

UNIVERZITA KARLOVA
Přírodovědecká fakulta

Studijní program: Makromolekulární chemie



Mgr. Lucie Havelková

FUNKCIONALIZOVANÉ HYPERSESÍŤOVANÉ PORÉZNÍ
POLYACETYLENY

Functionalized hyper-cross-linked porous
polyacetylenes

Disertační práce

Školitel: doc. RNDr. Jan Sedláček, Dr.

Praha 2023

Tato disertační práce shrnuje výsledky získané během mého doktorského studia ve skupině Porézních polymerů na Katedře fyzikální a makromolekulární chemie Přírodovědecké fakulty Univerzity Karlovy.

Práce byla financována v rámci řešení následujících projektů: GAČR 15-09637S, GAČR 17-03474S, GAČR 21-02183S, GAUK 210119.

PROHLÁŠENÍ

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

V Praze dne 1. září 2023

.....

Lucie Havelková

ABSTRAKT

Byla popsána a optimalizována atomově úsporná jedнокroková řetězová koordinační homopolymerizace poskytující ve vysokých výtěžcích funkcionalizované hypersesít'ované polyacetyleny s permanentní mikro/mesoporézní texturou a specifickým povrchem až 1062 m²/g. Jako monomery této homopolymerizace sloužily substituované 1,3-diethynylbenzeny, které zajišťovaly současně jak funkcionalizaci tak hypersesít'ování vznikajících produktů. Homopolymerizace byla kompatibilní s heteroatomickými skupinami monomerů a dovolila přípravu polyacetylenových sítí se širokým spektrem univalentních funkčních skupin: -F, -Cl, -Br, -NO₂, -COOCH₃, -CH₂OH, -COOH a -CH=O navázaných ve vysokém rozsahu (7,87 mmol/g) na aromatické segmenty sítí.

Byla zavedena nová dvoukroková metoda přípravy mikro/mesoporézních funkcionalizovaných hypersesít'ovaných polyacetylenů kombinující řetězovou koordinační polymerizaci acetylenických monomerů a kovalentní templátování chránícími skupinami typu acetalů a Schiffových bází. Postpolymerizačním hydrolytickým odstraněním chránících segmentů z primárních sítí byly vytvořeny sítě s vysokým obsahem (až 9,61 mmol/g) univalentních funkčních skupin -CH₂OH, -CH=O a -NH₂. Tyto skupiny bylo možné umístit na síťující nebo na lineární (aromatické i alifatické) jednotky sítí, a to i do těsné blízkosti hlavních polyacetylenových řetězců. Odchránění fungovalo současně též jako detemplátování a vedlo k modifikaci porézní textury ve smyslu zvýšení objemu pórů a specifického povrchu sítí. Porézní textura některých sítí byla dokonce tímto detemplátováním kompletně vytvořena.

Charakter a rozsah funkcionalizace výrazně ovlivňoval sorpční aktivitu a selektivitu připravených porézních sítí. Funkční skupiny obecně zvyšovaly kapacitu reverzibilního zachytu CO₂ až na 10 hm. % (1 bar, 273 K). Sítě s kyslík obsahujícími skupinami vykazovaly vysoké a potenciálně aplikačně zajímavé kapacity cyklického reverzibilního zachytu vodní páry ze vzduchu (kapacita až 445 mg/g, při relativní vlhkosti 90 %). Halogenované sítě byly naopak vysoce aktivní při zachytu par benzenu ze vzduchu (kapacita až 971 mg/g, laboratorní teplota). Porézní sítě s aldehydovými skupinami účinně, selektivně a reverzibilně chemisorbovaly aminy a alkoholy z kapalně fáze (kapacita až 350 mg/g). Funkční vlastnosti sítí s aldehydovými skupinami bylo dále možné modifikovat postpolymerizačním kovalentním zabudováním různě funkcionalizovaných aminů probíhajícím při zachování porézní textury.

ABSTRACT

An atom-economic one-step chain-growth coordination homopolymerization providing high yields of functionalized hyper-cross-linked polyacetylenes with permanent micro/mesoporous texture and specific surface area up to 1062 m²/g was introduced and optimized. Substituted 1,3-diethynylbenzenes served as monomers simultaneously providing functionalization and hyper-cross-linking of the networks. The homopolymerization was compatible with the heteroatom groups of the monomers and allowed to prepare polyacetylene networks with the wide spectrum of univalent functional groups: -F, -Cl, -Br, -NO₂, -COOCH₃, -CH₂OH, -COOH and -CH=O decorating the aromatic segments of the networks in a high extent (7.87 mmol/g).

A novel two-step synthesis of functionalized hyper-cross-linked polyacetylenes was introduced combining chain-growth coordination polymerization of acetylenic monomers and covalent templating using acetal and Schiff base protecting groups. By postpolymerization hydrolytic removal of the protecting segments from the primary networks, the networks with a high content (up to 9.61 mmol/g) of univalent functional groups -CH₂OH, -CH=O and -NH₂ were prepared. These groups were placed either on the cross-linking or linear (aromatic and aliphatic) network segments, even in the vicinity of the main polyacetylene chains. The deprotection not only liberated the reactive groups but also modified the porous texture of the networks towards higher pore volume and specific surface area. In some cases, the porous texture was even completely generated by this detemplating.

The character of the functional groups and their content significantly influenced the sorption activity and selectivity of the prepared networks. In general, the presence of the functional groups increased the capacity of reversible CO₂ capture up to 10 wt. % (1 bar, 273 K). Networks with oxygen-containing groups showed high activity in cyclic reversible capture of water vapor from the air (up to 445 mg/g, at RH = 90 %). On the contrary, halogenated networks were active in trapping benzene vapor from the air (up to 971 mg/g, room temperature). Porous networks with aldehyde groups efficiently, selectively and reversibly chemisorbed amines and alcohols from the liquid phase (up to 350 mg/g). Functional properties of networks with aldehyde groups were possible to modify by post-polymerization covalent incorporation of variously functionalized amines while preserving the porous texture.

KLÍČOVÁ SLOVA

Porézní organické polymery, hustě sesíťované, polymerní sítě, polyacetyleny, řetězová polymerizace, funkcionalizace, heteroatomické funkční skupiny, Schiffovy báze, acetaly, chemie chránících skupin, postpolymerizační modifikace, specifický povrch, mikroporézní, mesoporézní, modifikace textury, kovalentní temlátování, chemisorpce, adsorpce CO₂, dynamická sorpce vodní páry.

KEYWORDS

Porous organic polymers, hyper-cross-linked, polymer networks, polyacetylenes, chain growth polymerization, functionalization, heteroatom functional groups, Schiff bases, acetals, protecting group chemistry, postpolymerization modification, specific surface area, microporous, mesoporous, textural modification, covalent templating, chemisorption, CO₂ adsorption, dynamic water vapour sorption.

PODĚKOVÁNÍ

Ráda bych poděkovala svému školiteli doc. RNDr. Janu Sedláčkovi, Dr., za odborné vedení mé disertační práce a za jeho vstřícnost, trpělivost a pozitivní přístup. Děkuji také za mnoho cenných rad, kterých se mi od něj v průběhu studia dostalo a za podnětné diskuse.

Děkuji také doc. Ing. Elišce Vyskočilové, Ph.D. (VŠCHT Praha) a všem členům její skupiny za provedení některých sorpčních a katalytických experimentů, Ing. Alici Vagenknechtové, Ph.D. (VŠCHT Praha) za změření dynamické sorpce vodní páry a Ing. Iryně Danylo (VŠCHT Praha) za charakterizaci vzorků pomocí techniky SEM. Významné díky patří také Ing. Jiřímu Brusovi, Dr. (ÚMCH AV ČR) za změření NMR spekter v pevné fázi, RNDr. Jiřímu Zedníkovi Ph.D. (KFMCH PřF UK) za syntézu některých diethynylovaných monomerů a Bogdaně Bashta, Ph.D. (KFMCH PřF UK) za významnou pomoc při měření adsorpčních izoterem. Děkuji také svým kolegům ze skupiny Porézních polymerů za spolupráci a skvělou atmosféru po celou dobu mého studia.

Velké díky patří mé rodině, za podporu, kterou mi v průběhu celého mého studia poskytl. Moc děkuji Evě Havelkové za neustálý zájem a bezpodmínečnou důvěru. Chtěla bych také poděkovat Filipovi Vymyslickému za jeho nekonečnou trpělivost.

OBSAH

1	LITERÁRNÍ PŘEHLED	9
1.1	Porézní materiály typu POP	9
1.2	Klasifikace materiálů POP	11
1.3	POP připravované neřetězovými polymerizacemi	13
1.4	POP připravované řetězovými polymerizacemi	21
1.4.1	<i>Řetězové polymerizace monomerů s vinylovými skupinami</i>	<i>21</i>
1.4.2	<i>Řetězové polymerizace monomerů s ethylovými skupinami.....</i>	<i>25</i>
1.5	Funkcionalizace POP	30
1.6	Modifikace textury POP	36
2	CÍLE DISERTAČNÍ PRÁCE	41
3	EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST	42
3.1	Použité chemikálie	42
3.2	Polymerizace	44
3.3	Postpolymerizační modifikace	44
3.3.1	<i>Modifikace hydrolytickými reakcemi.....</i>	<i>44</i>
3.3.2	<i>Modifikace kondenzačními reakcemi.....</i>	<i>45</i>
3.4	Reverzibilní chemisorpce	46
3.5	Testování katalytické aktivity.....	47
3.6	Metody	47
3.6.1	<i>¹³C CP/MAS NMR.....</i>	<i>47</i>
3.6.2	<i>¹H NMR a ¹³C NMR spektroskopie v roztoku</i>	<i>47</i>
3.6.3	<i>Adsorpční a desorpční izotermy N₂ a CO₂.....</i>	<i>48</i>
3.6.4	<i>Dynamická sorpce vodní páry (DVS)</i>	<i>49</i>
3.6.5	<i>Skenovací elektronová mikroskopie (SEM)</i>	<i>49</i>
3.6.6	<i>Adsorpce benzenu.....</i>	<i>49</i>

4	VÝSLEDKY A DISKUSE.....	50
4.1	Funkcionalizované polyacetylenové POP připravené řetězovou homopolymerizací 1,3-diethynylbenzenů	50
4.1.1	<i>Homopolymerizace alkylderivátů 1,3-diethynylbenzenu.....</i>	51
4.1.2	<i>Homopolymerizace funkcionalizovaných 1,3-diethynylbenzenů.....</i>	54
4.1.3	<i>Fyzisorpční aplikace poly(1,3-diethynylbenzen)ových POP</i>	64
4.1.4	<i>Poly(3,5-diethynylbenzaldehyd) - multifunkční POP.....</i>	70
4.1.4.1	<i>Příprava poly(3,5-diethynylbenzaldehyd)u řetězovou homopolymerizací</i>	70
4.1.4.2	<i>Chemisorpční aplikace poly(3,5-diethynylbenzaldehyd)u.....</i>	72
4.1.4.3	<i>Postpolymerizační modifikace poly(3,5-diethynylbenzaldehyd)u</i>	76
4.2	Funkcionalizované polyacetylenové POP připravené kombinací řetězové polymerizace a kovalentního templátování	82
4.2.1	<i>Příprava funkcionalizovaných POP využívající templátování pomocí acetalových chránících skupin.....</i>	85
4.2.2	<i>Příprava funkcionalizovaných POP využívající templátování pomocí Schiffových bazí.....</i>	92
4.2.3	<i>Fyzisorpční aplikace POP připravených templátovací technikou.....</i>	100
4.2.4	<i>Postpolymerizační modifikace POP připravených templátovací technikou.....</i>	104
5	ZÁVĚR.....	107
6	REFERENCE	110
7	SEZNAM POUŽITÝCH ZKRATEK.....	120
8	SEZNAM PUBLIKACÍ	125
9	PŘÍLOHY.....	127

1 LITERÁRNÍ PŘEHLED

1.1 Porézní materiály typu POP

Vývoj a příprava funkčně využitelných porézních materiálů s póry velikostí mikropórů a mesopórů je jedním z předních směrů současného materiálového výzkumu. Organické i anorganické porézní materiály tradičně nacházejí hlavní uplatnění především v oblastech reverzibilní sorpce, separace a heterogenní katalýzy [1–7].

Porézní materiály jsou klasifikovány na základě průměrů pórů, podle doporučení IUPAC na materiály mikroporézní, mesoporézní a makroporézní (Tab. 1). Vedle těchto materiálů rozlišujeme mimo jiné materiály texturně hierarchizované, které obsahují více typů pórů, hovoříme pak nejčastěji o materiálech mikro/mesoporézních nebo mikro/makroporézních, kde jsou mikropóry (průměr do 2 nm) doprovázeny většími mesopóry (průměr 2 až 50 nm) nebo makropóry (průměr na 50 nm).

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

Typ porézního materiálu	Průměr pórů
mikroporézní	do 2 nm
mesoporézní	od 2 do 50 nm
makroporézní	od 50 nm

Přibližně před dvaceti lety se do skupiny porézních materiálů zařadil nový typ materiálů, často označovaný jako porézní organické polymery (POP). Vzhledem k rychlému rozvoji v oblasti těchto materiálů, je myslím nutné zdůraznit, že terminologie používaná v souvislosti s těmito materiály napříč vědeckou komunitou se může různit. Lze se setkat s termíny jako: (i) MOP (microporous organic polymers) zdůrazňující mikroporézní texturu těchto materiálů, (ii) CMP (conjugated microporous polymers) podtrhující vysoký rozsah konjugace dané obvykle vysokým obsahem aromatických jader a často i násobných vazeb, (iii) HCP (hyper-cross-linked polymers) odrážející zejména husté a nepravidelné propojení polymerních sítí nebo (iv) PAF (porous aromatic frameworks) odkazující na převažující podíl aromatických segmentů ve struktuře těchto materiálů [8]. Z výše zmíněných užívaných termínů (jejichž seznam nepochybně není

vyčerpávající) budu v této práci, jak jsem již naznačila, používat termín „porézní organické polymery“ (a zkratku POP), který považuji za nejvhodnější.

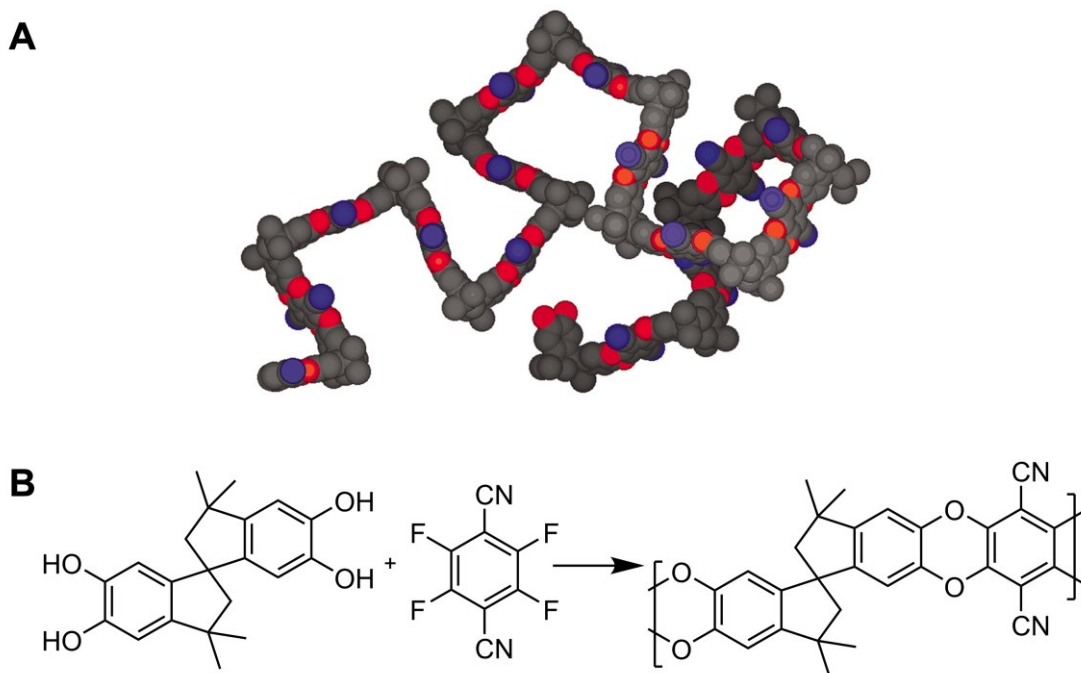
POP jsou organické většinou hustě propojené polymerní sítě tvořené rigidními segmenty, díky čemuž tyto materiály vykazují permanentní porozitu a často vysoké specifické povrchy v řádech stovek až několik tisíc m²/g. Na rozdíl od mnoha jiných porézních materiálů jsou POP vždy amorfni a mívají širší distribuce velikostí pórů. POP jsou složeny především z lehkých prvků (C, H, N, O), díky čemuž mají nižší hustotu než anorganické porézní materiály. V porovnání s anorganickými porézními materiály vykazují POP vyšší chemickou odolnost a stabilitu zejména v kyselých a bazických prostředích, nicméně jejich termická stabilita je často limitována teplotami okolo 300 °C. Organická povaha stavebních segmentů POP však zároveň nabízí širokou variabilitu a laditelnost jejich strukturních a texturních parametrů a tím i vlastností [1,6,9,10].

1.2 Klasifikace materiálů POP

Společným znakem všech POP je jejich permanentní porozita, kterou si tyto polymery zachovávají i v suchém stavu po odstranění rozpouštědel. Tímto se POP zásadně odlišují od řady známých polymerů typu polymerních gelů (např. stryragel), jejichž porozita je zásadně ovlivňována přítomností rozpouštědel, které tyto polymery zbobtnávají.

Z hlediska mechanismu tvorby mikropórů lze POP rozdělit do dvou (nestejně obsáhlých) skupin, a to na: (i) polymery s vnitřní porozitou (PIM, polymers of intrinsic microporosity) a (ii) rozsáhle sesíťované porézní polymery.

Studiem polymerů s vnitřní mikroporozitou se zabývá především skupina prof. N.B. McKeowna [11]. Společným rysem PIM je přítomnost vysoce prostorově neskladných stavebních jednotek ve struktuře těchto polymerů. Neskladné jednotky jsou odvozeny především od monomerů typu spirobisindanu [12], spirobifluorenu [13], binaftylu [14] nebo triptycenu [15]. Přítomnost těchto neskladných (a často neplanárních) stavebních bloků způsobuje, že vzniklé makromolekulární řetězce (ať lineární, rozvětvené nebo sesíťované) se s ohledem na svou prostorovou neskladnost nedokáží v pevné fázi efektivně uspořádat, čímž v materiálu vzniká volný objem sestávající z propojených pórů o průměru obvykle menším než 2 nm (Obr. 1A). Specifické povrchy těchto materiálů jsou typicky 300 - 1000 m²/g [11,16–19]. Zajímavým rysem těchto materiálů je skutečnost, že mohou mít architekturu lineárních polymerních řetězců a být dokonce rozpustné, což je vhodné například pro přípravu polymerních filmů. Jeden z vůbec prvních PIM, který je dnes již komerčně dostupný, byl připraven polymerizační reakcí 5,5'6,6'-tetrahydroxy-3,3,3',3'-tetramethyl-1,1'-spirobisindanu a 2,3,5,6-tetrafluortereftalnitřilů za vzniku PIM s dibenzodioxanovými spojkami v řetězcích (Obr. 1B). Další možnosti přípravy PIM jsou polymerizace využívající stavební bloky typu Trögerových bazí nebo tvorbu polyimidů [16]. Patrně z důvodů vysokých nároků kladených na kovalentní strukturu těchto polymerů není skupina POP s vnitřní mikroporozitou početná.



Obr. 1 Molekulární model náhodného fragmentu PIM demonstrující značně zkroucené uspořádání řetězce. Převzato z [19] © Elsevier Ltd. (A). Schéma přípravy PIM s polybenzodioxanovými spojkami (B) [16].

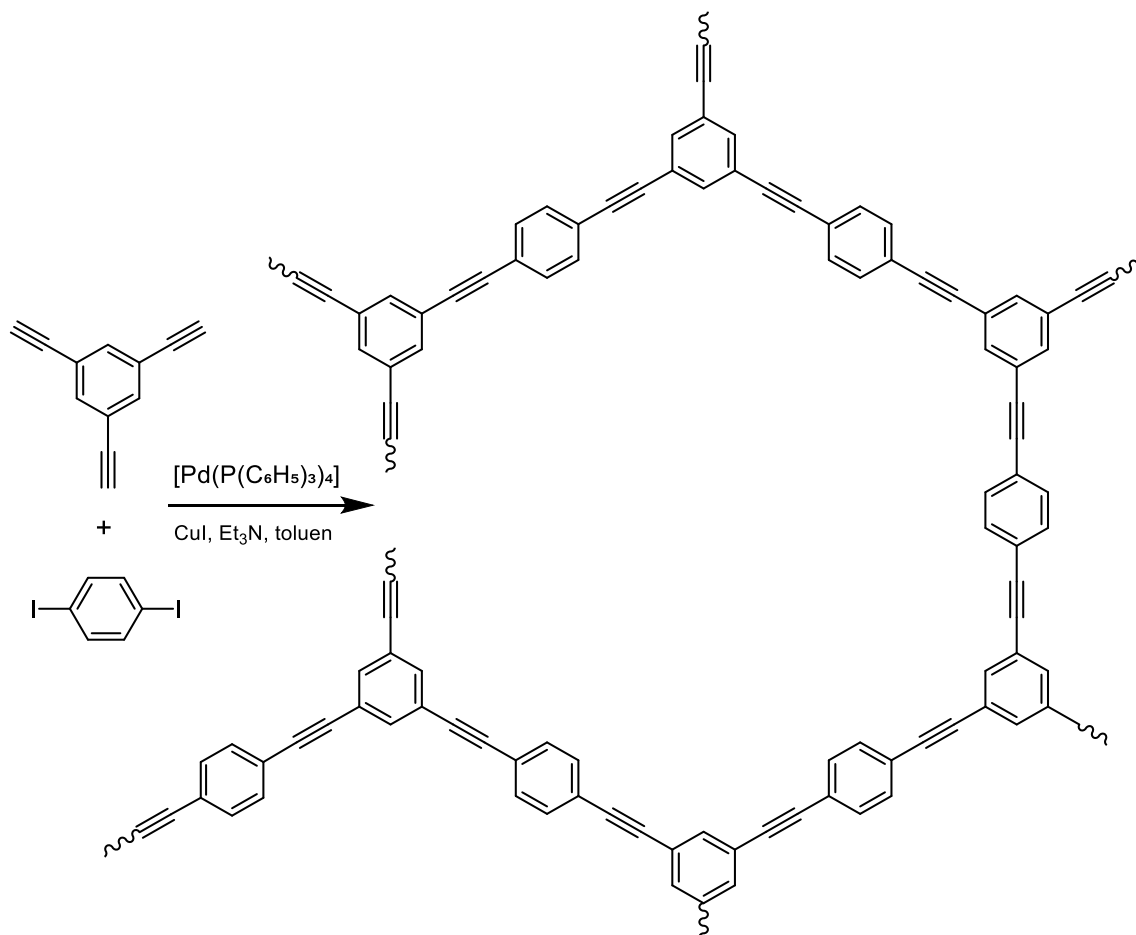
Početně obsáhlejší a strukturně rozmanitější skupinu POP tvoří tzv. rozsáhle sesíťované porézní polymery. Tyto POP mají architekturu velmi hustě propojených polymerních sítí složených z převážně rigidních cyklických a aromatických segmentů. Díky vysokému stupni prosíťování jsou tyto materiály vždy nerozpustné. Tyto polymery se též často vyznačují vysokým stupněm konjugace. Rigidita v kombinaci s vysokým stupněm prosíťování zabraňuje těsnému uspořádání segmentů polymerních sítí v pevné fázi. To vede ke vzniku volného mikroporézního objemu v sítích, přičemž tyto mikropóry vznikají přímo během procesu polymerizace.

V současné době existuje celá řada syntetických postupů přípravy rozsáhle sesíťovaných POP jak neřetězovými, tak řetězovými polymerizacemi, někdy kombinovanými s postpolymerizační modifikací primárních produktů. Různým způsobům přípravy a modifikace POP se budu věnovat podrobněji v následujících kapitolách.

1.3 POP připravované neřetězovými polymerizacemi

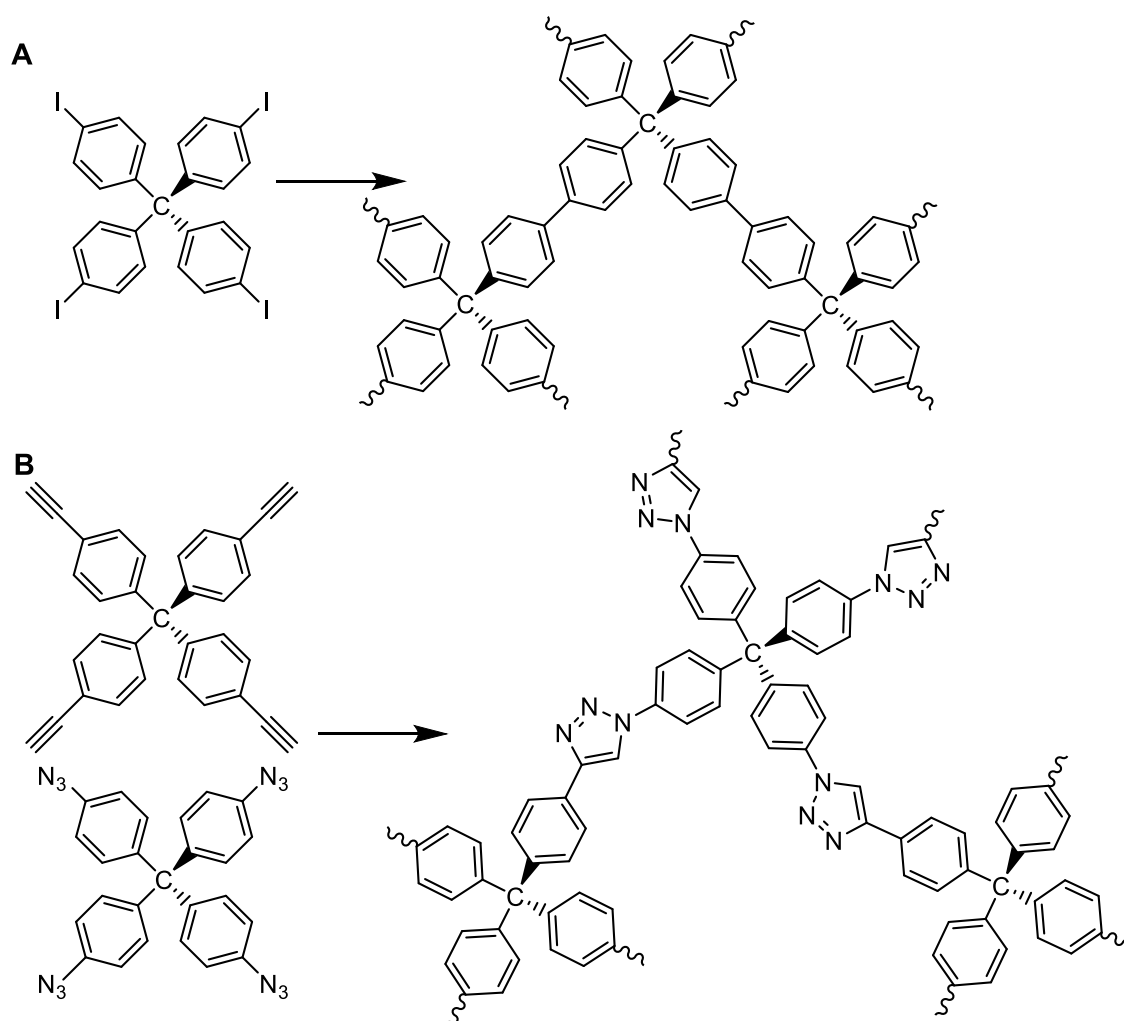
Při syntéze rozsáhle sesíťovaných POP neřetězovými polymerizacemi se využívají především spojovací reakce (coupling a tzv. „click“ reakce), kondenzační reakce, cyklotrimerizace a „knitting“ reakce (název této reakce doposud nemá český ekvivalent).

Jednou ze spojovacích reakcí vhodných pro přípravu POP je Sonogashirova spojovací reakce brom- (jod-) arenů s ethynylareny [20–24]. Příkladem využití této reakce při syntéze POP je práce Coopera a spolupracovníků [21], kteří polymerizovali (mimo jiné) 1,3,5-triethynylbenzen a 1,4-dijodbenzen v přítomnosti tetrakis(trifenylfosfin)palladia jako katalyzátoru a jodidu měďného jako kokatalyzátoru (Obr. 2). Připravená polymerní síť vykazovala mikroporézní texturu a specifický povrch (určený metodou adsorpce N₂ dle Brunauera, Emmetta a Teller) $S_{\text{BET}} = 842 \text{ m}^2/\text{g}$.



Obr. 2 Příprava POP neřetězovou kopolymerizací 1,3,5-triethynylbenzenu a 1,4-dijodbenzenu metodou Sonogashirovy spojovací reakce [21].

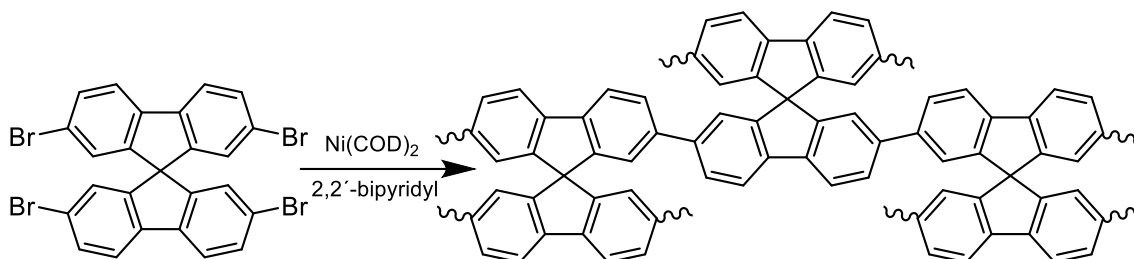
Z hlediska dosažených specifických povrchů nelze nezmínit další práci z laboratoře Coopera [25], využívající tetraedrické monomery typu tetrafenylmethanu s různými funkčními skupinami ($-C\equiv CH$, $-I$, $-N_3$) umístěnými na fenylech v poloze 4. Obr. 3A znázorňuje přípravu POP homopolymerizací tetrakis(4-jodfenyl)methanu s využitím Yamamotovy spojovací reakce. POP připravený touto cestou vykazoval úctyhodně vysoký specifický povrch $S_{BET} = 3160 \text{ m}^2/\text{g}$. Monomery tetrakis(4-ethynylfenyl)methan a tetrakis(4-azidofenyl)methan byly v této práci kopolymerizovány alkyn-azidovou „click“ reakcí za vzniku triazoldiylových spojek mezi aromatickými segmenty polymerní sítě vykazující specifický povrch $S_{BET} = 1128 \text{ m}^2/\text{g}$ (Obr. 3B).



Obr. 3 Příprava POP neřetězovou polymerizací s využitím Yamamotovy spojovací reakce (A) a alkyn-azidové „click“ reakce (B) [25].

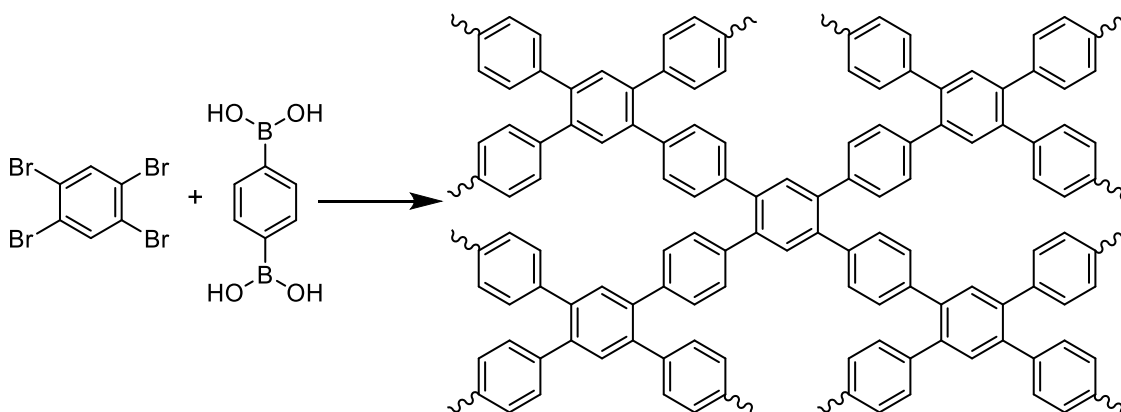
Zajímavou mikroporézní polymerní síť s využitím Yamamotovy spojovací reakce připravili také A. Thomas a kol. [26]. Katalyzovanou homopolymerizací monomeru 2,2',7,7'-tetrabrom-9,9'-spirobifluorenu připravili poly(9,9'-spirobifluoren) vykazující

vysoký specifický povrch $S_{\text{BET}} = 1275 \text{ m}^2/\text{g}$ (Obr. 4). Dále přišli se zjištěním, že v případě kopolymerizace 2,2',7,7'-tetrabrom-9,9'-spirobifluorenu s různým množstvím 1,4-dibrombenzenu docházelo se zvyšujícím se množstvím druhého komonomeru v zásadě ke snižování objemu pórů výsledných sítí, a to i přesto, že se prodlužovaly spojky mezi uzly sítí. Autoři svá zjištění vysvětlili tak, že prodlužováním spojek sítí se zvýšila flexibilita segmentů sítí, a tak i pravděpodobnost, že síť bude mít v pevné fázi tendenci se těsněji uspořádat [26].



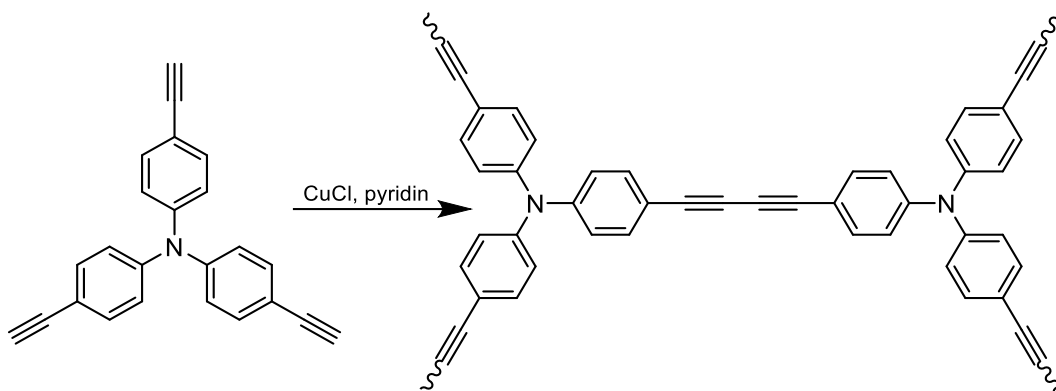
Obr. 4 Příprava POP neřetězovou homopolymerizací 2,2',7,7'-tetrabrom-9,9'-spirobifluorenu s využitím Yamamotovy spojovací reakce [26].

Další cestu k přípravě POP ukázal Chen a kol. [27], kteří využili Suzukiho spojovací reakci (katalyzovanou komplexem palladia) a připravili mikroporézní POP ($S_{\text{BET}} = 1083 \text{ m}^2/\text{g}$) z 1,2,4,5-tetrabrombenzenu a 1,4-benzen diboronové kyseliny (Obr. 5).



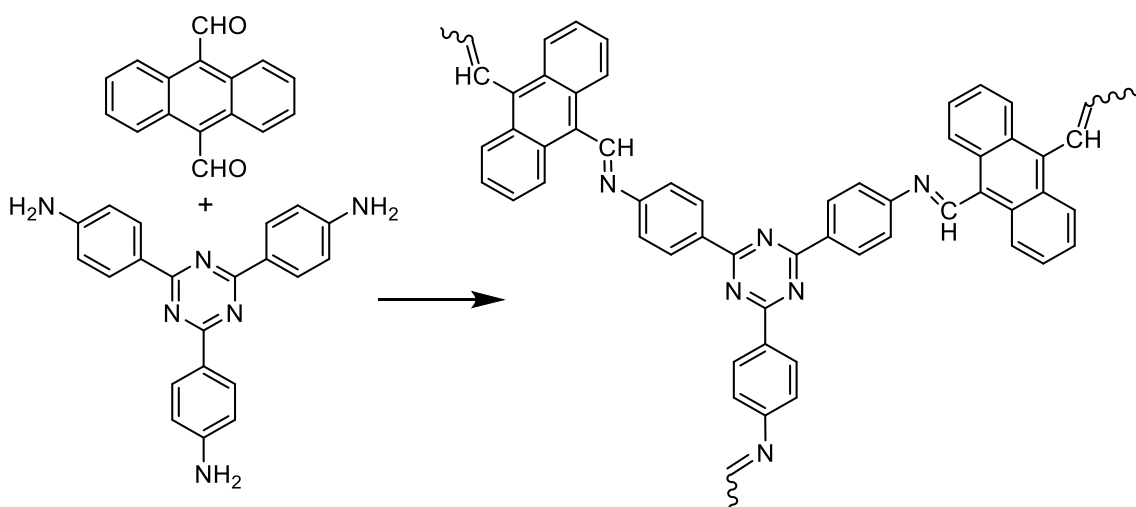
Obr. 5 Příprava POP Suzukiho spojovací reakcí z 1,2,4,5-tetrabrombenzenu a 1,4-benzen diboronové kyseliny [27].

Pro syntézu POP byla využita též Glaserova spojovací reakce. Chen a kol. [28] připravili mikroporézní POP s butadiynylenovými spojkami a specifickými povrchy až $1008 \text{ m}^2/\text{g}$ homopolymerizací ethynylovaných monomerů s různou geometrií. Na Obr. 6 je schéma přípravy POP z tris(4-ethynylfenyl)aminu.



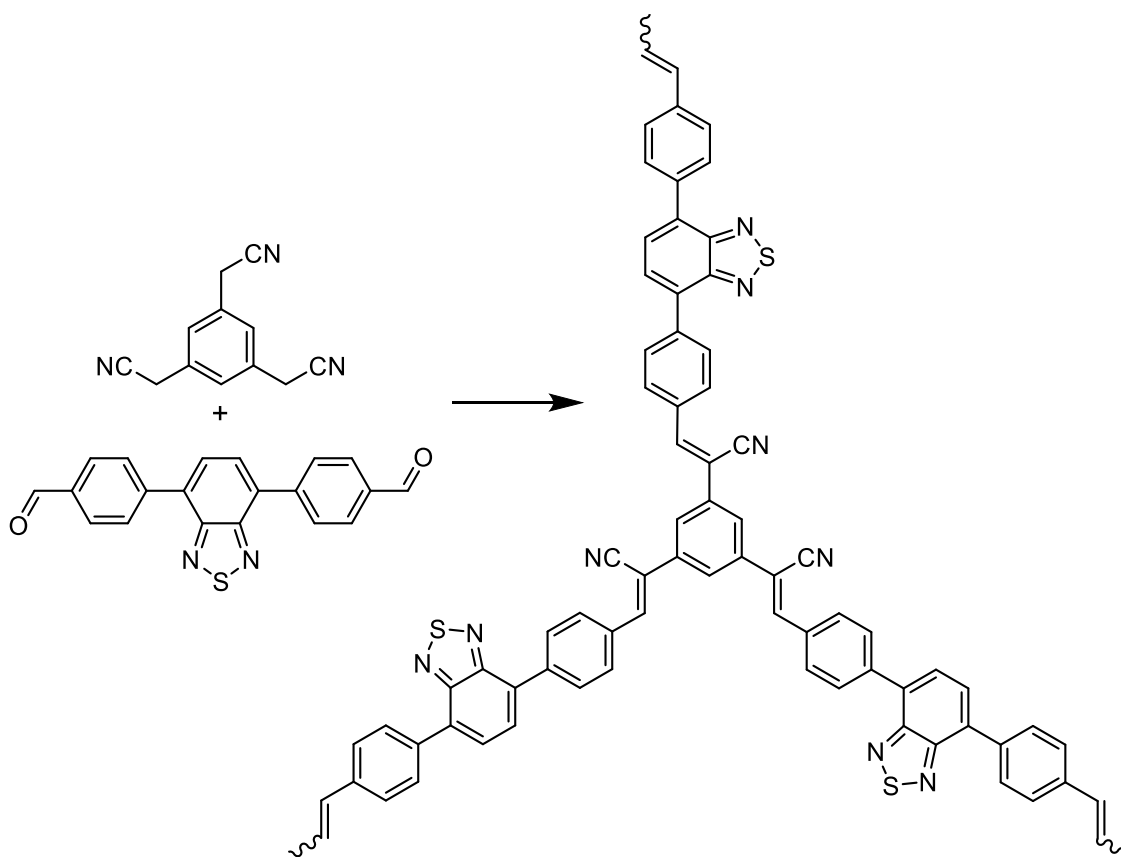
Obr. 6 Příprava POP Glaserovou spojovací reakcí z tris(4-ethynylfenyl)aminu [28].

Další skupinou reakcí používaných k přípravě POP jsou různé typy kondenzací jako je například kondenzace aldehydů s primárními aminy za vzniku Schiffových bází [29-34]. Na Obr. 7 je znázorněna polymerní síť ($S_{\text{BET}} = 458 \text{ m}^2/\text{g}$) vzniklá kondenzací mezi skupinami $-\text{NH}_2$ 2,4,6-tris(4-aminofenyl)-1,3,5-triazinu a skupinami $-\text{CH}=\text{O}$ 9,10-antracendikarbaldehydu popsaná skupinou Senkera a kol. [29].



Obr. 7 Příprava POP neřetězovou kondenzační reakcí 2,4,6-tris(4-aminofenyl)-1,3,5-triazinu a 9,10-antracendikarbaldehydu [29].

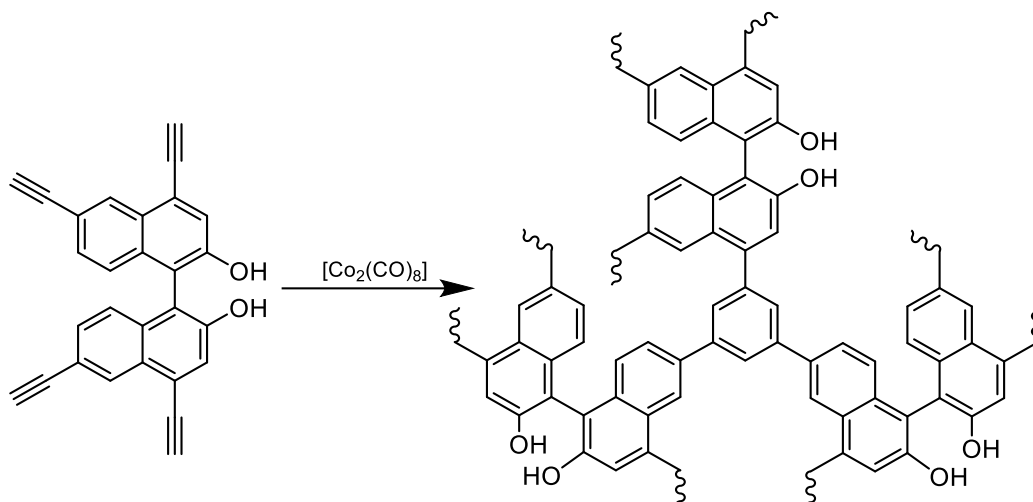
Zajímavou neřetězovou syntézu využívající kondenzační reakce popsal také Zhang a kol. [35]. Syntéza spočívala v Knoevenagelově kondenzaci 4,7-bis(4,4'-benzaldehyd)benzo[c]thiadiazolu s 1,3,5-tris(kyanomethyl)benzenem za vzniku mikro/mesoporézní polymerní sítě s hodnotou $S_{\text{BET}} = 130 \text{ m}^2/\text{g}$ (Obr. 8).



Obr. 8 Příprava POP neřetězovou polymerizací s využitím Knoevenagelovy kondenzační reakce [35].

Polycyklotrimerizace aromatických monomerů nesoucích ethynlové ($-C\equiv CH$) nebo nitrilové ($-C\equiv N$) skupiny představuje další často používanou metodu přípravy POP. Cyklotrimerizací ethynlových skupin vznikají v sítích 1,3,5- a 1,2,4-benzotriylové uzly, cyklotrimerizací nitrilových skupin vznikají uzly triazintriylové [36–41].

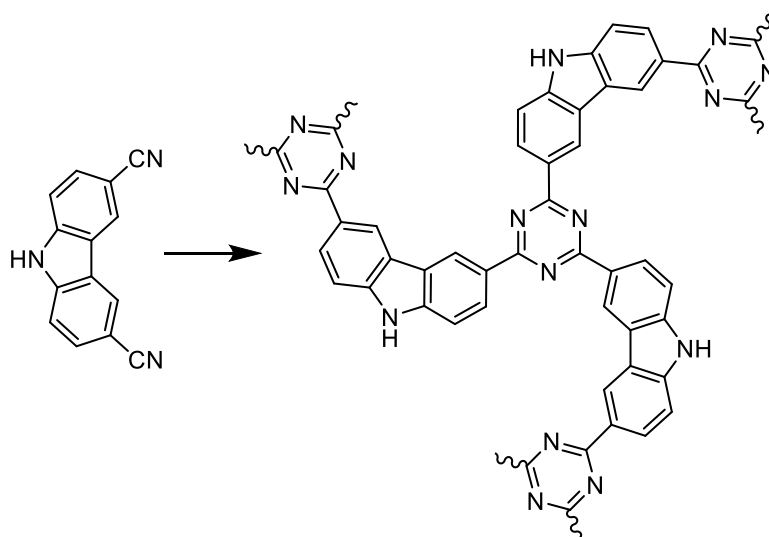
Liu a kol. jsou autory jedné ze známějších prací popisující přípravu POP polycyklotrimerizací 1,4-diethynylbenzenu, 4,4'-diethynylbifenyly, 1,3,5-triethynylbenzenu a 1,2,4,5-tetraethynylbenzenu za použití katalyzátoru $Co_2(CO)_8$. Připravené POP vykazovaly specifické povrchy $S_{BET} = 1013 - 1246 \text{ m}^2/\text{g}$ [36]. Za zmínku jistě stojí i práce W. Lin a kol., kteří s použitím stejného katalyzátoru připravili POP polycyklotrimerizací chirálního tetraethynylovaného monomeru (*R*)-4,4',6,6'-tetraethynyl-1,1'-binaftyl-2,2'-diolu (Obr. 9) [38].



Obr. 9 Polycyklotrimerizace chirálního monomeru (*R*)-4,4',6,6'-tetraethynyl-1,1'-binaftyl-2,2'-diolu vedoucí k POP [38].

Příprava POP polycyklotrimerizací diethynylarenů byla studována i v rámci naší skupiny, přičemž bylo využito katalytického systému TaCl₅/Ph₄Sn [40]. Polycyklotrimerizací 1,4-diethynylbenzenu a 2,6-diethynylnaftalenu byly připraveny POP se specifickými povrchy až 1299 m²/g.

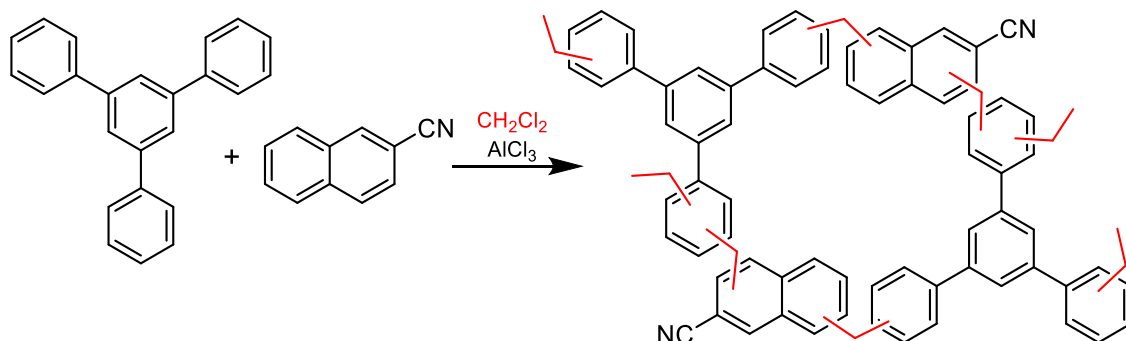
Polycyklotrimerizaci monomerů s nitrilovými skupinami popisuje například práce Wanga a kol. Na Obr.10 je znázorněna příprava POP polycyklotrimerizací 3,6-dikyanokarbazolu katalyzovaná Lewisovou kyselinou (ZnCl₂) za zvýšené teploty. Připravený POP vykazoval specifický povrch $S_{\text{BET}} = 1187 \text{ m}^2/\text{g}$ [41].



Obr. 10 Polycyklotrimerizace 3,6-dikyanokarbazolu vedoucí k POP [41].

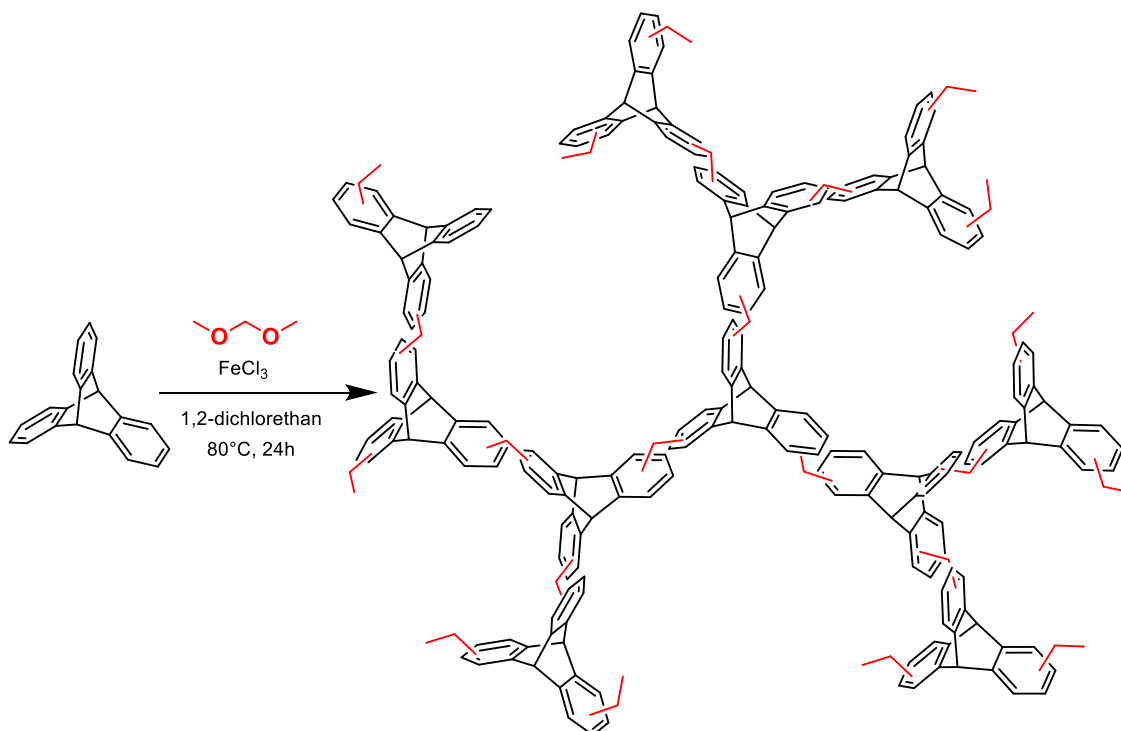
Neřetězovým polymerizačním mechanismem probíhá také příprava POP pomocí takzvané „knitting“ polymerizace. Principiálně se jedná o nepravidelné propojování molekul aromátů do polymerních sítí pomocí Friedelovy-Craftsovy reakce katalyzované Lewisovou kyselinou (AlCl_3 , FeCl_3) obvykle s využitím propojovacích činidel [42–47]. Jako propojovací činidlo knitting reakcí lze využít přímo rozpouštědlo (dichlormethan, 1,2-dichlorethan) [48,49] nebo externí síťovadlo jako je formaldehyd dimethyl acetal. K propojování aromatických segmentů dochází pomocí methylenových ($-\text{CH}_2-$) nebo ethylenových ($-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$) můstků. Někdy bývá ke knitting reakcím řazena také Schollova spojovací reakce, během které však dochází k přímému propojování (bez $-\text{CH}_2-$ nebo $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ můstků) elektronově bohatých aromátů (1,3,5-trifenylbenzen, triptycen, bifenyl, 1,1'-binaftyl, naftalen, terfenyl) [50].

Wang a kol. využili rozpouštědlo dichlormethan jako propojovací činidlo knitting polymerizace a připravili POP z 1,3,5-trifenylbenzenu a naftalen-2-karbonitrilu (Obr. 11). Zároveň ukázali, že s narůstajícím množstvím funkcionalizovaného komonomeru v polymerizační směsi docházelo k poklesu specifického povrchu POP. Tento jev autoři vysvětlili tak, že nitrilové skupiny vyplňovaly část volného objemu pórů, čímž došlo jednak k poklesu hodnot S_{BET} a jednak k poklesu velikosti pórů [49].



Obr. 11 Neřetězová knitting polymerizace 1,3,5-trifenylbenzenu a naftalen-2-karbonitrilu vedoucí k POP s využitím rozpouštědla dichlormethanu jako propojovacího činidla [49].

Další příklad POP připraveného neřetězovou knitting polymerizací je znázorněn na Obr. 12. Zhang a kol. připravili z triptycenu a formaldehyd dimethyl acetalu POP se specifickým povrchem $S_{\text{BET}} = 1426 \text{ m}^2/\text{g}$ [45].



Obr. 12 Neřetězová knitting polymerizace triptycenu s formaldehyd dimethyl acetalem jako externím propojovacím činidlem [45].

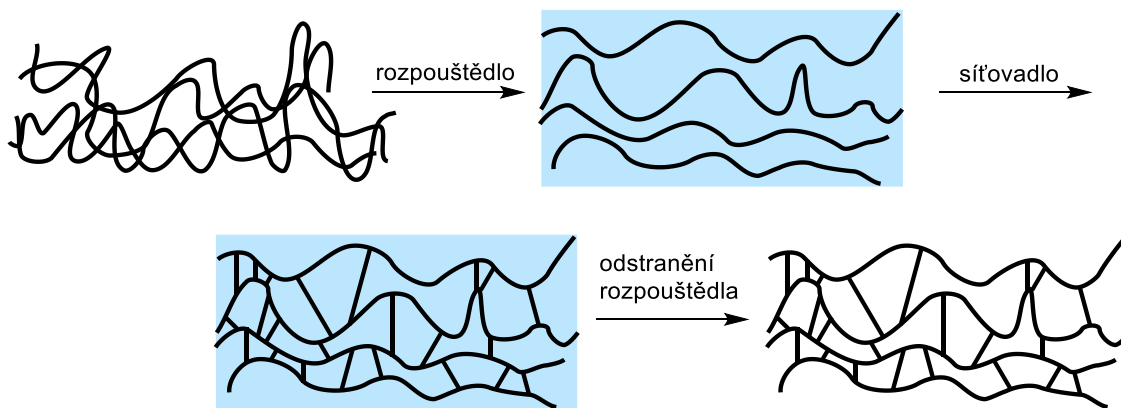
Při knitting polymerizaci není nutné pro tvorbu sítí používat monomery nesoucí polymerizačně aktivní skupiny. Tato skutečnost představuje značnou výhodu oproti většině ostatních neřetězových polymerizací, u kterých je pro dosažení hustého propojení polymerních sítí a porézní textury nutné použít monomery (nebo směs komonomerů) obsahující více než dvě polymerizačně aktivní skupiny na molekulu monomeru (nejčastěji tři až čtyři). Kromě vysokého počtu polymerizačně aktivních skupin je nutné zajistit i jejich sterickou dostupnost při polymerizaci a zároveň, má-li vzniknout hustě propojený POP, i jejich dostatečně vysokou konverzi.

1.4 POP připravované řetězovými polymerizacemi

1.4.1 Řetězové polymerizace monomerů s vinylovými skupinami

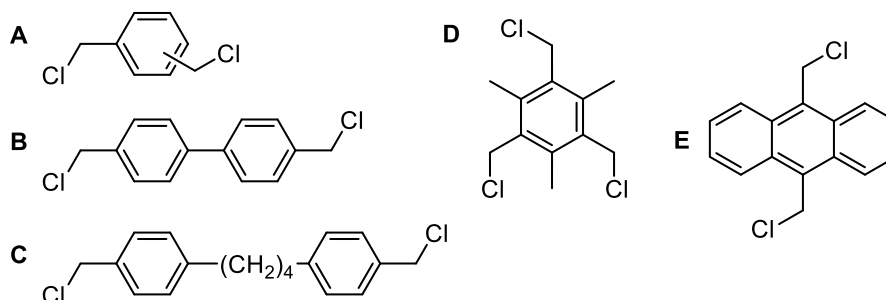
Z formálního pohledu při řetězových polymerizacích dochází v rámci propagace k adici rostoucího polymerního řetězce na násobnou vazbu monomeru. Každý propagační krok prodlouží rostoucí řetězec vždy o jednu monomerní jednotku. Uvažujme například řetězovou polymerizaci styrenu, tj. monomeru obsahujícího jednu polymerizovatelnou (vinylovou) skupinu na molekulu monomeru. Touto cestou vzniká lineární polystyren. Přidáme-li však do polymerizační násady ke styrenu i jen malé množství (jednotky procent) divinylbenzenu ($\text{CH}_2=\text{CH}-\text{Ph}-\text{CH}=\text{CH}_2$), průměrný počet polymerizovatelných skupin na molekulu monomeru bude větší než 1, což je v případě řetězových polymerizací postačující pro vznik nerozpustné polymerní sítě. Molekuly divinylbenzenu nesoucí dvě polymerizovatelné skupiny se dokáží polymerizací zapojit do dvou různých polymerních řetězců, čímž řetězce vzájemně propojí, tedy sesítují. Radikálovou řetězovou kopolymerizací styrenu s několika procenty divinylbenzenu se připravuje sesítovaný polystyren, často označovaný PS-DVB. Takto připravený PS-DVB nicméně v suchém stavu obvykle nevykazuje vyšší hodnoty specifického povrchu a zároveň v rozpouštědlech botná, nemá tedy charakter POP.

Radikálová řetězová homo- nebo kopolymerizace vinylických monomerů (především styrenu) je i přesto prvním krokem přípravy POP popsané již v 70. letech a pojmenované Davankovova syntéza [8,51]. Lineární nebo mírně sesítovaný polystyrenový prekurzor je při této syntéze zbotnán ve vhodném rozpouštědle (obvykle v 1,2-dichlorethanu). Botnáním dochází k rozvolnění polymerních řetězců, přičemž je mezi nimi generován volný objem. Ke zbotnalému polymeru je poté přidán katalyzátor (Lewisova kyselina, nejčastěji FeCl_3) a polymer je dosítován knitting reakcí, v rámci které dojde k propojení aromatických segmentů. Toto dosítování zafixuje polymerní řetězce ve zbotnalém stavu. Po odstranění rozpouštědla vznikají hustě sesítované polystyrenové POP s permanentní porozitou a vysokým specifickým povrchem (obvykle 600 – 2000 m^2/g) [52,53]. Na Obr. 13 je výše popsaná Davankovova syntéza schematicky znázorněna.



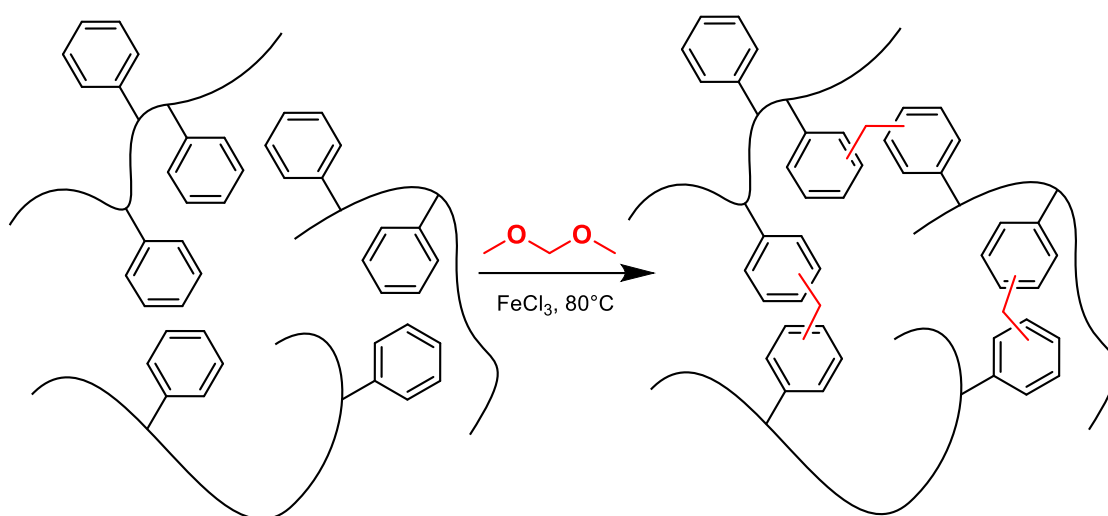
Obr. 13 Schematické znázornění postpolymerizačního dosíťování. Polymer je nejprve zbotnán nebo rozpuštěn ve vhodném rozpouštědle. Následuje dosíťování polymeru. Nakonec je rozpouštědlo odstraněno, zatímco polymerní řetězce jsou pevně fixovány vzniklými spojkami.

Davankovova metoda přípravy POP má v dnešní době řadu modifikací. Vůbec první POP tohoto typu byly v druhém kroku dosíťovány s využitím externích síťovadel. Jako externí síťovadlo byly použity bi- nebo trifunkční elektrofilní (viz Obr. 14) [54,55]. Aplikací externích síťovadel lišících se svou funkcionalitou, délkou nebo rigiditou bylo možné ovlivňovat texturní parametry finálních produktů. Například ve srovnání s bifunkčními síťovacími činidly, trifunkční 1,3,5-tris(chlormethyl)-2,4,6-trimethylbenzen mohl spojovat tři polymerní řetězce současně, což vedlo k efektivnějšímu propojení řetězců a vysoké hodnotě S_{BET} [56]. Naopak, dlouhé a flexibilní alifatické segmenty 1,4-bis[4-(chlormethyl)fenyl]butanu usnadňovaly volnější konformační uspořádání ve finální síti, a proto použití tohoto síťovadla neposkytovalo materiál s výrazným specifickým povrchem, a to ani při vysokém stupni prosíťování [8,56].



Obr. 14 Příklady externích chlorovaných síťovadel používaných pro dosíťování POP prekurzorů: dichlorxylen (A), 4,4'-bis(chlormethyl)bifenyl (B), 1,4-bis[4-(chlormethyl)fenyl]butan (C) 1,3,5-tris(chlormethyl)-2,4,6-trimethylbenzen (D), 9,10-bis(chlormethyl)antracen (E) [8,56–59].

Alternativou chlorovaných a nezřídka karcinogenních externích síťovadel může být použití formaldehyd dimethyl acetalu [60–62]. Gao a kol. [62] jako výchozí materiál použili komerčně dostupný lineární polystyren ($M_n = 112\ 000$). Reakce s formaldehyd dimethyl acetalem probíhala v přítomnosti katalyzátoru FeCl_3 a za zvýšené teploty. Propojením benzenových jader polystyrenu methylenovými můstky vzniklými z formaldehyd dimethyl acetalu byla vytvořena nerozpustná a hustě propojená polystyrenová síť s permanentní mikroporézní texturou a specifickým povrchem $S_{\text{BET}} = 691\ \text{m}^2/\text{g}$ (Obr. 15).

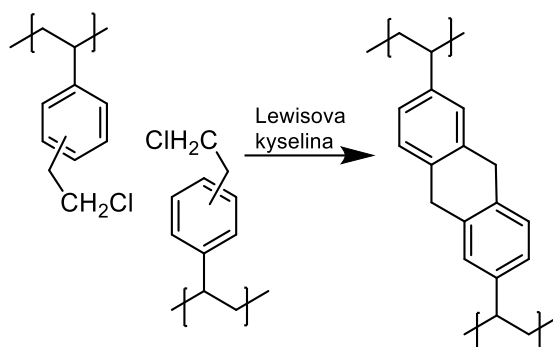


Obr. 15 Příprava POP postpolymerizačním síťováním lineárního polystyrenu formaldehyd dimethyl acetalem [62].

Výše popsany Davankovův postup přípravy hustě sesíťovaných POP opírající se o využití externích elektrofilů byl dále rozvinut a modifikován, jak je uvedeno v pracích například Sherringtona [52], Jeřábka [63] a dalších [64–66], kteří připravili hustě sesíťované POP využitím interních síťujících elektrofilních skupin. Konkrétně byl jako komonomer primární kopolymerizace použit vinylbenzylchlorid. Postranní chlormethylové skupiny přítomné v zbobtnalém polymerním prekurzoru sloužily jako vnitřní elektrofilní činidlo v následném Friedelově-Craftsově prosíťování [55].

Sherrington a kol. [52,55] podrobně studovali vliv: (i) složení komonomerní násady (styren, divinylbenzen, vinylbenzylchlorid), (ii) použitého rozpouštědla, (iii) typu Lewisových kyselin (FeCl_3 , AlCl_3 , SnCl_4) a (iv) reakčního času na texturu a výsledný specifický povrch POP. Z jejich práce vyplývá, že nejlepších výsledků ($S_{\text{BET}} = 2090\ \text{m}^2/\text{g}$) bylo dosaženo při použití komonomerní násady s pouze malým množstvím (2 %) divinylbenzenu. Autoři předpokládají, že postpolymerizační

prosítování primárně málo sesítovaných prekurzorů probíhalo za vzniku rigidního dvojitého propojení monomerních jednotek různých polymerních řetězců [52,56], jak ukazuje Obr. 16.



Obr. 16 Znázornění vzniku rigidního dvojitého propojení monomerních jednotek různých polymerních řetězců [52].

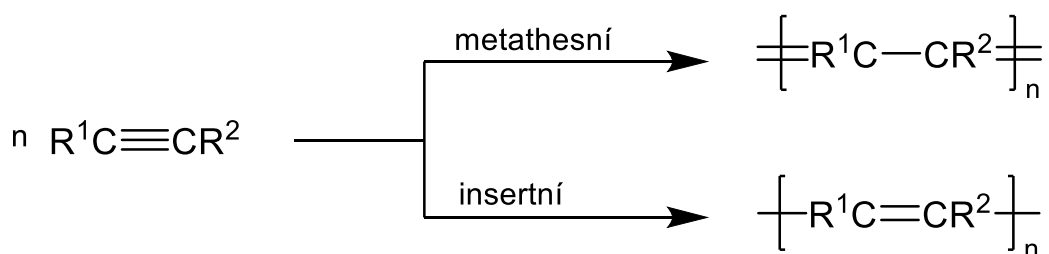
Několik prací též popisuje přípravu POP jedнокrokovou řetězovou polymerizací vinylových monomerů bez nutnosti sekundárního postpolymerizačního dosítování [67-70]. Kopolymerizací divinylbenzenu s různým množstvím styrenu *para* substituovaného skupinou $-\text{SO}_3\text{Na}$ (až do 50 mol. %) připravil Liu s kol. POP se specifickými povrchy $S_{\text{BET}} = 143 - 535 \text{ m}^2/\text{g}$ [67]. Vyšších specifických povrchů bylo tímto způsobem přípravu dosahováno, pokud byly použity monomery s vyšším počtem vinylových skupin. Bhaumik a kol. [70] připravili POP se specifickým povrchem $S_{\text{BET}} = 903 \text{ m}^2/\text{g}$ kopolymerizací divinylbenzenu s triallylaminem.

Z výše uvedených příkladů je zřejmé, že řetězové polymerizace vinylických monomerů jsou vhodné pro přípravu POP. Nicméně zásadním nedostatkem takto vzniklých POP je nasycený charakter jejich hlavních řetězců, díky čemuž mohou tyto řetězce v jistém rozsahu měnit svoji konformaci částečnou rotací kolem jednoduchých vazeb, a tak dosáhnout těsnějšího (efektivnějšího) uspořádání v pevné fázi, což ke vzniku permanentní porézní textury nepřispívá. Tento handicap je u tohoto typu POP možné překonat zvýšením rozsahu sesítování, a to buď použitím monomerů s vyšším počtem vinylických skupin na molekulu monomeru nebo zařazením účinného postpolymerizačního dosítování.

1.4.2 Řetězové polymerizace monomerů s ethynylovými skupinami

Lineární substituované polyacetyleny, tedy polymery obecného vzorce $(-\text{HC}=\text{CR}-)_n$ a $(-\text{R}^1\text{C}=\text{CR}^2-)_n$, patří k nejdéle zkoumaným konjugovaným polymerům [71]. Konjugovaný charakter je dán střídáním jednoduchých a dvojných vazeb mezi atomy uhlíku polymerních řetězců. Naprostá většina substituovaných polyacetylenů se připravuje řetězovou polymerizací příslušných monomerů typu $\text{HC}\equiv\text{CR}$ a $\text{R}^1\text{C}\equiv\text{CR}^2$. Z hlediska charakteru aktivních center nelze použít klasické řetězové polymerizační techniky (radikálové nebo iontové polymerizace), protože zmíněná konjugace rostoucího polyacetylenového řetězce způsobuje delokalizaci náboje těchto aktivních center, čímž se snižuje jejich reaktivita. Vysokomolekulární substituované polyacetyleny se proto připravují řetězovou koordinační polymerizací katalyzovanou komplexy přechodných kovů (W, Mo, Ta, Rh, a Pd). U této polymerizace nedochází k delokalizaci aktivního centra podél polymerního řetězce [72,73].

Z pohledu mechanismu propagace a zabudování monomerní jednotky do polymerního řetězce rozlišujeme dva typy katalyzátorů řetězových koordinačních polymerizací acetylenů: (i) metathesní katalyzátory tvořené převážně komplexy a sloučeninami wolframu, molybdenu a tantalu a (ii) insertní katalyzátory tvořené zejména komplexy a sloučeninami rhodia a palladia. V případě polymerizací na metathesních katalyzátorech se při zabudování štěpí obě π vazby acetylenického monomeru a mezi acetylenickými uhlíky nově zabudované monomerní jednotky tedy zůstává jednoduchá vazba. Insertní katalyzátory naopak štěpí pouze jednu π vazbu monomeru, mezi acetylenickými uhlíky nově zabudované monomerní jednotky tak zůstává vazba dvojná. Polymerizace substituovaných acetylenů na obou typech katalyzátorů jsou schematicky znázorněny na Obr. 17.



Obr. 17 Metathesní a insertní mód řetězových koordinačních polymerizací substituovaných acetylenů.

Jistou nevýhodou metathesních katalyzátorů je jejich nízká kompatibilita s heteroatomickými skupinami monomerů, které často katalyzátor nevratně rozkládají. Polymerizace s metathesními katalyzátory dále vyžadují práci v inertních podmínkách, jelikož jsou citlivé na přítomnost vlhkosti a kyslíku v reakčním systému. Oproti tomu insertní katalyzátory vykazují vůči vlhkosti, vzdušnému kyslíku a polárním skupinám v reakčním systému zvýšenou odolnost, což výrazně zjednodušuje manipulaci s nimi a umožňuje provádět polymerizace i v přítomnosti polárních rozpouštědel jako je methanol nebo ethanol či dokonce iontové kapaliny [74,75]. Insertní katalyzátory na bázi rhodia dále dovolují polymerizace acetylenických monomerů se širokou škálou heteroatomických substituentů [72,76].

Většina v literatuře popsaných substituovaných polyacetylenů jsou z pohledu architektury lineární polymery s nevětvenými řetězci. Díky lineární architektuře jsou substituované polyacetyleny většinou dobře rozpustné, což umožňuje studium jejich funkčních vlastností buď přímo v roztoku nebo v tenkých z roztoku nanesených polymerních filmech. Pro snadnou procesivitu v kombinaci s konjugovaným charakterem jsou substituované polyacetyleny intenzivně studovány jako materiály vykazující zajímavé vlastnosti jako je fotovodivost nebo luminiscence [77–79]. V současné době je vedle těchto vlastností studováno například i možné využití některých substituovaných polyacetylenů jako materiálů vykazujících vlastnosti tekutých krystalů [80–82] a jako helikálně chirálních materiálů [83–87].

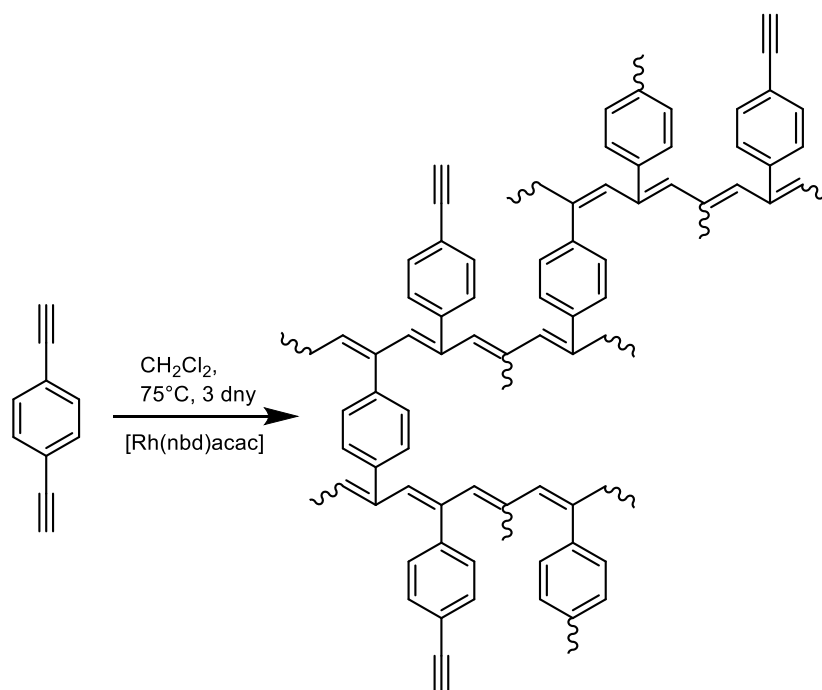
Řetězové koordinační polymerizace monoethynylarenů (arylacetylenů) patří mezi dobře prostudované reakce poskytující lineární monosubstituované polyacetyleny. Skupina Porézních polymerů na PřF UK přibližně před deseti lety tuto reakci modifikovala a optimalizovala pro přípravu materiálů typu POP, přičemž použila aromatické monomery nesoucí v molekule více než jednu polymerizovatelnou terminální ethynylovou skupinu. Zvýšení počtu ethynylových skupin v molekule monomeru vedlo ke vzniku hustě propojených polyacetylenových sítí.

S použitím 1,4-diethynylbenzenu (1,4-DEB) jako modelového monomeru byla provedena detailní studie vlivu reakčních podmínek na výtěžek a texturní parametry vznikajících sítí. Optimalizovanými faktory byly: (i) typ koordinačního katalyzátoru, (ii) polymerizační rozpouštědlo, (iii) teplota, (iv) reakční doba, (v) koncentrace katalyzátoru a monomeru. Polymerizace 1,4-DEB byla testována s použitím několika homogenních metathesních katalyzátorů a katalytických systémů (WCl_6/Ph_4Sn , $MoCl_5/Ph_4Sn$ a Schrockův Mo-karben). Všechny vybrané metathesní katalyzátory poskytly jen nízké

výtěžky neporézních polymerních sítí (2 - 39 %), a to i navzdory tomu, že tyto katalyzátory byly vysoce aktivní při polymerizaci monoethynylarenů na lineární polyacetyleny [73]. Oproti tomu testované homogenní insertní katalyzátory na bázi komplexů rhodia, zejména pak komplex acetylacetonato(norborna-2,5-dien)rhodium [Rh(nbd)acac], prokázaly při polymerizaci 1,4-DEB vysokou účinnost a poskytly ve vysokém výtěžku (až 100 %) příslušné síť [poly(1,4-DEB)]. Připravené síť vykazovaly permanentní porozitu se specifickými povrchy $S_{\text{BET}} > 500 \text{ m}^2/\text{g}$ a měly tedy charakter POP. Studie se dále zaměřila na optimalizaci polymerizačních podmínek ovlivňujících výtěžek a texturní parametry POP. Z testovaných polymerizačních rozpouštědel (tetrahydrofuran, pentan, benzen, methanol, CH_2Cl_2) se jako nejvhodnější z hlediska hodnoty dosaženého specifického povrchu a výtěžku polymerizace ukázalo použití dichlormethanu. Jednoznačně pozitivní vliv na výtěžek a dosažené hodnoty specifických povrchů mělo zvýšení reakční teploty z laboratorní na teplotu $75 \text{ }^\circ\text{C}$ a prodloužení reakční doby na 72 h. Za těchto podmínek vznikaly z 1,4-DEB polymerní síť typu POP ve 100 % výtěžku. Tyto POP vykazovaly vysoký specifický povrch až $S_{\text{BET}} = 1469 \text{ m}^2/\text{g}$ a obsahovaly kromě mikropórů též mesopóry (Obr. 18). Mikropóry v POP obecně vznikají jako důsledek rigidity segmentů POP, která zabraňuje těmto segmentům se v pevné fázi efektivněji uspořádat. Pozorovaný vznik mesopórů v poly(1,4-DEB) vysvětlili autoři jako důsledek propojování drobných částic mikroporézního polymeru. Navržená hypotéza uvažovala, že v počátečních fázích polymerizace vznikal polymer s převážně mikroporézní texturou. V pozdějších fázích polymerizace pak mohly drobné částičky mikroporézního polymeru agregovat nebo se vzájemně propojovat, přičemž mezi nimi mohly vznikat volné prostory mesoporézních rozměrů [88].

Architektura polyacetylenových POP připravených z 1,4-DEB na první pohled připomíná Davankovovy sesíťované polystyreny. Nenasycené hlavní řetězce polyacetylenových POP jsou však výrazně rigidnější než nasycené hlavní řetězce sesíťovaných polystyrenů. Díky vyšší rigiditě hlavních řetězců dosahují polyacetylenové POP snáze permanentní porézní textury, a to i při nižším stupni prosíťování.

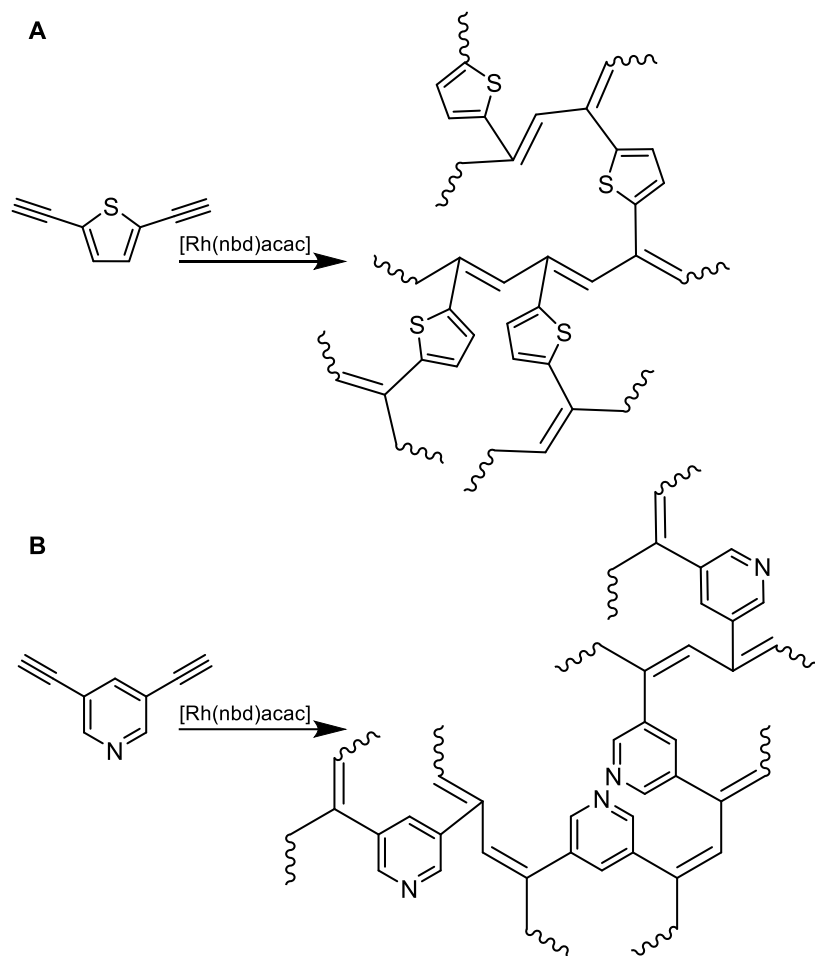
Řetězová koordinační polymerizace katalyzovaná komplexem [Rh(nbd)acac] za optimalizovaných reakčních podmínek byla využita k přípravě řady dalších uhlovodíkových polyacetylenových POP s vysokým specifickým povrchem. Dalšími úspěšně polymerizovanými uhlovodíkovými monomery byly následující ethynylované aromáty: 1,3-diethynylbenzen, 4,4'-diethynylbifenyl [89], 1,3,5-triethynylbenzen (TEB) a tetrakis(4-ethynylfenyl)methan (TEPhM) [90].



Obr. 18 Příprava mikro/mesoporézního polyacetylenového POP řetězovou koordinační polymerizací 1,4-DEB navržená a optimalizovaná na PřF UK.

Pozornost byla věnována též přípravě polyacetylenových POP z diethynylovaných heterocyklů. Řetězovou koordinační homopolymerizací 2,5-diethynylthiofenu byl připraven mikro/mesoporézní polyacetylenový POP s vysokým specifickým povrchem $S_{\text{BET}} = 836 \text{ m}^2/\text{g}$ (Obr. 19A) [91]. Připravený poly(2,5-diethynylthiofen) vykazoval mírně zvýšenou účinnost adsorpce oxidu uhličitého ($2,1 \text{ } \mu\text{mol CO}_2/\text{m}^2$, 273 K, 1 atm) v porovnání s čistě uhlovodíkovým POP poly(1,4-DEB) ($1,6 \text{ } \mu\text{mol CO}_2/\text{m}^2$, 273 K, 1 atm).

Další úspěšnou přípravou POP z heterocyklických monomerů byla řetězová koordinační homopolymerizace 2,6- a 3,5-diethynylpyridinů (Obr. 19B) [92]. Připravené POP obsahovaly 7,8 mmol pyridinu/g a měly mikro/mesoporézní texturu se specifickými povrchy až $669 \text{ m}^2/\text{g}$. Pyridinové cykly v sítích sloužily jako bazická a hydrofilní centra, díky čemuž tyto materiály vykazovaly zvýšenou kapacitu při (i) záchytu oxidu uhličitého ($2,6 \text{ } \mu\text{mol CO}_2/\text{m}^2$, 273 K, 1 atm) a (ii) záchytu vodní páry ze vzduchu (376 mg/g , 297 K, relativní vlhkost 90 %).

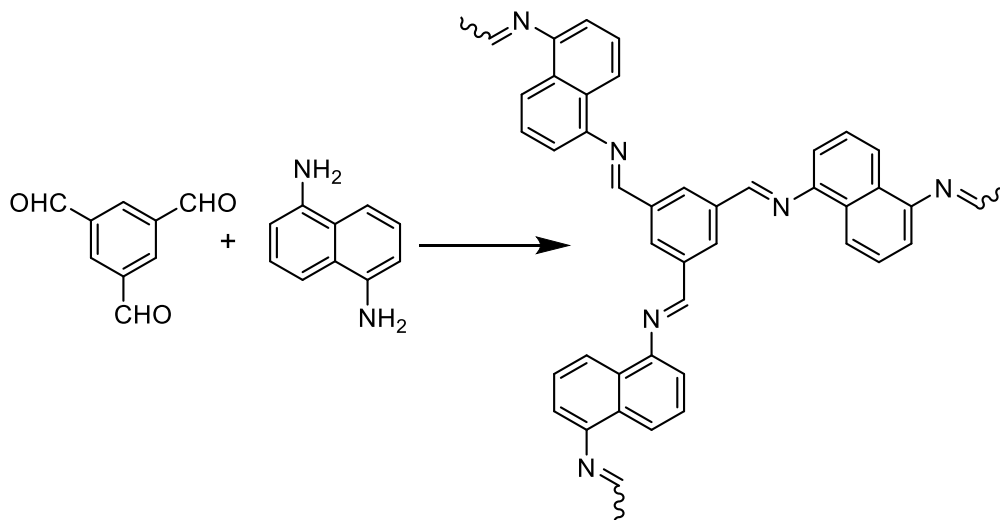


Obr. 19 Příprava polyacetylenových POP řetězovou koordinační homopolymerizací 2,5-diethynylthiofenu (A) [91] a 3,5-diethynylpyridinu (B) [92].

1.5 Funkcionalizace POP

Pro potřeby funkčních aplikací v oblasti adsorpce a heterogenní katalýzy je vysoce důležitá optimální funkcionizace POP vhodnými většinou heteroatomickými skupinami, které mohou zvyšovat afinitu či selektivitu POP k adsorptivu a/nebo působit jako katalytická centra.

Pro zavedení funkčních skupin do POP je nejčastěji využíván takzvaný prepolymerizační přístup, tedy polymerizace již funkcionizovaných monomerů. Bivalentní nebo trivalentní heteroatomické segmenty mohou v POP tvořit spojky nebo uzly sítě vznikající v důsledku polymerizace. Příkladem může být POP s triazoldiylovými spojkami na Obr. 3B diskutovaný již dříve [25]. Jiný příklad je uveden na Obr. 20 znázorňujícím přípravu POP s iminovými spojkami neřetězovou kondenzační polymerizací naftalen-1,5-diaminu a 1,3,5-benzotrikarboxaldehydu. Díky přítomnosti heteroatomických iminových spojek vykazovaly tyto POP vysokou účinnost (až 400 hm. %) při sorpci par jódu [31].

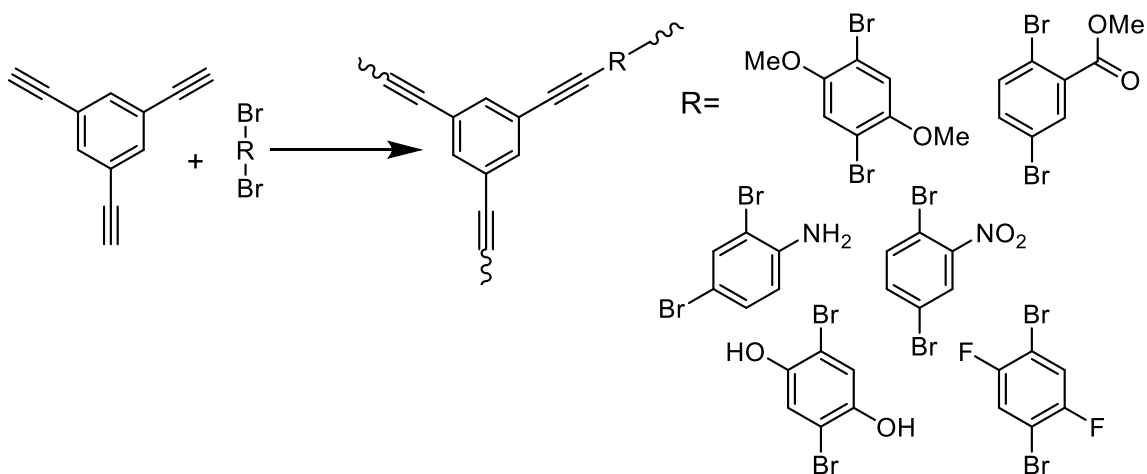


Obr. 20 POP s iminovými spojkami připravený neřetězovou kondenzační polymerizací naftalen-1,5-diaminu a 1,3,5-benzotrikarboxaldehydu [31].

Vícevalentní heteroatomické segmenty mohou být do POP zavedeny také přímo ve formě heterocyklických stavebních bloků. Řetězovou koordinační polymerizací příslušných diethynylovaných heterocyklů byl na našem pracovišti do polyacetylenových POP úspěšně zaveden thiofen a pyridin (Obr. 19, Kap.1.4.2) [91,92]. Práce jiných autorů

pak dokumentují přípravu POP různého typu, které obsahovaly další heterocyklické segmenty jako například imidazol [93], karbazol [41,94] nebo Trögerovu bázi [95].

Univalentní heteroatomické funkční skupiny bývají do POP nejčastěji zaváděny jako substituenty aromatických stavebních bloků. Například Cooper a kol. [96] popsali zavedení funkčních skupin do POP kopolymerizací TEB s dibromareny funkcionalizovanými dalšími skupinami na jádře (-NO₂, -NH₂, -OCH₃, -COOCH₃, -CF₃, -OH) cestou neřetězové polymerizace s využitím Sonogashirovy spojovací reakce (Obr. 21). Během polymerizace docházelo k eliminaci HBr, nicméně ostatní funkční skupiny zůstaly na segmentech odvozených od dibromarenů v POP zachovány. Připravené POP vykazovaly různou afinitu k vodným roztokům v závislosti na zavedené funkční skupině. Například POP funkcionalizované hydrofilní -OH skupinou se ve vodě snadno smočily a byly úspěšně využity pro adsorpci organických barviv z vodného roztoku. Stejnou polymerizační techniku využili Yang a kol. [23], kteří kopolymerizovali TEPHM s dibromareny nesoucími hydroxylové skupiny. Přítomnost hydrofilních skupin -OH pozitivně ovlivnila adsorpční kapacitu těchto POP při odstraňování tetrabrombisfenolu A z vodného roztoku.

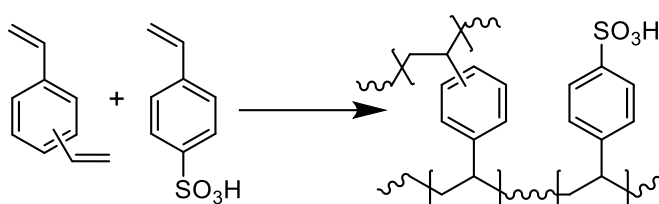


Obr. 21 Příprava funkcionalizovaných POP neřetězovou kopolymerizací substituovaných dibromarenů s TEB [96].

Tento postup přípravy funkcionalizovaných POP s univalentními heteroatomickými skupinami byl dále rozpracován dalšími autory, kteří k přípravě využili i jiné techniky neřetězových polymerizací. Příkladem může být příprava funkcionalizovaných POP polycyklotrimerizací ethynylových skupin chirálního diolu diskutovaná v předchozí kapitole (Kap. 1.3) a znázorněná na Obr. 9 [38] nebo využití

neřetězové knitting polymerizace k přípravě POP funkcionalizovaného kyano skupinou znázorněná na Obr. 11 [49].

Literatura uvádí i několik příkladů přípravy POP s univalentními funkčními skupinami přímou řetězovou polymerizací [97]. Radikálovou řetězovou kopolymerizací divinylbenzenu s *p*-styrensulfonyl sodným iniciovanou azobisisobutyronitrilem (AIBN) připravili Lui a kol. POP funkcionalizovaný -SO₃H skupinami (Obr. 22). Připravený POP byl úspěšně testován jako kyselý heterogenní katalyzátor esterifikace kyseliny octové cyklohexanolem a butan-1-olem a kondenzace benzaldehydu a ethylenglykolu [67].

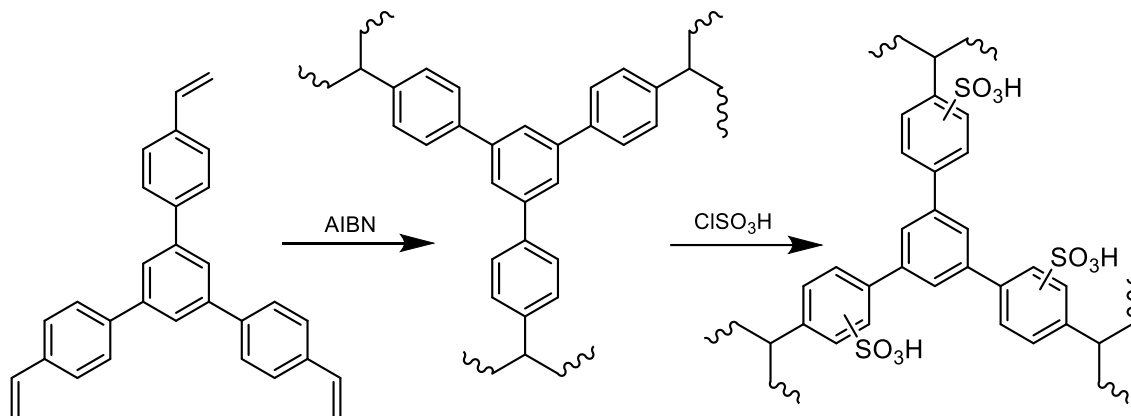


Obr. 22 Příprava funkcionalizovaného POP radikálovou řetězovou kopolymerizací vinylických monomerů [67].

Dalším ze způsobů zavedení heteroatomických skupin do POP je postpolymerizační funkcionalizace. Jak již název napovídá, jedná se o dvoustupňovou syntézu, kdy je nejprve připraven primární POP, který je v druhém kroku funkcionalizován reakcí s vhodným modifikačním činidlem. Postpolymerizační funkcionalizace probíhá jako heterogenní reakce a je ji třeba řádně optimalizovat, aby si POP po modifikaci zachovaly porézní texturu a zejména dostatečně vysoký specifický povrch.

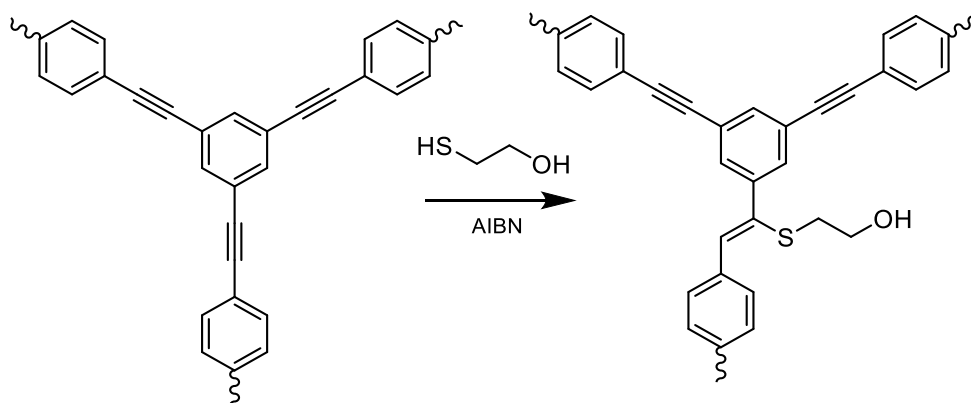
Jednou z možných modifikací POP je jejich funkcionalizace skupinami -SO₃H cestou postpolymerizační sulfonace aromatických segmentů primárních POP. Jako sulfonační činidlo se nejčastěji používá roztok kyseliny chlorsírové. Yang a kol. [98] připravili radikálovou řetězovou homopolymerizací 1,3,5-tri(4-vinylfenyl)benzenu čistě uhlovodíkový POP s vysokým specifickým povrchem $S_{\text{BET}} = 1379 \text{ m}^2/\text{g}$. Postpolymerizační sulfonací byly na benzenová jádra tohoto POP zavedeny skupiny -SO₃H (Obr. 23). V důsledku modifikace došlo k poklesu specifického povrchu přibližně na polovinu původní hodnoty. Připravený POP s -SO₃H skupinami byl úspěšně testován jako heterogenní katalyzátor esterifikace vyšších mastných kyselin methanolem. POP připravený cestou radikálové řetězové kopolymerizace divinylbenzenu

s triallylaminem byl též úspěšně postpolymerizačně sulfonován za vzniku POP funkcionalizovaného na benzenových jádrech skupinami $-\text{SO}_3\text{H}$. Postpolymerizační modifikace měla za následek pokles specifického povrchu z hodnoty $S_{\text{BET}} = 903 \text{ m}^2/\text{g}$ na hodnotu $S_{\text{BET}} = 406 \text{ m}^2/\text{g}$ [70]. Několik prací také popisuje sulfonaci POP připravených neřetězovými knitting polymerizacemi karbazolu, fenolu nebo naft-2-olu [99–101].



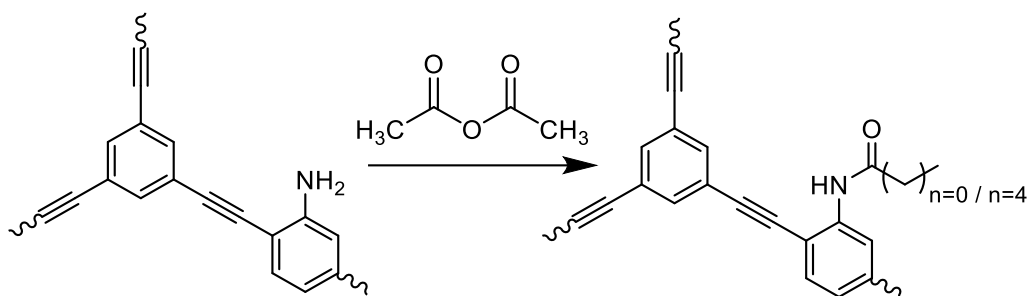
Obr. 23 Příprava čistě uhlovodíkového POP řetězovou polymerizací a jeho následná postpolymerizační modifikace kyselinou chlorsírovou [98].

Další popsanou postpolymerizační funkcionalizací POP byla modifikace vnitřních ethynylových skupin POP reakcí s thioley, často nazývaná jako thiol-yn click reakce. Na Obr. 24 je znázorněna modifikace čistě uhlovodíkového POP (připraveného neřetězovou polymerizací pomocí Sonogashirovy spojovací reakce) postpolymerizační reakcí s 2-merkptoethanolem [102]. Modifikace vnitřních trojných vazeb probíhala jako radikálová adice iniciovaná AIBN. Maximální účinnost této modifikace byla 12 %, přičemž ale došlo k poklesu specifického povrchu z původní hodnoty $S_{\text{BET}} = 1200 \text{ m}^2/\text{g}$ na hodnotu $S_{\text{BET}} = 907 \text{ m}^2/\text{g}$.



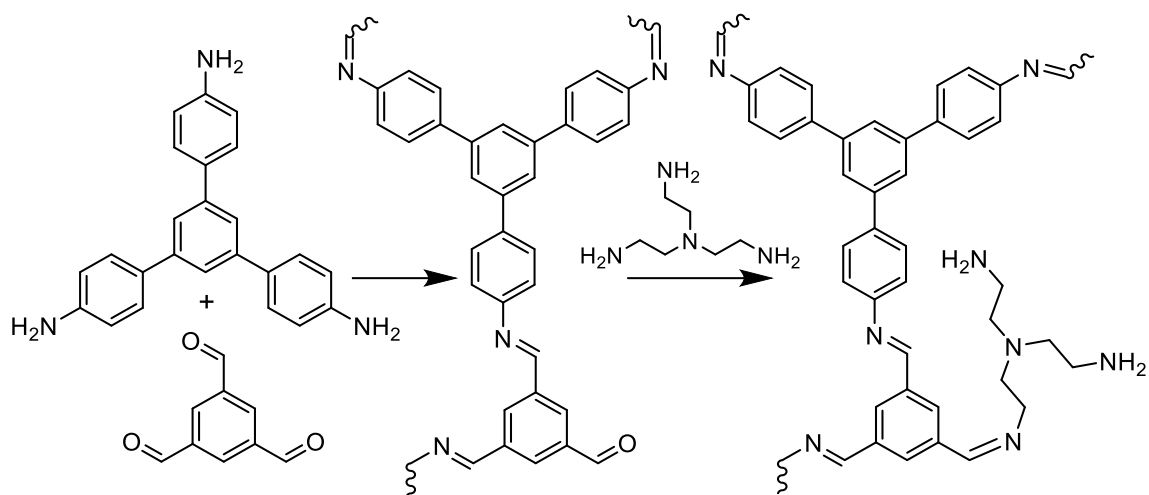
Obr. 24 Postpolymerizační modifikace POP využívající reakci vnitřních ethynylových skupin s funkcionalizovanými thioley [102].

Samozřejmě, pokud primární POP již nějaké heteroatomické funkční obsahuje, lze tyto skupiny dále kovalentně modifikovat cestou řady organických reakcí. Cooper a kol. [103] popsali syntézu poly(aryleneethynylene)ového POP se skupinami -NH₂ a následnou postpolymerizační modifikaci těchto skupin reakcí s anhydridy karboxylových kyselin (anhydridy kyseliny octové až hexanové) za vzniku POP s funkčními skupinami typu *N*-substituovaných amidů (Obr. 25). V důsledku modifikace a v závislosti na rostoucí délce alifatických segmentů použitých anhydridů byl pozorován až řádový pokles hodnot *S*_{BET}.



Obr. 25 Postpolymerizační modifikace POP funkcionalizovaného aminoskupinami reakcí s anhydridy karboxylových kyselin [103].

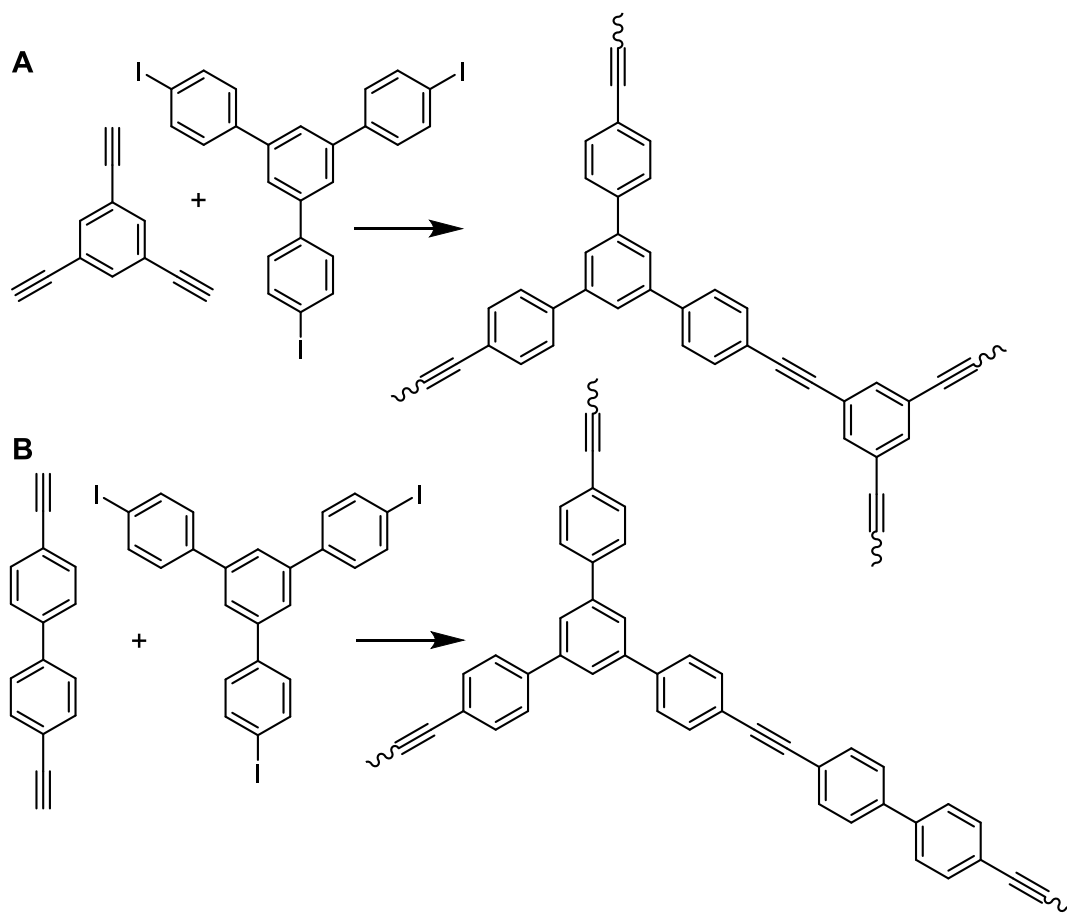
Hedin a kol. popsali přípravu POP polykondenzací 1,3,5-tris(4-aminofenyl)benzenu s nadbytkem 1,3,5-benzotrikarboxaldehydu [104]. Připravili tak POP se spojkami typu Schiffových bází funkcionalizované nezreagovanými skupinami -CH=O. Postpolymerizační modifikací aldehydových skupin tris(2-aminoethyl)aminem vznikl POP funkcionalizovaný bazickými aminoskupinami, který vykazoval zvýšenou účinnost při záchytu oxidu uhličitého (Obr. 26).



Obr. 26 POP s iminovými spojkami připravený neřetězovou kondenzační polymerizací 1,3,5-tris(4-aminofenyl)benzenu a 1,3,5-benzotrikarboxaldehydu a jeho postpolymerizační modifikace alifatickým aminem [104].

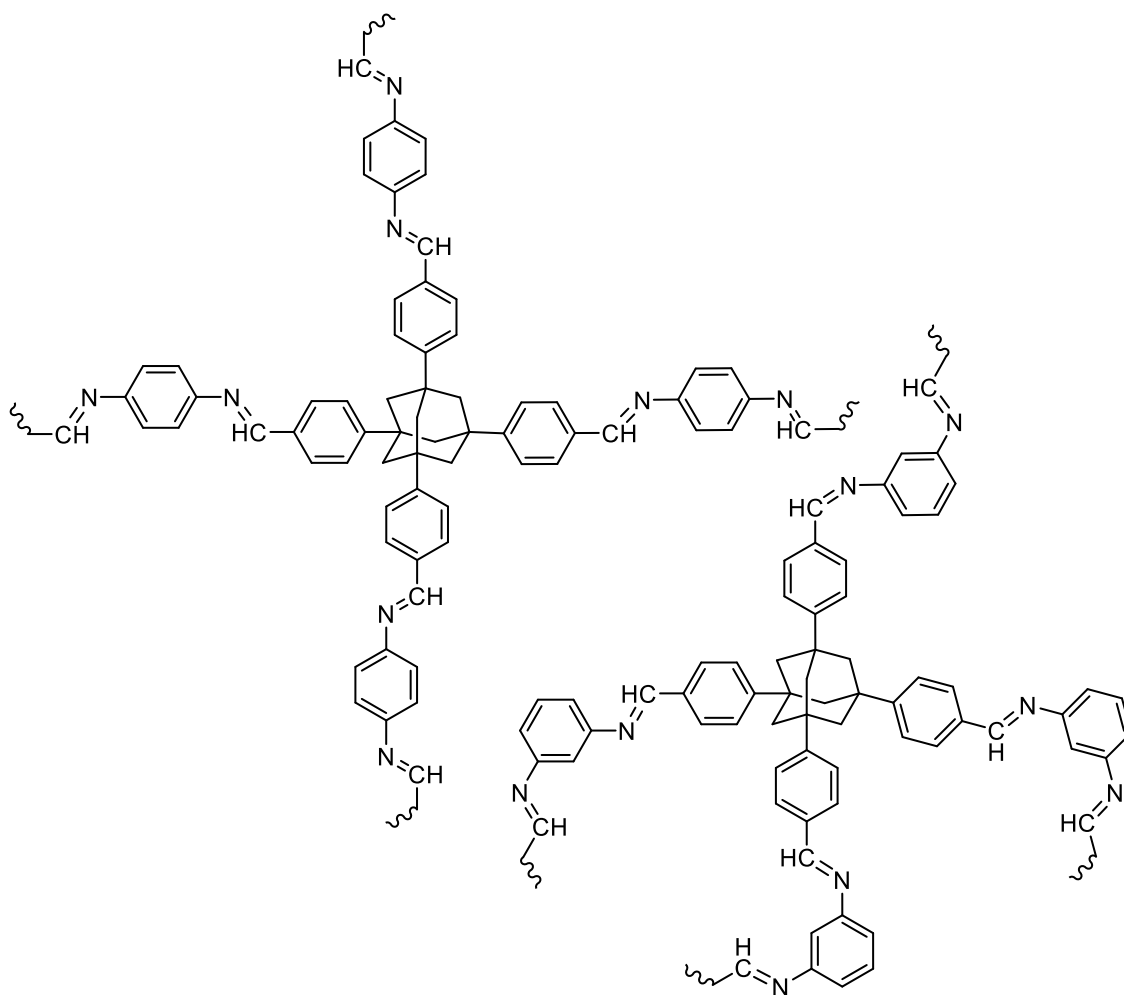
1.6 Modifikace textury POP

Příprava mikroporézních nebo mikro/mesoporézních POP cestou řady různých polymerizačních syntéz byla diskutována v předchozích kapitolách. Rigidita stavebních segmentů společně s jejich hustým propojením zabraňuje těsnému uspořádání materiálu v pevné fázi, což vede ke vzniku permanentní mikroporézní textury. Mikropóry vznikají přímo v průběhu polymerizace a jejich velikost (průměr, D) lze do určité míry ovlivnit velikostí a geometrií použitých monomerů. Cooper a kol. připravili Sonogashirovou spojovací reakcí sérii poly(arylenethynylen)ů lišících se délkou arylenových spojek mezi uzly POP (Obr. 27) [24]. Studie ukázala, že prodlužováním délky arylenových spojek bylo možné částečně a v určitém rozsahu zvětšovat průměr mikropórů. Nárůst průměrů pórů však plně neodpovídal predikci. Ukázalo se totiž, že u sítí s delšími arylenovými spojkami docházelo (v určitém rozsahu) k pronikání rostoucího polymerního řetězce do ústí již vytvořených pórů, což naopak průměr pórů snižovalo.



Obr. 27 POP s různou délkou arylenových spojek připravené neřetězovou polymerizací využívající Sonogashirovu spojovací reakci 1,3,5-tris(4-jodfenyl)benzenu s TEB (A) a 1,3,5-tris(4-jodfenyl)benzenu s 4,4'-diethynylbifenylem (B) [24].

Wang a kol. [32] připravili polykondenzací dva polyiminové POP, ve kterých byly uzly vytvořeny z objemného a rigidního 1,3,5,7-tetrakis(4-formylfenyl)adamantanu a spojky mezi uzly POP vznikly z *meta*- nebo *para*- izomerů fenylendiaminu (Obr. 28). Použité kopolymerní násady pro přípravu těchto POP se lišily pouze geometrií jednoho z komonomerů. Připravené POP v důsledku různé geometrie spojek vykazovaly výrazně odlišné texturní parametry. POP vzniklý při použití *meta*-fenylendiaminu vykazoval vysoký specifický povrch, $S_{\text{BET}} = 1045 \text{ m}^2/\text{g}$ a jeho maximum distribuce velikostí pórů bylo okolo $D = 0,7 \text{ nm}$. Specifický povrch POP připraveného při použití *para*-fenylendiaminu byl pouze $S_{\text{BET}} = 376 \text{ m}^2/\text{g}$ a většina pórů měla průměr okolo $D = 2,2 \text{ nm}$.



Obr. 28 Polyiminové POP připravené polykondenzací 1,3,5,7-tetrakis(4-formylfenyl)adamantanu s různými polohovými izomery fenylendiaminu [32].

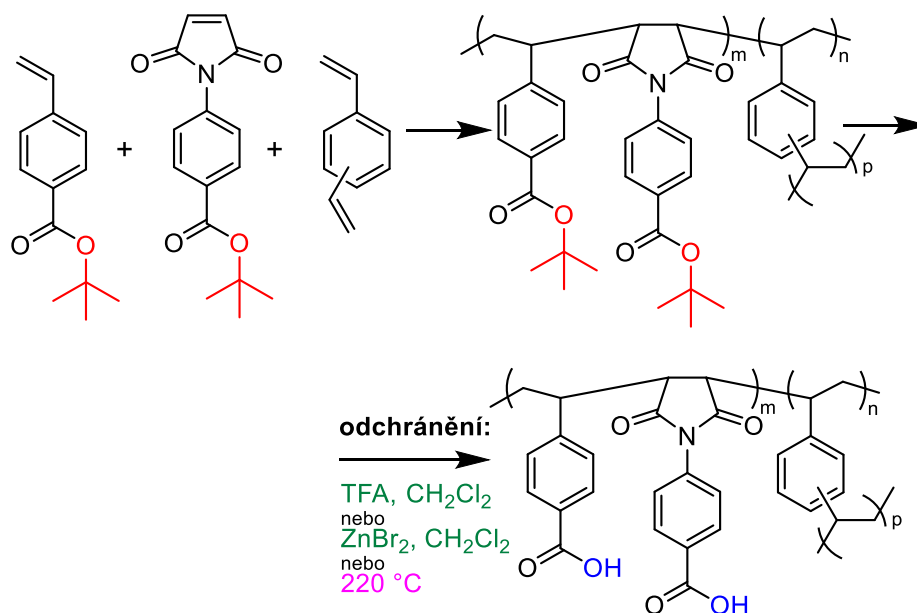
Výraznější modifikace textury a zavedení větších pórů do porézních materiálů lze dosáhnout technikou templátování, která je běžně využívána při přípravě anorganických porézních materiálů. Tato technika syntézy porézních materiálů využívá pomocné složky tzv. templáty, které jsou definovaným způsobem zabudovány do připravovaného materiálu. Na závěr jsou templáty z připraveného materiálu termicky nebo chemicky odstraněny, čímž vznikají volné prostory - póry - které byly původně obsazeny templátem. Z anorganických porézních materiálů jsou tímto způsobem připravována například mesoporézní molekulová síta, kde je možné volbou organického (termicky odstranitelného) templátu optimalizovat jak velikost, tak vzájemné propojení vzniklých mesopórů [105].

Modifikace a/nebo tvorba porézní textury POP pomocí templátovacích technik je v literatuře popisována nepříliš často. Několik příkladů zavádění makropórů, mesopórů a mikropórů s využitím templátovací techniky bude diskutováno dále.

Metoda High Internal Phase Emulsion (HIPE) je jednou z templátovacích technik umožňujících zavádění makropórů do POP. Polymerizace probíhá v sufraktanty stabilizované emulzi dvou nemísitelných kapalin, například (i) vody, často s přídavkem soli pro zvýšení iontové síly a (ii) toluenu, ve kterém však musí být možné rozpustit monomer(y) a polymerizační iniciátor nebo katalyzátor. Obsah vody v emulzi musí být minimálně 74 obj.%, díky čemuž se kapénky vody v emulzi navzájem dotýkají. Polymerizace probíhající v organické fázi vede ke vzniku pevného (nejlépe sesít'ovaného) polymerního monolitu. Po odstranění (odpaření) kapének vody ze systému, zůstanou v monolitu navzájem propojené kulovité makropóry s průměrem většinou v řádu jednotek mikrometrů. Samotné makropóry vzhledem ke svým velkým průměrům však k hodnotám specifických povrchů příliš nepřispívají. Pro přípravu texturně hierarchizovaných POP technikou HIPE je proto nezbytné, aby polymer tvořící stěny makropórů vykazoval mikroporozitu.

Úspěšnou přípravu mikro/makroporézního texturně hierarchizovaného POP technikou HIPE popsala i naše skupina na PřF UK ve spolupráci s Dr. Kovačičem z Národního chemického institutu v Lublani, a to modifikací postupu použitého pro přípravu mikroporézních polyacetylenových POP [106]. Monomer 1,3-DEB byl rozpuštěn v minimálním množství CH_2Cl_2 , jako templát byla použita voda. Polymerizace byla zahájena přidáním roztoku Rh katalyzátoru v CH_2Cl_2 . Vzniklý materiál obsahoval makropóry s průměrem okolo 4 μm , jejichž stěny byly tvořeny hustě sesít'ovaným mikroporézním poly(1,3-DEB) se specifickým povrchem $S_{\text{BET}} = 109 \text{ m}^2/\text{g}$.

Využití templátovací techniky k zavedení mesopórů a přípravu mikro/mesoporézních hierarchizovaných POP popsali například Seo a kol., kteří jako templát pro tvorbu mesopórů zvolili polymléčnou kyselinu [107]. Autoři nejprve využili řízenou řetězovou kopolymerizaci divinylbenzenu a 4-vinylbenzylchloridu (1:4) v přítomnosti polymléčné kyseliny. Připravený polymerní prekurzor obsahoval mikrodomény polymléčné kyseliny a slabě sesíťovaného styrenového kopolymeru. Následná Friedelova-Craftsova alkylace katalyzovaná FeCl_3 vedla k dodatečnému prosíťování kopolymerních domén vytvořením $-\text{CH}_2-$ můstků mezi 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 M roztoku NaOH zajistila dokonalé odstranění a vymytí zbylé polymléčné kyseliny. Texturní charakterizace těchto polymerů prokázala přítomnost mikro/mesoporézní textury a specifické povrchy $S_{\text{BET}} = 1000 - 1200 \text{ m}^2/\text{g}$. Velikost mesopórů vzniklých odstraněním polymléčné kyseliny bylo možné ovlivňovat jak molární hmotností použité polymléčné kyseliny, tak úpravou složení kopolymerizační násady [108,109].



Obr. 29 Příprava mikroporézního POP *sterc*-butylovými skupinami a následná postpolymerizační modifikace odstraněním těchto skupin termickým nebo chemickým detemplátováním [110].

Ding a kol. připravili mikroporézní POP sesíťováním lineárního oligomerního fenylmethylsilikonu neřetězovou knitting polymerizací. Postpolymerizačním působením kyseliny fluorovodíkové ($\geq 40 \%$) na sesíťovaný poly(fenylmethylsilikon) došlo

k rozrušení vazeb Si-C a Si-O, odstranění křemík obsahujících fragmentů a tím k modifikaci texturních parametrů a vzniku mikro/mesoporézního POP [111].

Templátováním byla v ojedinělých případech modifikována i čistě mikroporézní textura POP. Huang a kol. [110] použili radikálovou řetězovou kopolymerizaci směsi monomerů (*terc*-butyl-4-vinylbenzoát, *terc*-butyl-4-maleimidobenzoát a divinylbenzen) a připravili mikroporézní POP. Postpolymerizačním odstraněním *terc*-butylových skupin buď termicky nebo chemicky (působením kyseliny trifluoroctové, TFA, nebo bromidu zinečnatého) došlo k nárůstu objemu mikropórů a specifického povrchu (Obr. 29).

2 CÍLE DISERTAČNÍ PRÁCE

Zadání disertační práce vycházelo z tematiky řešené v rámci grantových projektů (GAČR 15-09637S, GAČR 17-03474S, GAČR 21-02183S, GAUK 210119) ve skupině Porézních polymerů na Katedře fyzikální a makromolekulární chemie Přírodovědecké fakulty Univerzity Karlovy. Výzkum podporovaný těmito projekty je zaměřen na vývoj, přípravu a funkčně aplikační studium polymerů s permanentní porézní texturou. Zadání disertace bylo směřované do oblasti vývoje funkcionalizovaných porézních polyacetylenů s hypersesíťovanou architekturou a lze jej shrnout do následujících bodů:

- ❖ Prostudovat možnost přípravy porézních vysoce funkcionalizovaných hypersesíťovaných polyacetylenů cestou přímé řetězové koordinační homopolymerizace funkcionalizovaných diethynylarenů. Prostudovat kovalentní strukturu, texturu a morfologii připravených sítí v závislosti na složení, poloze a objemnosti funkčních skupin monomerů a na podmínkách přípravy. Pro účely aplikačního testování připravit rozsáhlejší sérii homopolymerních porézních sítí lišících se typem funkčních skupin.
- ❖ Zavést a optimalizovat novou dvoukrokovou metodu přípravy porézních funkcionalizovaných hypersesíťovaných polyacetylenů kombinující řetězovou koordinační polymerizaci s kovalentním templátováním využívajícím acetalových a iminových chránících skupin. Prostudovat vliv rozsahu a charakteru templátování na kovalentní složení a vývoj texturních charakteristik připravených sítí a pokusit se vyvinout systémy dovolující zavést porozitu do sítí výhradně templátovacím krokem. Pro účely aplikačního testování připravit touto cestou porézní polyacetylenové sítě s variabilním obsahem funkcionalizovaných jednotek jak aromatického, tak alifatického typu.
- ❖ Prostudovat možnost postpolymerizačních kovalentních modifikací připravených porézních sítí. U sítí s vhodným kovalentním složením a texturou prostudovat jejich účinnost při reverzibilní chemisorpci malých molekul z roztoku a při reverzibilní fyzisorpci plynů a par, především pak oxidu uhličitého a vodní páry.

3 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

3.1 Použité chemikálie

Komerčně dostupné monomery

- 1,3-diethynylbenzen, (1,3-DEB, M1) (TCI Europe, > 96%)
- 4,6-dimethyl-1,3-diethynylbenzen (M2) (TCI Europe, > 98%)
- 3,5-diethynylbenzaldehyd (DEBA) (Spectra Group Limited, Inc., 98%)
- 1,3-diethynyl-5-fluorbenzen (M5) (Spectra Group Limited, Inc., 98%)
- 1,3-diethynyl-5-chlorbenzen (M6) (Spectra Group Limited, Inc., 98%)
- 1,3-diethynyl-5-brombenzen (M7) (Spectra Group Limited, Inc., 98%)
- 1,3-diethynyl-5-nitrobenzen (M8) (Spectra Group Limited, Inc., 98%)
- methyl ester kyseliny 1,3-diethynylbenzen-5-karboxylové (M9) (Spectra Group Limited, Inc., 98%)
- 1,3-diethynyl-5-(hydroxymethyl)benzen (M10) (Spectra Group Limited, Inc., 98%)
- 1,3-diethynylbenzen-5-karboxylová kyselina (M11) (Spectra Group Limited, Inc., 98%)
- 1,3,5-triethynylbenzen (TEB) (TCI Europe, 98%)
- propargylaldehyd diethyl acetal (M12) (TCI Europe, > 97%)
- acetaldehyd ethyl propargyl acetal (M13) (Acros Organics, 98%)
- tetrakis(4-ethynylfenyl)methan, (TEPhM) (TCI Europe, > 98%)

Syntetizované monomery

- 5-methyl-1,3-diethynylbenzen (M3) byl připraven podle [112] za použití 1,3-dibrom-5-methylbenzenu a (trimethylsilyl)acetyleny (oba z TCI Europe). Syntézu provedl RNDr. Jiří Zedník Ph.D.
- 5-*n*-hexyl-1,3-diethynylbenzen (M4) byl připraven podle [113] za použití 1,3-dibrom-5-*n*-hexylbenzenu a (trimethylsilyl)acetyleny (oba z TCI Europe). Syntézu provedl RNDr. Jiří Zedník Ph.D.
- *N*-(4-ethynylbenzyliden)-4-methylanilin (M14) byl připraven podle [114,115] za použití 4-ethynylbenzaldehydu (abcr, 95%) a *p*-toluidinu (Sigma-Aldrich, 99,7%).

- *N*-(4-methylbenzyliden)-4-ethynylanilin (M15) byl připraven podle [114,115] za použití 4-ethynylanilinu (TCI Europe, > 98%) a 4-methylbenzaldehydu (Sigma-Aldrich, 97%).
- *N*-(3,5-diethynylbenzyliden)-4-methylanilin (M16) byl připraven kondenzací z 3,5-diethynylbenzaldehydu (3,73 mmol) a *p*-toluidinu (3,73 mmol) (Sigma-Aldrich, 99,7%). Obě látky byly rozpuštěny v minimálním množství methanolu a smíchány. Reakční směs byla míchána za laboratorní teploty po dobu 48 h. Vzniklý krystalický produkt byl oddělen filtrací a na fritě promýván chlazeným methanolem od nezreagovaných výchozích látek. Produkt byl následně sušen ve vakuové sušárně za laboratorní teploty. Výtěžek reakce, $Y = 85 \%$, byl stanoven gravimetricky. Připravený monomer byl spektroskopicky charakterizován: m/z (HRMS ESI) naměřeno 244,1123; $M+H$; teoreticky 244,1121. ^1H NMR (400 MHz, CD_2Cl_2) δ (ppm): 8,42 (s, 1H); 8,00 (d, $J = 1,5$ Hz; 2H); 7,69 (t, $J = 1,6$ Hz; 1H); 7,23-7,13 (m, 4H); 3,22 (s, 2H); 2,37 (s, 3H). ^{13}C NMR (100 MHz, CD_2Cl_2) δ (ppm): 157,4; 149,1; 137,9-137,2; 132,7; 130,4; 123,7; 121,4; 82,4; 79,0; 21,3.

Polymerizační katalyzátor

- (Acetylacetonato)(norbornadien)rhodium(I), $[\text{Rh}(\text{nbd})\text{acac}]$, (TCI Europe, > 98%)

Polymerizační rozpouštědla

- dichlormethan (99,95%; Lach-Ner) byl přečištěn destilací z P_2O_5 .
- methanol (Merck, $\geq 99\%$) byl použit bez dalšího čištění

Další chemikálie

- benzen (Merck, bezvodý; 99,8%)
- (*R*)-(+)-3-aminopyrrolidin (TCI Europe, > 98%)
- (*S*)-(+)-2-methylbutanová kyselina (Sigma Aldrich, 98%)
- *p*-toluensulfonová kyselina monohydrát, p.a. (Lachema, > 95%)
- ethylendiamin (EDA) (Sigma-Aldrich, > 99%)
- *N*-methylanilin (Sigma-Aldrich, 98%)
- ethanol (Sigma-Aldrich, $\geq 99,5\%$)
- ibuprofen (Sigma-Aldrich, > 98%)

- benzaldehyd (Sigma-Aldrich, $\geq 99\%$)
- *n*-heptanal (Sigma-Aldrich, $> 95\%$)
- toluen (Penta, $\geq 99\%$)

3.2 Polymerizace

Polymerizace probíhaly za použití komplexu $[\text{Rh}(\text{nbd})\text{acac}]$ jako polymerizačního katalyzátoru, polymerizačním rozpouštědlem byl buď destilací přečištěný dichlormethan nebo methanol. Polymerizace byly provedeny v argonové atmosféře za teploty $75\text{ }^\circ\text{C}$. Ve všech případech byl nejprve připraven roztok monomeru(ů) a roztok katalyzátoru ve zvoleném rozpouštědle a samotná polymerizace byla zahájena smícháním obou roztoků v silnostěnných sklěněných ampulích, které byly později zataveny a umístěny do předem vyhřáté sušárny. Výchozí koncentrace reaktantů v polymerizační směsi byly tyto: koncentrace monomeru(ů) $[\text{mon}]_0 = 0,3\text{ mol/l}$, koncentrace katalyzátoru $[\text{kat}]_0 = 15\text{ mmol/l}$. Reakční doba byla 15 min až 7 dní.

Polymerizace poskytly jako produkt nerozpustné polymerní sítě. Pro ukončení byla reakční směs převedena do nadbytku rozpouštědla (většinou stejného jako při polymerizaci) a výrazným naředěním byla polymerizace prakticky zastavena. Polymerní produkt byl poté opakovaně promýván na fritě rozpouštědlem do bezbarvého supernatantu. Polymerní produkt byl poté předsušen v digestoři a konečně dosušen ve vakuové sušárně za laboratorní teploty. Polymerní produkty byly po dosušení v případě potřeby nadrceny v achátové misce na jemný prášek. Výtěžek polymerizace byl stanoven gravimetricky.

3.3 Postpolymerizační modifikace

3.3.1 Modifikace hydrolytickými reakcemi

Ve struktuře některých připravených sítí se vyskytovaly postranní segmenty vázané k síti následujícími snadno hydrolyzovatelnými spojkami: síť-N=CH-R, síť-CH=N-R, síť-CH-(OR)₂, síť-CH₂-O-CH(-CH₃)-O-CH₂CH₃. S cílem modifikovat texturu a zároveň kovalentní složení sítí byly tyto spojky hydrolyticky štěpeny a segmenty vázané těmito spojkami byly ze sítí odstraňovány vymýváním.

Hydrolyza azomethinových spojek (sítě-N=CH-R, síť-CH=N-R) probíhala v prostředí methanolu za použití pětinásobného molárního nadbytku kyseliny chlorovodíkové vzhledem k množství azomethinových spojek. V typickém uspořádání bylo 200 mg polymerní sítě dispergováno v 50 ml methanolu a bylo přidáno odpovídající množství HCl (vodný roztok). Hydrolyza probíhala za laboratorní teploty po dobu 5 dnů. Hydrolyzou sítí se spojkami síť-CH=N-R byly získány sítě nově funkcionalizované aldehydovými skupinami. Primárně vzniklé aldehydové skupiny byly však částečně acetalizované přítomným methanolem. Pro konverzi dimethylacetalových skupin na aldehydové skupiny byla síť hned po dokončení prvního kroku hydrolyzy převedena do baňky se 100 ml vodného roztoku HCl (1 hm. %) a míchána po dobu 48 h. Hydrolyzou sítí se spojkami síť-N=CH-R byly získány sítě nově funkcionalizované aminoskupinami, které však byly vlivem hydrolytického prostředí částečně protonizované. Pro konverzi protonizované formy (-NH₃⁺) na neutrální formu byla síť hned po dokončení prvního kroku hydrolyzy převedena do baňky se 100 ml vodného roztoku K₂CO₃ (10 hm. %) a míchána po dobu 48 h. Na úplný závěr byly vždy sítě na fritě promyty destilovanou vodou do neutrální reakce, předsušeny v digestoři a následně sušeny pod vakuem.

Hydrolyza acetalových spojek typu síť-CH-(OR)₂ a síť-CH₂-O-CH(-CH₃)-O-CH₂CH₃ probíhala jednokrokově. V typickém uspořádání bylo 400 mg polymerní sítě dispergováno ve 100 ml destilované vody okyselené HCl. Molární poměr kyseliny chlorovodíkové a acetalové spojky byl 10:1. Směs byla míchaná za laboratorní teploty po dobu dvou týdnů, izolovaná polymerní síť byla poté promývána na fritě destilovanou vodou do neutrální reakce filtrátu. Hydrolyzovaná síť byla předsušena v digestoři a následně sušena pod vakuem.

3.3.2 Modifikace kondenzačními reakcemi

Některé sítě se skupinami -CH=O a -CH₂OH byly modifikovány navázáním nízkomolekulárních modifikačních činidel za vzniku spojek typu: síť-CH=N-R a síť-CH₂-O-C(O)-R. Navázání probíhala jako kondenzační reakce, při kterých se uvolňovaly molekuly vody.

Pro modifikaci sítí se skupinami -CH=O byly použity tyto primární aminy: ethylendiamin a (*R*)-(+)-3-aminopyrrolidin. Modifikace (iminace) probíhala jako kondenzační reakce mezi aldehydovými skupinami polymerní sítě a aminoskupinami modifikátoru za vzniku azomethinové skupiny, tedy spojky typu síť-CH=N-R.

V typickém případě bylo 250 mg polymerní sítě dispergováno ve vhodném rozpouštědle (methanol nebo dichlormethan), ve kterém bylo rozpuštěno optimální množství modifikačního činidla. Reakční směs byla míchána na třepačce za laboratorní teploty po dobu 7-14 dní.

Polymerní síť se skupinou síť-CH₂OH byla modifikována esterifikací s kyselinou (*S*)-(+)-2-methylbutanovou. Reakce probíhala jako azeotropická esterifikace v 50 ml benzenu (250 mg dispergované sítě) za přítomnosti kyseliny *p*-toluensulfonové jako katalyzátoru (0,05 hm. %). Reakční doba byla 4 dny při teplotě varu reakční směsi (teplota lázně 100 °C).

Modifikované sítě byly odděleny na fritě, důkladně promyty (příslušným rozpouštědlem) od zbytků modifikačních činidel, předsušeny v digestoři a finálně dosušeny pod vakuem za laboratorní teploty do konstantní hmotnosti.

3.4 Reverzibilní chemisorpce

Poly(3,5-diethynylbenzaldehyd), tedy síť se skupinou -CH=O byla testována při reverzibilní chemisorpci (i) aminů probíhající jako iminace a (ii) alkoholů probíhající jako acetalizace.

Chemisorpce aminů probíhala z neutrálního methanolového roztoku (*c* =145 mg/ml) za laboratorní teploty po dobu sedmi dní. Desorpce probíhala v prostředí methanolu s malým množstvím HCl (methanol/HCl; 100/1; *V/V*) po dobu sedmi dní, při čemž došlo k hydrolýze spojek -CH=N- a k uvolnění aminů. K úplné regeneraci poly(3,5-diethynylbenzaldehyd)u bylo nutné síť následně promýt v roztoku H₂O/HCl (100/1; *V/V*).

Chemisorpce alkoholů probíhala z prostředí neředěných mírně okyselených alkoholů (alkohol/HCl; 100/1; *V/V*) za laboratorní teploty po dobu sedmi dní. Desorpce probíhala v prostředí H₂O/HCl (100/1; *V/V*) po dobu sedmi dní, přičemž došlo ke kvantitativnímu uvolnění alkoholů a k regeneraci poly(3,5-diethynylbenzaldehyd)u.

Pro chemisorpční experimenty bylo obvykle použito 250 mg polymerní sítě. Sítě s chemisorbovanými substráty byly odděleny na fritě, důkladně promyty od zbytků nezachycených substrátů, předsušeny v digestoři a finálně dosušeny pod vakuem za laboratorní teploty do konstantní hmotnosti. Kapacita chemisorpčního záchytu byla odhadnuta na základě semikvantitativního vyhodnocení ¹³C CP/MAS NMR spekter sítí s chemisorbovanými substráty.

3.5 Testování katalytické aktivity

Připravené polymerní sítě s vhodnými reaktivními funkčními skupinami byly ve spolupráci s Ústavem organické technologie na VŠCHT v Praze (skupina doc. Ing. Elišky Vyskočilové, Ph.D.) testovány jako heterogenní katalyzátory aldolové kondenzace benzaldehydu a *n*-heptanalů.

Složení reakčních směsí bylo analyzováno s využitím plynové chromatografie na přístrojích Shimadzu GC 2010 a Shimadzu GC-17 A vybavených plamenově-ionizačním detektorem (FID) a buď nepolární kolonou ZB-5 (Zebron) nebo polární kolonou Stabilwax-DB (Restek). Identifikace produktů v reakční směsi byla provedena pomocí Shimadzu GC 2010 Plus chromatografu s hmotnostním spektrometrem Shimadzu GC-MS QP 2010 Ultra a nepolární kolonou ZB-1 (Zebron).

3.6 Metody

3.6.1 ¹³C CP/MAS NMR

Všechna ¹³C CP/MAS NMR (Cross-Polarization Magic-Angle Spinning ¹³C NMR) spektra byla změřena na spektrometru Bruker Avance III 500 WB/US NMR (Bruker GmbH, Karlsruhe, Germany, 2013) při 11,7 T. Jemně nadrcené vzorky byly umístěny do ZrO₂ rotorků o průměru 3,2 nebo 4 mm. Měření obvykle probíhalo při rotačních frekvencích 18 kHz. Další parametry měření vzorků byly nastaveny tak, aby výsledná spektra mohla být vyhodnocována semikvantitativně [92]. Měření provedl Ing. Jiří Brus, Dr. na ÚMCH AV ČR.

3.6.2 ¹H NMR a ¹³C NMR spektroskopie v roztoku

¹H NMR a ¹³C NMR spektra rozpustných látek byla změřena na spektrometru Bruker AVANCE III 400 MH s automatickým měničem vzorků v NMR laboratoři na PřF UK. Vzorky byly rozpuštěny nejčastěji v CD₂Cl₂ v koncentraci cca 10 mg/ml. Chemické posuny byly referencovány na signály rozpouštědla.

3.6.3 Adsorpční a desorpční izotermy N₂ a CO₂

Měření adsorpčních a desorpčních izoterm dusíku (při 77 K) a oxidu uhličitého (v teplotním rozsahu od 237 do 313 K) bylo provedeno na přístroji Triflex V4.02 (Micromeritics Instrument Corporation, Norcross, GA, USA).

Před každým sorpčním měřením byly vzorky odplyněny pomocí přístroje Micromeritics SmartVacPrep. Proces odplynění zahrnoval postupné zahřívání vzorků z laboratorní teploty na teplotu 353 K, při této teplotě byly vzorky udržovány 1 hodinu, poté byla teplota zvýšena na hodnotu 383 K rychlostí 0,5 °C/min a při této teplotě docházelo k odplyňování po dobu 5 hodin. Na závěr byla kyveta se vzorkem naplněna dusíkem a ochlazená zpět na laboratorní teplotu.

Kyveta s odplyněným vzorkem byla poté přesunuta na přístroj Triflex V4.02. Před začátkem sorpčního měření byla kyveta znovu evakuována a naplněna heliem, čímž se stanovil volný objem kyvety. Samotné adsorpční měření bylo zahájeno evakuováním kyvety se vzorkem na tlak 1,3 Pa (rychlost evakuace 1333 Pa/s) při teplotě 30 °C. Následovalo samotné měření adsorpční a desorpční izotermy do nejvyššího relativního tlaku $p/p_0 = 0,97$ ($p_0 = 101\,325$ Pa).

Specifický povrch (S_{BET}) byl stanoven na základě adsorpce N₂ při 77 K z dat v rozmezí relativního tlaku N₂ $p/p_0 = 0,05$ až 0,2. K vyhodnocení byla použita metoda Brunauer-Emmett-Teller (BET). Objem mikropórů, V_{mi} , byl stanoven na základě množství zachyceného N₂ při $p/p_0 = 0,1$; celkový objem pórů V_{tot} byl stanoven dle množství zachyceného N₂ při $p/p_0 = 0,97$ [$\rho(\text{N}_2, 77 \text{ K}) = 0,806 \text{ g/cm}^3$]. Pro stanovení distribuce velikostí pórů pro póry s průměry v rozmezí od 1 do 50 nm, byla použita teoretická metoda N₂-DFT (Nitrogen Adsorption-Desorption using Density Functional Theory). K hodnocení distribuce velikostí pórů menších než 2 nm byla použita metoda Horvath-Kawazoe.

K získání isosterického tepla (Q_{st}) adsorpce CO₂ byla použita Clausius-Clapeyronova rovnice (1), ve které T značí termodynamickou teplotu, R univerzální plynovou konstantu a p/p_0 relativní rovnovážný tlak CO₂. Pro tyto účely byly adsorpční izotermy CO₂ měřeny při následujících teplotách 273, 293 a 313 K. Měření byla provedena ve spolupráci s Bogdanou Bashta, Ph.D. z Katedry fyzikální a makromolekulární chemie PřF UK.

$$\partial \ln(p/p_0) / \partial (1/T) = -Q_{\text{st}}/R \quad (1)$$

3.6.4 Dynamická sorpce vodní páry (DVS)

K měření sorpce vodní páry při konstantní teplotě 297 K byl použit přístroj DVS Advantage 2 (Surface Measurement Systems Ltd., London, UK). Před sorpčním měřením byl vzorek zbaven vlhkosti zahřátím na 100 °C po dobu 120 minut. Sorpce vodní páry byla studována v rozmezí relativních vlhkostí (RH) 0 - 90 %, a to ve dvou po sobě jdoucích adsorpčních/desorpčních cyklech. Relativní vlhkost byla vždy krokově měněna o 10 %, doba trvání jednoho kroku byla 180 min. Měření provedla Ing. Alice Vagenknechtová, Ph.D. z Ústavu plynných a pevných paliv a ochrany ovzduší na VŠCHT v Praze.

3.6.5 Skenovací elektronová mikroskopie (SEM)

Topografická analýza připravených materiálů skenovací elektronovou mikroskopií byla provedena na přístroji Tescan Lyra3 (TESCAN Brno, Ltd., Czech Republic). Vzorky byly před měřením nanесeny na oboustranně lepící uhlíkovou pásku a pozlaceny 5 nm vrstvou zlata. Samotné měření probíhalo v režimu nízkého vakua (UniVac) při tlaku v pracovní komoře 1 Pa, urychlovacím napětí 10 kV v módu BSE (backscattered electrons). Měření provedla Ing. Iryna Danylo z Ústavu organické technologie na VŠCHT v Praze.

3.6.6 Adsorpce benzenu

Adsorpce par benzenu probíhala v uzavřené skleněné nádobě (pro tyto účely byl použit skleněný exikátor), kde byl kapalný benzen v široké kádince umístěn na dno. Experiment probíhal za laboratorního tlaku a teploty po dobu 24 h. Za těchto podmínek měl rovnovážný tlak benzenových par nad kapalným benzenem hodnotu přibližně $p_{\text{benzen}} = 13 \text{ kPa}$ (tabelovaná hodnota pro 25 °C). V typickém experimentu byla malá Petriho miska se 100 mg polymerní sítě umístěna do středu skleněné nádoby nad kapalným benzen. V daných časových intervalech byl vzorek vyjmut a rychle zvážen. Rozdíl hmotnosti odpovídal množství adsorbovaného benzenu.

4 VÝSLEDKY A DISKUSE

4.1 Funkcionalizované polyacetylenové POP připravené řetězovou homopolymerizací 1,3-diethynylbenzenů

Na základě výsledků uvedených v této kapitole byl (i) připraven a do redakce odeslán manuskript a (ii) publikován článek:

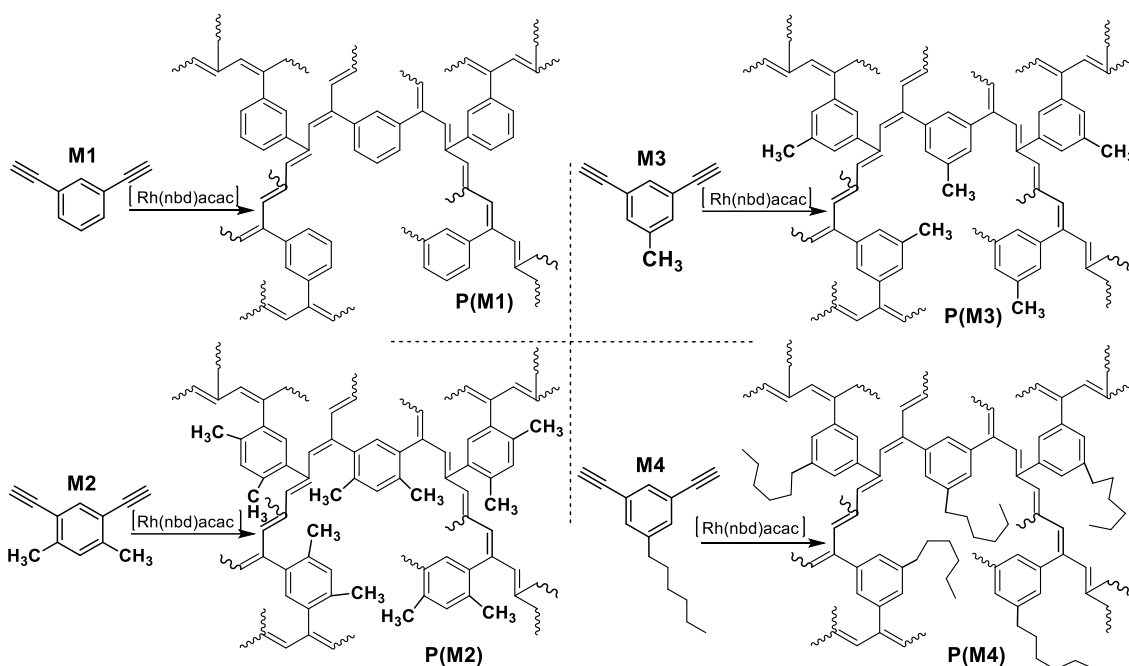
- **L. Havelková**, B. Bashta, M. Vaňková, J. Zedník, J. Brus, A. Vagenknechtová, J. Sedláček: Functionalized hyper-cross-linked porous homopolymers of ring substituted 1,3-diethynylbenzenes and their physisorption activity. *Odesláno 25.8.2023*
- **L. Havelková**, A. Hašková, B. Bashta, J. Brus, M. 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, *European Polymer Journal*, **2019**, *114*, 279.

V rámci naší skupiny Porézních polymerů na PřF UK byla v letech 2012 - 2018 kolegy popsána příprava uhlovodíkových homopolymerních POP využívající řetězovou polymerizaci di-, tri- a tetraethynylovaných monomerů: 1,4-diethynylbenzenu (1,4-DEB), 1,3-diethynylbenzenu (1,3-DEB), 4,4'-diethynylbifenyly (DEBPh), 1,3,5-triethynylbenzenu (TEB) a tetrakis(4-ethynylfenyl)methanu (TEPhM). Připravené polyacetylenové POP vykazovaly permanentní porozitu a vysoké specifické povrchy. V závislosti na použitém monomeru, reakčních podmínkách a vedení polymerizace byly takto připraveny mikroporézní, mikro/mesoporézní a mikro/makroporézní polyacetylenové POP [88–90,106], jak bylo diskutováno v Kap. 1.4.2.

Některé z těchto čistě uhlovodíkových polyacetylenových POP byly postpolymerizačně funkcionizovány. Příkladem úspěšné postpolymerizační funkcionizace byla sulfonace poly(1,3-DEB) a poly(1,4-DEB) pomocí kyseliny chlorsírové. Reakce probíhala jako elektrofilní substituce na benzenových jádrech skupinami $-SO_3H$. Sulfonované POP byly úspěšně testovány jako kyselé heterogenní katalyzátory [116]. Na této studii jsem se v rámci spolupráce s VŠCHT Praha též podílela, nicméně není součástí této disertační práce.

4.1.1 Homopolymerizace alkylderivátů 1,3-diethynylbenzenu

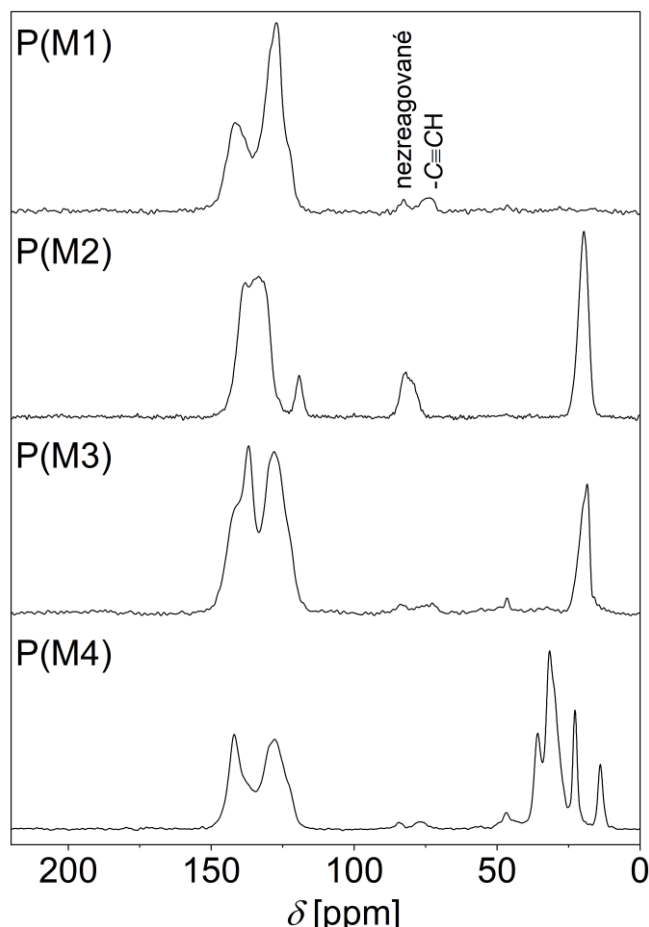
V návaznosti na výše zmíněné studie jsem se při řešení disertační práce zabývala otázkou, zda by bylo možné připravit funkcionalizované polyacetylenové POP, a to přímou homopolymerizací monomerů nesoucích v rámci jedné molekuly (i) jak heteroatomickou univalentní funkční skupinu, (ii) tak dvě polymerizovatelné terminální ethynylové skupiny. Rozhodli jsme se pro tyto účely použít co možná nejjednodušší monomery, a to konkrétně deriváty 1,3-DEB s různými substituenty na aromatickém jádře.



Obr. 30 Příprava sítí P(M1), P(M2), P(M3) a P(M4).

Polymerizace základního nefunkcionalizovaného monomeru 1,3-DEB (M1) poskytla poly(1,3-DEB) [P(M1)] v kvantitativním výtěžku (Obr. 30). V ^{13}C CP/MAS NMR spektru P(M1) (Obr. 31) byly patrné dva typy signálů: (i) široký a intenzivní pás signálů v oblasti $\delta = 120 - 150$ ppm odpovídající rezonanci atomů uhlíku s sp^2 hybridizací, tedy atomů uhlíku aromatických jader a nenasycených polymerních řetězců a (ii) signál v oblasti $\delta = 72 - 84$ ppm odpovídající rezonanci atomů uhlíku s sp hybridizací, tedy atomů uhlíku nezreagovaných ethynylových skupin. Signál $\delta = 72 - 84$ ppm byl málo intenzivní, což svědčilo o vysokém rozsahu sesíťování P(M1), neboť většina monomerních jednotek byla do P(M1) zapojena reakcí obou ethynylových skupin monomeru M1. Texturní charakterizace P(M1) pomocí adsorpčních a desorpčních izoterm N_2 prokázala vysoký specifický povrch $S_{\text{BET}} = 1278 \text{ m}^2/\text{g}$ a mikro/mesoporézní

texturu s objemy mikropórů, $V_{mi} = 0,46 \text{ cm}^3/\text{g}$ a celkovým objemem pórů, $V_{tot} = 1,98 \text{ cm}^3/\text{g}$.



Obr. 31 ^{13}C CP/MAS NMR spektra připravených polymerních sítí P(M1), P(M2), P(M3) a P(M4).

Následně byly polymerizovány tři deriváty monomeru M1 s alkylovými (tj. nereaktivními) substituenty na benzenovém jádře, a to s cílem prozkoumat vliv polohy a objemnosti těchto substituentů na polymerizovatelnost monomerů a texturní parametry vzniklých sítí. Jednalo se o tyto monomery: (i) 4,6-dimethyl-1,3-diethynylbenzen (M2) obsahující dva methylové substituenty v těsném sousedství ethynylových skupin, (ii) 5-methyl-1,3-diethynylbenzen (M3), jehož methylový substituent byl oddělen od ethynylových skupin jedním aromatickým uhlíkem a (iii) 5-*n*-hexyl-1,3-diethynylbenzen (M4) lišící se od M3 objemností substituentu v poloze 5. Výsledky polymerizací jsou uvedeny v Tab. 2. Všechny polymerizace probíhaly jako srážecí a poskytly vysoké výtěžky nerozpustných polymerních sítí P(M2), P(M3) a P(M4) (viz Obr. 30) s požadovaným kovalentním složením, jak je zřejmé z ^{13}C CP/MAS NMR spekter na Obr. 31. Spektra polymerních sítí P(M2), P(M3) a P(M4) obsahovala kromě signálů

atomů uhlíku s sp^2 a sp hybridizací též příslušné signály v oblasti $\delta = 12 - 38$ ppm odpovídající atomům uhlíku alifatických substituentů.

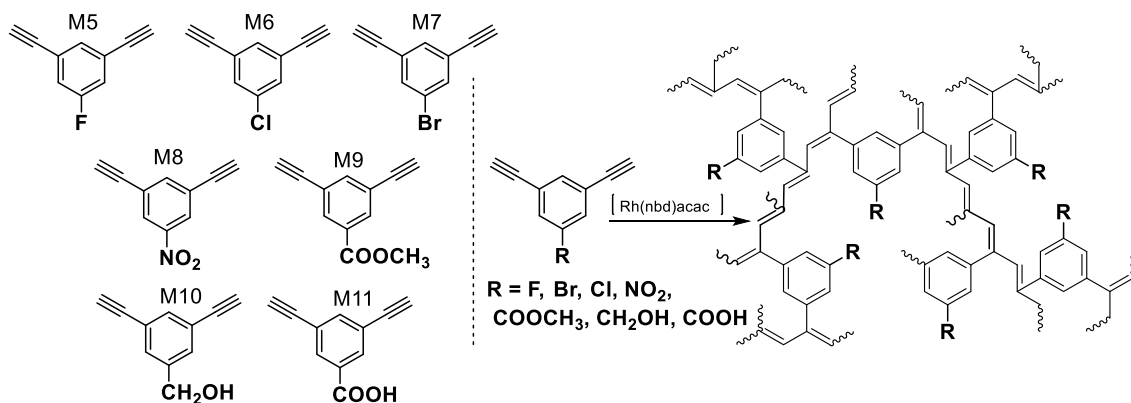
Tab. 2 Výsledky polymerizace monomerů M1, M2, M3 a M4. Reakční doba 3 dny, teplota 75 °C, dichlormethan. Y je výtěžek polymerizace, S_{BET} je specifický povrch, V_{mi} a V_{tot} představují objem mikropórů a celkový objem pórů připravených sítí.

kód sítě	Y [%]	S_{BET} [m ² /g]	V_{mi} [cm ³ /g]	V_{tot} [cm ³ /g]
P(M1)	100	1287	0,46	1,98
P(M2)	80	8	nestanoveno	
P(M3)	100	1159	0,40	0,94
P(M4)	100	3	nestanoveno	

Texturní charakterizace pomocí adsorpce/desorpce N₂ ukázala, že polymerní síť P(M2) byla prakticky neporézní. Domníváme se, že těsné sousedství methylových a polymerizovatelných ethynylových skupin v molekule M2 negativně ovlivňovalo polymerizovatelnost monomeru, a tak bránilo hustému sesíťování P(M2) nezbytnému k dosažení porézní textury. Tuto hypotézu podporuje ¹³C CP/MAS NMR spektrum P(M2) (Obr. 31), ve kterém je signál nezreagovaných ethynylových skupin ($\delta = 72 - 84$ ppm) intenzivnější než v případě spektra P(M1). Methylovaná polymerní síť P(M3) naopak vykazovala mikro/mesoporézní texturu a vysoké hodnoty S_{BET} , V_{mi} a V_{tot} blízké se hodnotám získaným pro nesubstituovanou síť P(M1), viz Tab. 2. Z výsledků je patrné, že skupina -CH₃ umístěná v poloze 5 na benzenovém jádře 1,3-DEB zásadně neovlivnila polymerizovatelnost monomeru M3 a nebránila dosažení vysoké konverze ethynylových skupin (Obr. 31), hustého sesíťování a porézní textury produktu. ¹³C CP/MAS NMR spektra polymerní sítě P(M4) (Obr. 31) také prokázala vysokou konverzi ethynylových skupin M4. Navzdory tomu však byla síť P(M4) neporézní. Důvodem byl velmi pravděpodobně objemný a flexibilní substituent (*n*-hexyl) v poloze 5 na benzenovém jádře monomerních jednotek P(M4), který zřejmě vyplňoval volný mikroporézní prostor v síti a zabránil tak tvorbě permanentní porozity. Z výše uvedených pozorování vyplynulo, že k přípravě funkcionalizovaných polyacetylenových POP se jako vhodné jeví 1,3-diethynylbenzeny nesoucí v poloze 5 nepříliš objemné funkční skupiny.

4.1.2 Homopolymerizace funkcionalizovaných 1,3-diethynylbenzenů

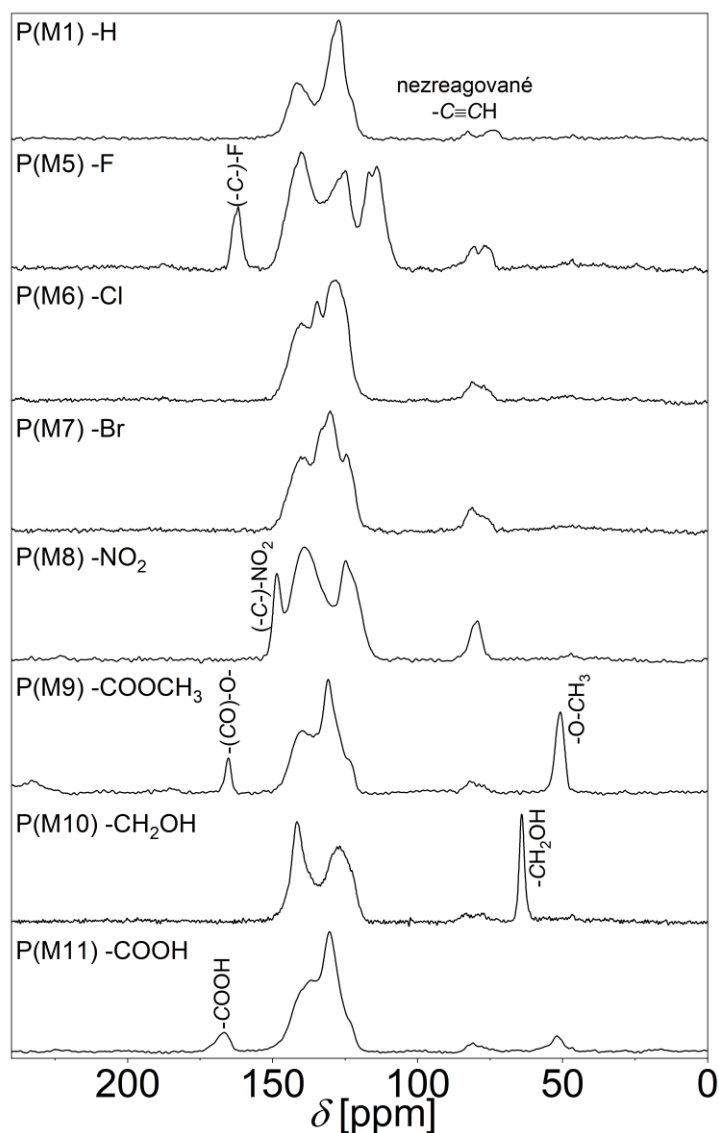
V návaznosti na úvodní studii diskutovanou v Kap. 4.1.1 byla pro následnou srovnávací studii vybrána série sedmi monomerů typu 1,3-diethynylbenzenů nesoucích v poloze 5 různé univalentní heteroatomické skupiny (M5 - M11, Obr. 32) Přímou polymerizací monomerů M5 - M11 byly připraveny polyacetylenové POP funkcionalizované následujícími heteroatomickými skupinami: -F, P(M5); -Cl, P(M6); -Br, P(M7); -NO₂, P(M8); -COOCH₃, P(M9); -CH₂OH, P(M10); -COOH, P(M11). Polymerizace monomerů M5 - M9 probíhaly v prostředí dichlormethanu, monomery M10 a M11 byly s ohledem na svou špatnou rozpustnost v dichlormethanu polymerizovány v methanolu. Všechny polymerizace probíhaly jako srážecí reakce a poskytly polymerní sítě v kvantitativním výtěžku.



Obr. 32 Monomery typu 1,3-diethynylbenzenů substituované v poloze 5 heteroatomickou funkční skupinou a jejich transformace na funkcionalizované polyacetylenové POP.

Na Obr. 33 jsou ¹³C CP/MAS NMR spektra polymerních sítí P(M5) - P(M11) porovnána se spektrem základního nefunkcionalizovaného P(M1). ¹³C CP/MAS NMR spektra všech polymerních sítí obsahovala pouze málo intenzivní signál nezreagovaných ethynylových skupin ($\delta = 72 - 84$ ppm), což svědčilo o hustém vzájemném propojení monomerních jednotek v polymerních sítích. Tvar a šířka intenzivního pásu signálů odpovídajících rezonanci atomů uhlíku aromatických jader a polymerních řetězců byla přítomností heteroatomických substituentů modifikována. V ¹³C CP/MAS NMR spektrech P(M5) a P(M8) bylo možné přiřadit signály aromatických uhlíků nesoucích heteroatomickou skupinu [(-C-)F při $\delta = 162$ ppm a (-C-)NO₂ při $\delta = 148$ ppm]. V ¹³C CP/MAS NMR spektrech P(M9), P(M10) a P(M11) byly identifikovány signály

atomů uhlíku funkčních skupin $-\text{COOCH}_3$, $-\text{CH}_2\text{OH}$ a $-\text{COOH}$. Spektrum P(M9) obsahovalo signál skupiny $-\text{O}-\text{CH}_3$ při $\delta = 51$ ppm a signál karboxylového uhlíku skupiny $-\text{COO}-$ při $\delta = 165$ ppm. Atomům uhlíku hydroxymethylových skupin $-\text{CH}_2\text{OH}$ ve spektru P(M10) odpovídal signál při $\delta = 64$ ppm. Atomy uhlíku karboxylového substituentu $-\text{COOH}$ P(M11) rezonovaly při $\delta = 167$ ppm. V ^{13}C CP/MAS NMR spektru P(M11) byl nicméně patrný také velmi slabý signál $\delta = 51$ ppm značící, že malé množství $-\text{COOH}$ skupin v polymerní síti P(M11) bylo esterifikováno reakcí s methanolem sloužícím jako polymerizační rozpouštědlo.



Obr. 33 ^{13}C CP/MAS NMR spektra porézních sítí P(M1) a P(M5) - P(M11).

Všechny funkcionalizované sítě vykazovaly permanentní mikro/mesoporezní texturu a vysoké specifické povrchy v rozmezí $S_{\text{BET}} = 450 - 1062 \text{ m}^2/\text{g}$. Výsledky texturní charakterizace P(M5) - P(M11) jsou shrnuty v Tab. 3, adsorpční/desorpční izotermy N_2 jsou uvedeny na Obr. 34. Hodnoty specifických povrchů S_{BET} sítí se substituenty F, Cl a Br klesaly se zvyšující se velikostí příslušného halogenového substituentu od hodnoty $S_{\text{BET}} = 1062 \text{ m}^2/\text{g}$ (sítě P(M5) substituovaná fluorem) až po hodnotu $S_{\text{BET}} = 593 \text{ m}^2/\text{g}$ (sítě P(M7) substituovaná bromem). Hodnoty specifických povrchů sítí nesoucích kyslíkaté skupiny se pohybovaly v rozmezí $S_{\text{BET}} = 450 - 626 \text{ m}^2/\text{g}$. Specifický povrch sítě P(M9) ($S_{\text{BET}} = 626 \text{ m}^2/\text{g}$) byl, navzdory objemnosti substituentu $-\text{COOCH}_3$, mírně vyšší než specifické povrchy sítí P(M10) a P(M11) s méně objemnými substituenty $-\text{CH}_2\text{OH}$ a $-\text{COOH}$. Domníváme se, že porozita sítí P(M10) a P(M11) mohla být negativně ovlivněna vzájemnou interakcí polárních substituentů těchto sítí a případnou tvorbou vazeb typu vodíkových můstků. Objemy mikropórů sítí P(M5) - P(M11) rostly se zvyšujícími se hodnotami specifického povrchu od hodnoty $V_{\text{mi}} = 0,17 \text{ cm}^3/\text{g}$ sítě P(M10) ($S_{\text{BET}} = 450 \text{ m}^2/\text{g}$) do maximální hodnoty $V_{\text{mi}} = 0,38 \text{ cm}^3/\text{g}$ sítě P(M5) ($S_{\text{BET}} = 1062 \text{ m}^2/\text{g}$).

Tab. 3 Výsledky polymerizace monomerů M1 a M5 - M11. Reakční doba 3 dny, teplota $75 \text{ }^\circ\text{C}$. S_{BET} je specifický povrch, V_{mi} , V_{me} a V_{tot} představují objem mikropórů, mesopórů a celkový objem pórů připravených sítí.

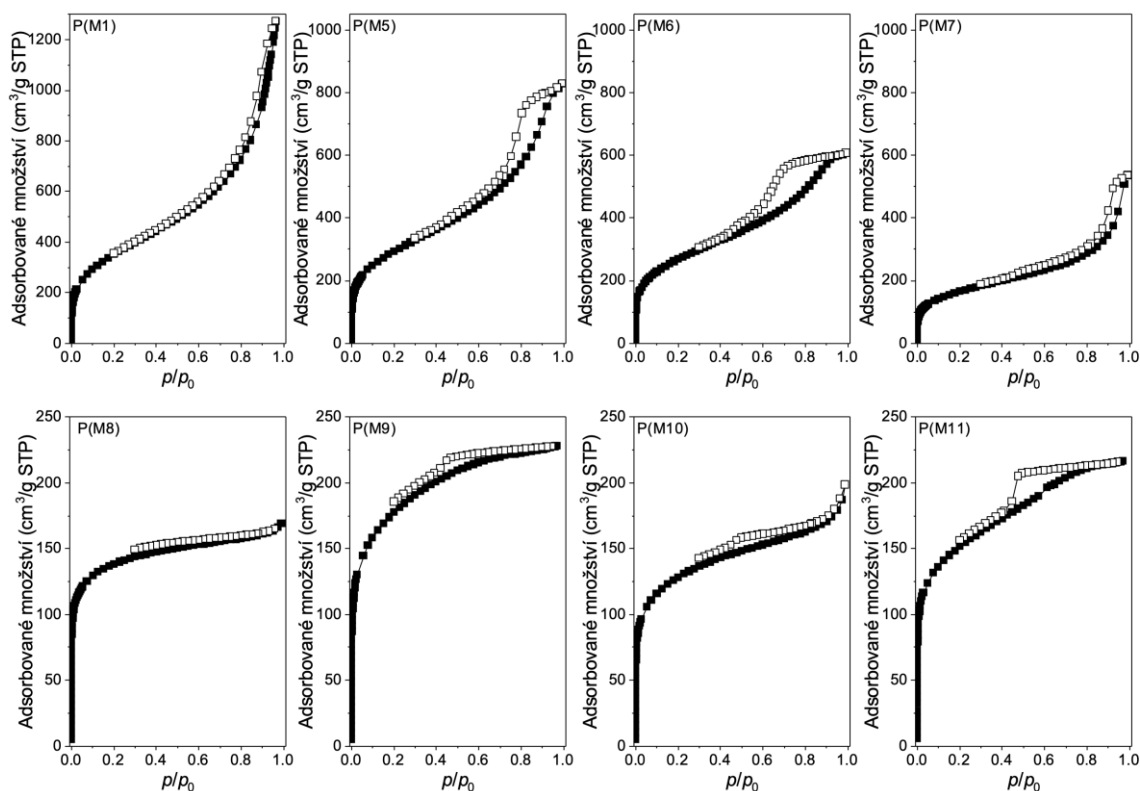
kód sítě	substituent	S_{BET} [m^2/g]	V_{mi} [cm^3/g]	V_{tot} [cm^3/g]	V_{me} [cm^3/g]
P(M1) ^{a)}	-H	1287	0,46	1,98	1,52
P(M5) ^{a)}	-F	1062	0,38	1,29	0,91
P(M6) ^{a)}	-Cl	969	0,35	0,94	0,59
P(M7) ^{a)}	-Br	593	0,22	0,83	0,61
P(M8) ^{a)}	$-\text{NO}_2$	488	0,20	0,26	0,06
P(M9) ^{a)}	$-\text{COOCH}_3$	626	0,25	0,35	0,10
P(M10) ^{b)}	$-\text{CH}_2\text{OH}$	450	0,17	0,30	0,13
P(M11) ^{b)}	$-\text{COOH}$	532	0,21	0,34	0,13

^{a)} připraveno v dichlormethanu

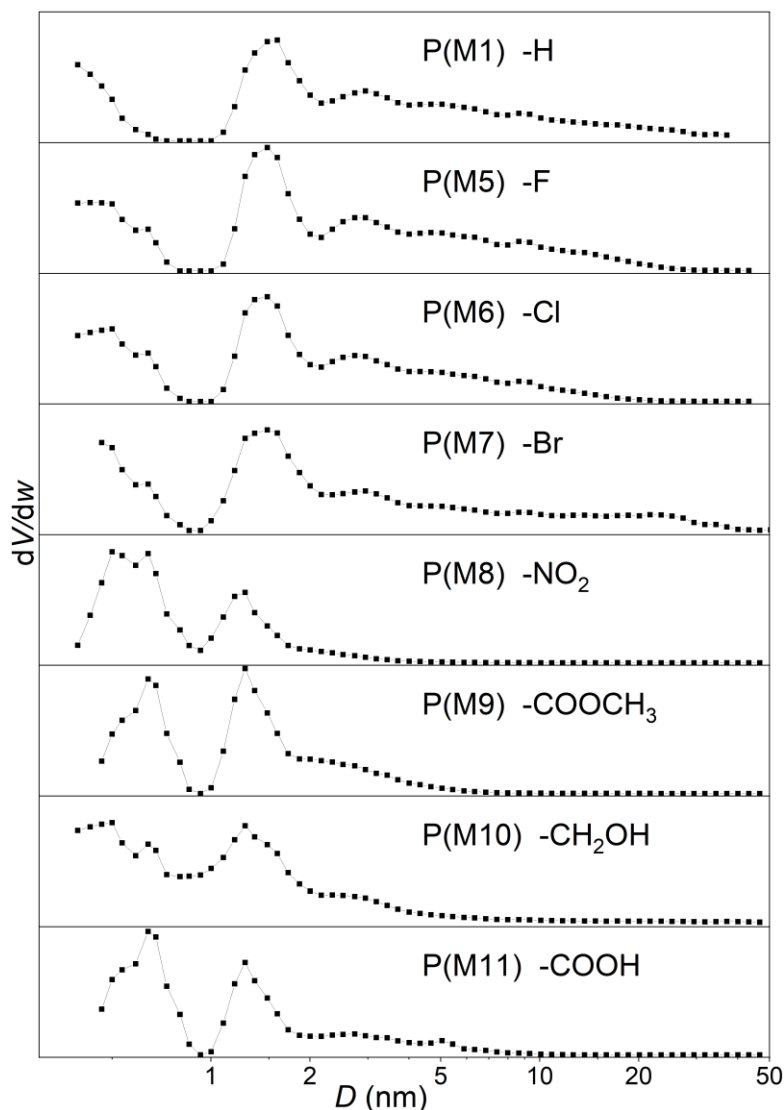
^{b)} připraveno v methanolu

Z adsorpčních izoterem dusíku byly metodou DFT vypočteny diferenciální distribuční křivky velikostí pórů sítí (Obr. 35). Připravené polymerní sítě obsahovaly jak mikropóry s průměrem $D = 0,6 - 2 \text{ nm}$, tak i větší mesopóry a/nebo mezičásticové volné prostory mezoporezní dimenze. Přítomnost větších pórů dokládala i existence

hystereze adsorpčních/desorpčních izoterm (Obr. 34). Obsah a velikost pórů s $D > 2$ nm se v jednotlivých sítích značně lišil. Nefunkcionalizovaná síť P(M1) a síť s halogenovými substituenty P(M5) - P(M7) obsahovaly mesopóry nebo mezičásticové prostory s průměry 2 až 20 nm. Síť s objemnějšími substituenty obsahovaly mesopóry/mezičásticové prostory menších průměrů (2 až 5 nm). Objemy mesopórů/mezičásticových prostor jednotlivých sítí, V_{me} , získané jako rozdíl mezi hodnotami V_{tot} a V_{mi} , jsou uvedeny v Tab. 3. Nesubstituovaná síť P(M1) a síť s halogenovým substituentem měly objem mesopórů v rozmezí od $V_{me} = 0,59$ cm³/g do $V_{me} = 1,52$ cm³/g a příspěvek mesopórů k celkovému objemu pórů byl tak vyšší než příspěvek mikropórů. V případě sítí P(M8) - P(M11) byly hodnoty objemu mesopórů V_{me} výrazně nižší ($V_{me} = 0,06 - 0,13$ cm³/g).



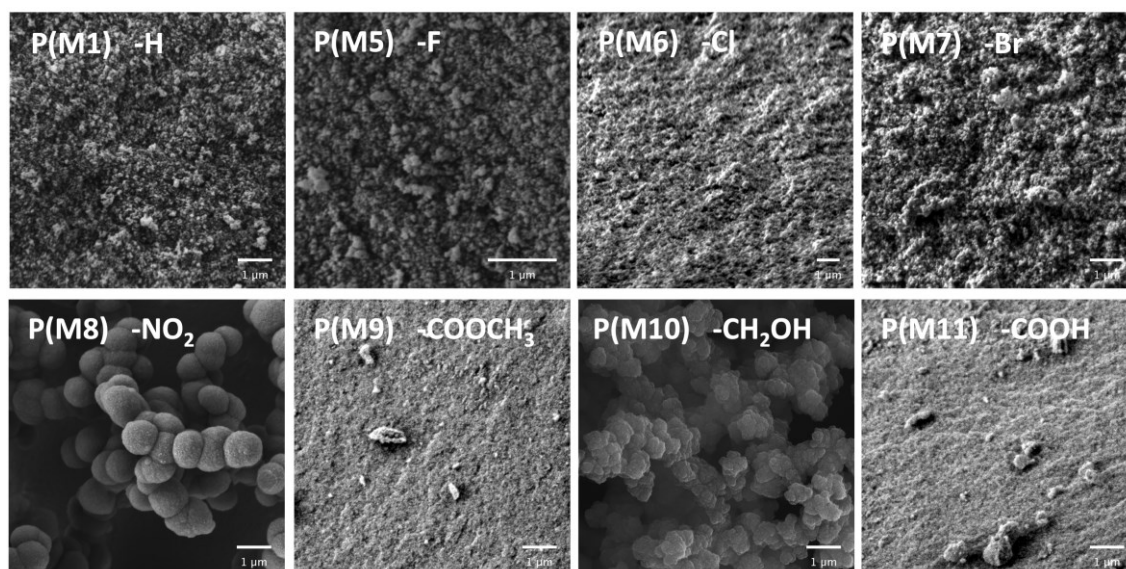
Obr. 34 Adsorpční (plné body) a desorpční (prázdné body) izotermy N₂ změřené při 77 K na připravených sítích P(M1) a P(M5) - P(M11).



Obr. 35 Distribuce velikostí pórů sítí P(M1) a P(M5) - P(M11) získané metodou DFT z adsorpčních/desorpčních izoterm N_2 .

Obr. 36 ukazuje výstupy charakterizace sítí metodou Skenovací Elektronové Mikroskopie (SEM). Z pohledu morfologie bylo možné připravené sítě rozdělit do tří skupin lišících se velikostí a stupněm agregace základních morfologických útvarů detekovatelných pomocí SEM. (i) Síť P(M8) a P(M10) byly tvořeny relativně velkými sférickými útvary s průměrem okolo 1 μm , které nebyly těsněji agregovány. Sférické útvary sestávaly velmi pravděpodobně z mikroporézní polymerní sítě, volné prostory mezi těmito útvary měly naopak makroporézní charakter. Toto zjištění korespondovalo se závěry texturní charakterizace P(M8) a P(M10) metodou adsorpčních/desorpčních izoterm N_2 , která konstatovala převažující mikroporézní charakter P(M8) a P(M10). Volné makroporézní prostory P(M8) a P(M10) nemohly být samozřejmě adsorpčním měřením detekovány, neboť díky svým velkým rozměrům nepřispívaly (na rozdíl od

mesopórů) k záchytu N_2 mechanismem kapilární kondenzace. (ii) Sítě P(M1) a P(M5) - P(M7) vykazovaly morfologii tvořenou drobnými těsně agregovanými nebo (zčásti) propojenými kulovými útvary s průměrem zhruba 50 – 100 nm. Předpokládáme opět, že kulovité útvary byly tvořeny mikroporézní polymerní sítí. Prostory mezi těmito útvary měly tentokrát menší rozměry spadající do mesoporézního intervalu. Tento popis morfologie korespondoval s mikro/mesoporézní texturou sítí P(M1) a P(M5) - P(M7) stanovenou na základě adsorpčních/desorpčních izoterem N_2 . (iii) Sítě P(M9) a P(M11) byly tvořeny mikroporézní polymerní sítí s kompaktní morfologií a s minimem volných mezičásticových prostor mesoporézních a/nebo makroporézních rozměrů. Velikost případných základních morfologických útvarů byla pod mezí detekce použité metody SEM. Tento popis morfologie korespondoval s převážně mikroporézní texturou sítí P(M9) a P(M11) prokázanou na základě adsorpčních/desorpčních izoterem N_2 . Pozorované morfologické rozdíly mohly souviset s různým průběhem fázové separace jednotlivých kovalentně se lišících sítí při jejich vzniku a izolaci.



Obr. 36 Výstupy charakterizace mikroskopií SEM pro sítě P(M1) a P(M5) - P(M11).

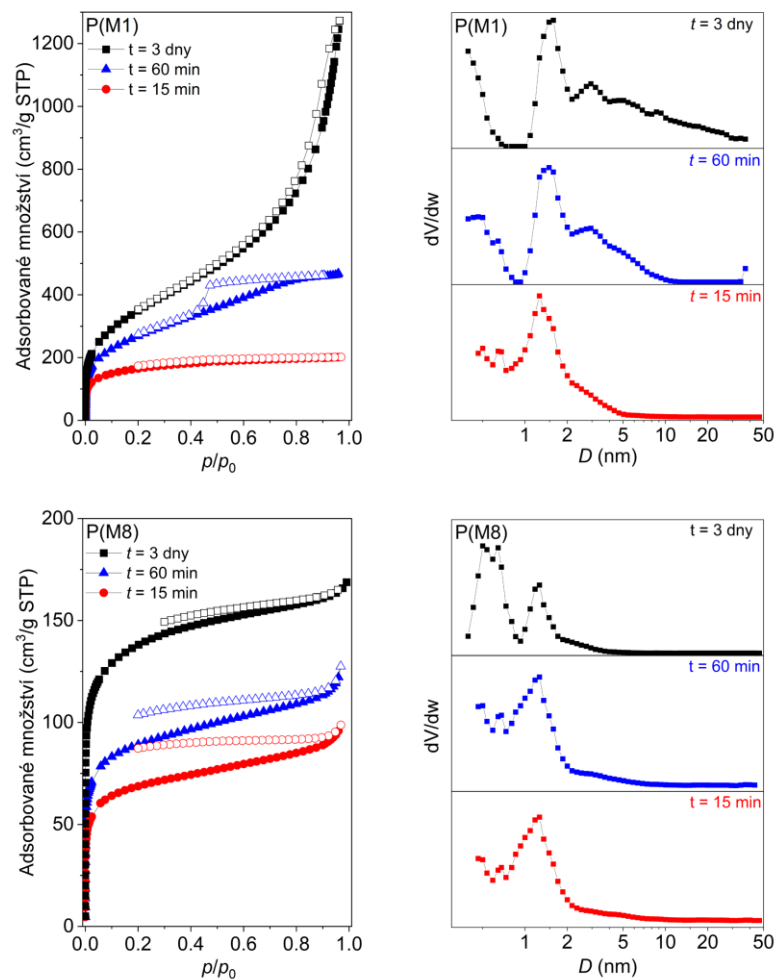
Ukazuje se, že se připravené funkcionalizované polyacetylenové sítě lišily jak texturou (zejména rozdílná distribuce velikostí pórů), tak morfologií. Zřejmě největší rozdíl byl patrný mezi sítěmi P(M1) a P(M8), a to jak z porovnání distribučních křivek velikostí pórů (Obr. 35) a adsorpčních/desorpčních izoterem N_2 (Obr. 34), tak z porovnání snímků SEM (Obr. 36). Rozhodli jsme se proto prostudovat tvorbu sítí P(M1) a P(M8) detailněji, přičemž jsme se zaměřili na vliv reakčního času na texturní parametry

a morfologii těchto sítí. Kromě již diskutovaných P(M1) a P(M8) připravených při použití reakční doby 3 dny, byly připraveny a charakterizovány sítě P(M1) a P(M8), které byly z polymerizační soustavy izolovány již po 15 a 60 min reakce. Výsledky této studie jsou uvedeny v Tab. 4, další podklady pro diskusi jsou na Obr. 37 a Obr. 38.

Tab. 4 Výsledky polymerizace monomerů M1 a M8 v závislosti na reakčním čase. Teplota 75 °C, dichlormethan. Y je výtěžek polymerizace, S_{BET} je specifický povrch, V_{mi} , V_{me} a V_{tot} představují objem mikropórů, mesopórů a celkový objem pórů připravených sítí.

kód sítě	reakční doba	Y [%]	S_{BET} [m ² /g]	V_{mi} [cm ³ /g]	V_{tot} [cm ³ /g]	V_{me} [cm ³ /g]	$V_{\text{me}}/V_{\text{tot}}$
P(M1)	15 min	63	582	0,24	0,31	0,07	0,23
	60 min	99	976	0,36	0,73	0,37	0,51
	3 dny	100	1287	0,46	1,98	1,52	0,77
P(M8)	15 min	98	238	0,10	0,15	0,05	0,33
	60 min	100	308	0,13	0,20	0,07	0,35
	3 dny	100	488	0,20	0,26	0,06	0,23

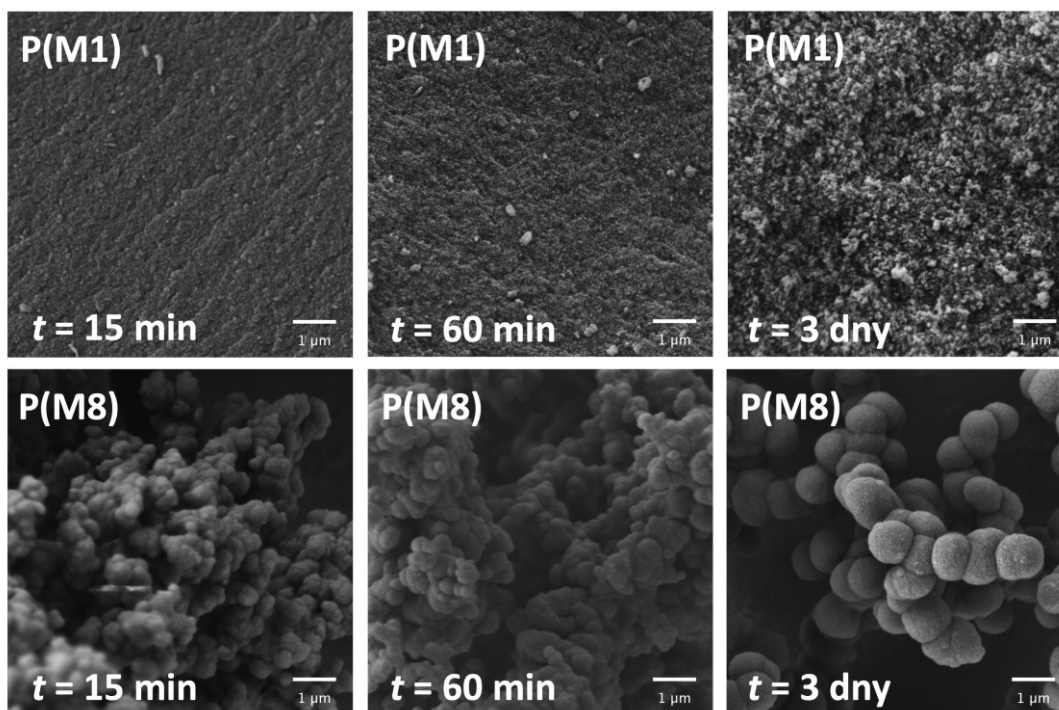
Monomery M1 a M8 poskytly i při aplikaci kratších reakčních časů polymerní sítě ve vysokém výtěžku, přičemž všechny sítě vykazovaly porézní texturu (Tab. 4). S prodlužující se dobou polymerizace narůstaly hodnoty texturních parametrů S_{BET} , V_{mi} a V_{tot} , a to jak v případě sítí typu P(M1), tak v případě sítí typu P(M8). V obou případech byly specifické povrchy sítí vzniklých po 3 dnech polymerizace zhruba dvojnásobné v porovnání se specifickými povrchy sítí izolovanými po 15 min polymerizace. U sítí připravených z M8 se s narůstající dobou polymerizace neměnil charakter distribuce velikostí pórů. Sítě připravené z M8 měly vždy převážně mikroporézní texturu s nízkým zastoupením mesopórů ($V_{\text{me}} = 0,05 - 0,07 \text{ cm}^3/\text{g}$) a příspěvek mesopórů k celkové porozitě s časem nenarůstal. Naopak, v případě sítí vzniklých z M1 distribuce velikostí pórů závisela výrazně na době polymerizace, jak je patrné z distribučních křivek a též z charakteru adsorpčních/desorpčních izoterem N_2 uvedených na Obr. 37. Síť P(M1) izolovaná po 15 min reakce byla převážně mikroporézní s nízkým příspěvkem mesopórů k celkové porozitě ($V_{\text{me}} = 0,07 \text{ cm}^3/\text{g}$, $V_{\text{me}}/V_{\text{tot}} = 0,23$). Prodloužení reakční doby na pouhých 60 min vedlo k výraznému nárůstu zastoupení mesopórů v síti ($V_{\text{me}} = 0,37 \text{ cm}^3/\text{g}$, $V_{\text{me}}/V_{\text{tot}} = 0,51$). U sítí izolované po 3 dnech polymerizace pak mesopóry dominantním způsobem přispívaly k celkové porozitě ($V_{\text{me}} = 1,52 \text{ cm}^3/\text{g}$, $V_{\text{me}}/V_{\text{tot}} = 0,77$), jak již bylo diskutováno dříve.



Obr. 37 Adsorpční a desorpční izotermy N_2 (77 K) na sítích typu P(M1) a P(M8) lišících se dobou polymerizace a příslušné distribuce velikostí pórů sítí získané metodou DFT.

Doba polymerizace ovlivňovala též morfologii P(M1) a P(M8), jak je patrné z Obr. 38. Zdá se, že s reakčním časem narůstala velikost základních morfologických útvarů tvořících jak síť P(M1), tak síť P(M8). Větší útvary pozorované na mikroskopických snímcích sítí izolovaných po třech dnech polymerizace zřejmě vznikaly v pozdějších fázích reakce propojováním (splynutím) prvotně vzniklých menších útvarů. S ohledem na výsledky texturní charakterizace pomocí adsorpčních/desorpčních izoterm N_2 je zřejmé, že tyto základní morfologické útvary byly tvořeny mikroporézní polymerní sítí. Bez ohledu na dobu polymerizace se P(M1) a P(M8) vždy vzájemně výrazně lišily velikostí základních morfologických útvarů. Velikost sférických útvarů tvořících síť P(M8) se pohybovala zhruba od 0,3 μm (reakční doba 15 min) do 1 μm (reakční doba 3 dny). Volné prostory mezi těmito útvary měly převážně makroporézní charakter, nezpůsobovaly tedy kapilární kondenzaci N_2 při měření adsorpčních izoterm.

V případě sítě P(M1) bylo možné odhadnout velikost základních morfologických útvarů (50 - 100 nm) pouze u sítě izolované po třech dnech polymerizace. U sítě P(M1) izolovaných po 15 a po 60 min reakce byla velikost těchto útvarů menší a použitá metoda SEM nedovolovala jejich přesnější charakterizaci. V případě sítě P(M1) dobře vzájemně korelovaly snímky SEM a zastoupení mesopórů určené na základě adsorpčních/desorpčních izoterem N_2 . V mikro/mesoporézní síti P(M1) izolované po 3 dnech reakce byly na snímku SEM patrné volné mezičásticové prostory mesoporézních rozměrů, které zřejmě způsobovaly nebo přispívaly ke kapilární kondenzaci N_2 pozorované při měření adsorpční/desorpční izotermy N_2 (Obr. 37 a Obr. 38). Naopak, u mikroporézní sítě P(M1) izolované po 15 min reakce, u které byl adsorpcí N_2 prokázán pouze velmi nízký příspěvek mesopórů k celkové porositě ($V_{me} = 0,07 \text{ cm}^3/\text{g}$), nebyly volné mezičásticové prostory na snímku SEM patrné (Obr. 37 a Obr. 38).



Obr. 38 Výstupy charakterizace mikroskopií SEM pro síť P(M1) a P(M8) v závislosti na době polymerizace použité při jejich přípravě.

Funkcionalizované polyacetylenové síť uvedené v Tab. 3 a diskutované v předcházejících odstavcích byly připraveny tzv. atomově úspornou („atom-economic“) řetězovou homopolymerizací monomerů nesoucích jak polymerizovatelné ethynylové skupiny, tak univalentní heteroatomickou funkční skupinu. Homopolymerizace těchto monomerů poskytla POP s vysokým obsahem heteroatomických funkčních skupin

činícím 7,87 mmol/g (vztaženo na hmotnost uhlovodíkové části sítě). Námí popsaný postup přípravy se odlišuje od většiny v literatuře popsaných metod přípravy POP nesoucích prepolymerizačně zavedené univalentní heteroatomické skupiny. Autoři obvykle použili méně atomově úsporné neřetězové spojovací reakce dvojic komonomerů, z nichž jeden nesl univalentní heteroatomickou skupinu a druhý plnil funkci síťovadla [10]. Například mikroporézní poly(arylenethylen)ové POP funkcionalizované univalentními skupinami -NH₂, -NO₂, -OMe, -COOMe a -OH (S_{BET} až 880 m²/g) byly připraveny neřetězovou spojovací kopolymerizací substituovaných dibromarenů s TEB jako síťovadlem (viz Kap. 1.5). Polymerizace probíhala za současné eliminace HBr. Pouze část aromatických segmentů těchto poly(arylenethylen)ových sítí nesla univalentní heteroatomickou skupinu, druhá část aromatických segmentů odvozená od TEB tvořila pouze uhlovodíkové uzly POP [96].

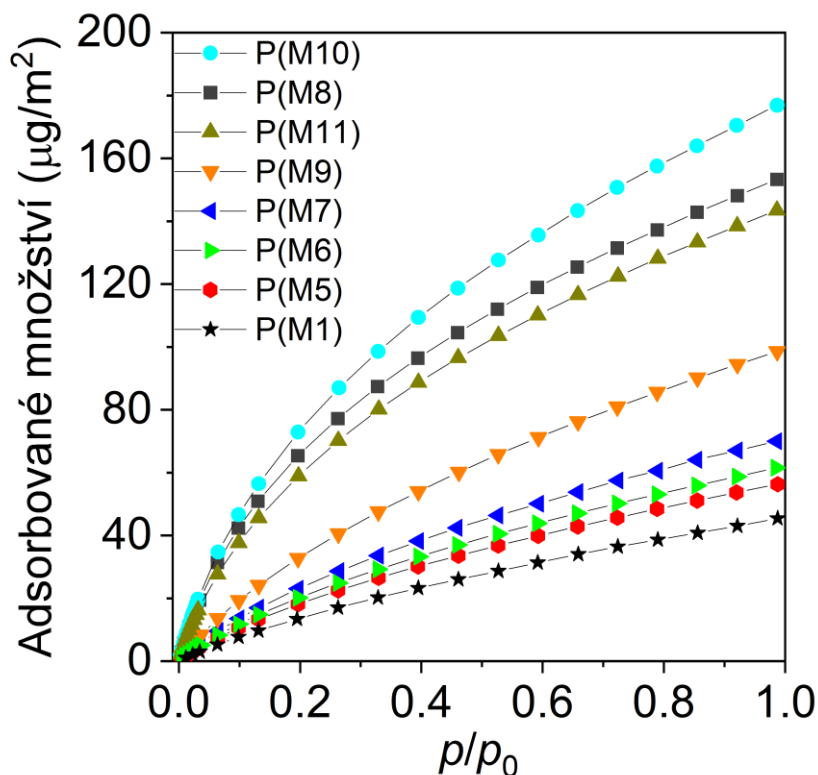
4.1.3 Fyzisorpční aplikace poly(1,3-diethynylbenzen)ových POP

Připravené sítě P(M5)-P(M11) byly dále studovány s cílem posoudit vliv přítomnosti různých heteroatomických substituentů na jejich účinnost při reverzibilním záchytu (i) oxidu uhličitého, (ii) vodní páry a (iii) par benzenu.

Všechny připravené sítě vykazovaly aktivitu při reverzibilní adsorpci oxidu uhličitého. Adsorpční kapacity a_{CO_2} (v jednotkách mg/g) a $a_{CO_2/S}$ (v jednotkách $\mu\text{g}/\text{m}^2$) získané při tlaku $p = 1$ bar a teplotě $T = 273$ K jsou pro jednotlivé sítě uvedeny v Tab. 5. Obr. 39 ukazuje adsorpční izotermy CO_2 vynesené jako závislosti $a_{CO_2/S}$ proti p/p_0 . Množství CO_2 adsorbovaného na sítích P(M1) a P(M5) - P(M11) se pohybovalo v rozmezí $a_{CO_2} = 42 - 77$ mg/g. V porovnání s daty publikovanými pro různé POP se jednalo o průměrně vysoké hodnoty [117]. Hodnoty a_{CO_2} byly velmi pravděpodobně ovlivněny jak velikostí specifického povrchu sítí, tak charakterem heteroatomických funkčních skupin přítomných v sítích. Abychom mohli nezávisle vyhodnotit vliv heteroatomických funkčních skupin sítí, byly hodnoty a_{CO_2} vztaženy na 1 m^2 povrchu sítí. Takto získané hodnoty byly označeny jako $a_{CO_2/S}$. Ukázalo se, že všechny funkcionalizované sítě P(M5) - P(M11) vykazovaly vyšší hodnoty $a_{CO_2/S}$ než nefunkcionalizovaná síť P(M1). V případě sítí s halogenovými substituenty byl rozdíl relativně malý. Oproti tomu hodnoty $a_{CO_2/S}$ sítí se substituenty $-NO_2$, $-CH_2OH$, a $-COOH$ až čtyřnásobně převyšovaly kapacitu $a_{CO_2/S}$ sítě P(M1).

Tab. 5 Adsorpční kapacita sítí při reverzibilní sorpci CO_2 , H_2O a benzenu z plynné fáze: (i) a_{CO_2} je adsorbované množství CO_2 v mg/g, $a_{CO_2/S}$ je adsorbované množství CO_2 vztažené na 1 m^2 povrchu sítě (tlak CO_2 1 bar, teplota 273 K), (ii) a_{H_2ORH90} je adsorbované množství vodní páry při teplotě 297 K a RH = 90 %, (iii) $a_{C_6H_6}$ je adsorbované množství benzenu při laboratorní teplotě a odpovídající nasycené tenzi par benzenu.

kód sítě	substituent	a_{CO_2} [mg/g]	$a_{CO_2/S}$ [$\mu\text{g}/\text{m}^2$]	a_{H_2ORH90} [mg/g]	$a_{C_6H_6}$ [mg/g]
P(M1)	-H	59	46	65	739
P(M5)	-F	60	56	64	971
P(M6)	-Cl	60	62	56	673
P(M7)	-Br	42	71	25	689
P(M8)	$-NO_2$	75	154	142	235
P(M9)	$-COOCH_3$	62	99	232	280
P(M10)	$-CH_2OH$	77	171	240	175
P(M11)	$-COOH$	76	143	314	292



Obř. 39 Adsorpční izotermy CO₂ vynesené jako závislosti $a_{CO_2/S}$ proti p/p_0 na sítích P(M1) a P(M5) - P(M11) ($T = 273$ K).

Vývoji funkcionalizovaných POP potenciálně využitelných pro reverzibilní záchyt oxidu uhličitého je věnována velká pozornost. Pro tyto účely jsou nejčastěji připravovány POP obsahující bazické funkční skupiny nebo stavební segmenty (skupiny -NH₂, dusíkaté heterocykly apod.). Bazický charakter těchto skupin zvyšuje obvykle účinnost záchytu mírně kyselého CO₂ [117]. Výsledky prezentované v Tab. 5 nicméně ukázaly, že přítomnost i jiných než bazických funkčních skupin v POP měla pozitivní vliv na účinnost adsorpce CO₂. Je třeba současně zmínit, že charakter funkčních skupin sítí z Tab. 5 příliš neovlivnil hodnoty isosterických tepel adsorpce CO₂ (Q_{st}). Hodnoty Q_{st} určené z teplotních závislostí adsorpčních izoterm pro nízkou úroveň záchytu CO₂ (konkrétně 0,5 mmol/g) činily v případě sítí P(M1), P(M5), P(M6) a P(M7) 22 až 24 kJ/mol, v případě sítí s vyšší kapacitou záchytu CO₂ [P(M8) až P(M11)] pak 24 až 26 kJ/mol. Domníváme se, že zejména funkční skupiny -NO₂, -CH₂OH, a -COOH zapříčinily částečně nepravidelné rozložení elektronové hustoty v síti, přičemž parciální kladné a záporné náboje mohly být lokalizovány nejen na atomech těchto funkčních skupin, ale též na blízkých uhlíkových atomech konjugovaného skeletu sítí. V důsledku

částečné polarizace mohl na povrchu sítě narůstat počet míst vhodných pro záchyt CO₂, jehož molekuly sice mají nulový dipólový moment, avšak nevykazují s ohledem na rozdílnou elektronegativitu kyslíku a uhlíku rovnoměrné rozložení elektronové hustoty ($O^{\delta-}=C^{\delta+}=O^{\delta-}$).

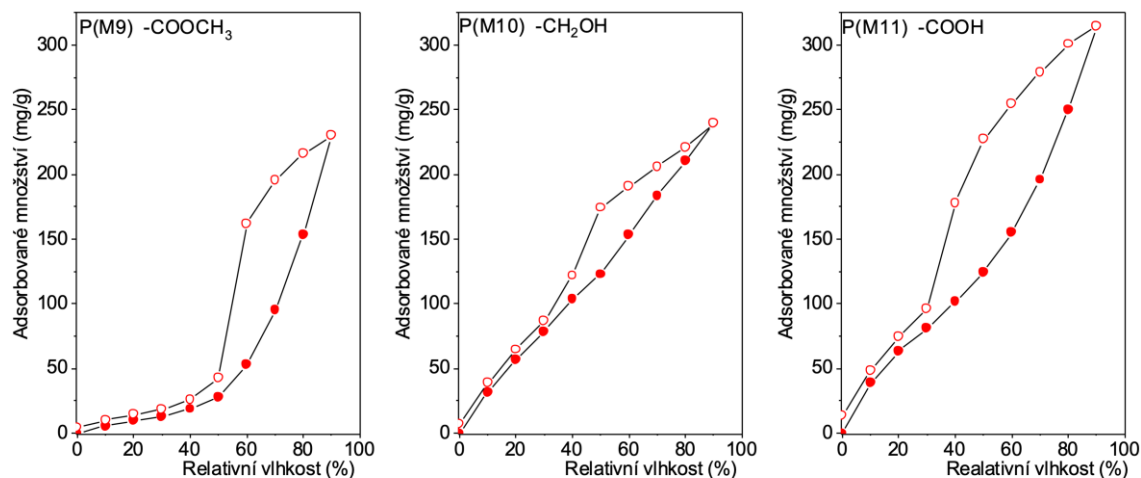
Záchyt par benzenu ze vzduchu byl studován s použitím jednoduchého experimentálního uspořádání: příslušná polymerní síť byla umístěna do uzavřeného exsikátoru, na jehož dně byl kapalný benzen. Exsikátor nebyl termostatován, proto deklaruujeme teplotu experimentů jako laboratorní. Rovnovážený parciální tlak benzenových par v plynné fázi nad kapalným benzenem, p_{benzen} , činil přibližně 13 kPa (tabelovaná hodnota pro teplotu 25 °C). Množství benzenu zachyceného v sítích bylo stanoveno gravimetricky. Záchyt benzenových par byl plně reverzibilní: dokonalé desorpce bylo dosaženo bez zvýšení teploty po umístění sítě se zachyceným benzenem do vakua. Použité experimentální uspořádání nedovolovalo dostatečně přesně sledovat kinetiku procesu adsorpce, proto jako výstup studie uvádíme v Tab. 5 pouze kapacity záchytu benzenu, $a_{C_6H_6}$, které byly dosaženy po 24 hodinách kontaktu sítí s parami benzenu. Je třeba poznamenat, že další prodloužení doby adsorpce nevedlo k nárůstu hodnot $a_{C_6H_6}$. V případě nesubstituované sítě P(M1) a jejich halogen-substituovaných derivátů bylo dosaženo vysokých hodnot $a_{C_6H_6}$ (673 až 971 mg/g), přičemž nejvyšší hodnota, $a_{C_6H_6} = 971$ mg/g, rezultovala pro fluorem substituovanou síť P(M5). Toto zjištění korespondovalo s nepolárním charakterem uvedených sítí a tím i s jejich očekávatelnou dobrou afinitou k nepolárním molekulám benzenu. Z pohledu vysokých hodnot kapacit $a_{C_6H_6}$ jsou sítě P(M1), P(M5), P(M6) a P(M7) potenciálně aplikačně zajímavé pro sorpční odstraňování par nepolárních rozpouštědel ze vzduchu. Síť se skupinami -NO₂, -COOCH₃, -CH₂OH a -COOH vykazovaly nižší hodnoty $a_{C_6H_6}$ (zhruba 200 až 300 mg/g). Je nicméně zajímavé, že funkcionalizace polárními skupinami nevedla k hlubšímu poklesu hodnot $a_{C_6H_6}$ a že např. pro síť P(M11) obsahující karboxylové skupiny rezultovala stále relativně vysoká hodnota $a_{C_6H_6} = 292$ mg/g. Domníváme se proto, že i v sítích s polárními skupinami existovaly relativně málo polarizované uhlovodíkové segmenty, které účinně interagovaly s molekulami benzenu a díky kterým si tyto sítě částečně udržely účinnost při studovaném záchytu benzenových par.

Účinnost sítí při reverzibilním záchytu vodní páry byla sledována metodou dynamické sorpce vodní páry (DVS) a to při konstantní teplotě 297 K (viz Kap. 3.6.4). Záchyt vodní páry byl plně reverzibilní: dokonalé desorpce bylo dosaženo izotermicky pouhým snížením relativní vlhkosti vzduchu, RH, na nulovou hodnotu. Kapacity záchytu

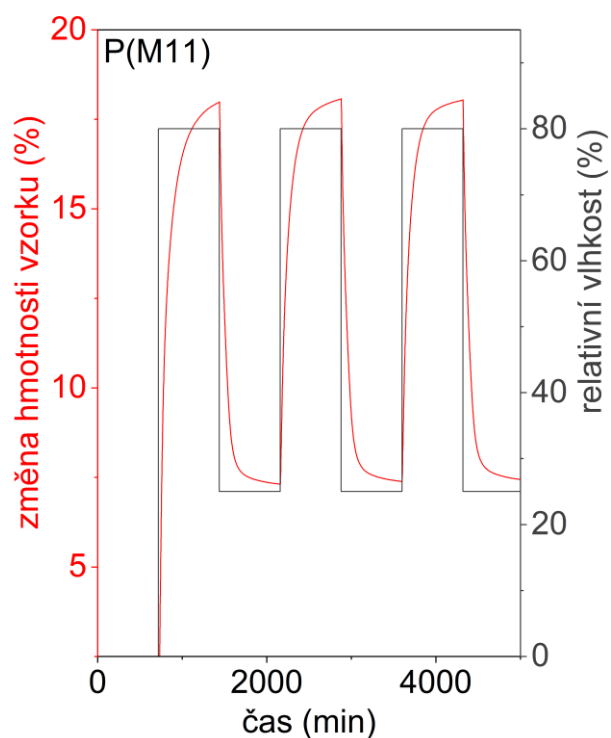
vodní páry $a_{H_2O/RH90}$ při $RH = 90 \%$ jsou uvedeny v Tab. 5. Hodnoty $a_{H_2O/RH90}$ se výrazně lišily v závislosti na charakteru funkčních skupin sítí. Nefunkcionalizovaná síť P(M1) a halogenované sítě P(M5) - P(M7) se ukázaly z pohledu záchytu vodní páry jako aplikačně nezajímavé, neboť vykazovaly pouze nízké kapacity záchytu, $a_{H_2O/RH90} = 25 - 65 \text{ mg/g}$. Nízká účinnost při záchytu vodní páry potvrdila hydrofobní charakter těchto sítí a dobře korespondovala s jejich vysokou aktivitou při výše diskutovaném záchytu par benzenu. Výrazně vyšší a aplikačně zajímavé hodnoty $a_{H_2O/RH90}$ (232 až 314 mg/g) byly získány pro sítě s polárnějšími skupinami $-\text{COOCH}_3$, $-\text{CH}_2\text{OH}$, a $-\text{COOH}$. Záchyt vodní páry na těchto sítích byl proto studován detailněji.

Obr. 40 ukazuje adsorpční/desorpční izotermy H_2O na sítích P(M9) - P(M11). Izotermy byly měřeny ve dvou po sobě následujících adsorpčně-desorpčních cyklech, přičemž byla dosažena velmi dobrá shoda výsledných závislostí. Společným rysem adsorpčních/desorpčních izoterem H_2O uvedených na Obr. 40 je zřetelná hystereze ukazující na rozdílný mechanismus záchytu a uvolňování H_2O při vyšších hodnotách RH . Domníváme se proto, že k záchytu vodní páry na P(M9) - P(M11) přispívaly dva jevy: (i) reverzibilní adsorpce H_2O na povrchu pórů sítí projevující se od počátku adsorpčního procesu (tj. od nízkých hodnot RH) a (ii) hysterezi způsobující kapilární kondenzace H_2O , která výrazně přispívala k záchytu H_2O při $RH > 40 \%$. Povrchová adsorpce H_2O byla evidentně výrazně podpořena přítomností polárních funkčních skupin na povrchu pórů P(M9) - P(M11). Mezi těmito skupinami a molekulami vody se mohly realizovat slabé interakce typu dipól-dipól případně slabé vodíkové vazby. Je však třeba zdůraznit, že energie těchto interakcí nemohla být příliš vysoká, neboť (jak již bylo řečeno) pro kvantitativní desorpci vody ze sítí nebylo třeba zvyšovat teplotu a postačoval pouhý pokles hodnoty RH . Větší póry sítí (mesopóry a větší mikropóry) byly následně při vyšších hodnotách RH zaplňovány kapilárně kondenzující vodou, přičemž molekuly vody povrchově adsorbované při nižších hodnotách RH velmi pravděpodobně sloužily jako primární kondenzační centra tohoto procesu. Naše výsledky ukázaly, že pro účinnou kapilární kondenzaci bylo důležité, aby byl povrch větších pórů pokryt vrstvou vody zachycené v úvodní (adsorpční) fázi experimentu. Samotná přítomnost větších pórů pro kapilární kondenzaci nepostačovala. Nefunkcionalizovaná síť P(M1) vykazovala vysoký objem mesopórů a velmi pravděpodobně i vysoký objem větších mikropórů (Tab. 3, Obr. 34). Tyto póry se však nedokázaly efektivně zapojit do kapilární kondenzace vodní páry, a to bezpochyby proto, že jejich povrch nebyl při nízkých hodnotách RH dostatečně

hustě pokryt adsorpčně zachycenými molekulami vody. V důsledku hodnota $a_{H_2O/RH90}$ dosažená na vysoce porézním P(M1) činila pouze 65 mg/g.



Obr. 40 Adsorpční (plné body) a desorpční (prázdné body) izotermie vodní páry (297 K) na sítích P(M9), P(M10) a P(M11).



Obr. 41 Cyklická adsorpce a desorpce vodní páry na síti P(M11) ve dvanáctihodinových cyklech (297 K) vynesena jako procentuální změna hmotnosti P(M11) v čase (červená křivka). Relativní vlhkost v měřící komoře (černá křivka): RH = 80 % (12 h) a RH = 25 % (12 h).

Kapacita záchytu vodní páry na síti P(M11), $a_{\text{H}_2\text{O}/\text{RH}90} = 314 \text{ mg/g}$ patřila k vyšším hodnotám publikovaným pro sorbenty typu POP [118]. Rozhodli jsme se proto s využitím modelového experimentu posoudit potenciální aplikovatelnost této sítě jako sorbentu pro technologii sorpčního získávání vody ze vzduchu (technologie „cyclic water harvesting“). Experiment spočíval v gravimetrickém sledování záchytu vodní páry v opakovaných adsorpčních/desorpčních cyklech při dvou výrazně rozdílných hodnotách RH. Změny RH a jejich časový průběh simulovaly změny RH, které doprovázejí střídání dne a noci v reálné venkovní atmosféře. Na Obr. 41 jsou výsledky cyklické adsorpce/desorpce vodní páry na síti P(M11), která probíhala při hodnotách RH = 80 % a RH = 25 % střídajících se ve dvanáctihodinových cyklech. Experiment potvrdil poměrně rychlou a opakovatelnou adsorpčně/desorpční odezvu sítě na změnu RH, což je pro diskutovanou aplikaci důležité. Množství vody vyměňované mezi sítí a okolím při aplikovaných adsorpčně/desorpčních cyklech činilo zhruba 110 mg(H₂O)/g(sítě).

4.1.4 Poly(3,5-diethynylbenzaldehyd) - multifunkční POP

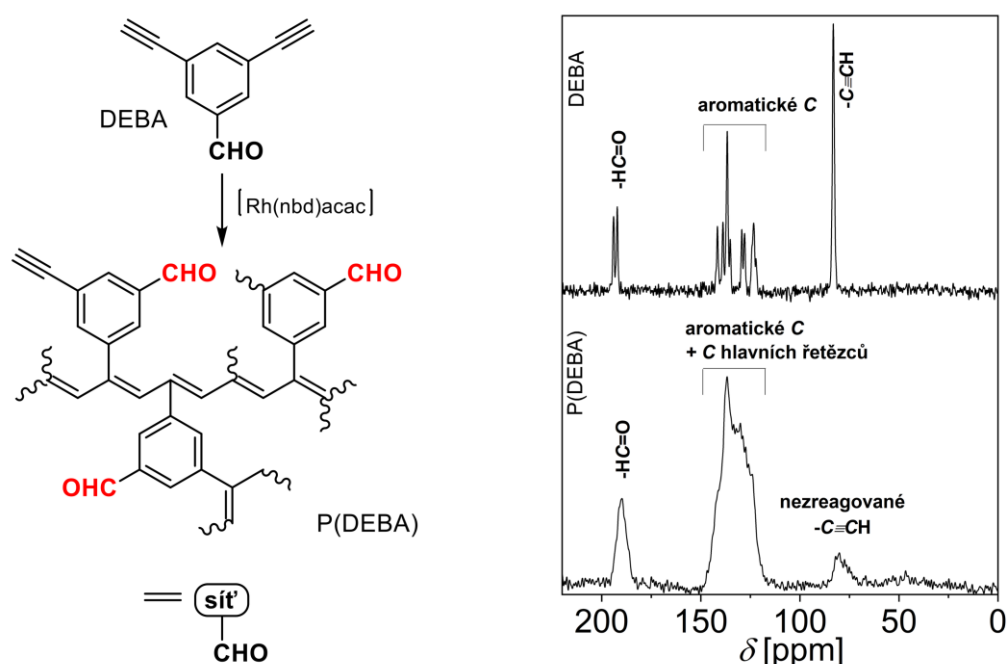
V Kap. 4.1.2 a Kap. 4.1.3 byla popsána příprava a fyzisorpční aplikace homopolymerních polyacetylenových POP funkcionalizovaných skupinami -F, -Cl, -Br, -NO₂, -COOCH₃, -CH₂OH a -COOH. Charakter funkčních skupin těchto POP zásadně ovlivňoval jejich účinnost při reverzibilním fyzisorpčním zachytu plynů a par. Tyto POP však nebyly vhodné pro aplikace při reverzibilní chemisorpci, neboť žádná ze zavedených funkčních skupin nebyla snadno, za mírných podmínek a zejména reverzibilně využitelná pro kovalentní navázání potenciálních adsorptivů.

Nezávisle na výzkumu presentovaném v Kap. 4.1.2 a Kap. 4.1.3 jsme proto vyvíjeli polyacetylenové POP se snadno chemicky transformovatelnými funkčními skupinami s cílem připravit porézní materiály účinně modifikovatelné postpolymerizačními reakcemi a použitelné též jako reverzibilně fungující chemisorbenty. Na základě předběžných experimentů se nám pro tyto účely jako nejvhodnější jevíly POP funkcionalizované aldehydovými skupinami (-HC=O). Jak je známo z učebnic organické chemie, aldehydy snadno a zejména reverzibilně reagují např. s alkoholy a primárními aminy za vzniku acetalů a Schiffových bází (iminů). Pro zavedení aldehydových skupin do POP jsme zvolili cestu prepolymerizační funkcionalizace. Jako nevhodnější monomer se pro tyto účely ukázal 3,5-diethynylbenzaldehyd (DEBA). Polymerizací DEBA a širokým spektrem využití připraveného POP se bude zabývat tato kapitola. Je třeba zmínit, že řetězová polymerizace acetylenů byla dlouhou dobu považována za nekompatibilní s přítomností aldehydových skupin v polymerizačním systému, a to s ohledem na uvažovanou deaktivaci polymerizačního katalyzátoru těmito skupinami [119]. Práce naší skupiny z roku 2017, popisující úspěšnou přípravu lineárních (neporézních) poly(ethynylbenzaldehyd)ů však ukázala, že polymerizace aromatických acetylenů substituovaných skupinami -HC=O je realizovatelná, přičemž poskytuje vysoké (až kvantitativní) výtěžky produktů [120]. Na experimentální části této práce jsem se podílela, nicméně tato publikace nebude v disertační práci diskutována.

4.1.4.1 Příprava poly(3,5-diethynylbenzaldehyd)u řetězovou homopolymerizací

Monomer 3,5-diethynylbenzaldehyd (DEBA) nesoucí na jádře dvě polymerizovatelné ethynylové skupiny a jednu aldehydovou skupinu byl polymerizován

(Obr. 42) v prostředí dichlormethanu s použitím komplexu $[\text{Rh}(\text{nbd})\text{acac}]$ jako katalyzátoru (reakční doba tři dny, $75\text{ }^\circ\text{C}$). Polymerizace poskytla v kvantitativním výtěžku polymerní síť P(DEBA), jejíž ^{13}C CP/MAS NMR spektrum je uvedeno na Obr. 42 spolu se spektrem monomeru DEBA. Výrazný signál $\delta = 190\text{ ppm}$ ve spektru P(DEBA), který příslušel atomům uhlíku aldehydových skupin, potvrdil zachování těchto skupin v P(DEBA). Nízká intenzita signálu atomů uhlíku nezreagovaných ethynylových skupin ($\delta = 82\text{ ppm}$) ukazovala na rozsáhlé sesíťování P(DEBA).



Obr. 42 Příprava porézní sítě P(DEBA) a ^{13}C CP/MAS NMR spektrum monomeru DEBA a porézní sítě P(DEBA).

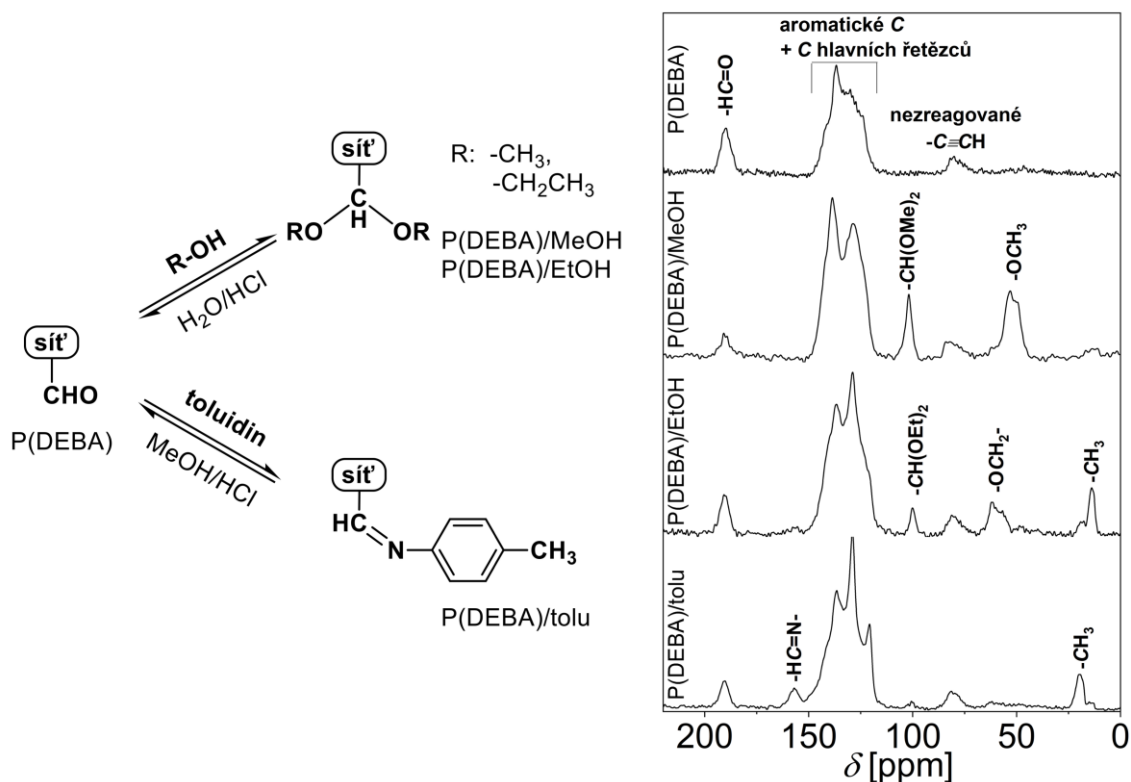
Texturní charakterizace pomocí adsorpce/desorpce N_2 (77 K) prokázala mikro/mesoporézní texturu P(DEBA) s následujícími poměrně vysokými hodnotami texturních parametrů: $S_{\text{BET}} = 916\text{ m}^2/\text{g}$, $V_{\text{mi}} = 0,35\text{ cm}^3/\text{g}$, $V_{\text{me}} = 1,2\text{ cm}^3/\text{g}$ a $V_{\text{tot}} = 1,55\text{ cm}^3/\text{g}$. Adsorpční/desorpční izoterma N_2 na P(DEBA) je na Obr. 44. P(DEBA) vykazoval následující hodnoty kapacit záchytu CO_2 a H_2O : $a_{\text{CO}_2} = 79\text{ mg/g}$ (tlak CO_2 1 bar, 273 K), $a_{\text{H}_2\text{O}} = 285\text{ mg/g}$ (297 K a $\text{RH} = 90\%$).

Použitá syntéza P(DEBA) se ukázala jako robustní a dobře reprodukovatelnou. Celkem byly provedeny tři nezávislé syntézy P(DEBA), které poskytly produkty s velmi podobnými hodnotami S_{BET} (916 , 894 a $930\text{ m}^2/\text{g}$) a s téměř identickými distribucemi velikostí pórů.

4.1.4.2 Chemisorpční aplikace poly(3,5-diethynylbenzaldehydu)

Připravená polyacetylenová síť P(DEBA) s vysokým obsahem reaktivních aldehydových skupin (6,5 mmol/g P(DEBA), respektive 7,87 mmol/g uhlovodíkového skeletu sítě) byla dále studována s cílem posoudit schopnost aldehydových skupin chemisorpčně vázat malé molekuly adsorptivů typu alkoholů a aminů. Jako modelové adsorptivy byly použity: methanol, ethanol, *p*-toluidin a *N*-methylanilin.

Chemisorpce methanolu a ethanolu probíhala v prostředí neředěných mírně okyselených alkoholů za laboratorní teploty po dobu sedmi dnů. V závěrečné fázi pokusů byla vždy síť s chemisorbovaným alkoholem izolována, usušena a příslušně charakterizována. Sítě s chemisorbovanými alkoholy byly označeny jako P(DEBA)/MeOH a P(DEBA)/EtOH (Obr. 43).



Obr. 43 Reverzibilní chemisorpce methanolu, ethanolu a *p*-toluidinu na P(DEBA) a ¹³C CP/MAS NMR spektra P(DEBA) s kovalentně vázanými molekulami adsorptivů.

Charakterizace metodou ¹³C CP/MAS NMR (Obr. 43) jednoznačně prokázala, že oba alkoholy byly navázány na P(DEBA) chemisorpčně, a to ve formě příslušných acetalů. Ve spektrech P(DEBA)/MeOH a P(DEBA)/EtOH to potvrdily zejména signály: (i) atomů terciálního uhlíku nově vzniklých skupin -CH(OR)₂ (δ = 102 ppm) a (ii) atomů

uhlíku skupin $-OCH_3$ [v P(DEBA)/MeOH] ($\delta = 52$ ppm) a $-OCH_2-$ [v P(DEBA)/EtOH] ($\delta = 59$ ppm). Na základě přítomnosti a intenzity signálů atomů uhlíku skupin $-CH=O$ ve spektrech P(DEBA)/MeOH a P(DEBA)/EtOH lze konstatovat, že pro chemisorpci alkoholů byla, patrně ze sterických důvodů, využita pouze část aldehydových skupin přítomných v P(DEBA). I přes tuto skutečnost byly kapacity chemisorpčního záchytu alkoholů na P(DEBA) (Tab. 6) poměrně vysoké a činily: 345 mg/g v případě methanolu a 170 mg/g v případě ethanolu. Nižší účinnost chemisorpce ethanolu (v porovnání s methanolem) byla v souladu s obecně známou nižší účinností tvorby acetalů při použití vyšších alkoholů, nicméně mohla též odrážet rozdíly ve velikosti molekul methanolu a ethanolu ovlivňující jejich schopnost pronikat do porézní struktury P(DEBA). Chemisorpce alkoholů byla zcela reverzibilní. Hydrolyzou P(DEBA)/MeOH a P(DEBA)/EtOH v prostředí H_2O/HCl (100/1; V/V) došlo ke kvantitativnímu uvolnění methanolu a ethanolu za současné regenerace P(DEBA). ^{13}C CP/MAS NMR spektra regenerovaných sítí byla shodná se spektrem výchozího P(DEBA).

Tab. 6 Kapacita P(DEBA) při chemisorpčním záchytu různých adsorptivů z kapalně fáze. Doba záchytu 7 dní, laboratorní teplota.

adsorptiv	chemisorbované množství [mg/g]
methanol	345
ethanol	170
<i>p</i> -toluidin	350
<i>N</i> -methylanilin	0

Polymerní síť P(DEBA) byla dále účinná při chemisorpci *p*-toluidinu (adsorpční kapacita 350 mg/g). Chemisorpce *p*-toluidinu probíhala z neutrálního methanolového roztoku ($c = 145$ mg/ml) za laboratorní teploty po dobu sedmi dní. P(DEBA) s navázaným *p*-toluidinem byl označen jako P(DEBA)/tolu (Obr. 43). Jak potvrdila ^{13}C CP/MAS NMR spektroskopie, *p*-toluidin se na P(DEBA) vázal ve formě Schiffovy báze za tvorby *N*-benzyliden-*p*-toluidinových segmentů (Obr. 43). V ^{13}C CP/MAS NMR spektru sítě P(DEBA)/tolu (Obr. 43) byl patrný signál atomů uhlíku (i) skupiny $-CH_3$ při $\delta = 20$ ppm a (ii) azomethinové spojky $-CH=N-$ při $\delta = 157$ ppm. Chemisorpce *p*-toluidinu byla také zcela reverzibilní. Kvantitativní desorpce probíhala v prostředí methanolu s malým množstvím HCl (methanol/HCl; 100/1; V/V), ve kterém došlo k hydrolyze spojek $-CH=N-$ a k uvolnění *p*-toluidinu. K úplné regeneraci P(DEBA) bylo

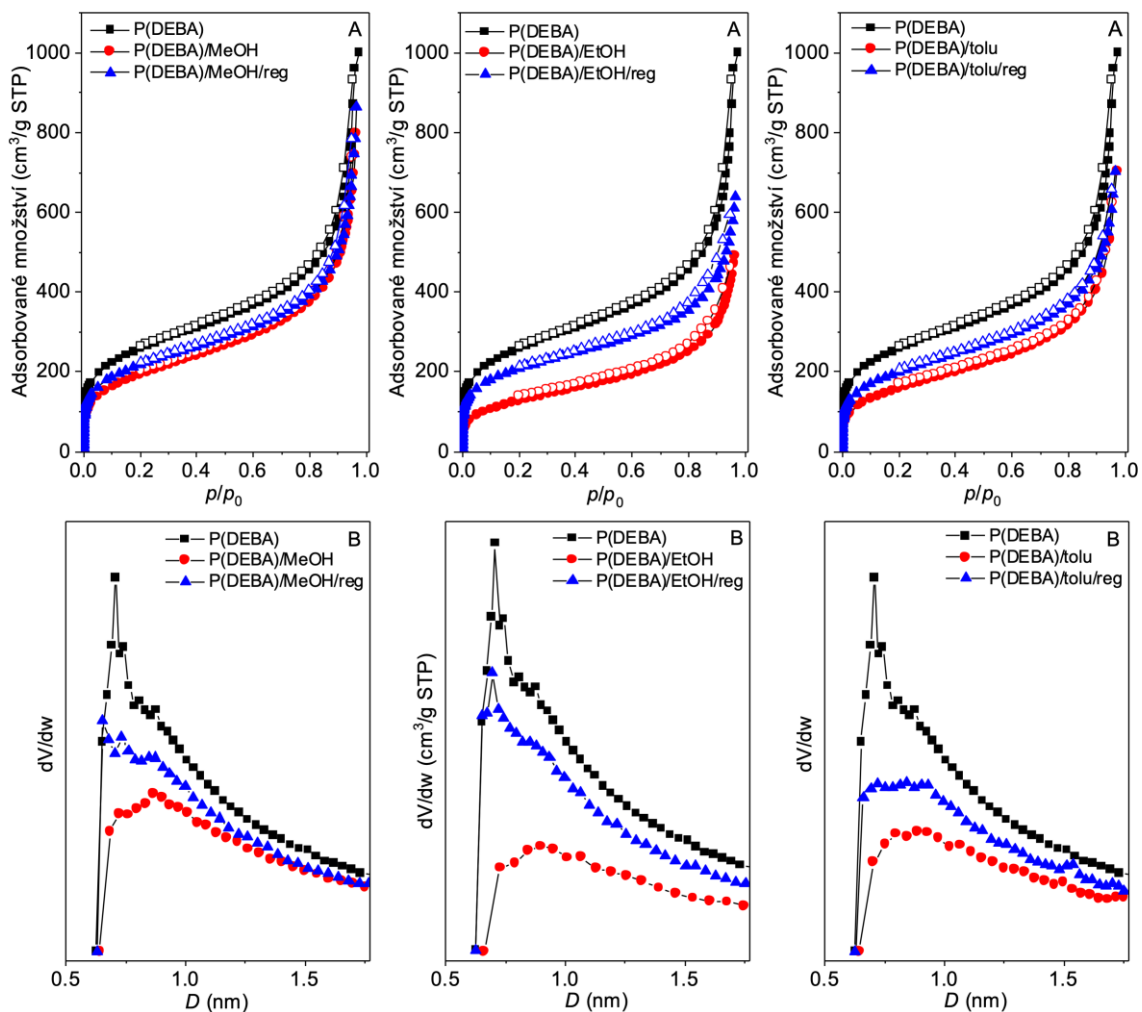
nutné síť následně promýt v roztoku H₂O/HCl (100/1; V/V). Toto promytí zajistilo odstranění methanolu, který byl v menší míře v síti zachycen ve formě benzaldehyd dimethyl acetalu vzniklého v důsledku reakce P(DEBA)/tolu s hydrolyzujícím roztokem methanol/HCl. ¹³C CP/MAS NMR spektrum takto regenerované sítě bylo shodné se spektrem původní sítě P(DEBA). P(DEBA) byl za stejných podmínek testován též při sorpci *N*-methylanilinu, což je polohový izomer *p*-toluidinu. V tomto případě se P(DEBA) ukázal jako zcela neúčinný. *N*-Methylanilin totiž obsahoval aminovou skupinu sekundárního (nikoliv primárního) typu a nemohl tedy tvořit reakci s aldehydovými skupinami P(DEBA) Schiffovu bázi. Případný záchyt *N*-methylanilinu cestou fyzisorpce nebyl v daném experimentálním uspořádání pozorován. Výsledek pokusu byl dalším potvrzením, že *p*-toluidin byl na P(DEBA) zachycen cestou chemisorpce bez podstatného příspěvku fyzisorpce. Výrazně rozdílné sorpční chování P(DEBA) vůči *p*-toluidinu a *N*-methylanilinu ukazuje, že síť tohoto typu by mohla být vhodným materiálem pro selektivní separaci primárních aminů ze směsi sekundárních a terciárních aminů.

Reverzibilní chemisorpce alkoholů a *p*-toluidinu na P(DEBA) byla doprovázena změnami texturních parametrů sorbentu. Modifikován byl především specifický povrch a distribuce velikostí mikropórů. Změny v distribuci velikostí mikropórů nejlépe dokumentovaly distribuční funkce vytvořené metodou Horwath-Kawazoe. Na Obr. 44 je porovnání adsorpčních/desorpčních izoterem N₂ a distribucí velikostí mikropórů původní sítě P(DEBA) a sítí modifikovaných chemisorpcí a následně regenerovaných po záchytu methanolu [P(DEBA)/MeOH, P(DEBA)/MeOH/reg] ethanolu [P(DEBA)/EtOH, P(DEBA)/EtOH/reg] a *p*-toluidinu [P(DEBA)/tolu, P(DEBA)/tolu/reg].

Tab. 7 Vývoj specifického povrchu, S_{BET} , a velikostí mikropórů, D , při reverzibilní chemisorpci methanolu (MeOH), ethanolu (EtOH) a *p*-toluidinu (tolu) na síti P(DEBA).

kód sítě	S_{BET} [m ² /g]	$D^{\text{a)}$ [nm]
P(DEBA)	916	0,70
P(DEBA)/MeOH	708	0,85
P(DEBA)/MeOH/reg	785	0,65
P(DEBA)/EtOH	467	0,90
P(DEBA)/EtOH/reg	746	0,70
P(DEBA)/tolu	582	0,80 - 0,90
P(DEBA)/tolu/reg	728	0,70 - 0,90

a) maximum distribuce velikostí mikropórů
(metoda Horwath-Kawazoe)



Obř. 44 Vývoj adsorpčních a desorpčních izoterem N₂ (77 K) a distribucí velikostí mikropórů (metoda Horwath-Kawazoe) při reverzibilní chemisorpci methanolu (MeOH), ethanolu (EtOH) a *p*-toluidinu (tolu) na síti P(DEBA).

Texturní parametry uvedené v Tab. 7 ukazují, že materiály P(DEBA)/MeOH, P(DEBA)/EtOH a P(DEBA)/tolu si i navzdory relativně vysokému množství kovalentně vázaných adsorptivů zachovaly mikro/mesoporozitu, přičemž hodnoty jejich specifických povrchů klesly pouze o 23-49 % v porovnání s hodnotou S_{BET} výchozí sítě P(DEBA). Regenerace materiálů hydrolytickým odštěpením chemisorbovaných molekul z P(DEBA)/MeOH, P(DEBA)/EtOH a P(DEBA)/tolu vedla k nárůstu hodnot S_{BET} , nicméně hodnoty S_{BET} výchozí sítě P(DEBA) nebylo dosaženo (Tab. 7). Také distribuce velikostí mikropórů se v důsledku chemisorpce a následné regenerace sorbentů částečně měnily. Chemisorpce vedla ve všech případech k posunu maxima distribuce velikostí mikropórů k mírně vyšším hodnotám, pravděpodobně v důsledku částečného zaplnění nejmenších pórů P(DEBA) chemisorbovanými molekulami. Hydrolytickým odštěpením a desorpcí kovalentně vázaných molekul byly nejmenší póry velmi pravděpodobně

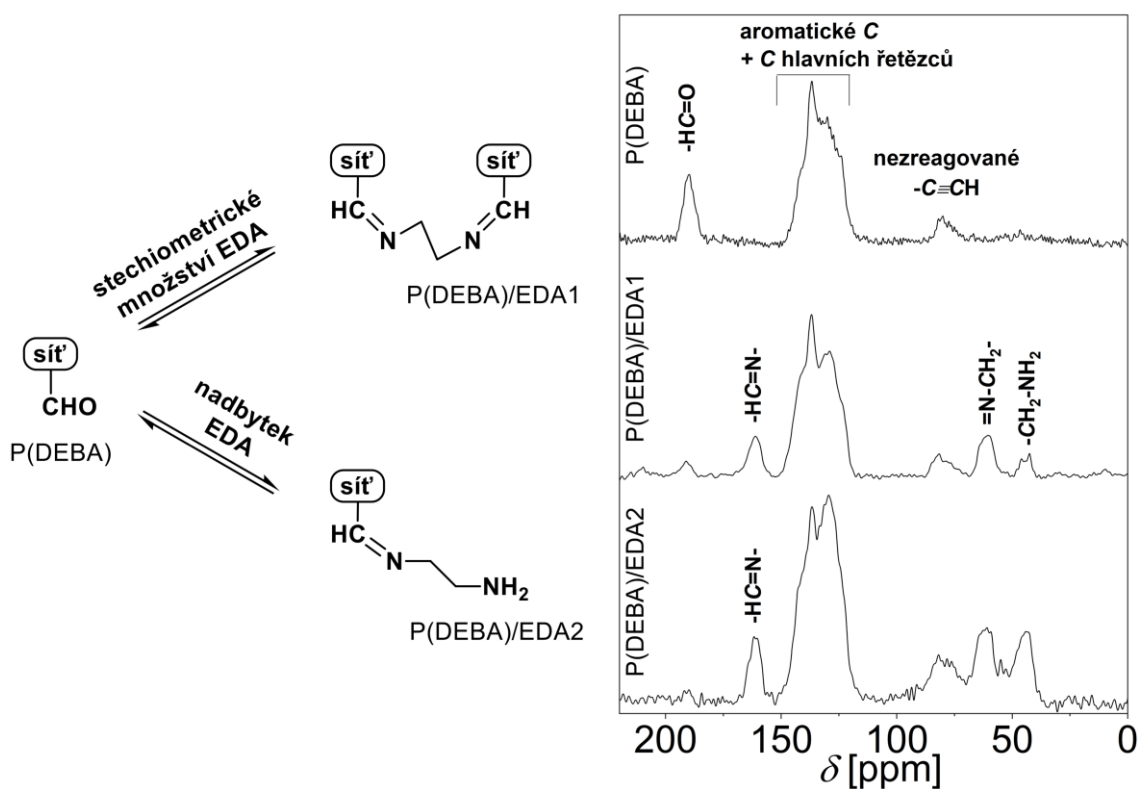
částečně regenerovány, a proto se distribuce velikostí pórů P(DEBA)/MeOH/reg, P(DEBA)/EtOH/reg a P(DEBA)/tolu/reg blížily distribuci pro výchozí síť P(DEBA).

4.1.4.3 Postpolymerizační modifikace poly(3,5-diethynylbenzaldehydu)

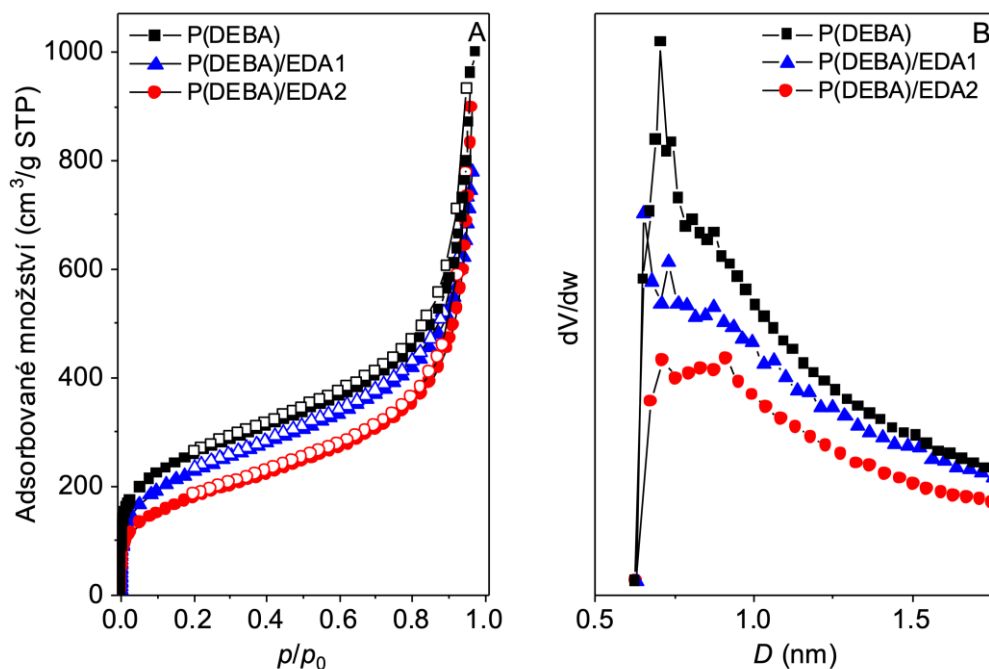
V další části této studie jsme se rozhodli kovalentně modifikovat síť P(DEBA) iminační reakcí aldehydových skupin P(DEBA) s ethylendiaminem (EDA) sloužícím jako modifikátor. Záměrem modifikace bylo transformovat P(DEBA) na síť obsahující bazické skupiny, která by byla potenciálně vhodná pro fyzisorpční a katalytické aplikace. Uvažovali jsme, že iminace sítě by mohla probíhat jednak cestou využívající obě aminové skupiny EDA a jednak cestou, při které by byla převážně využita pouze jedna aminová skupina molekul EDA. Druhá cesta by měla být logicky preferována při modifikaci provedené v systému s vysokým nadbytkem EDA. Modifikaci jsme proto provedli s použitím dvou různých počátečních molárních poměrů skupin $-\text{CH}=\text{O}/-\text{NH}_2$ v reakčním systému. Modifikace byla provedena v prostředí methanolu za laboratorní teploty. Reakce P(DEBA) s EDA v molárním poměru funkčních skupin $-\text{CH}=\text{O}/-\text{NH}_2 = 1/1$ poskytla modifikovanou síť označenou jako P(DEBA)/EDA1, reakce provedená v molárním poměru $-\text{CH}=\text{O}/-\text{NH}_2 = 1/10$ pak poskytla modifikovanou síť s kódem P(DEBA)/EDA2 (Obr. 45).

^{13}C CP/MAS NMR spektra P(DEBA)/EDA1 a P(DEBA)/EDA2 (Obr. 45) obsahovala signál $\delta = 161$ ppm odpovídající rezonanci atomů uhlíku azomethinových skupin, $-\text{CH}=\text{N}-$, což potvrdilo, že EDA byl do obou modifikovaných sítí navázán prostřednictvím kondenzační reakce aldehydových skupin P(DEBA) a aminových skupin EDA. Signály atomů uhlíku aldehydových skupin při $\delta = 190$ ppm byly v obou modifikovaných sítích jen málo intenzivní, z čehož lze usoudit, že většina aldehydových skupin P(DEBA) podlehla iminaci s EDA. V ^{13}C CP/MAS NMR spektrech P(DEBA)/EDA1 a P(DEBA)/EDA2 byly též signály atomů uhlíku navázaných molekul EDA a to: (i) $\delta = 61$ ppm odpovídající skupinám $=\text{NCH}_2-$ a (ii) $\delta = 44$ ppm odpovídající skupinám $-\text{CH}_2\text{NH}_2$. V případě sítě P(DEBA)/EDA2 měly oba tyto signály srovnatelnou intenzitu, což lze interpretovat tak, že při modifikaci sítě byla využita pouze jedna skupina $-\text{NH}_2$ na každé molekule EDA a že molekuly EDA byly do P(DEBA)/EDA2 zabudovány jako postranní skupiny sítě $[(\text{sítě})-\text{CH}=\text{N}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2]$. V ^{13}C CP/MAS NMR spektru sítě P(DEBA)/EDA1 byl signál atomů uhlíku skupiny $=\text{NCH}_2-$ intenzivnější než signál atomů uhlíku skupiny $-\text{CH}_2\text{NH}_2$. Díky nízkému

množství použitého EDA se tedy některé molekuly EDA navázaly na síť s využitím obou svých skupin $-NH_2$ za vzniku nového síťujícího segmentu $(sít')-CH=N-CH_2CH_2-N=CH-(sít')$ v $P(DEBA)/EDA1$. K tomuto dodatečnému sesíťování $P(DEBA)/EDA1$ však nebyly využity všechny zabudované molekuly EDA. Přítomnost signálu atomů uhlíku skupin $-CH_2NH_2$ v ^{13}C CP/MAS NMR spektru $P(DEBA)/EDA1$ potvrdila, že některé molekuly EDA byly v $P(DEBA)/EDA1$ navázány jako postranní skupiny sítě $[(sít')-CH=N-CH_2CH_2NH_2]$, tedy stejně jako v případě $P(DEBA)/EDA2$. Výsledky diskutované v tomto odstavci ukázaly, že charakter navázání EDA na $P(DEBA)$ bylo možné částečně ovlivňovat molárním poměrem funkčních skupin $-CH=O/-NH_2$ v reakční směsi.



Obr. 45 Modifikace $P(DEBA)$ kovalentním navázáním EDA a ^{13}C CP/MAS NMR spektra $P(DEBA)$, $P(DEBA)/EDA1$ a $P(DEBA)/EDA2$.



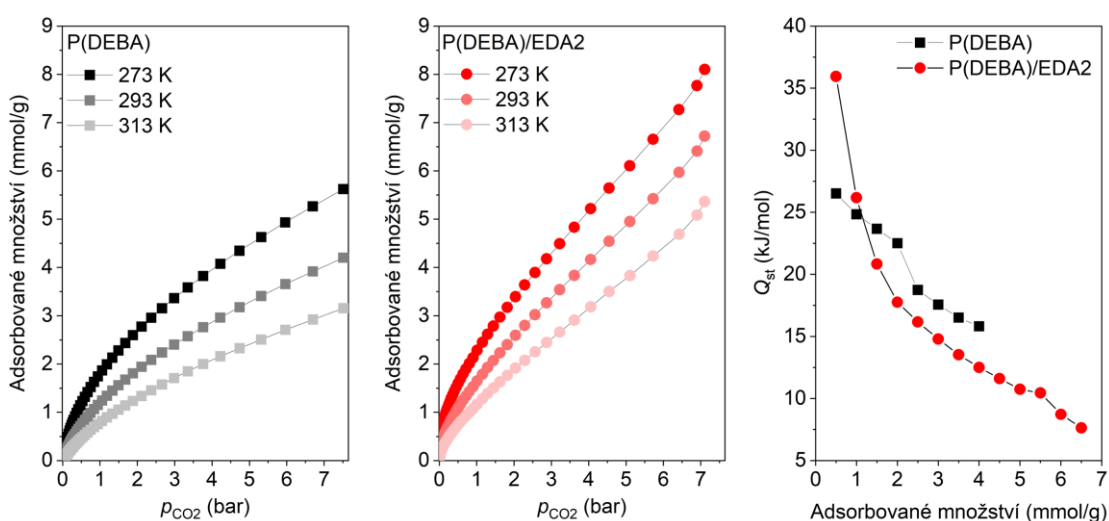
Obr. 46 Adsorpční a desorpční izotermie N_2 (77 K) na sítích P(DEBA), P(DEBA)/EDA1 a P(DEBA)/EDA2 (A) a příslušné distribuce velikostí mikropórů sítí získané metodou Horwath-Kawazoe (B).

Na Obr. 46 jsou adsorpční/desorpční izotermie N_2 a distribuce velikostí mikropórů získané metodou Horwath-Kawazoe pro sítě P(DEBA), P(DEBA)/EDA1 a P(DEBA)/EDA2. Obě sítě modifikované pomocí EDA byly porézní a tvar jejich adsorpčních/desorpčních izoterm se podobal tvaru izoterm pro P(DEBA). Hodnota S_{BET} modifikované sítě P(DEBA)/EDA2 byla o 30 % nižší než hodnota S_{BET} výchozí sítě P(DEBA). Také maximum distribuce velikostí mikropórů bylo posunuté k vyšším hodnotám velikostí v porovnání s P(DEBA) (viz Obr. 46 a Tab. 8). Domníváme se, že segmenty EDA vázané jako postranní skupiny v P(DEBA)/EDA2 pravděpodobně vyplnily nejmenší mikropóry přítomné ve výchozí síti P(DEBA). K zaplnění některých mikropórů pravděpodobně došlo i při transformaci P(DEBA) na P(DEBA)/EDA1. Nicméně díky částečnému postpolymerizačnímu dosíťování molekulami EDA, ke kterému v P(DEBA)/EDA1 došlo, (i) specifický povrch sítě P(DEBA)/EDA1 poklesl pouze mírně, a to na hodnotu $S_{BET} = 826 \text{ m}^2/\text{g}$, a (ii) maximum distribuce velikostí mikropórů bylo posunuto dokonce k mírně nižším velikostem v porovnání s výchozí sítí P(DEBA) (viz Obr. 46 a Tab. 8).

Tab. 8 Specifický povrch S_{BET} a velikost mikropórů D výchozí sítě P(DEBA) a modifikacemi vzniklých sítí P(DEBA)/EDA1 a P(DEBA)/EDA2.

kód sítě	S_{BET} [m ² /g]	D [nm]
P(DEBA)	916	0,70
P(DEBA)/EDA1	826	0,65
P(DEBA)/EDA2	649	0,90

Modifikované sítě P(DEBA)/EDA1 a P(DEBA)/EDA2 byly testovány při fyzisorpčním záchytu ibuprofenu, který byl zvolen jako modelová biologicky aktivní látka. V typickém experimentu bylo 50 mg polymerní sítě dispergováno v 10 ml roztoku ibuprofenu (racemát) v toluenu ($c = 6$ mg/ml). Suspenze byla za laboratorní teploty intenzivně míchána a v pravidelných časových intervalech byly odebírány vzorky kapalná fáze, ve které byla koncentrace ibuprofenu stanovena plynovou chromatografií. Polymerní síť P(DEBA)/EDA2 byla při záchytu ibuprofenu z roztoku vysoce účinná [121] a při daných podmínkách (laboratorní teplota, doba záchytu 24 h) vykazovala adsorpční kapacitu $a_{\text{ibuprofen}} = 1,13$ g/g. Polymerní síť P(DEBA)/EDA1 vykazovala za stejných podmínek nižší kapacitu záchytu, $a_{\text{ibuprofen}} = 0,49$ g/g. Výchozí nemodifikovaná síť P(DEBA) byla při fyzisorpci ibuprofenu neaktivní. Vysoká adsorpční kapacita modifikovaných sítí byla pravděpodobně dána mírně kyselou povahou ibuprofenu ($\text{p}K_{\text{a}} = 4,47$) a současně přítomností bazických skupin $-\text{NH}_2$ na povrchu sítí P(DEBA)/EDA2 a P(DEBA)/EDA1.

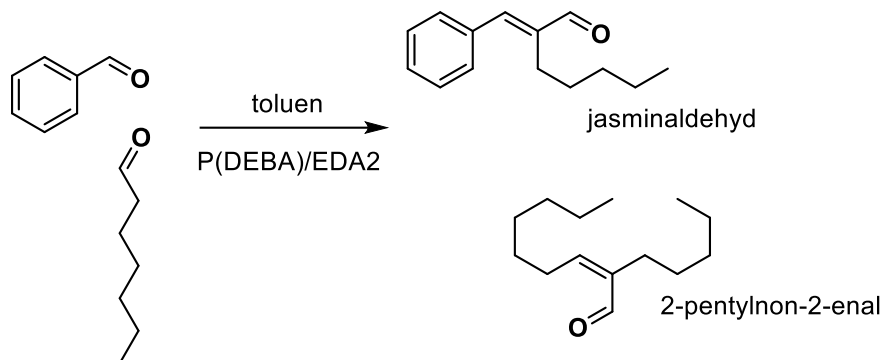


Obr. 47 Adsorpční izotermie CO_2 na sítích P(DEBA) a P(DEBA)/EDA2 při různých teplotách a isosterická tepla adsorpce CO_2 (Q_{st}) v závislosti na stupni pokrytí.

Na Obr. 47 jsou adsorpční izotermy CO₂ na síti P(DEBA)/EDA2 s vysokým obsahem bazických skupin -NH₂ a na výchozí síti P(DEBA). Izotermy byly měřeny při různých teplotách, a to až do rovnovážného tlaku CO₂ $p_{\text{CO}_2} = 7$ bar. Při teplotě 273 K a $p_{\text{CO}_2} = 7$ bar byla kapacita záchytu CO₂ na síti P(DEBA)/EDA2 (360 mg/g) o 50 % vyšší než v případě nemodifikované sítě P(DEBA) (240 mg/g). Ještě vyšší relativní nárůst adsorpční kapacity CO₂ byl pozorován při vyšších teplotách (viz Obr. 47), například při teplotě 313 K byla kapacita záchytu CO₂ sítě P(DEBA)/EDA2 (235 mg/g, $p_{\text{CO}_2} = 7$ bar) dokonce o 75 % vyšší než u sítě P(DEBA) (135 mg/g, $p_{\text{CO}_2} = 7$ bar). Na Obr. 47 jsou dále isosterická tepla adsorpce CO₂ (Q_{st}) na sítích P(DEBA)/EDA2 a P(DEBA) vynesena proti množství fyzisorbovaného CO₂ na povrchu sítí. Hodnoty isosterického tepla pro nízkou úroveň záchytu CO₂ (konkrétně 0,5 mmol/g) činily v případě sítě P(DEBA) $Q_{\text{st}} = 26$ kJ/mol a v případě sítě P(DEBA)/EDA2 $Q_{\text{st}} = 36$ kJ/mol. Hodnota $Q_{\text{st}} = 36$ kJ/mol se řadí k vyšším hodnotám publikovaným pro fyzisorpci CO₂ na POP [122]. Lze proto konstatovat, že díky bazicitě skupin -NH₂ došlo ke zvýšení energie interakce mezi CO₂ a povrchem sítě. Vysoká energie interakce CO₂ s povrchem P(DEBA)/EDA2 spolu se skutečností, že síť P(DEBA)/EDA2 obsahovala vysoké množství bazických skupin -NH₂ (5,1 mmol/g) měly pravděpodobně rozhodující vliv na pozorovanou vysokou účinnost záchytu CO₂ na modifikované síti P(DEBA)/EDA2. V této souvislosti stojí za to zmínit, že kapacita záchytu CO₂ na síti P(DEBA)/EDA2 byla výrazně vyšší než na síti P(DEBA), a to i navzdory tomu, že hodnota S_{BET} P(DEBA)/EDA2 byla o 30 % nižší než hodnota S_{BET} P(DEBA). Toto zjištění je v souladu s názorem řady autorů (např. [117]), že pro dosažení vysoké účinnosti záchytu CO₂ je v řadě případů důležitější rozsáhlá funkcionalizace sorbentu vhodnými funkčními skupinami než ultravysoký specifický povrch sorbentu.

Polymerní síť s bazickými skupinami -NH₂, P(DEBA)/EDA2, se ukázala být účinná také jako heterogenní organokatalyzátor aldolové kondenzace benzaldehydu s *n*-heptanalem (Obr. 48). Testování katalytické aktivity bylo provedeno na Ústavu organické technologie na VŠCHT v Praze (skupina doc. Ing. Elišky Vyskočilové, Ph.D.). Zvolená modelová reakce má dva možné produkty: (i) požadovaný produkt kondenzace obou reaktantů, jasminaldehyd a (ii) nežádoucí (vedlejší) produkt kondenzace dvou molekul *n*-heptanalu, tj. 2-pentylnon-2-enal. Potlačení tvorby 2-pentylnon-2-enalu se obvykle dosahuje použitím nadbytku benzaldehydu. Při použití násady benzaldehyd/*n*-heptanal = 3/1 (mol/mol) a sítě P(DEBA)/EDA2 jako katalyzátoru byl *n*-heptanal konvertován ze 61 % při selektivitě vůči jasminaldehydu 40 % [24 h, 80 °C,

molární poměr *n*-heptanal/(skupiny -NH₂ katalyzátoru) = 75]. Katalytická aktivita a selektivita P(DEBA)/EDA2 byla srovnatelná s heterogenními katalyzátory na bázi oxidů Mg a Al [123,124].



Obr. 48 Reakční schéma aldolové kondenzace benzaldehydu s *n*-heptanalem.

Bohužel při opakovaném použití katalyzátoru P(DEBA)/EDA2 byl pozorován pokles katalytické aktivity a selektivity pravděpodobně způsobený nedostatečně účinným odstraněním složek reakční směsi z povrchu katalyzátoru po jeho první aplikaci (před opakovaným použitím byl P(DEBA)/EDA2 třikrát promyt toluenem za laboratorní teploty). Domníváme se nicméně, že optimalizací regenerace povrchu katalyzátoru by bylo možné zlepšit katalytickou účinnost P(DEBA)/EDA2 při opakovaném použití.

4.2 Funkcionalizované polyacetylenové POP připravené kombinací řetězové polymerizace a kovalentního templátování

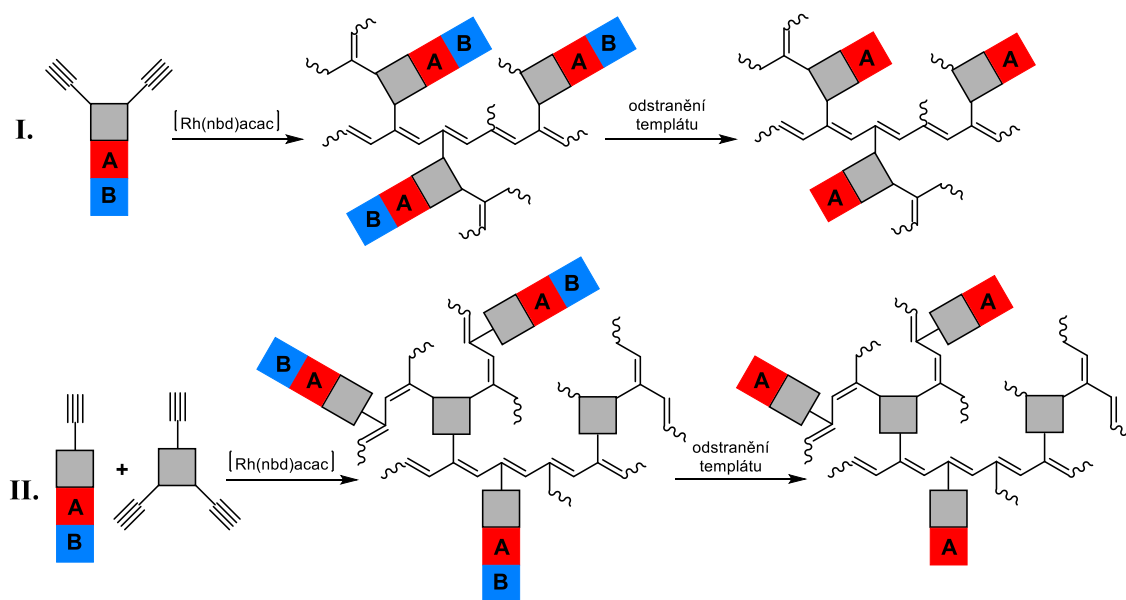
Na základě výsledků uvedených v této kapitole byly publikovány články:

- **L. Havelková**, B. Bashta, A. Hašková, A. Vagenknechtová, E. Vyskočilová, J. Brus, J. Sedláček: Combining polymerization and templating toward hyper-cross-linked poly(propargyl aldehyde)s and poly(propargyl alcohol)s for reversible H₂O and CO₂ capture and construction of porous chiral networks, *Polymers*, **2023**, *15*, 743.
- 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, *Microporous and Mesoporous Materials*, **2022**, *330*, 111636.

Předcházející kapitoly se zabývaly přípravou funkcionizovaných polyacetylenových POP cestou přímé jednokrokové homopolymerizace. Monomery těchto polymerizací zajišťovaly současně jak funkcionizaci, tak sesíťování POP, neboť v jedné molekule obsahovaly jak funkční skupinu, tak dvě polymerizačně aktivní terminální ethynylové skupiny. Vlastní tvorba permanentní mikroporézní textury těchto POP byla dána především hustým propojením rigidních segmentů sítí a bylo možné ji částečně ovlivňovat jak rozsahem sesíťování, tak objemností funkčních skupin použitých monomerů. K případnému vzniku mesopórů pak docházelo zřejmě v průběhu fázové separace sítí při jejich vzniku a izolaci.

V této kapitole je popsána alternativní dvoukroková příprava funkcionizovaných polyacetylenových POP kombinující řetězovou koordinační polymerizaci s kovalentním templátováním využívajícím chemii chránících skupin. Námi koncipovaný návrh, který stál na počátku prezentované studie, spočíval v polymerizační přípravě polyacetylenových sítí obsahujících funkční skupiny (-CH₂OH, -CH=O a -NH₂) v chráněné podobě a v následném (postpolymerizačním) hydrolytickém odchránění těchto skupin. Uvažovali jsme, že tato cesta dovolí využít některé acetylenické monomery, které jsou v nechráněné podobě, s ohledem na svou vysokou reaktivitu, pro přípravu POP přímou polymerizací nevhodné. Uvažovali jsme dále, že chránicí skupiny

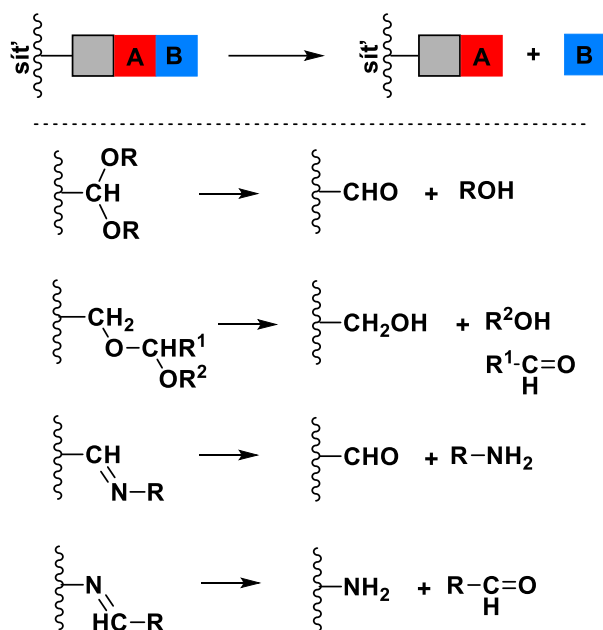
kovalentně vázané na funkční skupiny monomerů by mohly fungovat jako „kovalentní templát“ a že postpolymerizační odstranění chránících segmentů (templátu) ze sítí by mohlo současně vést k pozitivní modifikaci mikroporézní textury POP. Výše popsany koncept jsme úspěšně realizovali, a to jak v homopolymerizačním, tak v kopolymerizačním uspořádání. Schematické znázornění obou cest je uvedeno na Obr. 49. Při homopolymerizačním uspořádání byla chráněná funkční skupina součástí diethynylovaného monomeru. Dvě ethynylvé skupiny monomeru zajišťovaly síťování produktu v průběhu polymerizace. V případě kopolymerizačního uspořádání byly použity monoethynylované monomery s chráněnými funkčními skupinami, které byly kopolymerizovány s vícethynylovanými uhlovodíkovými komonomery zajišťujícími sesíťování produktů. Jako síťující komonomery byly použity 1,3,5-triethynylbenzen (TEB) a tetrakis(4-ethynylfenyl)methan (TEPhM).



Obr. 49 Obecné schéma přípravy polyacetylenových POP s funkčními skupinami **A** kombinací polymerizace a templátování. **A** značí funkční skupinu, **B** značí chránící skupinu. I - homopolymerizační uspořádání, II - kopolymerizační uspořádání.

Pro získání dobře kovalentně definovaných finálních POP bylo v rámci navržené koncepce zásadní dosažení vysoké účinnosti postpolymerizačního ochrání funkčních skupin v primárních sítích. Toto ochrání muselo navíc probíhat za relativně mírných podmínek, aby nedošlo k poškození (zhroucení) vlastní hypersesíťované architektury primárních sítí. Na základě předběžných experimentů a na základě výsledků v Kap. 4.1.4.2 jsme se rozhodli využít pro náš koncept ochrání funkčních skupin ve formě acetalů a iminů (Schiffových bází). Acetaly a iminy jsou totiž snadno

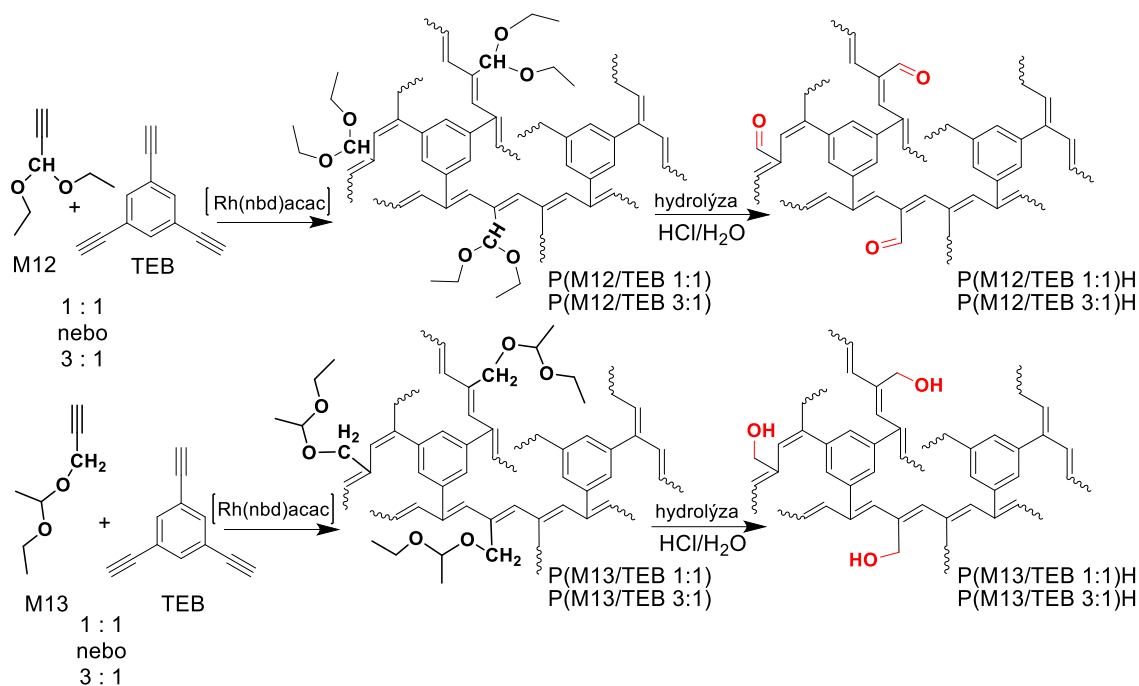
hydrolyzovatelné v mírně kyselém prostředí, a to již za laboratorní teploty. Jak je známo z učebnic organické chemie, hydrolyzou acetalů vznikají alkoholy a karbonylové sloučeniny (nejčastěji aldehydy), hydrolyza iminů poskytuje primární aminy a opět karbonylové sloučeniny (nejčastěji aldehydy). Navržený syntetický koncept navíc dovoľoval přípravu primárních sítí s různou orientací acetalových a iminových postranních skupin vůči segmentům těchto sítí, čímž bylo možné do finálních POP po odchránění zavést skupiny $-\text{CH}=\text{O}$, $-\text{CH}_2\text{OH}$ a $-\text{NH}_2$, jak je naznačeno na Obr. 50.



Obr. 50 Schematické znázornění finálního kroku tvorby sítí se skupinami $-\text{CH}=\text{O}$, $-\text{CH}_2\text{OH}$ a $-\text{NH}_2$ cestou postpolymerizačního odchránění primárních sítí.

4.2.1 Příprava funkcionalizovaných POP využívající templátování pomocí acetalových chránících skupin

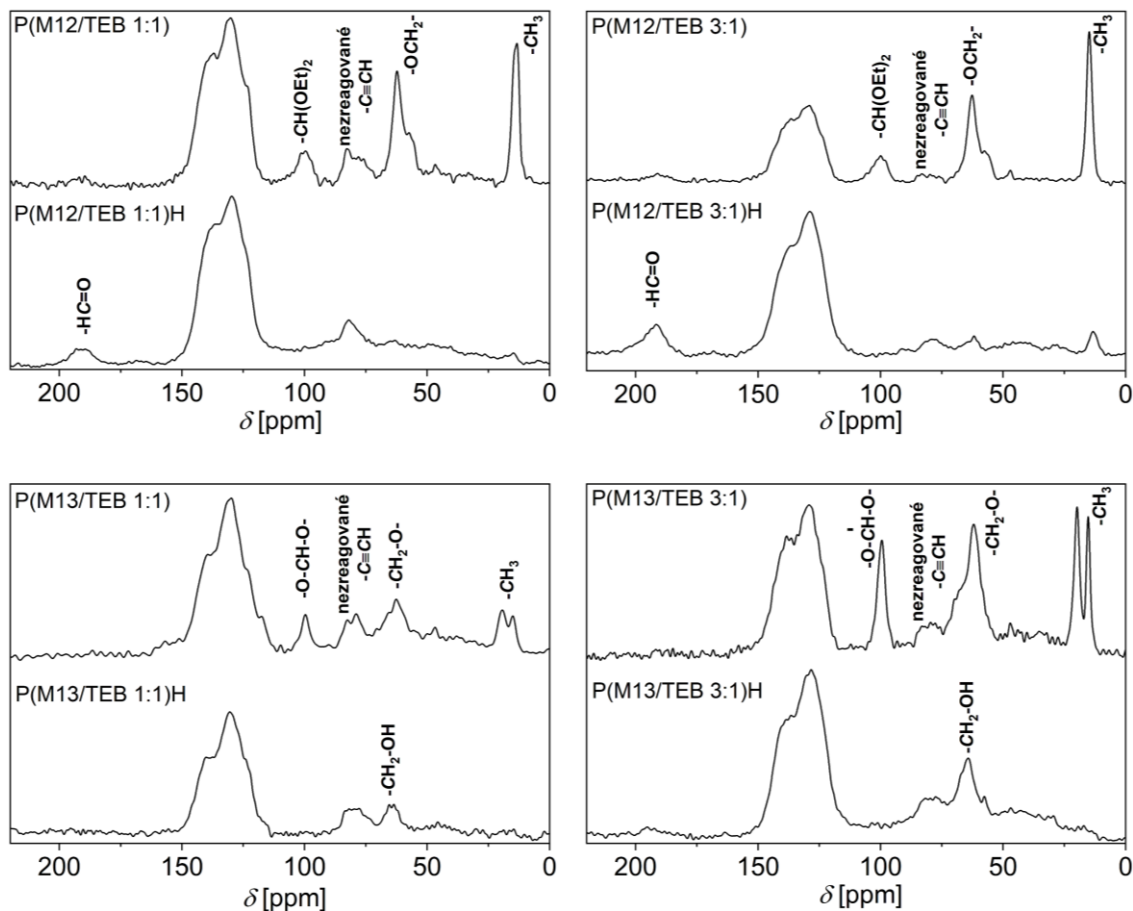
Přítomnost kyslíkatých funkčních skupin (-CH₂OH, -COOH a -CH=O) v polyacetylenových POP se v předešlé kapitole (Kap. 4.1) ukázala jako pozitivní s ohledem na rozmanité aplikační využití takto funkcionalizovaných sítí zejména v oblasti sorpce. Rozhodli jsme se proto připravit polyacetylenové POP se skupinami -CH=O a -CH₂OH připojenými přímo k atomům uhlíku vinylenových jednotek hlavních polymerních řetězců, tedy POP s lineárními jednotkami typu -[CH=C(CH=O)]- a -[CH=C(CH₂OH)]-. Pro přípravu jsme zvolili cestu kopolymerizace monoethynylovaných funkcionalizovaných monomerů se síťovadlem TEB. Pro kopolymerizace však nebylo možné použít přímo příslušné acetyleny s aldehydovými a hydroxylovými skupinami tedy prop-2-ynal, HC≡C-CH=O, a prop-2-yn-1-ol, HC≡C-CH₂OH. Prop-2-ynal (propargylaldehyd) je extrémně nestabilní sloučenina. Prop-2-yn-1-ol (propargylalkohol) je sice stabilní, nicméně na základě našich předběžných experimentů se ukázal jako nevhodný pro přípravu polyacetylenových sítí z důvodu špatné polymerizovatelnosti (pravděpodobně kvůli přítomnosti reaktivní hydroxylové skupiny v těsné blízkosti polymerizačně aktivní ethynylové skupiny). Rozhodli jsme se proto pro kopolymerizace použít monomery, ve kterých byly skupiny -CH=O a -CH₂OH chráněny ve formě acetalů, konkrétně propargylaldehyd diethyl acetal (M12), představující chráněnou formu propargylaldehydu a acetaldehyd ethyl propargyl acetal (M13), představující chráněnou formu propargylalkoholu (Obr. 51). Kopolymerizace byly provedeny ve dvou různých molárních poměrech komonomerů v násadě, (i) M12 (nebo M13)/TEB = 1/1 a (ii) M12 (nebo M13)/TEB = 3/1. Kopolymerizace probíhaly v prostředí dichlormethanu s použitím komplexu [Rh(nbd)acac] jako katalyzátoru (reakční doba tři dny, 75 °C) (Obr. 51). Všechny kopolymerizace poskytly kvantitativní výtěžky příslušných sítí. Komonomerní složení kopolymerických sítí tedy odpovídalo komonomernímu složení kopolymerizačních násad. Připravené sítě byly vždy totálně nerozpustné (dichlormethan, methanol, tetrahydrofuran, benzen). Kopolymerní sítě byly označeny následujícími kódy: P(M12/TEB 1:1), P(M13/TEB 1:1), P(M12/TEB 3:1) a P(M13/TEB 3:1).



Obr. 51 Příprava porézních sítí se skupinami $-\text{CH}=\text{O}$ a $-\text{CH}_2\text{OH}$ řetězovou polymerizací a následným postpolymerizačním odchráněním.

^{13}C CP/MAS NMR spektra připravených sítí jsou na Obr. 52. Spektra sítí P(M12/TEB 1:1) a P(M12/TEB 3:1) obsahovala zcela zřetelné signály atomů uhlíku aldehyd diethyl acetalových postranních skupin monomerních jednotek typu M12. Výrazný signál při $\delta = 14$ ppm odpovídal atomům uhlíku methylových skupin, signál při $\delta = 62$ ppm náležel atomům uhlíku skupin $-\text{OCH}_2-$ a signál při $\delta = 100$ ppm patřil atomům uhlíku $-\text{CH}(\text{OEt})_2$. ^{13}C CP/MAS NMR spektra sítí P(M13/TEB 1:1) a P(M13/TEB 3:1) obsahovala signály reprezentující postranní acetaldehyd ethyl methyl acetalovou skupinu monomerních jednotek typu M13. Částečně odlišené signály při $\delta = 15$ ppm a $\delta = 20$ ppm náležely atomům uhlíku dvou různých methylových skupin monomerních jednotek typu M13. Signál při $\delta = 62$ ppm odpovídal rezonanci atomů uhlíku skupiny $-\text{OCH}_2-$ a signál při $\delta = 100$ ppm náležel atomům uhlíku skupin $-\text{O}-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{O}-$. Z Obr. 52 je patrné, že signály atomů uhlíku acetalových skupin byly ve spektrech P(M12/TEB 3:1) a P(M13/TEB 3:1) intenzivnější než ve spektrech sítí P(M12/TEB 1:1) a P(M13/TEB 1:1). To bylo v souladu se skutečností, že v sítích P(M12/TEB 3:1) a P(M13/TEB 3:1) byly monomerní jednotky s acetalovými postranními skupinami více zastoupeny. Diskutovaná ^{13}C CP/MAS NMR spektra potvrdila, že kovalentní složení sítí P(M12/TEB 1:1), P(M12/TEB 3:1), P(M13/TEB 1:1) a P(M13/TEB 3:1) odpovídalo kovalentnímu složení sítí prezentovanému na Obr. 51.

Spektra též potvrdila, že během syntézy nedošlo k odchránění funkčních skupin, alespoň ne v rozsahu detekovatelném ^{13}C CP/MAS NMR spektroskopií.

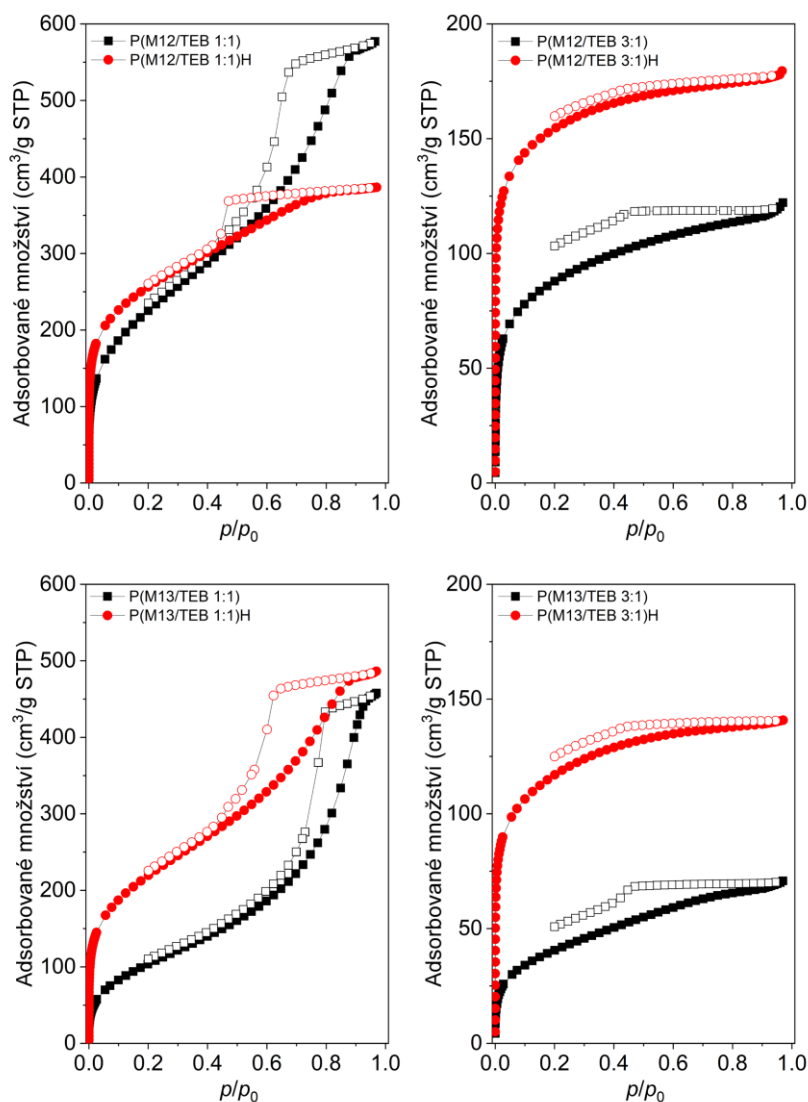


Obr. 52 ^{13}C CP/MAS NMR spektra primárních a hydrolyticky odchráněných sítí.

Sítě P(M12/TEB 1:1), P(M12/TEB 3:1), P(M13/TEB 1:1) a P(M13/TEB 3:1) byly následně za laboratorní teploty podrobeny hydrolyze v prostředí $\text{H}_2\text{O}/\text{HCl}$ (100/1; V/V) s cílem rozložit přítomné acetaly a odstranit nízkomolekulární segmenty rozkladu ze sítí. Pro dosažení vysokého rozsahu hydrolyzy byla zapotřebí relativně dlouhá reakční doba dvou týdnů. Postpolymerizačním hydrolytickým odchráněním byly získány sítě označené kódy P(M12/TEB 1:1)H, P(M12/TEB 3:1)H, P(M13/TEB 1:1)H a P(M13/TEB 3:1)H.

^{13}C CP/MAS NMR spektroskopie potvrdila, že hydrolytické odchránění bylo vysoce účinné, a to jak v případě sítí s monomerními jednotkami typu M12 tak v případě sítí s monomerními jednotkami typu M13, což je patrné z Obr. 52, porovnávacím spektra hydrolyzovaných a primárních sítí. Signály atomů alifatických uhlíků acetalových chránících skupin nebyly ve spektrech hydrolyzovaných sítí přítomné (nebo byly jen velmi málo intenzivní). Zároveň ^{13}C CP/MAS NMR spektroskopie potvrdila, že

hydrolyza poskytla jako finální produkt síť s požadovanými skupinami $-\text{CH}=\text{O}$ a $-\text{CH}_2\text{OH}$ navázanými na atomy uhlíku hlavního řetězce. ^{13}C CP/MAS NMR spektra P(M12/TEB 1:1)H a P(M12/TEB 3:1)H obsahovala signál atomů uhlíku skupin $-\text{CH}=\text{O}$ při $\delta = 190$ ppm. Přítomnost skupin $-\text{CH}_2\text{OH}$ se ve spektrech sítí P(M13/TEB 1:1)H a P(M13/TEB 3:1)H projevila signálem při $\delta = 62$ ppm (viz Obr. 52).



Obr. 53 Adsorpční (plné body) a desorpční (prázdné body) izotermie N_2 změřené při 77 K na primárních a hydrolyticky ochráněných sítích.

Adsorpční/desorpční izotermie N_2 (77 K) ukázaly, že jak primární, tak hydrolyzou modifikované sítě vykazovaly mikro/mesoporézní texturu (Obr. 53). Přítomnost mikropórů v sítích se projevila prudkým nárůstem adsorbovaného množství N_2 při relativním tlaku N_2 $p/p_0 < 0,1$. Další nárůst adsorbovaného množství dusíku při vyšších relativních tlacích a přítomnost hystereze na adsorpčních/desorpčních izotermách značily

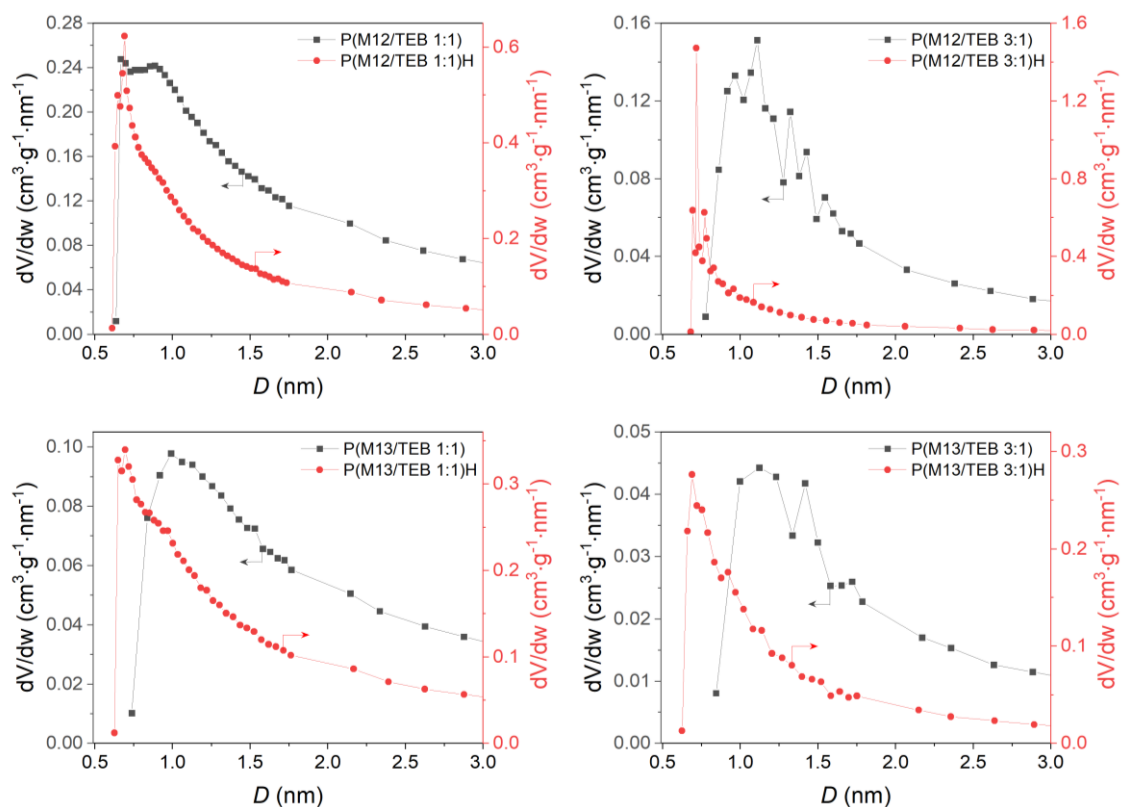
přítomnost mezopórů a/nebo volného mezičásticového objemu mezoporézních rozměrů. Získané hodnoty texturních parametrů sítí S_{BET} , V_{mi} , V_{tot} a velikost mikropórů, D , jsou shrnuty v Tab. 9.

Tab. 9 Specifický povrch, S_{BET} , objem mikropórů V_{mi} , celkový objem pórů V_{tot} a velikost mikropórů, D , primárních a hydrolyzovaných sítí.

kód sítě	S_{BET} [m ² /g]	V_{mi} [cm ³ /g]	V_{tot} [cm ³ /g]	D [nm]
P(M12/TEB 1:1)	832	0,29	0,90	0,9
P(M12/TEB 1:1)H	911	0,35	0,60	0,7
P(M12/TEB 3:1)	313	0,12	0,19	1,1
P(M12/TEB 3:1)H	534	0,22	0,28	0,7
P(M13/TEB 1:1)	393	0,13	0,71	1,0
P(M13/TEB 1:1)H	794	0,29	0,76	0,7
P(M13/TEB 3:1)	149	0,05	0,11	1,1
P(M13/TEB 3:1)H	409	0,17	0,22	0,7

Hodnoty texturních parametrů primárních sítí byly zásadním způsobem ovlivněny množstvím a částečně též typem zabudovaných lineárních monomerních jednotek vzniklých z nesíťujících monomerů M12 a M13. Postranní acetalové skupiny monomerních jednotek typu M12 a M13 svou objemností a flexibilitou evidentně nepřispívaly k tvorbě porézní textury, ba naopak mohly částečně vyplňovat potenciální póry v sítích. Navzdory tomu i sítě s vysokým obsahem jednotek typu M12 a M13, tj. P(M12/TEB 3:1) a P(M13/TEB 3:1) vykazovaly mikro/mesoporézní texturu a hodnoty specifických povrchů 313 a 149 m²/g. Lze konstatovat, že primární sítě s lineárními monomerními jednotkami typu M12 měly obecně vyšší hodnoty S_{BET} , V_{mi} a V_{tot} než primární sítě s monomerními jednotkami typu M13. Například, zatímco specifický povrch sítě P(M12/TEB 1:1) dosáhl hodnoty $S_{\text{BET}} = 832$ m²/g, tak specifický povrch sítě P(M13/TEB 1:1) byl přibližně poloviční ($S_{\text{BET}} = 393$ m²/g). Domníváme se, že díky své větší symetrii obsazovaly postranní skupiny monomerních jednotek typu M12 v sítích menší objem a méně tak zaplňovaly přítomné póry. Výsledky texturní charakterizace jednoznačně prokázaly, že hydrolytické ochránění monomerních jednotek typu M12 a M13 v primárních sítích bylo ve všech případech doprovázeno nárůstem hodnot S_{BET} a V_{mi} . Z Tab. 9 a Obr. 53 je patrné, že sítě P(M12/TEB 1:1)H, P(M12/TEB 3:1)H, P(M13/TEB 1:1)H a P(M13/TEB 3:1)H měly vyšší hodnoty S_{BET} a V_{mi} než primární sítě.

Nárůst specifického povrchu byl zejména výrazný u sítí s monomerními jednotkami typu M13, kdy hydrolyzované sítě P(M13/TEB 1:1)H a P(M13/TEB 3:1)H vykazovaly více než dvojnásobné hodnoty specifických povrchů v porovnání s příslušnými primárními sítěmi (Tab. 9). Obdobné zjištění platilo i pro nárůst objemu mikropórů. Zatímco primární sítě P(M13/TEB 1:1) a P(M13/TEB 3:1) vykazovaly hodnoty $V_{mi} = 0,13$ a $0,05 \text{ cm}^3/\text{g}$, v případě hydrolyzovaných sítí tyto hodnoty vzrostly na $0,29 \text{ cm}^3/\text{g}$ pro P(M13/TEB 1:1)H a na $0,17 \text{ cm}^3/\text{g}$ pro P(M13/TEB 3:1)H. Hydrolyza sítí obsahujících monomerní jednotky typu M12 byla také doprovázena zvýšením hodnot S_{BET} a V_{mi} , avšak tento nárůst nebyl tak výrazný. V důsledku transformace P(M12/TEB 1:1) na P(M12/TEB 1:1)H se hodnota S_{BET} zvýšila z 832 na $911 \text{ m}^2/\text{g}$, transformace P(M12/TEB 3:1) na P(M12/TEB 3:1)H byla doprovázena zvýšením S_{BET} z 313 na $534 \text{ m}^2/\text{g}$.



Obr. 54 Distribuce velikostí mikropórů (metoda Horwath-Kawazoe) primárních a hydrolyticky ochráněných sítí.

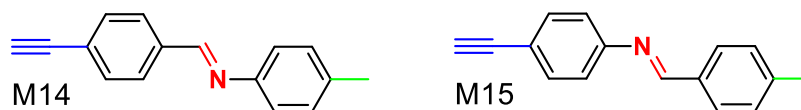
Proces hydrolytického ochránění ovlivnil zčásti i charakter distribuce velikostí pórů sítí. Změna distribuce velikostí mesopórů byla nevýrazná, ochránění však systematicky modifikovalo distribuci velikostí mikropórů. Na Obr. 54 je porovnání distribucí velikostí mikropórů (metoda Horwath-Kawazoe) primárních a

hydrolyzovaných sítí. Hydrolytickým odchráněním došlo u všech sítí k posunu maximální distribucí velikostí mikropórů směrem k nižším hodnotám průměrů. Pro primární sítě P(M12/TEB 1:1), P(M12/TEB 3:1), P(M13/TEB 1:1) a P(M13/TEB 3:1) se hodnoty D pohybovaly v rozmezí od 0,9 do 1,1 nm, zatímco pro všechny hydrolyzované sítě tato hodnota klesla na $D = 0,7$ nm (Tab. 9). Pozorované zjištění lze interpretovat tak, že v sítích v důsledku odstranění chránících segmentů vzniklo velké množství nových rozměrově podobných mikropórů, jejichž velikost byla nižší než velikost mikropórů původních sítí.

Prezentované syntézy a výstupy charakterizací sítí v jednotlivých fázích jejich přípravy ukázaly jednoznačný potenciál kombinace řetězové polymerizace a kovalentního templátování pomocí chránících skupin pro přípravu funkcionalizovaných polyacetylenových POP. Popsanou dvoustupňovou syntézou byly do POP zavedeny skupiny $-CH=O$ a $-CH_2OH$, a to v laditelném množství až do obsahu 9,61 mmol/g. Tyto skupiny byly navíc zavedeny do těsného sousedství hlavních řetězců sítí, což bylo metodou přímé jednostupňové polymerizace nerealizovatelné. Postpolymerizační odchránění probíhající s vysokou účinností nebylo doprovázeno pozorovatelným poškozením nebo zhroucením hypersesíťované architektury sítí. Naopak, odstranění chránících skupin ze sítí mělo pozitivní vliv na texturní parametry POP, přičemž vedlo ke zvýšení specifického povrchu těchto materiálů až o 170 %.

4.2.2 Příprava funkcionalizovaných POP využívající templátování pomocí Schiffových bazí

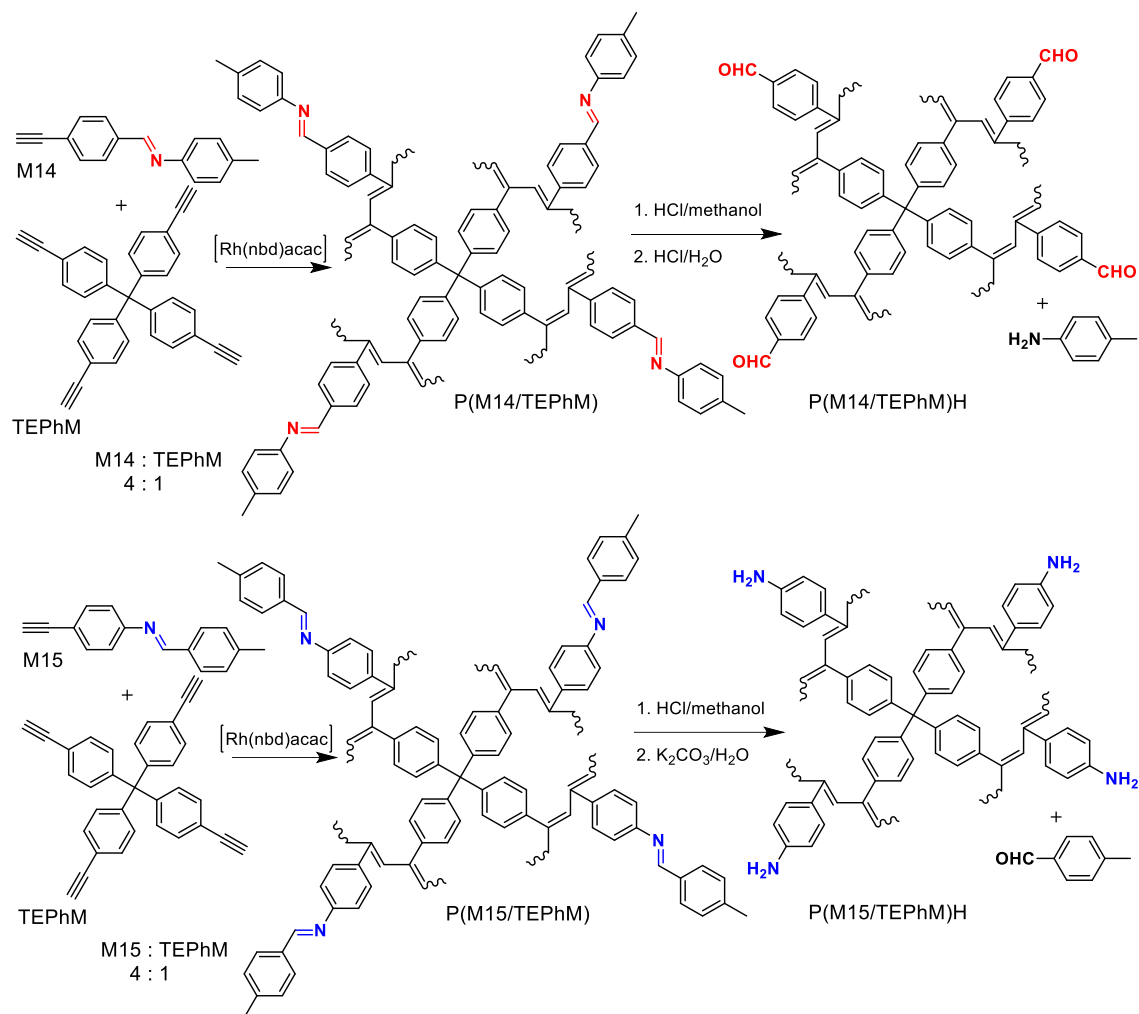
V předcházející kapitole byla popsána příprava funkcionalizovaných POP nově zavedenou metodou kombinující řetězovou polymerizaci a kovalentní templátování pomocí acetalových segmentů. Finální sítě se skupinami $-\text{CH}=\text{O}$ a $-\text{CH}_2\text{OH}$ byly získány hydrolytickým rozkladem acetalů v primárních sítích a odstraněním nízkomolekulárních produktů tohoto rozkladu. Z pohledu textury měly primární sítě vždy mikro/mesoporézní charakter. Hydrolyzované sítě vykazovaly stejný charakter textury, jejich specifický povrch byl však (díky odstranění molekul templátu) vždy vyšší než u sítí primárních. V návaznosti na výstupy předcházející kapitoly jsme se zabývali otázkou, zda by diskutovaná kombinace polymerizace a templátování poskytla funkcionalizované POP s mikroporézní (mikro/mesoporézní) texturou dokonce i v případě, kdyby výchozí sítě s chránícími skupinami byly zcela neporézní. Pro takto cílenou studii jsme se rozhodli použít aromatické monoethynylované monomery s funkčními skupinami chráněnými ve formě iminů (Schiffových bazí). Konkrétně byly připraveny dva monomery: *N*-(4-ethynylbenzyliden)-4-methylanilin (M14) a *N*-(4-methylbenzyliden)-4-ethynylanilin (M15) (Obr. 55) [114,115].



Obr. 55 Monoethynylované monomery M14 a M15.

Oba monomery obsahovaly jednu ethynylovou skupinu, jejíž polymerizace umožnila zavedení M14 a M15 do sítí ve formě lineárních jednotek. Monomery dále obsahovaly 4-methylbenzaldehydovou nebo 4-methylanilinovou chránící (templátovací) skupinu, která byla připojena k ethynylované části monomeru pomocí snadno hydrolyzovatelné iminové spojky ($-\text{N}=\text{CH}-$). M14 a M15 se vzájemně lišily orientací této spojky vůči ethynylované části monomeru. Methylová skupina templátu měla funkci „značky“ vhodné pro kovalentní charakterizaci připravovaných a modifikovaných sítí pomocí ^{13}C CP/MAS NMR spektroskopie. Je třeba zmínit, že monomery M14 a M15, jakož i některé další monoethynylované *N*-benzylidenaniliny typu $\text{HC}\equiv\text{C}-\text{Ph}'-\text{CH}=\text{N}-\text{Ph}'-\text{R}$ a $\text{HC}\equiv\text{C}-\text{Ph}'-\text{N}=\text{CH}-\text{Ph}'-\text{R}$ ($\text{Ph}' = 1,4\text{-fenylen}$), byly na našem pracovišti dříve použity pro přípravu lineárních rozpustných polyacetylenů pro

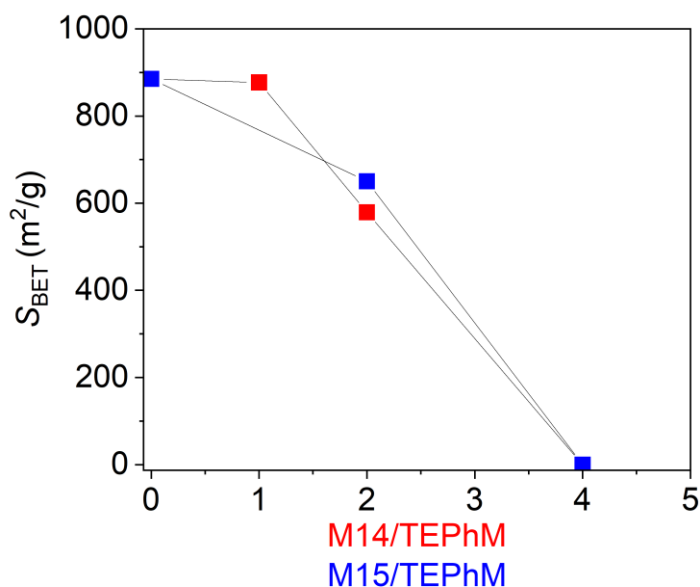
fluorescenční aplikace, přičemž byla prokázána dobrá polymerizovatelnost těchto monomerů při použití polymerizačních katalyzátorů na bázi komplexů Rh [125].



Obr. 56 Příprava primárních sítí P(M14/TEPhM) a P(M15/TEPhM) a jejich postpolymerizační transformace na sítě P(M14/TEPhM)H a P(M15/TEPhM)H.

Pro polymerizační zavedení M14 a M15 do sítí byl jako síťující komonomer použit tetrakis(4-ethynylfenyl)methan (TEPhM). Kopolymerizace M14 a M15 s TEPhM (a též homopolymerizace TEPhM) probíhaly v prostředí dichlormethanu s použitím komplexu [Rh(nbd)acac] jako katalyzátoru (reakční doba sedm dní, 75 °C). Kopolymerizace byly provedeny v různých molárních poměrech komonomerů v následě: (i) M14 (nebo M15)/TEPhM = 1/1, (ii) M14 (nebo M15)/TEPhM = 2/1 a (iii) M14 (nebo M15)/TEPhM = 4/1. Kopolymerizace vycházející z násad M14/TEPhM = 4/1 a M15/TEPhM = 4/1 jsou znázorněny na Obr. 56. Všechny polymerizace poskytly kvantitativní výtěžky příslušných sítí. Komonomerní složení sítí tedy odpovídalo komonomernímu složení kopolymerizačních násad. Připravené sítě byly vždy totálně

nerozpustné (dichlormethan, methanol, tetrahydrofuran, benzen). U připravených sítí byl v závislosti na jejich komonomerním složení primárně sledován specifický povrch S_{BET} . Výsledky jsou graficky znázorněny na Obr. 57. Homopolymerní síť připravená z TEPHm vykazovala $S_{\text{BET}} = 885 \text{ m}^2/\text{g}$. Pro kopolymerní sítě byly získány nižší hodnoty S_{BET} , přičemž tyto hodnoty klesaly s narůstajícím obsahem komonomerních jednotek typu M14 a M15 v sítích. Bylo evidentní, že lineární jednotky vzniklé z M14 a M15 jednak samozřejmě nepřispívaly k síťování produktů, a jednak svými objemnými postranními skupinami zřejmě částečně vyplňovaly potenciální póry v sítích.

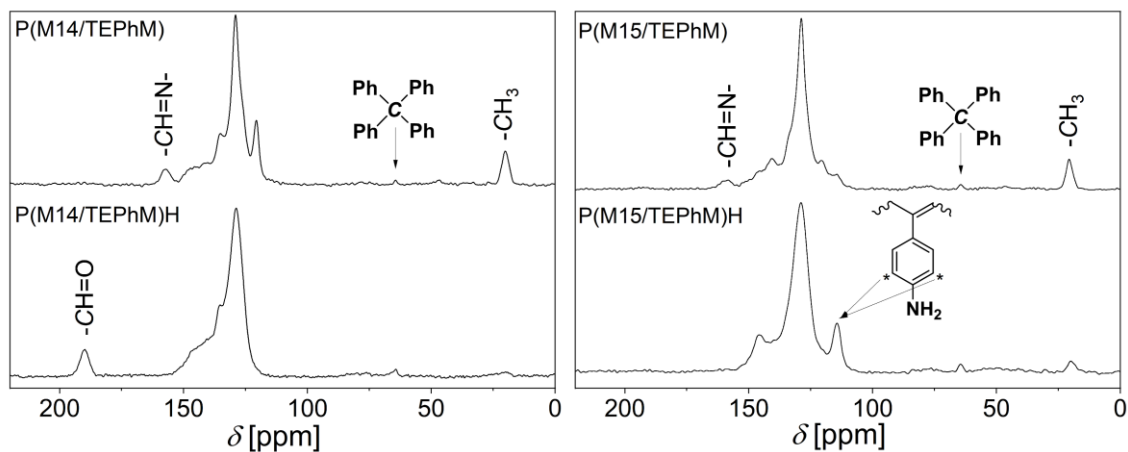


Obr. 57 Závislost hodnot S_{BET} na komonomerním složení sítí vzniklých (i) z M14 a TEPHm a (ii) z M15 a TEPHm.

Z pohledu cílů této studie byly nejzajímavější sítě, u kterých díky vysokému obsahu lineárních jednotek nebylo dosaženo porozity, tedy sítě připravené z násad se složením M14/TEPhM = 4/1 a M15/TEPhM = 4/1 (Obr. 56). Pouze tyto sítě, označené pro jednoduchost kódy P(M14/TEPhM) a P(M15/TEPhM), byly předmětem dalšího studia.

^{13}C CP/MAS NMR spektra sítí P(M14/TEPhM) a P(M15/TEPhM) jsou uvedena na Obr. 58. Obě spektra obsahovala málo intenzivní signál při $\delta = 65 \text{ ppm}$ náležící centrálním atomům uhlíku síťujících komonomerních jednotek vzniklých z TEPHm. Výrazný signál při $\delta = 20 \text{ ppm}$ odpovídal atomům uhlíku skupin $-\text{CH}_3$ lineárních monomerních jednotek vzniklých z M14 a M15. ^{13}C CP/MAS NMR spektra obou sítí obsahovala dobře rozlišený signál atomů uhlíku azomethinových skupin ($\delta = 160 \text{ ppm}$) dokazující zachování těchto spojovacích skupin v P(M14/TEPhM) a P(M15/TEPhM).

Absence charakteristického signálu atomů uhlíku nezreagovaných ethynylových skupin (obvykle při $\delta = 70 - 90$ ppm) dokazuje, že ethynylové skupiny TEPH_M byly ve vysokém až kvantitativním rozsahu polymerizačně transformovány na segmenty hlavních řetězců sítí.

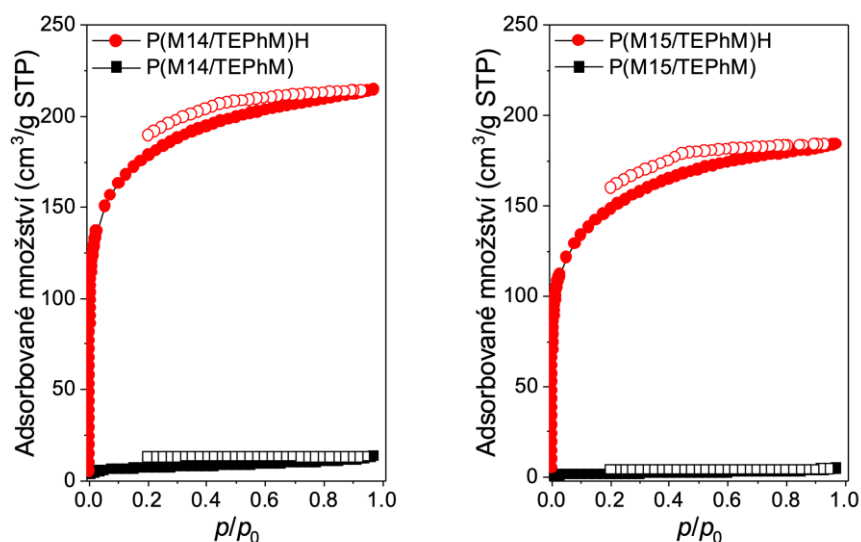


Obr. 58 ^{13}C CP/MAS NMR spektra primárních sítí P(M14/TEPhM) a P(M15/TEPhM) a postpolymerizačně modifikovaných sítí P(M14/TEPhM)H a P(M15/TEPhM)H.

Primární sítě P(M14/TEPhM) a P(M15/TEPhM) byly podrobeny postpolymerizační hydrolytické transformaci v prostředí methanol/HCl (100/1; *V/V*) následované hydrolyzou buď v prostředí $\text{H}_2\text{O}/\text{HCl}$ (100/1; *V/V*) v případě sítě P(M14/TEPhM) nebo v prostředí vodného roztoku K_2CO_3 (10 hm. %). Cílem transformace bylo rozložit iminové spojky v postranních skupinách lineárních jednotek a odstranit ze sítí hydrolyzou uvolněné templátovací molekuly, tj. 4-methylanilin ze sítě P(M14/TEPhM) a 4-methylbenzaldehyd ze sítě P(M15/TEPhM) (Obr. 56). Postpolymerizační modifikací připravené sítě byly označeny kódy P(M14/TEPhM)H a P(M15/TEPhM)H. Z porovnání ^{13}C CP/MAS NMR spekter primárních a modifikovaných sítí (Obr. 58) je zřejmé, že provedená hydrolytická transformace byla vysoce účinná. Rozložení iminových spojovacích skupin se projevilo absencí signálů při $\delta = 160$ ppm v ^{13}C CP/MAS NMR spektrech P(M14/TEPhM)H a P(M15/TEPhM)H. Ve spektrech těchto sítí byl pouze velmi málo patrný signál atomů uhlíku methylových skupin ($\delta = 20$ ppm), což ukazovalo, že hydrolyza byla doprovázena účinnou difúzí odštěpených molekul 4-methylanilinu a 4-methylbenzaldehydu ze sítí do kapalné fáze. ^{13}C CP/MAS NMR spektroskopie dále potvrdila přítomnost nově zavedených funkčních skupin ve finálních sítích: signál při $\delta = 190$ ppm ve spektru P(M14/TEPhM)H odpovídal

rezonanci atomů uhlíku aldehydových skupin a signál při $\delta = 125$ ppm ve spektru P(M15/TEPhM)H potvrdil přítomnost anilinových segmentů v této síti (Obr. 58).

Texturní charakterizace metodou adsorpčních/desorpčních izoterm N_2 (77 K) jednoznačně prokázala, že provedená postpolymerizační hydrolytická modifikace kovalentní struktury neporézních sítí P(M14/TEPhM) a P(M15/TEPhM) vedla současně k vytvoření porézní textury ve finálních sítích P(M14/TEPhM)H a P(M15/TEPhM)H. Obě finální sítě vykazovaly mikroporézní texturu a dosažené hodnoty specifických povrchů činily $623 \text{ m}^2/\text{g}$ v případě P(M14/TEPhM)H a $522 \text{ m}^2/\text{g}$ v případě P(M15/TEPhM)H (Obr. 59 a Tab. 10). Objem mikropórů (V_{mi}) sítí P(M14/TEPhM)H a P(M15/TEPhM)H byl $0,25 \text{ cm}^3/\text{g}$ a $0,21 \text{ cm}^3/\text{g}$, což v obou případech představovalo přibližně 75 % celkového objemu pórů sítí. Sítě P(M14/TEPhM)H a P(M15/TEPhM)H měly širokou distribuci velikostí mikropórů s maximy kolem $D = 0,75 \text{ nm}$.

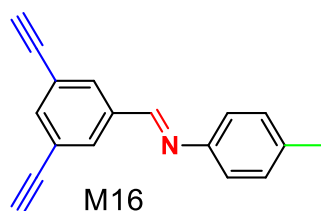


Obr. 59 Adsorpční (plné body) a desorpční (prázdné body) izotermy N_2 (77 K) na primárních sítích P(M14/TEPhM) a P(M15/TEPhM) a hydrolyzou modifikovaných sítích P(M14/TEPhM)H a P(M15/TEPhM)H.

Tab. 10 Specifický povrch, S_{BET} , objem mikropórů V_{mi} a celkový objem pórů V_{tot} primárních a hydrolyzou modifikovaných sítí.

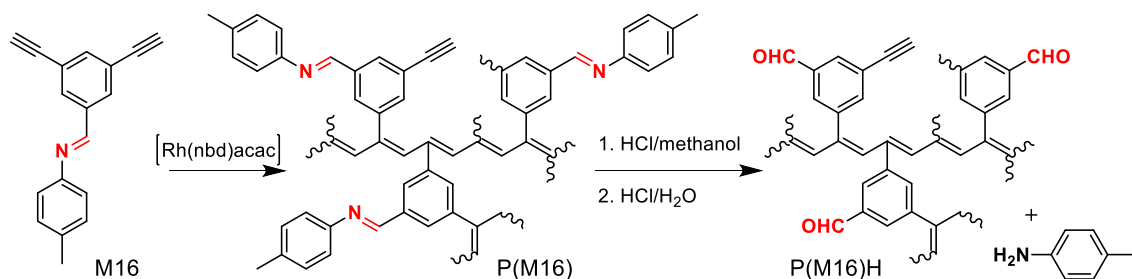
kód sítě	S_{BET} [m^2/g]	V_{mi} [cm^3/g]	V_{tot} [cm^3/g]
P(M14/TEPhM)	0	0	0
P(M14/TEPhM)H	623	0,25	0,33
P(M15/TEPhM)	0	0	0
P(M15/TEPhM)H	522	0,21	0,28

Výše diskutovaná metoda transformace primárních neporézních polyacetylenových sítí na sítě s mikroporézní texturou využívala pro přípravu primárních sítí kopolymerizační přístup, při kterém byly monomery s templátovací (chránicí) skupinou zavedeny do sítí kopolymerizací s tetraethylovaným síťovadlem. Rozhodli jsme se dále vyzkoušet, zda lze při postpolymerizačním zavádění porozity vycházet z primárních neporézních sítí homopolymerního typu. Pro tyto účely byl připraven monomer *N*-(3,5-diethynylbenzyliden)-4-methylanilin (M16) (Obr. 60). Monomer M16 obsahoval dvě ethylové skupiny, jejichž polymerizace měla zajistit sesíťování polymerního produktu. M16 dále obsahoval 4-methylanilinovou templátovací (chránicí) skupinu, která byla připojena k ethylované části monomeru pomocí hydrolyzovatelné iminové spojky. Templátovací skupina opět nesla methylový substituent jako značku využitelnou při charakterizaci pomocí ^{13}C CP/MAS NMR spektroskopie.



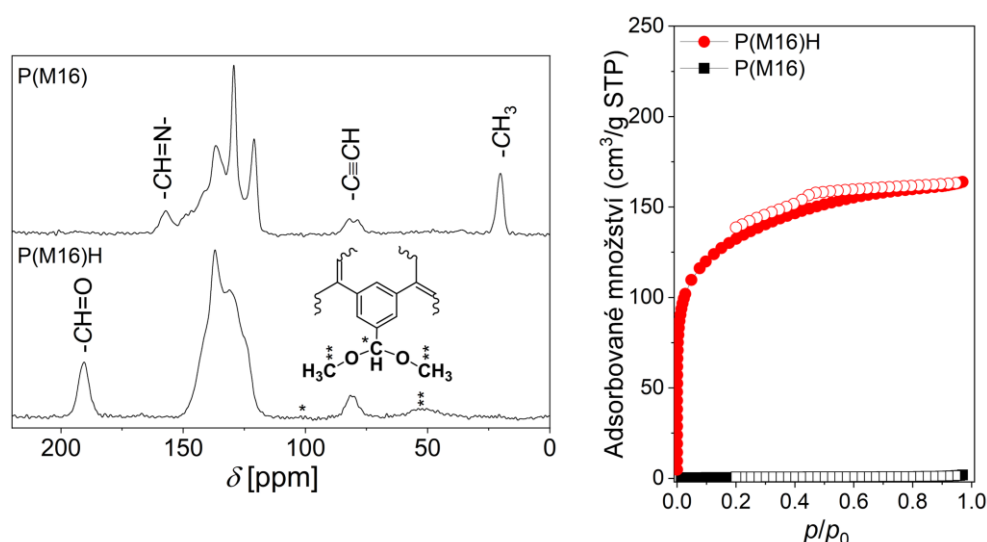
Obr. 60 Diethylovaný monomer M16.

Homopolymerizace M16 probíhala v prostředí dichlormethanu s použitím komplexu $[\text{Rh}(\text{nbd})\text{acac}]$ jako katalyzátoru (reakční doba sedm dní, $75\text{ }^\circ\text{C}$) a poskytla v kvantitativním výtěžku neporézní homopolymerní síť P(M16) (Obr. 61). ^{13}C CP/MAS NMR spektroskopie potvrdila zachování iminových spojovacích skupin v P(M16) dobře rozlišeným signálem při $\delta = 160\text{ ppm}$ (Obr. 62). Výrazný signál při $\delta = 20\text{ ppm}$ odpovídal atomům uhlíku skupin $-\text{CH}_3$ vázaných v 4-methylanilinových segmentech sítě.



Obr. 61 Příprava sítě P(M16) a její hydrolytická transformace na síť P(M16)H.

Primární neporézní síť P(M16) byla podrobena postpolymerizační hydrolytické transformaci v prostředí methanol/HCl (100/1; *V/V*) následované hydrolyzou v prostředí H₂O/HCl (100/1; *V/V*). Záměrem transformace opět bylo rozložit iminové spojovací skupiny tvořící tentokrát součást síťujících monomerních jednotek a odstranit ze sítě hydrolyzou uvolněné templátovací molekuly 4-methylanilinu (Obr. 61). Hydrolyzou byla připravena síť označená jako P(M16)H. V porovnání se sítěmi P(M14/TEPhM) a P(M15/TEPhM) probíhala hydrolyza P(M16) méně ochotně, pomalejší byl zejména přechod uvolněného 4-methylanilinu do kapalné fáze reakčního systému a bylo třeba prodloužit druhou fázi postpolymerizační transformace (v prostředí H₂O/HCl) na 12 dní. ¹³C CP/MAS NMR spektrum P(M16)H (Obr. 62) nicméně potvrdilo vysokou účinnost hydrolytického rozkladu iminových spojovacích skupin P(M16) a zároveň účinné odstranění uvolněných molekul 4-methylanilinového templátu ze sítě. ¹³C CP/MAS NMR spektroskopie dále potvrdila přítomnost nově zavedených aldehydových skupin v P(M16)H ($\delta = 190$ ppm). Slabé signály při $\delta = 54$ ppm (-CH₃) a $\delta = 103$ ppm [-CH(OCH₃)₂] přítomné ve spektru P(M16)H ukázaly, že navzdory prodloužení druhé fáze postpolymerizační transformace probíhající v prostředí H₂O/HCl, bohužel malé množství aldehydových skupin bylo v síti P(M16)H přítomno ve formě dimethylacetalu (Obr. 62). Dimethylacetaly benzaldehydových skupin sítě P(M16)H vznikly (jako nežádoucí produkt) v první fázi postpolymerizační transformace působením oksylovaného methanolu použitého k rozkladu iminových skupin sítě.



Obr. 62 ¹³C CP/MAS NMR spektra a adsorpční (plné body) a desorpční (prázdné body) izotermu N₂ (77 K) pro primární síť P(M16) a hydrolyzou modifikovanou síť P(M16)H.

Texturní charakterizace metodou adsorpčních/desorpčních izoterem N_2 (77 K) jednoznačně potvrdila úspěšné pospolymerizační zavedení mikroporézní textury do sítě P(M16)H. Hodnoty $S_{BET} = 464 \text{ m}^2/\text{g}$, $V_{mi} = 0,19 \text{ cm}^3/\text{g}$ a $V_{tot} = 0,25 \text{ cm}^3/\text{g}$ byly jen mírně nižší než hodnoty dosažené v případě výše diskutovaných kopolymerních sítí P(M14/TEPhM)H a P(M15/TEPhM)H (Tab. 10).

Výsledky prezentované v této kapitole ukazují, že při použití námi zavedené dvoukrokové přípravy funkcionalizovaných polyacetylenových POP je možné v druhém postpolymerizačně modifikačním kroku cestou odstranění templátovacích molekul z primárních neporézních sítí přeměnit tyto sítě na produkty typu POP s mikroporézní texturou a specifickými povrchy okolo $500 \text{ m}^2/\text{g}$. Toto zjištění je z pohledu tvorby porézní textury v POP zajímavé. Ukazuje se totiž, že i při použití (ko)monomerů s objemnými postranními skupinami vykazovaly námi studované primární sítě stále pevnou hypersít'ovanou architekturu s potenciálními póry zcela vyplněnými templátovacími segmenty. Templátovací segmenty však zřejmě výrazněji nepřispívaly ke stabilitě architektury sítí, neboť jejich odstranění nebylo doprovázeno zhroucením této architektury. Odstraněním templátovacích segmentů došlo zřejmě pouze k rozsáhlému „vyprázdnění“ primárně zaplněných porézních prostorů v sítích, které bylo manifestováno vysokými hodnotami specifických povrchů finálních POP.

Finální POP popsán v této kapitole byly převážně aromatického charakteru a nesly funkční skupiny $-\text{CH}=\text{O}$ nebo $-\text{NH}_2$ navázané na aromatická jádra. Aromatické porézní sítě stejného kovalentního složení je potenciálně možné připravit i přímou jedнокrokovou homo- nebo kopolymerizací při použití monomerů typu ethynylovaných benzaldehydů a anilinů, neboť tyto monomery jsou i v nechráněné podobě kompatibilní s polymerizačním katalyzátorem (na rozdíl od funkcionalizovaných alifatických monomerů, Kap. 4.2.1). V rámci této disertace byl v Kap. 4.1.4 popsán POP připravený homopolymerizací 3,5-diethynylbenzaldehydu označený kódem P(DEBA). P(DEBA) vykazoval stejné kovalentní složení jako P(M16)H popsáný v této kapitole. Specifický povrch jedнокrokově připraveného P(DEBA) činil $916 \text{ m}^2/\text{g}$, což byl zhruba dvojnásobek hodnoty S_{BET} určené pro dvoukrokově připravený P(M16)H. Oba POP se dále značně lišily v distribuci velikostí pórů, konkrétně v příspěvku V_{mi} k celkové porozitě V_{tot} . P(DEBA) byl mikro/mesoporézní s hodnotou podílu $V_{mi}/V_{tot} = 0,23$, zatímco P(M16)H vykazoval převažující mikroporézní texturu s vysokou hodnotou podílu $V_{mi}/V_{tot} = 0,76$. Ukázalo se tedy, že použitím různých metod pro přípravu POP stejného kovalentního složení je možné (alespoň částečně) modifikovat texturní parametry těchto POP.

4.2.3 Fyzisorpční aplikace POP připravených templátovací technikou

V kapitolách Kap. 4.2.1 a Kap. 4.2.2 byla popsána příprava funkcionalizovaných polyacetylenových POP kombinací řetězové polymerizace a kovalentního templátování. Tímto způsobem se podařilo připravit POP s vysokým specifickým povrchem obsahující funkční skupiny $-NH_2$, $-CH=O$ a $-CH_2OH$, a to ve vysokém množství (až 9,61 mmol/g). Porozita těchto POP byla buď zčásti nebo kompletně vytvořena templátováním, tedy jiným mechanismem, než tomu bylo u funkcionalizovaných POP diskutovaných v Kap. 4.1. Bylo proto namístě otestovat, zda funkčními skupinami osazený povrch takto připravených POP bude vykazovat obdobnou adsorpční aktivitu, jakou jsme v Kap. 4.1.3 prokázali u sítí, jejichž porozita vznikla výhradně v důsledku polymerizačního procesu.

Tab. 11 Kapacita sítí při reverzibilní sorpci CO_2 . a_{CO_2} je adsorbované množství CO_2 v mg/g, $a_{CO_2/S}$ je adsorbované množství CO_2 vztažené na 1 m^2 povrchu sítě (tlak CO_2 1 bar, teplota 273 K). c značí obsah funkčních skupin v sítích, Q_{st} je isosterické teplo adsorpce určené pro pokrytí 0,5 mmol/g.

Č.	kód sítě	c [mmol/g]	S_{BET} [m^2/g]	a_{CO_2} [mg/g]	$a_{CO_2/S}$ [$\mu g/m^2$]	Q_{st} [kJ/mol]
1	P(M12/TEB 1:1)H	4,90	911	99	109	26
2	P(M12/TEB 3:1)H	9,61	534	88	164	29
3	P(M13/TEB 1:1)H	4,85	794	73	97	26
4	P(M13/TEB 3:1)H	9,42	409	75	184	27
5	P(M14/TEPhM)H	4,27	623	76	122	26
6	P(M15/TEPhM)H	4,52	522	70	133	25
7	P(M16)H	6,50	464	74	158	28

Všechny funkcionalizované POP z Kap. 4.2.1 a Kap. 4.2.2 vykazovaly aktivitu při reverzibilním zachytu oxidu uhličitého. Adsorpční kapacity a_{CO_2} (v jednotkách mg/g) a $a_{CO_2/S}$ (v jednotkách $\mu g/m^2$) získané při tlaku $p = 1$ bar a teplotě $T = 273$ K jsou pro jednotlivé sítě uvedeny v Tab. 11. Adsorpční kapacity a_{CO_2} se pohybovaly v rozmezí hodnot $a_{CO_2} = 70 - 99$ mg/g, byly tedy srovnatelné s hodnotami a_{CO_2} získanými pro sítě připravené přímou polymerizací nechráněných funkcionalizovaných monomerů (Kap. 4.1.3). Abychom mohli vyhodnotit vliv obsahu funkčních skupin v sítích, byly obdobně jako v Kap. 4.1.3, hodnoty a_{CO_2} vztaženy na 1 m^2 povrchu sítí a označeny jako $a_{CO_2/S}$ (Tab. 11). Ukázalo se, že s rostoucím obsahem funkčních skupin v sítích rostly i hodnoty $a_{CO_2/S}$. Nejvýrazněji se to projevilo u dvojice sítí s funkčními skupinami $-CH_2OH$

(Tab. 11, Č. 3 a 4), kdy síť P(M13/TEB 3:1)H vykazovala bezmála dvojnásobnou hodnotu $a_{CO_2/S}$ než síť P(M13/TEB 1:1)H s nižším obsahem funkčních skupin. Zhruba obdobný trend bylo také možné sledovat u sítí funkcionalizovaných skupinami -CH=O (Tab. 11, Č. 1, 2, 5 a 7). Charakter a obsah funkčních skupin v sítích nicméně příliš neovlivnil hodnoty isosterických tepel adsorpce, Q_{st} , které činily 27 až 29 kJ/mol pro sítě s vyšším obsahem funkčních skupin (Tab. 11, Č. 2, 4 a 7) a 25 až 26 kJ/mol pro sítě s nižším obsahem funkčních skupin (Tab. 11, Č. 1, 3, 5 a 6). Domníváme se (stejně jako v rámci diskuse v Kap. 4.1.3), že funkční skupiny díky svému polarizačnímu vlivu zřejmě primárně zvyšovaly v sítích počet míst vhodných pro záchyt CO_2 a pouze mírně ovlivňovaly energii tohoto záchytu.

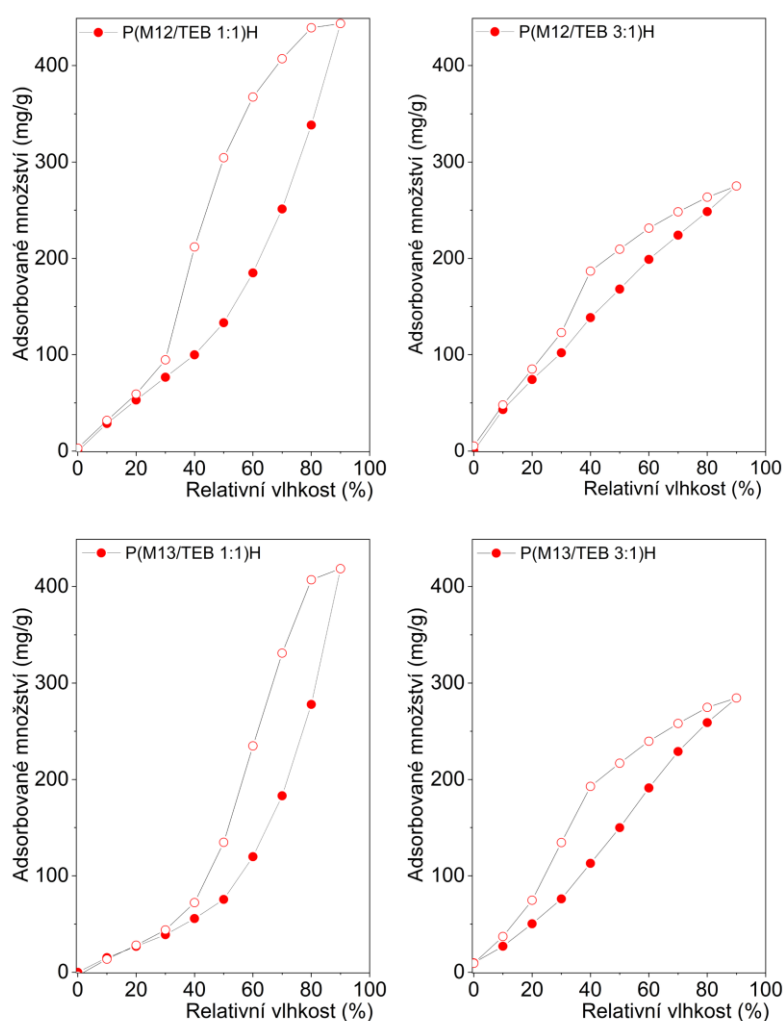
Sítě P(M12/TEB 1:1)H, P(M12/TEB 3:1)H, P(M13/TEB 1:1)H a P(M13/TEB 3:1)H obsahující skupiny -CH=O a -CH₂OH (diskutované v Kap. 4.2.1) byly testovány při reverzibilním záchytu vodní páry (297 K). Kapacity záchytu vodní páry při RH = 40 %, a_{H_2ORH40} , a při RH = 90 %, a_{H_2ORH90} , jsou uvedeny v Tab. 12, získané adsorpční/desorpční izotermy jsou na Obr. 63. Izotermy byly měřeny ve dvou po sobě následujících adsorpčně-desorpčních cyklech, přičemž byla dosažena velmi dobrá shoda výsledných závislostí. Kapacity a_{H_2ORH90} se pohybovaly od 272 do 445 mg/g, což byly hodnoty většinou vyšší než a_{H_2ORH40} sítí diskutovaných v Kap. 4.1.3.

Tab. 12 Kapacity sítí při reverzibilní sorpci H_2O , a_{H_2ORH40} (297 K, RH = 40 %) a a_{H_2ORH90} (297 K, RH = 90 %). V_{tot} značí celkový objem pórů sítí.

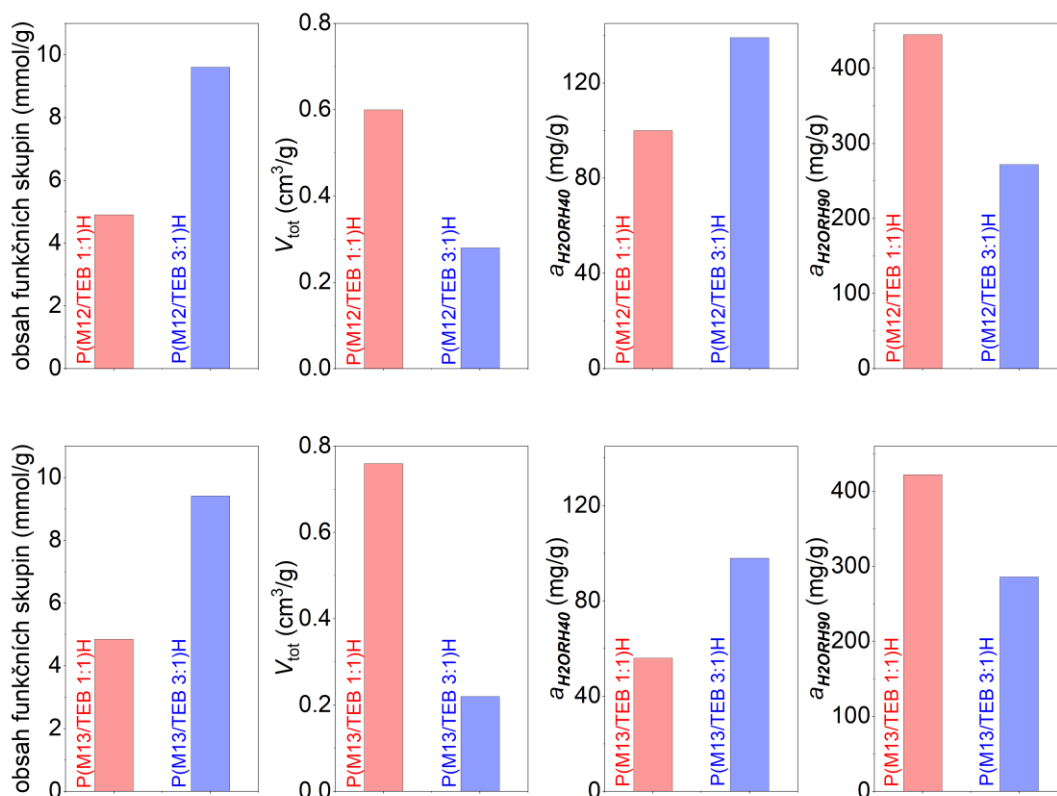
kód sítě	V_{tot} [cm ³ /g]	a_{H_2ORH40} [mg/g]	a_{H_2ORH90} [mg/g]
P(M12/TEB 1:1)H	0,60	100	445
P(M12/TEB 3:1)H	0,28	139	272
P(M13/TEB 1:1)H	0,76	56	422
P(M13/TEB 3:1)H	0,22	98	286

Na záchytu vodní páry na P(M12/TEB 1:1)H, P(M12/TEB 3:1)H, P(M13/TEB 1:1)H a P(M13/TEB 3:1)H se opět podílely dva jevy: (i) za nižších hodnot RH dominovala adsorpce na povrchu sítí a objemové zaplňování menších pórů, (ii) při hodnotách RH > 40 %, pak k záchytu výrazně přispívala kapilární kondenzace vody ve větších pórech způsobující hysterezi na adsorpčních/desorpčních izotermách, jak bylo diskutováno v Kap. 4.1.3. Účinnost povrchové adsorpce (počáteční fáze záchytu) rostla se zvyšujícím se obsahem funkčních skupin -CH=O a -CH₂OH v sítích následovně:

$P(M12/TEB\ 1:1)H < P(M12/TEB\ 3:1)H$ a $P(M13/TEB\ 1:1)H < P(M13/TEB\ 3:1)H$, jak je možné pozorovat z počátečního průběhu adsorpčních/desorpčních izoterem na Obr. 63 a z hodnot $a_{H_2O, RH40}$ v Tab. 12. Při vyšších hodnotách RH, kdy dominoval proces kapilární kondenzace, byla kapacita záchytu zřejmě výrazně ovlivňována hodnotou celkového objemu pórů (V_{tot}), která byla vyšší v případě sítí $P(M12/TEB\ 1:1)H$ a $P(M13/TEB\ 1:1)H$ než v případě sítí $P(M12/TEB\ 3:1)H$ a $P(M13/TEB\ 3:1)H$. Proto hodnoty $a_{H_2O, RH90}$ narůstaly následovně: $P(M12/TEB\ 3:1)H \sim P(M13/TEB\ 3:1)H < P(M12/TEB\ 1:1)H \sim P(M13/TEB\ 1:1)H$. Vliv obsahu funkčních skupin a celkového objemu pórů sítí na hodnoty $a_{H_2O, RH40}$ a $a_{H_2O, RH90}$ je graficky znázorněn na Obr. 64.



Obr. 63 Adsorpční (plné body) a desorpční (prázdné body) izotermy vodní páry (297 K) na sítích $P(M12/TEB\ 1:1)H$, $P(M12/TEB\ 3:1)H$, $P(M13/TEB\ 1:1)H$, $P(M13/TEB\ 3:1)H$.

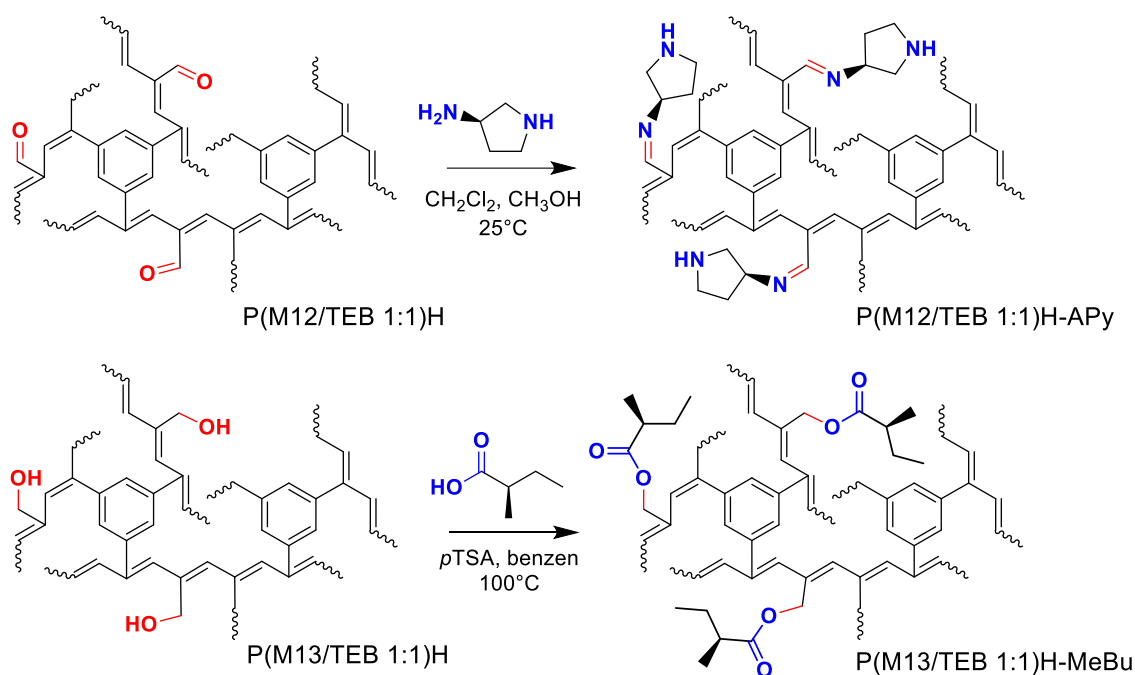


Obr. 64 Vztah mezi obsahem funkčních skupin, hodnotami V_{tot} a kapacitami záchytu vodní páry a_{H_2ORH40} a a_{H_2ORH90} pro dvojice sítí (i) P(M12/TEB 1:1)H a P(M12/TEB 3:1)H a (ii) P(M13/TEB 1:1)H a P(M13/TEB 3:1)H.

Vysokou aktivitu hydrolyzou modifikovaných sítí P(M12/TEB 1:1)H, P(M12/TEB 3:1)H, P(M13/TEB 1:1)H a P(M13/TEB 3:1)H při adsorpci vodní páry lze považovat za důkaz, že po odstranění templátu byly nově vzniklé funkční skupiny v těchto sítích dobře dostupné pro molekuly vody. Diskutovaná funkcionizace POP kyslík obsahujícími skupinami se opět ukázala (obdobně jako v Kap. 4.1.3) jako pozitivní pro účinnost záchytu vodní páry.

4.2.4 Postpolymerizační modifikace POP připravených templátovací technikou

Polyacetylenové POP připravené kombinací řetězové polymerizace a kovalentního templátování obsahovaly reaktivní heteroatomické funkční skupiny, díky kterým byly tyto POP potenciálně vhodným materiálem pro další modifikaci, např. cestou postsyntetického kovalentního zabudování speciálních funkčních segmentů. Pro posouzení schůdnosti takové modifikace jsme vybraly dva POP diskutované v Kap. 4.2.1, které vykazovaly vysoký specifický povrch: (i) P(M12/TEB 1:1)H obsahující skupiny $-\text{CH}=\text{O}$ a vykazující $S_{\text{BET}} = 911 \text{ m}^2/\text{g}$ a (ii) P(M13/TEB 1:1)H obsahující skupiny $-\text{CH}_2\text{OH}$ a vykazující $S_{\text{BET}} = 794 \text{ m}^2/\text{g}$. Jako modifikační činidla byly zvoleny enantiomery malých chirálních molekul nesoucích vhodné funkční skupiny. Konkrétně, P(M13/TEB 1:1)H byl modifikován pomocí (*S*)-(+)-2-methylbutanové kyseliny, pro modifikaci P(M12/TEB 1:1)H byl použit (*R*)-(+)-3-aminopyrrolidin (Obr. 65).

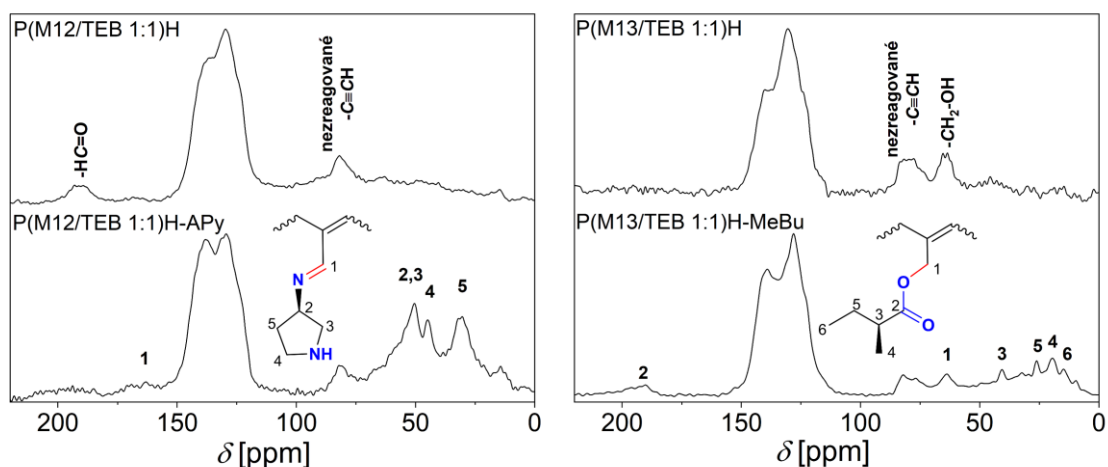


Obr. 65 Postpolymerizační kovalentní modifikace sítě P(M12/TEB 1:1)H a P(M13/TEB 1:1)H molekulami (*R*)-(+)-3-aminopyrrolidinu a (*S*)-(+)-2-methylbutanové kyseliny. *p*TSA značí *para*-toluensulfonovou kyselinu použitou jako kyselý katalyzátor esterifikace.

Modifikace P(M13/TEB 1:1)H probíhala jako esterifikační reakce mezi skupinami $-\text{OH}$ sítě a skupinami $-\text{COOH}$ přítomnými v modifikačním činidle. Vzniklá síť P(M13/TEB 1:1)H-MeBu obsahovala segmenty 2-methylbutanové kyseliny navázané

pomocí esterových vazeb (Obr. 65). Modifikace P(M12/TEB 1:1)H probíhala jako kondenzační reakce aldehydových skupin sítě a aminových skupin modifikačního činidla a vedla ke vzniku sítě P(M12/TEB 1:1)H-APy, ve které byly pyrrolidinové segmenty připojeny k síti prostřednictvím iminových vazeb (Obr. 65).

Na Obr. 66 je uvedeno srovnání ^{13}C CP/MAS NMR spekter POP před a po kovalentní modifikaci. ^{13}C CP/MAS NMR spektra obou modifikovaných sítí P(M12/TEB 1:1)H-APy a P(M13/TEB 1:1)H-MeBu obsahovala široký a jen částečně rozlišený soubor signálů v alifatické oblasti odpovídající rezonanci atomů uhlíku s sp^3 hybridizací, tedy atomům uhlíku pyrrolidinových a 2-methylbutylových segmentů. ^{13}C CP/MAS NMR spektrum sítě P(M13/TEB 1:1)H-MeBu dále nově obsahovalo signál při $\delta = 192$ ppm, který odpovídal rezonanci atomů uhlíku nově vzniklých esterových skupin $-\text{C}(\text{O})-\text{O}-$. Modifikace P(M12/TEB 1:1)H na P(M12/TEB 1:1)H-APy byla doprovázena zánikem signálu atomů uhlíku skupin $-\text{CH}=\text{O}$ při $\delta = 190$ ppm ve spektru modifikované sítě. Tento signál byl nahrazen málo intenzivním signálem při $\delta = 163$ ppm odpovídajícím rezonanci atomů uhlíku nově vzniklých azomethinových skupin ($-\text{CH}=\text{N}-$). Rozsah modifikace P(M13/TEB 1:1)H na P(M13/TEB 1:1)H-MeBu byl na základě intenzit signálů v ^{13}C CP/MAS NMR spektru P(M13/TEB 1:1)H-MeBu odhadnut na 40 %, do sítě se tedy podařilo zavést methylbutylové segmenty v množství 1,9 mmol/g. Modifikace sítě P(M12/TEB 1:1)H na P(M12/TEB 1:1)H-APy byla úspěšnější. Na základě elementární analýzou stanoveného poměru obsahů dusíku a uhlíku v modifikované síti byl rozsah modifikace odhadnut na 75 %; do sítě se tedy podařilo zavést pyrrolidin-3-yllové segmenty v množství 3,7 mmol/g.



Obr. 66 ^{13}C CP/MAS NMR spektra sítí P(M12/TEB 1:1)H a P(M13/TEB 1:1)H a kovalentně modifikovaných sítí P(M12/TEB 1:1)H-APy a P(M13/TEB 1:1)H-MeBu.

Tab. 13 Specifický povrch, S_{BET} , objem mikropórů V_{mi} a celkový objem pórů V_{tot} výchozích a kovalentně modifikovaných sítí. c značí obsah kovalentně zabudovaných chirálních segmentů.

kód sítě	účinnost modifikace [%]	c [mmol/g]	S_{BET} [m ² /g]	V_{mi} [cm ³ /g]	V_{tot} [cm ³ /g]
P(M12/TEB 1:1)H	-	0	911	0,35	0,60
P(M12/TEB 1:1)H-APy	75	3,7	348	0,12	0,27
P(M13/TEB 1:1)H	-	0	794	0,29	0,76
P(M13/TEB 1:1)H-MeBu	40	1,9	649	0,24	0,68

Modifikované sítě P(M12/TEB 1:1)H-APy a P(M13/TEB 1:1)H-MeBu neztratily v důsledku kovalentního navázání malých molekul na svůj povrch mikro/mesoporézní texturu, nicméně modifikace byla v obou případech doprovázena poklesem hodnot texturních charakteristik, jak je patrné z Tab. 13. P(M12/TEB 1:1)H-APy modifikovaný s vysokou účinností 75 % vykazoval stále uspokojivou hodnotu specifického povrchu $S_{\text{BET}} = 348 \text{ m}^2/\text{g}$ a mohl by být s ohledem na vysoký obsah zabudovaných chirálních segmentů (3,7 mmol/g) perspektivní pro enantioselektivní aplikace.

5 ZÁVĚR

- ❖ Byla popsána příprava funkcionalizovaných hypersesít'ovaných porézních polyacetylenových POP jednkrokovou řetězovou koordinační homopolymerizací. Jako monomery byly využity substituované 1,3-diethynylbenzeny, které zajišťovaly současně jak funkcionalizaci, tak hypersesít'ování vznikajících produktů. Touto atomově úspornou cestou byla ve vysokých výtěžcích připravena série POP s vysokým obsahem (7,87 mmol/g) následujících univalentních funkčních skupin: -F, -Cl, -Br, -NO₂, -COOCH₃, -CH₂OH, -COOH a -CH=O umístěných na aromatických segmentech POP. Připravené POP vykazovaly permanentní mikro/mesoporozitu a vysoké specifické povrchy 450 – 1062 m²/g. Příspěvek mesopórů k celkovému objemu pórů výrazně závisel na charakteru funkčních skupin POP a pohyboval se od zhruba 30 % pro převážně mikroporézní POP se skupinami -NO₂, -COOCH₃, -CH₂OH a -COOH do hodnot okolo 70 % pro výrazně texturně hierarchizované POP se skupinami -F, -Cl, -Br a -CH=O. Různý charakter distribuce velikostí pórů jednotlivých POP pravděpodobně odrážel různý průběh fázové separace POP při polymerizaci.
- ❖ POP typu funkcionalizovaných poly(1,3-diethynylbenzen)ů byly aktivní při reverzibilní fyzisorpci CO₂, vodní páry a par benzenu, přičemž záchyt těchto adsorptivů byl zčásti řízen typem funkčních skupin POP. Kapacity záchytu CO₂ byly pozitivně ovlivněny zejména kyslík obsahujícími skupinami funkcionalizujícími POP, přičemž dosahovaly hodnot do 8 hm. % (1 bar, 273 K). Halogenované POP vykazovaly vysoké kapacity záchytu par benzenu činící 673 - 971 mg/g (laboratorní teplota a nasycená tenze benzenových par) a mohly by být aplikačně zajímavé pro sorpční odstraňování par nepolárních rozpouštědel ze vzduchu. POP funkcionalizované skupinami -COOCH₃, -CH₂OH, -COOH a -CH=O byly naopak účinné při záchytu vodní páry ze vzduchu, kdy bylo dosaženo vysokých kapacit záchytu 232 - 314 mg/g (297 K, relativní vlhkost 90 %).
- ❖ Poly(1,3-diethynylbenzen)ový POP funkcionalizovaný skupinami -CH=O byl aktivní při selektivní chemisorpci methanolu, ethanolu a *p*-toluidinu z kapalně fáze, přičemž nejvyšší chemisorpční záchyt činil 350 mg/g (laboratorní teplota). Methanol

a ethanol byly chemisorbovány ve formě acetalů, *p*-toluidin ve formě Schiffovy báze. Chemisorpce byly plně reverzibilní, chemisorbované složky bylo možné z POP kvantitativně uvolnit kyselou hydrolyzou.

- ❖ Poly(1,3-diethynylbenzen)ový POP funkcionalizovaný skupinami -CH=O byl dále úspěšně kovalentně modifikován kondenzační reakcí s ethylendiaminem. Modifikace byla úpravou složení reakční soustavy vedena buď k dodatečnému postpolymerizačnímu síťování spojkami =N-CH₂CH₂-N= nebo k zavedení postranních segmentů =N-CH₂CH₂NH₂. POP modifikovaný segmenty obsahujícími bazické skupiny -NH₂ (i) vykazoval zvýšenou kapacitu záchytu CO₂ činící 360 mg/g, (7 bar, 273 K), (ii) byl aktivní při fyzisorpčním záchytu ibuprofenu z roztoku (1,13 g/g, laboratorní teplota) a (iii) byl účinným heterogenním organokatalyzátorem aldolové kondenzace benzaldehydu s *n*-heptanalem.

- ❖ Byla zavedena a optimalizována nová metoda přípravy funkcionalizovaných hypersieťovaných polyacetylenových POP kombinující řetězové koordinační polymerizace acetylenických monomerů a kovalentní templátování využívající chemie chránících skupin. Účinným postpolymerizačním hydrolytickým detemplátováním byly primární sítě s chránícími segmenty typu acetalů nebo Schiffových bází transformovány na POP s vysokým a laditelným obsahem (až 9,61 mmol/g) skupin -CH₂OH, -CH=O a -NH₂. Vyvinutá metoda umožňovala umístit tyto skupiny jak do síťujících, tak do lineárních jednotek POP a to i do těsné blízkosti hlavních polyacetylenových řetězců. Odstranění chránících segmentů vedlo nejen k funkcionalizaci, ale též k modifikaci porézní textury sítí ve smyslu zvýšení objemu pórů a specifického povrchu. V rámci vývoje této techniky byly dokonce připraveny POP, jejichž porézní textura byla kompletně vytvořena cestou detemplátování. Mikro/mesoporézní POP připravené kombinací polymerizace a templátování vykazovaly specifický povrch 409 - 911 m²/g, příspěvek mesopórů k celkovému objemu pórů se pohyboval od 20 do 60 %.

- ❖ Funkcionalizované POP připravené kombinací polymerizace a templátování vykazovaly kapacity reverzibilního záchytu CO₂ až 10 hm. % (1 bar, 273 K). POP se skupinami -CH₂OH a -CH=O byly (díky těmto skupinám) vysoce účinné při reverzibilním záchytu vodní páry ze vzduchu, kdy bylo dosaženo kapacity záchytu

až 445 mg/g (297 K, relativní vlhkost 90 %). Bylo tedy zřejmé, že funkční skupiny zavedené do POP detemplátovací technikou byly dobře dostupné pro molekuly (testovaných) adsorptivů.

- ❖ Z pohledu potenciálních funkčních aplikací se jako nejzajímavější ukázala vysoká účinnost fyzisorpčního záchytu vodní páry prokázaná u polyacetylenových POP funkcionalizovaných skupinami $-\text{COOCH}_3$, $-\text{CH}_2\text{OH}$, $-\text{COOH}$ a $-\text{CH}=\text{O}$, které byly připraveny jak přímou homopolymerizací tak cestou využívající templátování. Záchyt vodní páry byl reverzibilní a dovoval realizovat opakované izotermické adsorpční/desorpční cykly řízené pouze změnami relativní vlhkosti vzduchu. Na záchytu vodní páry se podílely dva jevy: (i) povrchová adsorpce, jejíž účinnost závisela na rozsahu funkcionalizace POP skupinami schopnými interagovat s molekulami vody a navazující (ii) kapilární kondenzace vody ve větších pórech, která byla pozitivně ovlivňovaná objemem pórů funkcionalizovaných POP.

6 REFERENCE

- [1] D. Taylor, S.J. Dalgarno, Z. Xu, F. Vilela, *Chem. Soc. Rev.* 49 (2020) 3981–4042. <https://doi.org/10.1039/C9CS00315K>.
- [2] V. Ramar, A. Balraj, *Energy & Fuels* 36 (2022) 13479–13505. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.2c02585>.
- [3] H. Balcar, J. Čejka, *Catalysts* 9 (2019). <https://doi.org/10.3390/catal9090743>.
- [4] K.M. Thomas, *Catal. Today* 120 (2007) 389–398. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2006.09.015>.
- [5] Y. Wu, B.M. Weckhuysen, *Angew. Chem. Int. Ed.* 60 (2021) 18930–18949. <https://doi.org/10.1002/anie.202104318>.
- [6] S. Luo, Z. Zeng, H. Wang, W. Xiong, B. Song, C. Zhou, A. Duan, X. Tan, Q. He, G. Zeng, Z. Liu, R. Xiao, *Prog. Polym. Sci.* 115 (2021) 101374. <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2021.101374>.
- [7] T. Islamoglu, Z. Chen, M.C. Wasson, C.T. Buru, K.O. Kirlikovali, U. Afrin, M.R. Mian, O.K. Farha, *Chem. Rev.* 120 (2020) 8130–8160. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.9b00828>.
- [8] V.A. Davankov, M.P. Tsyurupa, *React. Polym.* 13 (1990) 27–42. [https://doi.org/10.1016/0923-1137\(90\)90038-6](https://doi.org/10.1016/0923-1137(90)90038-6).
- [9] A.G. Slater, A.I. Cooper, *Science* 348 (2015) aaa8075. <https://doi.org/10.1126/science.aaa8075>.
- [10] J.-S.M. Lee, A.I. Cooper, *Chem. Rev.* 120 (2020) 2171–2214. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.9b00399>.
- [11] N.B. McKeown, P.M. Budd, *Chem. Soc. Rev.* 35 (2006) 675–683. <https://doi.org/10.1039/B600349D>.
- [12] J. Song, N. Du, Y. Dai, G.P. Robertson, M.D. Guiver, S. Thomas, I. Pinnau, *Macromolecules* 41 (2008) 7411–7417. <https://doi.org/10.1021/ma801000u>.
- [13] C.G. Bezzu, M. Carta, A. Tonkins, J.C. Jansen, P. Bernardo, F. Bazzarelli, N.B. McKeown, *Adv. Mater.* 24 (2012) 5930–5933. <https://doi.org/10.1002/adma.201202393>.

- [14] N. Du, G.P. Robertson, I. Pinnau, S. Thomas, M.D. Guiver, *Macromol. Rapid Commun.* 30 (2009) 584–588. <https://doi.org/10.1002/marc.200800795>.
- [15] B.S. Ghanem, M. Hashem, K.D.M. Harris, K.J. Msayib, M. Xu, P.M. Budd, N. Chaukura, D. Book, S. Tedds, A. Walton, N.B. McKeown, *Macromolecules* 43 (2010) 5287–5294. <https://doi.org/10.1021/ma100640m>.
- [16] N.B. McKeown, *Sci. China Chem.* 60 (2017) 1023–1032. <https://doi.org/10.1007/s11426-017-9058-x>.
- [17] Z.-X. Low, P.M. Budd, N.B. McKeown, D.A. Patterson, *Chem. Rev.* 118 (2018) 5871–5911. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.7b00629>.
- [18] N.B. McKeown, P.M. Budd, K.J. Msayib, B.S. Ghanem, H.J. Kingston, C.E. Tattershall, S. Makhseed, K.J. Reynolds, D. Fritsch, *Chem. Eur. J.* 11 (2005) 2610–2620. <https://doi.org/10.1002/chem.200400860>.
- [19] P.M. Budd, S.M. Makhseed, B.S. Ghanem, K.J. Msayib, C.E. Tattershall, N.B. McKeown, *Mater. Today* 7 (2004) 40–46. [https://doi.org/10.1016/S1369-7021\(04\)00188-9](https://doi.org/10.1016/S1369-7021(04)00188-9).
- [20] J.-X. Jiang, F. Su, H. Niu, C.D. Wood, N.L. Campbell, Y.Z. Khimyak, A.I. Cooper, *Chem. Commun.* (2008) 486–488. <https://doi.org/10.1039/B715563H>.
- [21] J.-X. Jiang, F. Su, A. Trewin, C.D. Wood, N.L. Campbell, H. Niu, C. Dickinson, A.Y. Ganin, M.J. Rosseinsky, Y.Z. Khimyak, A.I. Cooper, *Angew. Chem. Int. Ed.* 46 (2007) 8574–8578. <https://doi.org/10.1002/anie.200701595>.
- [22] P. Mu, H. Sun, J. Zang, Z. Zhu, W. Liang, F. Yu, L. Chen, A. Li, *React. Funct. Polym.* 106 (2016) 105–111. <https://doi.org/10.1016/j.reactfunctpolym.2016.07.009>.
- [23] Y.-Y. Cui, H.-B. Ren, C.-X. Yang, X.-P. Yan, *Chem. Eng. J.* 373 (2019) 606–615. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2019.05.082>.
- [24] J.-X. Jiang, F. Su, A. Trewin, C.D. Wood, H. Niu, J.T.A. Jones, Y.Z. Khimyak, A.I. Cooper, *J. Am. Chem. Soc.* 130 (2008) 7710–7720. <https://doi.org/10.1021/ja8010176>.
- [25] J.R. Holst, E. Stöckel, D.J. Adams, A.I. Cooper, *Macromolecules* 43 (2010) 8531–8538. <https://doi.org/10.1021/ma101677t>.

- [26] J. Schmidt, M. Werner, A. Thomas, *Macromolecules* 42 (2009) 4426–4429. <https://doi.org/10.1021/ma9005473>.
- [27] L. Chen, Y. Honsho, S. Seki, D. Jiang, *J. Am. Chem. Soc.* 132 (2010) 6742–6748. <https://doi.org/10.1021/ja100327h>.
- [28] Z. Xie, Y. Wei, X. Zhao, Y. Li, S. Ding, L. Chen, *Mater. Chem. Front.* 1 (2017) 867–872. <https://doi.org/10.1039/C6QM00190D>.
- [29] N. Popp, T. Homburg, N. Stock, J. Senker, *J. Mater. Chem. A* 3 (2015) 18492–18504. <https://doi.org/10.1039/C5TA02504D>.
- [30] C. Xu, N. Hedin, *J. Mater. Chem. A* 1 (2013) 3406–3414. <https://doi.org/10.1039/c3ta01160g>.
- [31] Z. Guo, P. Sun, X. Zhang, J. Lin, T. Shi, S. Liu, A. Sun, Z. Li, *Chem. Asian. J.* 13 (2018) 2046–2053. <https://doi.org/10.1002/asia.201800698>.
- [32] G. Li, B. Zhang, J. Yan, Z. Wang, *Chem. Commun.* 50 (2014) 1897–1899. <https://doi.org/10.1039/C3CC48593E>.
- [33] A. Singh, P. Verma, S. Laha, D. Samanta, S. Roy, T.K. Maji, *ACS Appl. Mater. Interfaces* 12 (2020) 20991–20997. <https://doi.org/10.1021/acsami.0c05182>.
- [34] G. Li, B. Zhang, Z. Wang, *Macromol. Rapid. Commun.* 35 (2014) 971–975. <https://doi.org/10.1002/marc.201400013>.
- [35] Z.J. Wang, R. Li, K. Landfester, K.A.I. Zhang, *Polymer (Guildf)* 126 (2017) 291–295. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2017.04.052>.
- [36] S. Yuan, B. Dorney, D. White, S. Kirklin, P. Zapol, L. Yu, D.-J. Liu, *Chem. Commun.* 46 (2010) 4547–4549. <https://doi.org/10.1039/C0CC00235F>.
- [37] S. Yuan, S. Kirklin, B. Dorney, D.-J. Liu, L. Yu, *Macromolecules* 42 (2009) 1554–1559. <https://doi.org/10.1021/ma802394x>.
- [38] L. Ma, M.M. Wanderley, W. Lin, *ACS Catal.* 1 (2011) 691–697. <https://doi.org/10.1021/cs2001303>.
- [39] P. Kuhn, A. Thomas, M. Antonietti, *Macromolecules* 42 (2009) 319–326. <https://doi.org/10.1021/ma802322j>.
- [40] A. Zupal, E. Slováková, H. Balcar, J. Sedláček, *Macromol. Chem. Phys.* 214 (2013) 2016–2026. <https://doi.org/10.1002/macp.201300317>.

- [41] S. Wu, Y. Liu, G. Yu, J. Guan, C. Pan, Y. Du, X. Xiong, Z. Wang, *Macromolecules* 47 (2014) 2875–2882. <https://doi.org/10.1021/ma500080s>.
- [42] S. Hou, S. Razzaque, B. Tan, *Polym. Chem.* 10 (2019) 1299–1311. <https://doi.org/10.1039/C8PY01730A>.
- [43] S. Yao, X. Yang, M. Yu, Y. Zhang, J.-X. Jiang, *J. Mater. Chem. A* 2 (2014) 8054–8059. <https://doi.org/10.1039/C4TA00375F>.
- [44] M. Saleh, H.M. Lee, K.C. Kemp, K.S. Kim, *ACS Appl. Mater. Interfaces.* 6 (2014) 7325–7333. <https://doi.org/10.1021/am500728q>.
- [45] C. Zhang, P.-C. Zhu, L. Tan, J.-M. Liu, B. Tan, X.-L. Yang, H.-B. Xu, *Macromolecules* 48 (2015) 8509–8514. <https://doi.org/10.1021/acs.macromol.5b02222>.
- [46] A. Modak, Y. Maegawa, Y. Goto, S. Inagaki, *Polym. Chem.* 7 (2016) 1290–1296. <https://doi.org/10.1039/C5PY01900A>.
- [47] L. Tan, B. Li, X. Yang, W. Wang, B. Tan, *Polymer (Guildf)* 70 (2015) 336–342. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2015.06.026>.
- [48] S. Wang, C. Zhang, Y. Shu, S. Jiang, Q. Xia, L. Chen, S. Jin, I. Hussain, A.I. Cooper, B. Tan, *Sci. Adv.* 3 (2023) e1602610. <https://doi.org/10.1126/sciadv.1602610>.
- [49] Y. Cheng, S. Razzaque, Z. Zhan, B. Tan, *Chem. Eng. J.* 426 (2021) 130731. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2021.130731>.
- [50] A.H. Alahmed, M.E. Briggs, A.I. Cooper, D.J. Adams, *J. Mater. Chem. A* 7 (2019) 549–557. <https://doi.org/10.1039/C8TA09359H>.
- [51] V.A. Davankov, S. V. Rogozhin, M.P. Tsyurupa, US Patent, 3729457, *Chem. Abstr.* 75 (1971) 6841B.
- [52] J.-H. Ahn, J.-E. Jang, C.-G. Oh, S.-K. Ihm, J. Cortez, D.C. Sherrington, *Macromolecules* 39 (2006) 627–632. <https://doi.org/10.1021/ma051152n>.
- [53] J. Germain, J.M.J. Fréchet, F. Svec, *Small* 5 (2009) 1098–1111. <https://doi.org/10.1002/sml.200801762>.
- [54] M.P. Tsyurupa, V.A. Davankov, *React. Funct. Polym.* 53 (2002) 193–203. [https://doi.org/10.1016/S1381-5148\(02\)00173-6](https://doi.org/10.1016/S1381-5148(02)00173-6).

- [55] N. Fontanals, R.M. Marcé, F. Borrull, P.A.G. Cormack, *Polym. Chem.* 6 (2015) 7231–7244. <https://doi.org/10.1039/C5PY00771B>.
- [56] L. Tan, B. Tan, *Chem. Soc. Rev.* 46 (2017) 3322–3356. <https://doi.org/10.1039/C6CS00851H>.
- [57] F. Maya, F. Svec, *Polymer (Guildf)* 55 (2014) 340–346. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2013.08.018>.
- [58] C.D. Wood, B. Tan, A. Trewin, H. Niu, D. Bradshaw, M.J. Rosseinsky, Y.Z. Khimiyak, N.L. Campbell, R. Kirk, E. Stöckel, A.I. Cooper, *Chem. Mater.* 19 (2007) 2034–2048. <https://doi.org/10.1021/cm070356a>.
- [59] J. Huang, S.R. Turner, *Polym. Rev.* 58 (2018) 1–41. <https://doi.org/10.1080/15583724.2017.1344703>.
- [60] Z.-A. Qiao, S.-H. Chai, K. Nelson, Z. Bi, J. Chen, S.M. Mahurin, X. Zhu, S. Dai, *Nat. Commun.* 5 (2014) 3705. <https://doi.org/10.1038/ncomms4705>.
- [61] Y. Yang, B. Tan, C.D. Wood, *J. Mater. Chem. A* 4 (2016) 15072–15080. <https://doi.org/10.1039/C6TA05226F>.
- [62] G. Liao, L. Zhong, C.S. Cheung, C. Du, J. Wu, W. Du, H. Zheng, H. Gao, *Microporous Mesoporous Mater.* 307 (2020) 110469. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2020.110469>.
- [63] P. Veverka, K. Jeřábek, *React. Funct. Polym.* 41 (1999) 21–25. [https://doi.org/10.1016/S1381-5148\(99\)00030-9](https://doi.org/10.1016/S1381-5148(99)00030-9).
- [64] J. Germain, J. Hradil, J.M.J. Fréchet, F. Svec, *Chem. Mater.* 18 (2006) 4430–4435. <https://doi.org/10.1021/cm061186p>.
- [65] B. Li, R. Gong, Y. Luo, B. Tan, *Soft Matter* 7 (2011) 10910–10916. <https://doi.org/10.1039/C1SM06113E>.
- [66] J.-Y. Lee, C.D. Wood, D. Bradshaw, M.J. Rosseinsky, A.I. Cooper, *Chem. Commun.* (2006) 2670–2672. <https://doi.org/10.1039/B604625H>.
- [67] F. Liu, W. Kong, C. Qi, L. Zhu, F.-S. Xiao, *ACS Catal.* 2 (2012) 565–572. <https://doi.org/10.1021/cs200613p>.
- [68] Q. Sun, Z. Dai, X. Meng, F.-S. Xiao, *Chem. Mater.* 29 (2017) 5720–5726. <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.7b01878>.

- [69] Q. Sun, Z. Dai, X. Liu, N. Sheng, F. Deng, X. Meng, F.-S. Xiao, *J. Am. Chem. Soc.* 137 (2015) 5204–5209. <https://doi.org/10.1021/jacs.5b02122>.
- [70] R. Gomes, P. Bhanja, A. Bhaumik, *J. Mol. Catal. A Chem.* 411 (2016) 110–116. <https://doi.org/10.1016/j.molcata.2015.10.016>.
- [71] H. Shirakawa, E.J. Louis, A.G. MacDiarmid, C.K. Chiang, A.J. Heeger, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* (1977) 578–580. <https://doi.org/10.1039/C397770000578>.
- [72] J. Sedláček, H. Balcar, *Polym. Rev.* 57 (2017) 31–51. <https://doi.org/10.1080/15583724.2016.1144207>.
- [73] T. Masuda, *J. Polym. Sci. A Polym. Chem.* 45 (2007) 165–180. <https://doi.org/10.1002/pola.21782>.
- [74] P. Mastrorilli, C.F. Nobile, V. Gallo, G.P. Suranna, R. Giannandrea, *Stud. Surf. Sci. Catal.* 145 (2003) 535–536. [https://doi.org/10.1016/S0167-2991\(03\)80296-3](https://doi.org/10.1016/S0167-2991(03)80296-3).
- [75] O. Trhlíková, J. Zedník, H. Balcar, J. Brus, J. Sedláček, *J. Mol. Catal. A Chem.* 378 (2013) 57–66. <https://doi.org/10.1016/j.molcata.2013.05.022>.
- [76] J. Sedláček, J. Vohlídal, *Collect. Czechoslov. Chem. Commun.* 68 (2003) 1745–1790. <https://doi.org/10.1135/cccc20031745>.
- [77] J. Sedláček, J. Vohlídal, S. Cabioch, O. Lavastre, P. Dixneuf, H. Balcar, M. Štícha, J. Pflieger, V. Blechta, *Macromol. Chem. Phys.* 199 (1998) 155–161. [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1521-3935\(19980101\)199:1<155::AID-MACP155>3.0.CO;2-J](https://doi.org/10.1002/(SICI)1521-3935(19980101)199:1<155::AID-MACP155>3.0.CO;2-J).
- [78] J. Wu, C. Wang, D. Zhou, X. Liao, M. Xie, R. Sun, *Macromol. Rapid. Commun.* 37 (2016) 2017–2022. <https://doi.org/10.1002/marc.201600498>.
- [79] N. Sano, K. Banzai, S. Naka, H. Okada, F. Sanda, *J. Polym. Sci. A Polym. Chem.* 53 (2015) 1245–1251. <https://doi.org/10.1002/pola.27557>.
- [80] M. Shiotsuki, F. Sanda, T. Masuda, *Polym. Chem.* 2 (2011) 1044–1058. <https://doi.org/10.1039/C0PY00333F>.
- [81] L. Chen, Y. Chen, W. Zhou, X. He, *Synth Met.* 159 (2009) 576–582. <https://doi.org/10.1016/j.synthmet.2008.11.028>.

- [82] Z.-Q. Yu, J.W.Y. Lam, C.-Z. Zhu, E.-Q. Chen, B.Z. Tang, *Macromolecules* 46 (2013) 588–596. <https://doi.org/10.1021/ma302540k>.
- [83] A. Motoshige, Y. Mawatari, Y. Yoshida, C. Seki, H. Matsuyama, M. Tabata, J. *Polym. Sci. A Polym. Chem.* 50 (2012) 3008–3015. <https://doi.org/10.1002/pola.26089>.
- [84] F. Sanda, M. Shiotsuki, T. Masuda, *Macromol. Symp.* 350 (2015) 67–75. <https://doi.org/10.1002/masy.201400026>.
- [85] Y. Huang, Y. Zhang, W. Yang, J. Deng, *Macromol. Rapid. Commun.* 33 (2012) 212–217. <https://doi.org/10.1002/marc.201100646>.
- [86] H. Huang, W. Yang, J. Deng, *RSC Adv.* 5 (2015) 26236–26245. <https://doi.org/10.1039/C4RA16466K>.
- [87] Y. Liu, S. Li, Q. Zhang, J. Zhang, C. Du, W. Huang, *React. Funct. Polym.* 109 (2016) 131–136. <https://doi.org/10.1016/j.reactfunctpolym.2016.10.015>.
- [88] E. Slováková, A. Zukal, J. Brus, H. Balcar, L. Brabec, D. Bondarev, J. Sedláček, *Macromol. Chem. Phys.* 215 (2014) 1855–1869. <https://doi.org/10.1002/macp.201400198>.
- [89] V. Hanková, E. Slováková, J. Zedník, J. Vohlídal, R. Sivkova, H. Balcar, A. Zukal, J. Brus, J. Sedláček, *Macromol. Rapid. Commun.* 33 (2012) 158–163. <https://doi.org/10.1002/marc.201100599>.
- [90] L. Sekerová, M. Lhotka, E. Vyskočilová, T. Faulkner, E. Slováková, J. Brus, L. Červený, J. Sedláček, *Chem. Eur. J.* 24 (2018) 14742–14749. <https://doi.org/10.1002/chem.201802432>.
- [91] D. Bondarev, R. Sivkova, P. Šuly, M. Polášková, O. Krejčí, R. Křikavová, Z. Trávníček, A. Zukal, M. Kubů, J. Sedláček, *Eur. Polym. J.* 92 (2017) 213–219. <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2017.04.042>.
- [92] A. Hašková, B. Bashta, Š. Titlová, J. Brus, A. Vagenknechtová, E. Vyskočilová, J. Sedláček, *Macromol. Rapid. Commun.* 42 (2021) 2100209. <https://doi.org/10.1002/marc.202100209>.
- [93] Q. Zhang, K. Zeng, C. Wang, P. Wei, X. Zhao, F. Wu, Z. Liu, *New J. Chem.* 46 (2022) 9238–9249. <https://doi.org/10.1039/D1NJ05896G>.

- [94] S. Xiong, X. Tang, C. Pan, L. Li, J. Tang, G. Yu, *ACS Appl. Mater. Interfaces*. 11 (2019) 27335–27342. <https://doi.org/10.1021/acsami.9b07679>.
- [95] F.E. Rodríguez-González, V. Niebla, M. V Velázquez-Tundidor, L.H. Tagle, R. Martin-Trasanco, D. Coll, P.A. Ortiz, N. Escalona, E. Pérez, I.A. Jessop, C.A. Terraza, A. Tundidor-Camba, *React. Funct. Polym.* 167 (2021) 104998. <https://doi.org/10.1016/j.reactfunctpolym.2021.104998>.
- [96] R. Dawson, A. Laybourn, R. Clowes, Y.Z. Khimyak, D.J. Adams, A.I. Cooper, *Macromolecules* 42 (2009) 8809–8816. <https://doi.org/10.1021/ma901801s>.
- [97] K. Dong, Q. Sun, X. Meng, F.-S. Xiao, *Catal. Sci. Technol.* 7 (2017) 1028–1039. <https://doi.org/10.1039/C6CY02458K>.
- [98] A. Munityentwali, C. Li, H. Li, Q. Yang, *Chem. Asian. J.* 16 (2021) 2041–2047. <https://doi.org/10.1002/asia.202100456>.
- [99] S. Bhunia, B. Banerjee, A. Bhaumik, *Chem. Commun.* 51 (2015) 5020–5023. <https://doi.org/10.1039/C4CC09872B>.
- [100] R.M.N. Kalla, M.-R. Kim, I. Kim, *Ind. Eng. Chem. Res.* 57 (2018) 11583–11591. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.8b02418>.
- [101] R.M.N. Kalla, S.S. Reddy, I. Kim, *Catal. Letters* 149 (2019) 2696–2705. <https://doi.org/10.1007/s10562-019-02811-w>.
- [102] B. Kiskan, J. Weber, *ACS Macro Lett.* 1 (2012) 37–40. <https://doi.org/10.1021/mz200060z>.
- [103] T. Ratvijitvech, R. Dawson, A. Laybourn, Y.Z. Khimyak, D.J. Adams, A.I. Cooper, *Polymer (Guildf)* 55 (2014) 321–325. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2013.06.004>.
- [104] C. Xu, Z. Bacsik, N. Hedin, *J Mater Chem A Mater.* 3 (2015) 16229–16234. <https://doi.org/10.1039/C5TA01321F>.
- [105] J.-B. Koo, N. Jiang, S. Saravanamurugan, M. Bejblová, Z. Musilová, J. Čejka, S.-E. Park, *J. Catal.* 276 (2010) 327–334. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2010.09.024>.
- [106] E. Slováková, M. Ješelník, E. Žagar, J. Zedník, J. Sedláček, S. Kovačič, *Macromolecules* 47 (2014) 4864–4869. <https://doi.org/10.1021/ma501142d>.

- [107] M. Seo, S. Kim, J. Oh, S.-J. Kim, M.A. Hillmyer, *J. Am. Chem. Soc.* 137 (2015) 600–603. <https://doi.org/10.1021/ja511581w>.
- [108] J. Lee, M. Seo, *ACS Nano*. 15 (2021) 9154–9166. <https://doi.org/10.1021/acsnano.1c02690>.
- [109] S. Kim, M. Seo, *J. Polym. Sci. A Polym. Chem.* 56 (2018) 900–913. <https://doi.org/10.1002/pola.28966>.
- [110] J. Huang, X. Zhou, A. Lamprou, F. Maya, F. Švec, S.R. Turner, *Chem. Mater.* 27 (2015) 7388–7394. <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.5b03114>.
- [111] L. Ding, H. Gao, F. Xie, W. Li, H. Bai, L. Li, *Macromolecules* 50 (2017) 956–962. <https://doi.org/10.1021/acs.macromol.6b02715>.
- [112] M.-A. MacDonald, R.J. Puddephatt, G.P.A. Yap, *Organometallics* 19 (2000) 2194–2199. <https://doi.org/10.1021/om0000461>.
- [113] L. Shu, M. Mayor, *Chem. Commun.* (2006) 4134–4136. <https://doi.org/10.1039/B609004D>.
- [114] H. Balcar, J. Čejka, J. Kubišta, L. Petrusová, P. Kubát, V. Blechta, *Collect. Czechoslov. Chem. Commun.* 65 (2000) 203–215. <https://doi.org/10.1135/cccc20000203>.
- [115] H. Balcar, J. Sedláček, J. Vohlídal, J. Zedník, V. Blechta, *Macromol. Chem. Phys.* 200 (1999) 2591–2596. [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1521-3935\(19991201\)200:12<2591::AID-MACP2591>3.0.CO;2-N](https://doi.org/10.1002/(SICI)1521-3935(19991201)200:12<2591::AID-MACP2591>3.0.CO;2-N).
- [116] L. Sekerová, P. Březinová, T.T. Do, E. Vyskočilová, J. Krupka, L. Červený, L. Havelková, B. Bashta, J. Sedláček, *ChemCatChem* 12 (2020) 1075. <https://doi.org/10.1002/cctc.201901815>.
- [117] R. Dawson, A.I. Cooper, D.J. Adams, *Polym. Int.* 62 (2013) 345–352. <https://doi.org/10.1002/pi.4407>.
- [118] Y. Byun, S.H. Je, S.N. Talapaneni, A. Coskun, *Chem. Eur. J.* 25 (2019) 10262–10283. <https://doi.org/10.1002/chem.201900940>.
- [119] A. Escudero, R. Vilar, R. Salcedo, T. Ogawa, *Eur. Polym. J.* 31 (1995) 1135–1138. [https://doi.org/10.1016/0014-3057\(95\)00075-5](https://doi.org/10.1016/0014-3057(95)00075-5).

- [120] J. Sedláček, L. Havelková, J. Zedník, R. Coufal, T. Faulkner, H. Balcar, J. Brus, *Macromol. Rapid. Commun.* 38 (2017) 1600792. <https://doi.org/10.1002/marc.201600792>.
- [121] C. Charnay, S. Begu, C. Tourne-Peteilh, L. Nicole, D.A. Lerner, J.M. Devoisselle, *Eur. J. Pharm. Biopharm.* 57 (2004) 533–540. <https://doi.org/10.1016/j.ejph.2003.12.007>.
- [122] M.H. Alkordi, R.R. Haikal, Y.S. Hassan, A.H. Emwas, Y. Belmabkhout, J. *Mater. Chem. A* 3 (2015) 22584–22590. <https://doi.org/10.1039/c5ta05297a>.
- [123] E. Vrbková, Z. Tišler, E. Vyskočilová, D. Kadlec, L. Červený, *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 93 (2018) 166–173. <https://doi.org/10.1002/jctb.5336>.
- [124] E. Vrbková, E. Vyskočilová, L. Červený, *React. Kinet. Mech. Catal.* 121 (2017) 307–316. <https://doi.org/10.1007/s11144-017-1150-x>.
- [125] H. Balcar, J. Sedláček, J. Zedník, V. Blechta, P. Kubát, J. Vohlídal, *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).

7 SEZNAM POUŽITÝCH ZKRATEK

[kat] ₀	počáteční koncentrace katalyzátoru (mmol/l)
[mon] ₀	počáteční koncentrace monomeru (mol/l)
[Rh(nbd)acac]	acetylacetonato(norborna-2,5-dien)rhodium
1,3-DEB	1,3-diethynylbenzen
1,4-DEB	1,4-diethynylbenzen
<i>a</i> _{C6H6}	kapacita záchytu par benzenu, <i>p</i> _{benzen} = 13 kPa, laboratorní teplota
<i>a</i> _{CO2}	adsorpční kapacita CO ₂ (v mg/g), <i>p</i> = 1 bar, <i>T</i> = 273 K
<i>a</i> _{CO2/S}	adsorpční kapacita CO ₂ vztažená na 1 m ² (v μg/m ²), <i>p</i> = 1 bar, <i>T</i> = 273 K
<i>a</i> _{H2ORH40}	kapacita záchytu vodní páry (mg/g) při RH = 40 % a <i>T</i> = 297 K
<i>a</i> _{H2ORH90}	kapacita záchytu vodní páry (mg/g) při RH = 90 % a <i>T</i> = 297 K
AIBN	azobisisobutyronitril
APy	(<i>R</i>)-(+)-3-aminopyrrolidin
BET	Brunauer-Emmett-Teller
BSE	backscattered electrons
CP/MAS NMR	cross-polarization magic-angle spinning NMR
<i>D</i>	průměr pórů (nm)
DEBA	3,5-diethynylbenzaldehyd
DEBPh	4,4'-diethynylbifenyl
DFT	Density Functional Theory
EDA	ethylendiamin

EtOH	ethanol
hm. %	hmotnostní procenta (%)
M1	1,3-diethynylbenzen
M10	1,3-diethynyl-5-(hydroxymethyl)benzen
M11	1,3-diethynylbenzen-5-karboxylová kyselina
M12	propargylaldehyd diethyl acetal
M13	acetaldehyd ethyl propargyl acetal
M14	<i>N</i> -(4-ethynylbenzyliden)-4-methylanilin
M15	<i>N</i> -(4-methylbenzyliden)-4-ethynylanilin
M16	<i>N</i> -(3,5-diethynylbenzyliden)-4-methylanilin
M2	4,6-dimethyl-1,3-diethynylbenzen
M3	5-methyl-1,3-diethynylbenzen
M4	5- <i>n</i> -hexyl-1,3-diethynylbenzen
M5	1,3-diethynyl-5-fluorbenzen
M6	1,3-diethynyl-5-chlorbenzen
M7	1,3-diethynyl-5-brombenzen
M8	1,3-diethynyl-5-nitrobenzen
M9	methyl ester kyseliny 1,3-diethynylbenzen-5-karboxylové
MeBu	(<i>S</i>)-(+)-2-methylbutanová kyselina
MeOH	methanol
M_n	početní střed relativní molekulové hmotnosti
mol. %	molární procenta (%)

P(DEBA)	homopolymerní síť vzniklá polymerizací DEBA, poly(3,5-diethynylbenzaldehyd)
P(DEBA)/EDA1	P(DEBA) po kovalentní modifikaci EDA v molárním poměru -CH=O/-NH ₂ = 1/1
P(DEBA)/EDA2	P(DEBA) po kovalentní modifikaci EDA v molárním poměru -CH=O/-NH ₂ = 1/10
P(DEBA)/EtOH a P(DEBA)/EtOH/reg	P(DEBA) s chemisorbovaným ethanolem a P(DEBA) po chemisorpci a následné regeneraci
P(DEBA)/MeOH a P(DEBA)/MeOH/reg	P(DEBA) s chemisorbovaným methanolem a P(DEBA) po chemisorpci a následné regeneraci
P(DEBA)/tolu a P(DEBA)/tolu/reg	P(DEBA) s chemisorbovaným <i>p</i> -toluidinem a P(DEBA) po chemisorpci a následné regeneraci
P(M1)	homopolymerní síť připravená z monomeru M1
P(M10)	homopolymerní síť připravená z monomeru M10
P(M11)	homopolymerní síť připravená z monomeru M11
P(M12/TEB 1:1)	kopolymerní síť připravená z monomerů M12 a TEB v poměru 1:1
P(M12/TEB 1:1)H	hydrolyticky modifikovaná síť P(M12/TEB 1:1)
P(M12/TEB 1:1)H-APy	síť P(M12/TEB 1:1)H postpolymerizačně kovalentně modifikovaná APy
P(M12/TEB 3:1)	kopolymerní síť připravená z monomerů M12 a TEB v poměru 3:1
P(M12/TEB 3:1)H	hydrolyticky modifikovaná síť P(M12/TEB 3:1)
P(M13/TEB 1:1)	kopolymerní síť připravená z monomerů M13 a TEB v poměru 1:1
P(M13/TEB 1:1)H	hydrolyticky modifikovaná síť P(M13/TEB 1:1)
P(M13/TEB 1:1)H-MeBu	síť P(M13/TEB 1:1)H postpolymerizačně kovalentně modifikovaná MeBu
P(M13/TEB 3:1)	kopolymerní síť připravená z monomerů M13 a TEB v poměru 3:1
P(M13/TEB 3:1)H	hydrolyticky modifikovaná síť P(M13/TEB 3:1)
P(M14/TEPhM)	kopolymerní síť připravená z monomerů M14 a TEPhM v poměru 4:1
P(M14/TEPhM)H	hydrolyticky modifikovaná síť P(M14/TEPhM)
P(M15/TEPhM)	kopolymerní síť připravená z monomerů M15 a TEPhM v poměru 4:1

P(M15/TEPhM)H	hydrolyticky modifikovaná síť P(M15/TEPhM)
P(M16)	homopolymerní síť připravená z monomeru M16
P(M16)H	hydrolyticky modifikovaná síť P(M16)
P(M2)	homopolymerní síť připravená z monomeru M2
P(M3)	homopolymerní síť připravená z monomeru M3
P(M4)	homopolymerní síť připravená z monomeru M4
P(M5)	homopolymerní síť připravená z monomeru M5
P(M6)	homopolymerní síť připravená z monomeru M6
P(M7)	homopolymerní síť připravená z monomeru M7
P(M8)	homopolymerní síť připravená z monomeru M8
P(M9)	homopolymerní síť připravená z monomeru M9
p/p_0	rovnovážný relativní tlak
p_0	standardní tlak 101325 Pa
POP	Porézní Organické Polymery
PS-DVB	poly(styren- <i>co</i> -divinylbenzen)
Q_{st}	isosterické adsorpční teplo
RH	relativní vlhkost (%)
S_{BET}	specifický povrch určený metodou BET (m ² /g)
SEM	skenovací elektronová mikroskopie
TEB	1,3,5-triethynylbenzen
T	termodynamická teplota (K)
TEPhM	tetrakis(4-ethynylphenyl)methan

TFA	kyselina trifluoroctová
TGA	termogravimetrická analýza
V/V	relativní objemový zlomek
V_{me}	objem mesopórů (cm^3/g)
V_{mi}	objem mikropórů (cm^3/g)
V_{tot}	celkový objem pórů (cm^3/g)
Y	výtěžek reakce (%)

8 SEZNAM PUBLIKACÍ

Seznam publikací použitých v této práci

Vyšlé publikace

- **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, *European Polymer Journal*, **2019**, *114*, 279.
- 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, *Microporous and Mesoporous Materials*, **2022**, *330*, 111636.
- **L. Havelková**, B. Bashta, A. Hašková, A. Vagenknechtová, E. Vyskočilová, J. Brus, J. Sedláček: Combining polymerization and templating toward hyper-cross-linked poly(propargyl aldehyde)s and poly(propargyl alcohol)s for reversible H₂O and CO₂ capture and construction of porous chiral networks, *Polymers*, **2023**, *15*, 743.

Odeslaný rukopis

- **L. Havelková**, B. Bashta, M. Vaňková, J. Zedník, J. Brus, A. Vagenknechtová, Jan Sedláček: Functionalized hyper-cross-linked porous homopolymers of ring substituted 1,3-diethynylbenzenes and their physisorption activity.
Odesláno 25.8.2023

Seznam publikací, které nebyly v této práci použity

- J. Sedláček, **L. Havelková**, J. Zedník, R. Coufal, T. Faulkner, H. Balcar, J. Brus: Unexpectedly Facile Rh(I) Catalyzed Polymerization of Ethynylbenzaldehyde Type Monomers: Synthesis of Polyacetylenes Bearing Reactive and Easy Transformable Pendant Carbaldehyde Groups, *Macromolecular Rapid Communications*, **2017**, 38, 1600792.
- L. Sekerová, P. Březinová, T. T. Do, E. Vyskočilová, J. Krupka, L. Červený, **L. Havelková**, B. Bashta, J. Sedláček: Sulfonated hyper-cross-linked porous polyacetylene networks as versatile heterogeneous acid catalysts, *ChemCatChem*, **2020**, 12, 1075.

9 PŘÍLOHY

- I. **L. Havelková**, B. Bashta, M. Vaňková, J. Zedník, J. Brus, A. Vagenknechtová, Jan Sedláček: Functionalized hyper-cross-linked porous homopolymers of ring substituted 1,3-diethynylbenzenes and their physisorption activity. *Odesláno 25.8.2023*
- II. **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, *European Polymer Journal*, **2019**, *114*, 279.
- III. **L. Havelková**, B. Bashta, A. Hašková, A. Vagenknechtová, E. Vyskočilová, J. Brus, J. Sedláček: Combining polymerization and templating toward hyper-cross-linked poly(propargyl aldehyde)s and poly(propargyl alcohol)s for reversible H₂O and CO₂ capture and construction of porous chiral networks, *Polymers*, **2023**, *15*, 743.
- IV. 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, *Microporous and Mesoporous Materials*, **2022**, *330*, 111636.