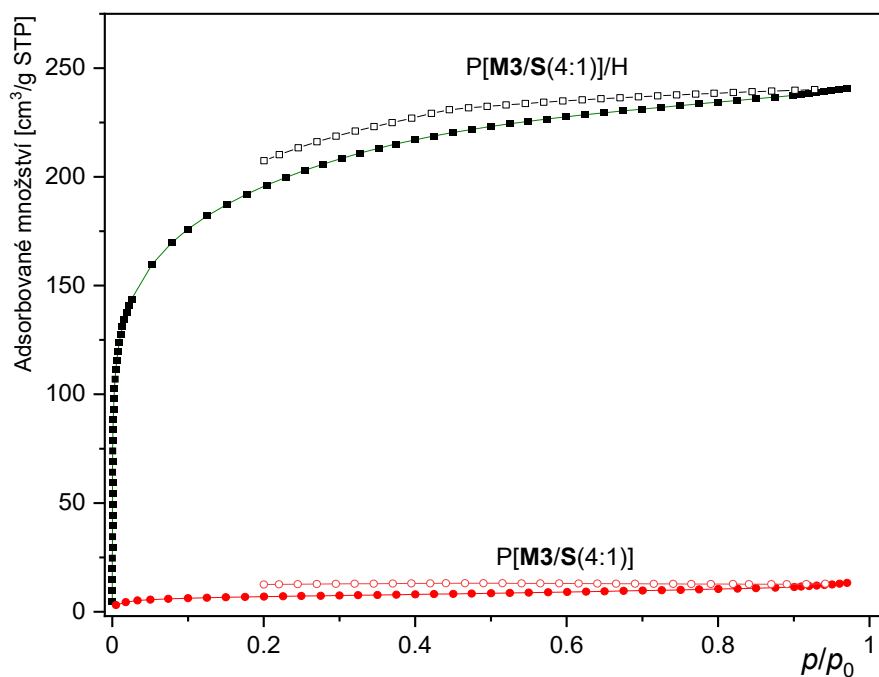


Obrázek 46: ¹³C CP MAS NMR spektra původní sítě P[M3/S(4:1)] a hydrolyticky modifikované sítě P[M3/S(4:1)/H].

Obr. 47 a 48 ukazují porovnání adsorpčních/desorpčních isoterem dusíku vzorků P[M3/S(2:1)]/H a P[M3/S(4:1)]/H a původních vzorků P[M3/S(2:1)] a P[M3/S(4:1)]. Texturní charakteristiky původních a modifikovaných vzorků jsou uvedeny v Tab. 7. Ukázalo se, že postpolymerizační transformace P[M3/S(4:1)] na P[M3/S(4:1)]/H byla doprovázena zásadní změnou textury: původně neporézní síť P[M3/S(4:1)] byla transformována na mikro/mesoporézní síť P[M3/S(4:1)]/H s vysokou hodnotou $S_{\text{BET}} = 689 \text{ m}^2/\text{g}$. Taktéž postpolymerizační transformace P[M3/S(2:1)] na P[M3/S(2:1)]/H vedla k navýšení specifického povrchu na $S_{\text{BET}} = 678 \text{ m}^2/\text{g}$, tedy na trojnásobek hodnoty nemodifikované sítě. Z Tab. 7 je zřejmá podobnost texturních parametrů všech diskutovaných modifikovaných vzorků, t.j. P[M1/S(2:1)]/H, P[M1/S(4:1)]/H, P[M3/S(2:1)]/H a P[M3/S(4:1)]/H. Hodnoty S_{BET} se pohybovaly v intervalu od 623 do 690 m^2/g , hodnoty V_{MIK} od 0,25 do 0,27 cm^3/g a hodnoty V_{TOT} v intervalu od 0,33 do 0,41 cm^3/g . Lze tedy konstatovat, že jak *p*-toluidin tak 4-terc-butylnilín představují obdobně se chovající templáty, které lze použít k modifikaci textury diskutovaných sítí. Rozdílná velikost těchto templátovacích molekul však zásadně neovlivňovala specifický povrch ani objem pórů modifikovaných sítí.



Obrázek 47: Adsorpční (plné symboly) a desorpční (prázdné symboly) isotermy N_2 (77 K) pro původní síť P[M3/S(2:1)] a hydrolyticky modifikovanou síť P[M3/S(2:1)]/H.

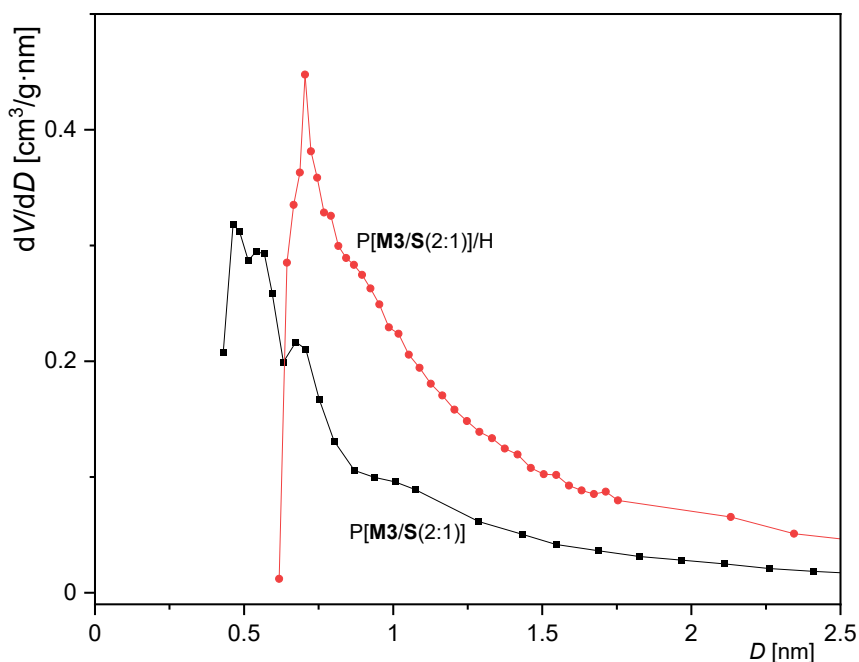


Obrázek 48: Adsorpční (plné symboly) a desorpční (prázdné symboly) isotermy N_2 (77 K) pro původní síť P[M3/S(4:1)] a hydrolyticky modifikovanou síť P[M3/S(4:1)]/H.

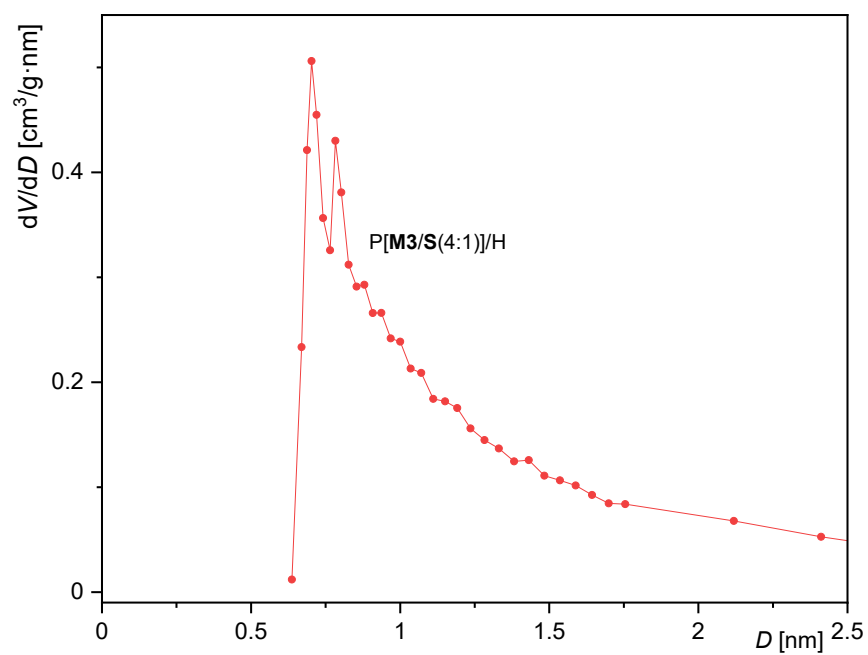
Tabulka 7: Texturní charakteristiky původních a hydrolyticky modifikovaných sítí připravených z komonomerů **M1**, **M3** a **S**. Specifický povrch, S_{BET} , objem mikropórů, V_{MIK} , celkový objem pórů, V_{TOT} a podíl mikropórů na celkovém objemu pórů, $f_{MIK} = V_{MIK}/V_{TOT}$.

Původní síť					Hydrolyticky modifikované síť				
Kód sítě	S_{BET} [m ² /g]	V_{MIK} [cm ³ /g]	V_{TOT} [cm ³ /g]	f_{MIK}	Kód sítě	S_{BET} [m ² /g]	V_{MIK} [cm ³ /g]	V_{TOT} [cm ³ /g]	f_{MIK}
P[M1/S(2:1)]	578	0,23	0,34	0,68	P[M1/S(2:1)]/H	690	0,27	0,41	0,66
P[M1/S(4:1)]	0	0	0	-	P[M1/S(4:1)]/H	623	0,25	0,33	0,76
P[M3/S(2:1)]	213	0,09	0,14	0,64	P[M3/S(2:1)]/H	678	0,27	0,38	0,71
P[M3/S(4:1)]	0	0	0	-	P[M3/S(4:1)]/H	689	0,27	0,37	0,73

Obr. 49 zachycuje distribuce průměrů mikropórů pro P[M3/S(2:1)] a P[M3/S(2:1)]/H. Maximum na distribuci pro P[M3/S(2:1)] se nachází mezi 0,5 a 0,6 nm. Maximum distribuce pro P[M3/S(2:1)]/H je posunuto k mírně vyšším hodnotám (0,75 nm). Je možno tedy usuzovat, že odstranění objemného templátu (4-terc-butylnilin) z původně porézního P[M3/S(2:1)] vedlo k mírnému nárůstu velikosti mikropórů. Obr. 50 ukazuje distribuci průměrů mikropórů vzorku P[M3/S(4:1)]/H (výchozí vzorek P[M3/S(4:1)] byl neporézní). Maximum na této distribuci se nachází u hodnoty 0,75 nm (obdobně jako v případě vzorku P[M3/S(2:1)]/H). Porovnáme-li dvojici vzorků P[M3/S(2:1)]/H a P[M3/S(4:1)]/H s dvojicí vzorků P[M1/S(2:1)]/H a P[M1/S(4:1)]/H z pohledu distribucí velikostí mikropórů musíme bohužel konstatovat, že velikost odstraňovaného templátu (4-terc-butylnilin a *p*-toluidin) neměla u těchto vzorků zásadní vliv na maxima diskutovaných distribucí. Maxima se ve všech případech nacházela mezi hodnotami průměrů 0,7 a 0,8 nm.



Obrázek 49: Distribuce průměrů mikropórů D v sítích P[M3/S(2:1)] a P[M3/S(2:1)]/H.



Obrázek 50: Distribuce průměrů mikropórů D v síti P[M3/S(4:1)]/H.

5.2 Homopolymerní síť připravené z diethynylovaných Schiffovýchází a jejich postpolymerizační modifikace

V předcházejících Kap. 5.1.1. až 5.1.6 byl popsán koncept templátování kopolymerních sítí. Výchozí síť byly tvořeny síťujícími jednotkami vzniklými ze síťovadla **S** a lineárními jednotkami vzniklými z monoethynylovaných Schiffovýchází (**M1**, **M2**, **M3**) nesoucích v postraních skupinách různě substituované *N*-benzylidenanilínové segmenty. Postpolymerizační hydrolýza methaniminových spojek těchto segmentů pak vedla k odstranění anilínových nebo benzaldehydových fragmentů ze sítě. Pro přípravu primárních sítí bylo třeba použít dvousložkovou kopolymerizační násadu. Rozhodli jsme se dále prostudovat, zda by bylo možné realizovat koncept templátování též při použití homopolymerních sítí jako výchozího materiálu. Monomerní jednotky těchto sítí by musely současně zajistit husté síťování a současně nést hydrolyticky odštěpitelné molekuly templátu. Pro tyto účely byly navrženy a připraveny následující čtyři monomery: *N*-(*p*-tolyl)-1-(3,5-diethynylfenyl)methanimin **M4**, *N*-[4-(*tert*-butyl)fenyl]-1-(3,5-diethynylfenyl)methanimin **M5**, *N*-[(1,1'-bifenyl)-4-yl]-1-(3,5-diethynylfenyl)methanimin **M6** a *N*-decyl-1-(3,5-diethynylfenyl)methanimin **M7**. Monomery byly připraveny kondenzací komerčního 3,5-diethynylbenzaldehydu s příslušnými aromatickými a alifatickými primárními aminy (Kap. 4.2.4 až 4.2.7). Ve struktuře každého z výše uvedených monomerů se mimo dvou koncových ethynylových skupin nacházela i odštěpitelná skupina, která byla vázána k diethynylbenzenovému segmentu hydrolyzovatelnou methaniminovou spojkou.

Obdobně jako v případě předchozích kapitol byly i polymerizace diethynylovaných monomerů **M4-M7** katalyzovány komplexem [Rh(nbd)acac]. Všechny homopolymerizace poskytly příslušné síť označené P[**M4**], P[**M5**], P[**M6**] a P[**M7**] v kvantitativním výtěžku. P[**M4**], P[**M5**], P[**M6**] a P[**M7**] byly hnědočervené pevné látky, které se nerozpouštěly a ani nebotnaly v dichlormethanu, methanolu, vodě, toluenu a tetrahydrofuranu. ¹³C CP MAS NMR spektra P[**M4**], P[**M5**], P[**M6**] a P[**M7**] jsou uvedena na Obr. 51 až 54. Spektra všech sítí obsahovala zřetelný signál atomů uhlíku methaniminových skupin ($\delta = 157$ ppm) a naopak neobsahovala signál atomů uhlíku aldehydových skupin, což ukazuje, že azomethinové skupiny nepodlehly v průběhu polymerizace hydrolýze. ¹³C CP MAS NMR spektra P[**M4**], P[**M5**] a P[**M7**] obsahovala v alifatické oblasti příslušné signály atomů

uhlíků alifatických substituentů (methyl v P[M4], tert-butyl v P[M5] a decyl v P[M7]). Spektra všech čtyř sítí dále obsahovala širší signál v intervalu $\delta = 70$ až 88 ppm odpovídající atomům uhlíku nezreagovaných ethynylových skupin. Je tedy zřejmé, že při homopolymerizaci monomerů M4-M7 nezreagovaly obě ethynylové skupiny všech molekul monomeru, a že některé monomerní jednotky byly do sítě zabudovány jako lineární (nikoliv síťující) jednotky nesoucí jednu nezreagovanou ethynylovou skupinu. Charakterizace P[M4], P[M5], P[M6] a P[M7] metodou adsorpce/desorpce dusíku při 77 K prokázala neporézní charakter všech připravených sítí.

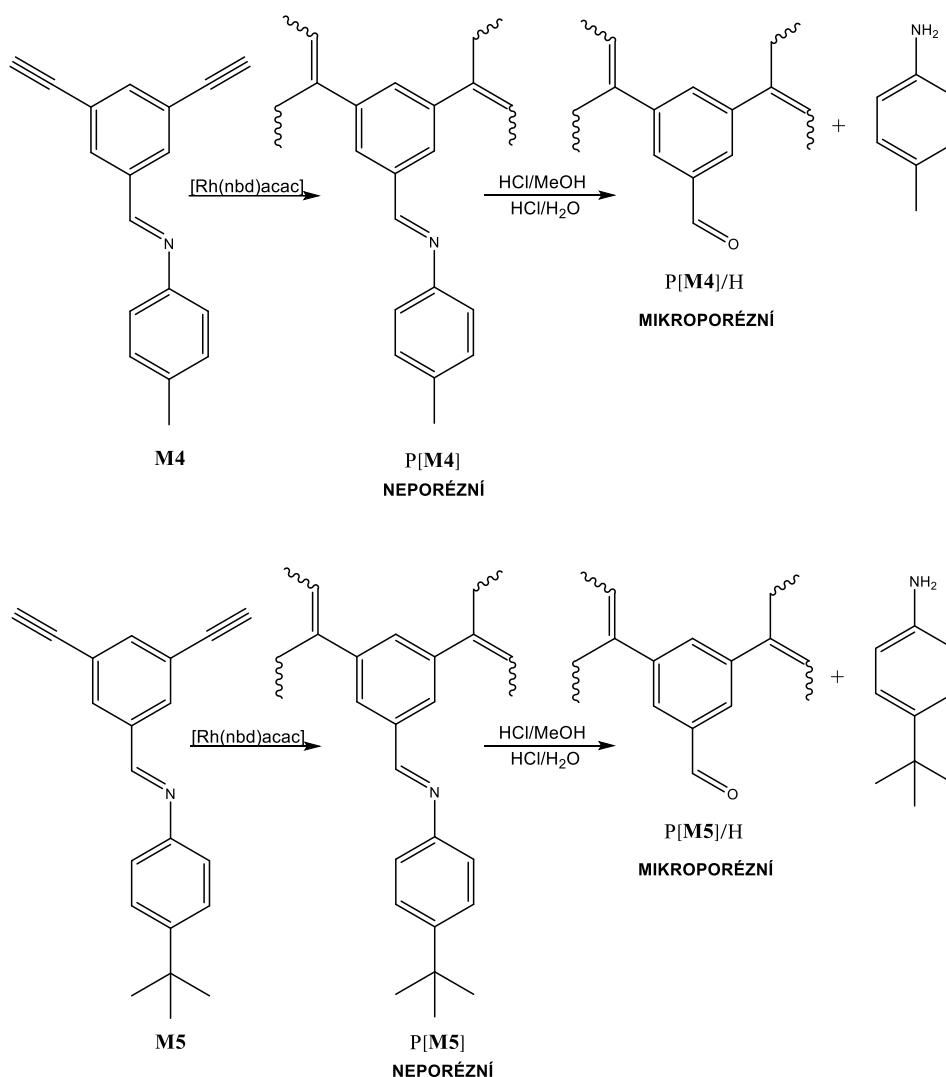


Schéma 7: Příprava P[M4], P[M5] a následná hydrolyza příslušných sítí za vzniku P[M4]/H a P[M5]/H.

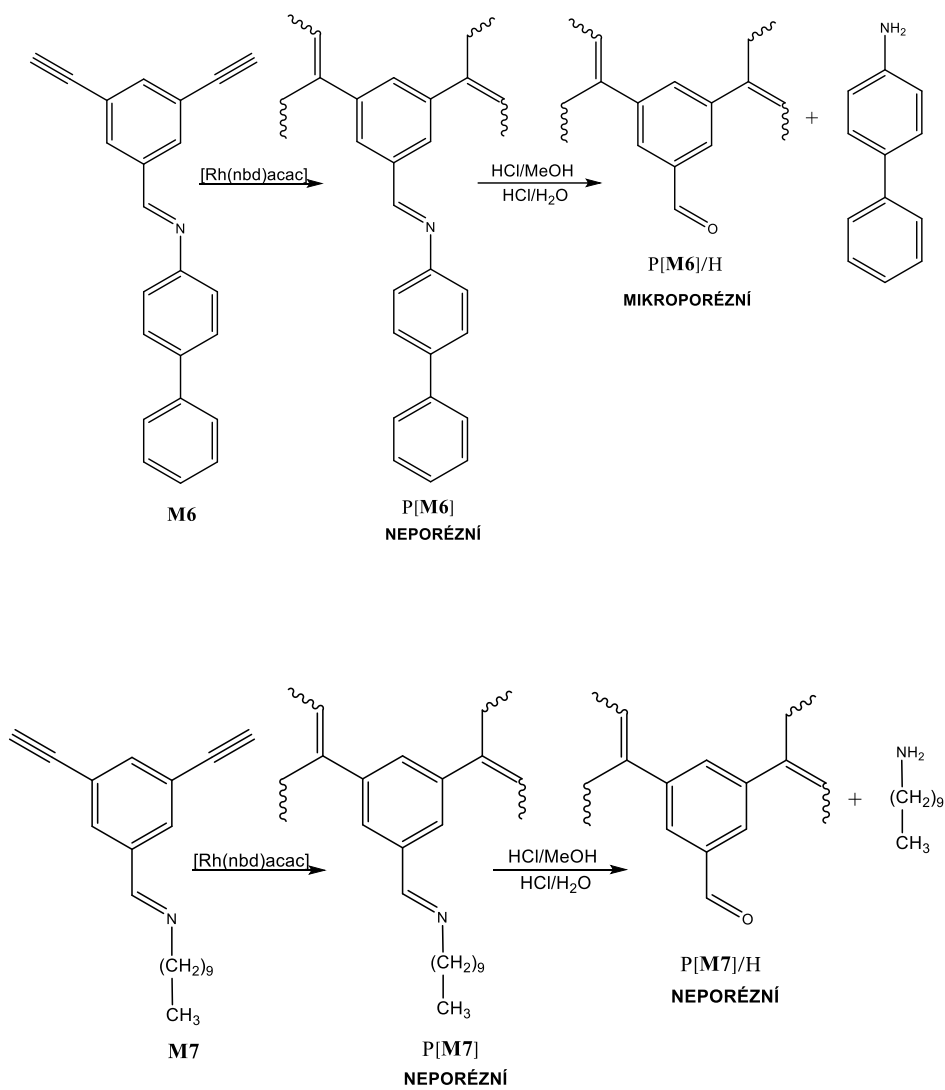
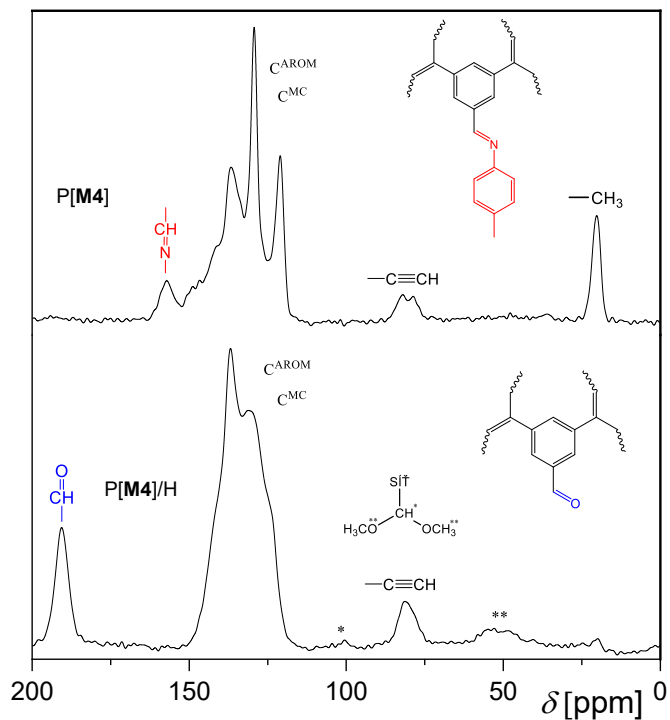
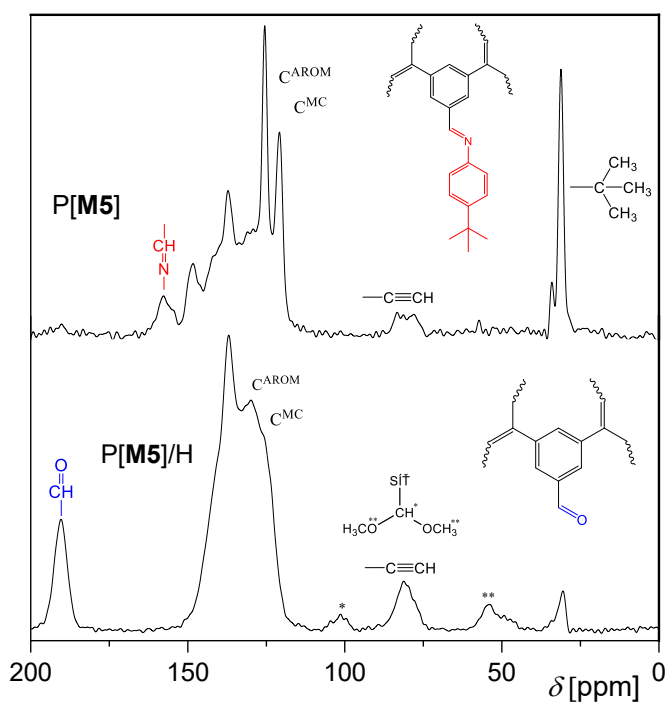


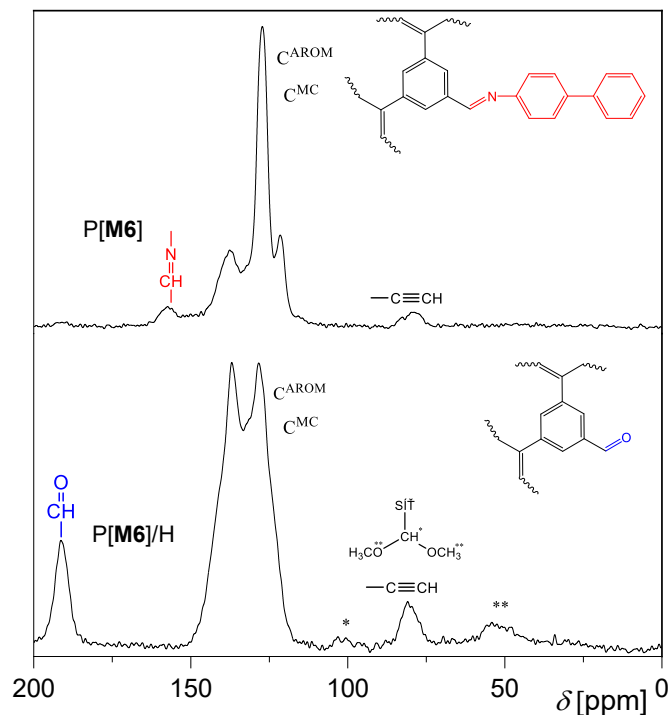
Schéma 8: Příprava P[M6], P[M7] a následná hydrolyza příslušných sítí za vzniku P[M6]/H a P[M7]/H.



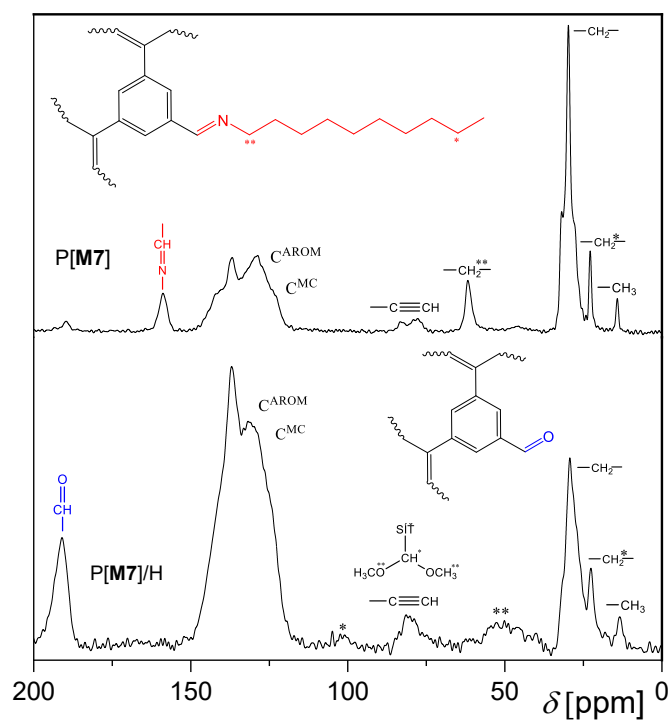
Obrázek 51: ^{13}C CP MAS NMR spektra původní sítě P[M4] a hydrolyticky modifikované sítě P[M4]/H.



Obrázek 52: ^{13}C CP MAS NMR spektra původní sítě P[M5] a hydrolyticky modifikované sítě P[M5]/H.



Obrázek 53: ^{13}C CP MAS NMR spektra původní sítě P[M6] a hydrolyticky modifikované sítě P[M6]/H.



Obrázek 54: ^{13}C CP MAS NMR spektra původní sítě P[M7] a hydrolyticky modifikované sítě P[M7]/H.

Sítě P[M4], P[M5], P[M6] a P[M7] byly následně podrobeny kyselé hydrolyze s cílem rozštěpit methaniminové spojky a odstranit ze sítí templátovací skupiny (Schéma 7 a 8). Touto cestou byly připraveny modifikované sítě označené P[M4]/H, P[M5]/H, P[M6]/H a P[M7]/H. Rozsah hydrolyzy je možno posoudit z Obr. 51 až 54 porovnávajících ^{13}C CP MAS NMR spektra původních a hydrolyzou modifikovaných sítí. Ve všech případech vedla postpolymerizační modifikace k vymizení signálů odpovídajících atomům uhlíku methaniminových spojek, což ukazuje na vysoký rozsah hydrolyzy těchto skupin. Tyto signály byly ve spektrech modifikovaných vzorků nahrazeny signály $\delta = 190$ ppm, které odpovídaly atomům uhlíku aldehydových skupin. Ve spektrech všech modifikovaných sítí byly též patrné signály u $\delta = 55$ ppm a $\delta = 105$ ppm, které odpovídaly alifatickým uhlíkům benzaldehyddimethylacetalových skupin. Tyto skupiny vznikly z části benzaldehydových skupin v průběhu kyselé hydrolyzy v prostředí methanolu. Snažili jsme se konvertovat následnou kyselou hydrolyzou v prostředí vody acetalové skupiny zpět na skupiny aldehydové (Kap. 4.4). Nicméně, jak ukazují ^{13}C CP MAS NMR spektra P[M4]/H, P[M5]/H, P[M6]/H a P[M7]/H, neproběhla tato konverze se stoprocentní účinností. Původní sítě P[M4], P[M5] a P[M7] obsahovaly v odštěpitelném segmentu alifatické skupiny, což umožnilo dobře sledovat pomocí ^{13}C CP MAS NMR rozsah odstranění těchto skupin ze sítí v důsledku modifikace. V případě sítě P[M4] byly ze sítě odštěpovány molekuly *p*-toluidinu. Je zřejmé, že nejen toto odštěpení, ale i odstranění molekul *p*-toluidinu ze sítě proběhly s vysokou účinností, neboť ^{13}C CP MAS NMR spektrum P[M4]/H prakticky neobsahovalo signál uhlíků methylové skupiny, který byl naopak velmi intenzivní ve spektru původní sítě P[M4]. Obdobný závěr je na základě ^{13}C CP MAS NMR spektroskopie možno učinit i v případě sítě P[M5], ze které byly postpolymerizační modifikací odštěpovány a vymývány molekuly 4-*tert*-butylanilinu. V případě sítě P[M7], ze které byly postpolymerizační modifikací odstraňovány molekuly 1-aminodekanu, byl výsledek méně pozitivní. Z Obr. 54 je patrné, že i spektrum modifikované sítě P[M7]/H obsahovalo signály v alifatické oblasti odpovídající velmi pravděpodobně zbytkům volného, ze sítě neodstraněného 1-aminodekanu.

Modifikované sítě P[M4]/H, P[M5]/H, P[M6]/H a P[M7]/H byly charakterizovány adsorpcí/desorpcí dusíku při 77 K. Ukázalo se, že pospolymerizační modifikace P[M4], P[M5] a P[M6] měla za následek vytvoření porézní textury v modifikovaných sítích

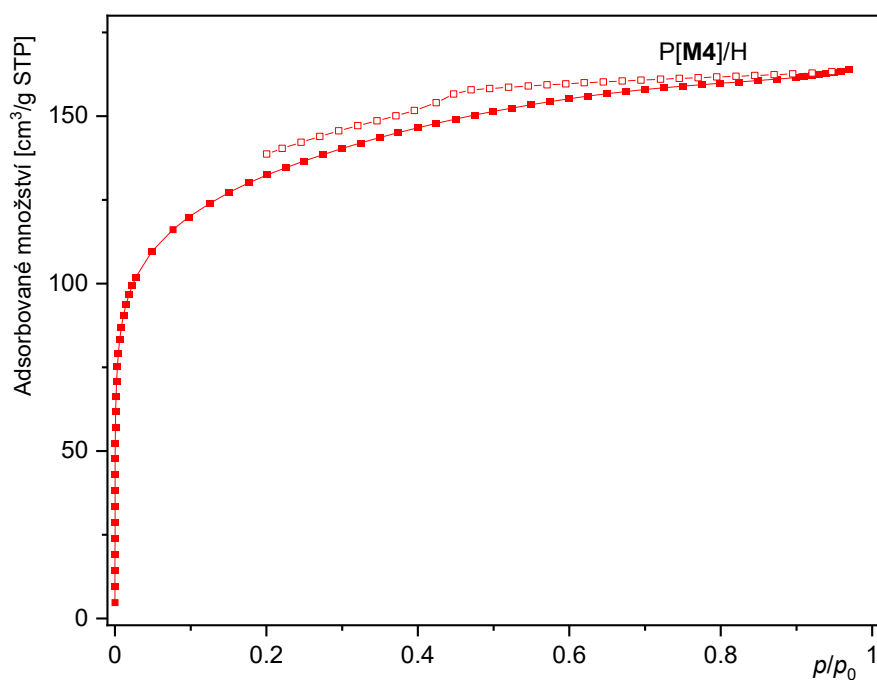
P[M4]/H, P[M5]/H a P[M6]/H (Tab. 8). Adsorpční/desorpční isotermy těchto sítí jsou uvedeny na Obr. 55 až 57. Textura sítí byla převážně mikroporézní s hodnotami f_{MIK} 0,69 až 0,78. Specifický povrch sítí P[M4]/H, P[M5]/H vzniklých odstraněním *p*-toluidinu a 4-terc-butylanilinu z původních sítí byl podobný ($S_{\text{BET}} = 464 \text{ m}^2/\text{g}$ a $435 \text{ m}^2/\text{g}$), podobné byly i hodnoty maxim na distribuci průměrů mikropórů – cca 0,75 nm (Obr. 58 a 59). Sít' P[M6]/H vzniklá odstraněním 4-aminobifenylu z původní sítě P[M6] vykazovala výrazně nižší specifický povrch, $S_{\text{BET}} = 262 \text{ m}^2/\text{g}$. U této sítě se navíc nepodařilo určit distribuci průměrů mikropórů, jelikož nebylo možné proměřit adsorpci dusíku v oblasti velmi nízkých tlaků ($p/p_0 < 0,01$) s ohledem na velmi pomalé ustavování adsorpční rovnováhy při těchto tlacích. Nízká hodnota S_{BET} sítě P[M6]/H a pomalá adsorpce dusíku na této síti ukázaly, že narůst velikosti rigidní templátovací molekuly (t.j. přechod od *p*-toluidinu a 4-terc-butylanilinu k objemnějšímu 4-aminobifenylu) měl negativní vliv na tvorbu mikroporézní textury při modifikaci sítě. Je možné, že po odstranění objemného 4-aminobifenylu došlo k částečnému zborcení struktury sítě, po kterém se v modifikované síti v plném rozsahu nezachovaly vakance, očekávané po odstranění templátu.

Modifikovaná sít' P[M7]/H byla neporézní stejně jako původní sít' P[M7]. Tento výsledek byl nicméně očekávatelný. Domníváme se, že absence porozity nebyla dána nedokonalým odstraněním molekul 1-aminodekanu z modifikované sítě, ale odrážela spíše charakter uspořádání templátovacích molekul 1-aminodekanu v původní síti. Alifatický decylový substituent 1-aminodekanu je totiž flexibilní díky volné rotaci kolem C-C vazeb a v původní síti byl zřejmě nahodile uspořádán v těsném sousedství hlavních řetězců a fenylových substituentů sítě, tzn. nezaujímal ohraničený mikroporézní prostor jako rigidní templátovací molekuly aromatického typu. Odstraněním 1-aminodekanu ze sítě pak nemohly vzniknout volné mikroporézní vakance, které by následně adsorpcí dusíku byly identifikovány jako mikropóry.

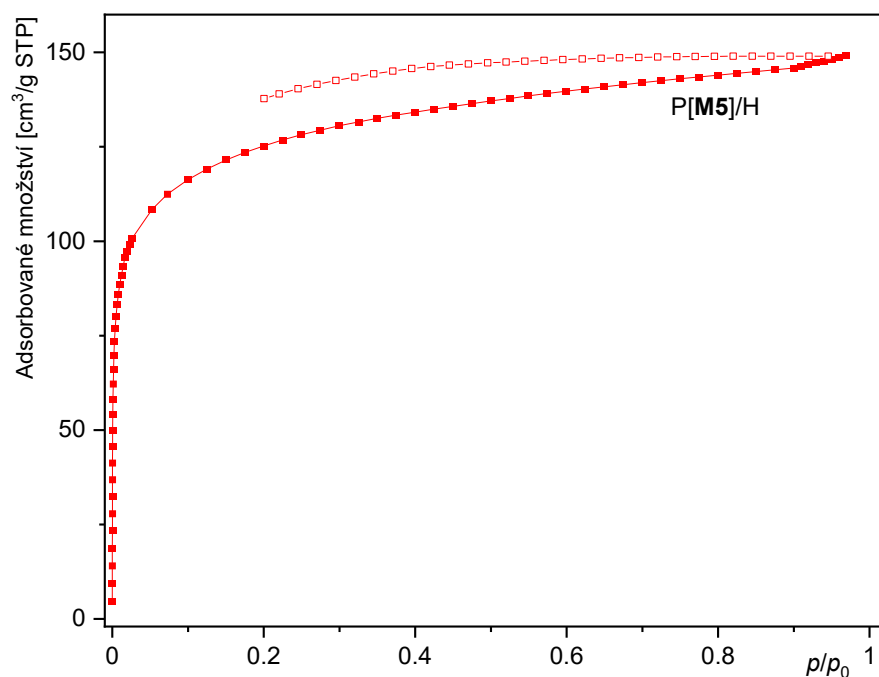
Závěrem této kapitoly je možno říci, že koncept tvorby mikroporézní textury cestou odstraňování templátovacích molekul je možno realizovat i při použití výše diskutovaných homopolymerních sítí jako výchozího materiálu. Důležitá je volba charakteru a velikosti templátovacích molekul navázaných k původní síti. Na základě provedených experimentů je možno konstatovat, že jako templátovací molekuly jsou vhodné nepřilíši objemné rigidní aromatické molekuly s jedním benzenovým jádrem.

Tabulka 8: Texturní charakteristiky hydrolyticky modifikovaných sítí připravených z monomerů **M4**, **M5**, **M6** a **M7**. Specifický povrch, S_{BET} , objem mikropórů, V_{MIK} , celkový objem pórů, V_{TOT} a podíl mikropórů na celkovém objemu pórů, $f_{MIK} = V_{MIK}/V_{TOT}$. Texturní charakteristiky původních sítí nejsou uvedeny z důvodu absence porozity.

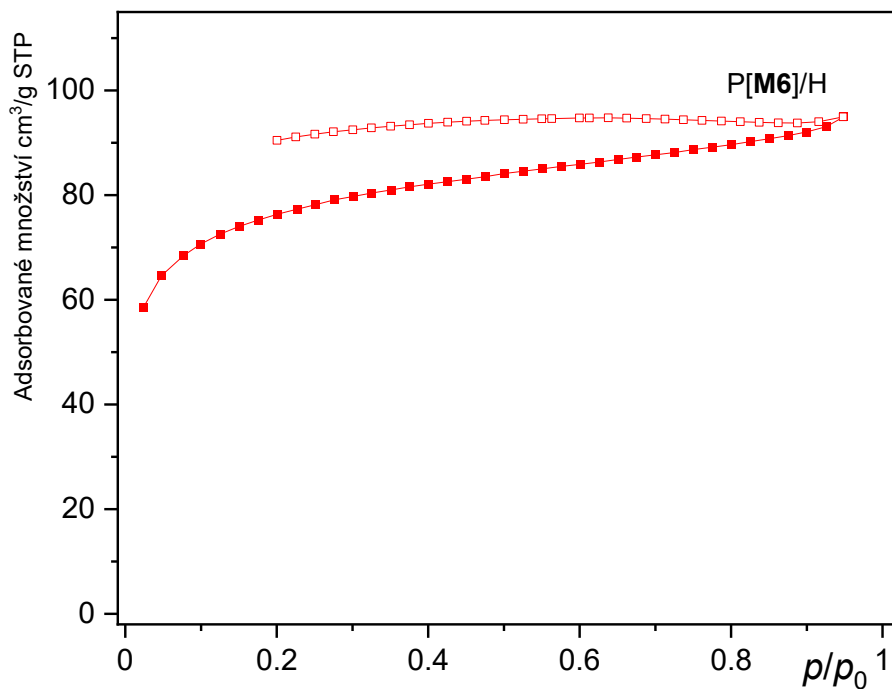
Hydrolyticky modifikované sítě				
Kód polymeru	S_{BET} [m ² /g]	V_{MIK} [cm ³ /g]	V_{TOT} [cm ³ /g]	f_{MIK}
P[M4]/H	464	0,19	0,25	0,76
P[M5]/H	435	0,18	0,23	0,78
P[M6]/H	262	0,11	0,16	0,69
P[M7]/H	0	0	0	-



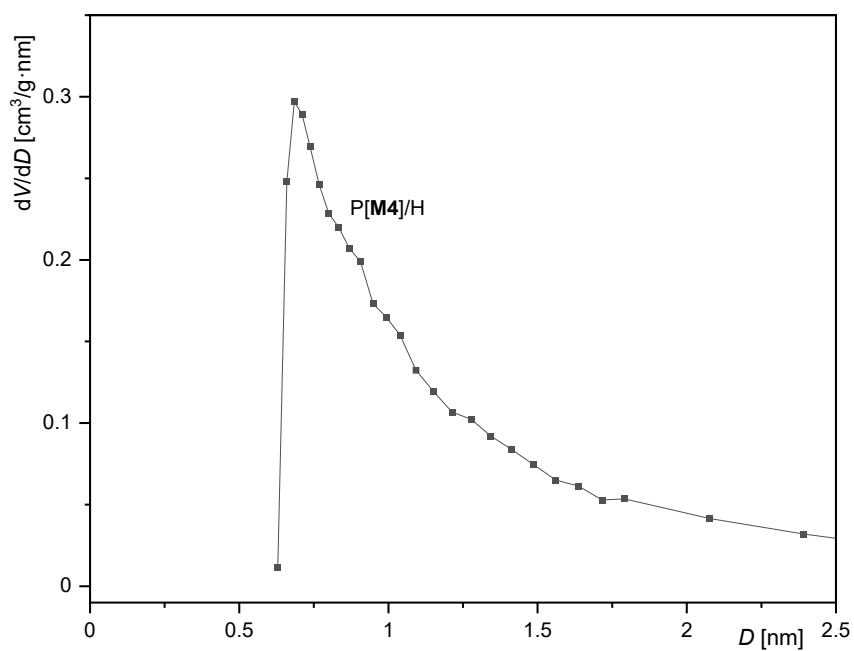
Obrázek 55: Adsorpční (plné symboly) a desorpční (prázdné symboly) isoterma N₂ (77 K) pro hydrolyticky modifikovanou síť P[**M4**]/H.



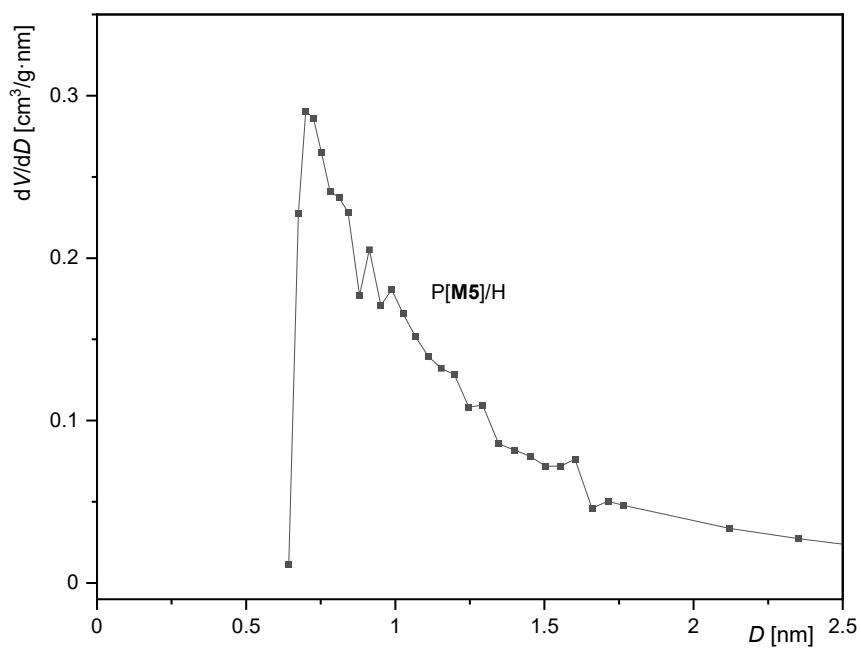
Obrázek 56: Adsorpční (plné symboly) a desorpční (prázdné symboly) isoterma N_2 (77 K) pro hydrolyticky modifikovanou síť P[M5]/H.



Obrázek 57: Adsorpční (plné symboly) a desorpční (prázdné symboly) isoterma N_2 (77 K) pro hydrolyticky modifikovanou síť P[M6]/H.



Obrázek 58: Distribuce průměrů mikropórů D v hydrolyticky modifikované síti P[M4]/H.



Obrázek 59: Distribuce průměrů mikropórů D v hydrolyticky modifikované síti P[M5]/H.

6. Závěr

1. Byla připravena série celkem jedenácti homopolymerních a kopolymerních hypersesíťovaných polyacetylenů nesoucích substituenty typu aromatických a aromaticko-alifatických Schiffových bází různé objemnosti. Připravené sítě se dále vzájemně lišily obsahem substituentů typu Schiffových bází, jejich umístěním buď na lineárních nebo síťujících jednotkách a v některých případech též orientací methaniminové spojky Schiffových bází vůči hlavním řetězcům sítě. Připravené sítě byly kovalentně charakterizovány metodou ^{13}C CP/MAS NMR. Texturní charakterizace metodou adsorpce/desorpce dusíku prokázala pokles mikroporozity sítě s narůstajícím zastoupením a objemností substituentů typu Schiffových bází. Sítě s vysokým zastoupením těchto substituentů byly neporézní.
2. Byl optimalizován postup postpolymerizační hydrolytické modifikace připravených sítí methanolickým a vodným roztokem kyseliny chlorovodíkové, v rámci kterého docházelo k hydrolytickému štěpení methaniminových spojek sítí a k převedení molekulárních segmentů odštěpených ze substituentů sítě do kapalně fáze reakčního systému. V případě sítí nesoucích aromatické Schiffovy báze probíhal modifikační proces s vysokou až stoprocentní účinností. Nižší účinnost modifikace byla pozorována u sítě s aromaticko-alifatickou Schiffovou bází, kdy se alifatický segment podařilo odstranit ze sítě pouze částečně. Postpolymerizační modifikací byly nejen odstraněny molekulární segmenty ze sítí, ale na substituentech sítí byly generovány nové funkční skupiny, a to buď $\text{CH}=\text{O}$ nebo NH_2 .
3. Texturní charakterizace hydrolyticky modifikovaných sítí prokázala zásadní vliv tohoto procesu na texturní parametry sítí. Modifikace původně mikroporézních sítí vedla většinou k nárůstu specifického povrchu a objemu pórů sítí. Zásadnější bylo však několikrát prokázané zjištění potvrzující, že použitá modifikace aplikovaná na původně neporézní sítě vedla ve většině studovaných případů k zavedení rozsáhlé

mikroporozity do těchto sítí. Touto cestou se podařilo modifikovat původně neporézní síť na síť se specifickým povrchem až 689 m²/g, objemem mikropórů až 0,27 cm³/g a celkovým objemem pórů až 0,37 cm³/g. Tvorbu mikropórů cestou studované modifikace je možno interpretovat jako vytváření nezaplňného (volného) objemu v sítích v důsledku odstranění aromatických molekulární segmentů ze sítí. Odstraňované aromatické molekuly je možno považovat za molekuly templátu, který byl k původním sítím kovalentně navázán. Jednoznačně prokázaná tvorba mikropórů v sítích v důsledku modifikace dále svědčí o tom, že po odstranění templátovacích molekul nedošlo k zásadnějšímu zborcení struktury sítí, které by vedlo k zaplnění vznikajícího mikroporézní objemu monomerními jednotkami sítě. V rámci provedené studie nebyl prokázán jednoznačný vliv velikosti odštěpovaného aromatického templátu na průměry vznikajících mikropórů. Maxima na distribucích průměrů mikropórů se pohybovala nejčastěji mezi 0,7 a 0,8 nm. Ukázalo se nicméně, že pro optimální průběh modifikačního procesu je nejvhodnější použít menší templátovací molekuly s jedním (substituovaným) benzenovým jádrem.

4. Prokázání možnosti zavedení rozsáhlé mikroporozity do původně neporézních polyacetylenových sítí cestou postpolymerizačního detemplátování představuje nejdůležitější výstup této diplomové práce. Toto zjištění bylo proto již časopisecky publikováno v: B. Bashta, L. Havelková, J. Sokol, J. Brus, J. Sedláček, *Microporous polymers prepared from non-porous hyper-cross-linked networks by removing covalently attached template molecules*, *Micropor. Mesopor. Mat.*, Vol. 330 (2022), 111636.

7. Literatura

- (1) Thomas, A. Functional Materials: From Hard to Soft Porous Frameworks. *Angewandte Chemie International Edition* **2010**, *49* (45), 8328–8344. <https://doi.org/https://doi.org/10.1002/anie.201000167>.
- (2) Sun, Q.; Dai, Z.; Meng, X.; Xiao, F.-S. Porous Polymer Catalysts with Hierarchical Structures. *Chemical Society Reviews* **2015**, *44* (17), 6018–6034. <https://doi.org/10.1039/C5CS00198F>.
- (3) Sekerová, L.; Lhotka, M.; Vyskočilová, E.; Faulkner, T.; Slovákova, 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. *Chemistry – A European Journal* **2018**, *24* (55), 14742–14749. <https://doi.org/https://doi.org/10.1002/chem.201802432>.
- (4) Bhunia, S.; Banerjee, B.; Bhaumik, A. A New Hypercrosslinked Supermicroporous Polymer, with Scope for Sulfonation, and Its Catalytic Potential for the Efficient Synthesis of Biodiesel at Room Temperature. *Chemical Communications* **2015**, *51* (24), 5020–5023. <https://doi.org/10.1039/C4CC09872B>.
- (5) López-Calixto, C. G.; Barawi, M.; Gomez-Mendoza, M.; Oropeza, F. E.; Fresno, F.; Liras, M.; de la Peña O’Shea, V. A. Hybrids Based on BOPHY-Conjugated Porous Polymers as Photocatalysts for Hydrogen Production: Insight into the Charge Transfer Pathway. *ACS Catalysis* **2020**, *10* (17), 9804–9812. <https://doi.org/10.1021/acscatal.0c01346>.
- (6) Rat, S.; Chavez-Sanchez, A.; Jerigová, M.; Cruz, D.; Antonietti, M. Acetic Anhydride Polymerization as a Pathway to Functional Porous Organic Polymers and Their Application in Acid–Base Catalysis. *ACS Applied Polymer Materials* **2021**, *3* (5), 2588–2597. <https://doi.org/10.1021/acsapm.1c00202>.
- (7) Sadak, A. E.; Karakuş, E.; Chumakov, Y. M.; Dogan, N. A.; Yavuz, C. T. Triazatruxene-Based Ordered Porous Polymer: High Capacity CO₂, CH₄, and H₂ Capture, Heterogeneous Suzuki–Miyaura Catalytic Coupling, and Thermoelectric Properties. *ACS Applied Energy Materials* **2020**, *3* (5), 4983–4994. <https://doi.org/10.1021/acsaem.0c00539>.
- (8) Dawson, R.; Cooper, A. I.; Adams, D. J. Chemical Functionalization Strategies for Carbon Dioxide Capture in Microporous Organic Polymers. *Polymer International* **2013**, *62* (3), 345–352. <https://doi.org/https://doi.org/10.1002/pi.4407>.

- (9) Byun, Y.; Je, S. H.; Talapaneni, S. N.; Coskun, A. Advances in Porous Organic Polymers for Efficient Water Capture. *Chemistry – A European Journal* **2019**, *25* (44), 10262–10283. <https://doi.org/https://doi.org/10.1002/chem.201900940>.
- (10) 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 Applied Materials & Interfaces* **2018**, *10* (31), 26195–26205. <https://doi.org/10.1021/acsami.8b05854>.
- (11) Hašková, A.; Bashta, B.; Titlová, Š.; Brus, J.; Vagenknechtová, A.; Vyskočilová, E.; Sedláček, J. Microporous Hyper-Cross-Linked Polymers with High and Tuneable Content of Pyridine Units: Synthesis and Application for Reversible Sorption of Water and Carbon Dioxide. *Macromolecular Rapid Communications* **2021**, *42* (15), 2100209. <https://doi.org/https://doi.org/10.1002/marc.202100209>.
- (12) Sadak, A. E. A Comparative Gas Sorption Study of Dicarbazole-Derived Microporous Hyper-Crosslinked Polymers. *Microporous and Mesoporous Materials* **2021**, *311*, 110727. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2020.110727>.
- (13) Zhuo, S.; Wang, X.; Li, L.; Yang, S.; Ji, Y. Chiral Carboxyl-Functionalized Covalent Organic Framework for Enantioselective Adsorption of Amino Acids. *ACS Applied Materials & Interfaces* **2021**, *13* (26), 31059–31065. <https://doi.org/10.1021/acsami.1c09238>.
- (14) Liu, Y.; Cui, Y.; Zhang, C.; Du, J.; Wang, S.; Bai, Y.; Liang, Z.; Song, X. Post-Cationic Modification of a Pyrimidine-Based Conjugated Microporous Polymer for Enhancing the Removal Performance of Anionic Dyes in Water. *Chemistry – A European Journal* **2018**, *24* (29), 7480–7488. <https://doi.org/https://doi.org/10.1002/chem.201800548>.
- (15) Havelková, L.; Hašková, A.; Bashta, B.; Brus, J.; Lhotka, M.; Vrbková, E.; Kindl, M.; Vyskočilová, E.; Sedláček, J. Synthesis of Hyper-Cross-Linked Microporous Poly(Phenylacetylene)s Having Aldehyde and Other Groups and Their Chemisorption and Physisorption Ability. *European Polymer Journal* **2019**, *114*, 279–286. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2019.02.039>.
- (16) Wu, D.; Xu, F.; Sun, B.; Fu, R.; He, H.; Matyjaszewski, K. Design and Preparation of Porous Polymers. *Chemical Reviews* **2012**, *112* (7), 3959–4015. <https://doi.org/10.1021/cr200440z>.
- (17) Xu, S.; Luo, Y.; Tan, B. Recent Development of Hypercrosslinked Microporous Organic Polymers. *Macromolecular Rapid Communications* **2013**, *34* (6), 471–484. <https://doi.org/https://doi.org/10.1002/marc.201200788>.

- (18) Chaoui, N.; Trunk, M.; Dawson, R.; Schmidt, J.; Thomas, A. Trends and Challenges for Microporous Polymers. *Chemical Society Reviews* **2017**, *46* (11), 3302–3321. <https://doi.org/10.1039/C7CS00071E>.
- (19) 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. *Chemical Communications* **2008**, No. 4, 486–488. <https://doi.org/10.1039/B715563H>.
- (20) Du, X.; Sun, Y.; Tan, B.; Teng, Q.; Yao, X.; Su, C.; Wang, W. Tröger's Base-Functionalised Organic Nanoporous Polymer for Heterogeneous Catalysis. *Chemical Communications* **2010**, *46* (6), 970–972. <https://doi.org/10.1039/B920113K>.
- (21) 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>.
- (22) 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>.
- (23) Schwab, M. G.; Fassbender, B.; Spiess, H. W.; Thomas, A.; Feng, X.; Müllen, K. Catalyst-Free Preparation of Melamine-Based Microporous Polymer Networks through Schiff Base Chemistry. *Journal of the American Chemical Society* **2009**, *131* (21), 7216–7217. <https://doi.org/10.1021/ja902116f>.
- (24) Yuan, S.; Dorney, B.; White, D.; Kirklin, S.; Zapol, P.; Yu, L.; Liu, D.-J. Microporous Polyphenylenes with Tunable Pore Size for Hydrogen Storage. *Chemical Communications* **2010**, *46* (25), 4547–4549. <https://doi.org/10.1039/C0CC00235F>.
- (25) Zukal, A.; Slovák, E.; Balcar, H.; Sedláček, J. Polycyclotrimers of 1,4-Diethynylbenzene, 2,6-Diethynylphthalene, and 2,6-Diethynylanthracene: Preparation and Gas Adsorption Properties. *Macromolecular Chemistry and Physics* **2013**, *214* (18), 2016–2026. <https://doi.org/https://doi.org/10.1002/macp.201300317>.
- (26) Tan, L.; Tan, B. Hypercrosslinked Porous Polymer Materials: Design, Synthesis, and Applications. *Chemical Society Reviews* **2017**, *46* (11), 3322–3356. <https://doi.org/10.1039/C6CS00851H>.
- (27) Gomes, R.; Bhanja, P.; Bhaumik, A. Sulfonated Porous Organic Polymer as a Highly Efficient Catalyst for the Synthesis of Biodiesel at Room Temperature. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* **2016**, *411*, 110–116. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.molcata.2015.10.016>.

- (28) Germain, J.; Hradil, J.; Fréchet, J. M. J.; Svec, F. High Surface Area Nanoporous Polymers for Reversible Hydrogen Storage. *Chemistry of Materials* **2006**, *18* (18), 4430–4435. <https://doi.org/10.1021/cm061186p>.
- (29) Lee, J.-Y.; Wood, C. D.; Bradshaw, D.; Rosseinsky, M. J.; Cooper, A. I. Hydrogen Adsorption in Microporous Hypercrosslinked Polymers. *Chemical Communications* **2006**, No. 25, 2670–2672. <https://doi.org/10.1039/B604625H>.
- (30) Hanková, V.; Slovákova, 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. *Macromolecular Rapid Communications* **2012**, *33* (2), 158–163. <https://doi.org/https://doi.org/10.1002/marc.201100599>.
- (31) Stahlová, S.; Slovákova, 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. *European Polymer Journal* **2015**, *67*, 252–263. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2015.03.070>.
- (32) Sekerová, L.; Březinová, P.; Do, T. T.; Vyskočilová, E.; Krupka, J.; Červený, L.; Havelková, L.; Bashta, B.; Sedláček, J. Sulfonated Hyper-Cross-Linked Porous Polyacetylene Networks as Versatile Heterogeneous Acid Catalysts. *ChemCatChem* **2020**, *12* (4), 1075–1084. <https://doi.org/https://doi.org/10.1002/cctc.201901815>.
- (33) Balcar, H.; Čejka, J. Mesoporous Molecular Sieves as Advanced Supports for Olefin Metathesis Catalysts. *Coordination Chemistry Reviews* **2013**, *257* (21), 3107–3124. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.ccr.2013.07.026>.
- (34) Slovákova, 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**. <https://doi.org/10.1021/ma501142d>.
- (35) Jurjevec, S.; Žerjav, G.; Pintar, A.; Žagar, E.; Kovačič, S. Tunable Poly(Aryleneethynylene) Networks Prepared by Emulsion Templating for Visible-Light-Driven Photocatalysis. *Catalysis Today* **2021**, *361*, 146–151. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.cattod.2020.01.049>.
- (36) Gao, H.; Pan, J.; Han, D.; Zhang, Y.; Shi, W.; Zeng, J.; Peng, Y.; Yan, Y. Facile Synthesis of Microcellular Foam Catalysts with Adjustable Hierarchical Porous Structure, Acid-Base Strength and Wettability for Biomass Energy Conversion. *Journal of Materials Chemistry A* **2015**, *3* (25), 13507–13518. <https://doi.org/10.1039/C5TA02239H>.

- (37) Seo, M.; Kim, S.; Oh, J.; Kim, S.-J.; Hillmyer, M. A. Hierarchically Porous Polymers from Hyper-Cross-Linked Block Polymer Precursors. *Journal of the American Chemical Society* **2015**, *137* (2), 600–603.
<https://doi.org/10.1021/ja511581w>.
- (38) Kim, S.; Seo, M. Control of Porosity in Hierarchically Porous Polymers Derived from Hyper-Crosslinked Block Polymer Precursors. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry* **2018**, *56* (8), 900–913.
<https://doi.org/https://doi.org/10.1002/pola.28966>.
- (39) Chakraborty, S.; Colón, Y. J.; Snurr, R. Q.; Nguyen, S. T. Hierarchically Porous Organic Polymers: Highly Enhanced Gas Uptake and Transport through Templated Synthesis. *Chemical Science* **2015**, *6* (1), 384–389.
<https://doi.org/10.1039/C4SC02502D>.
- (40) Ding, L.; Gao, H.; Xie, F.; Li, W.; Bai, H.; Li, L. Porosity-Enhanced Polymers from Hyper-Cross-Linked Polymer Precursors. *Macromolecules* **2017**, *50* (3), 956–962.
<https://doi.org/10.1021/acs.macromol.6b02715>.
- (41) Lee, J.; Seo, M. Hyper-Cross-Linked Polymer with Enhanced Porosity by In Situ Removal of Trimethylsilyl Group via Electrophilic Aromatic Substitution. *ACS Macro Letters* **2018**, *7* (12), 1448–1454.
<https://doi.org/10.1021/acsmacrolett.8b00752>.
- (42) Balcar, H.; Čejka, J.; Kubišta, J.; Petrusová, L.; Kubát, P.; Blechta, V. *Preparation and Properties of Isomeric N-(4-Substituted Benzylidene)-4-Ethynylanilines and 4-Substituted N-(4-Ethynylbenzylidene)Anilines. Collection of Czechoslovak Chemical Communications* **2000**, *65*, 203–215.
<https://doi.org/10.1135/cccc20000203>
- (43) Stahlová, S.; Sedláček, J.; Svoboda, J.; Polášek, M.; Zedník, J. Aromatic Schiff Bases Multiply Substituted with Terminal Ethynyl Groups: Potential Building Blocks for Conjugated Polymers and Oligomers. *Australian Journal of Chemistry* **2015**, *68* (8), 1237–1248.
<https://doi.org/10.1071/CH14639>

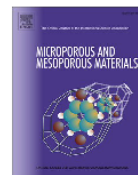
8. Přílohy

- 1) B. Bashta, L. Havelková, J. Sokol, J. Brus, J. Sedláček, *Micropor. Mesopor. Mat.*, Vol. 330 (2022), 111636.



Contents lists available at ScienceDirect

Microporous and Mesoporous Materials

journal homepage: www.elsevier.com/locate/micromeso

Microporous polymers prepared from non-porous hyper-cross-linked networks by removing covalently attached template molecules

Bogdana Bashta^{a,*}, Lucie Havelková^a, Jiří Sokol^a, Jiří Brus^b, Jan Sedláček^{a,**}^a Department of Physical and Macromolecular Chemistry, Faculty of Science, Charles University, Hlavova 2030, 12843, Prague 2, Czech Republic^b Institute of Macromolecular Chemistry, Czech Academy of Sciences, Heyrovský Sq. 2, Prague 6, 162 06, Czech Republic

ARTICLE INFO

Keywords:

Microporous polymers
Networks
Hyper-cross-linked
Polyacetylenes
Schiff base
Covalent templating
Gas sorption

ABSTRACT

A new method for the formation of permanent micropores in hyper-cross-linked networks is reported. This method is based on a template approach, using small molecules (4-methylaniline and 4-methylbenzaldehyde) as templates. These molecules are covalently attached via azomethine links to parent non-porous hyper-cross-linked polyacetylene networks prepared by chain-growth homo and copolymerization of ethynylated monomers. Highly efficient and well-defined postpolymerization hydrolysis of the networks leads to (i) cleavage of azomethine links and (ii) removal of the template molecules from the networks. Although up to 40 wt % of the mass of the networks are removed via hydrolysis, the hyper-cross-linked scaffold of the networks is not collapsed and micropores are formed in the networks. In this way, the parent non-porous networks are transformed into networks with permanent micropores (diameter ~1 nm) and a specific surface area up to 623 m²/g⁻¹. Simultaneously with the formation of micropores, functional groups (NH₂, CHO) are introduced into the networks. The prepared microporous networks adsorb the model adsorptives (up to 1.73 mmol CO₂/g and up to 6.53 mmol I₂/g.). The detemplating and micropores formation is confirmed by solid state NMR spectra and N₂ adsorption/desorption isotherms. The reported method of micropores formation could find a wider application for the preparation of microporous polymers with a well-defined texture and surface functionalization. Not only azomethine links but also many other groups with cleavable bonds could potentially be used for templating with covalently attached small molecules.

1. Introduction

After about two decades of intensive research, Porous Organic Polymers (POPs) or Microporous Organic Polymers (MOPs) have gained an important position among porous materials. POPs are organic or organometallic materials with permanent porosity and a high specific surface area in the order of hundreds to several thousand m²/g [1–5]. Due to the predominantly organic nature of POPs, these materials can be prepared in a variety of covalent structures and with a wide spectrum of different functional groups. Thanks to their covalent and textural diversity, POPs are promising for applications in various areas, especially in (i) gas separation and reversible storage [6–10], (ii) separation of solutes [11–13], (iii) heterogeneous catalysis [14–19], (iv) optoactive materials and sensors construction [20–22], (v) energy transformation and storage [23,24], and (vi) analytical chemistry [25,26].

Most POPs possess the architecture of highly cross-linked polymer

networks composed mainly of rigid cyclic and aromatic segments. The rigidity and the high degree of cross-linking prevent tight packing of the network segments, as a result, the networks contain unoccupied space forming micropores (i.e. pores with a diameter <2 nm). Micropores form directly during polymerization. The diameter of the micropores was in some cases controlled by the size and molecular geometry of the monomer molecules used for the synthesis. It was reported, for example, by Cooper et al. in the case of poly(arylenethynylene)-type POPs prepared via coupling polymerization [27] and by Wang et al. in the case of POPs with adamantane knots prepared by condensation polymerization [28].

To prepare POPs containing, in addition to micropores, larger mesopores (diameter from 2 to 50 nm) and/or macropores (diameter >50 nm) various templating approaches were applied. In this case, micropores were formed due to polymerization and cross-linking while large pores resulted after removal of the template. Ding et al. hyper-cross-

* Corresponding author.

** Corresponding author.

E-mail addresses: bashtab@natur.cuni.cz (B. Bashta), jan.sedlacek@natur.cuni.cz (J. Sedláček).

<https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2021.111636>

Received 22 September 2021; Received in revised form 25 November 2021; Accepted 8 December 2021

Available online 11 December 2021

1387-1811/© 2021 Elsevier Inc. All rights reserved.

linked phenylmethylsilicone oligomers via Friedel-Crafts knitting reaction into microporous POPs. Postpolymerization decomposition of Si-containing segments led to the formation of mesopores in these POPs [29]. Seo et al. used readily hydrolyzable polylactide as a template to introduce mesopores into hyper-cross-linked POPs prepared by a combination of radical polymerization and Friedel-Crafts knitting reaction [30]. Pore size distribution was controlled by the molar mass of the polylactide template and the covalent composition of POPs [31,32]. A combination of polymerization and High-Internal-Phase-Emulsion templating was efficient for preparing POPs containing both micropores and macropores [33,34].

The template technique was also applied in several cases to modify the microporous texture of POPs. Lee and Seo prepared primary networks by radical copolymerization of 4-(chloromethyl)styrene, 4-(trimethylsilyl)styrene, and divinylbenzene. The secondary (postpolymerization) cross-linking of these networks through the reaction of ClCH_2 groups with benzene rings was accompanied by the removal of $(\text{CH}_3)_3\text{Si}$ -side groups. This facilitated the cross-linking process. Simultaneously, the removal of $(\text{CH}_3)_3\text{Si}$ -groups (serving as the low-molecular-weight template) caused the formation of additional voids in POPs. This was manifested by an increase in micropore volume and diameter in comparison with similar POPs prepared from copolymers free of $(\text{CH}_3)_3\text{Si}$ -template groups [35]. Huang et al. used radical copolymerization of mixtures of monomers (di-*tert*-butyl-4, 4'-stilbene dicarboxylate, *tert*-butyl 4-vinylbenzoate, *tert*-butyl 4-maleimidobenzoate, and divinylbenzene cross-linker) to prepare microporous POPs. The postpolymerization thermal or chemical modification (with CF_3COOH or ZnBr_2) led to an increase in the micropore volume and the specific surface area of these POPs. This was ascribed to the removal of *tert*-butyl groups and the formation of additional voids in POPs [36].

In this paper, we report the formation of micropores in polyacetylene-type hyper-cross-linked networks containing 4-methylaniline and 4-methylbenzaldehyde molecules as a covalently attached template. Postpolymerization hydrolytic removal of template molecules led to the transformation of the parent non-porous networks into POPs with a microporous texture and a specific surface area up to $623 \text{ m}^2/\text{g}$. At the same time, functional groups (NH_2 , CHO) were introduced into the networks. The removal of the template was monitored by solid state NMR spectroscopy which confirmed the high selectivity and efficiency of this process.

2. Experimental section/Methods

2.1. Materials: (Acetylacetonato)(norbornadiene)rhodium(I), $[\text{Rh}(\text{nbd})\text{acac}]$, (>98%), tetrakis(4-ethynylphenyl)methane, TEPHM (>98%) (both TCI Europe) were used as received. Dichloromethane (99.95%, Lach-Ner) was distilled with P_2O_5 . Methanol (99.99% Lach-Ner) was used as obtained. *N*-(4-Ethynylbenzylidene)-4-methylaniline (M1) and *N*-(4-methylbenzylidene)-4-ethynylaniline (M2) were prepared according to Refs. [37,38] Preparation of *N*-(3,5-diethynylbenzylidene)-4-methylaniline (M3) is described in Supporting Information. The following precursors for the synthesis of M1, M2, and M3 were used as received: 4-ethynylaniline (>98%, TCI Europe), 4-ethynylbenzaldehyde (95%, abcr), 3,5-diethynylbenzaldehyde (98% Spectra Group Limited, Inc.), 4-methylaniline (99.7% Sigma-Aldrich) and 4-methylbenzaldehyde (97% Sigma-Aldrich).

2.2. Polymerization: (i) M3 was homopolymerized, (ii) M1 and M2 were copolymerized with TEPHM in CH_2Cl_2 at 75°C in the sealed thick-wall ampoules. Complex $[\text{Rh}(\text{nbd})\text{acac}]$ was used as the polymerization catalyst. The mole ratios of the comonomers in the copolymerization feeds were: M1:TEPHM = 4:1, M2:TEPHM = 4:1. The reaction time was 7 days, the overall initial concentration of monomer(s) = $0.3 \text{ mol}/\text{dm}^3$, the concentration of $[\text{Rh}(\text{nbd})\text{acac}]$ = $15 \text{ mmol}/\text{dm}^3$. In a typical polymerization, 1 g of monomer(s) was used. The polymerizations were started by adding the catalyst solution to the solution of monomer(s). After 7

days, the precipitated polymer network was separated, washed repeatedly with CH_2Cl_2 , and dried under vacuum (i) for 2 days at room temperature and then (ii) for 5 h at 110°C . The yield was determined gravimetrically.

2.3. Hydrolytic detemplating: In a typical experiment, 300 mg of a dry polymer network with azomethine groups were dispersed in methanol (60 ml) containing HCl and stirred in this solution for 5 days at room temperature. The mole ratio of HCl to azomethine groups was 10/1. The hydrolysed network was then washed with water. Hydrolysis of the networks with M1 and M3 units yielded networks containing both benzaldehyde and benzaldehyde dimethyl acetal groups. To convert the benzaldehyde dimethyl acetal groups to benzaldehyde groups the freshly hydrolysed networks were treated with 100 ml of HCl water solution (1 wt %) for 2 days (under stirring) at room temperature. Finally, the networks were washed thoroughly with water and dried under vacuum (i) for 2 days at room temperature and then (ii) for 5 h at 110°C . The hydrolysis of the network with M2 units provided a network in which the aniline groups were partly protonated. Therefore, the freshly hydrolysed network was treated (under stirring) with 100 ml of aqueous K_2CO_3 solution (10 wt %) for 2 days at room temperature. Finally, the network was washed thoroughly with water and dried under vacuum (i) for 2 days at room temperature and then (ii) for 5 h at 110°C .

2.4. Techniques: All ^{13}C Cross-Polarization Magic Angle Spinning (CP/MAS) NMR spectra were measured at 11.7 T using a Bruker Avance III 500 WB/US NMR spectrometer (for details see Supporting Information) [39]. The adsorption/desorption isotherms of nitrogen (at 77 K), as well as CO_2 (at 273 and 293 K) on the polymer networks were measured using a Triflex V4.02 apparatus (Micromeritics). Before the sorption was measured, all samples were degassed on a Micromeritics SmartVacPrep instrument as described elsewhere [9]. The Brunauer-Emmett-Teller specific surface area, S_{BET} , was determined utilizing nitrogen adsorption data in the relative pressure range from 0.05 to 0.2. The micropore volume, V_{mi} , was determined on the base of nitrogen amount trapped at $p/p_0 = 0.1$ ($p_0 = 101325 \text{ Pa}$). The total pore volume, V_{tot} , was determined on the base of nitrogen amount trapped at $p/p_0 = 0.97$.

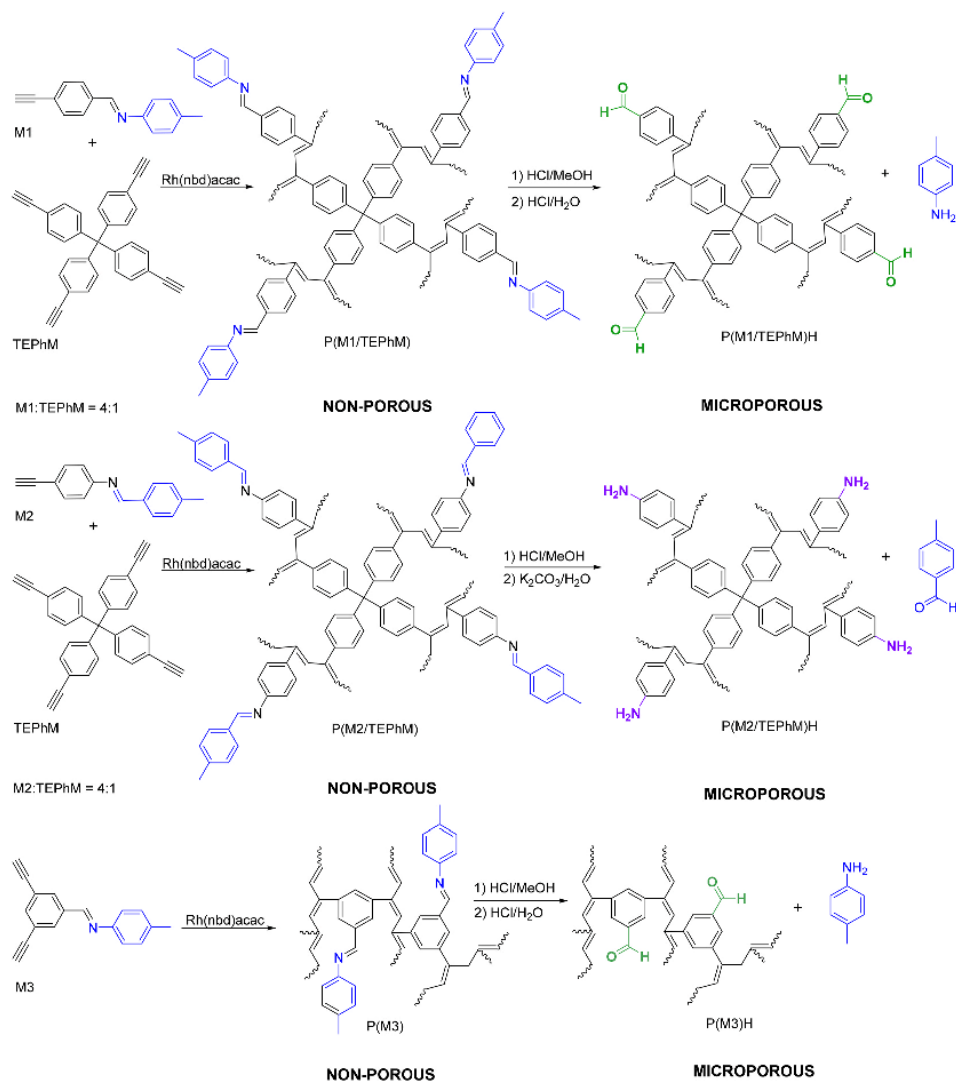
To evaluate the pore size distribution semi-empirical method of Horvath Kawazoe was used. Model for the slit pore geometry (original Horvath Kawazoe) with carbon-graphite adsorbent was used for calculation of the size of the pores.

3. Results and discussion

Here we report a new path to polymers with permanent microporosity through postpolymerization modification of originally nonporous hyper-cross-linked networks.

Two Schiff base-type monomers, *N*-(4-ethynylbenzylidene)-4-methylaniline (M1) and *N*-(4-methylbenzylidene)-4-ethynylaniline (M2) were prepared according to Refs. [37,38] Both M1 and M2 contained one polymerizable ethynyl group per molecule and one azomethine group connecting two benzene rings in the molecule (Scheme 1). Monoethynylated aromatic Schiff bases of this type are known to polymerize readily in a chain growth polymerization manner into linear polyacetylenes with Schiff base pendant groups [40–42]. Various Rh(I) complexes were described as efficient catalysts of these polymerizations due to their high compatibility with azomethine groups of the monomers. To prepare polyacetylene networks with monomeric units derived from M1 and M2 we copolymerized (independently) with tetrakis(4-ethynylphenyl)methane (TEPHM) comonomer serving as a cross-linker (Scheme 1). The mole ratios M1:TEPHM and M2:TEPHM in the feed were 4:1, $[\text{Rh}(\text{nbd})\text{acac}]$ complex was used as a polymerization catalyst [43] (for more details see Experimental part). Both copolymerizations provided quantitative yields of respective polyacetylene networks, P(M1/TEPHM) and P(M2/TEPHM) (Scheme 1).

The networks were brown solids that did not swell in CH_2Cl_2 , toluene, tetrahydrofuran, and methanol. The ^{13}C CP/MAS NMR spectra of P(M1/TEPHM) and P(M2/TEPHM) are shown in Fig. 1. A broad, partly



Scheme 1. Preparation of microporous networks via template approach.

resolved signal in the region from $\delta = 120\text{--}150$ ppm dominating the ^{13}C CP/MAS NMR spectra of both networks corresponded to the resonance of aromatic carbon atoms and carbon atoms of the unsaturated polyene main chains. The sharp signal at 20 ppm corresponded to the methyl groups of the monomeric units formed from M1 and M2. The weak signal at 65 ppm was due to the central sp^3 carbon of the cross-linking units formed from TEPHM. The ^{13}C CP/MAS NMR spectra of both networks contained the distinct signals at about $\delta = 160$ ppm corresponding to the carbon atoms of azomethine groups that confirmed the preservation of these groups in P(M1/TEPhM) and P(M2/TEPhM). In contrast, the spectra of both networks did not contain pronounced signals characteristic of sp carbon atoms of ethynyl groups (region from $\delta = 70\text{--}90$ ppm). This confirmed that not only the ethynyl groups of the monoethynylated M1 and M2 but also most of the four ethynyl groups of the TEPHM cross-linker were transformed to vinylene segments of the main chains during polymerization. The high conversion of the ethynyl groups of TEPHM confirmed a high extent of cross-linking (hyper-cross-linking) of P(M1/TEPhM) and P(M2/TEPhM) networks (see Scheme 1). P(M1/TEPhM) and P(M2/TEPhM) were characterized using

standard nitrogen adsorption/desorption at 77 K (see Experimental) to evaluate the porosity of the networks. However, both networks adsorbed only a negligible amount of N_2 i.e. both networks were virtually non-porous (see Table 1). This was despite the high extent of cross-linking and the rigidity of polyacetylene main chains forming the networks. It should be noted that TEPHM is an efficient cross-linker frequently used for the synthesis of various microporous polymers utilizing both step-growth [44,45] and chain-growth [15] polymerizations.

The chain-growth homopolymerization of TEPHM performed under the conditions used in this study provided highly microporous homopolymer network P(TEPhM) with the Brunauer-Emmett-Teller specific surface area, S_{BET} , of $885\text{ m}^2/\text{g}$ (see Supporting Information for details). Therefore we concluded that the non-porous character of P(M1/TEPhM) and P(M2/TEPhM) could reflect the bulkiness of *N*-benzylidene aniline substituents that could occupy the potential micropores in the networks. As can be seen from Scheme 1, the substituents of P(M1/TEPhM) and P(M2/TEPhM) were designed so that the possibility of the post-polymerization reduction of the size of these substituents could be investigated. Thus, P(M1/TEPhM) and P(M2/TEPhM) were submitted to

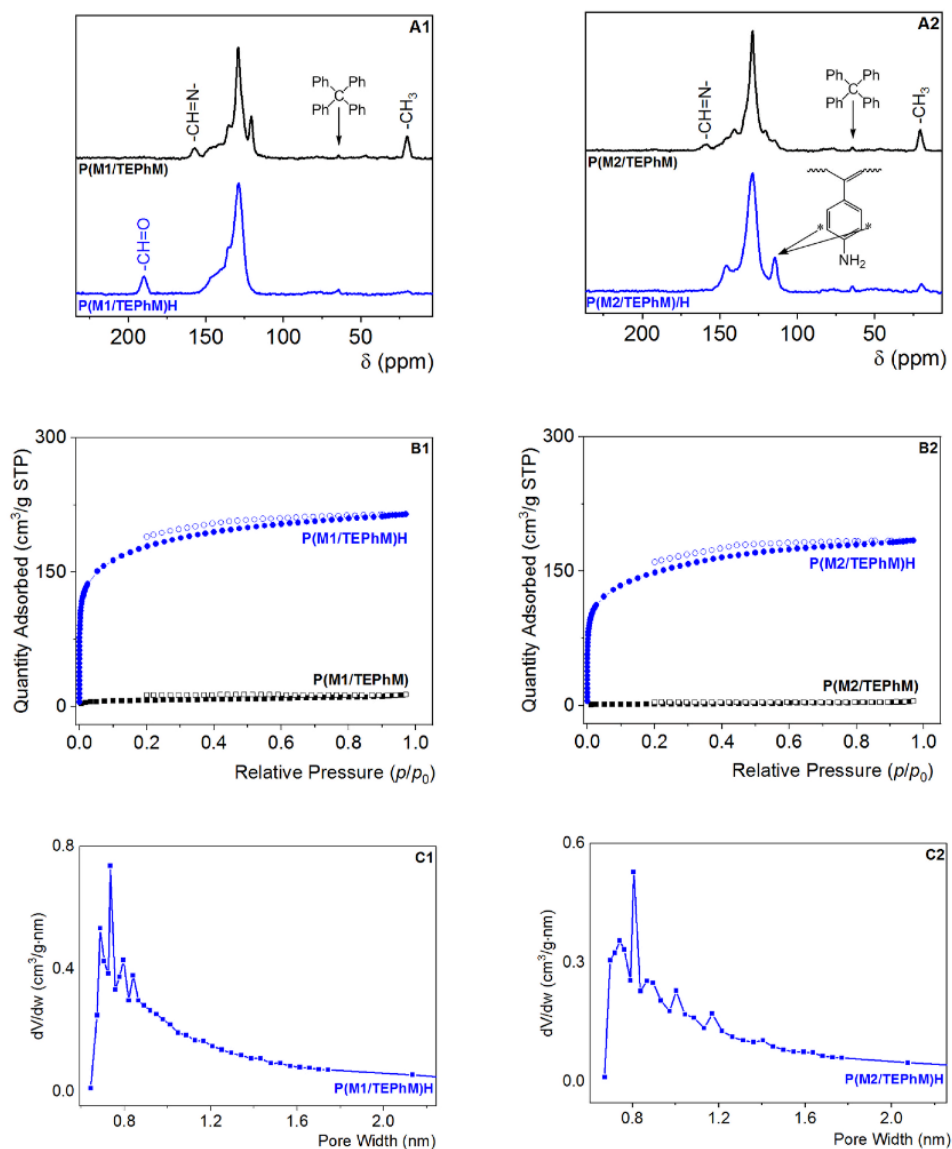


Fig. 1. ^{13}C CP/MAS NMR spectra (A1, A2), N_2 adsorption (full points), and desorption (empty points) isotherms (77 K) (B1, B2) and micropore size distribution (C1, C2).

Table 1

Specific surface area (S_{BET}), micropore volume (V_{mi}), total pore volume (V_{tot}), and adsorption capacities of the networks.

Parent networks		Hydrolysed networks						
Network code	$a_{\text{max,N}_2}^a$ [mmol N_2/g]	Network code	$a_{\text{max,N}_2}^a$ [mmol N_2/g]	S_{BET} [m^2/g]	V_{mi} [cm^3/g]	V_{tot} [cm^3/g]	$a_{\text{max,CO}_2}^b$ [mmol CO_2/g]	$a_{\text{max,I}_2}^c$ [mmol I_2/g]
P(M1/TEPhM)	0.59	P(M1/TEPhM)H	9.58	623	0.25	0.33	1.73	5.51
P(M2/TEPhM)	0.21	P(M2/TEPhM)H	8.22	522	0.21	0.28	1.58	6.53
P(M3)	0.08	P(M3)H	7.32	464	0.19	0.25	1.67	–

^a $a_{\text{max,N}_2}$ amount of nitrogen adsorbed at $p/p_0 = 0.97$ and 77 K.

^b $a_{\text{max,CO}_2}$ amount of carbon dioxide adsorbed at $p/p_0 = 0.97$ and 273 K.

^c $a_{\text{max,I}_2}$ amount of iodine adsorbed at 25 °C and equilibrium pressure of iodine vapour of 41 Pa.

the hydrolysis in HCl/methanol (see Experimental Part) to decompose CH=N bonds, release 4-methylaniline [from P(M1/TEPhM)] and 4-methylbenzaldehyde [from P(M2/TEPhM)] and reduce the size of the substituents of M1 and M2 monomeric units (Scheme 1). Optimization of the hydrolysis of P(M1/TEPhM) and P(M2/TEPhM) showed that a relatively long reaction time (5 days and intensive mixing) was required to ensure high efficiency of this process.

The hydrolysis of P(M1/TEPhM) with HCl/methanol provided a network in which, in addition to benzaldehyde groups, benzaldehyde dimethyl acetal groups were present (confirmed by ^{13}C CP/MAS NMR spectroscopy). Therefore, subsequent treatment of this network with HCl/H₂O was necessary to convert benzaldehyde dimethyl acetal groups to benzaldehyde groups. The treatment of P(M1/TEPhM) with HCl/methanol and then with HCl/H₂O provided a network labelled as P(M1/TEPhM)H. Similarly, the hydrolysis of P(M2/TEPhM) with HCl/methanol had to be followed by treating the hydrolysed network with an aqueous solution of K₂CO₃ to convert the anilinium chloride groups of the networks to aniline groups. Treatment of P(M2/TEPhM) with HCl/methanol and then with K₂CO₃/H₂O gave the P(M2/TEPhM)H network.

Fig. 1 compares ^{13}C CP/MAS NMR spectra of hydrolysed networks [P(M1/TEPhM)H and P(M2/TEPhM)H] and their parent counterparts. The efficient decomposition of azomethine groups of parent networks was manifested by the absence of signals at $\delta = 160$ ppm in ^{13}C CP/MAS NMR spectra of P(M1/TEPhM)H and P(M2/TEPhM)H. The intensity of the signals of methyl groups ($\delta = 20$ ppm) in the spectra of the hydrolysed networks was strongly diminished compared to the intensity of these signals in the spectra of the parent networks. This suggested that the decomposition of the azomethine groups covalently attaching 4-methylaniline and 4-methylbenzaldehyde to the networks was accompanied by efficient diffusion of free 4-methylaniline and 4-methylbenzaldehyde molecules from the networks into the liquid phase. ^{13}C CP/MAS NMR spectroscopy further confirmed the presence of new functional groups in the hydrolysed networks: signal at $\delta = 190$ ppm in the spectrum of P(M1/TEPhM)H corresponded to the resonance of carbon atoms of aldehyde groups, the signal at $\delta = 125$ ppm in the spectrum of P(M2/TEPhM)H confirmed the presence of aniline substituents in the network (see Fig. 1 for the assignment). The presence of new functional groups in the hydrolysed networks was confirmed also by IR spectroscopy: the aldehyde groups in P(M1/TEPhM)H were manifested by a strong IR band at 1703 cm⁻¹, the presence of aniline segments in P(M2/TEPhM)H was manifested by IR bands at 1604 and 1280 cm⁻¹ (see Fig. S5 in Supporting Information for the IR spectra of the hydrolysed networks).

The N₂ adsorption/desorption characterization (77 K) unambiguously showed that the above-described postpolymerization hydrolytic treatment of non-porous P(M1/TEPhM) and P(M2/TEPhM) led to the establishment of a porous texture in both final networks, P(M1/TEPhM)H and P(M2/TEPhM)H. The N₂ adsorption/desorption isotherms on P(M1/TEPhM)H and P(M2/TEPhM)H are shown in Fig. 1. According to IUPAC classification, the shape of adsorption isotherms corresponded to the Type I isotherm characteristic for microporous materials. The micropore volume (V_{mi}) ascertained from the adsorption isotherms was 0.25 cm³/g in the case of P(M1/TEPhM)H and 0.21 cm³/g in the case of P(M2/TEPhM)H. In both cases, V_{mi} values represented about 75% of total pore volume, V_{tot} (see Table 1). Both microporous networks had micropore size distributions over a broader range of micropore diameters with maxima at about 0.75 nm. The (apparent) S_{BET} values were 623 m²/g [P(M1/TEPhM)H] and 522 m²/g [P(M2/TEPhM)H].

To prepare P(M1/TEPhM)H and P(M2/TEPhM)H, a pair of comonomers differing in their functions had to be used as starting material. The M-type comonomer (M1 or M2) contained covalently attached template molecules, the TEPhM comonomer served as a cross-linker. Subsequently, we managed to combine templating and cross-linking functions of the above comonomers in a new monomer, *N*-(3,5-diethynylbenzylidene)-4-methylaniline (M3) (see Supporting Information for M3 synthesis). The M3 molecule contained a releasable 4-methylaniline

segment and two ethynyl groups (on the benzylidene ring), the polymerization of which was to ensure cross-linking of the product (see Scheme 1). The [Rh(nbd)acac] catalysed chain-growth homopolymerization of M3 provided a non-porous polyacetylene network P(M3) in quantitative yield. ^{13}C CP/MAS NMR spectroscopy confirmed the preservation of azomethine groups in P(M3) and revealed that some ethynyl groups remained unreacted in P(M3) (see signals due to sp carbon atoms in the region from $\delta = 75$ –85 ppm in ^{13}C CP/MAS NMR spectrum in Fig. 2). Thus, P(M3) contained, in addition to the cross-linking units in which both ethynyl groups were reacted and inbuilt in polyene chains, also linear units in which one ethynyl group remained unreacted. However, P(M3) was totally insoluble in CH₂Cl₂, toluene, tetrahydrofuran, and methanol and did not swell in these solvents. This indicated a sufficient degree of cross-linking of P(M3).

The hydrolysis of P(M3) in HCl/methanol and subsequently in HCl/H₂O provided a network P(M3)H. ^{13}C CP/MAS NMR spectrum of P(M3)H confirmed the high efficiency of cleavage of azomethine groups of P(M3) and efficient removal of free 4-methylaniline template molecules from the network (see Fig. 2).

^{13}C CP/MAS NMR spectroscopy further confirmed the presence of aldehyde groups in P(M3)H (signal at $\delta = 190$ ppm) and showed that a small number of aldehyde groups was remaining in the form of dimethyl acetal in P(M3)H (signals at $\delta = 54$ ppm and 103 ppm due to CH₃ and CH(OMe)₂ carbon atoms of benzaldehyde dimethyl acetal segments, respectively, see Fig. 2). We did not manage to fully decompose these residual acetal groups even by additional long-term hydrolysis (10 days) of P(M3)H with HCl/H₂O.

Nitrogen adsorption at 77 K confirmed the microporous texture of P(M3)H (see Fig. 2 for N₂ adsorption/desorption isotherms and micropore size distribution). The S_{BET} and V_{mi} values of P(M3)H, 464 m²/g, and 0.19 cm³/g, respectively, were only slightly lower than those achieved for the detemplated copolymer networks P(M1/TEPhM)H and P(M2/TEPhM)H. Evidently, the hydrolytic detemplating of homopolymer network P(M3) was also accompanied by the efficient formation of micropores.

Thermogravimetric Analysis (TGA) confirmed the high thermal stability of detemplated microporous networks P(M1/TEPhM)H, P(M2/TEPhM)H, and P(M3)H (see Fig. S6 in Supporting Information for the TGA curves). A mass loss of 5 wt% was observed at the following values of temperature, $t_{95\%}$: 293 [P(M1/TEPhM)H], 303 [P(M2/TEPhM)H], and 290 °C [P(M3)H]. The values of $t_{95\%}$ of the parent networks P(M1/TEPhM), P(M2/TEPhM), and P(M3) were about 60 °C higher (see Supporting Information), probably due to the compactness of these non-porous networks.

Microporous networks P(M1/TEPhM)H, P(M2/TEPhM)H, and P(M3)H were active in CO₂ adsorption (see Fig. S7 in Supporting Information for CO₂ adsorption isotherms). The CO₂ capture capacities, a_{maxCO_2} , achieved at 273 K and CO₂ pressure of 100 kPa ranged from 1.58 to 1.73 mmol/g (see Table 1). The values of isosteric heats of CO₂ adsorption at the lowest amount adsorbed, Q_{st} , obtained from the temperature dependences of CO₂ adsorption isotherms, ranged from 27 to 29 kJ/mol (see Supporting Information, Fig. S8). The values of a_{maxCO_2} corresponded to the medium values of CO₂ capture capacities often reported for POPs, the values of Q_{st} were in the range typical for the physisorption nature of CO₂ capture [6,9,46]. It should be noted that the parent polymer networks P(M1/TEPhM), P(M2/TEPhM), and P(M3) also showed some (low) activity in CO₂ capture. The values of a_{maxCO_2} achieved at 273 K and CO₂ pressure of 100 kPa were as follows 0.50 mmol/g for P(M1/TEPhM), 0.49 mmol/g for P(M2/TEPhM), and 0.41 mmol/g for P(M3), (see Fig. S9 in Supporting Information). Most likely, the penetration of CO₂ into non-porous networks was due to a certain flexibility of the network segments at 273 K allowing the formation of non-permanent pores in the networks, as already proposed in the literature [47,48].

P(M1/TEPhM)H and P(M2/TEPhM)H were also tested as adsorbents for iodine vapour capture. The adsorption was performed in air at

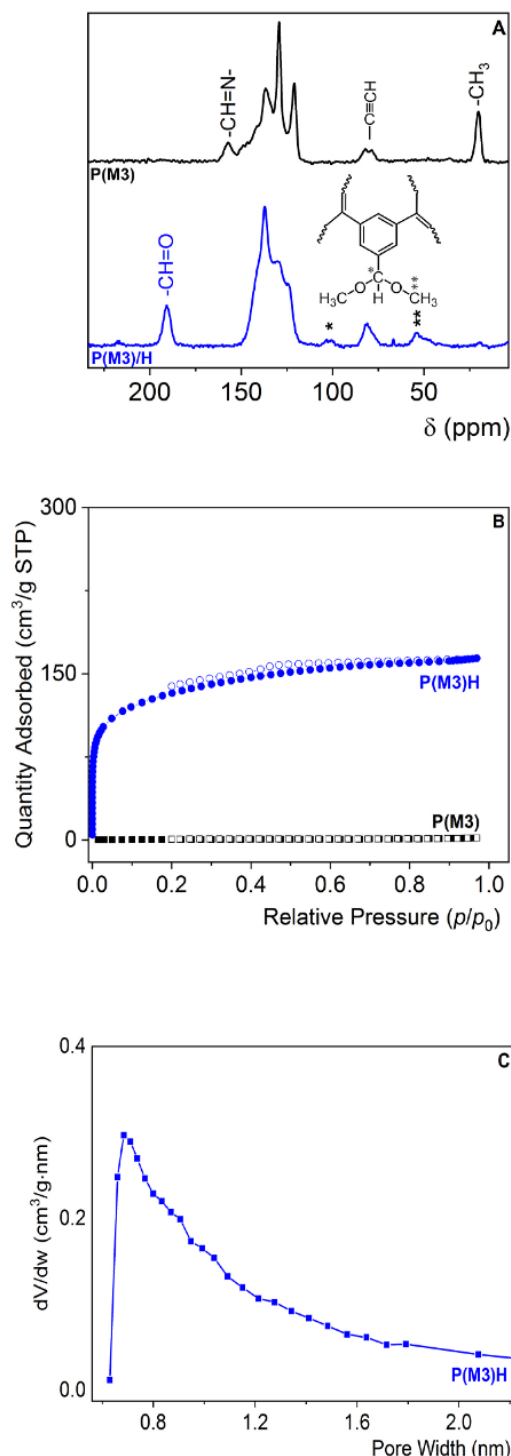


Fig. 2. ^{13}C CP/MAS NMR spectra (A), N_2 adsorption (full points) and desorption (empty points) isotherms (77 K) (B), and micropore size distribution (C).

ambient pressure at 298 K (corresponding iodine vapour pressure of 41 Pa, ref. [49]). The iodine capture capacities, a_{maxI_2} , achieved after 3 days of adsorption were as follows: 5.51 mmol/g, i.e. 140 wt% (P(M1/TEPhM)H) and 6.53 mmol/g, i.e. 165 wt% (P(M2/TEPhM)H) (Table 1). Further prolongation of the adsorption time did not lead to a measurable increase in a_{maxI_2} . The values of a_{maxI_2} achieved on P(M1/TEPhM)H and P(M2/TEPhM)H were among the higher values reported for POPs applied to I_2 sorption under similar conditions [50,51]. Both P(M1/TEPhM)H and P(M2/TEPhM)H were efficient also in the capture of I_2 dissolved in CH_2Cl_2 . 10 mg of P(M2/TEPhM)H removed 95% of I_2 from 2 ml of I_2 solution (concentration = 0.2 mg/ml) within 5 h. Using P(M1/TEPhM)H as an adsorbent, the same effective capture was achieved after 240 h. Evidently, P(M2/TEPhM)H decorated with NH_2 groups was more efficient in I_2 capture than P(M1/TEPhM)H decorated with aldehyde groups. The high efficiency of NH_2 containing P(M2/TEPhM)H in I_2 capture is in agreement with the literature describing porous materials with amino groups as promising sorbents for I_2 capture in various applications [51].

4. Conclusions

P(M1/TEPhM)H, P(M2/TEPhM)H, and P(M3)H are microporous polymers in which permanent micropores (diameter ~1 nm) were achieved exclusively by removing covalently attached low-molecular-weight template segments from non-porous precursors. A combination of polyacetylene chemistry and Schiff-base chemistry was used for this purpose. It should be noted that Schiff-base chemistry involving the decomposition or, conversely, the formation of azomethine links is a frequently used tool for the postpolymerization modification of various polymers. In most cases, however, soluble polymer chains or swollen polymer gels with well-solvated segments were modified in this way [52]. In contrast, P(M1/TEPhM), P(M2/TEPhM), and P(M3) were compact non-porous, and non-swellable materials. Nevertheless, we have achieved high efficiency in cleaving azomethine links in these compact networks as well as in removing released aniline and benzaldehyde segments from the networks. The scaffold of networks did not collapse after this detemplating. This was most probably due to the rigidity of the conjugated main chains of the networks, in which double and single bonds alternated between carbon atoms. In addition to the formation of micropores, new functional groups (NH_2 and CHO) were also introduced into the networks through detemplating process. The prepared microporous networks physisorbed the model adsorptives (CO_2 , I_2). The sorption capacities were similar to the capacities reported for microporous polymers, microporosity of which was generated during polymerization (i.e. without templating).

Data availability statement

The raw/processed data required to reproduce these findings cannot be shared at this time as the data also forms part of an ongoing study.

Declaration of competing interest

The authors declare that they have no known competing financial interests or personal relationships that could have appeared to influence the work reported in this paper.

Supporting Information is available from the Wiley Online Library or from the author.

Acknowledgements

Financial support from the Czech Science Foundation (Project 21-02183S) and "Grant Schemes at CU" (reg. no. CZ.02.2.69/0.0/0.0/19_073/0016935) (START/SCI/081) is gratefully acknowledged (L. Havelková).

Appendix A. Supplementary data

Supplementary data to this article can be found online at <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2021.111636>.

References

- [1] J.S.M. Lee, A.I. Cooper, Advances in conjugated microporous polymers, *Chem. Rev.* 120 (2020) 2171–2214, <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.9b00399>.
- [2] K. Amin, N. Ashraf, L.J. Mao, C.F.J. Faul, Z.X. Wei, Conjugated microporous polymers for energy storage: recent progress and challenges, *Nanomater. Energy* 85 (2021) 105958, <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2021.105958>.
- [3] J. Huang, S.R. Turner, Hypercrosslinked polymers: a review, *Polym. Rev.* 58 (2018) 1–41, <https://doi.org/10.1080/10583724.2017.1344703>.
- [4] U.H.F. Bunz, K. Seehafer, F.L. Geyer, M. Bender, I. Braun, E. Smarsly, J. Freudenberg, porous polymers based on aryleneethynylene building blocks, *Macromol. Rapid Commun.* 35 (2014) 1466–1496, <https://doi.org/10.1002/marc.201400220>.
- [5] S.H. Luo, Z.T. Zeng, H. Wang, W.P. Xiong, B. Song, C.Y. Zhou, A.B. Duan, X.F. Tan, Q.Y. He, G.M. Zeng, Z.F. Liu, R. Xiao, Recent progress in conjugated microporous polymers for clean energy: synthesis, modification, computer simulations, and applications, *Prog. Polym. Sci.* 115 (2021) 101374, <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2021.101374>.
- [6] R. Dawson, A.I. Cooper, D.J. Adams, Chemical functionalization strategies for carbon dioxide capture in microporous organic polymers, *Polym. Int.* 62 (2013) 345–352, <https://doi.org/10.1002/pi.4407>.
- [7] Y. Byun, S.H. Je, S.N. Talapaneni, A. Coskun, Advances in porous organic polymers for efficient water capture, *Chem. Eur. J.* 25 (2019) 10262–10283, <https://doi.org/10.1002/chem.201900940>.
- [8] B. Lopez-Iglesias, F. Suárez-García, C. Aguilar-Lugo, A. González Ortega, C. Bartolomé, J.M. Martínez-Illarduya, J.G. de la Campa, A.E. Lozano, C. Álvarez, Microporous polymer networks for carbon capture applications, *ACS Appl. Mater. Interfaces* 10 (2018) 26195–26205, <https://doi.org/10.1021/acsami.8b05854>.
- [9] A. Hašková, B. Bashta, Š. Titlová, J. Brus, A. Vagenknechtová, E. Vyskočilová, J. Sedláček, Microporous hyper-cross-linked polymers with high and tuneable content of pyridine units: synthesis and application for reversible sorption of water and carbon dioxide, *Macromol. Rapid Commun.* 42 (2021) 210029, <https://doi.org/10.1002/marc.202100209>.
- [10] A.E. Sadaq, A comparative gas sorption study of dicarbazole-derived microporous hyper-crosslinked polymers, *Microporous Mesoporous Mater.* 311 (2021) 110727, <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2020.110727>.
- [11] S.Q. Zhuo, X.H. Wang, L.Y. Li, S. Yang, Y.B. Ji, Chiral carboxyl-functionalized covalent organic framework for enantioselective adsorption of amino acids, *ACS Appl. Mater. Interfaces* 13 (2021) 31059–31065, <https://doi.org/10.1021/acsami.1c09238>.
- [12] Y.C. Liu, Y.Z. Cui, C.H. Zhang, J.F. Du, S. Wang, Y. Bai, Z.Q. Liang, X.W. Song, Post-cationic modification of a pyrimidine-based conjugated microporous polymer for enhancing the removal performance of anionic dyes in water, *Chem. Eur. J.* 24 (2018) 7480–7488, <https://doi.org/10.1002/chem.201800548>.
- [13] L. Havelková, A. Hašková, B. Bashta, J. Brus, M. Lhotka, E. Vrbková, M. Kindl, E. Vyskočilová, J. Sedláček, Synthesis of hyper-cross-linked microporous poly(phenylacetylene)s having aldehyde and other groups and their chemisorption and physisorption ability, *Eur. Polym. J.* 114 (2019) 279–286, <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2019.02.039>.
- [14] Q. Sun, Z.F. Dai, X.J. Meng, F.S. Xiao, Porous polymer catalysts with hierarchical structures, *Chem. Soc. Rev.* 44 (2015) 6018–6034, <https://doi.org/10.1039/c5cs00198f>.
- [15] L. Sekerová, M. Lhotka, E. Vyskočilová, T. Fautner, E. Slovák, J. Brus, L. Cervený, J. Sedláček, Hyper-cross-linked polyacetylene type microporous networks decorated with terminal ethynyl groups as heterogeneous acid catalysts for acetalization and esterification reactions, *Chem. Eur. J.* 24 (2018) 14742–14749, <https://doi.org/10.1002/chem.201802432>.
- [16] S. Bhunia, B. Banerjee, A. Bhaumik, A new hypercrosslinked supermicroporous polymer, with scope for sulfonation, and its catalytic potential for the efficient synthesis of biodiesel at room temperature, *Chem. Commun.* 51 (2015) 5020–5023, <https://doi.org/10.1039/c4cc09872b>.
- [17] C.G. Lopez-Calixto, M. Barawi, M. Gomez-Mendoza, F.E. Oropeza, F. Fresno, M. Liras, V.A.D. O'Shea, Hybrids based on BOPHY-conjugated porous polymers as photocatalysts for hydrogen production: insight into the charge transfer pathway, *ACS Catal.* 10 (2020) 9804–9812, <https://doi.org/10.1021/acscatal.0c01346>.
- [18] S. Rat, A. Chavez-Sanchez, M. Jerigova, D. Cruz, M. Antonietti, Acetic anhydride polymerization as a pathway to functional porous organic polymers and their application in acid-base catalysis, *ACS Appl. Polym. Mater.* 3 (2021) 2588–2597, <https://doi.org/10.1021/acscpm.1c00202>.
- [19] A.E. Sadaq, E. Karakus, Y.M. Chumakov, N.A. Dogan, C.T. Yavuz, Triazatruxene-based ordered porous polymer, high capacity CO₂, CH₄, and H₂ capture, heterogeneous Suzuki-Miyaura catalytic coupling, and thermoelectric properties, *ACS Appl. Energy Mater.* 3 (2020) 4983–4994, <https://doi.org/10.1021/acsaem.0c00539>.
- [20] A. Maana, M. Das, S. Mukherjee, S. Das, All-in-One: sensing, adsorptive removal, and photocatalytic degradation of nitro-explosive contaminants by microporous polycarbazole polymer, *Macromol. Rapid Commun.* 42 (2021) 2000469, <https://doi.org/10.1002/marc.202000469>.
- [21] D.Y. Wang, W.J. Wang, R. Wang, S.C. Xi, B. Dong, A fluorescent covalent triazine framework consisting of donor-acceptor structure for selective and sensitive sensing of Fe³⁺, *Eur. Polym. J.* 147 (2021) 110297, <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2021.110297>.
- [22] D. Bondarev, R. Sivkova, P. Šuly, M. Polášková, O. Krejčí, R. Křikavová, Z. Trávníček, A. Zukal, M. Kubí, J. Sedláček, Microporous conjugated polymers via homopolymerization of 2,5-diethynylthiophene, *Eur. Polym. J.* 92 (2017) 213–219, <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2017.04.042>.
- [23] C.W. Kang, Y.J. Ko, S.M. Lee, H.J. Kim, J. Choi, S.U. Son, Carbon black nanoparticle trapping: a strategy to realize the true energy storage potential of redox-active conjugated microporous polymers, *J. Mater. Chem. A* 9 (2021) 17978–17984, <https://doi.org/10.1039/d1ta04782e>.
- [24] X.P. Wang, B. Chen, W.B. Dong, X.H. Zhang, Z.B. Li, Y.G. Xiang, H. Chen, Hydrophilicity-controlled conjugated microporous polymers for enhanced visible-light-driven photocatalytic H₂ evolution, *Macromol. Rapid Commun.* 40 (2019) 1800494, <https://doi.org/10.1002/marc.201800494>.
- [25] Y.Y. Cui, X.Q. He, C.X. Yang, X.P. Yan, Application of microporous organic networks in separation science, *TrAC Trends Anal. Chem. (Reference Ed.)* 139 (2021) 116268, <https://doi.org/10.1016/j.trac.2021.116268>.
- [26] H. Chi, X. Qi, X.H. Wang, Y. Wang, X.H. Han, J. Wang, H.W. Wang, Preparative separation and purification of loliolide and epilolide from *Ascophyllum nodosum* using amine-based microporous organic polymer for solid phase extraction coupled with macroporous resin and prep-HPLC, *Anal. Methods* 13 (2021) 1939–1944, <https://doi.org/10.1039/d1ay00186h>.
- [27] J.X. Jiang, F. Su, A. Trewin, C.D. Wood, H. Niu, J.T.A. Jones, Y.Z. Khimyak, A. I. Cooper, Synthetic control of the pore dimension and surface area in conjugated microporous polymer and copolymer networks, *J. Am. Chem. Soc.* 130 (2008) 7710–7720, <https://doi.org/10.1021/ja801017c>.
- [28] G.Y. Li, B. Zhang, J. Yan, Z.G. Wang, The directing effect of linking units on building microporous architecture in tetraphenyladamantane-based poly(Schiff base) networks, *Chem. Commun.* 50 (2014) 1897–1899, <https://doi.org/10.1039/c3cc48593e>.
- [29] L. Ding, H. Gao, F.F. Xie, W.Q. Li, H. Bai, L. Li, Porosity-enhanced polymers from hyper-cross-linked polymer precursors, *Macromolecules* 50 (2017) 956–962, <https://doi.org/10.1021/acs.macromol.6b02715>.
- [30] M. Seo, S. Kim, J. Oh, S.J. Kim, M.A. Hillmyer, Hierarchically porous polymers from hyper-cross-linked block polymer precursors, *J. Am. Chem. Soc.* 137 (2015) 600–603, <https://doi.org/10.1021/ja511581w>.
- [31] J. Lee, M. Seo, Downsizing of block polymer-templated nanopores to one nanometer via hyper-cross-linking of high chi-low N precursors, *ACS Nano* 15 (2021) 9154–9166, <https://doi.org/10.1021/acsnano.1c02690>.
- [32] S. Kim, M. Seo, Control of porosity in hierarchically porous polymers derived from hyper-crosslinked block polymer precursors, *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.* 56 (2018) 900–913, <https://doi.org/10.1002/pola.28966>.
- [33] E. Slovák, M. Ješelník, E. Žagar, J. Zedník, J. Sedláček, S. Kováčik, Chain-growth insertion polymerization of 1,3-diethynylbenzene high internal phase emulsions into reactive π -conjugated foams, *Macromolecules* 47 (2014) 4864–4869, <https://doi.org/10.1021/ma501142d>.
- [34] S. Jurjevec, G. Zerjav, A. Pintar, E. Žagar, S. Kovacic, Tunable poly(aryleneethynylene) networks prepared by emulsion templating for visible-light-driven photocatalysis, *Catal. Today* 361 (2021) 146–151, <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2020.01.049>.
- [35] J. Lee, M. Seo, Hyper-cross-linked polymer with enhanced porosity by in situ removal of trimethylsilyl group via electrophilic aromatic substitution, *ACS Macro Lett.* 7 (2018) 1448–1454, <https://doi.org/10.1021/acsmacrolett.8b00752>.
- [36] J. Huang, X. Zhou, A. Lamprou, F. Maya, F. Svec, S.R. Turner, Nanoporous polymers from cross-linked polymer precursors via tert-butyl group deprotection and their carbon dioxide capture properties, *Chem. Mater.* 27 (2015) 7388–7394, <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.5b03114>.
- [37] H. Balcar, J. Cejka, J. Kubista, L. Petrusova, P. Kubat, V. Blechta, Preparation and properties of isomeric N-(4-substituted benzylidene)-4-ethynylanilines and 4-substituted N-(4-ethynylbenzylidene)anilines, *Collect. Czech Chem. Commun.* 65 (2000) 203–215, <https://doi.org/10.1135/cccc20000203>.
- [38] H. Balcar, J. Sedláček, J. Vohlřal, J. Zedník, V. Blechta, New polyacetylenes with aromatic Schiff's base pendant groups by polymerization of benzylidene-ring substituted N-benzylidene-4-ethynylanilines with Rh-based catalysts, *Macromol. Chem. Phys.* 200 (1999) 2591–2596, [10.1002/\(SICI\)1521-3935\(199912\)200:12<2591::AID-MACP2591>3.0.CO;2-N](https://doi.org/10.1002/(SICI)1521-3935(199912)200:12<2591::AID-MACP2591>3.0.CO;2-N).
- [39] J. Brus, Heating of samples induced by fast magic-angle spinning, *Solid State Nucl. Magn. Reson.* 16 (2000) 151–160, [https://doi.org/10.1016/S0926-2040\(00\)00061-8](https://doi.org/10.1016/S0926-2040(00)00061-8).
- [40] Y. Zhang, K. Gao, Z. Zhao, D. Yue, Y. Hu, T. Masuda, Helical poly(phenylacetylene)s containing schiff-base and amino groups: synthesis, secondary structures, and responsiveness to benzoic acid, *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.* 51 (2013) 5248–5256, <https://doi.org/10.1002/pola.26955>.
- [41] H. Balcar, J. Sedláček, J. Zedník, V. Blechta, P. Kubat, J. Vohlřal, Polymerization of isomeric N-(4-substituted benzylidene)-4-ethynylanilines and 4-substituted N-(4-ethynylbenzylidene)anilines by transition metal catalysts: preparation and characterization of new substituted polyacetylenes with aromatic Schiff base type, *Polymer (Guildf)* 42 (2001) 6709–6721, [https://doi.org/10.1016/S0032-3861\(01\)00148-3](https://doi.org/10.1016/S0032-3861(01)00148-3).
- [42] J. Ren, B. Ni, H. Liu, Y. Hu, X. Zhang, T. Masuda, Postpolymerization modification based on dynamic imine chemistry for the synthesis of functional polyacetylenes, *Polym. Chem.* 10 (2019) 1238–1244, <https://doi.org/10.1039/C8PY01793J>.
- [43] O. Thřilková, J. Zedník, H. Balcar, J. Brus, J. Sedláček, [Rh(cycloolefin)(acac)] complexes as catalysts of polymerization of aryl- and alkylacetylenes: influence of

- cycloolefin ligand and reaction conditions, *J. Mol. Catal. A Chem.* 378 (2013) 57–66, <https://doi.org/10.1016/j.molcata.2013.05.022>.
- [44] J.R. Holst, E. Stockel, D.J. Adams, A.I. Cooper, High surface area networks from tetrahedral monomers: metal-catalyzed coupling, thermal polymerization, and “Click” chemistry, *Macromolecules* 43 (2010) 8531–8538, <https://doi.org/10.1021/ma101677t>.
- [45] Z. Xie, C. Wang, K.E. deKrafft, W. Lin, Highly stable and porous cross-linked polymers for efficient photocatalysis, *J. Am. Chem. Soc.* 133 (2011) 2056–2059, <https://doi.org/10.1021/ja109166b>.
- [46] B. Petrovic, M. Gorbounov, S. Masoudi Soltani, Influence of surface modification on selective CO₂ adsorption: a technical review on mechanisms and methods, *Microporous Mesoporous Mater.* 312 (2021) 110751, <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2020.110751>.
- [47] J. Jeromenok, J. Weber, Restricted access: on the nature of adsorption/desorption hysteresis in amorphous, microporous polymeric materials, *Langmuir* 29 (2013) 12982–12989, <https://doi.org/10.1021/la402630s>.
- [48] S. Petrasova, A. Zukal, J. Brus, H. Balcar, J. Pastva, J. Zednik, J. Sedlacek, New hyper-crosslinked partly conjugated networks with tunable composition by spontaneous polymerization of ethynylpyridines with Bis(bromomethyl) arenes: synthesis, spectral properties, and activity in CO₂ capture, *Macromol. Chem. Phys.* 214 (2013) 2856–2866, <https://doi.org/10.1002/macp.201300540>.
- [49] G.P. Baxter, M.R. Grose, The vapor pressure of iodine between 50° and 95, *J. Am. Chem. Soc.* 37 (1915) 1061–1072, <https://doi.org/10.1021/ja02170a007>.
- [50] Y.H. Sun, S.A. Song, D.H. Xiao, L.F. Gan, Y.R. Wang, Easily constructed imine-bonded COFs for iodine capture at ambient temperature, *ACS Omega* 5 (2020) 24262–24271, <https://doi.org/10.1021/acsomega.0c02382>.
- [51] C.Y. Pei, T. Ben, S.X. Xu, S.L. Qiu, Ultrahigh iodine adsorption in porous organic frameworks, *J. Mater. Chem. A* 2 (2014) 7179–7187, <https://doi.org/10.1039/c4ta00049h>.
- [52] Y. Xin, J.Y. Yuan, Schiff’s base as a stimuli-responsive linker in polymer chemistry, *Polym. Chem.* 3 (2012) 3045–3055, <https://doi.org/10.1039/c2py20290e>.