

UNIVERZITA KARLOVA V PRAZE

Přírodovědecká fakulta

Studijní program: Makromolekulární chemie



KONJUGOVANÉ PORÉZNÍ POLYMERY ODVOZENÉ OD
DIETHYNYLARENŮ ŘETĚZOVOU POLYMERIZACÍ A
POLYCYKLOTRIMERIZACÍ

Conjugated porous polymers derived from diethynylarenes by
chain-growth polymerization and polycyclotrimerization

Disertace

Školitel: Doc. RNDr. Jan Sedláček, Dr.

Školitel-konzultant: RNDr. Hynek Balcar, CSc.

Praha 2015

Mgr. Eva SLOVÁKOVÁ

Tato disertační práce shrnuje výsledky získané během mého doktorského studia ve skupině Speciálních Polymerů na Katedře fyzikální a makromolekulární chemie Přírodovědecké fakulty Univerzity Karlovy v Praze.

Práce byla financována v rámci řešení následujících projektů: GA UK, č. p. 580214, GA ČR č. p. P108/11/1661, GA ČR č. p. 15-09637S a výzkumného záměru MŠMT (MSM0021620857).

PROHLÁŠENÍ

Prohlašuji, že jsem tuto disertaci vypracovala samostatně, pod vedením školitele Doc. RNDr. Jana Sedláčka, Dr. a školitele-konzultanta RNDr. Hynka Balcara, CSc. Prohlašuji, že jsem všechny použité prameny řádně citovala a tato práce ani její podstatná část nebyla předložena k získání jiného nebo stejného akademického titulu.

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

V Praze dne 24. července 2015

.....

podpis

ABSTRAKT

Byla popsána příprava nového typu rigidních konjugovaných polymerních sítí s vysokým obsahem permanentních mikropórů a mesopórů vykazujících vysoké specifické povrchy, a to až 1469 m²/g. Sítě byly připraveny řetězovou koordinační homopolymerizací katalyzovanou inzertními katalyzátory na bázi komplexů rhodia, která byla nově aplikována na bifunkční acetylenické monomery typu diethynylarenů (1,4-diethynylbenzen, 1,3-diethynylbenzen a 4,4'-diethynylbifenyl). Kovalentní strukturu sítí tvoří substituované polyacetylenové řetězce vzájemně hustě propojené arylenovými spojkami. W a Mo metathesní katalyzátory se ukázaly jako neúčinné pro přípravu těchto sítí. Bylo prokázáno, že průměr mesopórů (až 22 nm) a jejich zastoupení v sítích je možno zvyšovat zvýšením polymerizační teploty a prodloužením doby polymerizace. Byl navržen mechanismus popisující tvorbu mesopórů vzájemným propojováním drobných částic mikroporézního polymeru. S použitím emulzní polymerizační techniky byly připraveny texturně hierarchizované polyacetylenové sítě obsahující otevřené vzájemně propojené makropóry s průměrem až 4,8 μm, jejichž stěny vykazovaly mikro/mesoporézní texturu. Bylo prokázáno, že rozsah síťování polyacetylenových sítí různé textury lze zvýšit postpolymerizačně termicky indukovanou reakcí volných ethynylových skupin sítí.

Bylo prokázáno, že diethynylareny (1,4-diethynylbenzen a 2,6-diethynylnaftalen) lze s použitím katalytického systému TaCl₅/Ph₄Sn účinně polycyklotrimerizovat na mikro/mesoporézní intenzivně větvené a částečně sesíťované polycyklotrimery, ve kterých jsou arenová jádra monomerů propojena benzotriylovými spojkami. Polycyklotrimery vykazují neobvyklé chování při záchytu plynů (N₂ a CO₂) projevující se zejména výraznými hysterezemi na adsorpčních/desorpčních izotermách. Pro toto chování bylo navrženo vysvětlení na základě duálního mechanismu záchytu plynů, kdy k záchytu plynu přispívá nejen jeho adsorpce na povrchu permanentních pórů, ale i pronikání plynu do původně neporézních částí adsorbentu za vzniku dočasných pórů. Možná tvorba dočasných pórů byla diskutována v souvislosti s konformační flexibilitou strukturních segmentů polycyklotrimerů.

ABSTRACT

The synthesis has been described yielding a new type of rigid conjugated polymer networks which possess a high content of permanent micropores and macropores and exhibit high surface areas up to 1469 m²/g. The networks have been prepared via chain-growth coordination polymerization catalysed with insertion catalysts based on Rh complexes. This polymerization has been newly applied to bifunctional acetylenic monomers of diethynylarene type (1,4-diethynylbenzene, 1,3-diethynylbenzene and 4,4'-diethynylbiphenyl). The covalent structure of the networks consists of the polyacetylene main chains densely connected by arylene struts. The W and Mo metathesis catalysts have been revealed as inefficient for the synthesis of these networks. The increase in the polymerization temperature and time has been shown to affect positively the content and the diameter (up to 22 nm) of the mesopores in the networks. A mechanism has been proposed that explains the mesopores formation as a result of mutual knitting of small particles of the microporous polymer. The application of emulsion polymerization technique allowed to prepare texturally hierarchical polyacetylene networks possessing interconnected open macropores (diameter up to 4,8 μm) the walls of which exhibited micro/mesoporous texture. It was demonstrated that cross-linking of the networks can be enhanced by postpolymerization thermally induced reaction of free terminal ethynyl groups present in the networks.

Using newly the catalyst system TaCl₅/Ph₄Sn the diethynylarenes (1,4-diethynylbenzene and 2,6-diethynyl-naphthalene) were efficiently polycyclotrimerized to micro/mesoporous hyper-branched and partly cross-linked polycyclotrimers in which the arene cores of the monomer are linked by benzenetriyl linkers. The polycyclotrimers exhibit an unusual mode of trapping of gases (N₂ and CO₂) that is mainly manifested by significant hystereses on the adsorption/desorption isotherms. An explanation has been proposed for this behaviour based on the dual mechanism of the gas trapping according to which the trapping of a gas is contributed by adsorption on the surface of the permanent pores and by penetration of the gas into the nonporous segments of the adsorbent under formation of temporary pores. The formation of the temporary pores is discussed in connection to conformational flexibility of the segments of polycyclotrimers.

KLÍČOVÁ SLOVA

Mikroporézní organické polymery, konjugované mikroporézní polymery, konjugované polymery, polyacetyleny, polycyklotrimery, alkyny, acetyleny, řetězová polymerizace, koordinační polymerizace, cyklotrimerizace, polymerní sítě, intenzivně větvené polymery, adsorpce plynů, adsorpční izoterma, hystereze, specifický povrch, BET, mikropóry, mesopóry, makropóry, textura polymerů, hierarchizovaná textura polymerů, HIPE emulze, rhodiové komplexy, diethynylbenzen, diethynylbifenyl.

KEYWORDS

Microporous organic polymers, conjugated microporous polymers, conjugated polymers, polyacetylenes, polycyclotrimers, alkynes, acetylenes, chain-growth polymerization, coordination polymerization, cyclotrimerization, polymer networks, hyper-branched polymers, gas adsorption, adsorption isotherm, hysteresis, specific area, BET, micropores, mesopores, macropores, polymer texture, hierarchical polymer texture, HIPE emulsion, rhodium complexes, diethynylbenzene, diethynylbiphenyl.

PODĚKOVÁNÍ

Nejprve bych ráda poděkovala svému školiteli Doc. RNDr. Janu Sedláčkovi, Dr., za odborné vedení mé disertace, za neustálý zájem a ochotu pomoci nejen při jejím sepisování, ale i v průběhu Ph.D. studia. Děkuji za velmi cenné rady, které mi pomohly při mém studiu a velmi vstřícný přístup.

Děkuji také svému školiteli-konzultantovi RNDr. H. Balcarovi, CSc. (ÚFCH JH AV ČR) za pomoc při polymerizacích a za naučení vakuové "break-seal" techniky, Ing. A. Zukalovi, CSc. a Ing. M. Kubů, Ph.D. (ÚFCH JH AV ČR) za změření adsorpčních izoterem, jejich vyhodnocení a za ochotu výsledky konzultovat. Dále děkuji Ing. J. Brusovi, Ph.D. (ÚMCH AV ČR) za změření NMR spekter, RNDr. D. Bondarevovi, Ph.D. (Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně) za syntézu některých monomerů pro mé polycyklotrimerizace, RNDr. J. Svobodovi, Ph. D. (KFMCH PřF UK) za stanovení parametrů pomocí programu Gaussian 09, Ing. K. Jeřábkovi, CSc. (ÚCHP AV ČR) za měření rtuťové porozimetrie a RNDr. L. Brabcovi, CSc. za charakterizaci vzorků pomocí techniky SEM (ÚFCH JH AV ČR).

Děkuji i S. Kovačičovi, Ph.D. (National Institute of Chemistry, Ljubljana) za vzájemnou spolupráci při psaní článku o makroporézních polymerech.

Mé poděkování patří i všem členům KFMCH PřF UK, kteří mi ochotně poskytli užitečné rady při mé práci.

OBSAH

1	LITERÁRNÍ PŘEHLED.....	9
1.1	Mikroporézní organické polymery (MOP) - nová intenzivně studovaná skupina porézních materiálů	9
1.1.1	<i>Příčiny vzniku mikropórů v MOP.....</i>	10
1.1.2	<i>Konjugované mikroporézní polymery (CMP).....</i>	12
1.1.3	<i>Konjugované mikroporézní polymery odvozené od MEA spojovacími a click reakcemi</i>	13
1.1.4	<i>Konjugované mikroporézní polymery odvozené od MEA polycyklotrimerizacemi</i>	16
1.2	Substituované polyacetyleny jako produkty řetězové polymerizace substituovaných acetylenů.....	20
1.2.1	<i>Mechanismus metathesních polymerizací substituovaných acetylenů</i>	22
1.2.2	<i>Mechanismus inzertních polymerizací substituovaných acetylenů</i>	24
1.2.3	<i>Substituované polyacetyleny s nelineární architekturou</i>	26
2	CÍLE DISERTAČNÍ PRÁCE	28
3	EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST	29
3.1	Použité chemikálie.....	29
3.2	Příprava zásobních roztoků WCl_6 a $TaCl_5$ v benzenu	32
3.3	Polymerizace	33
3.3.1	<i>Metathesní polymerizace katalyzované WCl_6 a polycyklotrimerizace katalyzované $TaCl_5$</i>	33
3.3.2	<i>Metathesní polymerizace katalyzované Schrockovým Mo-karbenem a $MoCl_5$</i>	34
3.3.3	<i>Inzertní polymerizace katalyzované Rh katalyzátory.....</i>	35
3.3.4	<i>Izolace polymerů.....</i>	35
3.3.5	<i>Emulzní polymerizace 1,3-DEB.....</i>	36
3.3.6	<i>Termická postpolymerizační modifikace polymerů.....</i>	36
3.4	Metody	37
3.4.1	<i>Size Exclusion Chromatography v uspořádání SEC/PS</i>	37
3.4.2	<i>Size Exclusion Chromatography v uspořádání SEC/MALS.....</i>	37
3.4.3	<i>^{13}C CP/MAS NMR.....</i>	37
3.4.4	<i>DR UV-vis spektroskopie.....</i>	38

3.4.5	<i>Infračervená spektroskopie</i>	38
3.4.6	<i>Adsorpční a desorpční izotermie plynů na připravených polymerech</i>	38
3.4.7	<i>Termogravimetrická analýza</i>	39
3.4.8	<i>Skenovací elektronová mikroskopie</i>	39
4	VÝSLEDKY A DISKUZE	40
4.1	Konjugované porézní polymerní sítě polyacetylenového typu odvozené od diethynylarenů.....	40
4.1.1	<i>Polymerizace 1,4-DEB na různých typech katalyzátorů</i>	42
4.1.2	<i>Polymerizace 1,4-DEB katalyzovaná [Rh(nbd)acac] v různých rozpouštědlech.....</i>	49
4.1.3	<i>Polymerizace 1,4-DEB katalyzovaná [Rh(nbd)acac] v CH₂Cl₂ - vliv reakčních podmínek</i>	51
4.1.4	<i>Polymerizace různých diethynylarenů katalyzovaná [Rh(nbd)acac] v CH₂Cl₂.....</i>	57
4.1.5	<i>Zavedení makropórů do textury sítí polyacetylenového typu</i>	66
4.1.6	<i>Postpolymerizační termická modifikace sítí polyacetylenového typu</i>	71
4.2	Konjugované porézní polymery polycyklotrimerního typu odvozené od multiethynylarenů.....	79
4.2.1	<i>Polycyklotrimerizace diethynylarenů katalyzovaná TaCl₅/Ph₄Sn</i>	79
4.2.2	<i>Záchyt plynů na polycyklotrimerech diethynylarenů</i>	86
5	ZÁVĚR	103
6	REFERENCE	106
7	SEZNAM POUŽITÝCH ZKRATEK	116
8	SEZNAM PUBLIKACÍ.....	120
9	PŘÍLOHY.....	121

1 LITERÁRNÍ PŘEHLED

1.1 Mikroporézní organické polymery (MOP) - nová intenzivně studovaná skupina porézních materiálů

Mikroporézní organické polymery (MOP) představují nový typ porézních materiálů intenzivně studovaný v posledním zhruba desetiletí [1–5]. Možné aplikace MOP směřují do oblastí katalýzy (polymer slouží jako nosič katalyzátoru nebo jako součást kompozitního katalytického systému) [6–9], optoaktivních materiálů a senzorů [10–13], separací, čištění a skladování plynů [14–19] a selektivního zachytu složek (polutantů) z kapalných systémů [20, 21]. Hlavní přednosti MOP (oproti anorganickým porézním materiálům) jsou zejména: (i) nízká hustota přispívající obvykle k vysokým hodnotám specifických povrchů, (ii) široká oblast možností jak tyto materiály syntetizovat a modifikovat jejich chemické vlastnosti, strukturní a texturní parametry a (iii) chemická odolnost.

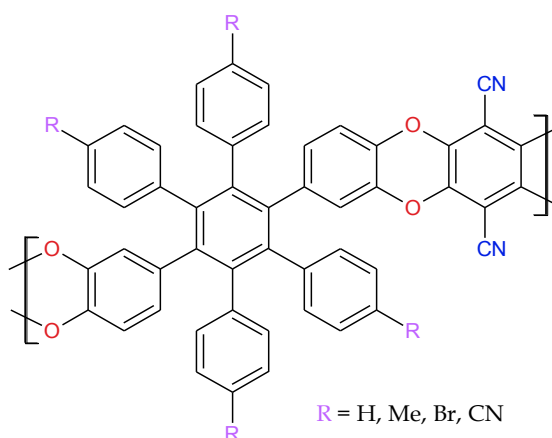
Výzkum v oboru MOP prochází rychlým rozvojem, proto není překvapením, že terminologie v tomto oboru a klasifikace jednotlivých skupin MOP nejsou dosud zcela ustálené. Například, první práce pojednávající o MOP označovaly tyto polymery jako „Nanoporézní organické polymery“ [22] ve snaze zdůraznit, že průměry pórů v těchto polymerech byly většinou kolem jednoho nanometru. Teprve později se dostalo pojmenování těchto polymerů do souladu s doporučením IUPAC. Podle tohoto doporučení se porézní materiály dělí na základě průměrů pórů na materiály mikroporézní, mesoporézní a makroporézní. Průměry pórů pro jednotlivé skupiny porézních materiálů uvádí Tab. 1. Tedy, porézní polymery s velikostí pórů kolem 1 nm jsou nyní správně označovány jako mikroporézní polymery. Některé MOP mohou vedle mikropórů obsahovat i mesopóry. Pro tyto polymery se pak někdy používá přesné označení „mikro/mesoporézní organické polymery“. Často však není přítomnost mesopórů v názvu polymerů nijak zdůrazněna a polymery se jednoduše označují jako MOP.

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

Typ porézního materiálu	Průměr pórů (nm)
mikroporézní	< 2
mesoporézní	2 - 50
makroporézní	> 50

1.1.1 Příčiny vzniku mikropórů v MOP

Všechny MOP obsahují permanentní mikropóry, tj. mikropóry těchto polymerů zůstávají ve vysušeném polymeru zachovány i po odstranění rozpouštědla použitého při polymerizaci a distribuce velikostí těchto mikropórů je dlouhodobě stabilní. Dosud popsané MOP je možno s ohledem na příčinu vzniku mikropórů rozdělit na: (i) polymery s vnitřní mikroporozitou (Obr. 1) a (ii) intenzivně síťované polymery.

**Obr. 1** Příklad MOP s vnitřní mikroporozitou.

V případě MOP s vnitřní mikroporozitou je mikroporozita polymeru důsledkem sterických zábran při uspořádávání rigidních segmentů polymerního řetězce v pevné fázi [15, 23–25]. Řetězce těchto polymerů jsou často pouze lineární popř. větvené a obsahují aromatické podjednotky někdy propojené heteroatomy (O, N) a dále centra neplanarity (např. jednotky typu spiro-bifluorenu nebo hexafenylbenzenu). MOP s vnitřní mikroporozitou jsou často dobře rozpustné v řadě organických rozpouštědel, přičemž po opětovném vysrážení se mikroporozita těchto polymerů obnoví. Je třeba zmínit, že skupina MOP s vnitřní mikroporozitou není příliš početná zřejmě s ohledem

na náročné požadavky kladené na kovalentní strukturu těchto polymerů. Obr. 1 ukazuje příklad lineárního MOP s vnitřní mikroporozitou převzatého z [24].

Mikroporozita druhé skupiny MOP (intenzivně síťované polymery) je dána vysokým stupněm síťování většinou kombinovaným s rigidním charakterem segmentů a spojek polymerní sítě. V některých případech je síťování polymeru kombinováno s intenzivním větvením polymerních řetězců. Segmenty intenzivně síťovaných polymerů se v pevné fázi nemohou těsně uspořádat, v důsledku čehož mezi nimi vznikají permanentní mikropóry. Skupina intenzivně síťovaných MOP je co do počtu a rozmanitosti polymerů poměrně početná, polymery tohoto typu jsou s ohledem na svoji síťovanou architekturu samozřejmě vždy nerozpustné. Popsané polymery tohoto typu byly ve většině případů připraveny neřetězovými (krokovými) polymerizacemi z vícefunkčních monomerů. Při těchto polymerizacích jsou využívány kondenzační, spojovací (coupling) a click reakce a reakce cyklotrimerizační [1–5, 26–30]. Příkladem využití kondenzační reakce pro přípravu zesíťovaného MOP je reakce melaminu s tereftalaldehydem uvedená ve Schématu 1. Touto reakcí vzniká polymerní síť, ve které jsou benzenové a triazinové cykly navzájem hustě propojeny [31].

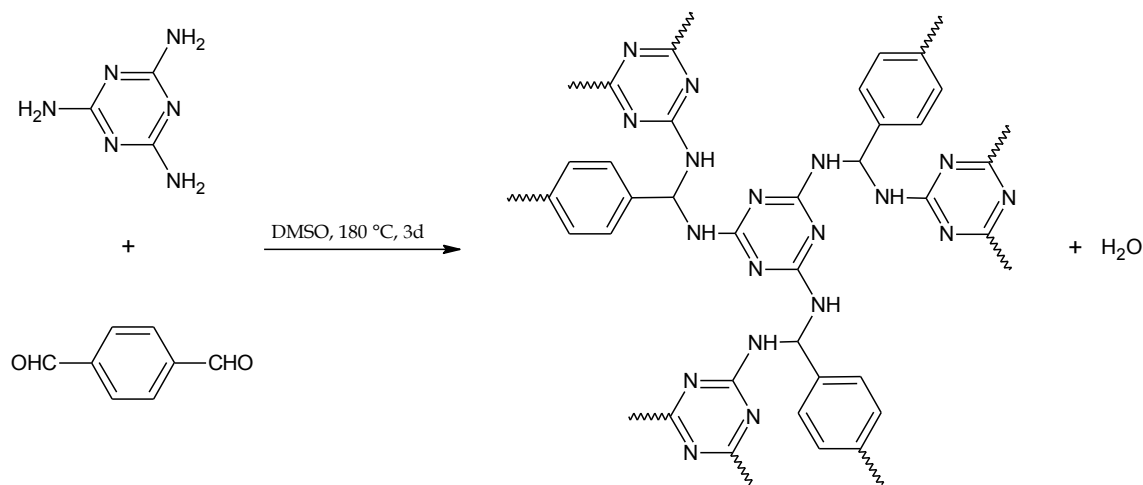


Schéma 1 Vznik MOP reakcí melaminu s tereftalaldehydem.

Pro přípravu některých intenzivně síťovaných MOP je též používána řetězová kopolymerizace v kombinaci s postpolymerizačním dosíťováním připraveného kopolymeru. Velmi zajímavý postup využívá kopolymerizační násadu obsahující styren, divinylbenzen a 4-(chloralkyl)styren. Řetězovou radikálovou polymerizací, v rámci které jsou transformovány dvojně vazby monomerů, je připraven částečně zesíťovaný kopolymer typu poly(styren/divinylbenzen) (PS/DVB) obsahující

chloralkylové skupiny. Ve zbotnalém stavu je pak tento kopolymer dosíťován Friedelovou-Craftsovou alkylací probíhající na postranních benzenových jádrech polymeru, jak je naznačeno ve Schématu 2 [32, 33]. Pokud je dosaženo dostatečné hustoty síťování, vykazuje připravený polymer charakter MOP.

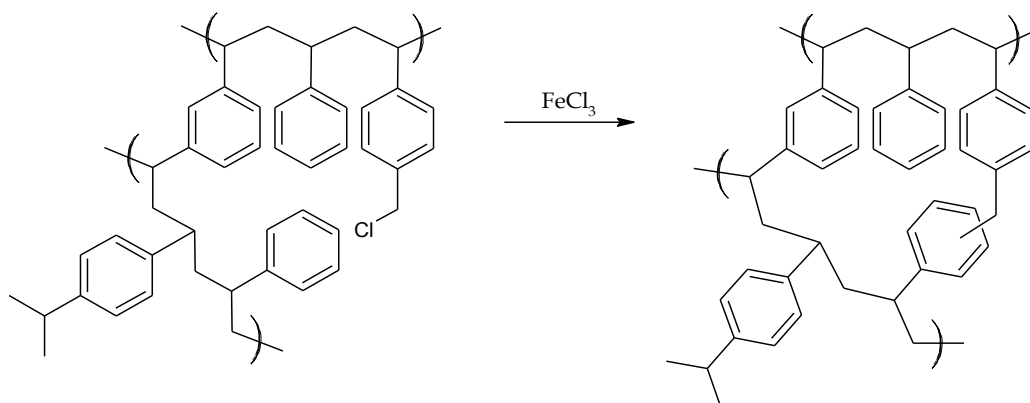


Schéma 2 Dosíťování kopolymeru typu PS/DVB Friedelovou-Craftsovou reakcí.

1.1.2 Konjugované mikroporézní polymery (CMP)

Konjugované mikroporézní polymery, z anglického názvu Conjugated Microporous Polymers (CMP), jsou nejintenzivněji studovanou skupinou MOP [34–37]. Mikroporozita polymerů typu CMP je dána hustým síťováním (někdy kombinovaným s větvením) rigidních segmentů těchto polymerů. Rigidita segmentů vychází z faktu, že většina (často 100 %) uhlíkových atomů těchto polymerů vykazuje sp^2 nebo sp hybridizaci, přičemž uhlíkové atomy s sp^2 hybridizací většinou tvoří rigidní aromatická jádra, která se dostávají do částečné π -konjugace se sousedními segmenty polymeru. Konjugovaný charakter CMP pak v první řadě přispívá k dosažení mikroporézní textury těchto polymerů. Konjugace a přítomnost vhodných aromatických jader a funkčních skupin v některých případech propůjčují polymerům typu CMP zajímavé vlastnosti, např. luminiscenci, využitelné (v kombinaci s mikroporozitou) aplikačně např. pro konstrukci senzorů [38–40].

Polymery typu CMP popsané v literatuře se připravují neřetězovými polymerizacemi využívajícími spojovací a click reakce nebo polycyklotrimerizace [34, 36, 37]. Výchozí monomery mají charakter aromatických látek obsahujících izolované nebo kondenzované areny nebo areny propojené rigidními spojkami ($-C\equiv C-$, $-HC=CH-$, $-N=N-$) přispívajícími ke konjugaci. Výjimku tvoří pouze monomery na bázi

tetrasubstituovaných tetrakis(aryl)methanu a tetrakis(aryl)silanu [41–44] obsahující centrální atom s tetragonální orientací vazeb, který sice nepřispívá ke konjugaci monomeru, avšak je pozitivní (v kombinaci s arylovými substituenty) pro mikroporézní texturu polymeru. Areny monomerů jsou násobně substituovány skupinami vhodnými pro následné neřetězové polymerizace. Nejčastějšími substituenty těchto monomerů jsou: Br, I, N₃, C≡CH, B(OH)₂, B(OR)₂. Ve vzniklých CMP jsou pak aromtická centra molekul monomerů hustě vzájemně propojena buď přímo vazbou aren-aren, nebo přes rigidní spojky, např.: -C≡C-, -C≡C-C≡C-, triazol-diyl. Velká skupina strukturně rozmanitých CMP byla připravena neřetězovými polymerizacemi, při kterých byly jako výchozí monomery použity multiethynylareny, MEA, tj. monomery obsahující na aromtickém centru dvě nebo více terminálních ethynylových skupin. O přípravě CMP s využitím monomerů typu MEA pojednávají následující dvě kapitoly.

1.1.3 Konjugované mikroporézní polymery odvozené od MEA spojovacími a click reakcemi

Aromatické acetylenické monomery s dvěma ethynylými skupinami, tj. diethynylareny, jsou již několik desetiletí známé jako vynikající výchozí látky, ze kterých je možno připravit rozpustné lineární konjugované oligomery a polymery s různou kovalentní strukturou závislou na typu použité neřetězové polymerizace [45–51]. Polymerizace vedoucí k těmto polymerům jsou označovány jako polymerizace C₂ + C₂, čímž je zdůrazněno, že propagace v počáteční fázi reakce se účastní dvě molekuly bifunkčního monomeru: a to buď dvě molekuly diethynylarenu, nebo jedna molekula diethynylarenu a jedna molekula jiného komplementárního disubstituovaného arenu. Průměrná funkcionalita monomerů v násadě, *f*, je při polymerizaci C₂ + C₂ rovna hodnotě 2. Parametr *f* představuje počet funkčních skupin, které se podílejí na polymerizaci a které v průměru připadají na jednu molekulu vícefunkčního monomeru. Polymery připravené C₂ + C₂ reakcemi jsou studovány a vyvíjeny především s ohledem na jejich často zajímavé fluorescenční, elektronické a optoelektronické vlastnosti (např. citlivost fluorescence na nízkomolekulární látky, fotovodivost) [52–55]. V uplynulých zhruba 10 letech bylo postupně ukázáno, že (i) zvýšením průměrné funkcionality vícefunkčních monomerů v násadě nad hodnotu 2 a (ii) optimalizací reakčních podmínek je možno transformovat C₂ + C₂ polymerizace vedoucí k lineárním polymerům na reakce poskytující hustě zesíťované produkty, které

často vykazují mikroporézní texturu s vysokým specifickým povrchem. Přechod od polymerizací $C_2 + C_2$ k polymerizacím poskytujícím polymerní síť je ukázán ve Schématu 3. Jako příklad polymerizací vedoucích k CMP byly zvoleny polymerizace v módu $C_3 + C_3$ nebo $C_2 + C_3$ provedené s nejjednoduššími monomery obsahujícími pouze jedno benzenové jádro. Reakce „A“ ve Schématu 3 zachycuje Sonogashirův homocoupling, který v provedení $C_2 + C_2$ poskytuje lineární oligo- nebo poly(1,4-fenylenbutadiynylen), jehož rozpustnost závisí na další substituci monomeru např. dlouhým alkylovým řetězcem. V provedení $C_3 + C_3$ poskytuje tato reakce trojrozměrnou síť, ve které jsou benzenová jádra propojena butadiynylenovými spojkami. Tento typ sítě poprvé popsal Cooper a kol. v r. 2008 [56]. Připravené sítě vykazovaly mikroporézní texturu se specifickým povrchem určeným z adsorpce dusíku metodou BET (Brunauer-Emmett-Teller), S_{BET} , až 842 m²/g. Reakce „B“ ve Schématu 3 zachycuje Sonogashirův crosscoupling. V provedení $C_2 + C_2$ vzniká lineární poly(1,4-fenylenethynylen) a to reakcí 1,4-diethynylbenzenu s dibrom- nebo diiodbenzenem. Provedení $C_2 + C_3$ pak poskytuje příslušnou síť propojující benzenová jádra ethynylenovými spojkami. Mikroporézní síť tohoto typu (S_{BET} , až 834 m²/g) byla poprvé popsána v r. 2007 [57]. Reakce „C“ ve Schématu 3 zachycuje Huisgenovu „alkyn-azid“ click reakci. V provedení $C_2 + C_2$ vzniká lineární polymer s 1,2,3-triazolovými cykly v hlavním řetězci. Stejná reakce v módu $C_2 + C_3$ poskytuje polymerní síť s 1,2,3-triazolovými spojkami. Dosažení mikroporozity u tohoto typu sítě však vyžaduje vyšší hodnotu f monomerní násady [42]. Reakční mód $C_2 + C_3$ není jedinou možností pro transformaci MEA na CMP. Nedávný přehledný článek [36] sumarizuje úspěšně použité reakční módy, přičemž je dělí na módy symetrické: $C_3 + C_3$ ($f=3$), $C_4 + C_4$ ($f=4$) a kombinované: $C_2 + C_3$, $C_2 + C_4$, $C_2 + C_6$, $C_3 + C_4$, $C_3 + C_6$ a $C_4 + C_6$. Monomer označený kódem C_6 je např. hexakis(4-bromfenyl)benzen [58]. V případě kombinovaných reakčních módů jsou složení monomerní násady a tím i hodnota f optimalizovány (nížefunkční monomer musí být v nadbytku). Přechod k monomerní násadě s vyšší hodnotou f vede často k nárůstu specifického povrchu připraveného CMP, což je vysvětlováno jako důsledek hustšího vzájemného propojení segmentů polymerní sítě. Například studie Coopera a kol. [44] poskytla pro CMP připravené z MEA polymerizacemi $C_4 + C_4$ následující hodnoty S_{BET} : (i) 1470 m²/g pro CMP připravený Sonogashirovým homocouplingem z tetrakis(4-ethynylfenyl)methanu, (ii) 1917 m²/g pro CMP připravený Sonogashirovým crosscouplingem z tetrakis(4-ethynylfenyl)methanu a tetrakis(4-jodfenyl)methanu a (iii) 1128 m²/g pro

CMP připravený click reakcí z tetrakis(4-ethynylfenyl)methanu a tetrakis(4-azidofenyl)methanu. Texturu CMP je v rámci daného polymerizačního módu a typu polymerizace dále možno ovlivnit architekturou monomeru zahrnující zejména tvar a velikost molekul monomerů. Studie [59] popisuje polymerizace v módu $C_2 + C_3$ provedené Sonogashirovým crosscouplingem. V polymerizačních násadách byly kombinovány monomery: (i) 1,3,5-triethynylbenzen s 1,4-dijodbenzenem nebo 4,4'-dijodbifenylem a (ii) 1,3,5-tris(4-jodfenyl)benzen s 1,4-diethynylbenzenem nebo 4,4'-diethynylbifenylem. Produktem byly CMP se stejným architekturním motivem, které se však lišily délkou spojky (od 1,11 nm do 2,55 nm) mezi uzlovými body sítě tvořenými 1,3,5-trisubstituovanými benzeny. Autoři pozorovali pokles S_{BET} těchto sítí s narůstající délkou spojky a to z hodnoty 834 m²/g pro délku spojky 1,11 nm na hodnotu 512 m²/g pro délku spojky 2,55. S narůstající délkou spojky se dále rozšiřovala distribuce průměrů mikropórů k vyšším hodnotám, i když ve všech CMP mikropóry s průměrem do 1,5 nm výrazně přispívaly k celkové porozitě. Pokles S_{BET} s narůstající délkou spojky mezi uzly sítě se zdá z pohledu jednoduché geometrické úvahy logický, např. při daném objemu pórů povrch pórů klesá s rostoucím průměrem pórů. Tuto úvahu je však třeba rozšířit o představu, že při polymerizaci může docházet k částečnému pronikání rostoucí polymerní větve do některých větších pórů nebo minimálně do jejich ústí, což vede k částečnému ucpání těchto pórů a k poklesu hodnoty S_{BET} [57, 59, 60]. Tato představa vysvětluje nepřilíš výraznou závislost průměru pórů CMP na délce spojky mezi uzly sítě.

Všechny výše diskutované CMP jsou amorfní polymery, specifický povrch těchto polymerů se nachází prakticky výhradně v mikropórech (případný příspěvek mesopórů je nízký nebo zanedbatelný). Porozita těchto polymerů tedy vzniká „na molekulární úrovni“ v důsledku tvorby síťované architektury polymerů a nepodílí se na ní fázová separace, která by mohla umožnit tvorbu větších pórů například v důsledku propojování separovaných drobných částic polymeru.

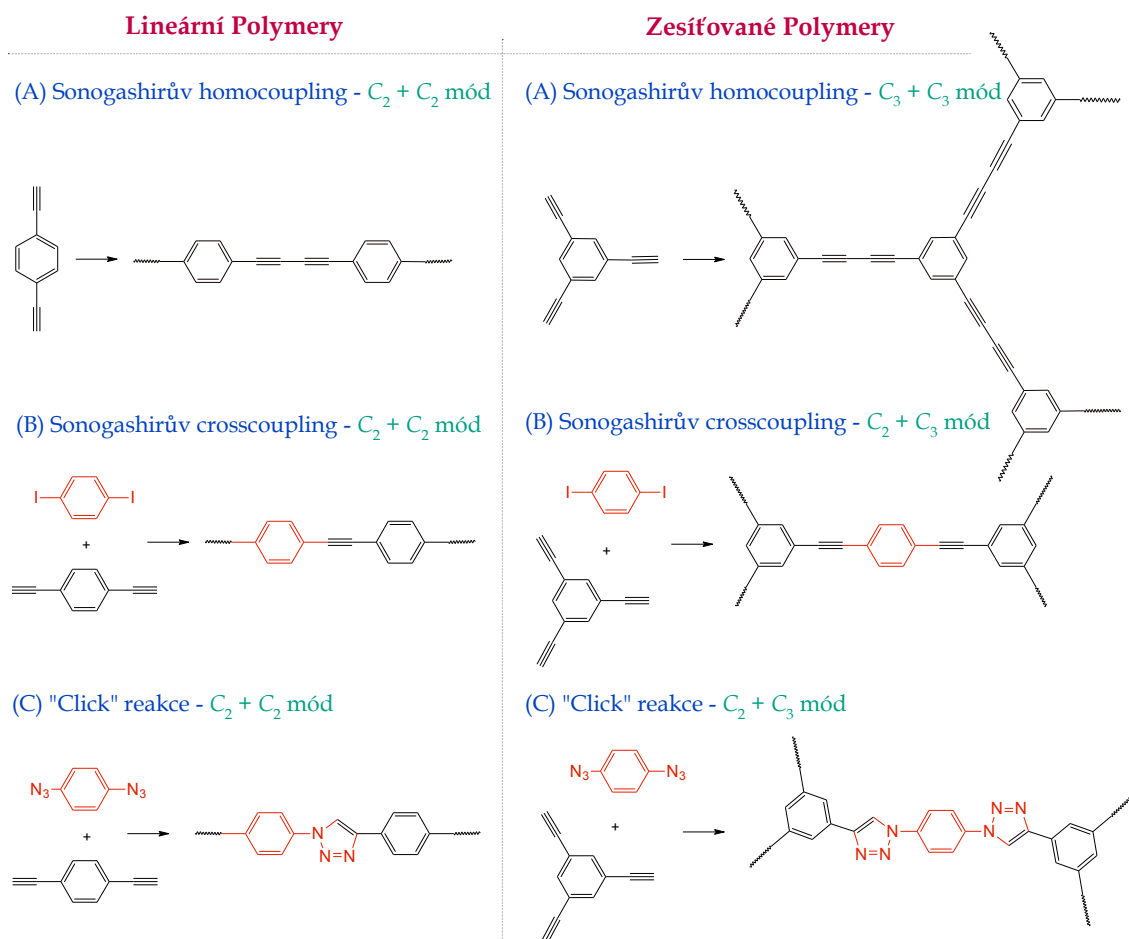


Schéma 3 Sonogashirovy spojovací reakce a click reakce provedené v módu C₂ + C₂ poskytujícím lineární polymer a v módech C₂ + C₃ nebo C₃ + C₃ vedoucích k zesíťovanému CMP.

1.1.4 Konjugované mikroporézní polymery odvozené od MEA polycyklotrimerizacemi

Polycyklotrimerizace molekul obsahujících ethynylové skupiny (koncové i vnitřní) a vedoucí primárně k benzenům s více substituenty je dlouhodobě známý a využívaný nástroj organické syntézy [61-63]. Často se používá takzvaná kocyklotrimerizace, kdy výchozími látkami je několik různých především alifatických alkynů, např. tři (různé) molekuly monoyňů R-C≡C-R nebo jedna molekula monoyňu a jedna molekula diyňu R-C≡C-R'-C≡C-R (R je vodík, uhlovodíkový nebo funkcionalizovaný substituent, R' je uhlovodíková nebo funkcionalizovaná spojka vhodné délky). Produktem jsou pak často speciální chemikálie někdy obsahující kondenzované aromatické a nearomatické cykly (při použití R-C≡C-R'-C≡C-R). Tyto polycyklotrimerizace jsou nejčastěji

katalyzovány komplexy Co, Ir, Ni, Ru. Katalyzátor je často přidáván ve velkém množství, výjimkou není ani 10 - 30 mol. %. V některých případech se pak bohužel mohou ligandy katalyzátoru ve výrazném množství zabudovat do produktů reakce [64].

Cyklotrimerizaci jednoduchých monoethynylarenů ($\text{ArC}\equiv\text{CH}$) lze též katalyzovat výše uvedenými katalyzátory. Nicméně, již v osmdesátých letech minulého století T. Masuda a spolupracovníci ukázali, že pro účinnou cyklotrimerizaci arylacetylenů (např. fenylacetylenů, PhA) postačuje použít jako katalyzátor sloučeniny na bázi Ta a Nb (především TaCl_5 a NbCl_5) a to v relativně malém množství (1 - 2 mol. %) [65-67]. Při této cyklotrimerizaci vzniká směs 1,3,5,- a 1,2,4-trisubstituovaných benzenů jak je uvedeno ve Schématu 4 znázorňujícím cyklotrimerizaci PhA. Pozdější studie ukázaly, že Ta katalyzátor je účinný i při cyklotrimerizaci některých speciálních monomerů, např. při transformaci ethynylferrocenu na triferrocenylbenzeny [68].

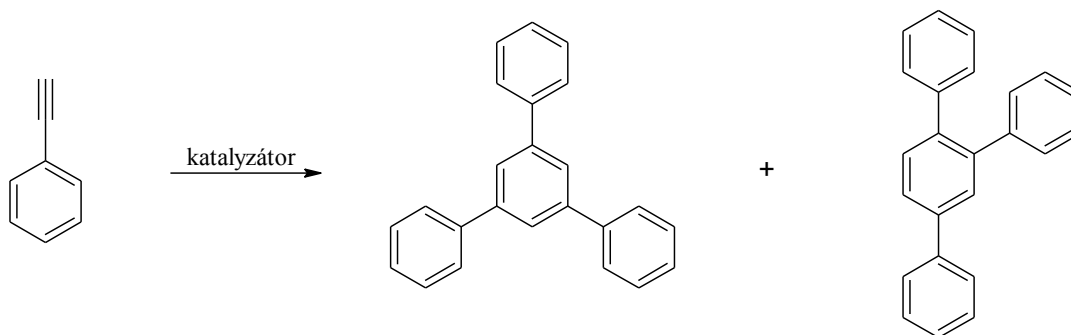
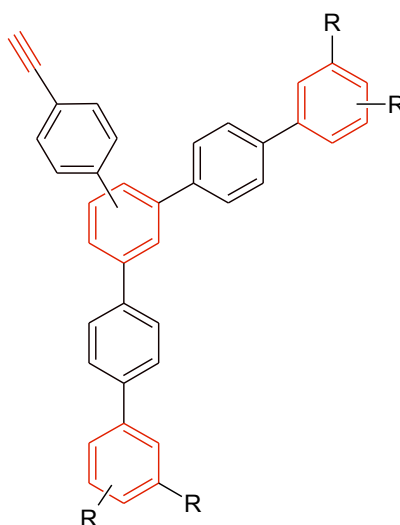


Schéma 4 Cyklotrimerizace PhA za vzniku 1,3,5- a 1,2,4-třifenylbenzenů.

Vznik rozpustných cyklotrimerních produktů s vyšší molekulovou hmotností popsali zhruba před 15 lety Tang a spolupracovníci. Výsledky jsou shrnuty v několika přehledových článcích [51, 69-71]. Tato skupina detailně prostudovala zejména kopolyklotrimerizaci diethynylarenů s alk-1-yny cílenou na přípravu luminiscenčně aktivních oligo- a polycyklotrimerních produktů označovaných jako intenzivně větvené oligomery a polymery (anglické označení Hyperbranched Oligomers and Polymers). Bifunkční monomer (např. 2,5-diethynyltiofen nebo 1,4-diethynylbenzen) v reakční směsi zabezpečil, že primárně vzniklé trisubstituované benzeny obsahovaly na substituentech vázané ethynylové skupiny, které umožnily jejich další cyklotrimerizační transformace (při reakci s molekulami monomeru nebo oligomerů). Sled následných cyklotrimerizací pak směřoval ke vzniku vysokomolekulárního vysoce větveného,

případně i částečně síťovaného polycyklotrimerního polymeru. Redukce stupně polycyklotrimerizace a tím i udržení rozpustnosti produktu byly zajišťovány přidávkem monofunkčního monomeru (alk-1-ynu) do kopolymerizační násady. Příklad rostoucího oligocyklotrimerního odvozeného od 1,4-diethynylbenzenu a alk-1-ynu je ukázán na Obr. 2. Při použití optimálních poměrů monomerů v násadě připravili Tang a spolupracovníci rozpustné polycyklotrimerní produkty s hodnotami M_w pohybujícími se nejčastěji v intervalu 10 000 až 100 000 (M_w na základě Size Exclusion Chromatography s polystyrenovou kalibrací). Autoři pro kopolycyklotrimerizace s úspěchem aplikovali katalytický systém $TaCl_5/Ph_4Sn$ v toluenu v N_2 atmosféře a mírné reakční podmínky (počáteční koncentrace bifunkčního monomeru, $[diyn]_0 = 0,1$ mol/l, počáteční koncentrace monofunkčního monomeru, $[monoy]_0 = 0,09 - 0,31$ mol/l, počáteční koncentrace katalyzátoru, $[kat]_0 = 10 - 20$ mmol/l, reakční doba 12 hodin, laboratorní teplota). Obdobný postup použila nedávno naše skupina pro získání rozpustného fluorescenčního polycyklotrimerního odvozeného od benzyldenianilinu [72].



Obr. 2 Rostoucí intenzivně větvený oligomer vznikající z 1,4-diethynylbenzenu a alk-1-ynu kopolycyklotrimerizací. R značí alkylovou skupinu alk-1-ynu.

Homopolycyklotrimerizace MEA byla poprvé popsána v roce 2010 Liuem a spolupracovníky [73]. Autoři polycyklotrimerizovali 1,4-diethynylbenzen, 4,4'-diethynylbifenylyl, 1,3,5-triethynylbenzen a 1,2,4,5-tetraethynylbenzen na katalyzátoru $Co_2(CO)_8$ (6 mol. % vztaženo na ethynylové skupiny, teplota 125 °C) za vzniku nerozpustných polymerů. Polymery odvozené od bifunkčních monomerů

neobsahovaly nezreagované ethynylové skupiny, u polymerů odvozených od tri- a tetrafunkčních monomerů autoři prokázali metodou IR spektroskopie určité neupřesněné množství nezreagovaných ethynylových skupin. Zatímco při reakcích popsaných Tangem a spolupracovníky byl rozsah větvení produktu cíleně omezován, reakce provedené Liuem a spolupracovníky byly vedeny snahou o maximální rozsah větvení produktu. Architektura polycyklotrimerů připravených Liuem nebyla nicméně podrobněji diskutována. Je možné se však domnívat, že vzniklé produkty byly kromě intenzivního větvení též částečně zesíťovány vzájemnými reakcemi, při kterých společně reagovaly dvě nebo tři ethynylové skupiny ze stejné molekuly polymeru. Všechny polymery připravené Liuem a spolupracovníky vykazovaly charakter MOP se specifickým povrchem $S_{\text{BET}} = 1013 \text{ m}^2/\text{g}$ (polymer odvozený od 1,4-diethynylbenzenu) až $S_{\text{BET}} = 1246 \text{ m}^2/\text{g}$ (polymer odvozený od 1,3,5-triethynylbenzenu). Charakter adsorpčních izoterm dusíku ukazoval, že se specifický povrch nachází převážně v mikropórech s průměrem 0,80 až 0,90 nm, autoři nicméně neřešili otázku reversibility adsorpce dusíku. Průměr mikropórů nevykazoval systematickou závislost na typu monomeru použitého pro syntézu. Simulace struktury polycyklotrimerů využívající kvantové chemie ukázala, že v případě polycyklotrimerů odvozených od bifunkčních monomerů (1,4-diethynylbenzen a 4,4'-diethynylbifenyl) mohou 1,4-fenylenové skupiny v polymeru volně rotovat kolem jednoduchých vazeb. V případě polycyklotrimerů odvozených od vícefunkčních MEA tato rotace není možná. Připravené polycyklotrimery byly dále testovány s ohledem na aktivitu při adsorpci vodíku za vysokých vnějších tlaků vodíku (až 70 Bar), přičemž byla zjištěna adsorpční kapacita až 3 hm. % (77 K, 60 Bar).

Syntetický postup popsaný Liuem a spolupracovníky využívající katalyzátory na bázi komplexů Co použili někteří další autoři pro přípravu mikroporézních polycyklotrimerů především z MEA s hodnotou $f = 4$ [74–76]. Úspěšně byl například polycyklotrimerizován i speciální monomer typu MEA odvozený od porfyriu s koordinovaným atomem niklu, který byl substituován čtyřmi 4-ethnylfenylovými skupinami (polymer vykazoval $S_{\text{BET}} = 778 \text{ m}^2/\text{g}$) [43].

MOP připravené polycyklotrimerizacemi MEA vykazují většinou nižší rozsahy konjugace než polymery odvozené od MEA spojovacími a click reakcemi. Příčinou je vytáčení sousedních arenových segmentů polycyklotrimerů z roviny (ze sterických důvodů) a tím snížení rozsahu delokalizace π elektronů mezi sousedními segmenty. I přes toto omezení konjugace jsou polycyklotrimerní MOP řazeny do skupiny CMP.

1.2 Substituované polyacetyleny jako produkty řetězové polymerizace substituovaných acetylenů

Substituované polyacetyleny jsou lineární polymery obecných vzorců $[-RC=CH-]_n$ (monosubstituované polyacetyleny) a $[-R_1C=CR_2-]_n$ (disubstituované polyacetyleny), které mají v hlavním řetězci střídající se jednoduché a dvojně vazby. Dvojně vazby se dostávají do částečné vzájemné konjugace (rozsah konjugace je ovlivněn konfigurační strukturou a typem substituentů) [51, 66, 77, 78]. Polyacetyleny jsou první popsané konjugované polymery. Již v sedmdesátých letech minulého století H. Shirakawa a jeho spolupracovníci uveřejnili studii popisující polymerizaci plynného acetyleny za katalýzy komplexy Ti na nesubstituovaný vysokomolekulární polyacetylen a prokázali elektrickou vodivost tohoto polymeru v dopovaném stavu [79]. Za tento objev a za celkový přínos k rozvoji polyacetylenické chemie a chemie konjugovaných polymerů obdržel H. Shirakawa spolu s A. J. MacDiarmidem a A. G. Heegerem v roce 2000 Nobelovu cenu za chemii. V sedmdesátých letech minulého století se také objevily první práce popisující polymerizaci monosubstituovaných acetylenů (zejména fenylacetyleny, PhA) na monosubstituované polyacetyleny [80–82].

Konjugované polymery popisované v Kap. 1.1.3 [např. poly(arylenethyleny) a poly(arylenbutadienyly)] se připravují výhradně neřetězovými (krokovými) polymerizacemi. Oproti tomu substituované polyacetyleny vznikají prakticky výhradně **polymerizacemi řetězovými**. Konjugovaný charakter hlavního polymerního řetězce polyacetylenů však neumožňuje použít klasické řetězové polymerizační techniky (radikálová nebo iontová polymerizace), neboť v průběhu polymerizace dochází k delokalizaci náboje aktivního centra podél rostoucího konjugovaného řetězce a tím k výraznému poklesu aktivity tohoto centra. Cestou radikálových a iontových polymerizací vznikají pouze nepříliš dobře definované oligomerní a cyklotrimerní produkty [83]. Na druhé straně, řetězová **koordinační** polymerizace substituovaných acetylenů se ukázala jako velmi účinná pro přípravu polyacetylenů s dobře definovanou strukturou a vysokou molekulovou hmotností [84, 85]. Při řetězové koordinační polymerizaci je aktivním centrem částice MtL_n , k níž je jako jeden z ligandů (L) centrálního atomu přechodného kovu (Mt) vázán rostoucí polymerní řetězec. Propagační krok těchto polymerizací spočívá v koordinaci molekuly monomeru k MtL_n a v následném vzniku nestabilního komplexu $M-MtL_n$. V důsledku redistribuce

vazebných elektronů v tomto komplexu je pak molekula monomeru zabudována do rostoucího polymerního řetězce jako monomerní jednotka polymeru, aktivní centrum se regeneruje v podobě MtL_n a je dále znovu schopné koordinovat další molekulu monomeru. V případě koordinačních polymerizací substituovaných acetylenů se používají dva typy katalyzátorů: (i) metathesní katalyzátory, které v propagačním kroku polymerizace štěpí dvě π vazby monomeru (mezi acetylenickými uhlíky monomerní jednotky zůstává jednoduchá vazba) [86] a (ii) inzertní katalyzátory, které štěpí pouze jednu π vazbu monomeru (mezi acetylenickými uhlíky monomerní jednotky zůstává dvojná vazba) [87, 88]. Oba způsoby štěpení trojné vazby jsou znázorněny ve Schématu 5 zachycujícím polymerizaci PhA v inzertním a metathesním módu. Jako katalyzátory koordinačních polymerizací substituovaných acetylenů jsou používány sloučeniny a komplexy řady přechodných kovů. Na základě výsledků dlouholetého studia polymerizací acetylenů je možno klasifikovat katalyzátory odvozené od jednotlivých přechodných kovů (i) jednak podle mechanismu propagace (inzertní vs. metathesní) a (ii) jednak podle jejich aktivity ve vztahu k mono- a disubstituovaným monomerům. Tato klasifikace je uvedena v Tab. 2. Zajímavé je v této souvislosti působení katalyzátorů odvozených od Ta a Nb. Tyto katalyzátory účinně polymerizují disubstituované acetyleny (především s objemnými substituenty) [89, 90], monosubstituované acetyleny jsou však působením těchto katalyzátorů konvertovány „pouze“ na cyklotrimery, jak bylo popsáno v předešlé Kap. 1.1.4.

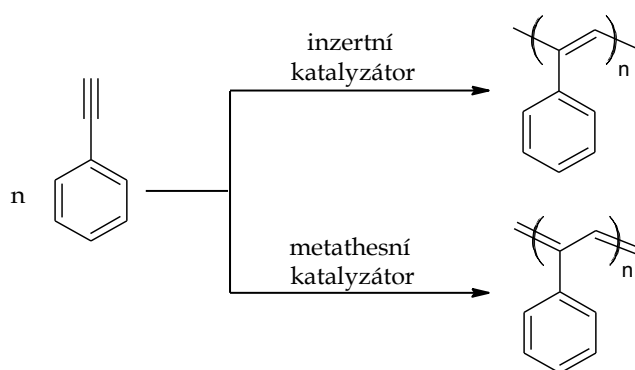


Schéma 5 Řetězová koordinační polymerizace PhA v inzertním a metathesním módu.

Tab. 2 Přehled katalyzátorů koordinačních polymerizací substituovaných acetylenů.

Katalyzátory odvozené od:	Transformace substrátu		Mechanismus polymerizace
	RC≡CH	R ₁ C≡CR ₂	
W, Mo	polymerizace	omezená polymerizace	metathesní
Ta, Nb	cyklotrimerizace	polymerizace	metathesní
Rh	polymerizace	--	inzertní
Fe, Ni, Pd	polymerizace a cyklotrimerizace	--	pravděpodobně inzertní

1.2.1 Mechanismus metathesních polymerizací substituovaných acetylenů

Propagace u metathesních polymerizací substituovaných acetylenů probíhá řetězovým karbenovým mechanismem [81, 84] (Schéma 6). Jako katalytické aktivní centrum zde slouží metallakarbenový komplex přechodného kovu, který interaguje v propagačních krocích s molekulou monomeru za vzniku málo stabilního metallacyklobutenového intermediátu. Jeho rozpadem se monomerní jednotka zabudovává do polymerního řetězce a metallakarbenové aktivní centrum se regeneruje.

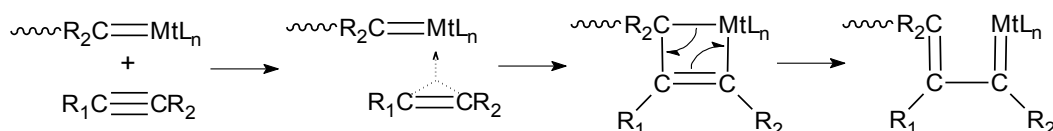
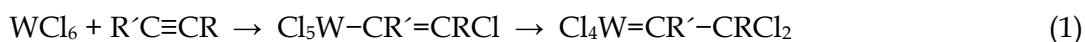


Schéma 6 Mechanismus propagace metathesní polymerizace ukázaný na příkladu polymerizace disubstituovaného acetylenů.

Pro metathesní polymerizace se používají dva typy katalyzátorů: (i) dobře definované katalyzátory, ve kterých je metallakarben přítomen přímo ve struktuře komplexu a (ii) primárně nekarbenové katalyzátory a katalytické systémy, u kterých vzniká metallakarben *in situ* reakcí katalyzátoru s kokatalyzátorem a/nebo monomerem. Nejpoužívanější dobře definované katalyzátory jsou Schrockovy karbeny, zejména: $Mo(=N-Ar)(=CHCMe_2Ph)(OCMe(CF_3)_2)_2$, $Mo(=N-Ar)(=CHCMe_2Ph)(O-t-Bu)_2$

(Ar = 2,6-*i*-Pr₂C₆H₃, 2,6-Me₂C₆H₃). Tyto katalyzátory jsou dnes komerčně dostupné. Karbenové Mo komplexy byly úspěšně použity pro řadu polymerizací, přičemž některé z těchto polymerizací probíhaly dokonce jako polymerizace živé [91]. Dobře definované katalyzátory však vykazují nižší polymerizační aktivitu než primárně nekarbenové katalyzátory, u kterých vzniká metallakarben *in situ* v reakčním systému. Nekarbenové katalyzátory jsou odvozeny především od halogenidů, oxyhalogenidů a karbonylů W, Mo, Ta a Nb. Tyto katalyzátory bývají většinou aktivní samy o sobě, aktivita je však zvýšena přidáním kokatalyzátoru, kterým je nejčastěji tetraalkyl- nebo tetrafenylstannan, (R₄Sn, Ph₄Sn). Mechanismus vzniku primárního metallakarbenu v iniciační fázi polymerizace závisí výrazně na složení daného katalytického systému. Nejdůkladněji byla tato otázka řešena v případě katalyzátorů na bázi W. V případě katalýzy pomocí WCl₆ bez kokatalyzátoru musí vzniknout primární metallakarben reakcí WCl₆ s monomerem. Dva návrhy těchto reakcí uvádí rovnice (1) (pro disubstituovaný monomer [92]) a (2) (pro monosubstituovaný monomer [93]).



Při použití kokatalyzátoru je katalyzátor nejprve alkylován nebo arylován (v případě WCl₆ na WCl_(6-n)R_n, n = 1 až 2), čímž je usnadněna jeho následná reakce s monomerem [94, 95]. Otázku přeměny molekuly katalyzátoru na karbenové katalytické centrum řeší práce věnující se mechanismu metathese, např. [96], pro řadu katalytických systémů však tato transformace není dosud objasněna.

S použitím metathesních katalyzátorů bylo polymerizováno několik set různých substituovaných acetylenů včetně monomerů s velice objemnými substituenty (naftyl, anthryl, karbazoyl). Tyto katalyzátory jsou málo účinné či neúčinné při polymerizaci monomerů s „reaktivními“ funkčními skupinami a substituenty (-NH₂, -OH, -COOH), které nevratně deaktivují katalyzátor. Polymerizace na metathesních katalyzátorech vyžadují práci v inertních podmínkách (nejlépe ve vakuu) za nepřítomnosti kyslíku a vlhkosti v reakčním systému, neboť metathesní katalyzátory jsou vůči těmto vlivům velice citlivé.

1.2.2 Mechanismus inzertních polymerizací substituovaných acetylenů

Na rozdíl od metathesních polymerizací neexistuje pro polymerizace inzertní jednotná představa o mechanismu propagace. Inzertní polymerizace jsou katalyzovány komplexy Fe, Ni, Pd a Rh, přičemž komplexy Rh v aplikacích jednoznačně převažují. Právě pro polymerizace katalyzované komplexy Rh navrhli Ogawa a kol. mechanismus propagace, který je ukázán ve Schématu 7. Ogawa předpokládá, (i) že po celou dobu polymerizace je rostoucí polyacetylenický řetězec pouze koordinován k Rh centru a (ii) že při každém propagačním kroku dochází k přenosu acetylenického vodíku z monomeru na poslední monomerní jednotku rostoucího polymerního řetězce [97].

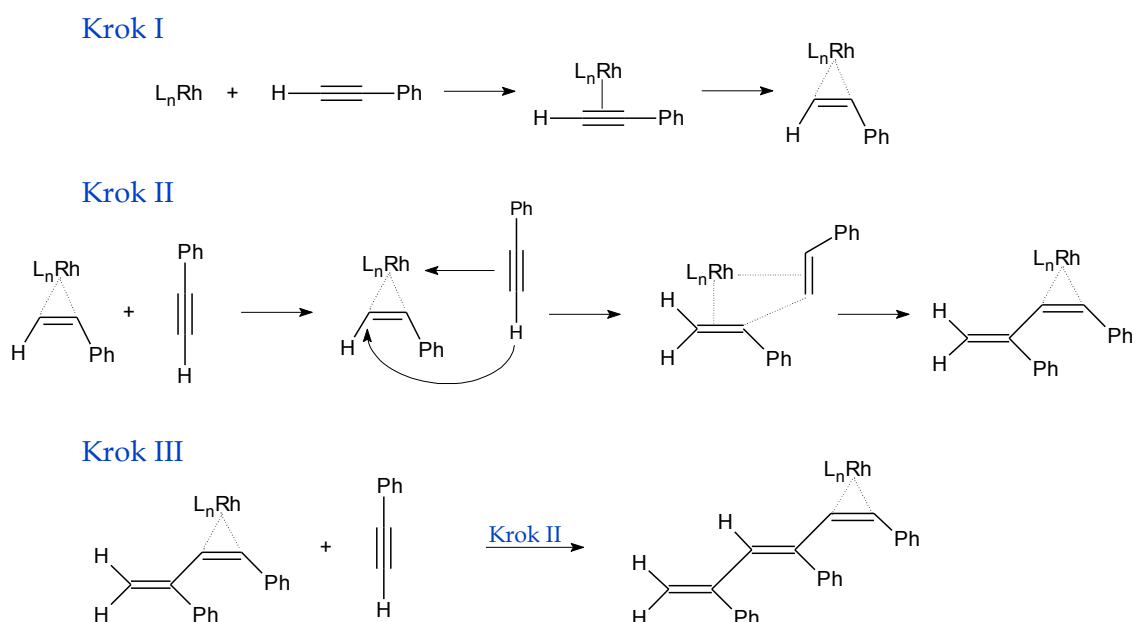


Schéma 7 Mechanismus propagace při polymerizaci fenylnacetyleny na monometalickém Rh katalyzátoru navržený Ogawou a kol.

Novější návrh mechanismu Rh katalyzované polymerizace prezentovaný Kishimotem a kol. [98] se věnuje především iniciační fázi reakce (Schéma 8). Autoři navrhuje, že reakci katalyzátoru postupně se dvěma molekulami monomeru vznikají částice L_nRh-H . Další (třetí) molekula monomeru se inzerčí zabudovává do vazby L_nRh-H . Následné propagační zabudování molekul monomeru probíhá inzerčí do vazby L_nRh-C , vlastní mechanismus této inzerce však není dále diskutován. Oproti

Ogawovu mechanismu se však předpokládá, že se rostoucí polymerní řetězec váže na aktivní centrum jednoduchou vazbou.

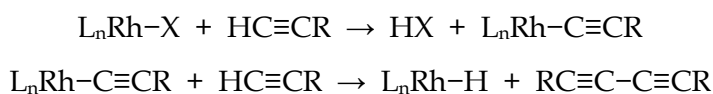


Schéma 8 Mechanismus iniciační fáze polymerizace na Rh katalyzátoru navržený Kishimotou a kolektivem. X značí ligand odstupující z molekuly katalyzátoru.

Nedávná studie naší skupiny [99] zabývající se polymerizací monosubstituovaných acetylenů na komplexech typu [Rh(cykloolefin)(acac)] (cykloolefin = cyklooktatetraen, 1,5-cyklooktadien, 2,5-norbornadien; acac = acetylacetonato) ukázala, že iniciační fáze polymerizace probíhá v souladu s Kishimotovou představou podle rovnice (3), ve které Hacac značí acetylaceton (2,4-pentandion).



Z rhodiových komplexů jsou jako katalyzátory polymerizace acetylenů používány zejména neutrální bijaderné komplexy typu [Rh(cykloolefin)X]₂, kde X je můstkový ligand (Cl, OCH₃, OH, OAr, Ar = aryl). Tyto katalyzátory vyžadují přítomnost kokatalyzátoru nebo alespoň koordinujícího rozpouštědla, které usnadní nezbytnou disociaci komplexu na monojaderné částice typu (cykloolefin)Rh(X)(CM) (CM značí koordinovanou molekulu kokatalyzátoru, např. triethylaminu, nebo rozpouštědla, např. tetrahydrofuranu). Méně častěji jsou jako katalyzátory používány neutrální monojaderné komplexy [Rh(cykloolefin)(acac)], které nevyžadují použití kokatalyzátoru [99-102]. V případě obou typů komplexů, tj. [Rh(cykloolefin)X]₂ i [Rh(cykloolefin)(acac)], musí cykloolefinický ligand obsahovat alespoň dvě dvojně vazby, které zajistí minimálně bidentátní koordinaci ligandu k centrálnímu atomu Rh. Nahrazení tohoto bidentátního ligandu např. dvěma monodentátními ethylenovými ligandy vede ke ztrátě polymerizační aktivity komplexu [99].

Dosud testované Rh katalyzátory jsou aktivní pouze při polymerizaci monosubstituovaných acetylenů [66, 103]. Disubstituované monomery nejsou těmito katalyzátory transformovány. Toto zjištění je v souladu s mechanismy navrženými jak

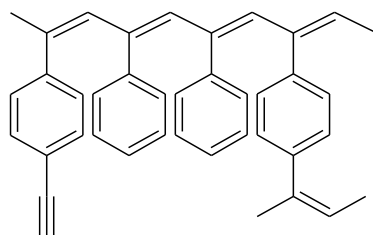
Ogawou tak Kishimotou, kteří oba uvažují aktivní roli acetylenického vodíku (přítomného pouze v monosubstituovaných monomerech) při polymerizaci. Polymerizační katalyzátory na bázi komplexů Rh vykazují (na rozdíl od katalyzátorů metathesních) vysokou odolnost vůči polárním skupinám polymerizačního systému (monomer, rozpouštědlo) a jsou aktivní i při polymerizacích prováděných v prostředí silně polárních rozpouštědel jako jsou alkoholy, aminy a dokonce i voda, jak je ukázáno i v této práci v Kap. 4.1.5. Tyto katalyzátory nejsou deaktivovány přítomností vzdušného kyslíku v polymerizačních systémech a dále vykazují na vzduchu dlouhodobou stabilitu v pevné fázi. S použitím Rh katalyzátorů byla polymerizována více jak stovka monosubstituovaných monomerů, zejména arylacetylenů, které na těchto katalyzátorech polymerizují nejochotněji pravděpodobně v důsledku toho, že acetylenický proton těchto monomerů je slabě kyselý a tedy snadno odštěpitelný (v porovnání s acetylenickým protonem např. alkylacetylenů) [66, 99, 103].

1.2.3 Substituované polyacetyleny s nelineární architekturou

Téměř všechny substituované polyacetyleny popsané v literatuře jsou z pohledu architektury polymery s lineárními nevětvenými řetězci. Lineární architektura zajišťuje většinou dobrou rozpustnost polyacetylenů, někdy je tato rozpustnost zlepšována nebo modifikována přípravou kopolymerních polyacetylenů z více různých monomerů [104–106]. Dobrá rozpustnost umožňuje studovat funkční vlastnosti polyacetylenů buď v roztoku, nebo v tenkých (z roztoku nanesených) polymerních filmech. Dobrá rozpustnost (většinou lepší než u jiných konjugovaných polymerů) je tedy charakteristikou, která je u substituovaných polyacetylenů většinou vysoce ceněna. V současné době je vedle fotoluminiscenčních, elektroluminiscenčních a fotovodivostních vlastností polyacetylenů [66, 107, 108] studováno i možné využití některých polyacetylenů (i) pro chirální separaci a detekci [109–111] a (ii) jako materiálů vykazujících (díky postranním skupinám) vlastnosti tekutých krystalů [112, 113].

Publikace o substituovaných polyacetylenech s jinou než lineární architekturou jsou v literatuře málo běžné. Několik prací se zabývá přípravou rozpustných větvených polyacetylenů a to zejména kopolymerizací 1,4-diethynylbenzenu (1,4-DEB) a PhA [114–118]. Pro kopolymerizace jsou úmyslně používány méně aktivní katalyzátory na bázi Pd nebo Ni s cílem (i) zabránit síťování kopolymeru a (ii) připravit kopolymer s vysokým zastoupením nezreagovaných postranních ethynylových skupin, jehož

příklad je ukázán na Obr. 3. U rozpustných kopolymerů 1,4-DEB a PhA byly studovány zejména spektrální vlastnosti a závislost vodivosti na vzdušné vlhkosti využitelné potenciálně pro konstrukci senzorů vlhkosti [115, 119]. Kopolymer 1,4-DEB s PhA připravené skupinou Donga a Ye byly dále postpolymerizačně modifikovány click reakcí mezi ethynylovými skupinami kopolymeru a organickým azidem [118]. V jiné práci popisují titíž autoři postpolymerizační zesíťování těchto kopolymerů pomocí Sonogashirova homocouplingu za vzniku nerozpustného polymerního nosiče vhodného pro heterogenní katalýzu [120].



Obr. 3 Větvený kopolymer 1,4-DEB a PhA.

Alternativní způsob přípravy polyacetylenů s postranními ethynylovými skupinami byl popsán dříve naší výzkumnou skupinou. Výchozím monomerem byl (4-trialkylsilylethynylfenyl)acetylen, tj. $R_3SiC\equiv C(C_6H_4)C\equiv CH$ (C_6H_4 je 1,4-fenylen), který byl selektivně polymerizován transformací koncové ethynylové skupiny (katalýza komplexem Rh) za vzniku rozpustného monosubstituovaného polyacetylenu s postranními skupinami $R_3SiC\equiv C(C_6H_4)-$. Následně byl tento polymer bazicky hydrolyzován za vzniku polyacetylenu obsahujícího v každé monomerní jednotce jednu postranní skupinu $HC\equiv C(C_6H_4)-$. Tento lineární polymer byl poté termicky zesíťován [121]. Postpolymerizační zesíťování lineárních polyacetylenů probíhající však reakcí jiných než ethynylových skupin je popsáno i v několika dalších pracích, např. [122, 123]. Toto síťování bylo vedeno snahou o zvýšení dlouhodobé stability polymerů. Podle našeho zjištění v literatuře doposud není studie zabývající se polymerizacemi vedoucími přímo k polyacetylenovým sítím.

2 CÍLE DISERTAČNÍ PRÁCE

Zadání disertační práce vycházelo z tematiky řešené v rámci projektů GAČR (č. P108/11/1661 a č. 15-09637S) ve skupině speciálních polymerů na katedře fyzikální a makromolekulární chemie přírodovědecké fakulty Univerzity Karlovy v Praze. Výzkum podporovaný těmito projekty je zaměřen na návrhy, přípravu, charakterizaci a funkční testování konjugovaných porézních polymerů. Z aktuálně řešených úkolů v rámci této tematiky vyplynulo a později bylo upřesňováno zadání této disertační práce. Zadání lze shrnout do následujících bodů:

- ❖ Prostudovat možnost přípravy nového, dosud nepopsaného typu polymerních sítí, které budou obsahovat polyacetylenové řetězce hustě propojené arylenovými spojkami. Jako metodu přípravy těchto sítí použít řetězovou koordinační homopolymerizaci, která bude nově aplikována na bifunkční monomery typu diethynylarenů. Detailně prostudovat kovalentní strukturu a texturní parametry připravených polyacetylenových sítí. U sítí, u kterých bude dosaženo mikroporozity nebo mesoporozity, posoudit možnosti ovlivnění texturních parametrů sítí podmínkami syntézy a případně i postpolymerizační modifikací. Věnovat zvýšenou pozornost sítím, u kterých je možné dosáhnout tzv. hierarchizovanou texturu, tj. současnou přítomnost více typů pórů v jedné polymerní síti.
- ❖ Prostudovat možnost cyklotrimerizační transformace vybraných diethynylarenů na intenzivně větvené a částečně síťované polycyklotrimery s použitím katalytického systému $\text{TaCl}_5/\text{Ph}_4\text{Sn}$ potenciálně schopného katalyzovat reakci za mírných podmínek. Prostudovat kovalentní strukturu a texturní parametry připravených polycyklotrimerů. S ohledem na nízký rozsah síťování dosažitelný u polycyklotrimerů odvozených od bifunkčních monomerů detailně prostudovat proces záchytu plynů na těchto polymerech a posoudit, zda je tento proces nízkým rozsahem síťování ovlivněn.

3 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

3.1 Použité chemikálie

Monomery

- 1,3-Diethynylbenzen (1,3-DEB) (Sigma-Aldrich, 97%) použitý jako výchozí bifunkční monomer pro polymerizaci, byl přečištěn vakuovou destilací.
- 1,4-Diethynylbenzen (1,4-DEB) (Sigma-Aldrich, 96%) použitý jako výchozí bifunkční monomer pro polymerizaci, byl přečištěn vakuovou sublimací.
- 2,6-Diethynylanthracen (2,6-DEA) byl připraven dvoustupňovou syntézou z 2,6-dibromanthracenu a trimethylsilylacetyleny. Tyto látky nejprve za katalýzy $[\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2]/\text{Cu}_2\text{I}_2/\text{PPh}_3$ (Sonogashirův coupling) poskytly meziprodukt 2,6-bis(trimethylsilylethynyl)anthracen. Tento meziprodukt byl následně bazicky desilylován pomocí tetrabutylamonium fluoridu na výsledný 2,6-DEA, který byl přečištěn chromatograficky. ^1H a ^{13}C NMR spektra souhlasila s již dříve publikovanými spektry [124, 125]. Syntézu provedl RNDr. D. Bondarev, PhD. 2,6-DEA byl použit jako výchozí bifunkční monomer pro polycyklotrimerizaci.
- 2,6-Diethynylnaftalen (2,6-DEN) byl připraven dvoustupňovou syntézou z 2,6-dibromnaftalenu a trimethylsilylacetyleny. Tyto látky nejprve za katalýzy $[\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2]/\text{Cu}_2\text{I}_2/\text{PPh}_3$ (Sonogashirův coupling) poskytly meziprodukt 2,6-bis(trimethylsilylethynyl)naftalen. Tento meziprodukt byl následně bazicky desilylován pomocí tetrabutylamonium fluoridu na výsledný 2,6-DEN, který byl přečištěn chromatograficky. ^1H a ^{13}C NMR spektra souhlasila s již dříve publikovanými spektry [126–128]. Syntézu provedl RNDr. D. Bondarev, PhD. 2,6-DEN byl použit jako výchozí bifunkční monomer pro polycyklotrimerizaci.
- 4,4'-Diethynylbifenyl (4,4'-DEBPh) (TCI Europe, 98%) použitý jako výchozí bifunkční monomer pro polymerizaci bez dalšího čištění.

Polymerizační katalyzátory

- 2,6-Diisopropylfenylimido(neophyliden)molybden bis(*t*-butoxid)-([Mo(=N-C₆H₃(*i*-Pr-2,6)₂)(=CHCMe₂Ph)(O-*t*-Bu)₂]), Schrockův Mo-karben (Stem) (Obr. 4A) byl používán bez dalšího čištění.
- Acetylacetonato(cyklookta-1,5-dien)rhodium ([Rh(cod)acac]) (Sigma-Aldrich, 99%) (Obr. 4B) byl používán bez dalšího čištění.
- Acetylacetonato(norborna-2,5-dien)rhodium ([Rh(nbd)acac]) (Sigma-Aldrich) (Obr. 4C) byl používán bez dalšího čištění.
- Chlorid molybdeničný (MoCl₅) (Sigma-Aldrich, 99,9%) byl používán bez dalšího čištění.
- Chlorid tantaličný (TaCl₅) (Sigma-Aldrich, 99,8%) byl používán bez dalšího čištění.
- Chlorid wolframový (WCl₆) (Sigma-Aldrich, 99,9%) byl používán bez dalšího čištění.
- Chloro(norborna-2,5-dien)rhodium dimer ([Rh(nbd)Cl]₂) (Sigma-Aldrich, 98%) (Obr. 4D) byl používán bez dalšího čištění.
- Tetrafenylstannan (tetrafenylcín, Ph₄Sn) (Sigma-Aldrich, 97%) byl použit bez dalšího čištění jako kokatalyzátor.
- Triethylamin (Et₃N) (Sigma-Aldrich, 99%) byl použit bez dalšího čištění jako kokatalyzátor.

Polymerizační rozpouštědla

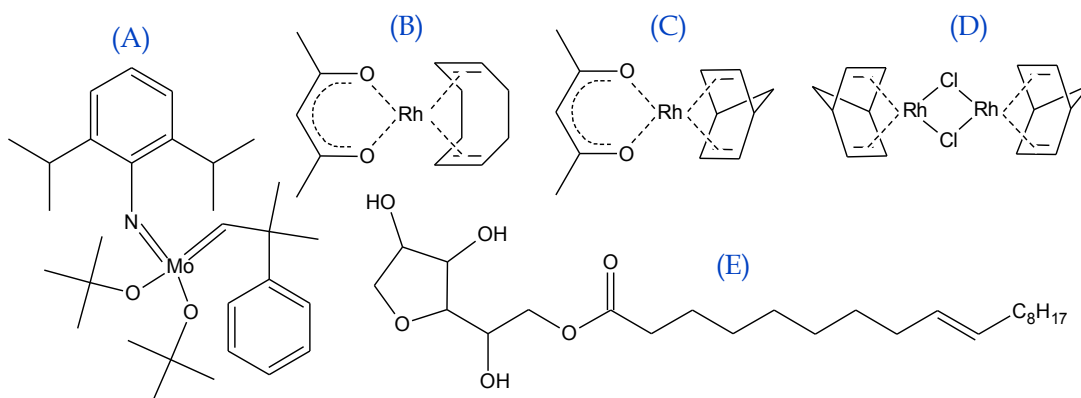
- Benzen (Sigma-Aldrich) použitý jako polymerizační rozpouštědlo pro polymerizace katalyzované Rh katalyzátory byl přečištěn destilací z P₂O₅.
- Benzen (Sigma-Aldrich) použitý jako polymerizační rozpouštědlo pro polymerizace katalyzované W, Ta a Mo katalyzátory, byl nejprve přečištěn destilací z P₂O₅. Předestilovaný benzen byl dále převeden na vakuovou linku, kde byl sušen NaH za opakovaného odplyňování. Při odplyňování byly použity mrazicí cykly, při kterých byl vždy benzen ochlazen hluboko pod bod tání pomocí kapalného dusíku. Po zmrazení benzenu byla ampule i celá aparatura evakuována. Benzen se nechal poté roztát, přičemž se z něj uvolnil zachycený vzduch a celý odplyňovací cyklus byl

zopakován. Pro odplynění bylo použito celkem 5 odplyňovacích cyklů. K evakuaci vakuové aparatury byla použita rotační vývěva. Po odplynění a vysušení byl benzen ponechán v zásobníku na vakuové lince nad NaH. Ze zásobníku byl podle potřeby destilací převáděn do potřebných ampulí a reaktorů přisklených na vakuovou linku.

- Deionizovaná voda byla použita jako rozpouštědlo při emulzní polymerizaci.
- Dichlormethan (CH_2Cl_2) (Lachema) použitý jako polymerizační rozpouštědlo pro polymerizace katalyzované Rh katalyzátory byl přečištěn destilací z P_2O_5 .
- Methanol (anhydrous) (Sigma-Aldrich) použitý jako polymerizační rozpouštědlo pro polymerizace katalyzované Rh katalyzátory byl používán bez dalšího čištění.
- Pentan (anhydrous) (Sigma-Aldrich) použitý jako polymerizační rozpouštědlo pro polymerizace katalyzované Rh katalyzátory byl používán bez dalšího čištění.
- Tetrahydrofuran (THF) (Sigma-Aldrich) použitý jako polymerizační rozpouštědlo pro polymerizace katalyzované Rh katalyzátory byl přečištěn destilací z CaH_2 a CuI.

Další chemikálie

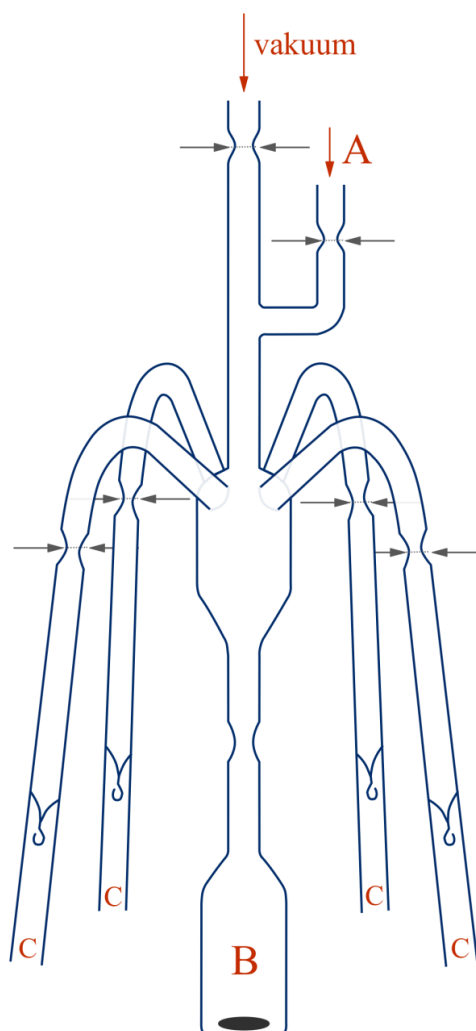
- CH_2Cl_2 (Lachema), methanol, pentan, benzen, THF (vše Sigma-Aldrich) sloužící pro promývání polymerů a v případě THF i pro SEC chromatografii byly použity bez dalšího čištění.
- Span 80 (Sorbitan monooleát, (Sigma-Aldrich) (Obr. 4E) byl použit jako surfaktant při emulzní polymerizaci.



Obr. 4 Strukturální vzorce některých použitých chemikálií: (A) Schrockův Mo-karben, (B) $[\text{Rh}(\text{cod})\text{acac}]$, (C) $[\text{Rh}(\text{nbd})\text{acac}]$, (D) $[\text{Rh}(\text{nbd})\text{Cl}]_2$ a (E) Span 80.

3.2 Příprava zásobních roztoků WCl_6 a $TaCl_5$ v benzenu

Metathesní a cyklotrimerizační katalyzátory odvozené od sloučenin W, Ta a Mo se vyznačují zvýšenou citlivostí vůči kyslíku a vzdušné vlhkosti. Zkušenosti našeho pracoviště i kooperujícího pracoviště Ústavu fyzikální chemie JH AV ČR ukazují, že nejvhodnější pro práci s těmito katalyzátory je použití vakuové „break-seals“ techniky a celoskleněných zatavených aparatur. V případě WCl_6 a $TaCl_5$ je nicméně možné připravit stabilní zásobní roztoky těchto katalyzátorů v benzenu. Tyto roztoky (připravené s použitím dobře vysušeného a odplyněného benzenu a zatavené do vakuových ampulí) jsou stabilní po dobu delší než 10 let. V rámci této práce byly připraveny zásobní roztoky WCl_6 , (0,05 mol/l) a $TaCl_5$ (0,02 mol/l) s použitím skleněné aparatury znázorněné na Obr. 5.



Obr. 5 Celoskleněná aparatura pro přípravu zásobních roztoku WCl_6 a $TaCl_5$.

Tato aparatura byla nejprve přisklena na vakuovou linku a vyčištěna žíháním plamenem. Příslušné množství pevného katalyzátoru bylo odváženo (s použitím ochranné folie naplněné argonem) a rychle vpraveno postranním odvodem A do okalibrované ampule B celoskleněné aparatury. Aparatura byla při této operaci naplněna argonem. Postranní odvod A byl odtaven a aparatura byla evakuována. Poté bylo ze zásobníku na lince predestilováno do ampule B potřebné množství benzenu a v tomto benzenu byl katalyzátor rozpuštěn za stálého míchání. Aparatura byla poté odtavena od vakuové linky. Nakláněním aparatury byl roztok katalyzátoru postupně převeden do okalibrovaných ampulek opatřených rozbitným ventilem (C), přičemž tyto ampulky byly postupně od aparatury odtavovány.

3.3 Polymerizace

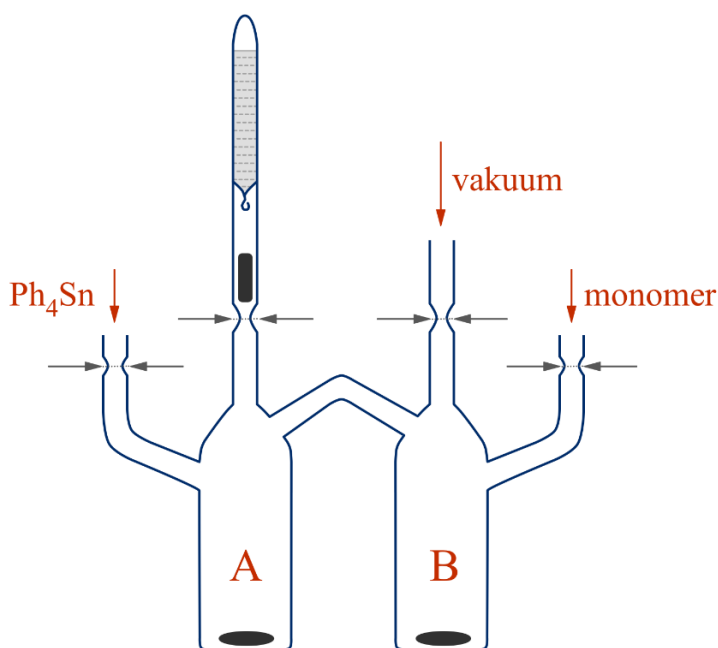
3.3.1 Metathesní polymerizace katalyzované WCl_6 a polycyklotrimerizace katalyzované $TaCl_5$

Polymerizace katalyzované WCl_6 a $TaCl_5$ byly provedeny v prostředí benzenu za laboratorní teploty ve vakuu v celoskleněné aparatuře znázorněné na Obr. 6. Aparatura sestávala ze dvou reaktorů (A a B) propojených trubicí a opatřených postranními odvody. K reaktoru A byla nejprve přisklena ampule se zásobním roztokem katalyzátoru opatřená rozbitným ventilem, pod který byl umístěn magnetický tlouček. Aparatura byla přisklena k vakuové lince a žíháním vyčištěna. Poté byl postranním odvodem reaktoru A vpraven do tohoto reaktoru pevný kokatalyzátor (Ph_4Sn). Do reaktoru B byl stejným způsobem vpraven monomer. Oba odvody byly pak pod argonem zataveny. Reaktor byl standardně evakuován a do reaktoru B bylo ze zásobníku predestilováno potřebné množství benzenu, které rozpustilo monomer.

Aparatura byla následně odtavena od vakuové linky. Po otevření rozbitného ventilu u ampule s roztokem katalyzátoru byl tento roztok smíšen s kokatalyzátorem, vzniklý roztok byl ponechán reagovat 15 min za laboratorní teploty (tzv. zrání katalytického systému) a poté byl k tomuto roztoku přilít roztok monomeru z druhého reaktoru. Tím byla polymerizace zahájena. Vzniklá reakční směs byla ponechána reagovat za míchání při laboratorní teplotě po dobu 24 hod.

Výchozí koncentrace reaktantů v polymerizační směsi při reakcích katalyzovaných

WCl₆ byly tyto: koncentrace monomeru [mon]₀ = 0,6 mol/l, koncentrace katalyzátoru [kat]₀ = 6 mmol/l, koncentrace kokatalyzátoru [kokat]₀ = 12 mmol/l. Objem reakční směsi byl 7,4 - 30 ml. Výchozí koncentrace reaktantů v polymerizační směsi při reakcích katalyzovaných TaCl₅ byly tyto: koncentrace monomeru [mon]₀ = 0,6 mol/l, koncentrace katalyzátoru [kat]₀ = 15 mmol/l, koncentrace kokatalyzátoru [kokat]₀ = 15 mmol/l. Objem reakční směsi byl 6,6 ml.



Obr. 6 Celoskleněná aparatura pro polymerizace katalyzované WCl₆ a TaCl₅.

3.3.2 Metathesní polymerizace katalyzované Schrockovým Mo-karbenem a MoCl₅

Metathesní katalyzátory na bázi sloučenin Mo nevykazují v benzenu dlouhodobou stabilitu (zásobní roztoky těchto katalyzátorů v benzenu ztrácí aktivitu po několika dnech). Proto bylo třeba před každou polymerizací připravit čerstvý roztok příslušného Mo katalyzátoru. Polymerizace katalyzované Mo katalyzátory (vakuum, laboratorní teplota) byly provedeny v celoskleněné aparatuře sestávající ze dvou propojených reaktorů s postranními odvody. Aparatura, připojená na vakuovou linku, byla žíháním vyčištěna. Poté byl postranními odvody do jednoho reaktoru vpraven monomer a do druhého katalyzátor a případný kokatalyzátor. Do reaktorů bylo predestilováno příslušné množství benzenu ze zásobníku a pevné látky byly rozpuštěny. V případě

použití kokatalyzátoru, byl ponechán katalyzátor s kokatalyzátorem reagovat za laboratorní teploty po dobu 15 min. Následně byl roztok monomeru přilít k roztoku katalyzátoru, čímž byla zahájena polymerizace. Vzniklá reakční směs byla ponechána reagovat za míchání při laboratorní teplotě po dobu 24 hod.

Výchozí koncentrace reaktantů v polymerizačních směsích katalyzovaných Mo katalyzátory byly: koncentrace monomeru $[\text{mon}]_0 = 0,6 \text{ mol/l}$, koncentrace katalyzátoru $[\text{kat}]_0 = 6 \text{ mmol/l}$, koncentrace kokatalyzátoru $[\text{kokat}]_0 = 12 \text{ mmol/l}$. Objem reakční směsi byl 7,9 - 17,6 ml.

3.3.3 Inzertní polymerizace katalyzované Rh katalyzátory

Polymerizace s Rh katalyzátory byly provedeny v argonové atmosféře jednak za laboratorní teploty a jednak při teplotě 75 °C a to v následujících rozpouštědlech: CH_2Cl_2 , THF, benzen, pentan a methanol. Polymerizace za laboratorní teploty byly prováděny ve viálkách se šroubovacím uzávěrem. V případě polymerizací při 75 °C byla reakční směs zatavena pod argonem do silnostěnných skleněných ampulí. Ve všech případech byl nejprve připraven roztok katalyzátoru a roztok monomeru v příslušném rozpouštědle a vlastní polymerizace byla zahájena smíšením těchto dvou roztoků. V případě polymerizace katalyzované $[\text{Rh}(\text{nbd})\text{Cl}]_2$ byl použit kokatalyzátor (Et_3N), který byl rozpuštěn v roztoku katalyzátoru. Katalyzátor s kokatalyzátorem reagovaly v roztoku po dobu 15 minut za míchání při laboratorní teplotě. Výchozí koncentrace základních reaktantů v polymerizační směsi byly tyto: koncentrace monomeru $[\text{mon}]_0 = 0,2; 0,6 \text{ a } 1,2 \text{ mol/l}$, koncentrace katalyzátoru $[\text{kat}]_0 = 6 \text{ a } 18 \text{ mmol/l}$, koncentrace kokatalyzátoru $[\text{kokat}]_0 = 12 \text{ mmol/l}$. Objem reakční směsi byl 3 - 20 ml. Reakční doba byla 3 až 72 hod.

3.3.4 Izolace polymerů

Všechny studované polymerizace probíhaly jako srážecí reakce. Po uplynutí doby vymezené na polymerizaci byla reakční směs převedena do nadbytku rozpouštědla, ve kterém probíhala polymerizace. Pevný polymer byl mechanicky rozmělněn na drobné částice a opakovaně dekantačně promýván polymerizačním rozpouštědlem, další promývání probíhalo při separaci polymeru na fritě. Izolovaný polymer byl sušen ve vakuu za laboratorní teploty do konstantní hmotnosti. Výtěžek polymeru byl určen

gravimetricky. Kapalný supernatant rezultující z prvního promývání polymeru byl odpařen do sucha a posléze analyzován metodou SEC s cílem zjistit, zda obsahuje rozpustný polymerní podíl.

3.3.5 Emulzní polymerizace 1,3-DEB

Při emulzních polymerizacích využívajících techniky HIPE (High Internal Phase Emulsion) byl polymerizován kapalný monomer 1,3-DEB. Polymerizace byly katalyzovány katalyzátorem $[\text{Rh}(\text{nbd})\text{acac}]$ v systému deionizovaná voda/surfaktant/ CH_2Cl_2 . Reakce probíhaly za laboratorní teploty po dobu 3 hodin.

Nejprve byla vytvořena emulze. Ke směsi monomeru (2 ml) a surfaktantu (0,6 ml) byla za stálého míchání po kapkách přikapávána deionizovaná voda (buď 8 nebo 17 ml). Po přidání příslušného množství deionizované H_2O se vzniklá emulze nechala míchat ještě další hodinu. Následně byl k emulzi přidán roztok katalyzátoru v CH_2Cl_2 (objem roztoku buď 0,3 nebo 1,5 ml). Tím byla zahájena polymerizace. Reakční směs byla míchána ještě následující minutu z důvodu průniku katalyzátoru do emulze, poté bylo míchání zastaveno a polymerizace probíhala bez míchání ještě další 3 hodiny. Následně byla emulze promývána pomocí CH_2Cl_2 . Pevný polymer byl oddělen filtrací přes fritu, na fritě opět promýván CH_2Cl_2 a následně vysušen ve vakuové sušárně při laboratorní teplotě do konstantní hmotnosti. Výtěžek polymeru byl stanoven gravimetricky.

3.3.6 Termická postpolymerizační modifikace polymerů

Některé polyacetylenické polymery 1,4-DEB a 1,3-DEB připravené na Rh katalyzátorech byly postpolymerizačně termicky modifikovány s cílem dosáhnout vyššího zesíťování řetězců. Termické modifikace byly provedeny na přístroji Kugelrohr (Glass Oven B-585). Přibližně 200 mg drobně rozemletého polymeru (v achátové misce) bylo zahříváno ve skleněné baňce příslušející k aparatuře na teplotu $280\text{ }^\circ\text{C}$ po dobu 3 hodin pod dynamickým vakuem, které bylo zajišťováno rotační vývěvou.

3.4 Metody

3.4.1 Size Exclusion Chromatography v uspořádání SEC/PS

SEC aparatura byla složena z vysokotlaké pumpy (Agilent Series 1100), ze šesticestného dávkovacího ventilu (Rheodyne) a ze tří kolon Mixed B, Mixed C, Mixed E se styragelovou náplní (Polymer Laboratories Bristol, UK) v sériovém uspořádání. K detekci byl použit UV detektor Hewlett Packard series 1100. Chromatogramy byly snímány při vlnové délce 254 nm a byly vyhodnoceny na základě polystyrenové (PS) kalibrace kolon pomocí PS standardů (Polymer Laboratories Bristol, UK). Jako mobilní fáze byl použit THF s průtokovou rychlostí 0,7 ml/min. Na kolony bylo vždy injektováno 20 µl analyzovaného roztoku. Tato technika byla použita (i) k analýze polymerizační směsi před bodem gelace a (ii) k analýze supernatantů po izolaci nerozpustných polymerů.

3.4.2 Size Exclusion Chromatography v uspořádání SEC/MALS

Aparatura byla složena z vysokotlaké pumpy (Agilent Series 1100), ze šesticestného dávkovacího ventilu (Rheodyne) a ze dvou kolon Mixed C, Mixed E se styragelovou náplní (Polymer Laboratories Bristol, UK) v sériovém uspořádání. K detekci byl na konec kolon zařazen diferenciální refraktometr (Optilab, Wyatt Technology) a detektor rozptylu světla (Dawn EOS, Wyatt technology) Multi Angle Light Scattering (MALS). Jako mobilní fáze byl použit THF s průtokovou rychlostí 1 ml/min. Na kolony bylo vždy injektováno 50 µl analyzovaného vzorku. Výstupy z diferenciálního refraktometru a detektoru MALS (vyhodnocené programem Astra) poskytly absolutní molekulárně hmotnostní charakteristiky. Tato technika byla použita k analýze polymerizační směsi před bodem gelace.

3.4.3 ^{13}C CP/MAS NMR

Všechny analýzy ^{13}C CP/MAS NMR (Cross-Polarization Magic-Angle Spinning ^{13}C NMR) byly provedeny na spektrometru Bruker Avance III HD 500 US/WB. Jemně namleté vzorky polymerů byly umístěny do rotorků ze ZrO_2 s průměrem 3,2 nebo 4 mm. Rotační frekvence byla buď 20 kHz nebo 12 kHz. Vzorky byly měřeny za podmínek

umožňujících kvantitativní vyhodnocení spekter [129, 130]. Měření provedl Ing. Jiří Brus, Ph.D. (ÚMCH AV ČR).

3.4.4 DR UV-vis spektroskopie

Difúzně reflexní (DR) UV-vis spektra polymerů byla měřena na spektrometru Perkin-Elmer Lambda-950 vybaveném integrační sférou Spectralon. Rozemletý pevný polymer byl naředěn BaSO₄ (1:10 m/m) a umístěn v křemenné kyvetě.

3.4.5 Infračervená spektroskopie

Fourier Transform IR spektra (FTIR spektra) polymerů byla měřena difúzně reflexní technikou na přístroji Nicolet Magna IR 760. Vzorky byly před měřením ředěny pomocí KBr (1:3 m/m).

3.4.6 Adsorpční a desorpční izotermy plynů na připravených polymerech

Měření adsorpčních a desorpčních dusíkových a vodíkových izoterem při 77 K a izoterem pro oxid uhličitý při 273, 293, 313 a 333 K bylo provedeno pomocí přístroje ASAP 2020 (Micrometrics, Norcross, Georgia, US). Přístroj byl vybaven snímači tlaku pokrývajícími rozsahy do 133 Pa, do 1,33 kPa a do 133 kPa, což umožňovalo přesné měření adsorpčních izoterem v širokém tlakovém rozmezí. Při měření CO₂ adsorpčních izoterem byl využit termostat e-Lab Services, který umožnil udržovat teplotu vzorku s přesností $\pm 0,01$ K. Vzorky byly vždy před samotným měřením odplyněny. Odplyňování bylo zahájeno při laboratorní teplotě a postupně se teplota zvyšovala až do dosažení hodnoty 353 K (teplotní krok byl 0,5 K/min). Při této teplotě se vzorky odplyňovaly do doby, než se dosáhlo tlaku 1 Pa. Při tomto tlaku a teplotě (1 Pa, 353 K) probíhal proces odplynění další 1 hodinu. Následně byla teplota ještě zvýšena (většinou na 363 K). Při této teplotě byl vzorek za pomoci turbomolekulární vakuové vývěvy odplyňován 6 nebo 12 hodin. Z dusíkových adsorpčních izoterem byla určena hodnota specifického povrchu pomocí metody Brunauer, Emmetta a Teller (S_{BET}) a to z hodnot adsorbovaného množství pro interval relativních tlaků $p/p_0 = 0,05 - 0,25$. Z adsorpčních dat byly dále získány další texturní parametry: (i) objem mikropórů (V_{mi}), který byl

určen z dat v rozmezí relativních tlaků $p/p_0 = 0,05 - 0,1$ s použitím metody Horvatha a Kawazoe (H-K) a (ii) objem mesopórů (V_{meso}), který byl určen metodou Barreta, Joynera a Halendy (BJH). U vybraných vzorků byla dále stanovena distribuce velikosti mikro a mesopórů. Měření a vyhodnocení adsorpčních izoterem provedli Ing. Arnošt Zukal, CSc. a Ing. Martin Kubů, Ph.D. (ÚFCH JH AV ČR).

3.4.7 Termogravimetrická analýza

Termogravimetrická analýza (TGA) polymerů byla prováděna na aparatuře TA Q500 v dusíkové atmosféře. Vzorky byly ohřívány od 40 do 800 °C a to vždy při rychlosti ohřevu 10 °C/min. Před samotným měřením byly vzorky zbaveny vlhkosti a to zahříváním vzorku na 100 °C po dobu 1 hodiny. Analýzu provedla paní Kamila Langerová (katedra anorganické chemie PŘF UK v Praze).

3.4.8 Skenovací elektronová mikroskopie

Pro charakterizaci povrchů polymerů metodou skenovací elektronové mikroskopie (SEM) byly použity dva přístroje. (i) Skenovací elektronový mikroskop JEOL JSM-5500LV. Pro měření na tomto přístroji byl vzorek polymeru pokoven Pt (vrstva cca 15 nm). K pokovení bylo použito zařízení BAL-TEC SCD 050. Měření na tomto přístroji provedl RNDr. Libor Brabec, CSc. (ÚFCH JH AV ČR). (ii) Skenovací elektronový mikroskop Ultra+ (Carl Zeiss). Vzorek polymeru byl nanesen na uhlíkovou destičku a pokoven tenkou vrstvou Au. Měření na tomto přístroji provedl Sebastijan Kovačič, Ph.D. (National Institute of Chemistry, Ljubljana, Slovinsko).

4 VÝSLEDKY A DISKUZE

4.1 Konjugované porézní polymerní sítě polyacetylenového typu odvozené od diethynylarenů

Tato kapitola je založena na výsledcích publikovaných v:

- Vladimíra Hanková, **Eva Slováková**, Jiří Zedník, Jiří Vohlídal, Radoslava Sivková, Hynek Balcar, Arnošt Zukal, Jiří Brus, Jan Sedláček: Polyacetylene-Type Networks Prepared by Coordination Polymerization of Diethynylarenes: New Type of Microporous Organic Polymers, *Macromol. Rapid Commun.* **2012**, 33, 158 - 163. Číslo reference: [130].
- **Eva Slováková**, Arnošt Zukal, Jiří Brus, Hynek Balcar, Libor Brabec, Dmitrij Bondarev, Jan Sedláček: Transition-Metal-Catalyzed Chain-Growth Polymerization of 1,4-Diethynylbenzene into Microporous Crosslinked Poly(phenylacetylene)s: the Effect of Reaction Conditions, *Macromol. Chem. Phys.* **2014**, 215, 1855 - 1869. Číslo reference: [131].
- **Eva Slováková**, Marjan Ješelnik, Ema Žagar, Jiří Zedník, Jan Sedláček, Sebastijan Kovačič Chain-Growth Insertion Polymerization of 1,3-Diethynylbenzene High Internal Phase Emulsions into Reactive π -Conjugated Foams, *Macromolecules*, **2014**, 47, 4864 - 4869. Číslo reference: [132].

Jak již bylo uvedeno v Kap. 1.2, řetězová koordinační polymerizace monoethynylarenů (arylacetylenů), vedoucí k lineárním monosubstituovaným polyacetylenům, je velmi dobře prostudovaná reakce. Příklad této reakce je uveden ve Schématu 9 znázorňujícím polymerizaci ethynylbenzenu neboli fenylacetylenu (PhA). Jedním z úkolů této disertační práce bylo prostudovat, zda je možné zvýšením počtu trojných vazeb v molekule monomeru na dvě transformovat tuto reakci na reakci poskytující hustě propojenou polyacetylenickou síť, která by navíc vykazovala porézní texturu. Reakce navržená v rámci zadání disertační práce je znázorněna ve Schématu 10 a to pro případ polymerizace 1,4-diethynylbenzenu (1,4-DEB). Pro konstrukci sítě byly vybrány různé čistě uhlovodíkové diethynylareny, tak aby síť (pokud vzniknou)

vykazovaly vysokou rigiditu v důsledku propojení málo ohebných polyacetylenových řetězců rigidními spojkami arylenového typu. Rigidita navržených sítí byla považována za důležitou pro dosažení permanentní porozity sítí.

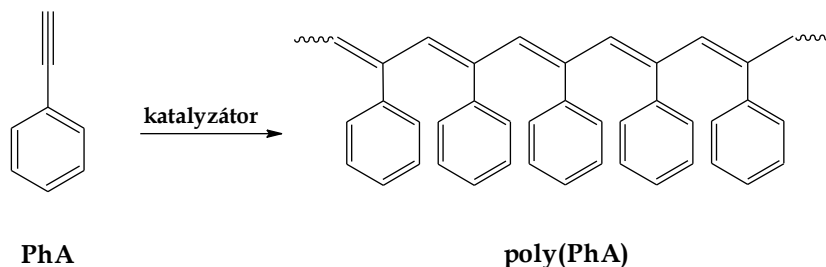


Schéma 9 Řetězová koordinační polymerizace PhA na lineární polymer.

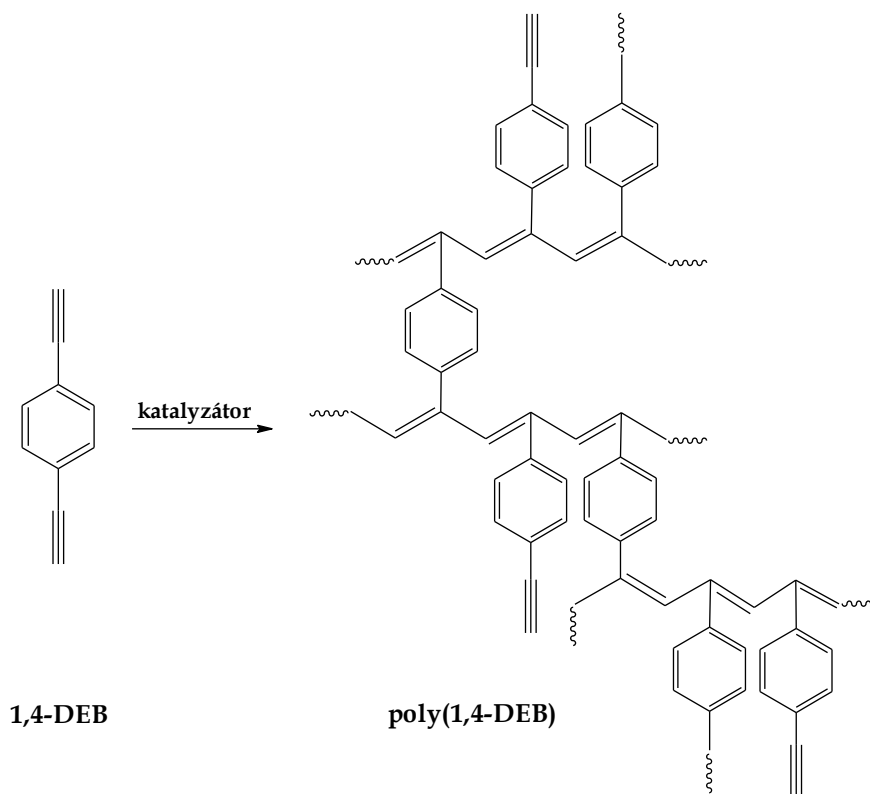


Schéma 10 Řetězová koordinační polymerizace 1,4-DEB na polymerní síť. Reakce byla navržena a studována v rámci řešení disertační práce.

4.1.1 Polymerizace 1,4-DEB na různých typech katalyzátorů

Jako modelový monomer pro studium možností tvorby polyacetylenových sítí byl vybrán 1,4-diethynylbenzen (1,4-DEB), který je strukturně blízkým bifunkčním analogem PhA. Polymerizace 1,4-DEB byla testována s použitím metathesních a inzerčních katalyzátorů a katalytických systémů, které se dříve osvědčily při polymerizaci PhA [66, 85, 99, 102]. Volba rozpouštědla též odpovídala zkušenostem z polymerizace PhA [94, 99]. Jako metathesní katalyzátory a katalytické systémy byly použity: (i) WCl_6/Ph_4Sn , (ii) $MoCl_5/Ph_4Sn$ a (iii) Schrockův Mo-karben (název a vzorec je uveden v Kap. 3.1) vždy v prostředí benzenu. Jako inzerční katalyzátory a katalytické systémy byly použity (iv) $[Rh(cod)acac]$, (v) $[Rh(nbd)acac]$ a (vi) $Rh(nbd)Cl_2/Et_3N$ v prostředí CH_2Cl_2 (názvy Rh komplexů jsou uvedeny v Kap. 3.1). Výsledky srovnávací polymerizační studie a charakteristiky polymerů jsou uvedeny v Tab. 3. Při pohledu na výtěžky polymerů na první pohled zaujme nízká účinnost metathesních katalyzátorů pro studovanou reakci. Polymerizace 1,4-DEB na metathesních katalyzátorech probíhaly jako srážecí reakce a ve všech případech byl získán polymer jako velice jemná, špatně izolovatelná sraženina, přičemž žádný rozpustný polymer nezůstával v roztoku (prokázáno pomocí SEC). Průběh polymerizace je tedy v souladu s představou tvorby polymerní sítě. Z pohledu polymerního výtěžku jsou však Mo katalyzátory vysloveně neúčinné a použitý W katalyzátor je pouze průměrně účinný. S ohledem na velmi nízký výtěžek nebudou dále polymery připravené na Mo katalyzátorech diskutovány.

Nízká aktivita W a Mo katalyzátorů při polymerizaci 1,4-DEB může být zapříčiněna tzv. "substrátovou inhibicí", která byla dříve pozorována při polymerizaci PhA v reakčních směsích s vysokou koncentrací monomeru [94]. Pro tento jev bylo navrženo vysvětlení spočívající v současné koordinaci dvou molekul PhA k jednomu aktivnímu centru (AC) lokalizovanému na konci rostoucího polymerního řetězce s tím, že tato současná koordinace mění AC na spící nepropagující centrum [94]. I když byla pro polymerizaci 1,4-DEB zvolena relativně nízká počáteční koncentrace monomeru (0,6 mol/l), je zřejmě koncentrace ethynylových skupin v těsné blízkosti AC vysoká a to díky postranním ethynylovým skupinám polymerního řetězce, který z AC vyrůstá. Rostoucí, zatím pouze částečně větvený řetězec může tedy svými volnými ethynylovými skupinami účinně blokovat AC polymerizace.

Tab. 3 Polymerizace 1,4-DEB s Rh katalyzátory (v CH₂Cl₂) a s W a Mo katalyzátory (v benzenu). Počáteční koncentrace monomeru [mon]₀ = 0,6 mol/l, počáteční koncentrace katalyzátoru [kat]₀ = 6 mmol/l. Laboratorní teplota. Y výtěžek polymeru, X_{BU} molární podíl větvičích jednotek v polymeru, S_{BET} specifický povrch polymeru, V_{mi} objem mikropórů.

Kód polymeru	katalyzátor	t (hod)	Y (%)	X _{BU}	S _{BET} (m ² /g)	V _{mi} (cm ³ /g)	ref.
P1	[Rh(nbd)Cl] ₂ /Et ₃ N	3	77	0,30	516	0,210	[131]
P2	[Rh(nbd)acac]	3	85	0,30	809	0,323	[130, 131]
P3	[Rh(cod)acac]	3	80	0,44	512	0,160	[131]
P4	WCl ₆ /Ph ₄ Sn	24	39	0,33	11	ns ^{b)}	[131]
	MoCl ₅ /Ph ₄ Sn	24	2	ns ^{b)}	ns ^{b)}	ns ^{b)}	[131]
	Mo-karben ^{a)}	24	11	ns ^{b)}	ns ^{b)}	ns ^{b)}	[131]

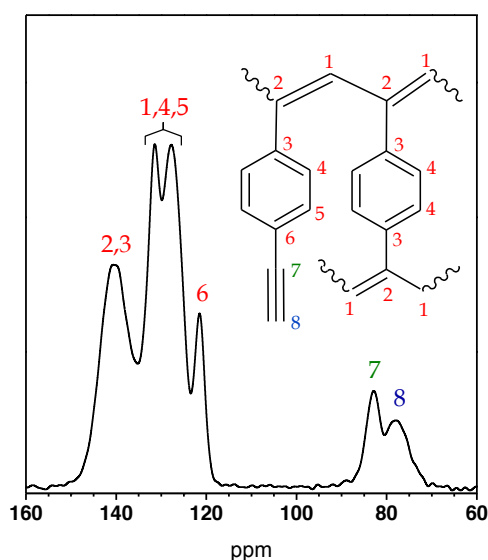
a) Schrockův Mo-karben

b) není stanoveno

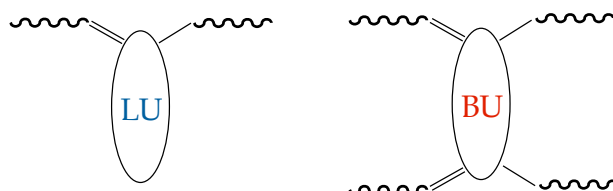
Na rozdíl od metathesních katalyzátorů prokázaly všechny tři testované inertní Rh katalyzátory vysokou účinnost při polymerizaci 1,4-DEB (výtěžek 77 - 85 %). Polymerizace probíhaly jako srážecí a po skončení polymerizace nezůstával žádný polymer rozpuštěný v reakční směsi. Tvorba nerozpustného polymeru byla okem pozorovatelná zhruba 2 - 5 min po smíchání komponent reakční směsi. Po 10 - 20 min od zahájení polymerizace se (zatím míchatelná) reakční směs změnila v monolit gelové konzistence, což je v souladu s představou tvorby trojrozměrné hustě propojené polymerní sítě. V případě polymerizace 1,4-DEB na [Rh(nbd)acac] se podařilo analyzovat vzorek reakční směsi odebraný 2 - 3 min od zahájení polymerizace, a to nezávisle metodou SEC/MALS a metodou SEC využívající PS kalibraci (SEC/PS) [130]. Analýzy poskytly následující hodnoty hmotnostních středů molární hmotnosti (M_w) polymeru přítomného ve směsi: absolutní hodnota M_w (MALS) = 3,1·10⁶, zdánlivá hodnota M_w (PS) = 2,1·10⁵. Řádově vyšší hodnota M_w (MALS) než M_w (PS) svědčí o tom, že polymer přítomný ve vzorku byl vysoce větvený. Vysoký stupeň větvení se totiž odrazil v nízkém hydrodynamickém objemu makromolekul polymeru a tudíž i ve výrazně podhodnocené hodnotě M_w (PS), která byla přiřazena pomocí kalibrace lineárními PS standardy. Tato (podhodnocená) zdánlivá hodnota je pak výrazně nižší než skutečná hodnota M_w (MALS) daná rozptylem světla. Výsledek této analýzy ukazuje, že v počátečním stádiu polymerizace 1,4-DEB vzniká vysoce větvený polymer,

který se později s rostoucí konverzí postranních ethynylových skupin mění na polymerní síť.

Všechny polymery připravené na Rh a W katalyzátorech měly tmavě červenou barvu, byly nerozpustné v testovaných rozpouštědlech (THF, CH₂Cl₂, CHCl₃ a benzen) a nevykazovaly po delší době v rozpouštědle žádné botnání. Charakterizace polymerů metodou ¹³C CP/MAS NMR poskytla kvalitativně shodná spektra. Příklad ¹³C CP/MAS NMR spektra je ukázán na Obr. 7 včetně přiřazení signálů. Spektra všech polymerů [poly(1,4-DEB)] diskutovaných v Kap. 4.1 obsahovala dva druhy signálů: (i) dvojici signálů $\delta = 76$ ppm a $\delta = 83$ ppm, tyto signály odpovídají rezonanci sp uhlíků netransformovaných trojných vazeb (uhlíky 7 a 8, Obr. 7) a (ii) velmi široký pás signálů $\delta = 115 - 150$ ppm, který odpovídá rezonanci sp² uhlíků hlavního polymerního řetězce a aromatických jader (uhlíky 1 - 6, Obr. 7). Spektra ¹³C CP/MAS NMR ukazují, že připravené poly(1,4-DEB) obsahují dva druhy monomerních jednotek: (i) lineární jednotky (LU), které nesou jednu netransformovanou ethynylovou skupinu a (ii) jednotky, které se účastní větvení (BU) a u nichž jsou obě ethynylové skupiny polymerizačně transformovány (Obr. 8). Aromatická jádra těchto jednotek pak tvoří 1,4-fenylenevé spojky, které navzájem síťují polyenové řetězce.



Obr. 7 ¹³C CP/MAS NMR spektrum poly(1,4-DEB) (P2) získané polymerizací 1,4-DEB na [Rh(nbd)acac] v CH₂Cl₂ za laboratorní teploty.



Obr. 8 Typy monomerních jednotek v poly(1,4-DEB) (i) lineární jednotky (LU) a (ii) větvičí jednotky (BU).

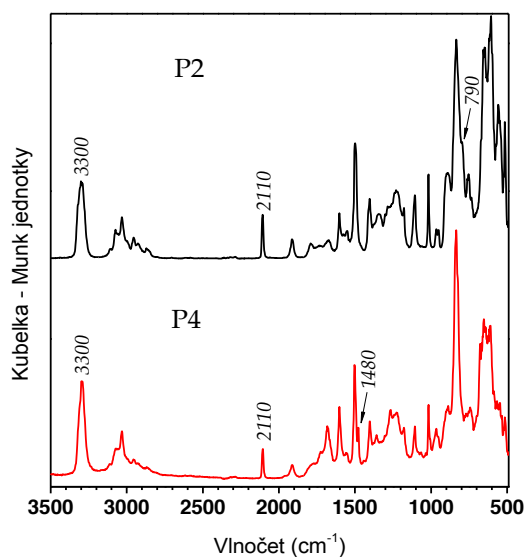
Kvantifikací signálů ^{13}C CP/MAS NMR spekter byla získána hodnota molární frakce větvičích jednotek v polymerní síti (X_{BU}) s použitím vztahu (4), ve kterém A_{sp^2} a A_{sp} reprezentují integrální intenzity signálů příslušející sp^2 a sp uhlíkům a n_{ArM} je počet aromatických uhlíků v monomerní jednotce.

$$X_{\text{BU}} = \frac{1 - \frac{A_{\text{sp}}}{A_{\text{sp}^2}} \cdot \left(\frac{n_{\text{ArM}}}{2} + 1\right)}{\frac{A_{\text{sp}}}{A_{\text{sp}^2}} + 1} \quad (4)$$

Jak je patrné z Tab. 3, hodnoty X_{BU} se pro polymery P1 - P4 pohybovaly v intervalu 0,30 - 0,44. Rozsah větvení polyacetylenických řetězců je tedy poměrně vysoký. Skutečnost, že připravené polymery neobsahovaly ani malé množství rozpustných (pouze větvených) makromolekul dále ukazuje, že tento vysoký stupeň větvení vyústil v zapojení všech polymerních řetězců do polymerní sítě.

Analýza polymerních sítí z Tab. 3 pomocí FTIR poskytla spektra, která obsahovala pásy odpovídající netransformovaným ethynylovým skupinám a to (i) okolo 3300 cm^{-1} ($\nu_{\text{C-H}}$) a (ii) okolo 2100 cm^{-1} , ($\nu_{\text{C}\equiv\text{CH}}$). Spektra vzorků P1 - P3 připravených na Rh katalyzátorech byla kvalitativně shodná a mírně se lišila od spektra vzorku P4 připraveného na W katalyzátoru (Obr. 9): (i) spektrum vzorku P4 obsahuje slabý pás okolo 1480 cm^{-1} , který ve spektrech polymerů P1 - P3 chybí a naopak (ii) spektra vzorků P1 - P3 obsahují slabý pás u 790 cm^{-1} , který ve spektru P4 chybí. Z rozboru konfigurační struktury rozpustných poly(PhA) připravených na různých katalyzátorech je známo, že polymerizace na Rh katalyzátorech vede k polymerům s vysokým zastoupením konfigurace cis na dvojných vazbách, zatímco W katalyzátory poskytují polymery, ve kterých bývá obsah cis a trans dvojných vazeb podobný. Různá konfigurační struktura poly(PhA) se pak projevuje v různém charakteru IR spekter, zejména v oblasti $700 - 800 \text{ cm}^{-1}$ [51, 85, 133]. Domníváme se, že v případě syntézy poly(1,4-DEB) ovlivnil

typ použitého katalyzátoru konfigurační strukturu podobným způsobem a že drobné rozdíly v FTIR spektrech vzorků P1 - P4 mohou odrážet (i) vyšší obsah cis dvojných vazeb u vzorků P1 - P3 (Rh katalýza) a (ii) vyšší obsah trans dvojných vazeb u vzorku P4 (W katalýza). S ohledem na nerozpustnost je obtížné získat podrobnější informace o konfigurační struktuře poly(1,4-DEB). Metody spektroskopie NMR (jak ^{13}C tak ^1H), které jsou běžně používané pro konfigurační analýzu rozpustných polyacetylenů, jsou v případě polyacetylenických sítí neúčinné z důvodu nízkého rozlišení spekter získaných měření pevných vzorků.

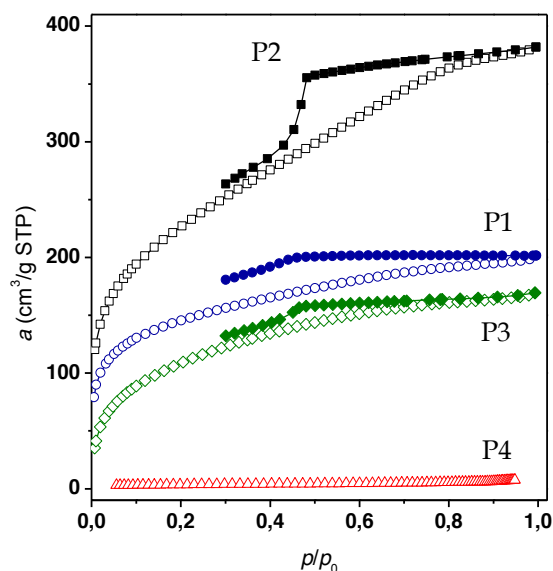


Obr. 9 Infračervená spektra poly(1,4-DEB) získaná polymerizací 1,4-DEB s různými katalyzátory: (P2) $[\text{Rh}(\text{nbd})\text{acac}]$, (P4) $\text{WCl}_6/\text{Ph}_4\text{Sn}$.

Vzorky P1 - P4 byly charakterizovány pomocí adsorpce a desorpce dusíku při 77 K. Příslušné adsorpční/desorpční izotermy jsou na Obr. 10. Vzorky P1 - P3 vykázaly vysokou účinnost při adsorpci dusíku (8,57 mmol/g až 16,78 mmol/g při relativním tlaku N_2 $p/p_0 = 0,95$) vzorek P4 byl při adsorpci N_2 výrazně méně účinný (0,32 mmol/g). Izotermy N_2 vzorků P1 - P3 jsou svým tvarem blízké izotermám pro mikroporézní adsorbenty (podle klasifikace IUPAC izoterma typu I [134]), přičemž však obsahují úzké hysterezní smyčky (typ H4 dle klasifikace IUPAC [134]), odrážející různý mechanismus adsorpce a desorpce při vyšších tlacích. Smyčky jsou někdy zčásti a někdy plně uzavřené při $p/p_0 \sim 0,4$, což nasvědčuje, že vedle mikropórů mohou být ve vzorku i mesopóry. Jejich zastoupení a průměr však nebyly u vzorků z Tab. 3 sledovány (a to i s ohledem na

nevýrazný charakter hysterezních smyček). Základním výstupem adsorpčních měření jsou hodnoty specifického povrchu určeného metodou BET (S_{BET}) a objemy mikropórů (V_{mi}) pro jednotlivé vzorky. Hodnoty těchto parametrů jsou uvedeny v Tab. 3 a dovolují učinit důležitý závěr této kapitoly: **Polymerizace 1,4-DEB na Rh katalyzátorech poskytla mikroporézní polyacetylenické sítě s vysokým specifickým povrchem, jehož hodnota se pro vzorky z Tab. 3 pohybovala v rozmezí 512 - 809 m²/g.**

Poly(1,4-DEB) připravený na W katalyzátoru vykazuje pouze nízký specifický povrch ($S_{\text{BET}} = 11 \text{ m}^2/\text{g}$), důvodem může být odlišnost konfigurační struktury tohoto polymeru od konfigurační struktury polymerů připravených na Rh katalyzátorech. Z důvodu pouze průměrného výtěžku a nízké hodnoty S_{BET} u poly(1,4-DEB) připraveného na W katalyzátoru nebyly polymerizace bifunkčních monomerů na W katalyzátorech dále studovány.



Obr. 10 Adsorpční (prázdné symboly) a desorpční (plné symboly) izotermy N₂ (77 K) pro vzorky poly(1,4-DEB) připravené s různými katalyzátory. Kódy polymerů jsou uvedeny v Tab. 3.

Podrobnější rozbor texturních parametrů vzorků P1 - P3 z Tab. 3 ukazuje, že velikost specifického povrchu jednoduše nekoreluje s parametrem X_{BU} , ačkoli rozsah propojení segmentů v polymerní síti bývá v literatuře považován za zásadní pro dosažení vysokého specifického povrchu [57, 59, 60]. Zde je třeba uvést úvahu týkající se možné tvorby sítí při polymerizaci 1,4-DEB, která vychází z literárních rozborů řetězových

polymerizací vícefunkčních vinylických monomerů [135, 136]. Molekuly 1,4-DEB se primárně zabudovávají do polymerních řetězců jako monomerní jednotky nesoucí postranní ethynylovou skupinu. Část postranních ethynylových skupin na polymerních řetězcích podléhá transformaci, která může probíhat několika způsoby: (i) postranní ethynylová skupina může reagovat s aktivním koncem jiného nezávislého polymerního řetězce a být do tohoto řetězce (po chemické transformaci) zařazena. Výsledkem bude intermolekulární propojení dvou původně nezávislých řetězců. (ii) Postranní ethynylová skupina může reagovat s aktivním koncem řetězce, ke kterému je připojena za vzniku polymerních smyček různé délky (intramolekulární cyklizace). (iii) Postranní ethynylová skupina může být přeměněna (cestou iniciace nebo přenosu) na nové aktivní centrum polymerizace, ze kterého bude vyrůstat postranní polymerní řetězec. Při všech těchto transformacích postranní ethynylová skupina zaniká a narůstá tedy hodnota X_{BU} polymeru. Jednotlivé typy transformace postranních ethynylových skupin však mohou mít různý přínos pro tvorbu mikroporézní textury poly(1,4-DEB). Uvažujeme, že intermolekulární síťování propojující dva řetězce krátkou 1,4-fenyleneovou spojkou může být pro tvorbu mikroporézní textury poly(1,4-DEB) neúčinnější. Jednotlivé Rh katalyzátory mohou být různě aktivní v jednotlivých módech transformace postranních ethynylových skupin. Ze studia polymerizací (monofunkčního) PhA na Rh katalyzátorech je například známo [99], že rozsah přenosových reakcí je vyšší při použití [Rh(cod)acac] komplexu jako katalyzátoru než při katalýze komplexem [Rh(nbd)acac]. Ukazuje se tedy, že při použití různých katalyzátorů není možné přímo korelovat stupeň konverze postranních ethynylových skupin na monomerních jednotkách polymeru se specifickým povrchem, neboť roli zřejmě hraje i způsob, jakým byly postranní ethynylové skupiny konvertovány.

Rozbor výsledků v Tab. 3 ukazuje, že při použití katalyzátoru [Rh(nbd)acac] byl získán poly(1,4-DEB) s nejvyšší hodnotou S_{BET} a to ve vysokém výtěžku. Tento katalyzátor byl proto vybrán pro další polymerizační studie, jejichž výsledky jsou uvedeny v následujících částech Kap. 4.1.

4.1.2 Polymerizace 1,4-DEB katalyzovaná [Rh(nbd)acac] v různých rozpouštědlech

Polymerizace 1,4-DEB na [Rh(nbd)acac] byla studována celkem v pěti rozpouštědlech, přičemž byly sledovány tyto parametry: výtěžek, hodnota X_{BU} a texturní parametry (S_{BET} a V_{mi}) vznikajících poly(1,4-DEB). Nejdůležitější výsledky této studie jsou uvedeny v Tab. 4.

Cíleně byla vybrána (i) rozpouštědla, která je možno považovat ve vztahu k segmentům poly(1,4-DEB) za termodynamicky dobrá rozpouštědla: CH_2Cl_2 , benzen a THF a (ii) rozpouštědla, která je možno považovat za termodynamicky špatná rozpouštědla: pentan a methanol. Termodynamická kvalita rozpouštědel byla posouzena na základě jejich chování k lineárnímu poly(PhA). CH_2Cl_2 , benzen a THF rozpouští poly(PhA), zatímco pentan a methanol jsou srážedly pro poly(PhA). Polymerizace 1,4-DEB probíhala ve všech rozpouštědlech jako srážecí reakce, přičemž produktem byl vždy pouze totálně nerozpustný polymer. V dobrých rozpouštědlech byl počátek srážení produktu pozorován za 2 - 5 min od smíchání komponent reakční směsi, ve špatných rozpouštědlech se (podle očekávání) produkt začal srážet okamžitě po smíchání roztoků monomeru a katalyzátoru. Při použití termodynamicky dobrých rozpouštědel jsme získali polymerní výtěžky v rozmezí od 78 % do 85 %. Výtěžky poly(1,4-DEB) ve špatných rozpouštědlech byly 44 % a 53 %. Důvodem nižších polymerních výtěžků ve špatných rozpouštědlech je patrně skutečnost, že segmenty vznikajícího nerozpustného poly(1,4-DEB) vykazují poměrně kompaktní, sbalenou konformaci, což znesnadňuje přístup molekul monomeru k AC polymerizace přítomným na řetězcích vznikajícího poly(1,4-DEB). Typ použitého polymerizačního rozpouštědla kvalitativně neovlivnil spektrální charakteristiky produktů (spektra FTIR a ^{13}C CP/MAS NMR jsou uvedena v [131]). Hodnoty parametru X_{BU} jednotlivých produktů byly v intervalu 0,23 - 0,33. Nejvyšší hodnoty X_{BU} byly dosaženy u poly(1,4-DEB) připravených v termodynamicky špatných rozpouštědlech. Zvýšená konverze postranních ethynylových skupin poly(1,4-DEB) při polymerizacích ve špatných rozpouštědlech zřejmě odráží výše diskutovaný komplikovaný přístup monomeru k AC polymerizaci nacházejícím se na sbalených segmentech vznikajících polymerů. Za této situace je pak pravděpodobnost konverze postranních ethynylových skupin poly(1,4-DEB) zvýšená. Tento efekt jsme očekávali, a proto byla termodynamicky špatná rozpouštědla použita. Bohužel, jak je patrné z Tab. 4, zvýšení hodnot X_{BU}

v důsledku použití termodynamicky špatných polymerizačních rozpouštědel není příliš významné (zejména při porovnání s hodnotou dosaženou v CH_2Cl_2). Všechny polymery z Tab. 4 s výjimkou poly(1,4-DEB) připraveného v THF vykazovaly specifický povrch v řádu stovek m^2/g , který se nachází především v mikropórech (adsorpční izotermy dusíku jsou uvedeny v [131]). Hodnoty S_{BET} narůstaly v závislosti na použitém rozpouštědle v řadě: THF \ll pentan $<$ benzen \sim methanol $<$ CH_2Cl_2 . Absence výraznější porozity v případě poly(1,4-DEB) připraveného v THF se prokázala i při několikerém opakování syntézy. Při plánování experimentů jsme uvažovali, že by zvýšená kompaktnost poly(1,4-DEB) připravených ve špatných rozpouštědlech mohla vyústit ve zvýšení specifického povrchu těchto polymerů. Jak je patrné z Tab. 4, tento předpoklad se nevyplnil.

Tab. 4 Polymerizace 1,4-DEB s $[\text{Rh}(\text{nbd})\text{acac}]$ v různých rozpouštědlech. Počáteční koncentrace monomeru $[\text{mon}]_0 = 0,6 \text{ mol/l}$, počáteční koncentrace katalyzátoru $[\text{kat}]_0 = 6 \text{ mmol/l}$. Reakční doba 3 hodiny, laboratorní teplota. Y výtěžek polymeru, X_{BU} molární podíl větvících jednotek v polymeru, S_{BET} specifický povrch polymeru, V_{mi} objem mikropórů.

Kód polymeru	rozpouštědlo	Y (%)	X_{BU}	S_{BET} (m^2/g)	V_{mi} (cm^3/g)	ref.
P2	CH_2Cl_2	85	0,30	809	0,323	[130, 131]
P5	benzen	85	0,23	611	0,233	[131]
P6	THF	78	0,26	<10	--	[131]
P7	pentan	44	0,32	286	0,113	[131]
P8	methanol	53	0,33	649	0,264	[131]

Hodnoty S_{BET} a X_{BU} uvedené v Tab. 4 nevykazují jednoduchou vzájemnou korelaci. Jak již bylo uvedeno v Kap. 4.1.1, hodnoty S_{BET} zřejmě odráží nejen rozsah transformace postranních ethynylových skupin sítě, ale i zastoupení jednotlivých reakčních módů při této transformaci; toto zastoupení může být typem použitého rozpouštědla ovlivněno. Typ použitého polymerizačního rozpouštědla může dále ovlivnit uspořádání segmentů ve vysušené síti. Ukazuje se tedy, že v případě poly(1,4-DEB) připravených v různých rozpouštědlech jsou hodnoty X_{BU} zřejmě jen jedním z více faktorů ovlivňujících mikroporozitu poly(1,4-DEB).

Rozbor výsledků z Tab. 4 ukazuje, že při polymerizaci v prostředí CH_2Cl_2 vznikl

produkt s nejvyšší hodnotou S_{BET} a to ve vysokém výtěžku. Dichlormethan byl proto vybrán jako rozpouštědlo pro další polymerizační studie.

4.1.3 Polymerizace 1,4-DEB katalyzovaná [Rh(nbd)acac] v CH_2Cl_2 - vliv reakčních podmínek

Tato kapitola shrnuje výsledky polymerizací 1,4-DEB katalyzovaných [Rh(nbd)acac] v prostředí CH_2Cl_2 , při kterých byl sledován výtěžek, kovalentní struktura a texturní charakteristiky poly(1,4-DEB) v závislosti na následujících parametrech: (i) počáteční koncentrace monomeru, (ii) počáteční koncentrace katalyzátoru, (iii) reakční teplota a (iv) reakční čas.

Tab. 5 uvádí výsledky polymerizací provedených při různé počáteční koncentraci 1,4-DEB v reakční směsi. Všechny polymerizace poskytly totálně nerozpustné poly(1,4-DEB) jako jediné produkty. Spektra FTIR a ^{13}C CP/MAS NMR připravených polymerů nebyla různou počáteční koncentrací monomeru kvalitativně ovlivněna [131].

Tab. 5 Polymerizace 1,4-DEB s [Rh(nbd)acac] v CH_2Cl_2 při různých počátečních koncentracích monomeru $[\text{mon}]_0$. Počáteční koncentrace katalyzátoru $[\text{kat}]_0 = 6 \text{ mmol/l}$. Reakční doba 3 hodiny, laboratorní teplota. Y výtěžek polymeru, X_{BU} molární podíl větvičích jednotek v polymeru, S_{BET} specifický povrch polymeru, V_{mi} objem mikropórů.

Kód polymeru	$[\text{mon}]_0$ (mol/l)	Y (%)	X_{BU}	S_{BET} (m^2/g)	V_{mi} (cm^3/g)	ref.
P9	0,2	54	0,36	867	0,336	[131]
P2	0,6	85	0,30	809	0,323	[130, 131]
P10	1,2	50	0,14	410	0,179	[131]

Tab. 5 jasně ukazuje počáteční koncentraci monomeru 0,6 mol/l jako optimální pro dosažení vysokého polymerního výtěžku (85 %). Při vyšších nebo naopak nižších testovaných počátečních koncentracích klesl výtěžek polymeru na ~ 50 %. Důvodem je (i) vysoký molární poměr monomer/katalyzátor při použití $[\text{mon}]_0 = 1,2 \text{ mol/l}$ a (ii) přílišné zředění monomeru v reakční směsi při použití $[\text{mon}]_0 = 0,2 \text{ mol/l}$. Hodnoty X_{BU} polymeru klesaly s rostoucí hodnotou $[\text{mon}]_0$. Ethynylové skupiny molekul monomeru a postranní ethynylové skupiny polymeru evidentně „soutěží“ o AC polymerizace a při vyšší koncentraci (konkurujícího) monomeru v systému je

transformace postranních ethynylových skupin polymeru méně pravděpodobná. Všechny tři polymery z Tab. 5 vykázaly vysoký specifický povrch nacházející se především v mikropórech [131]. Na rozdíl od poly(1,4-DEB) diskutovaných v Kap. 4.1.1 a 4.1.2. narůstá u polymerů z Tab. 5 hodnota S_{BET} systematicky s narůstající hodnotou X_{BU} . Je možno spekulovat, že (i) podíl různých reakčních módů na transformaci postranních ethynylových skupin polymeru a (ii) způsob uspořádání segmentů ve vysušené síti jsou při použití daného katalyzátoru a daného rozpouštědla jen málo ovlivněny počáteční koncentrací monomeru.

Rozbor výsledků z Tab. 5 ukazuje, že počáteční koncentrace $[\text{mon}]_0 = 0,6 \text{ mol/l}$ je optimální pro získání poly(1,4-DEB) s vysokou hodnotou S_{BET} ve vysokém výtěžku. Tato hodnota byla proto použita i pro další polymerizační studie.

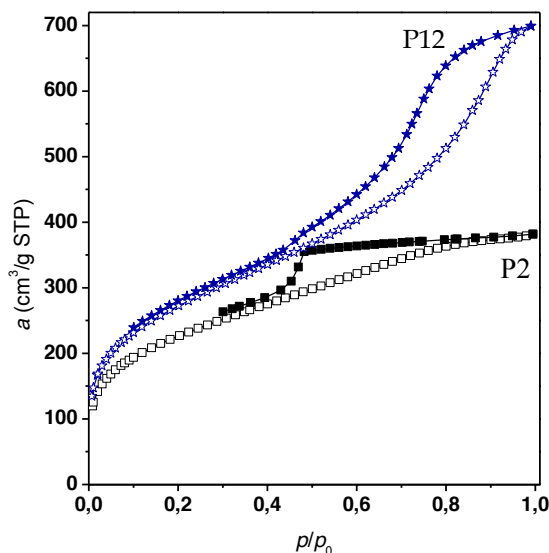
Tab. 6 sumarizuje výsledky získané při polymerizacích 1,4-DEB provedených při různé počáteční koncentraci katalyzátoru a při různé teplotě. Dalším parametrem byla doba reakce. Za podmínek uvedených v Tab. 6 vznikaly poly(1,4-DEB) vždy jako jediné produkty reakce. Spektra FTIR a ^{13}C CP/MAS NMR připravených polymerů nebyla změnami studovaných parametrů reakce kvalitativně ovlivněna [131]. Výtěžky poly(1,4-DEB) se pohybovaly: (i) okolo 85 % v případě, že koncentrace katalyzátoru byla 6 mmol/l, nebo (ii) okolo 100 % při použití katalyzátoru s počáteční koncentrací 18 mmol/l. Zvýšení reakční teploty z teploty laboratorní na 75 °C (při zachování $[\text{kat}]_0 = 6 \text{ mmol/l}$) mělo jen malý vliv na nárůst výtěžku poly(1,4-DEB) (Tab. 6 polymery P2 a P12). Zvýšení reakční teploty však mělo jednoznačný vliv na zvýšení X_{BU} polymerů a to z hodnot 0,30 - 0,36 (laboratorní teplota, reakční doba 3 hod) na hodnoty 0,44 - 0,54 (75 °C, reakční doba 3 hod). Další zvýšení X_{BU} na hodnotu 0,64 bylo dosaženo (při reakční teplotě 75 °C) prodloužením reakční doby na 72 hod (Tab. 6, polymer P14). Specifické povrchy polymerů z Tab. 6 se pohybovaly v intervalu 809 - 1469 m²/g a většinou narůstaly s rostoucí hodnotou X_{BU} . Hodnoty S_{BET} byly zvýšeny v důsledku zvýšení reakční teploty z teploty laboratorní na 75 °C (reakční doba 3 hod) a to na hodnotu okolo 975 m²/g (polymery P12 a P13, Tab. 6). Další výrazné zvýšení hodnoty S_{BET} na 1469 m²/g bylo dosaženo prodloužením reakční doby na 72 hod (polymer P14, Tab. 6). **Hodnota $S_{\text{BET}} = 1469 \text{ m}^2/\text{g}$ uvedená v této práci a v [131] je nejvyšší hodnota, kterou jsme dosáhli v rámci vývoje porézních polyacetylenových sítí odvozených od diethynylarenů.**

Tab. 6 Polymerizace 1,4-DEB s [Rh(nbd)acac] v CH₂Cl₂ za různých reakčních podmínek. Počáteční koncentrace monomeru [mon]₀ = 0,6 mol/l. Y výtěžek polymeru, X_{BU} molární podíl větvících jednotek v polymeru, S_{BET} specifický povrch polymeru, V_{mi} objem mikropórů, V_{meso} a D_{meso} objem a nejpravděpodobnější průměr mesopórů.

Kód polymeru	[kat] ₀ (mmol/l)	T	Y (%)	X _{BU}	S _{BET} (m ² /g)	V _{mi} (cm ³ /g)	V _{meso} (cm ³ /g)	D _{meso} (nm)	ref.
P2	6 ^{a)}	Lab.	85	0,30	809	0,323	0,319	< 4	[130, 131]
P11	18 ^{a)}	Lab.	96	0,36	882	0,340	0,593	< 5	[131]
P12	6 ^{a)}	75 °C	88	0,54	979	0,378	0,860	8	[131]
P13	18 ^{a)}	75 °C	100	0,44	975	0,373	1,119	13	[131]
P14	18 ^{b)}	75 °C	100	0,64	1469	0,350	2,520	22	[131]

^{a)} reakční doba 3 hodiny ^{b)} reakční doba 72 hodin

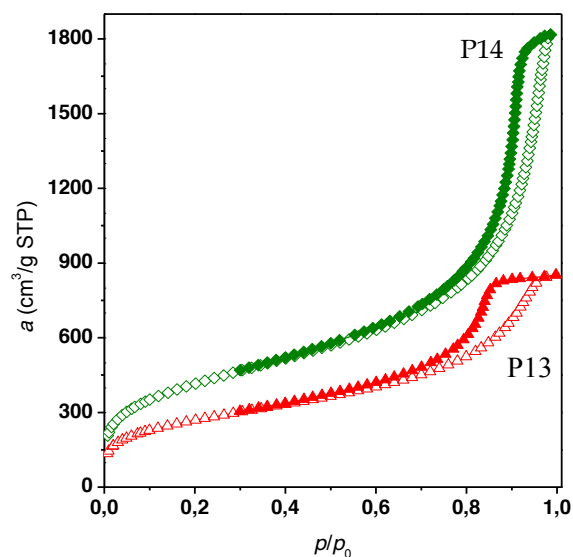
Detailnější rozbor adsorpčních a desorpčních izoterem dusíku na vzorcích připravených za různé teploty a při různé době reakce prokázal, že tyto reakční parametry ovlivňují nejen specifický povrch ale i distribuci pórů poly(1,4-DEB). Obr. 11 ukazuje adsorpční/desorpční N₂ izotermy pro vzorky P2 (připravené při laboratorní teplotě) a P12 (připravené při teplotě 75 °C). Izoterma pro vzorek P2 (blízká typu I podle klasifikace IUPAC) vykazuje strmý nárůst adsorbovaného množství N₂ při nízkých rovnovážných tlacích, což je typické pro mikroporézní adsorbenty. Při vyšších tlacích je pak nárůst adsorbovaného množství méně strmý. Plochá hysterezní smyčka na desorpční větvi (uzavřená při $p/p_0 \sim 0,45$) nicméně svědčí o přítomnosti určitého (zřejmě malého) množství mesopórů ve vzorku. Izoterma pro vzorek P12 vykazuje opět strmý nárůst adsorbovaného množství N₂ při nízkých rovnovážných tlacích, nicméně vzorek výrazně adsorbuje i při vyšších rovnovážných tlacích N₂, přičemž desorpční větev vykazuje vysokou (opět uzavřenou) hysterezní smyčku. Tvar adsorpční a desorpční izotermy vzorku P12 svědčí o výraznějším podílu mesopórů na celkové porositě vzorku.



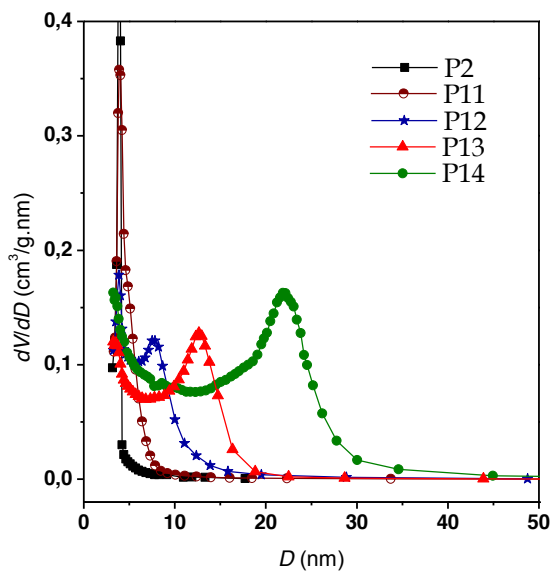
Obr. 11 Adsorpční (prázdné symboly) a desorpční (plné symboly) izotermy N_2 (77 K) pro poly(1,4-DEB) připravený na $[Rh(nbd)acac]$ v CH_2Cl_2 za laboratorní teploty (P2) a při 75 °C (P12). Další specifikace vzorků je v Tab. 6.

Z obdobného rozboru izoterem z Obr. 12 pro vzorky P13 (reakční teplota 75 °C, 3 hod) a P14 (reakční teplota 75 °C, 72 hod) je patrné, že prodloužení reakční doby velmi pravděpodobně dále zvýšilo zastoupení nebo velikost mesopórů ve vzorku P14. S cílem kvantifikovat příspěvek mesopórů k celkové porositě vzorku, byly desorpční větve izoterem vzorků z Tab. 6 vyhodnoceny metodou BJH [131]. Tato metoda poskytla distribuci průměrů mesopórů a celkový objem mesopórů, V_{meso} . Hodnoty V_{meso} jsou uvedeny v Tab. 6, distribuce průměrů mesopórů jsou pro jednotlivé vzorky uvedeny na Obr. 13. Ukazuje se, že poly(1,4-DEB) z Tab. 6 připravené za laboratorní teploty (vzorky P2 a P11) obsahují (kromě mikropórů) pouze malé mesopóry s průměrem menším než 4 - 5 nm. Maximum na distribuci průměrů těchto mesopórů nebylo možno metodou BJH určit. Naopak, poly(1,4-DEB) připravené za teploty 75 °C obsahují (kromě mikropórů) větší mesopóry (distribuce průměrů těchto mesopórů vykazuje zřetelná maxima, Obr. 13). Polymery P12 a P13 obsahovaly mesopóry s nejpravděpodobnějším průměrem (D_{meso}) rovným 8 nm (P12) a 13 nm (P13). Další výrazný nárůst hodnoty D_{meso} rezultoval z prodloužení reakční doby na 72 hod. Vzorek připravený za těchto podmínek, P14, vykazoval hodnotu $D_{meso} = 22$ nm (Obr. 13, Tab. 6). S ohledem na převažující typ pórů ve vzorku je možno poly(1,4-DEB) připravené za laboratorní teploty považovat za

převážně mikroporézní polymery a polymery připravené při teplotě 75 °C (P12 - P14) je možno klasifikovat jako polymery mikro/mesoporézní.



Obr. 12 Adsorpční (prázdné symboly) a desorpční (plné symboly) izotermy N₂ (77 K) pro poly(1,4-DEB) připravený na [Rh(nbd)acac] v CH₂Cl₂ při 75 °C. Reakční doba 3 hod (P13) a 72 hod (P14). Další specifikace vzorků je v Tab. 6.



Obr. 13 Distribuce průměrů mesoporů (metoda BJH) pro poly(1,4-DEB) připravené na [Rh(nbd)acac] v CH₂Cl₂ za různých reakčních podmínek. Specifikace vzorků je v Tab. 6.

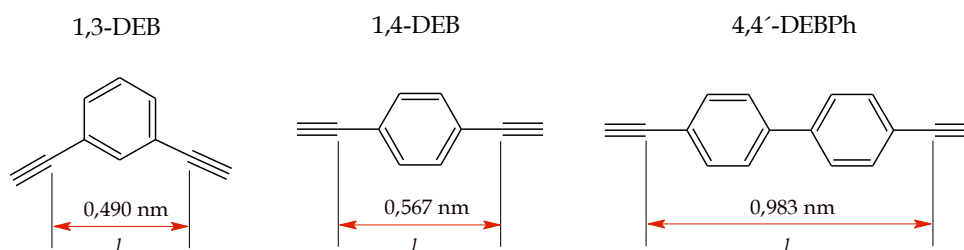
Z rozboru texturních parametrů polymerů z Tab. 6 je možno usuzovat, že nárůst specifického povrchu poly(1,4-DEB) pozorovaný jako důsledek zvýšení reakční teploty a prodloužení doby reakce je zřejmě (alespoň zčásti) způsoben zavedením mesopórů do polymeru. Zajímavé totiž je, že poly(1,4-DEB) z Tab. 6 mají (i přes různé podmínky přípravy) podobný objem mikropórů ($V_{mi} = 0,323 - 0,378 \text{ cm}^3/\text{g}$).

Nárůst obsahu a velikosti mesopórů ve vzorcích poly(1,4-DEB) v důsledku zvýšení reakční teploty a prodloužení reakčního času nemá zatím jednoznačné vysvětlení. Námi navržená hypotéza uvažuje možnost vzniku mesopórů v důsledku propojování drobných částic mikroporézního polymeru. Uvažujeme, že v první fázi polymerizace vzniká polymer s převážně mikroporézní texturou. V následné fázi se pak mohou drobné částice mikroporézního polymeru kovalentně propojovat (vzájemnou reakcí postranních ethynylových skupin na povrchu drobných částic polymeru, za případného přispění dosud volných molekul monomeru). V důsledku tohoto propojení pak mezi drobnými mikroporézními částicemi polymeru mohou vzniknout permanentní mesopóry. Zvýšení reakční teploty by bezpochyby zvyšovalo pohyblivost povrchových segmentů na částicích mikroporézního polymeru, což by usnadnilo jejich vzájemné propojení. Zvýšení reakčního času by pak mohlo vést k zvýšení rozsahu tohoto propojování a umožnit (méně pravděpodobně) propojení i větších polymerních částic.

Na základě výsledků uvedených v Tab. 6 je možno konstatovat: volbou zejména polymerizační teploty a doby polymerizace je možno účinně modifikovat texturu vznikajících poly(1,4-DEB) a připravit tak buď převážně mikroporézní polymery, nebo mikro/mesoporézní polymery s laditelným průměrem mesopórů. Současná přítomnost mikro- a mesopórů v porézním materiálu je zajímavá pro aplikace spojené s transportem hmoty porézním materiálem (adsorpce, katalýza). Mikropóry totiž výrazně přispívají k velikosti specifického povrchu materiálu. Větší mesopóry pak usnadňují transport hmoty materiálem a zvyšují dostupnost mikropórů.

4.1.4 Polymerizace různých diethynylarenů katalyzovaná [Rh(nbd)acac] v CH₂Cl₂

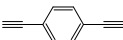
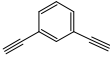
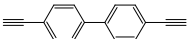
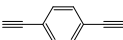
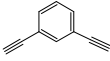
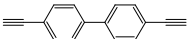
V této kapitole jsou porovnány výsledky polymerizací tří různých diethynylarenů, jejichž vzorce a názvy jsou uvedeny na Obr. 14. Monomery 1,4-DEB a 1,3-DEB jsou dva polohové isomery, které se liší vzájemnou orientací dvou ethynylových skupin na jednom jádře, přičemž velikost jádra monomerů (benzen) zůstává stejná. Monomery 1,4-DEB a 4,4'-DEBPh mají stejnou orientaci ethynylových skupin (úhel mezi skupinami je 180°), liší se však velikostí spojky mezi těmito skupinami (1,4-fenylen vs. bifenylnyl-4,4'-diyl). Na Obr. 14 jsou pro jednotlivé monomery uvedeny vzdálenosti vnitřních uhlíků ethynylových skupin (parametr l), které byly spočteny s pomocí programu Gaussian 09 [137]. Jak je možné očekávat na základě geometrické úvahy, parametr l narůstá v následující řadě monomerů: 1,3-DEB < 1,4-DEB < 4,4'-DEBPh.



Obr. 14 Různé diethynylareny: 1,3-diethynylbenzen (1,3-DEB), 1,4-diethynylbenzen (1,4-DEB) a 4,4'-diethynylbifenylnyl (4,4'-DEBPh).

Monomery byly polymerizovány na [Rh(nbd)acac] v CH₂Cl₂. Jedna série polymerizací byla provedena za laboratorní teploty s reakční dobou 3 hod, přičemž koncentrace katalyzátoru byla 6 mmol/l. Tyto podmínky jsou označeny symbolem A. Druhá série polymerizací byla provedena za teploty 75 °C s reakční dobou 72 hod, přičemž koncentrace katalyzátoru byla 18 mmol/l. Tyto podmínky jsou označeny symbolem B. Výsledky polymerizací a texturní charakteristiky připravených polymerů jsou uvedeny v Tab. 7. Všechny polymerizace probíhaly jako srážecí a poskytly vysoké výtěžky nerozpustných sítí (jediný produkt) pohybující se v intervalu 83 - 87 % za podmínek A a v intervalu 96 - 100 % za podmínek B.

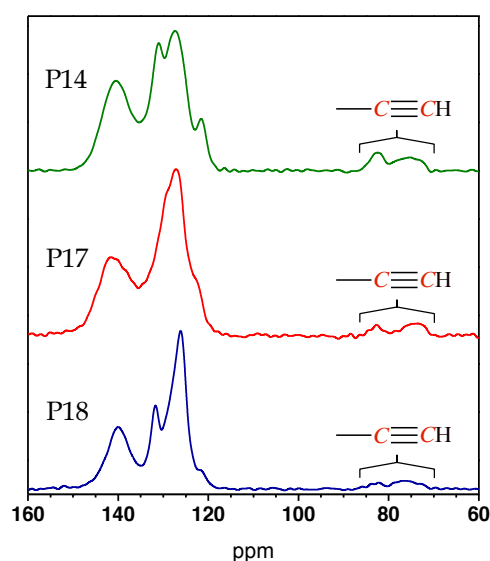
Tab. 7 Polymerizace diethynylarenů na [Rh(nbd)acac] v CH₂Cl₂. Počáteční koncentrace monomeru [mon]₀ = 0,6 mol/l. Y výtěžek polymeru, X_{BU} molární podíl větvičích jednotek v polymeru, S_{BET} specifický povrch polymeru, V_{mi} objem mikropórů, V_{meso} a D_{meso} objem a nejpravděpodobnější průměr mesopórů.

T	Kód polymeru	monomer	Y (%)	X_{BU}	S_{BET} (m ² /g)	V_{mi} (cm ³ /g)	V_{meso} (cm ³ /g)	D_{meso} (nm)	ref.
Lab. (A)	P2 ^{a)}		85	0,30	809	0,323	0,319	< 4	[130, 131]
	P15 ^{a)}		83	0,46	653	0,206	0	--	[130]
	P16 ^{a)}		87	0,47	731	0,224	0,765	8,1	[130]
75 °C (B)	P14 ^{b)}		100	0,64	1469	0,350	2,520	22	[131]
	P17 ^{b)}		100	0,78	1146	0,239	1,212	5,5	np ^{c)}
	P18 ^{b)}		96	0,75	995	0,233	1,354	20	np ^{c)}

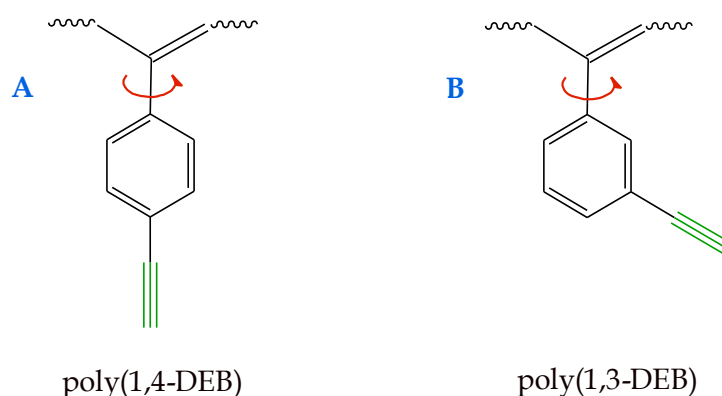
^{a)} [kat]₀ = 6 mmol/l, reakční čas 3 hodiny ^{b)} [kat]₀ = 18 mmol/l, reakční čas 72 hodin ^{c)} není dosud publikováno

Obr. 15 ukazuje ¹³C CP/MAS NMR spektra poly(1,4-DEB), poly(1,3-DEB) a poly(4,4'-DEBPh), které byly připraveny za podmínek B. Spektra všech polymerů obsahují vedle širokého pásu signálů $\delta = 115$ až 150 ppm (rezonance sp² uhlíků hlavního polymerního řetězce a aromatických jader) též signály v oblasti $\delta = 70$ až 87 ppm, které odpovídají rezonanci sp uhlíků netransformovaných ethynylových skupin. Molární frakce větvičích jednotek polymeru, X_{BU} , (stanovená podle rovnice 4, Kap. 4.1.1) narůstala u všech polymerů při přechodu od podmínek A k podmínkám B. Za daných podmínek pak hodnota X_{BU} narůstala v závislosti na typu polymerizovaného monomeru v řadě: 1,4-DEB < 1,3-DEB ~ 4,4'-DEBPh. Vyšší konverze postranních ethynylových skupin u poly(4,4'-DEBPh) než u poly(1,4-DEB) je snadno vysvětlitelná předpokládanou velikostí sterického efektu polymerního řetězce ve vztahu k postranní ethynylové skupině. Postranní ethynylové skupiny lineárních jednotek vznikajícího poly(4,4'-DEBPh) jsou méně stericky bráněny polymerním řetězcem, na kterém jsou (přes bifenyl-4,4'-diyl) vázány, než je tomu v případě postranních ethynylových skupin lineárních jednotek poly(1,4-DEB), které jsou situovány blíže k vlastnímu polymernímu řetězci. Z pohledu sterického je tedy transformace postranních ethynylových skupin snazší v případě poly(4,4'-DEBPh) než v případě poly(1,4-DEB). Vyšší konverze postranních ethynylových skupin poly(1,3-DEB) v porovnání s konverzí těchto skupin na poly(1,4-

DEB) by mohla být překvapující. Postranní ethynylové skupiny poly(1,3-DEB) by totiž měly být více stericky bráněny polymerním řetězcem než tytéž skupiny na poly(1,4-DEB). Možné vysvětlení spočívá v tom, jak se ethynylové skupiny poly(1,4-DEB) a poly(1,3-DEB) chovají při rotaci fenylu (na kterém jsou umístěny) kolem jednoduché vazby spojující tento fenyl s polymerním řetězcem (vazba Ph-C_{chain}). V případě lineární jednotky poly(1,4-DEB) tato rotace nevede ke změně polohy ethynylové skupiny vůči řetězci (Obr. 16A). V případě lineární jednotky poly(1,3-DEB) se poloha ethynylové skupiny vůči řetězci v důsledku rotace kolem vazby Ph-C_{chain} mění (Obr. 16B), což by mohlo vést ke zvýšení pravděpodobnosti transformace této skupiny.

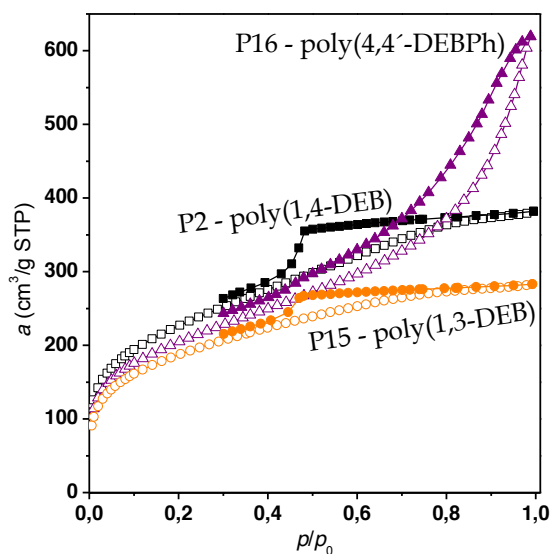


Obr. 15 ¹³C CP/MAS NMR spektra poly(1,4-DEB) (P14), poly(1,3-DEB) (P17) a poly(4,4'-DEBPh) (P18) (Tab. 7).

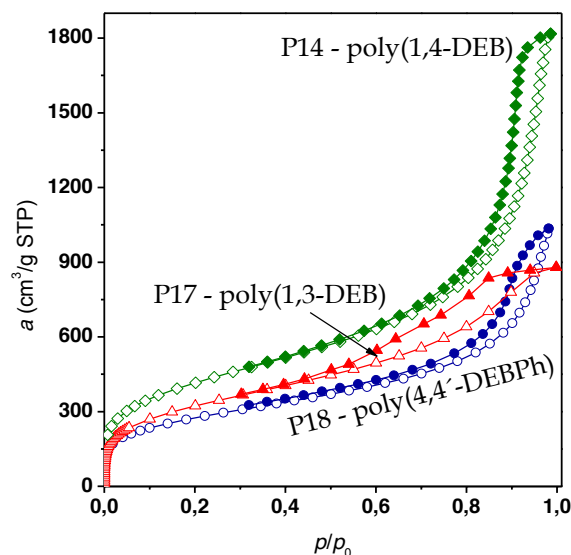


Obr. 16 Rotace kolem jednoduché vazby Ph-C_{chain} u lineárních jednotek poly(1,4-DEB) a poly(1,3-DEB).

Všechny polymery z Tab. 7 vykazovaly vysokou aktivitu při adsorpci N_2 (77 K) (Obr. 17 a Obr. 18). Analýza adsorpčních/desorpční izoterem N_2 na polymerech připravených za laboratorní teploty (podmínky A) ukázala, že polymery mají převážně mikroporézní texturu. Adsorpční izotermy N_2 (Obr. 17) poskytly pro tyto polymery hodnoty S_{BET} od 653 m^2/g do 809 m^2/g a V_{mi} od 0,206 do 0,323. Poly(1,4-DEB) (P2) a poly(4,4'-DEBPh) (P16) (podmínky A) obsahovaly kromě mikropórů též mesopóry, přičemž pouze v případě poly(4,4'-DEBPh) byl nejpravděpodobnější průměr mesopórů dostatečně velký a tedy stanovitelný ($D_{meso} = 8,1$ nm). Adsorpční/desorpční izotermy naměřené na polymerech syntetizovaných za podmínek B jsou uvedeny na Obr. 18. Analýza izoterem ukázala, že všechny tyto vzorky vykazují mikro/mesoporézní texturu s výrazným zastoupením mesopórů. Nárůst obsahu mesopórů byl zřejmě (z větší části) příčinou pozorovaného nárůstu specifického povrchu všech tří polymerů připravených za podmínek B (S_{BET} od 995 - 1469 m^2/g), v porovnání se specifickým povrchem polymerů připravených za podmínek A.



Obr. 17 Adsorpční (prázdné symboly) a desorpční (plné symboly) izotermy N_2 (77 K) pro poly(1,4-DEB) (P2), poly(1,3-DEB) (P15) a poly(4,4'-DEBPh) (P16) připravené za laboratorní teploty (podmínky A). Specifikace vzorků je v Tab. 7.



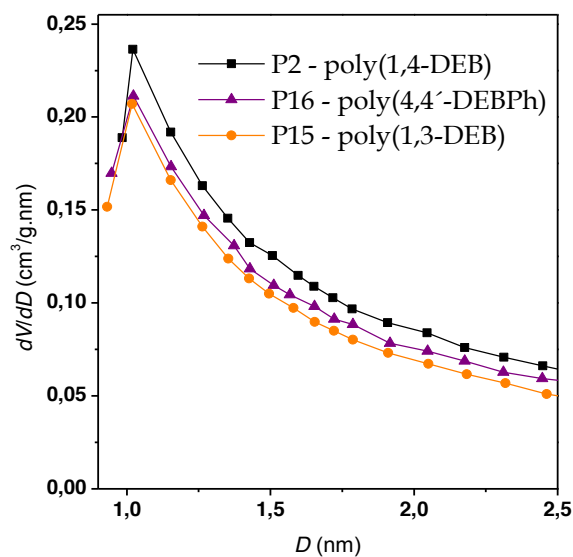
Obr. 18 Adsorpční (prázdné symboly) a desorpční (plné symboly) izotermy N_2 (77 K) pro poly(1,4-DEB) (P14), poly(1,3-DEB) (P17) a poly(4,4'-DEBPh) (P18) (podmínky B). Specifikace vzorků je v Tab. 7.

Hodnoty D_{meso} poly(1,4-DEB) a poly(4,4'-DEBPh) (vzorky P14 a P18 připravené za podmínek B) byly podobné: 22 a 20 nm. Oproti tomu, hodnota D_{meso} poly(1,3-DEB) (vzorek P17, podmínky B) byla výrazně nižší, $D_{\text{meso}} = 5,5$ nm. Uvažujme, že mesopóry vznikají v polyacetylenových sítích cestou navrženou v předchozí kapitole, tj. vzájemnou reakcí postranních ethynylových skupin na povrchu drobných částic mikroporézního polymeru za případného přispění dosud volných molekul monomeru. Nízká hodnota D_{meso} u poly(1,3-DEB) (P17) ukazuje, že úhel 120° mezi ethynylovými skupinami v molekule 1,3-DEB je pro tvorbu mesopórů méně výhodný než úhel 180° , který svírají ethynylové skupiny v molekulách 1,4-DEB a 4,4'-DEBPh. Příčinou těsnějšího propojení mikroporézních částic poly(1,3DEB) je zřejmě „pohyblivost“ ethynylové skupiny na 3-ethynylfenylových substituentech poly(1,3-DEB) (Obr. 16).

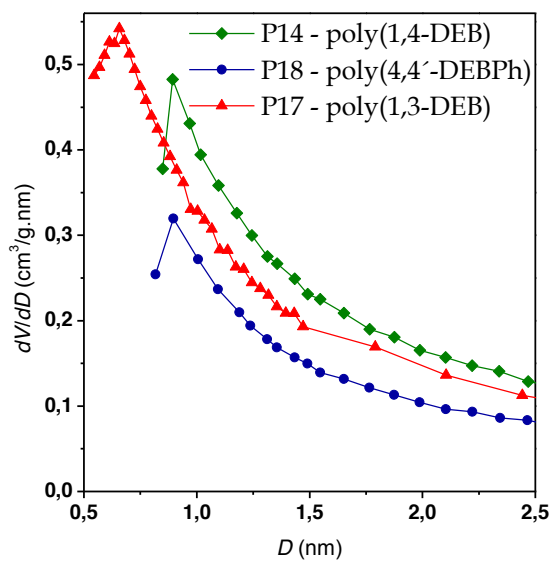
Jak již bylo uvedeno v úvodu k této kapitole, liší se polymerizované monomery parametrem l , tj. vzájemnou vzdáleností vnitřních uhlíků ethynylových skupin v molekule (Obr. 14). Po transformaci obou ethynylových skupin monomeru na vinylenové jednotky hlavních řetězců představuje parametr l (s dostatečnou přesností) délku spojky mezi dvěma propojenými řetězci polyacetylenové sítě. Při návrzích experimentů jsme uvažovali, že by parametr l (samozřejmě spolu s hodnotou X_{BU}) mohl ovlivnit distribuci průměrů mikropórů ve vzniklých polyacetylenových sítích.

Distribuci průměrů mikropórů je možno získat rozbořem adsorpčních izoterem N_2 s použitím různých empirických metod. V této práci je pro určení distribuce průměrů mikropórů použita metoda Horvatha a Kawazoe. Nicméně, ne vždy tato metoda poskytne distribuci s jednoznačným maximem. Často bývá výstupem pouze sestupná část distribuční křivky v oblasti vyšších hodnot průměrů mikropórů. Příčinou může být nedostatečná přesnost, s jakou byly získány body adsorpční izotermy a/nebo nedostatečný počet těchto bodů. Zde je nutno zdůraznit, že „zpřesňování“ adsorpčních izoterem je velice náročné s ohledem na přístrojový čas. U většího počtu vzorků je pak třeba volit vhodný kompromis. Při rozboru a diskuzi distribucí průměrů mikropórů je dále nutno brát v úvahu, že distribuce vychází z experimentálních dat pro adsorpci dusíku v mikropórech. Absorbující se dusík má určitou velikost molekuly (tzv. kinetický průměr molekuly N_2 má hodnotu 0,364 nm [138]), a tedy obtížně proniká do velmi malých pórů měřeného vzorku (průměr $\sim 0,5$ nm). Získaná izoterma pak zastoupení těchto velmi malých pórů podhodnocuje. Bylo by proto asi vhodné každou takto získanou distribuci označovat jako „zdánlivou distribuci průměrů mikropórů získanou na základě adsorpční izotermy N_2 “. Zřejmě s ohledem na svou délku se však toto označení používá jen zřídka.

V případě všech šesti vzorků diskutovaných v Tab. 7 se podařilo získat distribuce průměrů mikropórů procházející přes maximum (Obr. 19 a Obr. 20). Maximum na každé distribuční křivce odpovídá mikropóřům s průměrem D_{mi} , které nejvíce přispívají k mikroporéznímu objemu daného vzorku. Hodnoty D_{mi} odečtené z křivek na Obr. 19 a 20 jsou uvedeny v Tabulce 8 spolu s dalšími parametry vhodnými pro diskuzi. Z rozboru dat v Tabulce 8 a z Obr. 19 a 20 je možno učinit následující závěry: U volněji propojených polyacetylenových sítí připravených za laboratorní teploty (podmínky A) se hodnota D_{mi} pohybuje okolo 1,0 nm. Hustěji propojené polyacetylenové sítě připravené za podmínek B vykazují nižší hodnoty, $D_{mi} = 0,66 - 0,90$ nm. U každé dvojice polymerů připravených ze stejného monomeru za různých podmínek je možno vysledovat, že hodnota D_{mi} klesá s narůstající hustotou zesíťování, která se dá vyjádřit parametrem X_{BU} .

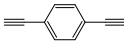
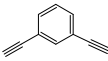
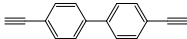
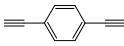
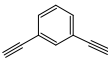
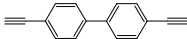


Obr. 19 Distribuce průměrů mikropórů (metoda Horvatha a Kawazoe, na základě adsorpčních izoterm N_2) pro poly(1,4-DEB) (P2), poly(1,3-DEB) (P15) a poly(4,4'-DEBPh) (P16) připravené za laboratorní teploty (podmínky A).



Obr. 20 Distribuce průměrů mikropórů (metoda Horvatha a Kawazoe, na základě adsorpčních izoterm N_2) pro poly(1,4-DEB) (P14), poly(1,3-DEB) (P17) a poly(4,4'-DEBPh) (P18) připravené při 75 °C (podmínky B).

Tab. 8 Polymerní sítě připravené polymerizací různých diethynylarenů na [Rh(nbd)acac] v CH₂Cl₂ za laboratorní teploty (podmínky A) a při teplotě 75 °C (podmínky B). *l* vzdálenost vnitřních uhlíků ethynylových skupin monomeru, *X*_{BU} molární podíl větvičích jednotek v polymeru, *D*_{mi} nejpravděpodobnější průměr mikropórů.

<i>T</i>	Kód polymeru	monomer	<i>l</i> (nm)	<i>X</i> _{BU}	<i>D</i> _{mi} (nm)	ref.
Lab. (A)	P2		0,567	0,30	1,02	[130, 131]
	P15		0,490	0,46	1,00	[130]
	P16		0,983	0,47	1,02	[130]
75 °C (B)	P14		0,567	0,64	0,89	[131]
	P17		0,490	0,78	0,66	np ^{c)}
	P18		0,983	0,75	0,90	np ^{c)}

^{c)} není dosud publikováno

Parametr *l* (pohybující se v rozmezí 0,490 - 0,983 nm) většinou neovlivnil hodnotu *D*_{mi}. Výjimkou je pouze polymerní síť P17 připravená z 1,3-DEB (nejnižší hodnota *l* = 0,490 nm) za podmínek B, která vykazuje nižší hodnotu *D*_{mi} (0,66 nm) než stejně připravené sítě odvozené od 1,4-DEB (*l* = 0,567 nm) a 4,4-DEBPh (*l* = 0,983 nm), pro které bylo určeno *D*_{mi} ~ 0,90 nm. Překvapujícím v této souvislosti může být zjištění, že sítě odvozené od 1,4-DEB a 4,4'-DEBPh, tj. od monomerů se stejným geometrickým uspořádáním ethynylových skupin, které se však výrazně liší v hodnotě *l*, vykazují prakticky shodné hodnoty *D*_{mi} (~ 1,0 nm v případě syntézy za podmínek A, ~ 0,90 nm v případě syntézy za podmínek B). Obdobné zjištění učinili Cooper a spolupracovníci, kteří studovali rigidní sítě připravené neřetězovými (krokovými) polymerizacemi využívajícími „coupling“ reakce korespondujících dvojic monomerů s vyšší funkcionalitou, přičemž připravili sérii poly(fenylethyne)ových sítí s různou délkou spojek mezi uzlovými body sítě. Překvapivě, tyto sítě vykazovaly pouze nevýraznou závislost průměrů mikropórů na délce spojek sítě, a to především v oblasti vyšších délek spojek [3, 57, 59, 60]. Autoři předpokládají, že v případě sítí odvozených od monomerů s dlouhými spojkami mohou primárně vznikat větší mikropóry. Průměr těchto mikropórů je však následně redukován v důsledku toho, že rostoucí řetězec proniká (zarůstá) do mikropóru či minimálně do jeho ústí. Je pravda, že toto vysvětlení

není jednoznačně přijímáno vědci zabývajícími se mikroporézními polymery [139]. Toto vysvětlení je samozřejmě možno připustit i pro naše zjištění, že průměr mikropórů poly(1,4-DEB) a poly(4,4'-DEBPh) nereflexuje různou délkou spojek mezi řetězci těchto sítí.

Nicméně, rozbor dat z Tabulky 8 přináší další zajímavé zjištění. Jak již bylo uvedeno, s výjimkou polymerní sítě P17, se hodnota D_{mi} ostatních sítí diskutovaných v této kapitole pohybuje v intervalu 0,9 - 1,0 nm. V některých případech je tato hodnota až dvakrát větší než hodnota l příslušného monomeru (P2, P15, Tab. 8). Zde je vhodné učinit důležitou poznámku týkající se předpokládaného charakteru mikropórů v polyacetylenových sítích. Všechny námi připravené polyacetylenové sítě je možno považovat za čistě amorfní polymery s náhodnou konformací v mezích daných kovalentní a konfigurační strukturou polyacetylenových řetězců a jejich vzájemným propojením. Z tohoto důvodu nelze jednoduše odvozovat průměr mikropórů na základě meziatomárních vzdáleností segmentů tvořících stěnu pórů, jak je to možné např. v případě zeolitů s pravidelnou strukturou. Mikropóry polyacetylenických sítí jsou důsledkem hustého, nicméně zřejmě převážně náhodného propojení řetězců v kombinaci s vhodným prostorovým uspořádáním větvících i lineárních jednotek těchto řetězců. Permanentní charakter pórů je pak dán rigiditou spojek propojujících řetězce a částečnou rigiditou vlastních polyacetylenových řetězců. Na základě této představy je možno interpretovat mikropóry v sítích jako nepravidelně směřované kanálky a kavity v prostředí hustě propletených a propojených polymerních řetězců. Hodnota l pak v rámci sítě reprezentuje pouze vzdálenost dvou kovalentně propojených polyacetylenových segmentů v místě propojení. Jak již bylo konstatováno, vznik mikropórů však musí být výsledkem vhodného propojení celé řady segmentů různých řetězců v kombinaci s vhodným prostorovým uspořádáním větvících i lineárních jednotek těchto řetězců. Vzdálenost l , která je zřejmě jen jedním z parametrů procesu tvorby mikropórů, pak (minimálně v určitém intervalu hodnot) nemusí výrazněji ovlivňovat průměr vzniklých mikropórů.

4.1.5 Zavedení makropórů do textury sítí polyacetylenového typu

V předešlých kapitolách bylo ukázáno, že je možné volbou polymerizovaného diethynylarenu a polymerizačních podmínek ovlivnit, zda vzniklá polyacetylenová síť bude obsahovat převážně mikropóry nebo zda bude vykazovat mikro/mesoporézní texturu. Tato kapitola popisuje zavedení makropórů s průměrem v jednotkách mikrometrů do textury polyacetylenových sítí. Pro zavedení takto velkých pórů je třeba použít templátovací techniky. Stěny makropóru musí narůstat kolem vhodného templátu, který pak musí být z polymeru snadno odstranitelný bez (výraznějšího) porušení textury polymeru. V rámci naší studie byla pro zavedení makropórů do poly(diethynylaren)ů použita metoda emulzní polymerizace typu HIPE (High Internal Phase Emulsions).

Emulze typu HIPE je emulze s vysokým obsahem dispergovaného podílu, přičemž se většinou jedná o emulzi typu voda v oleji. Často se uvádí, že objem vodné fáze má překročit 74 % z celkového objemu emulze [140], některé práce však uvádějí, že tento obsah může být i nižší [141]. Vysoký obsah vodné fáze zabezpečuje, že se jednotlivé kapičky této fáze vzájemně těsně dotýkají, přičemž v místě dotyku je vrstva olejové fáze buď velmi tenká nebo dokonce nepřítomná. Mezi jednotlivými kapičkami vodné fáze tak existuje (různě intenzivní) propojení, které může např. usnadnit přenos hmoty vodní fází. Tento typ emulzí si našel uplatnění v mnoha oblastech, jako je příprava gelů, kosmetická a farmaceutická odvětví [142-144]. HIPE emulze může být též použita pro získání polymerů s makroporézní texturou [145]. V tomto případě je nejprve za intenzivního míchání připravena HIPE emulze typu voda v oleji, která je stabilizovaná vhodným surfaktantem. Olejová fáze je tvořena kapalným monomerem nebo koncentrovaným roztokem monomeru, vodní fáze je tvořena nejčastěji destilovanou vodou. Emulze musí být dostatečně hustá a stabilní (i desítky minut po ukončení míchání by se konzistence emulze neměla měnit). Vlastní polymerizace je zahajována přidávkem katalyzátoru v nepolárním rozpouštědle k míchané HIPE. Katalyzátor pronikne do olejové fáze a vyvolá polymerizaci přítomného monomeru. Míchání je záhy ukončeno (emulze může být přenesena do formy, nebo ponechána v reakční nádobě) a další fáze polymerizace může (ale nemusí) být urychlena zvýšením teploty. Po ukončení polymerizace jsou nízkomolekulární složky systému (surfaktant, nezreagovaný monomer, zbytky katalyzátoru) odstraněny ze vzniklého polymeru promýváním vhodnými rozpouštědly. Polymer je nakonec vysušen. Při takto provedené polymerizaci

vzniká polymer v olejové fázi emulze, která obklopuje velké množství drobných kapiček vody. Polymer musí vzniknout jako pevná látka, aby struktura emulze byla zachována i po odstranění vody (templátu) ze systému. Textura polymeru by pak měla obsahovat makropóry „vytvárané“ původně přítomnými kapičkami vody. S ohledem na vysoký obsah vody v emulzi by tyto makropóry měly být částečně propojené. Polymerizace HIPE emulzí má řadu úskalí: (i) emulze musí být dostatečně hustá a stabilní a to i po přidání (roztoku) katalyzátoru, (ii) katalyzátor polymerizace a vlastní polymerizační reakce musí být kompatibilní s přítomností vody (a samozřejmě vzdušného kyslíku) v reakčním systému, (iii) polymerizační reakce musí být dostatečně rychlá a musí probíhat nejlépe za laboratorní nebo jen za mírně zvýšené teploty a (iv) vzniklý polymer se nesmí rozpouštět v rozpouštědlech potřebných pro odstranění nízkomolekulárních složek systému, je proto nejvhodnější, vzniká-li polymerizací zesíťovaný polymer. Touto cestou bylo v posledních pěti letech úspěšně připraveno několik makroporézních polymerů. Z konkrétních polymerizací byla využita především řízená radikálová polymerizace [146, 147] a polymerizace cykloalkenů metodou ROMP (Ring Opening Metathesis Polymerization) [148–150]. Úspěšně aplikovaná polymerizace ROMP je z pohledu charakteru aktivních center polymerizací koordinační stejně jako námi studované polymerizace diethynylarenů. Námi studované polymerizace jsou navíc katalyzovány rhodiovými komplexy, které jsou (včetně komplexu $[Rh(nbd)acac]$) vysoce tolerantní k přítomnosti polárních složek a to i vody v reakčních systémech. Tyto skutečnosti nás inspirovaly k prostudování možnosti polymerizovat diethynylareny na polyacetylenové sítě též s použitím HIPE techniky.

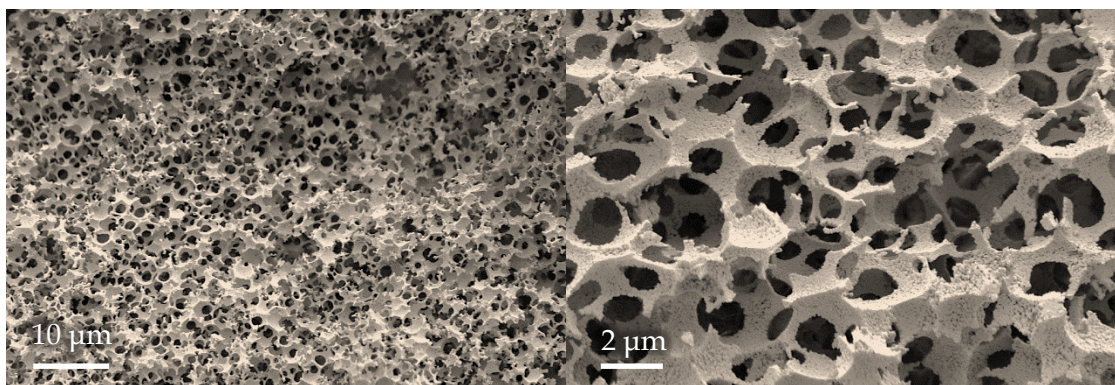
Pro naši studii byly vybrány dva monomery, 1,3-DEB a 1,4-DEB [132]. Monomer 1,3-DEB je za laboratorní teploty kapalná látka, monomer 1,4-DEB je za laboratorní teploty látka pevná, proto pro přípravu emulze musel být nejprve rozpuštěn v CH_2Cl_2 . Jako surfaktant byl použit Span80 (viz Kap. 3.1). Jako vodní fáze byla použita destilovaná voda bez dalších přísad. V úvodní fázi studie byla testována možnost přípravy a stability emulzí HIPE. Ukázalo se, že je možné připravit stabilní emulze na bázi 1,3-DEB. Emulze uvedené v Tabulce 9 obsahovaly 2 ml 1,3-DEB, 0,6 ml Span80 a 8 nebo 17 ml vody, což odpovídá teoretické porozitě 80 a 90 % (teoretická porozita je dána objemovým procentem vody v emulzi). Oproti tomu pokusy o přípravu emulzí na bázi 1,4-DEB byly neúspěšné, emulze nebyly dostatečně husté a vykazovaly jen krátkodobou stabilitu (1 - 2 minuty bez míchání). Příčinou byla zřejmě přítomnost CH_2Cl_2 (nezbytné rozpouštědlo 1,4-DEB) v systému.

Tab. 9 Polymerizace 1,3-DEB s [Rh(nbd)acac] využívající techniky HIPE. Složení emulze: objem monomeru $V_{(\text{mon})} = 2$ ml, $V_{(\text{H}_2\text{O})}$ objem vody, $V_{(\text{surf.})}$ objem surfaktantu. Navážka katalyzátoru $m_{(\text{kat})} = 44,8$ mg, $V_{(\text{CH}_2\text{Cl}_2)}$ objem CH_2Cl_2 použitý na rozpuštění katalyzátoru, E teoretická porozita emulze. Reakční doba 3 hodiny, laboratorní teplota. Y gravimetrický výtěžek polymeru, S_{BET} specifický povrch polymeru.

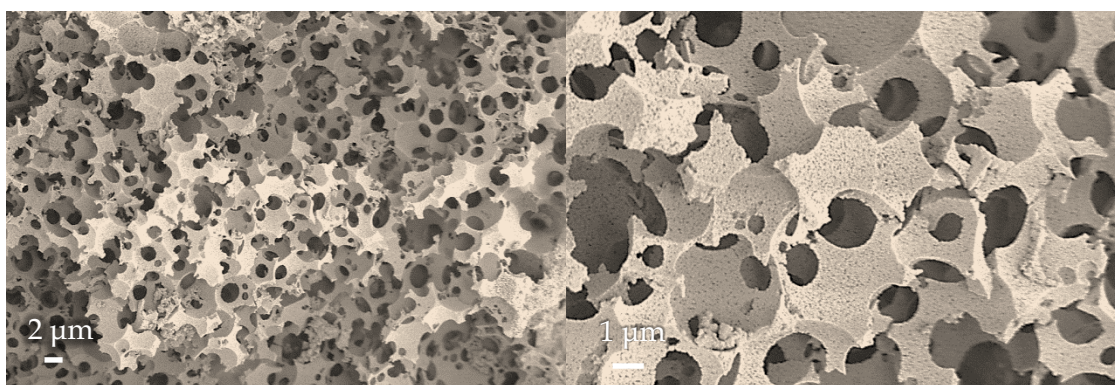
Č.	Kód polymeru	$V_{(\text{H}_2\text{O})}$ (ml)	$V_{(\text{surf.})}$ (ml)	E (%)	$V_{(\text{CH}_2\text{Cl}_2)}$ (ml)	Y (%)	S_{BET} (m ² /g)	ref.
1	P19	8	0,6	80	0,3	53	15	[132]
2	P20	17	0,6	90	1,5	66	109	[132]

Úspěšně připravené emulze na bázi 1,3-DEB byly dále polymerizačně transformovány za laboratorní teploty s použitím [Rh(nbd)acac] jako katalyzátoru. Komplex [Rh(nbd)acac] byl do systému přidáván v dichlormethanovém roztoku. Jak je uvedeno v Tabulce 9, pro rozpuštění (stále stejného množství katalyzátoru) bylo použito jednak minimální množství rozpouštědla (0,3 ml) a jednak množství výrazně vyšší (1,5 ml). Roztok katalyzátoru byl vždy přidán do intenzivně míchané emulze, přičemž tato operace nevedla k rozražení emulze. Přidání katalyzátoru způsobilo okamžité zahájení polymerizace (změna barvy emulze na intenzivně červenou). Je pravděpodobné, že vznikající pevný polymer stabilizoval strukturu emulze. Vzniklé polymery byly po ukončení polymerizace opakovaně promývány CH_2Cl_2 a nakonec dokonale vysušeny ve vakuu za laboratorní teploty.

Hmotnostní výtěžky poly(1,3-DEB) připravených s použitím techniky HIPE byly průměrné (53 % a 66 %, Tab. 9). Izolované vysušené polymery (označené kódy P19 a P20 - viz Tab. 9) byly charakterizovány skenovací elektronovou mikroskopií (SEM). Výstupy jsou uvedeny na Obr. 21 a 22, ze kterých je jasně patrná přítomnost otevřených makropórů v obou připravených polymerech. Střední hodnota průměru makropórů činila $3,4 \pm 0,3$ μm v případě vzorku P19 a $4,8 \pm 0,8$ μm v případě vzorku P20. Obr. 21 a 22 dále jasně ukazují, že makropóry ve vzorcích jsou vzájemně propojené. Pro studium tohoto propojení byla použita technika rtuťové porozimetrie (provedeno na Ústavu chemických procesů AV ČR), která ukázala, že průměr kanálek propojujících makropóry je zhruba 1 μm (v případě obou vzorků).



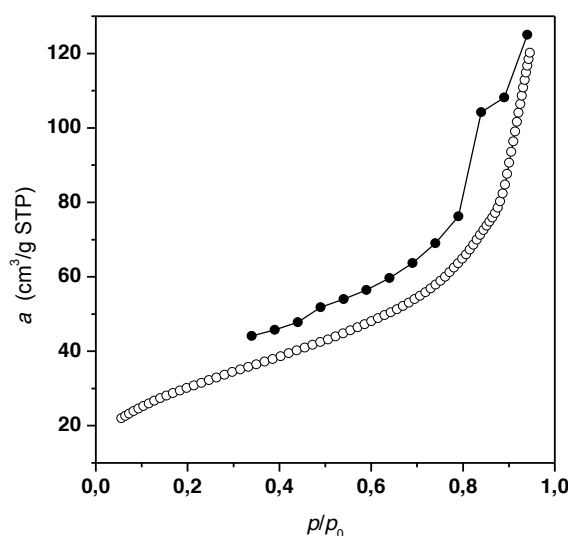
Obr. 21 Textura poly(1,3-DEB) (P19) zobrazená pomocí SEM.



Obr. 22 Textura poly(1,3-DEB) (P20) zobrazená pomocí SEM.

Vzorky P19 a P20 z Tab. 9 byly dále charakterizovány standardními metodami popsanými v předcházejících kapitolách. Polymery měly tmavě červenou barvu a byly nerozpustné a nebotnaly ve všech studovaných rozpouštědlech (THF, CH_2Cl_2 , CHCl_3 a benzen). FTIR a ^{13}C CP/MAS NMR spektrální charakterizace prokázala přítomnost nezreagovaných ethynylových skupin v obou vzorcích. Hodnota X_{BU} (Kap 4.1.1, rovnice 4) činila 0,36 v případě obou polymerů. Adsorpční izotermy N_2 poskytly následující hodnoty S_{BET} : 15 m^2/g v případě vzorku P19 a 109 m^2/g v případě vzorku P20. Je nutno zmínit, že čistě makroporézní polymery připravené s použitím techniky HIPE mívají nízké hodnoty specifického povrchu ($S_{\text{BET}} = 10 - 20 \text{ m}^2/\text{g}$) [151, 152]. Do tohoto intervalu zapadá i hodnota S_{BET} určená pro námi připravený vzorek P19 přičemž specifický povrch 15 m^2/g je možno interpretovat jako povrch makropórů. Hodnota 109 m^2/g určená pro P20 však z tohoto intervalu výrazně vybočuje. K této hodnotě S_{BET} musí evidentně (vedle povrchu makropórů) přispívat i povrch mikro a/nebo mesopórů přítomných v materiálu tvořícím stěny makropórů. Obr. 23 ukazuje

adsorpční/desorpční izotermu N₂ na vzorku P20. Analýza adsorpční větve poskytla poměrně nízkou hodnotu $V_{mi} = 0,01 \text{ cm}^3/\text{g}$. Výrazný nárůst adsorbovaného množství N₂ pro $p/p_0 > 0,5$ nasvědčuje přítomnosti mesopórů ve vzorku.



Obr. 23 Adsorpční (prázdné symboly) a desorpční (plné symboly) izoterma N₂ (77 K) pro poly(1,3-DEB) (P20) připravený s použitím techniky HIPE.

Polymerizace č. 1 a 2 v Tab. 9 se liší především množstvím CH₂Cl₂, které bylo spolu s katalyzátorem přidáno k připravené emulzi. V případě polymerizace č. 1 byl poměr kapalných složek nepolární fáze emulze (bezprostředně po přidání roztoku katalyzátoru) následující: 1,3-DEB/CH₂Cl₂ = 6,7/1. V případě polymerizace č. 2 byl stejně uvažovaný poměr 1,3-DEB/CH₂Cl₂ rovný 1,3/1. Polymerizací č. 1 byl tedy polymerizován prakticky neředěný monomer, při polymerizaci č. 2 byl monomer výrazněji naředěn CH₂Cl₂. Předcházející kapitoly ukázaly, že „standardní“ polymerizace diethynylarenů (včetně 1,3-DEB) v prostředí CH₂Cl₂, které nevyužívaly HIPE techniku, poskytly vždy mikro- nebo mikro/mesoporézní produkty. S cílem objasnit rozdíly hodnot S_{BET} u polymerů z Tab. 9 byla provedena srovnávací polymerizace neředěného 1,3-DEB (bez použití HIPE techniky). Při srovnávacím experimentu byl ke kapalnému 1,3-DEB přidán pevný [Rh(nbd)acac] (poměr monomer/katalyzátor = 100/1), katalyzátor se v monomeru rychle rozpustil a zahájil polymerizaci. Po 3 hodinách reakce za laboratorní teploty byl izolován nerozpustný poly(1,3-DEB), který však neobsahoval mikropóry ani mesopóry. Ukazuje se tedy, že pro dosažení mikro/mesoporézní textury poly(1,3-DEB) je nutné naředění

polymerizovaného monomeru. Toto zjištění je v souladu s výsledky dosaženými při polymerizaci HIPE emulzí. Polymerizace 1,3-DEB v emulzi poskytla makroporézní polymer s mikro a/nebo mesopóry ve stěnách pouze tehdy, když byla polymerizující fáze dostatečně naředěna CH_2Cl_2 .

Závěrem této kapitoly je možno konstatovat, že kombinace techniky HIPE s řetězovou koordinační polymerizací 1,3-DEB byla úspěšná a vedla k přípravě konjugovaných polyacetylenových sítí s texturou obsahující otevřené a hustě propojené makropóry. Kromě toho polymerizace v systému s dostatečně zředěnou polymerizující fází poskytla makroporézní polymer, ve kterém stěny makropórů vykazovaly mikro/mesoporézní texturu. Takto texturně hierarchizovaný polymer je velice zajímavý a ceněný pro aplikace, při kterých makropóry slouží jako podložka či nosič větších molekulárních nebo dokonce biologických útvarů a mikro/mesopóry umožňují transport nízkomolekulárních látek k takto zakotveným útvarům. Experimenty navazující na tuto kapitolu dále ukázaly, že texturu polymerů připravených s použitím HIPE techniky je možno dále ovlivnit termickou postpolymerizační modifikací. Výsledky této části studie jsou součástí následující Kap. 4.1.6.

4.1.6 Postpolymerizační termická modifikace sítí polyacetylenového typu

Všechny připravené porézní polyacetylenové sítě diskutované v předcházejících kapitolách obsahují určité množství nezreagovaných postranních ethynylových skupin. Pomocí ^{13}C CP/MAS NMR byla u většiny sítí stanovena molární frakce větvičích jednotek (X_{BU}). Hodnota X_{BU} představuje frakci monomerních jednotek v polymeru, u kterých je postranní ethynylová skupina zreagována. Pomocí rovnice (5) je pak možno zavést hodnotu X_{LU} , která reprezentuje molární frakci lineárních jednotek v polymeru a která má současně význam molární frakce monomerních jednotek v polymeru, na kterých zůstává nezreagovaná ethynylová skupina.

$$X_{\text{LU}} = 1 - X_{\text{BU}} \quad (5)$$

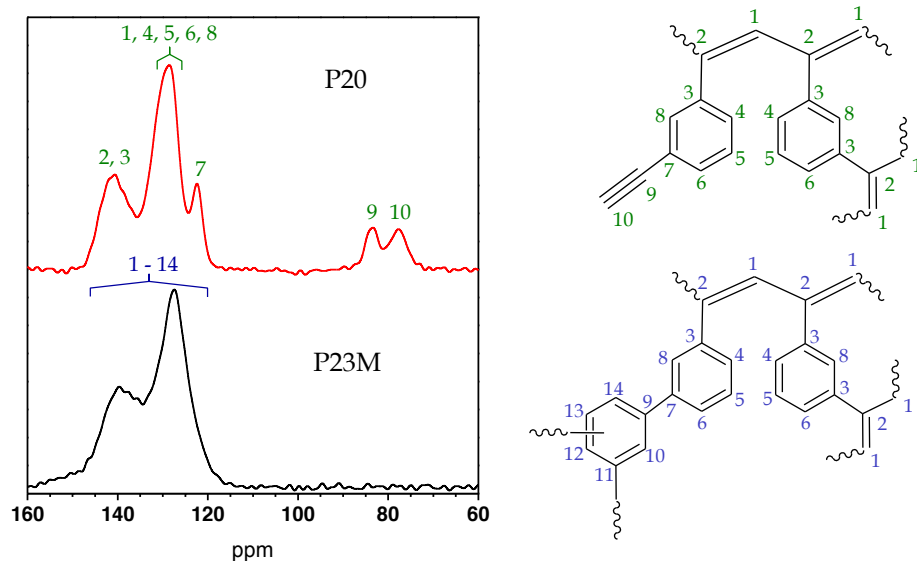
U vzorků sítí diskutovaných v předešlých kapitolách se hodnota X_{LU} pohybuje v intervalu 0,22 - 0,86. Omezíme-li se pouze na polymery odvozené od 1,3-DEB a

1,4-DEB je možno obsah nezreagovaných ethynylových skupin porovnat na základě hodnoty n_E , která představuje látkové množství nezreagovaných ethynylových skupin vztažené na gram polymeru. Hodnota n_E se pro vzorky poly(1,4-DEB) a poly(1,3-DEB) z předešlých kapitol pohybuje v intervalu 1,74 - 6,82 mmol/g.

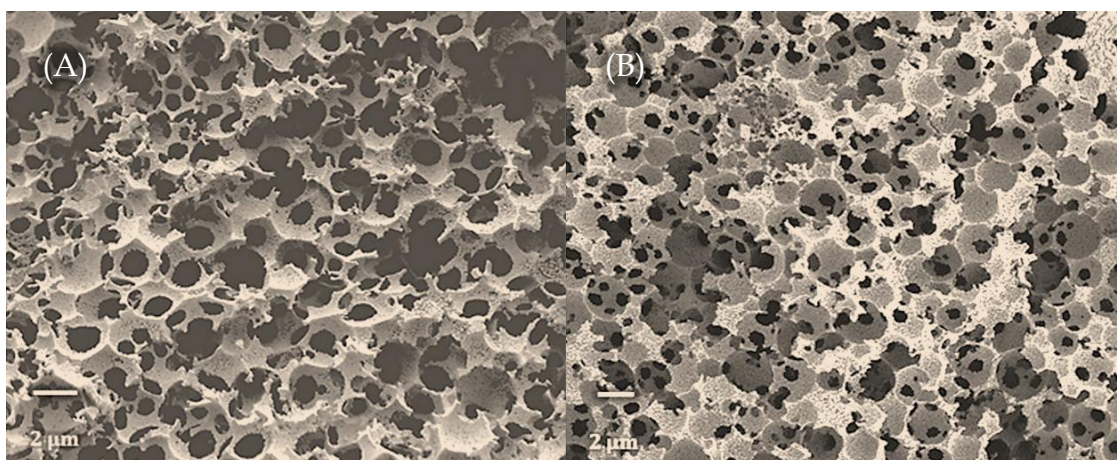
Nezreagované ethynylové skupiny polyacetylenových sítí představují reaktivní místa, která je možno využít pro postpolymerizační modifikace. V rámci této disertační práce byla studována termická postpolymerizační modifikace některých sítí odvozených od 1,3-DEB a 1,4-DEB. Očekávali jsme, že při zvýšené teplotě dojde k vzájemné reakci ethynylových skupin sítě, která povede k dalšímu (hustějšímu) propojení segmentů a ke změně texturních parametrů sítě. Z literatury je známo, že ethynylové skupiny na arenových monomerech a oligomerech podléhají za zvýšené teploty (150 - 300 °C) řadě paralelně probíhajících reakcí: (i) především cyklotrimerizaci za tvorby trisubstituovaných benzenů, (ii) dimerizaci za vzniku butenynových propojení a (iii) řetězové oligomerizaci za vzniku krátkých polyacetylenových řetězců. Některé z takto vzniklých produktů mohou dále aromatizovat [153].

V úvodní fázi studie byly nejprve reprezentativní vzorky poly(1,4-DEB) a poly(1,3-DEB) analyzovány metodou TGA, která ukázala, že vzorky jsou hmotnostně dostatečně stabilní zhruba do 300 °C (úbytek hmotnosti do 2,3 %, [131]). Pro termickou modifikaci ethynylových skupin sítí byla proto zvolena teplota 280 °C. Následně byla optimalizována doba transformace. Při teplotě 280 °C byl vzorek poly(1,4-DEB) P2 zahříván různou dobu ve vakuu a úbytek ethynylových skupin ve vzorku byl sledován pomocí FTIR spektroskopie. Jako optimální doba termické modifikace, kdy byla podle FTIR většina ethynylových skupin vyreagována, se ukázala doba 3 hodiny. Za optimalizovaných podmínek byly pak termicky transformovány vzorky: (i) poly(1,3-DEB) P20 (Kap. 4.1.5 Tab. 9), (ii) poly(1,4-DEB) P2 (Kap. 4.1.1 Tab. 3) a (iii) poly(1,4-DEB) P12 (Kap. 4.1.3 Tab. 6).

Následující odstavec pojednává o termické modifikaci vzorku poly(1,3-DEB) P20 (Kap. 4.1.5 Tab. 9). Tento vzorek byl připraven s použitím HIPE techniky a podle texturní charakterizace obsahuje vedle makropórů i mikro- a/nebo mesopóry. Úplná transformace koncových ethynylových skupin v důsledku termické modifikace vzorku je patrná z Obr. 24, který ukazuje ^{13}C CP/MAS NMR spektra polymeru před a po modifikaci. Na obrázku je jasně vidět, že spektrum termicky modifikovaného polymeru (P20M) zcela postrádá signály sp uhlíků, které jsou u termicky nemodifikovaného polymeru (P20) jasně patrné v intervalu 70 - 90 ppm.

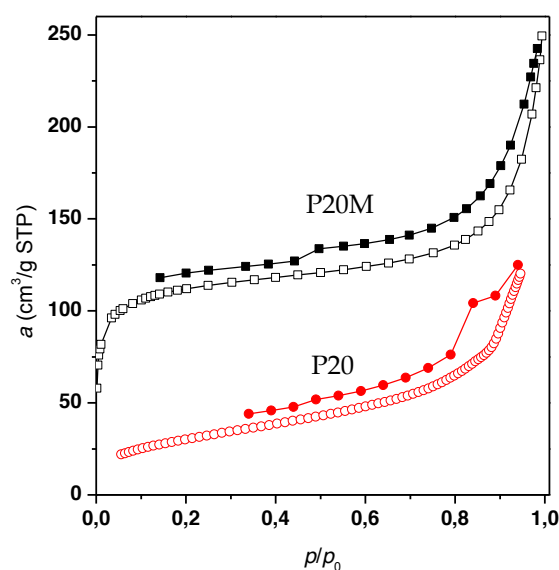


Obr. 24 ^{13}C CP/MAS NMR spektra poly(1,3-DEB) před termickou modifikací (P20) a po termické modifikaci (P20M).



Obr. 25 Textura nemodifikovaného vzorku P20 (A) a termicky modifikovaného vzorku P20M (B) zobrazená pomocí SEM.

Obr. 25 ukazuje výstupy mikroskopie SEM pro polymer P20 a P20M. Je zřejmé, že termická modifikace zásadně neporušila makroporézní texturu vzorku. Adsorpční a desorpční izotermy dusíku pro původní a modifikovaný polymer jsou uvedeny na Obr. 26, číselné výstupy adsorpčních měření jsou v Tabulce 10.



Obr. 26 Adsorpční (prázdné symboly) a desorpční (plné symboly) izotermy N_2 (77 K) pro nemodifikovaný poly(1,3-DEB) (P20) a termicky modifikovaný poly(1,3-DEB) (P20M).

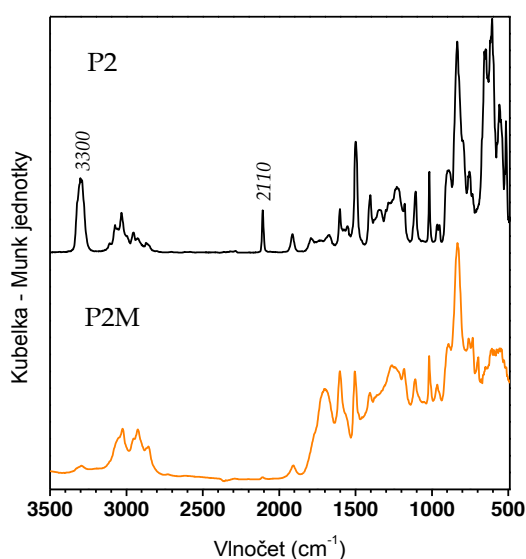
Tab. 10 Charakteristiky původního poly(1,3-DEB) (vzorek P20) a termicky modifikovaného poly(1,3-DEB) (vzorek P20M). S_{BET} specifický povrch polymeru, $a_{N_2,750\text{ Torr}}$ množství N_2 , (při 77 K) adsorbované na 1 g polymeru. Podmínky termické modifikace: 280 °C, 3 hod, vakuum.

Kód polymeru	S_{BET} (m^2/g)	$a_{N_2,750\text{ Torr}}$ ($mmol/g$)	ref.
P20	109	5,12	[132]
P20M	387	10,22	[132]

Ukazuje se, že termická modifikace zvýšila adsorpční kapacitu polymeru pro dusík z hodnoty 5,12 mmol/g na hodnotu 10,22 mmol/g. Adsorpční kapacita pro dusík, $a_{N_2,750\text{ Torr}}$, udává látkové množství dusíku adsorbovaného na 1 g polymeru při 77 K a rovnovážném tlaku dusíku 750 Torr. Zpracování adsorpčních izoterm dusíku metodou BET dále ukazuje výrazný nárůst specifického povrchu polymeru (určeného touto metodou), a to z hodnoty $S_{BET} = 109\text{ m}^2/g$ pro P20 na hodnotu $S_{BET} = 387\text{ m}^2/g$ pro P20M. Lze tedy konstatovat, že v důsledku vzájemné reakce postranních ethynylových skupin polymeru P20 došlo k dalšímu zesíťování, které se projevilo nárůstem mikro- a/nebo mesoporozity polymeru tvořícího stěny makropórů. Makroporézní textura polymeru

zůstala zachovaná.

Tento odstavec pojednává o termické modifikaci původně převážně mikroporézního vzorku poly(1,4-DEB) P2 (Kap. 4.1.1 Tab. 3) a původně mikro/mesoporézního vzorku poly(1,4-DEB) P12 (Kap. 4.1.3 Tab. 6). Příprava a charakteristiky vzorků jsou uvedeny v Kap. 3.3, 4.1.1 a 4.1.3. Obdobně jako v předešlém případě byla termická modifikace doprovázena vymizením signálů sp uhlíků ze spekter ^{13}C CP/MAS NMR a téměř úplným vymizením pásů příslušejících vibracím $\nu_{\equiv\text{C}-\text{H}}$ (3300 cm^{-1}) a $\nu_{\text{C}\equiv\text{CH}}$ (2100 cm^{-1}) ze spekter FTIR modifikovaných vzorků. Posledně zmíněná skutečnost je dokumentována na Obr. 27 pro vzorky P2 a P2M.

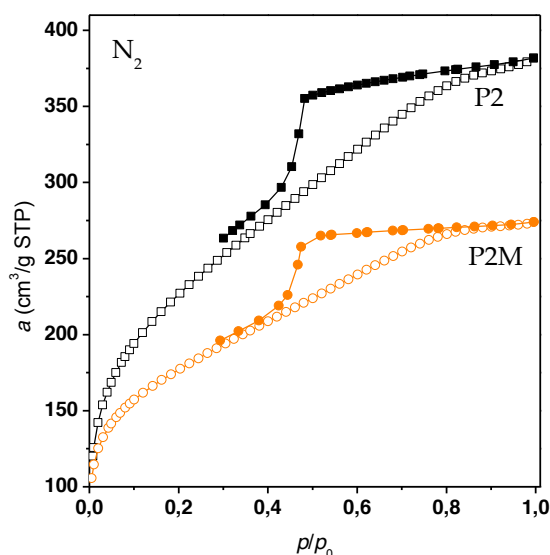


Obr. 27 FTIR spektra poly(1,4-DEB) před termickou modifikací (P2) a po termické modifikaci (P2M)

Lze tedy předpokládat, že zreagování postranních ethynylových skupin zvýšilo hustotu zesíťování u modifikovaných polymerů. Poněkud překvapujícím zjištěním v této souvislosti bylo porovnání číselných údajů plynoucích z charakterizace původních a modifikovaných vzorků pomocí adsorpce dusíku (77 K) uvedených v Tabulce 11. Oba dva modifikované vzorky (P2M a P12M) totiž vykazovaly nižší adsorpční kapacitu pro dusík než odpovídající vzorky nemodifikované (P2 a P12). Tato skutečnost je dokumentována adsorpčními izotermami dusíku pro vzorky P2 a P2M na Obr. 28.

Tab. 11 Adsorpční charakteristiky polymerů odvozených od 1,4-DEB, PŘED a PO termické modifikaci (280 °C, 3 hodiny, vakuum). S_{BET} specifický povrch polymeru, $a_{\text{N}_2,750 \text{ Torr}}$, $a_{\text{H}_2,750 \text{ Torr}}$ a $a_{\text{CO}_2,750 \text{ Torr}}$ množství N_2 , H_2 (při 77 K) a CO_2 (při 273 K) adsorbovaného na 1 g polymeru.

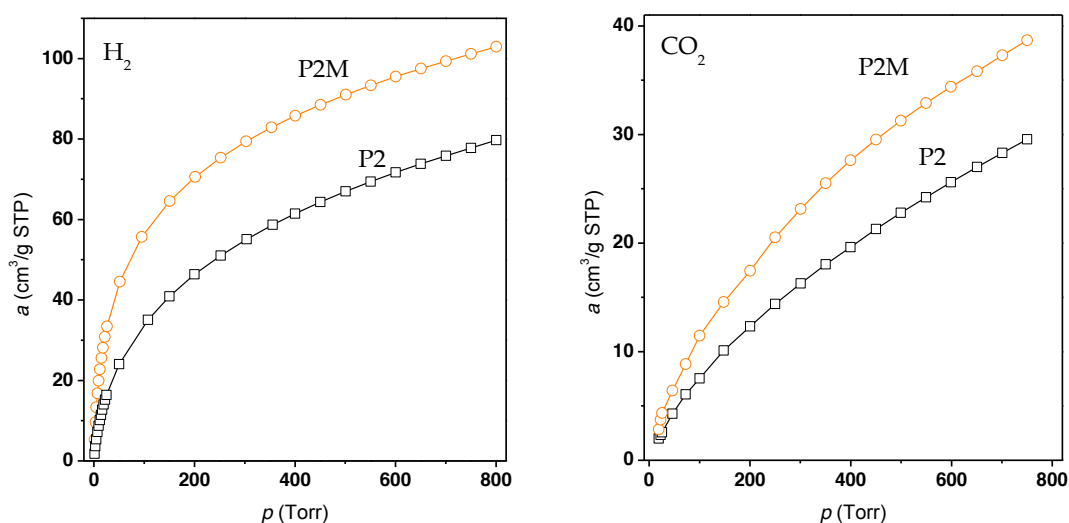
	Kód polymeru	S_{BET} (m ² /g)	$a_{\text{N}_2,750 \text{ Torr}}$ (mmol/g)	$a_{\text{H}_2,750 \text{ Torr}}$ (mmol/g)	$a_{\text{CO}_2,750 \text{ Torr}}$ (mmol/g)	ref.
PŘED	P2	809	17,05	3,48	1,32	[130, 131]
	P12	979	31,21	3,70	1,27	[131]
PO	P2M	634	12,23	4,55	1,78	[131]
	P12M	607	12,61	4,29	1,78	[131]



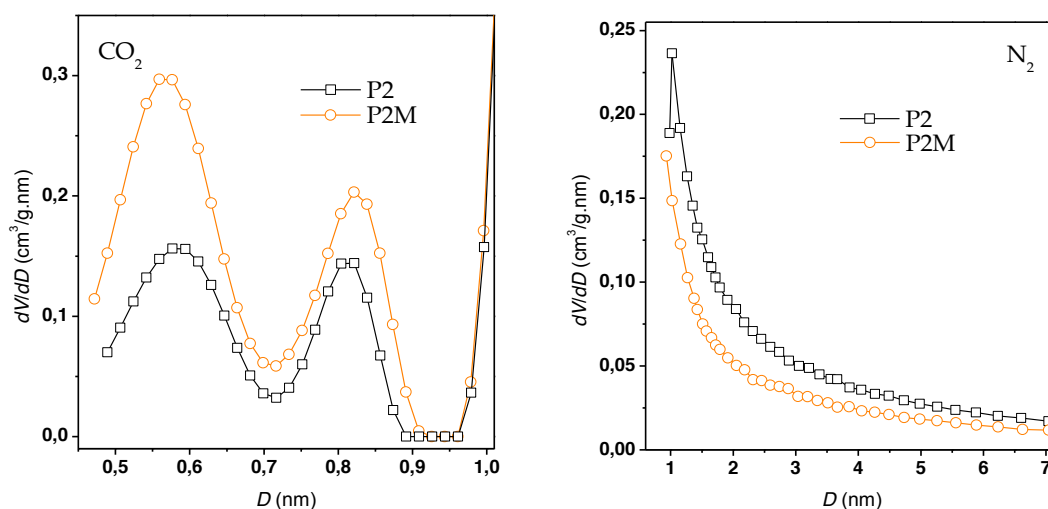
Obr. 28 Adsorpční (prázdné symboly) a desorpční (plné symboly) izotermy N_2 (77 K) pro nemodifikovaný poly(1,4-DEB) (P2) a termicky modifikovaný poly(1,4-DEB) (P2M).

Hodnoty S_{BET} modifikovaných vzorků určené na základě adsorpce dusíku byly též nižší než tytéž hodnoty nemodifikovaných vzorků. Např. nemodifikovaný vzorek P12 vykazoal $S_{\text{BET}} = 979 \text{ m}^2/\text{g}$ zatímco pro termicky modifikovaný vzorek P12M byla určena hodnota $S_{\text{BET}} = 607 \text{ m}^2/\text{g}$. Právě opačný trend byl však pozorován při studiu adsorpce H_2 (77 K) a CO_2 (293 K). Oba modifikované vzorky vykazovaly vyšší adsorpční kapacitu pro tyto plyny než vzorky nemodifikované. Tato skutečnost je dokumentována adsorpčními izotermami H_2 a CO_2 pro vzorky P2 a P2M na Obr. 29. Hodnoty adsorpčních kapacit $a_{\text{H}_2,750 \text{ Torr}}$ (77 K, 750 Torr) a $a_{\text{CO}_2,750 \text{ Torr}}$ (273 K, 750 Torr) jsou

uvedeny v Tab. 11. Snížení adsorpční kapacity pro N_2 doprovázené současným zvýšením této kapacity pro H_2 a CO_2 v důsledku termické modifikace polymerních sítí může být vysvětleno následovně. Termická modifikace skutečně vedla k hustšímu zesíťování polymeru. Tímto zesíťováním však narostlo zastoupení velmi malých pórů, které se staly špatně dostupné pro molekuly N_2 . Nicméně, přístupnost těchto malých pórů pro menší molekuly H_2 a CO_2 byla zřejmě dostatečná, což vedlo k nárůstu adsorpční kapacity modifikovaných polymerů pro tyto plyny. V této souvislosti je vhodné uvést, že tzv. kinetické průměry molekul studovaných plynů narůstají v řadě H_2 (0,289 nm) < CO_2 (0,330 nm) < N_2 (0,364 nm) [138]. Tuto hypotézu potvrzuje Obr. 30, na kterém vidíme distribuci průměrů mikropórů získanou z adsorpčních izoterem N_2 a CO_2 pro vzorky P2 a P2M. Distribuce získaná z N_2 izotermy pro vzorek P2 ukazuje zřetelné maximum ($D_{mi} = 1,02$ nm). Stejná distribuce pro vzorek P2M maximum nevykazuje, toto maximum je zřejmě posunuto k nižším hodnotám průměrů a není na základě adsorpce N_2 spolehlivě zjištělné. Distribuce získaná na základě adsorpce CO_2 odhalila přítomnost velmi malých pórů (submikropórů) v obou vzorcích. Distribuce průměrů těchto submikropórů vykazuje bimodální charakter s maximy okolo 0,58 a 0,82 nm. Je patrné, že termická modifikace vedla ke zvýšení zastoupení těchto submikropórů ve vzorku. Kvalitativní výstupy plynoucí s distribučními křivkami na Obr. 30 jsou tedy v souladu s představou, že termická modifikace vzorků P2 a P12 vedla ke snížení průměrné velikosti pórů.



Obr. 29 Adsorpční izotermy H_2 (77 K) a CO_2 (273 K) pro nemodifikovaný poly(1,4-DEB) (P2) a termicky modifikovaný poly(1,4-DEB) (P2M).



Obr. 30 Distribuce průměrů mikropórů poly(1,4-DEB) před termickou modifikací (P2) a po termické modifikaci (P2M) získané na základě adsorpčních izoterm CO_2 a N_2 .

Výsledky uvedené v této kapitole ukazují, že **termická modifikace polyacetylenových sítí obsahujících volné ethynylové skupiny a vykazujících různou počáteční texturu vedla vždy ke zvýšení hustoty síťování v důsledku vzájemné reakce volných ethynylových skupin.** Na základě ¹³C CP/MAS NMR spektroskopie, která nepotvrdila přítomnost např. enynových nebo diykových sekvencí v modifikovaném vzorku, se domníváme, že při zahřívání sítí docházelo převážně k cyklotrimerizační nebo aromatizační modifikaci ethynylových skupin. Po chemické stránce termická modifikace zřejmě obohatila polyacetylenové sítě o nové uhlíky s sp² hybridizací, které však nebylo možné metodou ¹³C CP/MAS NMR odlišit od sp² uhlíků přítomných v původní (nemodifikované) síti. **Zvýšení hustoty síťování v důsledku termické modifikace ovlivnilo průměr mikropórů sítí, což ovlivnilo adsorpční kapacitu sítí pro různé plyny. Charakter tohoto ovlivnění závisel na velikosti mikropórů modifikovaných sítí a na velikosti molekul adsorbovaných plynů.**

4.2 Konjugované porézní polymery polycyklotrimerního typu odvozené od diethynylarenů

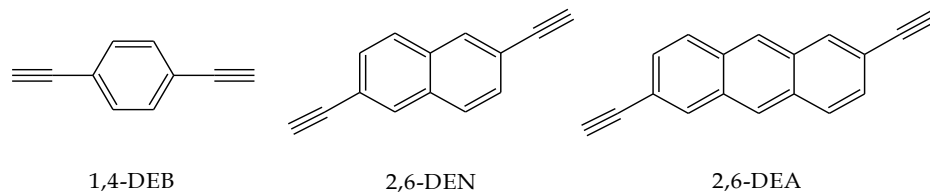
Tato kapitola je založena na výsledcích publikovaných v:

- Arnošt Zukal, Eva Slováková, Hynek Balcar, Jan Sedláček: Polycyclotrimers of 1,4-Diethynylbenzene, 2,6-Diethynyl-naphthalene, and 2,6-Diethynylanthracene: Preparation and Gas Adsorption Properties, *Macromol. Chem. Phys.* **2013**, 214, 2016 - 2026. Číslo reference: [154].

Studie prezentovaná v této kapitole se zabývá (i) polycyklotrimerizací série diethynylarenů s použitím katalytického systému TaCl₅/Ph₄Sn, (ii) charakteristikami připravených polycyklotrimerů a (iii) chováním polycyklotrimerů při adsorpci plynů. Z pohledu polymerní syntézy navazuje tato studie na práce Tanga a spolupracovníků [155, 156], přičemž využívá zkušenosti naší skupiny s aplikacemi katalytického systému TaCl₅/Ph₄Sn [68, 90].

4.2.1 Polycyklotrimerizace diethynylarenů katalyzovaná TaCl₅/Ph₄Sn

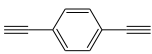
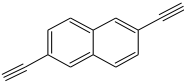
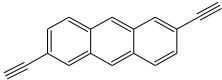
Tato kapitola shrnuje výsledky dosažené při polycyklotrimerizaci 1,4-diethynylbenzenu (1,4-DEB), 2,6-diethynyl-naftalenu (2,6-DEN) a 2,6-diethynylanthracenu (2,6-DEA) (Obr. 31) cílené na získání vysoce větvených a částečně zesíťovaných polycyklotrimerů. Studované monomery se liší jednak (i) typem spojky mezi ethynylóvými skupinami: izolované benzenové jádro v případě 1,4-DEB a kondenzovaná benzenová jádra v případě 2,6-DEN a 2,6-DEA a jednak (ii) délkou spojky mezi ethynylóvými skupinami.

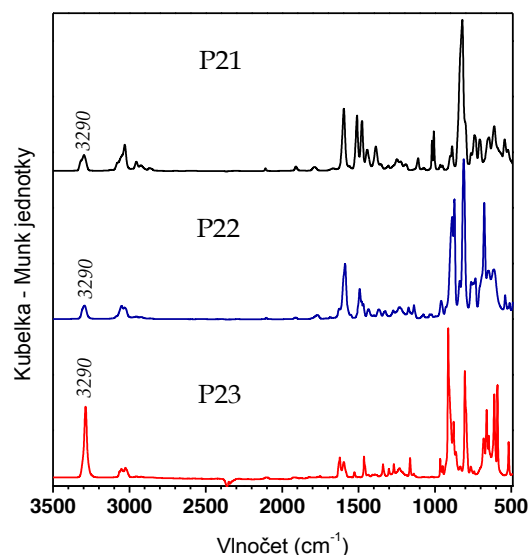


Obr. 31 Diethynylareny použité jako monomery pro polycyklotrimerizaci.

Polohy ethynylových skupin na aromatických jádrech monomerů byly voleny tak, aby jednotlivé ethynylové skupiny byly co nejméně stericky bráněné zbývající částí molekuly monomeru. Polycyklotrimerizace byly katalyzovány systémem TaCl₅/Ph₄Sn (1,25 mol. % vztaženo na ethynylové skupiny) a probíhaly v prostředí benzenu za laboratorní teploty (Kap. 3.3.1). Všechny polycyklotrimerizace poskytly nerozpustný polymer (v benzenu, THF, CH₂Cl₂ a CHCl₃) jako jediný produkt. Polycyklotrimerizace 1,4-DEB a 2,6-DEN proběhly téměř kvantitativně: výtěžek příslušných polycyklotrimerů Pc(1,4-DEB) (P21) a Pc(2,6-DEN) (P22) byl v obou případech 97 % (Tab. 12). Výtěžek Pc(2,6-DEA) (P23) tj. produktu polycyklotrimerizace 2,6-DEA byl však pouze 44 % (Tab. 12). Nízký výtěžek Pc(2,6-DEA) může odrážet nedostatečnou rozpustnost monomeru v benzenu. Při spuštění polycyklotrimerizace 2,6-DEA zůstávala část monomeru nerozpuštěna. Předpokládali jsme, že jak bude rozpuštěný monomer z kapalně fáze reakčního systému ubývat (v důsledku polymerizace), bude postupně docházet k dalšímu rozpouštění pevného monomeru nacházejícího se v kontaktu s kapalnou fází reakčního systému.

Tab. 12 Polycyklotrimerizace 1,4-diethynylbenzenu (1,4-DEB), 2,6-diethynylnaftalenu (2,6-DEN) a 2,6-diethynylanthracenu (2,6-DEA) katalyzovaná TaCl₅/Ph₄Sn v prostředí benzenu. Počáteční koncentrace monomeru [mon]₀ = 0,6 mol/l, počáteční koncentrace katalyzátoru [kat]₀ = 0,015 mol/l, laboratorní teplota, vakuová "break-seal" technika. Y výtěžek polymeru, ξ stupeň konverze trojných vazeb monomerních jednotek zabudovaných do polycyklotrimeru.

Zkratka polymeru	Průběžný kód polymeru	monomer	Y (%)	ξ	ref.
Pc(1,4-DEB)	P21		97	0,91	[154]
Pc(2,6-DEN)	P22		97	0,81	[154]
Pc(2,6-DEA)	P23		44	0,74	[154]

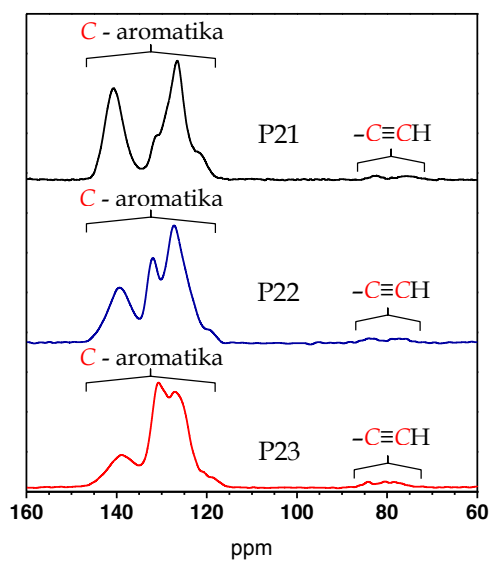


Obr. 32 Infračervená spektra polycyklotrimerů Pc(1,4-DEB) (P21), Pc(2,6-DEN) (P22) a Pc(2,6-DEA) (P23).

Polycyklotrimery všech studovaných monomerů vznikly jako jemná sraženina žluté barvy. Obr. 32 ukazuje FTIR spektra polycyklotrimerů. Ve spektrech všech polycyklotrimerů je dobře patrný pás okolo 3290 cm⁻¹, který odpovídá $\nu_{\equiv C-H}$ vibraci netransformovaných ethynylových skupin.

¹³C CP/MAS NMR spektra jednotlivých polycyklotrimerů jsou znázorněna na Obr. 33, kde můžeme vidět (i) velmi široký pás signálů v oblasti $\delta = 115 - 150$ ppm, který odpovídá rezonanci sp² uhlíků a (ii) výrazně méně zřetelné signály v oblasti $\delta = 73 - 88$ ppm, které přiřazujeme sp uhlíkům netransformovaných ethynylových skupin. Kvantitativní vyhodnocení ¹³C CP/MAS NMR spekter poskytlo stupeň konverze ethynylových skupin na monomerních jednotkách zabudovaných do polycyklotrimeru, ξ . Hodnoty ξ (Tab. 12) byly spočteny pomocí rovnice (6), kde n_{ArM} značí počet aromatických uhlíků v jedné molekule monomeru a A_{sp^2} a A_{sp} reprezentují integrální intenzity signálů příslušející sp² a sp uhlíkům ve spektrech polymerů.

$$\xi = \frac{(4 \cdot A_{sp^2} - A_{sp} \cdot n_{ArM})}{(4 \cdot A_{sp^2} + 4 \cdot A_{sp})} \quad (6)$$



Obr. 33 ^{13}C CP/MAS NMR spektra polycyklotrimerů Pc(1,4-DEB) (P21), Pc(2,6-DEN) (P22) a Pc(2,6-DEA) (P23).

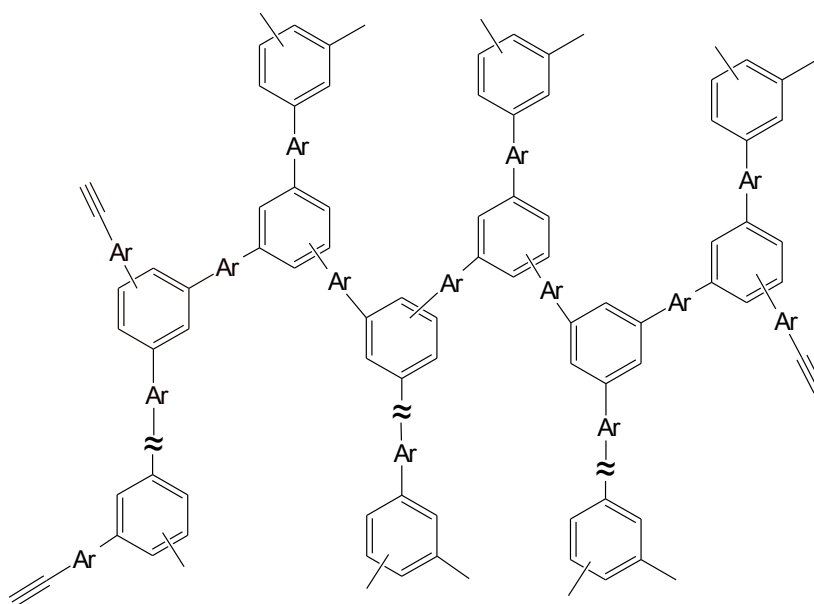


Schéma 11 Kovalentní struktura polycyklotrimerů. Ar značí arenové segmenty pocházející z molekul monomeru.

Výsledky spektrální charakterizace připravených polycyklotrimerů spolu se závěry publikovanými Tangem pro rozpustné kopolycyklotrimery [155, 156] ukazují, že základní kovalentní struktura námi připravených polycyklotrimerů odpovídá struktuře uvedené ve Schématu 11. Polycyklotrimery obsahují aromatická jádra (Ar) původně

přítomná v molekulách monomerů, která jsou nově propojena benzentriylovými spojkami vzniklými cyklotrimerizací tří ethynylových skupin. Zastoupení benzen-1,3,5-triylových a benzen-1,2,4-triylových spojek v polycyklotrimerech není možné na základě dostupných spektrálních údajů specifikovat. Určitá frakce ethynylových skupin původně přítomných v molekulách monomeru následně zabudovaných do polycyklotrimera však nepodlehla cyklotrimerizační transformaci a zůstává v nezreagované podobě přítomna v polymerech.

Z pohledu polymerní architektury mohou být makromolekuly polycyklotrimera buď pouze intenzivně větvené, nebo mohou být tyto intenzivně větvené makromolekuly navíc intramolekulárně propojeny (zesíťovány). V rámci každého propagačního kroku polycyklotrimerizace dochází k reakci tří ethynylových skupin za vzniku nové benzentriylové spojky. Reagující ethynylové skupiny mohou pocházet z různých molekul monomeru a oligomerů (obecně n -merů) a/nebo z různých vzdálenějších částí jedné rostoucí polycyklotrimerní makromolekuly.

Schéma 12 ukazuje tři reakční módy, které připadají v úvahu při propagaci polycyklotrimerizace. V případě **módu A** do reakce vstupují tři ethynylové skupiny z různých nezávislých molekul n -merů (Schéma 12 konkrétně ukazuje situaci, kdy reagují dvě molekuly monomeru a jedna molekula oligomeru). **Propagační krok probíhající v módu A vede k nárůstu počtu monomerních jednotek zabudovaných do polycyklotrimera, nevede však k jeho síťování.** V rámci propagačního **módu B** vstupuje do reakce jedna ethynylová skupina z nezávislé molekuly n -meru (např. z molekuly monomeru) a dvě ethynylové skupiny, které jsou součástí jednoho většího polycyklotrimerního útvaru. **Propagace v módu B vede k nárůstu počtu monomerních jednotek zabudovaných do polycyklotrimera a současně k síťování polycyklotrimera.** Při propagaci v **módu C** vstupují do reakce tři ethynylové skupiny, které jsou součástí jediného většího polycyklotrimerního útvaru. **Realizace propagace v módu C vede pouze k síťování polycyklotrimera, nevede však k nárůstu počtu zapojených monomerních jednotek.** Uvažujme nyní polycyklotrimerizaci bifunkčního monomeru probíhající výhradně v módu A, s tím že touto reakcí bude vznikat jediná polycyklotrimerní makromolekula. Pro tento případ je možno sledovat stupeň konverze ethynylových skupin monomerních jednotek zapojených do makromolekuly (ξ) v závislosti na polymerizačním stupni makromolekuly. Výsledky jsou shrnuty v Tab. 13. Z charakteru propagace probíhající výhradně v módu A je jasné, že počet molekul monomeru zabudovaných do rostoucí makromolekuly musí být vždy liché číslo (první

sloupec Tab. 13). V rámci jednoho propagačního kroku jsou transformovány tři ethynylové skupiny. Krokový nárůst polymerizačního stupně o dvě jednotky pak musí být doprovázen nárůstem počtu zreagovaných ethynylových skupin o tři jednotky (třetí sloupec Tab. 13). Poslední sloupec v Tab. 13 ukazuje, že ξ postupně narůstá s narůstajícím polymerizačním stupněm a v limitě pro vysoké polymerizační stupně se přibližuje hodnotě 0,75.

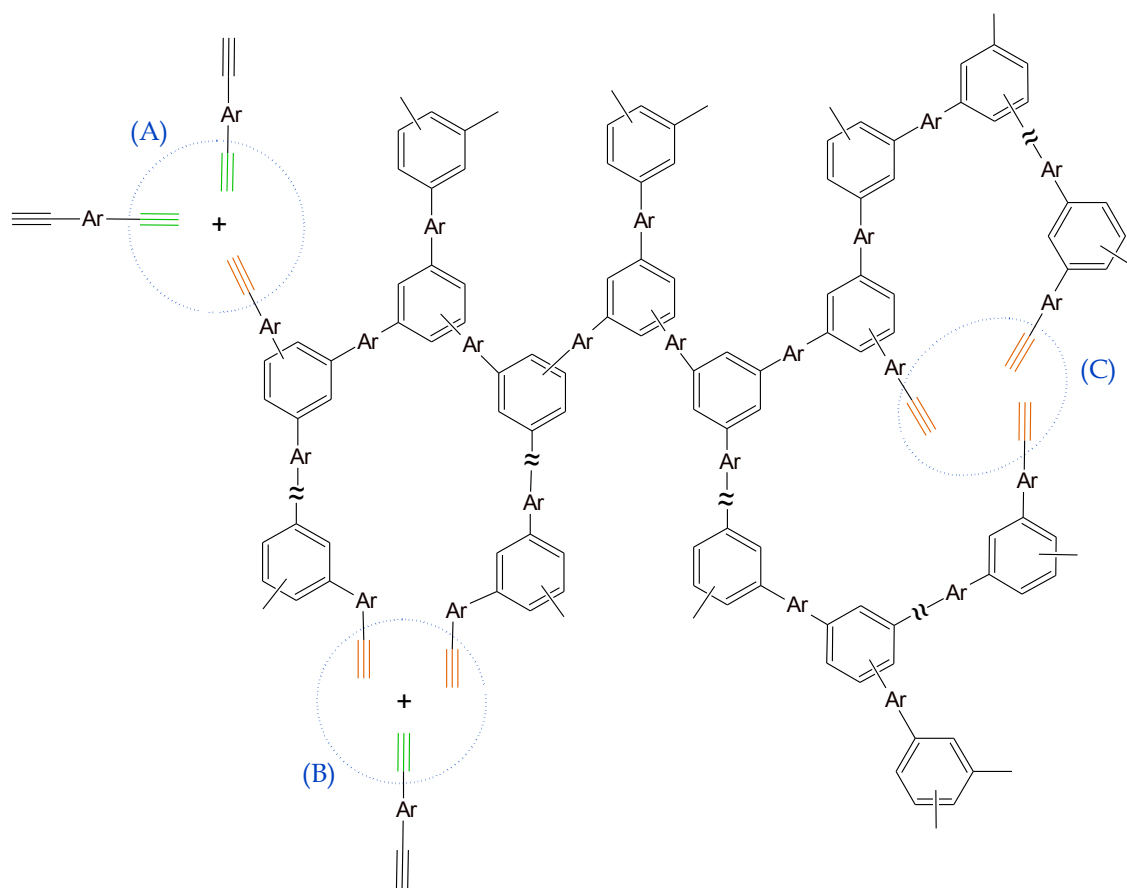


Schéma 12 Módy A, B a C, které připadají v úvahu při propagaci polycyklotrimerizace rigidních diethynylarenů. Podrobnější popis je v textu.

Tab. 13 Stupeň konverze (ξ) ethynylových skupin monomerních jednotek zapojených do polycyklotrimerní makromolekuly vzniklé propagací probíhající výlučně v módu A.

Stupeň polymerizace (počet molekul monomeru zabudovaných do polycyklotrimerní makromolekuly)	Počet ethynylových skupin v molekulách monomeru před jejich zapojením do polycyklotrimerní makromolekuly	Počet ethynylových skupin zreagovaných v důsledku polycyklotrimerizace	Stupeň konverze ethynylových skupin monomerních jednotek zapojených do polycyklotrimerní makromolekuly ξ
1	2	0	0
3	6	3	0,5
5	10	6	0,6
7	14	9	0,643
9	18	12	0,667
11	22	15	0,682
13	26	18	0,692
101	202	150	0,743
1001	2002	1500	0,749
N	2N	$1,5(N - 1)$	$1,5(N - 1)/2N$
$\rightarrow \infty$	$\rightarrow \infty$	$\rightarrow \infty$	0,75

Experimentálně zjištěné hodnoty ξ pro polycyklotrimery připravené v rámci této studie jsou uvedeny v Tab. 13. V případě Pc(1,4-DEB) a Pc(2,6-DEB) byly dosažené hodnoty $\xi > 0,75$, konkrétně 0,91 v případě Pc(1,4-DEB) a 0,81 v případě Pc(2,6-DEB). Na vzniku Pc(1,4-DEB) a Pc(2,6-DEB) se tedy vedle propagačního módu A musely podílet i propagační módy vedoucí k síťování polycyklotrimerní makromolekuly, tj. módy B a C. Polycyklotrimery Pc(1,4-DEB) a Pc(2,6-DEB) je tedy možno z pohledu polymerní architektury označit za intenzivně větvené částečně zesíťované polymery. Pro polycyklotrimer Pc(2,6-DEA) byla určena hodnota $\xi = 0,74$. Tato hodnota naznačuje, že na tvorbě Pc(2,6-DEA) se výhradně nebo dominantní měrou podílel propagační mód A. Pc(2,6-DEA) je tedy možno označit za intenzivně větvený polymer, který je zřejmě nesíťovaný nebo pouze velmi málo síťovaný. V případě totální absence síťování by bylo možné očekávat rozpustnost větveného Pc(2,6-DEA). Experimentálně pozorovaná nerozpustnost Pc(2,6-DEA) je však (i v případě absence polymerního síťování) vysvětlitelná například možnými interakcemi mezi anthracenovými segmenty polymeru.

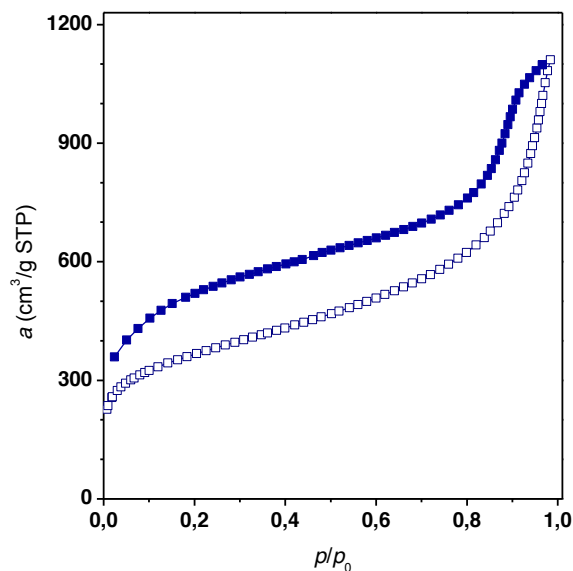
Při zesíťování Pc(1,4-DEB) a Pc(2,6-DEB) probíhajícím v propagačním módu B a C (Schéma 12) reagují dvě nebo tři ethynylové skupiny z téže makromolekuly. Aby byla tato reakce stericky realizovatelná, musí tyto trojně vazby pocházet ze vzdálenějších částí makromolekuly. Současná reakce obou trojných vazeb jedné molekuly

monomeru nebo dvou trojných vazeb molekuly cyklotrimery (např. 1,3,5-tris(4-ethynylfenyl)benzenu) v jednom propagačním kroku je evidentně stericky nemožná. Síťování Pc(1,4-DEB) a Pc(2,6-DEN) se tedy musí realizovat pouze za vzniku větších intramolekulárních smyček v těchto polymerech. V tomto ohledu se polycyklotrimery Pc(1,4-DEB) a Pc(2,6-DEN) liší od polyacetylenových sítí popsaných v Kap. 4.1. V polyacetylenových sítích může vedle tvorby větších smyček intramolekulární síťovací reakcí docházet i k výrazně těsnějšímu zesíťování polyacetylenových řetězců cestou intermolekulárního propojení řetězců přes krátké arylenové spojky.

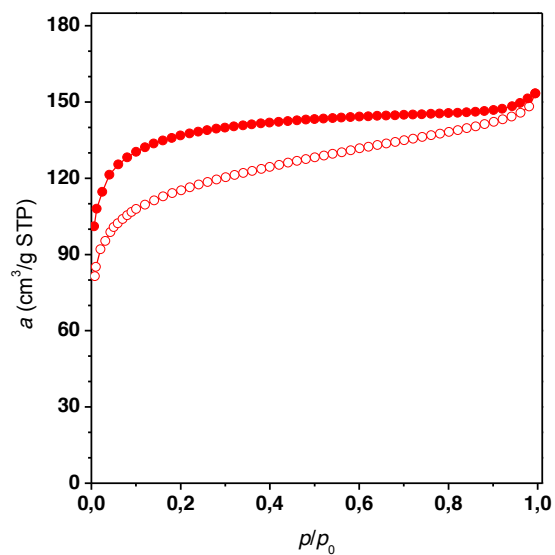
4.2.2 Záchyt plynů na polycyklotrimerech diethynylarenů

- Záchyt dusíku na Pc(1,4-DEB), Pc(2,6-DEN) a Pc(2,6-DEA)

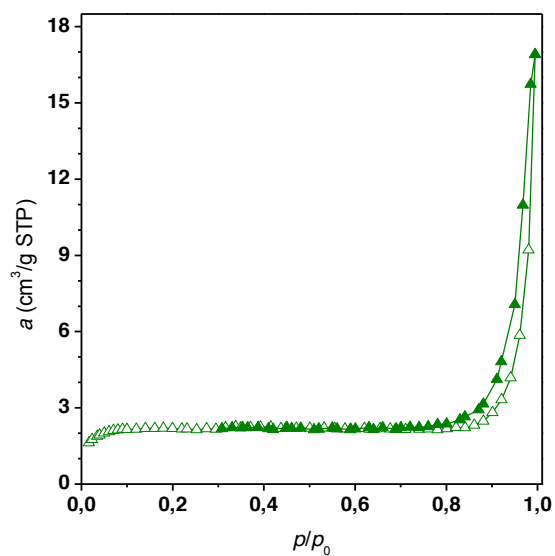
Polycyklotrimery Pc(1,4-DEB), Pc(2,6-DEN) a Pc(2,6-DEA), jejichž příprava a spektrální charakterizace je diskutována v Kap. 4.2.1., byly detailně studovány s ohledem na své chování při adsorpci N_2 , H_2 a CO_2 . Obr. 34, 35 a 36 ukazují adsorpční/desorpční izotermy N_2 na jednotlivých polycyklotrimerech. Charakteristiky vyplývající z adsorpčních větví izoterem jsou pro jednotlivé polycyklotrimery uvedeny v Tabulce 14.



Obr. 34 Adsorpční (prázdné symboly) a desorpční (plné symboly) izotermy N_2 (77 K) pro Pc(1,4-DEB) (P21), Tab. 14.


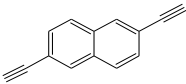
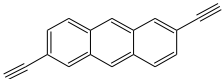


Obr. 35 Adsorpční (prázdné symboly) a desorpční (plné symboly) izotermy N_2 (77 K) pro Pc(2,6-DEN) (P22), Tab. 14.



Obr. 36 Adsorpční (prázdné symboly) a desorpční (plné symboly) izotermy N_2 (77 K) pro Pc(2,6-DEA) (P23), Tab. 14.

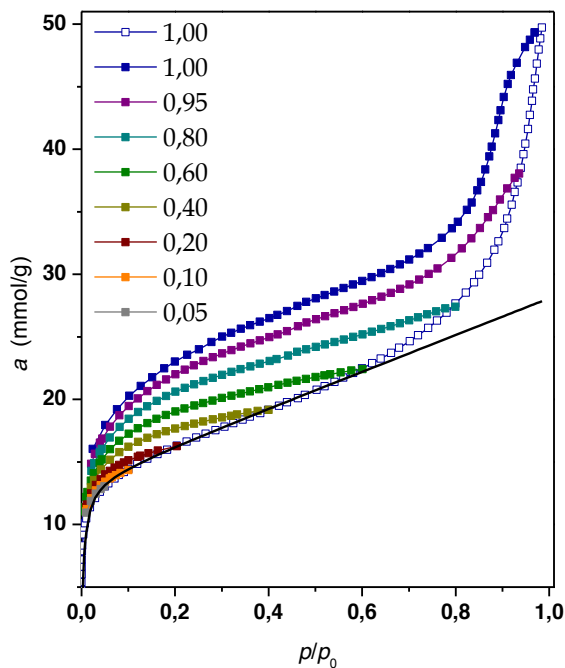
Tab. 14 Charakteristiky polycyklotrimerů Pc(1,4-DEB), Pc(2,6-DEN) a Pc(2,6-DEA) vyplývající z adsorpčních izoterm N₂. S_{BET} specifický povrch, a_{N₂,750 Torr} množství N₂ adsorbované na 1 g polymeru (77 K, 750 Torr).

Zkratka polymeru	Kód polymeru	monomer	S _{BET} (m ² /g)	a _{N₂,750 Torr} (mmol/g)	ref.
Pc(1,4-DEB)	P21		1299	51,0	[154]
Pc(2,6-DEN)	P22		418	6,6	[154]
Pc(2,6-DEA)	P23		9	0,75	[154]

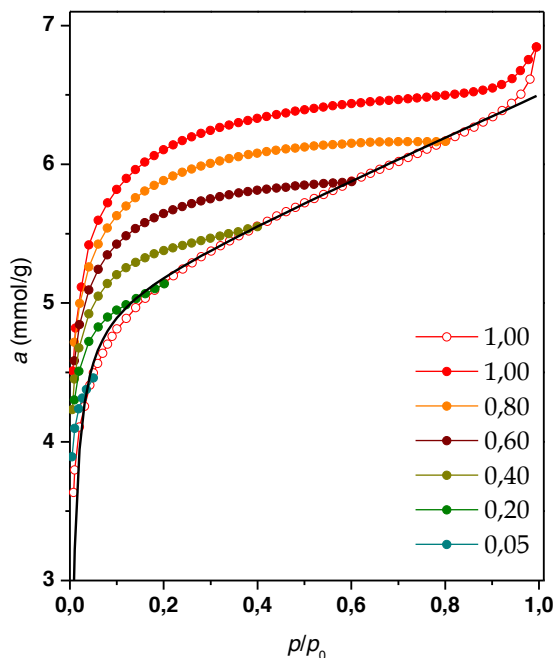
Adsorpční kapacita (a_{N₂,750 Torr}) a specifický povrch (S_{BET}) polycyklotrimerů klesaly v řadě: Pc(1,4-DEB) > Pc(2,6-DEN) >> Pc(2,6-DEA). Zatímco Pc(1,4-DEB) a Pc(2,6-DEN) se při adsorpci N₂ chovaly jako adsorbenty s vysokým zastoupením mikropórů (strmý nárůst adsorbovaného množství při nízkých hodnotách rovnovážných tlaků), polycyklotrimer Pc(2,6-DEA) nevykazoval výraznější porozitu. Určité malé množství N₂ zachycené na Pc(2,6-DAE) (0,75 mmol/g, 77 K, 750 Torr) lze zřejmě z větší části přičíst adsorpci na vnějším povrchu drobných částic a kapilární kondenzaci dusíku v prostoru mezi částicemi Pc(2,6-DEA). Při přechodu od Pc(1,4-DEB) k polycyklotrimerům s kondenzovanými areny dochází z pohledu chemické struktury (i) k prodloužení spojky mezi větvičnými body polycyklotrimeru (t.j. mezi trisubstituovanými benzeny vzniklými cyklotrimerizací) a (ii) ke snížení rozsahu síťování polycyklotrimerů (Tabulka 12, Kap. 4.2.1). Oba tyto faktory zřejmě negativně ovlivnily porozitu polycyklotrimerů Pc(2,6-DEN) a Pc(2,6-DEA). Negativní vliv prodloužení spojky na specifický povrch byl již diskutován v souvislosti s rozбором texturních charakteristik polyacetylenových sítí poly(1,4-DEB) (P14) a poly(4,4'-DEBPh) (P18) v Kap. 4.1.4. V případě Pc(2,6-DEN) a Pc(2,6-DEA) může být negativní vliv prodloužení spojky mezi větvičnými body polymeru dále prohlouben v důsledku planárního charakteru aromatických spojek naftalen-2,6-diyl a anthracen-2,6-diyl. Tyto spojky mohou totiž podléhat vzájemným π-π interakcím, což může přispívat k těsnějšímu uspořádání segmentů Pc(2,6-DEN) a Pc(2,6-DEA) ve vysušeném polymeru a tedy i k nižšímu obsahu mikropórů v těchto polymerech.

Kvalitativní rozbor adsorpčních a desorpčních izoterm N₂ na Pc(1,4-DEB) a Pc(2,6-DEN) vede k několika závěrům. (i) Oba materiály vykazují výrazný strmý nárůst

adsorbovaného množství při nízkých rovnovážných relativních tlacích dusíku ($p/p_0 < 0,1$), což je typické pro adsorpci dusíku v mikropórech. (ii) Při vyšších relativních tlacích množství adsorbovaného dusíku stále narůstá (nicméně nárůst je výrazně méně strmý). (iii) V závěru adsorpčního cyklu [$p/p_0 > 0,6$ u Pc(1,4-DEB) a $p/p_0 > 0,9$ u Pc(2,6-DEN)] je pozorovatelná opět strmější závislost adsorbovaného množství na relativním tlaku. Charakter adsorpčních izoterm pro $p/p_0 > 0,1$ by bylo možné vysvětlit adsorpcí dusíku v mesopórech ($p/p_0 = 0,1 - 1,0$) v kombinaci s kondenzací dusíku v mezičásticovém prostoru (zejména pro $p/p_0 > 0,9$). Tomuto vysvětlení však neodpovídá charakter hysterezních smyček. Jak je patrné z Obr. 34 a 35, adsorpce a desorpce N_2 na Pc(1,4-DEB) a Pc(2,6-DEN) jsou výrazně ireversibilní. Hysterezní smyčky na izotermách (i) nejsou (ani zčásti) uzavřené při tlaku $p/p_0 \sim 0,4$, jak tomu bývá u adsorbentů, u kterých je hystereze pouze důsledkem přítomnosti mesopórů, ale (ii) uzavírají se částečně teprve při velmi nízkých tlacích ($p/p_0 \sim 0,02$). Toto zjištění vedlo k úvaze, že na zachytávání N_2 v Pc(1,4-DEB) a Pc(2,6-DEN) se vedle adsorpce na povrchu **permanentních pórů** (různých velikostí) zřejmě podílí i pronikání dusíku do původně neporézních segmentů polymerů na vzniku **dočasných pórů** a kavit schopných zadržet dusík. Tento proces je též možno označit jako rozpouštění dusíku v polymeru. Mechanismus záchytu plynů kombinující povrchovou adsorpci a pronikání plynu do primárně neporézních segmentů byl nedávno v literatuře navržen jako možné vysvětlení výrazně neuzavřených hysterezí dusíkových adsorpčních/desorpčních izoterm pozorovaných při adsorpčních experimentech na porézních polymerech s nízkým stupněm síťování [157]. Tento mechanismus bývá označován jako „duální mechanismus záchytu plynů v adsorbentu“. S cílem prozkoumat detailněji mechanismus záchytu N_2 v Pc(1,4-DEB) a Pc(2,6-DEN) byla pro každý polymer změřena série adsorpčních/desorpčních izoterm, přičemž jednotlivé izotermy série se lišily v hodnotě nejvyššího rovnovážného relativního tlaku dusíku, p/p_0 , použitého při měření. Jakmile se při experimentu dosáhlo této zvolené hodnoty p/p_0 , byla zahájena desorpce. Pro experimenty na polymeru Pc(1,4-DEB) byly zvoleny hodnoty p/p_0 : 0,05; 0,10; 0,20; 0,40; 0,60; 0,80; 0,95 a 1,00. Pro experimenty na polymeru Pc(2,6-DEN) byly zvoleny tyto finální hodnoty p/p_0 : 0,05; 0,20; 0,40; 0,60; 0,80 a 1,00. Výsledné izotermy jsou vidět na Obr. 37 a Obr. 38.



Obr. 37 Adsorpční (prázdné symboly) a desorpční (plné symboly) izotermy N_2 (77 K) pro Pc(1,4-DEB) (P21) měřené při použití různých konečných parciálních tlaků dusíku. Plná křivka představuje závislost podle rovnice (7) s optimalizovanými parametry z Tab. 15.



Obr. 38 Adsorpční (prázdné symboly) a desorpční (plné symboly) izotermy N_2 (77 K) pro Pc(2,6-DEN) (P22) měřené při použití různých konečných parciálních tlaků dusíku. Plná křivka představuje závislost podle rovnice (7) s optimalizovanými parametry z Tab. 15.

Zásadní zjištění patrné z těchto obrázků je následující: adsorpce a desorpce N₂ na obou polymerech vykazuje výraznou ireversibilitu i v případech, kdy byla adsorpce ukončena u nízkých a velmi nízkých hodnot p/p_0 . V této souvislosti je vhodné připomenout, že u rigidních anorganických adsorbentů s permanentními póry se hysterezní smyčka objevuje, až když p/p_0 překročí hodnotu 0,4 - 0,5. V těchto případech je pak hysterezní smyčka spojována s přítomností mesopórů v adsorbentu. Přisoudíme-li ireversibilitu záchytu a uvolňování N₂ procesu pronikání dusíku do původně neporézních segmentů polymerů za vzniku dočasných pórů, musíme na základě výsledků uvedených na Obr. 37 a 38 konstatovat, že toto pronikání není omezeno pouze na vysoké relativní tlaky dusíku, ale začíná se uplatňovat již od nízkých hodnot p/p_0 . S cílem podpořit hypotézu duálního mechanismu záchytu N₂ na Pc(1,4-DEB) a Pc(2,6-DEN) byla zkoumána možnost proložit experimentální body adsorpčních izoterm N₂ na těchto polymerech (interval p/p_0 od 0 do 1) křivkou zapsanou rovnicí (7).

$$a = a_H + a_L = k_H h + a_m \frac{bh}{(1+bh)} \quad (7)$$

Rovnice (7) uvažuje, že celkové látkové množství plynu zachyceného jedním gramem adsorbentu (hodnota a) je dáno součtem příspěvků a_H a a_L . Příspěvek a_H specifikuje množství plynu proniklého (rozpuštěného) do původně neporézních segmentů polymeru, přičemž se uvažuje, že se toto rozpouštění řídí Henryho zákonem. Příspěvek a_L specifikuje množství plynu adsorbovaného na povrchu permanentních pórů polymeru, přičemž se uvažuje (pro jednoduchost), že se tato adsorpce řídí Langmuirovou adsorpční izotermou. Další symboly v rovnici (7) mají následující význam: h je relativní rovnovážný tlak plynu ($h = p/p_0$), který se při experimentu mění, k_H má význam Henryho konstanty pro rozpouštění dusíku v daném polymeru, a_m je Langmuirova saturační konstanta a b je Langmuirova afinitní konstanta. Parametry rovnice (7) byly optimalizovány metodou nejmenších čtverců tak, aby křivky dané touto rovnicí co nejvíce vyhovovaly experimentálním adsorpčním izotermám N₂ na Pc(1,4-DEB) a Pc(2,6-DEN). Optimalizované křivky vyhovující rovnici (7) jsou uvedeny v Obr. 37 a 38 jako plné čáry. Ukazuje se, že experimentální adsorpční izoterma N₂ na Pc(1,4-DEB) dobře koresponduje s rovnicí (7) v intervalu p/p_0 od 0 do 0,5. V případě stejné izotermy na Pc(2,6-DEN) byla pozorována shoda v intervalu p/p_0 od 0 do 0,9. Pro vyšší hodnoty p/p_0 jsou teoretické hodnoty a dané rovnicí (7) systematicky


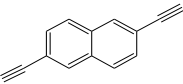
podhodnocené oproti experimentálním hodnotám a . V oblastech vyšších relativních tlaků dusíku se může projevovat (i) intenzivnější pronikání N_2 do neporézního polymeru, (ii) vícevrstevná adsorpce N_2 zejména v mesopórech a (iii) kapilární kondenzace N_2 v mezičásticovém prostoru. Žádný z těchto příspěvků již rovnici (7) neuvažuje.

Tab. 15 uvádí parametry teoretických křivek z Obr. 37 a 38. Ukazuje se, že kapacita permanentních pórů, která je úměrná konstantě a_m , je výrazně vyšší v případě Pc(1,4-DEB) než v případě Pc(2,6-DEN). Hodnota konstanty a_m je ovlivněna počáteční částí adsorpčních izoterem, především je tedy ovlivněna permanentními mikropóry přítomnými ve vzorku. Objem permanentních mikropórů (V_{mi}) je možno určit ze vztahu (8).

$$V_{mi} = a_m \cdot V_{molN_2} \quad (8)$$

kde V_{molN_2} značí objem jednoho molu kapalného dusíku ($V_{molN_2} = 34,6 \text{ cm}^3/\text{mol}$). Spočtené hodnoty V_{mi} jsou též uvedeny v Tab. 15. Hodnota Henryho konstanty k_H je zhruba o jeden řád vyšší v případě Pc(1,4-DEB) než v případě Pc(2,6-DEN). Je možné, že vyšší obsah permanentních mikropórů v Pc(1,4-DEB) v porovnání se vzorkem Pc(2,6-DEN) usnadňuje transport dusíku k primárně neporézním segmentům polymeru, čímž se zvyšuje účinnost rozpouštění dusíku v polymeru. Je však též možné, že pronikání dusíku do neporézních segmentů Pc(2,6-DEN) je znesnadněno v důsledku π - π interakcí mezi planárními naftalen-2,6-diylovými spojkami přítomnými v Pc(2,6-DEN).

Tab. 15 Parametry křivek podle rovnice (7) odpovídajících počátečnímu průběhu adsorpčních izoterem dusíku (77 K) na Pc(1,4-DEB) a Pc(2,6-DEN). Hodnoty objemu mikropórů polymerů (V_{mi}) byly určeny na základě hodnot a_m .

Zkratka polymeru	Kód polymeru	monomer	k_H (mmol/g)	a_m (mmol/g)	b	V_{mi} (cm ³ /g)	ref.
Pc(1,4-DEB)	P21		14,59	13,56	215	0,472	[154]
Pc(2,6-DEN)	P22		1,51	5,01	155	0,175	[154]

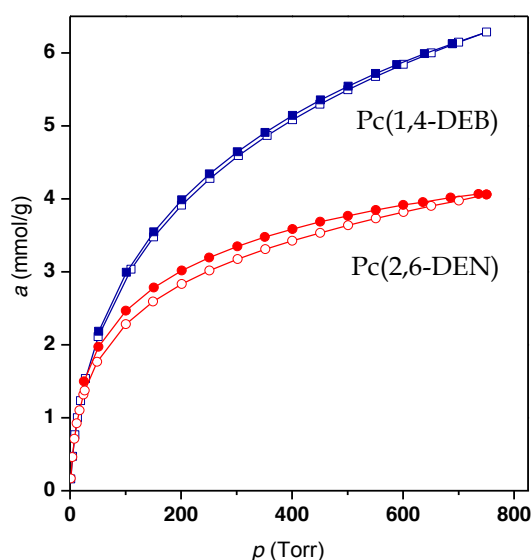
S ohledem na zjištění, že k záchytu N_2 na Pc(1,4-DEB) a Pc(2,6-DEN) zřejmě výrazně přispívá rozpouštění N_2 v polymeru, nabývá na významu otázka, zda může být celková kapacita těchto polymerů pro záchyt N_2 ovlivněna dobou, která je vymezena pro ustavení rovnováhy při jednotlivých tlacích dusíku. Vlastní měření adsorpčních izoterem probíhá tak, že je naprogramována konstantní časová prodleva, po kterou při každé ustanovované hodnotě rovnovážném tlaku N_2 přístroj vyčká a sleduje, zda se tlak v měřicí aparatuře nezměnil více než o 0,01 %. Pokud došlo za tuto dobu k větší změně, je měření tohoto bodu izotermy opakováno (se stejnou časovou prodlevou). Při standardních adsorpčních měřeních popisovaných v této disertační práci byla volena časová prodleva $\Delta t = 5$ s. Vezmeme-li jako příklad adsorpční izotermu dusíku na Pc(1,4-DEB) měřenou v intervalu p/p_0 od 0 do 1,0 a uvedenou na Obr. 37, můžeme konstatovat, že změření jednoho bodu izotermy při $\Delta t = 5$ s trvalo v průměru 12 min, změření celé izotermy pak 1484 min. Ustavení rovnováhy pro každý měřený bod pak přístroj opakoval v průměru 144krát. S cílem odpovědět na otázku z úvodu tohoto odstavce byly na Pc(1,4-DEB) a Pc(2,6-DEN) změřeny adsorpční/desorpční izotermy jednak s prodlevou $\Delta t = 5$ s (Obr. 37 a 38) a jednak s prodlevou $\Delta t = 45$ s. Výsledek tohoto experimentu byl jednoznačný. Izotermy získané s různou hodnotou Δt byly v mezích experimentálních chyb stejné [154]. Je tedy možno říci, že prodloužení doby vymezené pro ustavování rovnováhy nezvýšilo kapacitu polymerů pro záchyt N_2 .

V předcházejících odstavcích bylo navrženo, že výrazné hysterezní smyčky na adsorpčních izotermách N_2 na Pc(1,4-DEB) a Pc(2,6-DEN) jsou důsledkem pronikání dusíku do primárně neporézních segmentů polymeru a tvorby dočasných pórů. Zbývá navrhnout vysvětlení proč (i) záchyt dusíku v dočasných pórech a (ii) uvolňování dusíku z dočasných pórů probíhají rozdílnými mechanismy, což se pak projeví rozdílným tvarem adsorpčních a desorpčních izoterem. Uvažujme, že k neporézním segmentům polymeru je dusík „rozváděn“ pomocí permanentních pórů a že dočasné póry začínají v neporézních segmentech vznikat již při nízkých relativních tlacích dusíku. Dočasný pór vzniká zřejmě v důsledku tlaku molekul plynu na částečně flexibilní stavební jednotky polymeru. Na molekulární úrovni může být uvažovaná „flexibilita jednotek polymeru“ dána především rotací některých méně vzájemně propojených aromatických segmentů polycyklotrimerů kolem jednoduchých vazeb. Z pohledu adsorpce (záchytu) plynu si dočasný pór můžeme představit jako výduť v neporézním segmentu polymeru naplněnou molekulami dusíku. Objem této výdutí (a tím i množství dusíku v ní) se zvětšuje s narůstajícím relativním tlakem dusíku. Při poklesu tlaku dusíku dochází

k vyprazdňování výduti - dočasného póru. Je logické, že nejprve budou dočasný pór pouštět molekuly nacházející se v ústí nebo poblíž ústí póru. Tím ovšem může dojít k zmenšení průměru ústí dočasného póru, v důsledku čehož bude uvolňování zbývajících molekul z dočasného póru znesnadněno. Toto „znesnadnění“ uvolnění dusíku z dočasných pórů se pak může projevit hysterezní smyčkou na adsorpčních/desorpčních izotermách.

- **Záchyt vodíku na Pc(1,4-DEB) a Pc(2,6-DEN)**

Obr. 39 ukazuje adsorpční/desorpční izotermy H_2 (77 K) na Pc(1,4-DEB) a Pc(2,6-DEN) získané s použitím ekvilibrační časové prodlevy $\Delta t = 5$ s. Při použití ekvilibrační časové prodlevy $\Delta t = 45$ s měly izotermy prakticky stejný průběh [154]. Adsorpční kapacity pro vodík při 77 K a 750 Torr, $a_{H_2, 750 \text{ Torr}}$, dosáhly následujících hodnot: 6,25 mmol/g v případě Pc(1,4-DEB) a 3,67 mmol/g v případě Pc(2,6-DEN). Z Obr. 39 je patrný téměř reversibilní charakter zachytávání a uvolňování vodíku na/z Pc(1,4-DEB) a Pc(2,6-DEN). Předpokládejme, že H_2 je na Pc(1,4-DEB) a Pc(2,6-DEN) zachytáván duálním mechanismem jako tomu bylo v případě N_2 . Velmi úzký charakter hysterezních smyček na vodíkových izotermách (Obr. 39) a naopak široké hysterezní smyčky na dusíkových izotermách (Obr. 34 a 35) naznačují, že uvolňování plynu z dočasných pórů polycyklotrimerů je zřejmě snazší v případě vodíku než v případě dusíku. Příčinou může být menší velikost molekuly H_2 v porovnání s molekulou N_2 (Kap. 4.1.6).



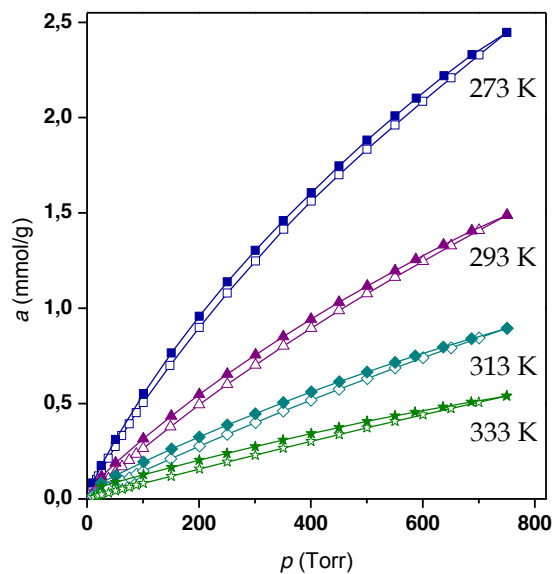
Obr. 39 Adsorpční (prázdné symboly) a desorpční (plné symboly) izotermy H_2 (77 K), na Pc(1,4-DEB) a Pc(2,6-DEN)

- **Záchyt oxidu uhličitého na Pc(1,4-DEB) a Pc(2,6-DEN)**

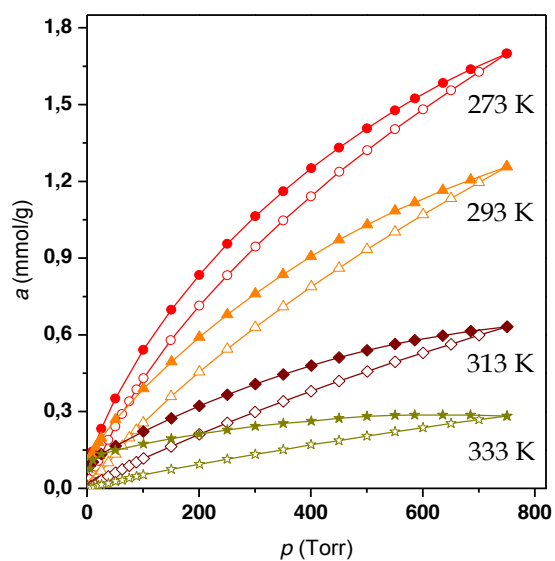
Obr. 40 a 41 ukazují adsorpční/desorpční izotermy CO₂ na Pc(1,4-DEB) a Pc(2,6-DEN) získané při teplotách: 273 K, 293 K, 313 K a 333 K. Při měření těchto izoterem byl použit ekvilibrační interval $\Delta t = 5$ s. Všechny izotermy CO₂ vykazují úzkou hysterezní smyčku, přičemž šířka hysterezní smyčky u Pc(2,6-DEN) mírně narůstá s narůstající teplotou. Z Obr. 40 a 41 je dále patrný výrazný pokles adsorpční kapacity obou polymeru pro CO₂, $a_{\text{CO}_2, 750 \text{ Torr}}$, s rostoucí teplotou. Tato skutečnost je běžná pro systémy adsorbent/plyn v případě, že plyn je k adsorbentu poután slabými interakcemi. Závislost adsorpčních izoterem na teplotě nám umožnila získat hodnoty isosterických adsorpčních tepel Q_{st} pro různé fáze záchytu CO₂ na Pc(1,4-DEB) a Pc(2,6-DEN). Adjektivum isosterický znamená, že dané teplo se vztahuje k různé úrovni pokrytí adsorbentu plynem, v našem případě dané teplo vztahujeme k různému množství již zachyceného plynu na polymerech. Hodnoty Q_{st} byly určeny s použitím rovnice (9), ve které T značí termodynamickou teplotu, R univerzální plynovou konstantu a p/p_0 relativní rovnovážný tlak CO₂.

$$\frac{\partial \ln \frac{p}{p_0}}{\partial \frac{1}{T}} = - \frac{Q_{\text{st}}}{R} \quad (9)$$

Spočtená adsorpční tepla Q_{st} pro Pc(1,4-DEB) mírně klesala z hodnoty 25,1 kJ/mol (pro počáteční fázi adsorpce) na hodnotu 24,3 kJ/mol (pro polymer obsahující CO₂ v množství 1,5 mmol/g). Pro Pc(2,6-DEN) byl pro tyto fáze záchytu CO₂ zaznamenán taktéž mírný pokles, a to z 27,3 kJ/mol na 26,5 kJ/mol. Adsorpční tepla Q_{st} pro počáteční fázi adsorpce CO₂ na anorganických adsorbentech (například na zeolitech) dosahují hodnot 45 kJ/mol až 55 kJ/mol [158]. V této souvislosti je možno konstatovat, že hodnoty Q_{st} pro záchyt CO₂ na Pc(1,4-DEB) a Pc(2,6-DEN) jsou nízké. Při případném použití polycyklotrimerů jako reversibilních adsorbentů CO₂ znamená nižší hodnota Q_{st} nevýhodu s ohledem na nižší účinnost záchytu CO₂ z nízkých parciálních tlaků CO₂. Naopak, nízké hodnoty Q_{st} přinášejí výhodu spočívající v nízké energetické náročnosti uvolňování CO₂ z adsorbentu.

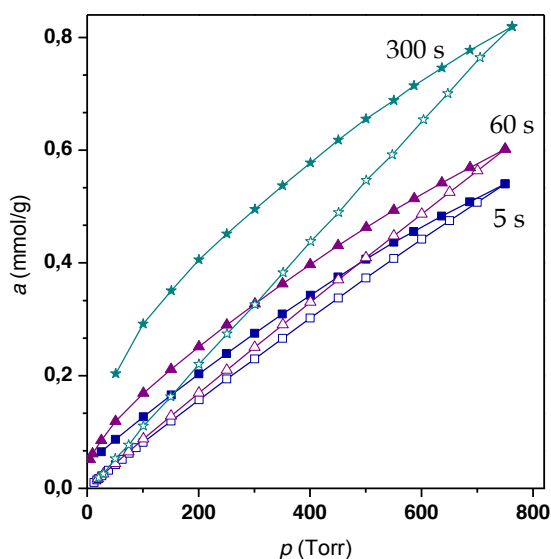


Obr. 40 Adsorpční (prázdné symboly) a desorpční (plné symboly) izotermy CO_2 na Pc(1,4-DEB) pro různé teploty.

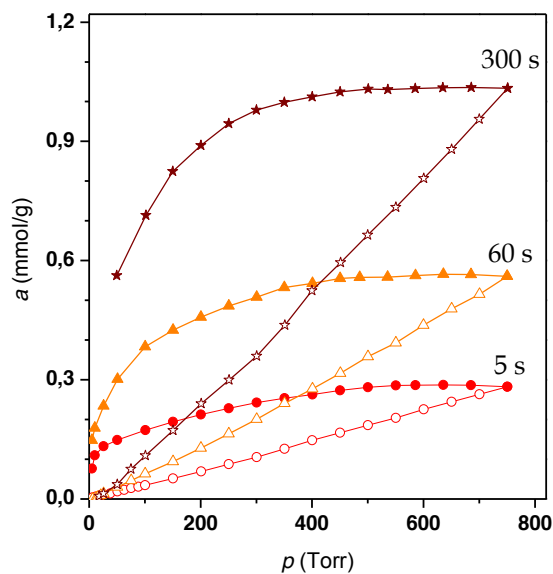


Obr. 41 Adsorpční (prázdné symboly) a desorpční (plné symboly) izotermy CO_2 na Pc(2,6-DEN) pro různé teploty.

Obr. 42 a 43 ukazují adsorpční/desorpční izotermy CO_2 na Pc(1,4-DEB) a Pc(2,6-DEN) měřené při teplotě 333 K, přičemž pro jednotlivé izotermy byly aplikovány různé ekvilibrační prodlevy Δt . Konkrétně byly použity hodnoty $\Delta t = 5$ s, 60 s a 300 s. Ukazuje se, že záchyt CO_2 na obou polymerech výrazně závisí na hodnotě Δt . S rostoucí ekvilibrační prodlevou dochází (i) k rozšíření hysterezní smyčky a (ii) k nárůstu adsorpční kapacity polymerů pro CO_2 , $a_{\text{CO}_2,750 \text{ Torr}}$. Hodnoty $a_{\text{CO}_2,750 \text{ Torr}}$ jsou v závislosti na hodnotách Δt uvedeny v Tab. 16 a 17. Uvažujme opět duální model záchytu CO_2 ve studovaných polymerech. Prodloužení ekvilibrační doby při adsorpčním experimentu zřejmě vedlo k rozsáhlejší změně konformace segmentů polymeru, což se projevilo tím, že dočasné póry v polymerech byly schopné pojmout více CO_2 . V případě Pc(1,4-DEB) byla v důsledku přechodu od $\Delta t = 5$ s k $\Delta t = 300$ s zvýšena hodnota adsorpční kapacity při teplotě 333 K, o 49 %. V případě Pc(2,6-DEN) vyvolala stejná změna Δt nárůst hodnoty $a_{\text{CO}_2,750 \text{ Torr}}$ pro 333 K dokonce o 259 %.



Obr. 42 Adsorpční (prázdné symboly) a desorpční (plné symboly) izotermy CO_2 na Pc(1,4-DEB) (333 K) měřené při různých ekvilibračních prodlevách Δt .



Obr. 43 Adsorpční (prázdné symboly) a desorpční (plné symboly) izotermny CO₂ na Pc(2,6-DEN) (333 K) měřené při různých ekvilibračních prodlevách Δt .

Tab. 16 Adsorpční kapacita Pc(1,4-DEB) při záchytu CO₂ za různých teplot a při různých ekvilibračních prodlevách Δt .

Δt (s)	$a_{\text{CO}_2,750 \text{ Torr}} (T = 333 \text{ K})$ (mmol/g)	$a_{\text{CO}_2,750 \text{ Torr}} (T = 293 \text{ K})$ (mmol/g)	ref.
5	0,55	1,49	[154]
60	0,60	ns ^{a)}	[154]
300	0,82	1,63	[154]

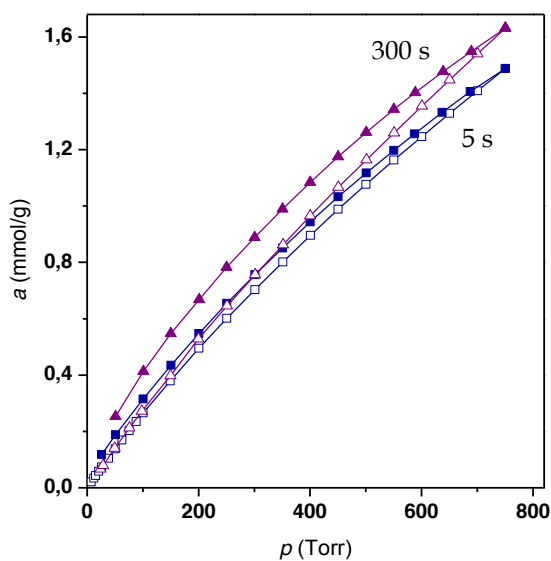
^{a)} nebylo stanoveno

Tab. 17 Adsorpční kapacita Pc(2,6-DEN) při záchytu CO₂ za různých teplot a při různých ekvilibračních prodlevách Δt .

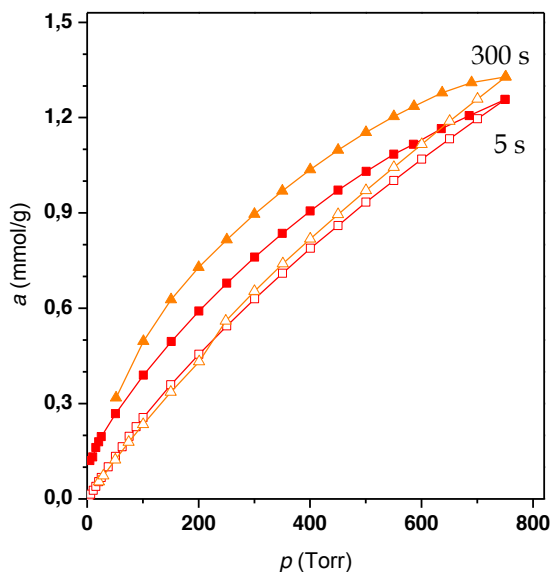
Δt (s)	$a_{\text{CO}_2,750 \text{ Torr}} (T = 333 \text{ K})$ (mmol/g)	$a_{\text{CO}_2,750 \text{ Torr}} (T = 293 \text{ K})$ (mmol/g)	ref.
5	0,29	1,26	[154]
60	0,56	ns ^{a)}	[154]
300	1,04	1,33	[154]

^{a)} nebylo stanoveno

Aplikace různých ekvilibračních prodlev ($\Delta t = 5 \text{ s}$ a 300 s) byla studována i při adsorpci/desorpci CO_2 na Pc(1,4-DEB) a Pc(2,6-DEN) provedené při nižší teplotě, konkrétně při teplotě 293 K . Výsledné adsorpční izotermy jsou na Obr. 44 [pro Pc(1,4-DEB)] a na Obr. 45 [pro Pc(2,6-DEN)]. Příslušné hodnoty $a_{\text{CO}_2, 750 \text{ Torr}}$ pro 293 K jsou uvedeny v Tab. 16 a 17. Ukazuje se, že i při teplotě 293 K vedlo prodloužení ekvilibrační prodlevy Δt k nárůstu adsorpční kapacity polymerů pro CO_2 . Nárůst byl však málo významný: při přechodu od $\Delta t = 5 \text{ s}$ k $\Delta t = 300 \text{ s}$ se při teplotě 293 K hodnota $a_{\text{CO}_2, 750 \text{ Torr}}$ zvýšila o 9% v případě Pc(1,4-DEB) a pouze o 6% v případě Pc(2,6-DEN). Zdá se, že nižší pohyblivost segmentů Pc(1,4-DEB) a Pc(2,6-DEN) při teplotě 293 K (v porovnání s pohyblivostí při teplotě 333 K) způsobila, že závislost $a_{\text{CO}_2, 750 \text{ Torr}}$ na Δt byla málo významná. V této souvislosti nepřekvapuje, že adsorpční/desorpční izotermy N_2 a H_2 na Pc(1,4-DEB) a Pc(2,6-DEN), které byly měřené při velmi nízké teplotě 77 K , nevykazovaly žádnou závislost na parametru Δt .



Obr. 44 Adsorpční (prázdné symboly) a desorpční (plné symboly) izotermy CO_2 na Pc(1,4-DEB) (293 K) měřené při ekvilibračních prodlevách $\Delta t = 5 \text{ s}$ a $\Delta t = 300 \text{ s}$.



Obr. 45 Adsorpční (prázdné symboly) a desorpční (plné symboly) izotermny CO₂ na Pc(2,6-DEN) (293 K) měřené při ekvilibračních prodlevách $\Delta t = 5$ s a $\Delta t = 300$ s.

Shrnutí všech výše uvedených zjištění o tvorbě dočasných pórů v polycyklotrimerech Pc(1,4-DEB) a Pc(2,6-DEN) vede k úvaze, že tvorba těchto pórů může probíhat ve dvou poněkud odlišných módech. První mód bude zřejmě nepříliš náročný na pohyblivost (větších) segmentů polymerů a dočasné póry mohou být tvořeny např. v důsledku rotačních pohybů menších segmentů a jednotlivých aromatických jader polymeru. Touto cestou vznikají dočasné póry i při teplotě 77 K, přičemž tvorba těchto pórů je zřejmě rychlá. Adsorpční kapacitu těchto pórů v polymeru nelze (při 77 K) zvýšit prodloužením ekvilibračních prodlev při adsorpčních měřeních nad běžně používanou hodnotu 5 s. V rámci druhého módu zřejmě vznikají dočasné póry v důsledku výraznějších konformačních změn polymeru, do kterých se zapojují větší segmenty polymerních řetězců. Tento typ dočasných pórů může vnikat jen za vyšší teploty, kdy je dosaženo větší pohyblivosti segmentů polymeru. Tvorba tohoto typu pórů bude zřejmě pomalejší a zastoupení nebo/a velikost těchto pórů v polymeru (a tím i jejich adsorpční kapacitu) lze zvýšit prodloužením ekvilibračních prodlev při adsorpčních měřeních nad běžně používanou hodnotu 5 s.

- **Porovnání chování polycyklotrimerů a polyacetylenových sítí při záchytu plynů**

V této kapitole jsme popsali dva méně obvyklé jevy, které jsme pozorovali při studiu záchytu plynů na polycyklotrimerech diethynylarenů. Prvním z těchto jevů je výskyt výrazné hystereze na adsorpčních/desorpčních izotermách N_2 na Pc(1,4-DEB) a Pc(2,6-DEN), (i) která se částečně uzavírá až při velmi nízkých relativních tlacích dusíku a (ii) která se objevuje i při adsorpčních experimentech, u kterých jsou použity nízké finální tlaky dusíku ($p/p_0 < 0,4$). Druhým jevem je závislost kapacity záchytu CO_2 na Pc(1,4-DEB) a Pc(2,6-DEN) na délce ekvilibračního intervalu použitého při adsorpčním měření. Oba tyto jevy jsme přisoudili duálnímu mechanismu záchytu plynů na polycyklotrimery, při kterém se kombinuje adsorpce plynu na povrchu permanentních pórů a průnik plynu do původně neporézních segmentů polymeru za vzniku dočasných pórů. V této souvislosti je třeba připomenout, že Pc(2,6-DEA) nebyl účinný při záchytu plynů (testován N_2 a CO_2). Tento polymer postrádá permanentní póry (potvrzeno N_2 izotermou), nicméně tento polymer nevykazuje záchyt plynů ani v důsledku pronikání plynu do neporézních segmentů. Zdá se tedy, že pro účinný záchyt plynů cestou pronikání plynů do neporézních segmentů je nezbytná přítomnost permanentních mikro/mesopórů ve struktuře polycyklotrimerů. Těmito permanentními póry je plyn efektivně rozváděn polymerem a dostává se tak do kontaktu s velkým počtem neporézních segmentů polymeru.

Pronikání plynu do neporézních segmentů může teoreticky přispívat k záchytu plynů na různých mikro/mesoporézních organických polymerech, neboť segmenty těchto polymerů mohou vykazovat (na rozdíl od většiny anorganických adsorbentů) menší či větší konformační flexibilitu v důsledku vnějšího tlaku plynů. Skutečnost, že se tento jev markantně projevil právě v případě námi studovaných Pc(1,4-DEB) a Pc(2,6-DEN), zřejmě souvisí s kovalentní strukturou těchto polymerů. Jak již bylo ukázáno v Kap. 4.2.1, Pc(1,4-DEB) a Pc(2,6-DEN) jsou intenzivně větvené polymery, které jsou částečně zesíťované, přičemž síťování je realizováno většími intramolekulárními smyčkami (diskuze k Tab. 12 v Kap. 4.2.1). Tato textura zajistila dostatečné množství permanentní mikro/mesopórů v polycyklotrimerech. Charakter zesíťování současně zajistil dostatečnou konformační flexibilitu řetězců v neporézních segmentech, díky které byla umožněna účinná tvorba dočasných pórů. V této souvislosti je vhodné připomenout chování polyacetylenových sítí (Kap. 4.1) při adsorpci dusíku. Jak je patrné z výsledků prezentovaných v Kap. 4.1, adsorpční/desorpční izotermy N_2

na polyacetylenových sítích vykazují většinou hysterezní smyčky, které jsou uzavřené (částečně uzavřené) při $p/p_0 \sim 0,4 - 0,5$. Tento typ hysterezních smyček je možno připsat zejména přítomnosti mesopórů v textuře polymeru. Skutečnost, že adsorpci/desorpci N_2 na polyacetylenových sítích neprovázejí jevy ukazující na významné pronikání dusíku do neporézních segmentů sítě, je zřejmě dána kovalentní strukturou těchto sítí. Na vzájemném propojení řetězců polyacetylenových sítí se totiž (na rozdíl od řetězců polycyklotrimerů) podílí propojení přes krátké (arylenové) spojky, což zřejmě vede ke konformační rigiditě segmentů polyacetylenových sítí.

5 ZÁVĚR

- ❖ Byla popsána příprava nového typu rigidních nebotnajících konjugovaných polymerních sítí s vysokým obsahem permanentních mikro- a mesopórů vykazujících vysoké specifické povrchy. Kovalentní strukturu těchto sítí tvoří substituované polyacetylenové řetězce, které jsou vzájemně hustě propojené arylenovými spojkami. Částečně rigidní charakter polyacetylenových řetězců a rigidní charakter spojek těchto řetězců zabezpečuje, že póry v těchto sítích mají permanentní charakter, tj. zůstávají v sítích zachovány i po odstranění rozpouštědel ze sítí. Příprava sítí spočívá v řetězové koordinační polymerizaci diethynylarenů (1,4-diethynylbenzen, 1,3-diethynylbenzen a 4,4'-diethynylbifenyl) prováděné v prostředí organických rozpouštědel (zejména CH_2Cl_2) a katalyzované inertními katalyzátory na bázi komplexu rhodia, zejména pak komplexem $[\text{Rh}(\text{nbd})\text{acac}]$. Polyacetylenové sítě jsou získány jako jediný produkt této reakce, a to ve vysokých výtěžcích, které se často blíží 100 %. Metathesní katalyzátory na bázi komplexů a sloučenin molybdenu a wolframu jsou pro tuto reakci neúčinné.
- ❖ Detailní studie polymerizací katalyzovaných $[\text{Rh}(\text{nbd})\text{acac}]$ v CH_2Cl_2 ukázala, že volbou polymerizačních podmínek lze účinně regulovat některé texturní charakteristiky polyacetylenových sítí. Zatímco sítě připravené za laboratorní teploty obsahují převážně mikropóry, sítě odvozené od stejných monomerů avšak připravené za teploty 75 °C obsahují kromě mikropórů též výrazné množství mesopórů. Nejpravděpodobnější průměr mesopórů prokázaných v připravených sítích se pohyboval v závislosti na typu monomeru a na polymerizačním čase v intervalu 4 nm až 22 nm. Nejpravděpodobnější průměr mikropórů (sledovaný jen pro vybrané sítě) byl pouze málo citlivý na podmínky polymerizace a pohyboval se od 0,66 nm do 1,02 nm, přičemž mírně klesal v důsledku zvýšení polymerizační teploty. Specifické povrchy určené z adsorpčních izoterm dusíku, S_{BET} , dosahovaly v případě mikroporézních sítí hodnot až 882 m^2/g . V případě mikro/mesoporézních sítí byly dosažené hodnoty vyšší, a to až 1469 m^2/g . Byl navržen mechanismus objasňující tvorbu mesopórů v polyacetylenových sítích jako důsledek kovalentního propojování primárně vzniklých drobných částic mikroporézního polymeru.

- ❖ Z pohledu kovalentní struktury sítí bylo zvýšení polymerizační teploty a prodloužení doby polymerizace vedoucí ke tvorbě mesopórů doprovázeno nárůstem konverze ethynylových skupin na postranních jednotkách polyacetylenových řetězců, což je v souladu s námi navrženým mechanismem tvorby mesopórů.
- ❖ Transformace 1,3-diethynylbenzenu na polyacetylenové sítě katalyzovaná [Rh(nbd)acac] byla úspěšně realizována i v emulzním uspořádání s využitím emulze typu HIPE obsahující vysoký podíl vody (80 - 90 obj. %). Voda v emulzi sloužila jako templát, díky kterému byly do textury sítí zavedeny otevřené makropóry. Střední průměr makropórů připravených sítí dosahoval hodnoty 4,8 μm , přičemž makropóry byly vzájemně propojeny kanálky s průměrem zhruba 1 μm . Polymer tvořící stěny makropórů vykazoval navíc mikro/mesoporézní texturu se specifickým povrchem až 109 m^2/g . Takto texturně hierarchizované sítě kombinující v textuře makropóry a menší póry jsou aplikačně velmi zajímavé. Makropóry mohou být využity k imobilizaci větších chemických nebo biologických částic, menší póry pak mohou zajistit transport malých molekul k imobilizovaným částicím. Obdobné aplikační využití připadá v úvahu i u hierarchizovaných polyacetylenových sítí obsahujících kromě mikropórů pouze větší mesopóry, které jsou diskutovány v předcházejícím odstavci.
- ❖ Bylo prokázáno, že dlouhodobým zahříváním polyacetylenových sítí různé primární textury na 280 $^{\circ}\text{C}$ ve vakuu je možno dosáhnout dodatečného propojení segmentů sítí, které se projeví nárůstem zastoupení mikropórů a submikropórů v sítích a nárůstem adsorpčních kapacit zejména pro plyny s nižším kinetickým průměrem molekul. Adsorpční kapacity pro CO_2 a H_2 na termicky modifikovaných polyacetylenových sítích dosáhly hodnot až 1,78 $\text{mmol}(\text{CO}_2)/\text{g}$ (273 K, 750 Torr) a 4,55 $\text{mmol}(\text{H}_2)/\text{g}$ (77 K, 750 Torr). Postpolymerizační termická transformace textury sítí je důsledkem vzájemné reakce volných ethynylových skupin, které jsou přítomny na postranních substituentech lineárních jednotek primárně připravených polyacetylenových sítí. Domníváme se, že při zahřívání sítí dochází převážně k cyklotrimerizačním a aromatizačním transformacím volných ethynylových skupin. Volné ethynylové skupiny polyacetylenových sítí představují s ohledem na svou reaktivitu zajímavý strukturní prvek potenciálně využitelný pro širší spektrum postpolymerizačních modifikací těchto sítí. Kromě termické modifikace

popsané v této práci je možno uvažovat o reakcích volných ethynylových skupin s nízkomolekulárními látkami. V úvahu připadají zejména spojovací (coupling) reakce, click reakce a adice na trojnou vazbu. Výzkum v tomto směru byl nedávno v naší skupině zahájen.

- ❖ Pro homopolycyklotrimerizaci diethynylarenů, konkrétně 1,4-diethynylbenzenu a 2,6-diethynylnaftalenu, byl nově úspěšně aplikován katalytický systém $\text{TaCl}_5/\text{Ph}_4\text{Sn}$. Jediným produktem reakce byly (ve vysokém výtěžku) příslušné nerozpustné a nebotnající intenzivně větvené a částečně zesíťované polycyklotrimery, ve kterých jsou arenová jádra monomerů propojena benzentriylovým spojkami vzniklými cyklotrimerizací tří ethynylových skupin. Použití katalytického systému $\text{TaCl}_5/\text{Ph}_4\text{Sn}$ místo katalyzátorů na bázi kobaltu, jejichž aplikace je pro tento typ cyklotrimerizace popsána v literatuře, (i) dovolilo provést polycyklotrimerizace za laboratorní teploty a (ii) připravit polycyklotrimery s nižším stupněm síťování.
- ❖ Polycyklotrimery 1,4-diethynylbenzenu a 2,6-diethynylnaftalenu vykazovaly vysoké kapacity záchytu plynů použitých pro studium jejich textury. V případě polycyklotrimery 1,4-diethynylbenzenu dosáhly tyto kapacity hodnot: 51,0 mmol(N_2)/g (77 K, 750 Torr), 2,45 mmol(CO_2)/g (273 K, 750 Torr) a 6,25 mmol(H_2)/g (77 K, 750 Torr). U obou polycyklotrimery bylo při studiu záchytu plynů pozorováno málo obvyklé chování projevující se (i) širokými neuzavřenými hysterezními smyčkami na adsorpčních/desorpčních izotermách dusíku a (ii) výraznou závislostí adsorpčních izoterm CO_2 na ekvilibračním čase. Toto chování je zřejmě dáno duálním mechanismem záchytu plynů v polycyklotrimerech, kdy k záchytu plynu přispívá nejen jeho adsorpce na povrchu permanentních pórů, ale významnou měrou i pronikání plynu do původně neporézních částí polycyklotrimery za vzniku dočasných pórů schopných plyn zadržet. Výrazné pronikání plynů do původně neporézních částí polycyklotrimery je zřejmě umožněno konformační flexibilitou strukturních segmentů polycyklotrimery danou nízkým stupněm zesíťování těchto polymerů. Tato představa je podpořena výsledky studie teplotní závislosti záchytu CO_2 na polycyklotrimerech, která ukázala, že rozsah pronikání CO_2 do neporézních částí polymerů narůstá s rostoucí teplotou, tedy s rostoucí konformační flexibilitou strukturních segmentů polycyklotrimery.

6 REFERENCE

- [1] Z. Xiang a D. Cao, *J. Mater. Chem. A*, **2013**, *1*, 2691, doi: 10.1039/C2TA00063F.
- [2] S. Xu, Y. Luo a B. Tan, *Macromol. Rapid Commun.*, **2013**, *34*, 471, doi: 10.1002/marc.201200788.
- [3] R. Dawson, A. I. Cooper a D. J. Adams, *Prog. Polym. Sci.*, **2012**, *37*, 530, doi: 10.1016/j.progpolymsci.2011.09.002.
- [4] A. Thomas, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **2010**, *49*, 8328, doi: 10.1002/anie.201000167.
- [5] D. Wu, F. Xu, B. Sun, R. Fu, H. He a K. Matyjaszewski, *Chem. Rev.*, **2012**, *112*, 3959, doi: 10.1021/cr200440z.
- [6] P. Kaur, J. T. Hupp a S. T. Nguyen, *ACS Catal.*, **2011**, *1*, 819, doi: 10.1021/cs200131g.
- [7] H. Kim, M. C. Cha, H. W. Park a J. Y. Chang, *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.*, **2013**, *51*, 5291, doi: 10.1002/pola.26962.
- [8] E. Merino, E. Verde-Sesto, E. M. Maya, A. Corma, M. Iglesias a F. Sánchez, *Appl. Catal. A Gen.*, **2014**, *469*, 206, doi: 10.1016/j.apcata.2013.09.052.
- [9] J.-X. Jiang, C. Wang, A. Laybourn, T. Hasell, R. Clowes, Y. Z. Khimyak, J. Xiao, S. J. Higgins, D. J. Adams a A. I. Cooper, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **2011**, *50*, 1072, doi: 10.1002/anie.201005864.
- [10] J. Brandt, J. Schmidt, A. Thomas, J. D. Epping a J. Weber, *Polym. Chem.*, **2011**, *2*, 1950, doi: 10.1039/c1py00217a.
- [11] J. Wei, X. Zhang, Y. Zhao a R. Li, *Macromol. Chem. Phys.*, **2013**, *214*, 2232, doi: 10.1002/macp.201300321.
- [12] S. Ren, R. Dawson, D. J. Adams a A. I. Cooper, *Polym. Chem.*, **2013**, *4*, 5585, doi: 10.1039/c3py00690e.
- [13] V. M. Suresh, S. Bonakala, S. Roy, S. Balasubramanian a T. K. Maji, *J. Phys. Chem. C*, **2014**, *118*, 24369, doi: 10.1021/jp508734z.
- [14] J. Germain, J. M. J. Fréchet a F. Svec, *Small*, **2009**, *5*, 1098, doi: 10.1002/sml.200801762.
- [15] N. B. McKeown, P. M. Budd a D. Book, *Macromol. Rapid Commun.*, **2007**, *28*, 995, doi: 10.1002/marc.200700054.

- [16] W. Lu, D. Yuan, D. Zhao, C. I. Schilling, O. Plietzsch, T. Muller, S. Bräse, J. Guenther, J. Blümel, R. Krishna, Z. Li a H.-C. Zhou, *Chem. Mater.*, **2010**, *22*, 5964, doi: 10.1021/cm1021068.
- [17] R. Dawson, A. I. Cooper a D. J. Adams, *Polym. Int.*, **2013**, *62*, 345, doi: 10.1002/pi.4407.
- [18] R. Dawson, E. Stöckel, J. R. Holst, D. J. Adams a A. I. Cooper, *Energy Environ. Sci.*, **2011**, *4*, 4239, doi: 10.1039/c1ee01971f.
- [19] Z. Chang, D.-S. Zhang, Q. Chen a X.-H. Bu, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2013**, *15*, 5430, doi: 10.1039/c3cp50517k.
- [20] R.-X. Yang, T.-T. Wang a W.-Q. Deng, *Sci. Rep.*, **2015**, *5*, 10155, doi: 10.1038/srep10155.
- [21] C. Zheng, M. Du, F. Li, Y. Qi a J. Yi, *Sci. China Chem.*, **2015**, *58*, 1227, doi: 10.1007/s11426-015-5334-9.
- [22] R. Dawson, D. J. Adams a A. I. Cooper, *Chem. Sci.*, **2011**, *2*, 1173, doi: 10.1039/c1sc00100k.
- [23] S. Makhseed, J. Samuel, A. Bumajdad a M. Hassan, *J. Appl. Polym. Sci.*, **2008**, *109*, 2591, doi: 10.1002/app.28372.
- [24] M. Carta, P. Bernardo, G. Clarizia, J. C. Jansen a N. B. McKeown, *Macromolecules*, **2014**, *47*, 8320, doi: 10.1021/ma501925j.
- [25] N. B. McKeown a P. M. Budd, *Chem. Soc. Rev.*, **2006**, *35*, 675, doi: 10.1039/b600349d.
- [26] V. M. Suresh, S. Bonakala, H. S. Atreya, S. Balasubramanian a T. K. Maji, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2014**, *6*, 4630, doi: 10.1021/am500057z.
- [27] C. Xu a N. Hedin, *Mater. Today*, **2014**, *17*, 397, doi: 10.1016/j.mattod.2014.05.007.
- [28] Q. Shi, H. Sun, R. Yang, Z. Zhu, W. Liang, D. Tan, B. Yang, A. Li a W. Deng, *J. Mater. Sci.*, **2015**, *50*, 6388, doi: 10.1007/s10853-015-9191-x.
- [29] H. Lee, H. W. Park a J. Y. Chang, *Macromol. Res.*, **2013**, *21*, 1274, doi: 10.1007/s13233-013-1175-6.
- [30] S. K. Kundu a A. Bhaumik, *RSC Adv.*, **2015**, *5*, 32730, doi: 10.1039/C5RA00951K.
- [31] M. G. Schwab, B. Fassbender, H. W. Spiess, A. Thomas, X. Feng a K. Müllen, *J. Am. Chem. Soc.*, **2009**, *131*, 7216, doi: 10.1021/ja902116f.
- [32] J. Germain, J. Hradil, J. M. J. Fréchet a F. Svec, *Chem. Mater.*, **2006**, *18*, 4430, doi: 10.1021/cm061186p.

- [33] J.-Y. Lee, C. D. Wood, D. Bradshaw, M. J. Rosseinsky a A. I. Cooper, *Chem. Commun. (Camb)*, **2006**, 2670, doi: 10.1039/b604625h.
- [34] A. I. Cooper, *Adv. Mater.*, **2009**, *21*, 1291, doi: 10.1002/adma.200801971.
- [35] U. H. F. Bunz, K. Seehafer, F. L. Geyer, M. Bender, I. Braun, E. Smarsly a J. Freudenberg, *Macromol. Rapid Commun.*, **2014**, *35*, 1466, doi: 10.1002/marc.201400220.
- [36] Y. Xu, S. Jin, H. Xu, A. Nagai a D. Jiang, *Chem. Soc. Rev.*, **2013**, *42*, 8012, doi: 10.1039/c3cs60160a.
- [37] Q. Liu, Z. Tang, M. Wu a Z. Zhou, *Polym. Int.*, **2014**, *63*, 381, doi: 10.1002/pi.4640.
- [38] A. Patra a U. Scherf, *Chemistry*, **2012**, *18*, 10074, doi: 10.1002/chem.201200804.
- [39] X. Liu, Y. Xu a D. Jiang, *J. Am. Chem. Soc.*, **2012**, *134*, 8738, doi: 10.1021/ja303448r.
- [40] Y. Xu, L. Chen, Z. Guo, A. Nagai a D. Jiang, *J. Am. Chem. Soc.*, **2011**, *133*, 17622, doi: 10.1021/ja208284t.
- [41] E. Stöckel, X. Wu, A. Trewin, C. D. Wood, R. Clowes, N. L. Campbell, J. T. A. Jones, Y. Z. Khimyak, D. J. Adams a A. I. Cooper, *Chem. Commun. (Camb)*, **2009**, 212, doi: 10.1039/b815044c.
- [42] O. Plietzsch, C. I. Schilling, T. Grab, S. L. Grage, A. S. Ulrich, A. Comotti, P. Sozzani, T. Muller a S. Bräse, *New J. Chem.*, **2011**, *35*, 1577, doi: 10.1039/c1nj20370c.
- [43] Z. Wang, S. Yuan, A. Mason, B. Repogle, D.-J. Liu a L. Yu, *Macromolecules*, **2012**, *45*, 7413, doi: 10.1021/ma301426e.
- [44] J. R. Holst, E. Stöckel, D. J. Adams a A. I. Cooper, *Macromolecules*, **2010**, *43*, 8531, doi: 10.1021/ma101677t.
- [45] O. Lavastre, S. Cabioch, P. H. Dixneuf a J. Vohlídal, *Tetrahedron*, **1997**, *53*, 7595, doi: 10.1016/S0040-4020(97)00451-1.
- [46] J. Vohlídal, J. Sedláček, N. Patev, O. Lavastre, P. H. Dixneuf, S. Cabioch, H. Balcar, J. Pflieger a V. Blechta, *Macromolecules*, **1999**, *32*, 6439, doi: 10.1021/ma9905829.
- [47] W.-Q. Song, Y.-Z. Cui, F.-R. Tao, J.-K. Xu, T.-D. Li a A.-Q. Wang, *Opt. Mater. (Amst)*, **2015**, *42*, 225, doi: 10.1016/j.optmat.2015.01.013.
- [48] R. Giesa a R. C. Schulz, *Macromol. Chem. Phys.*, **1990**, *191*, 857, doi: 10.1002/macp.1990.021910413.
- [49] V. E. Williams a T. M. Swager, *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.*, **2000**, *38*, 4669, doi: 10.1002/1099-0518(200012)38:1+<4669::AID-POLA60>3.0.CO;2-W.

- [50] H. Sogawa, M. Shiotsuki, T. Hirao, T. Haino a F. Sanda, *Macromolecules*, **2013**, *46*, 8161, doi: 10.1021/ma4017295.
- [51] J. Liu, J. W. Y. Lam a B. Z. Tang, *Chem. Rev.*, **2009**, *109*, 5799, doi: 10.1021/cr900149d.
- [52] U. H. F. Bunz, K. Seehafer, M. Bender a M. Porz, *Chem. Soc. Rev.*, **2015**, *44*, 4322, doi: 10.1039/c4cs00267a.
- [53] J. H. Wosnick, J. H. Liao a T. M. Swager, *Macromolecules*, **2005**, *38*, 9287, doi: 10.1021/ma051182q.
- [54] D. Zhao a T. M. Swager, *Macromolecules*, **2005**, *38*, 9377, doi: 10.1021/ma051584y.
- [55] R. Grisorio, G. P. Suranna, P. Mastrorilli, G. Allegretta, A. Loiudice, A. Rizzo, G. Gigli, K. Manoli, M. Magliulo a L. Torsi, *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.*, **2013**, *51*, 4860, doi: 10.1002/pola.26914.
- [56] J.-X. Jiang, F. Su, H. Niu, C. D. Wood, N. L. Campbell, Y. Z. Khimiyak a A. I. Cooper, *Chem. Commun. (Camb.)*, **2008**, 486, doi: 10.1039/b715563h.
- [57] 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. Khimiyak a A. I. Cooper, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **2007**, *46*, 8574, doi: 10.1002/anie.200701595.
- [58] Q. Chen, M. Luo, T. Wang, J.-X. Wang, D. Zhou, Y. Han, C.-S. Zhang, C.-G. Yan a B.-H. Han, *Macromolecules*, **2011**, *44*, 5573, doi: 10.1021/ma200915f.
- [59] J.-X. Jiang, F. Su, A. Trewin, C. D. Wood, H. Niu, J. T. A. Jones, Y. Z. Khimiyak a A. I. Cooper, *J. Am. Chem. Soc.*, **2008**, *130*, 7710, doi: 10.1021/ja8010176.
- [60] J.-X. Jiang, A. Trewin, F. Su, C. D. Wood, H. Niu, J. T. A. Jones, Y. Z. Khimiyak a A. I. Cooper, *Macromolecules*, **2009**, *42*, 2658, doi: 10.1021/ma802625d.
- [61] K. P. C. Vollhardt, *Acc. Chem. Res.*, **1977**, *10*, 1, doi: 10.1021/ar50109a001.
- [62] P. R. Chopade a J. Louie, *Adv. Synth. Catal.*, **2006**, *348*, 2307, doi: 10.1002/adsc.200600325.
- [63] V. Gandon, C. Aubert a M. Malacria, *Chem. Commun. (Camb.)*, **2006**, 2209, doi: 10.1039/b517696b.
- [64] X. Yin, J. Miao, Y. Xiang, H. Wu, Y. Cao a C. Yang, *Macromol. Rapid Commun.*, **2015**, doi: 10.1002/marc.201500292.
- [65] T. Masuda, T. Mouri a T. Higashimura, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **1980**, *53*, 1152, doi: 10.1246/bcsj.53.1152.
- [66] M. Shiotsuki, F. Sanda a T. Masuda, *Polym. Chem.*, **2011**, *2*, 1044, doi: 10.1039/C0PY00333F.

- [67] K. Nagai, T. Masuda, T. Nakagawa, B. D. Freeman a I. Pinnau, *Prog. Polym. Sci.*, **2001**, 26, 721, doi: 10.1016/S0079-6700(01)00008-9.
- [68] P. Štěpnička, I. Císařová, J. Sedláček, J. Vohlídal a M. Polášek, *Collect. Czechoslov. Chem. Commun.*, **1997**, 62, 1577, doi: 10.1135/cccc19971577.
- [69] A. Ghosh, S. Banerjee a B. Voit, *Porous Carbons – Hyperbranched Polymers – Polymer Solvation*, Springer International Publishing, **2015**, 266, 27, ISBN: 978-3-319-13616-5.
- [70] M. Häußler, A. Qin a B. Z. Tang, *Polymer (Guildf.)*, **2007**, 48, 6181, doi: 10.1016/j.polymer.2007.08.044.
- [71] X. Dong Liu, A. R. Esker, M. Häußler, C. Kim, P. Lucas, M. Matsunaga, N. Nishi, J.-J. Robin, B. Z. Tang, D.-A. Wang, M. Yamada a H. Yu, *Functional Materials and Biomaterials*, Springer Berlin Heidelberg, **2007**, 1, ISBN: 978-3-540-71508-5.
- [72] S. Stahlová, J. Sedláček, J. Svoboda, M. Polášek a J. Zedník, *Aust. J. Chem.*, **2015**, doi: 10.1071/CH14639.
- [73] S. Yuan, B. Dorney, D. White, S. Kirklin, P. Zapol, L. Yu a D.-J. Liu, *Chem. Commun. (Camb.)*, **2010**, 46, 4547, doi: 10.1039/c0cc00235f.
- [74] S. Yuan, S. Kirklin, B. Dorney, D.-J. Liu a L. Yu, *Macromolecules*, **2009**, 42, 1554, doi: 10.1021/ma802394x.
- [75] L. Ma, M. M. Wanderley a W. Lin, *ACS Catal.*, **2011**, 1, 691, doi: 10.1021/cs2001303.
- [76] Z. Xie, C. Wang, K. E. DeKrafft a W. Lin, *J. Am. Chem. Soc.*, **2011**, 133, 2056, doi: 10.1021/ja109166b.
- [77] T. Masuda a T. Higashimura, *Catalytical and Radical Polymerization*, Springer-Verlag, **1986**, 81, 121, ISBN: 3-540-16754-4.
- [78] T. Aoki, T. Kaneko a M. Teraguchi, *Polymer (Guildf.)*, **2006**, 47, 4867, doi: 10.1016/j.polymer.2006.04.047.
- [79] H. Shirakawa, E. J. Louis, A. G. MacDiarmid, C. K. Chiang a A. J. Heeger, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, **1977**, 578, doi: 10.1039/c39770000578.
- [80] T. Masuda, K. Hasegawa a T. Higashimura, *Macromolecules*, **1974**, 7, 728, doi: 10.1021/ma60042a005.
- [81] T. Masuda, N. Sasaki a T. Higashimura, *Macromolecules*, **1975**, 8, 717, doi: 10.1021/ma60048a009.
- [82] T. Masuda, K.-Q. Thieu, N. Sasaki a T. Higashimura, *Macromolecules*, **1976**, 9, 661, doi: 10.1021/ma60052a026.
- [83] J. M. Beneš, M. Janič a J. Peška, *Chem. List.*, **1970**, 64, 1094.

- [84] M. G. Mayershofer a O. Nuyken, *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.*, **2005**, *43*, 5723, doi: 10.1002/pola.20993.
- [85] T. Masuda a F. Sanda, *Handbook of Metathesis*, Wiley-VCH Verlag GmbH, **2003**, 375, ISBN: 9783527619481.
- [86] T. Masuda, *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.*, **2007**, *45*, 165, doi: 10.1002/pola.21782.
- [87] T. J. Katz, S. M. Hacker, R. D. Kendrick a C. S. Yannoni, *J. Am. Chem. Soc.*, **1985**, *107*, 2182, doi: 10.1021/ja00293a065.
- [88] Y. Kishimoto, P. Eckerle, T. Miyatake, T. Ikariya a R. Noyori, *J. Am. Chem. Soc.*, **1994**, *116*, 12131, doi: 10.1021/ja00105a095.
- [89] T. Masuda, E. Isobe a T. Higashimura, *Macromolecules*, **1985**, *18*, 841, doi: 10.1021/ma00147a003.
- [90] Z. Duchoslavová, R. Sivkova, V. Hanková, J. Sedláček, J. Svoboda, J. Vohlídal a J. Zedník, *Macromol. Chem. Phys.*, **2011**, *212*, 1802, doi: 10.1002/macp.201100160.
- [91] M. Buchmeiser a R. R. Schrock, *Macromolecules*, **1995**, *28*, 6642, doi: 10.1021/ma00123a034.
- [92] T. J. Katz a C. C. Han, *Organometallics*, **1982**, *1*, 1093, doi: 10.1021/om00068a019.
- [93] K. Weiss a R. Goller, *J. Mol. Catal.*, **1986**, *36*, 39, doi: 10.1016/0304-5102(86)85100-8.
- [94] J. Vohlídal, A. Holländer, M. Jančálková, J. Sedláček a I. Sargánková, *Collect. Czechoslov. Chem. Commun.*, **1991**, *56*, 351, doi: 10.1135/cccc19910351.
- [95] R. Opitz, K.-H. Thiele, L. Bencze a L. Marko, *J. Organomet. Chem.*, **1975**, *96*, C53, doi: 10.1016/S0022-328X(00)91953-3.
- [96] K. J. Ivin a J. C. Mol, *Olefin metathesis and metathesis polymerisation*, Academic Press, **1997**, 204, ISBN: 0123-77045-9.
- [97] A. Escudero, R. Vilar, R. Salcedo a T. Ogawa, *Eur. Polym. J.*, **1995**, *31*, 1135, doi: 10.1016/0014-3057(95)00075-5.
- [98] Y. Kishimoto, P. Eckerle, T. Miyatake, M. Kainosho, A. Ono, T. Ikariya a R. Noyori, *J. Am. Chem. Soc.*, **1999**, *121*, 12035, doi: 10.1021/ja991903z.
- [99] O. Trhlíková, J. Zedník, H. Balcar, J. Brus a J. Sedláček, *J. Mol. Catal. A Chem.*, **2013**, *378*, 57, doi: 10.1016/j.molcata.2013.05.022.
- [100] P. Mastrorilli, C. F. Nobile, V. Gallo, G. P. Suranna a G. Farinola, *J. Mol. Catal. A Chem.*, **2002**, *184*, 73, doi: 10.1016/S1381-1169(01)00453-8.

- [101] P. Mastrorilli, C. F. Nobile, G. P. Suranna, A. Corradi, C. Leonelli a P. Veronesi, *Appl. Organomet. Chem.*, **2003**, 17, 711, doi: 10.1002/aoc.496.
- [102] J. Svoboda, J. Sedláček, J. Zedník, G. Dvořáková, O. Trhlíková, D. Rédrová, H. Balcar a J. Vohlídal, *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.*, **2008**, 46, 2776, doi: 10.1002/pola.22611.
- [103] J. Sedláček a J. Vohlídal, *Collect. Czechoslov. Chem. Commun.*, **2003**, 68, 1745, doi: 10.1135/cccc20031745.
- [104] R. Sivkova, J. Vohlídal, M. Bláha, J. Svoboda, J. Sedláček a J. Zedník, *Macromol. Chem. Phys.*, **2012**, 213, 411, doi: 10.1002/macp.201100509.
- [105] J. Sedláček, J. Vohlídal, S. Cabioch, O. Lavastre, P. Dixneuf, H. Balcar, M. Štícha, J. Pflieger a V. Blechta, *Macromol. Chem. Phys.*, **1998**, 199, 155, doi: 10.1002/(SICI)1521-3935(19980101)199:1<155::AID-MACP155>3.0.CO;2-J.
- [106] M. V. Russo, A. Furlani a R. D'Amato, *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.*, **1998**, 36, 93, doi: 10.1002/(SICI)1099-0518(19980115)36:1<93::AID-POLA13>3.0.CO;2-8.
- [107] N. Sano, K. Banzai, S. Naka, H. Okada a F. Sanda, *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.*, **2015**, 53, 1245, doi: 10.1002/pola.27557.
- [108] B. Liu, L. Li, C. Lin, J. Zhou, Z. Zhu, H. Xu, H. Qiu a S. Yin, *Polym. Chem.*, **2014**, 5, 372, doi: 10.1039/C3PY01021J.
- [109] H. Huang, W. Yang a J. Deng, *RSC Adv.*, **2015**, 5, 26236, doi: 10.1039/C4RA16466K.
- [110] Y. Huang, Y. Zhang, W. Yang a J. Deng, *Macromol. Rapid Commun.*, **2012**, 33, 212, doi: 10.1002/marc.201100646.
- [111] F. Sanda, M. Shiotsuki a T. Masuda, *Macromol. Symp.*, **2015**, 350, 67, doi: 10.1002/masy.201400026.
- [112] L. Chen, Y. Chen, W. Zhou a X. He, *Synth. Met.*, **2009**, 159, 576, doi: 10.1016/j.synthmet.2008.11.028.
- [113] A. Motoshige, Y. Mawatari, Y. Yoshida, C. Seki, H. Matsuyama a M. Tabata, *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.*, **2012**, 50, 3008, doi: 10.1002/pola.26089.
- [114] X. Zhan a M. Yang, *Eur. Polym. J.*, **2001**, 37, 1649, doi: 10.1016/S0014-3057(01)00016-7.
- [115] X. Zhan, M. Yang, Z. Lei, Y. Li, Y. Liu, G. Yu a D. Zhu, *Adv. Mater.*, **2000**, 12, 51, doi: 10.1002/(SICI)1521-4095(200001)12:1<51::AID-ADMA51>3.0.CO;2-J.
- [116] G. Yu, Y. Liu, X. Zhan, H. Li, M. Yang a D. Zhu, *Thin Solid Films*, **2000**, 363, 126, doi: 10.1016/S0040-6090(99)01016-0.

- [117] X. Zhan a M. Yang, *Macromol. Rapid Commun.*, **2000**, *21*, 1263, doi: 10.1002/1521-3927(20001101)21:17<1263::AID-MARC1263>3.0.CO;2-X.
- [118] Z. Dong a Z. Ye, *Macromolecules*, **2012**, *45*, 5020, doi: 10.1021/ma3007569.
- [119] X. Zhan, M. Yang, G. Xu, X. Liu a P. Ye, *Macromol. Rapid Commun.*, **2001**, *22*, 358, doi: 10.1002/1521-3927(20010301)22:5<358::AID-MARC358>3.0.CO;2-X.
- [120] Z. Dong a Z. Ye, *Appl. Catal. A Gen.*, **2015**, *489*, 61, doi: 10.1016/j.apcata.2014.10.009.
- [121] O. Lavastre, S. Cabioch, P. H. Dixneuf, J. Sedláček a J. Vohlídal, *Macromolecules*, **1999**, *32*, 4477, doi: 10.1021/ma990024u.
- [122] S. D. Kelman, B. W. Rowe, C. W. Bielawski, S. J. Pas, A. J. Hill, D. R. Paul a B. D. Freeman, *J. Memb. Sci.*, **2008**, *320*, 123, doi: 10.1016/j.memsci.2008.03.064.
- [123] J. Jia a G. L. Baker, *J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys.*, **1998**, *36*, 959, doi: 10.1002/(SICI)1099-0488(19980430)36:6<959::AID-POLB3>3.0.CO;2-B.
- [124] Y.-P. Ou, C. Jiang, D. Wu, J. Xia, J. Yin, S. Jin, G.-A. Yu a S. H. Liu, *Organometallics*, **2011**, *30*, 5763, doi: 10.1021/om200622q.
- [125] Y. Sagara, S. Yamane, T. Mutai, K. Araki a T. Kato, *Adv. Funct. Mater.*, **2009**, *19*, 1869, doi: 10.1002/adfm.200801726.
- [126] K. Sumiya, G. Kwak, F. Sanda a T. Masuda, *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.*, **2004**, *42*, 2774, doi: 10.1002/pola.20140.
- [127] I. Kim, N.-E. Lee, Y.-J. Jeong, Y.-H. Chung, B.-K. Cho a E. Lee, *Chem. Commun. (Camb)*, **2014**, *50*, 14006, doi: 10.1039/c4cc06742h.
- [128] P. M. Alvey, R. J. Ono, C. W. Bielawski a B. L. Iverson, *Macromolecules*, **2013**, *46*, 718, doi: 10.1021/ma302340u.
- [129] J. Brus, *Solid State Nucl. Magn. Reson.*, **2000**, *16*, 151, doi: 10.1016/S0926-2040(00)00061-8.
- [130] V. Hanková, E. Slováková, J. Zedník, J. Vohlídal, R. Sivkova, H. Balcar, A. Zukal, J. Brus a J. Sedláček, *Macromol. Rapid Commun.*, **2012**, *33*, 158, doi: 10.1002/marc.201100599.
- [131] E. Slováková, A. Zukal, J. Brus, H. Balcar, L. Brabec, D. Bondarev a J. Sedláček, *Macromol. Chem. Phys.*, **2014**, *215*, 1855, doi: 10.1002/macp.201400198.
- [132] E. Slováková, M. Ješelnik, E. Žagar, J. Zedník, J. Sedláček a S. Kovačič, *Macromolecules*, **2014**, *47*, 4864, doi: 10.1021/ma501142d.
- [133] J. Sedláček, M. Pacovská, J. Vohlídal, Z. Grubišić-Gallot a M. Žigon, *Macromol. Chem. Phys.*, **1995**, *196*, 1705, doi: 10.1002/macp.1995.021960526.

- [134] K. S. W. Sing, D. H. Everett, R. A. W. Haul, L. Moscou, R. A. Pierotti, J. Rouquerol a T. Siemieniewska, *Pure Appl. Chem.*, **1984**, *57*, 603, doi: 10.1351/pac198557040603.
- [135] S. Hamzehlou, Y. Reyes a J. R. Leiza, *Macromolecules*, **2013**, *46*, 9064, doi: 10.1021/ma4016054.
- [136] K. Dušek a M. Dušková-Smrčková, *Prog. Polym. Sci.*, **2000**, *25*, 1215, doi: 10.1016/S0079-6700(00)00028-9.
- [137] M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, B. Mennucci, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Caricato, X. Li, H. P. Hratchin, A. F. Izmaylov, J. Bloino, G. Zheng, J. L. Sonnenberg, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, J. A. Montgomery, J. E. Peralta, F. Ogliaro, M. Bearpark, J. J. Heyd, E. Brothers, K. N. Kudin, V. N. Staroverov, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. Rendell, J. C. Burant, S. S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, N. Rega, J. M. Millam, M. Klene, J. E. Knox, J. B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, R. L. Martin, K. Morokuma, V. G. Zakrzewski, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, S. Dapprich, A. D. Daniels, O. Farkas, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, J. Cioslowski a D. J. Fox, *Gaussian 09, Revision D.01*, Gaussian, Inc., Wallingford CT, **2009**.
- [138] D. W. Breck, *Zeolite molecular sieves: structure, chemistry, and use*, John Wiley & Sons, **1974**, ISBN: 0471099856.
- [139] A. I. Cooper, *Diskuze na konferenci, IUPAC 10th International Conference on Advanced Polymers via Macromolecular Engineering*, Durham, UK, **2013**.
- [140] N. R. Cameron, P. Krajnc a M. S. Silverstein, *Porous Polymers*, John Wiley & Sons, **2011**, ISBN: 978-0-470-39084-9.
- [141] S. S. Manley, N. Graeber, Z. Grof, A. Menner, G. F. Hewitt, F. Stepanek a A. Bismarck, *Soft Matter*, **2009**, *5*, 4780, doi: 10.1039/b900426b.
- [142] W. Busby, N. R. Cameron a C. A. B. Jahoda, *Biomacromolecules*, **2001**, *2*, 154, doi: 10.1021/bm0000889.
- [143] N. R. Cameron, *Polymer (Guildf.)*, **2005**, *46*, 1439, doi: 10.1016/j.polymer.2004.11.097.
- [144] C. Turchiuli, M. Fuchs, M. Bohin, M. E. Cuvelier, C. Ordonnaud, M. N. Peyrat-Maillard a E. Dumoulin, *Innov. Food Sci. Emerg. Technol.*, **2005**, *6*, 29, doi: 10.1016/j.ifset.2004.11.005.
- [145] M. S. Silverstein, *Prog. Polym. Sci.*, **2014**, *39*, 199, doi: 10.1016/j.progpolymsci.2013.07.003.
- [146] M. Lamson, Y. Epshtein-Assor, M. S. Silverstein a K. Matyjaszewski, *Polymer (Guildf.)*, **2013**, *54*, 4480, doi: 10.1016/j.polymer.2013.06.048.

- [147] Y. Luo, A.-N. Wang a X. Gao, *Soft Matter*, **2012**, *8*, 1824, doi: 10.1039/C1SM06756G.
- [148] S. Kovačič, K. Jeřábek, P. Krajnc a C. Slugovc, *Polym. Chem.*, **2012**, *3*, 325, doi: 10.1039/C2PY00518B.
- [149] S. Kovačič, P. Krajnc a C. Slugovc, *Chem. Commun. (Camb.)*, **2010**, *46*, 7504, doi: 10.1039/c0cc02610g.
- [150] S. Kovačič, N. B. Matsko, K. Jeřábek, P. Krajnc a C. Slugovc, *J. Mater. Chem. A*, **2013**, *1*, 487, doi: 10.1039/C2TA00546H.
- [151] M. G. Schwab, I. Senkovska, M. Rose, N. Klein, M. Koch, J. Pahnke, G. Jonschker, B. Schmitz, M. Hirscher a S. Kaskel, *Soft Matter*, **2009**, *5*, 1055, doi: 10.1039/b815143a.
- [152] I. Pulko, J. Wall, P. Krajnc a N. R. Cameron, *Chem. - A Eur. J.*, **2010**, *16*, 2350, doi: 10.1002/chem.200903043.
- [153] W.-C. Tseng, Y. Chen a G.-W. Chang, *Polym. Degrad. Stab.*, **2009**, *94*, 2149, doi: 10.1016/j.polymdegradstab.2009.09.008.
- [154] A. Zukal, E. Slováková, H. Balcar a J. Sedláček, *Macromol. Chem. Phys.*, **2013**, *214*, 2016, doi: 10.1002/macp.201300317.
- [155] M. Häußler, J. W. Y. Lam, R. Zheng, H. Peng, J. Luo, J. Chen, C. C. W. Law a B. Z. Tang, *Comptes Rendus Chim.*, **2003**, *6*, 833, doi: 10.1016/j.crci.2003.06.003.
- [156] H. Peng, J. W. Y. Lam a B. Z. Tang, *Polymer (Guildf.)*, **2005**, *46*, 5746, doi: 10.1016/j.polymer.2005.05.039.
- [157] J. Weber, J. Schmidt, A. Thomas a W. Böhlmann, *Langmuir*, **2010**, *26*, 15650, doi: 10.1021/la1028806.
- [158] L. Grajciar, J. Čejka, A. Zukal, C. Otero Areán, G. Turnes Palomino a P. Nachtigall, *ChemSusChem*, **2012**, *5*, 2011, doi: 10.1002/cssc.201200270.

7 SEZNAM POUŽITÝCH ZKRATEK

[diyn] ₀	počáteční koncentrace bifunkčního monomeru (mol/l)
[kat] ₀	počáteční koncentrace katalyzátoru (mmol/l)
[kokat] ₀	počáteční koncentrace komonomeru (mmol/l)
[mon] ₀	počáteční koncentrace monomeru (mol/l)
[monoyn] ₀	počáteční koncentrace monofunkčního monomeru (mol/l)
[Rh(cod)acac]	acetylacetonato(cyklookta-1,5-dien)rhodium
[Rh(nbd)acac]	acetylacetonato(norborna-2,5-dien)rhodium
[Rh(nbd)Cl] ₂	chloro(norborna-2,5-dien)rhodium
1,3-DEB	1,3-diethynylbenzen
1,4-DEB	1,4-diethynylbenzen
2,6-DEA	2,6-diethynylanthracen
2,6-DEN	2,6-diethynylnaftalen
4,4'-DEBPh	4,4'-diethynylbifenyl
<i>a</i>	celkové látkové množství plynu zachyceného jedním gramem adsorbentu
AC	aktivní centrum
acac	acetylacetonato
<i>a</i> _{CO₂,750 Torr}	látkové množství CO ₂ , (při 273 K, 750 Torr) adsorbované na 1 g polymeru (adsorpční kapacita) (mmol/g)
<i>a</i> _{H₂,750 Torr}	látkové množství H ₂ , (při 77 K, 750 Torr) adsorbované na 1 g polymeru (adsorpční kapacita) (mmol/g)
<i>a</i> _{N₂,750 Torr}	látkové množství N ₂ , (při 77 K, 750 Torr) adsorbované na 1 g polymeru (adsorpční kapacita) (mmol/g)
Ar	aromatické jádro
<i>A</i> _{sp}	integrální intenzity signálů příslušející sp uhlíkům
<i>A</i> _{sp²}	integrální intenzity signálů příslušející sp ² uhlíkům
BET	Brunauer, Emmett a Teller

BJH	Barret, Joyner a Halenda
BU	větvící jednotky
CMP	Konjugované mikroporézní polymery (Conjugated Microporous Polymers)
cod	cycloocta-1,5-dien
CP/MAS NMR	cross-polarization magic-angle spinning NMR
D_{meso}	průměr mesopórů (nm)
D_{mi}	průměr mikropórů (nm)
DR UV-vis	Diffuse Reflectance UV-vis
DRIFTS	Diffuse Reflectance Infrared Fourier Transform Spectroscopy
DVB	divinilbenzen
E	teoretická porozita emulze (%)
Et_3N	triethylamin
f	funkcionalita monomeru
FTIR	Fourier Transform Infrared
Hacac	acetylaceton(2,4-pentandion)
HIPE	High Internal Phase Emulsion
H-K	Horvath-Kawazoe
hm. %	hmotnostní procenta (%)
IUPAC	The International Union of Pure and Applied Chemistry
l	vzdálenosti vnitřních uhlíků ethynylových skupin diethynylarenu (nm)
LU	lineární jednotky
MALS	Multi Angle Light Scattering
MEA	multiethynylaren
M-MtL _n	komplex monomer-aktivní centrum
mol. %	molární procenta (%)
MOP	Mikroporézní Organické Polymery

MtL _n	katalytické centrum
M _w	hmotnostní střed relativní molekulové hmotnosti
n _{ArM}	počet aromatických uhlíků v monomerní jednotce
nbd	norborna-2,5-dien
n _E	látkové množství nezreagovaných ethynylových skupin (mmol/g)
p/p ₀	rovnovážný relativní tlak
P1 - P23	kódy příslušných polyacetylenových sítí
Pc(1,4-DEB)	polycyklotrimer vzniklý polycyklotrimerizací 1,4-diethynylbenzenu
Pc(2,6-DEA)	polycyklotrimer vzniklý polycyklotrimerizací 2,6-diethynylanthracenu
Pc(2,6-DEN)	polycyklotrimer vzniklý polycyklotrimerizací 2,6-diethynylnaftalenu
PhA	fenylacetylen
poly(1,3-DEB)	polyacetylenický polymer vzniklý polymerizací 1,3-diethynylbenzenu
poly(1,4-DEB)	polyacetylenický polymer vzniklý polymerizací 1,4-diethynylbenzenu
poly(4,4'-DEBPh)	polyacetylenický polymer vzniklý polymerizací 4,4'-diethynylbifenyly
poly(PhA)	polyfenylacetylen
PS	polystyren
Q _{st}	isosterické adsorpční teplo
S _{BET}	specifický povrch určený metodou BET (m ² /g)
SEC	Size Exclusion Chromatography
SEC/MALS	metoda Size Exclusion Chromatography využívající detektoru Multi Angle Light Scattering
SEC/PS	metoda Size Exclusion Chromatography využívající polystyrenovou kalibraci
SEM	Skenovací Elektronový Mikroskop

t	reakční doba
T	termodynamická teplota (K)
TGA	termogravimetrická analýza
THF	tetrahydrofuran
$V_{(\text{CH}_2\text{Cl}_2)}$	objem CH_2Cl_2 (ml)
$V_{(\text{H}_2\text{O})}$	objem vody (ml)
V_{molN_2}	objem jednoho molu kapalného dusíku
$V_{(\text{mon})}$	objem monomeru (ml)
V_{meso}	objem mesopórů (cm^3/g)
V_{mi}	objem mikropórů (cm^3/g)
X_{BU}	molární frakce větvících jednotek v polymeru
X_{LU}	molární frakce lineárních jednotek v polymeru
Y	výtěžek polymeru (%)
Δt	ekvilibrační časová prodleva (s)
ξ	stupeň konverze ethynylových skupin monomerních jednotek zapojených do makromolekuly

8 SEZNAM PUBLIKACÍ

Seznam publikací použitých v této práci

- Vladimíra Hanková, **Eva Slováková**, Jiří Zedník, Jiří Vohlídal, Radoslava Sivková, Hynek Balcar, Arnošt Zukal, Jiří Brus, Jan Sedláček: Polyacetylene-Type Networks Prepared by Coordination Polymerization of Diethynylarenes: New Type of Microporous Organic Polymers, *Macromol. Rapid Commun.* **2012**, 33, 158 - 163. Číslo reference: [130].
- **Eva Slováková**, Arnošt Zukal, Jiří Brus, Hynek Balcar, Libor Brabec, Dmitrij Bondarev a Jan Sedláček: Transition-Metal-Catalyzed Chain-Growth Polymerization of 1,4-Diethynylbenzene into Microporous Crosslinked Poly(phenylacetylene)s: the Effect of Reaction Conditions, *Macromol. Chem. Phys.* **2014**, 215, 1855 - 1869. Číslo reference: [131].
- **Eva Slováková**, Marjan Ješelnik, Ema Žagar, Jiří Zedník, Jan Sedláček, Sebastijan Kovačič: Chain-Growth Insertion Polymerization of 1,3-Diethynylbenzene High Internal Phase Emulsions into Reactive π -Conjugated Foams, *Macromolecules*, **2014**, 47, 4864 - 4869. Číslo reference: [132].
- Arnošt Zukal, **Eva Slováková**, Hynek Balcar, Jan Sedláček: Polycyclotrimers of 1,4-Diethynylbenzene, 2,6-Diethynylnaphthalene, and 2,6-Diethynylanthracene: Preparation and Gas Adsorption Properties, *Macromol. Chem. Phys.* **2013**, 214, 2016 - 2026. Číslo reference: [154].

Seznam publikací, které nebyly v této práci použity

- Sabina Stahlová, **Eva Slováková**, Petra Vaňkátová, Arnošt Zukal, Martin Kubů, Jiří Brus, Dmitrij Bondarev, Robert Moučka, Jan Sedláček: Chain-Growth Copolymerization of Functionalized Ethynylarenes With 1,4-Diethynylbenzene and 4,4'-Diethynylbiphenyl Into Conjugated Porous Networks, *European Polymer Journal*, **2015**, 67, 252 - 263.

9 PŘÍLOHY

- I. Vladimíra Hanková, **Eva Slováková**, Jiří Zedník, Jiří Vohlídal, Radoslava Sivková, Hynek Balcar, Arnošt Zukal, Jiří Brus, Jan Sedláček: Polyacetylene-Type Networks Prepared by Coordination Polymerization of Diethynylarenes: New Type of Microporous Organic Polymers, *Macromol. Rapid Commun.* **2012**, 33, 158 - 163.
- II. **Eva Slováková**, Arnošt Zukal, Jiří Brus, Hynek Balcar, Libor Brabec, Dmitrij Bondarev a Jan Sedláček: Transition-Metal-Catalyzed Chain-Growth Polymerization of 1,4-Diethynylbenzene into Microporous Crosslinked Poly(phenylacetylene)s: the Effect of Reaction Conditions, *Macromol. Chem. Phys.* **2014**, 215, 1855 - 1869.
- III. **Eva Slováková**, Marjan Ješelnik, Ema Žagar, Jiří Zedník, Jan Sedláček, Sebastijan Kovačič: Chain-Growth Insertion Polymerization of 1,3-Diethynylbenzene High Internal Phase Emulsions into Reactive π -Conjugated Foams, *Macromolecules*, **2014**, 47, 4864 - 4869.
- IV. Arnošt Zukal, **Eva Slováková**, Hynek Balcar, Jan Sedláček: Polycyclotrimers of 1,4-Diethynylbenzene, 2,6-Diethynyl-naphthalene, and 2,6-Diethynylanthracene: Preparation and Gas Adsorption Properties, *Macromol. Chem. Phys.* **2013**, 214, 2016 - 2026.

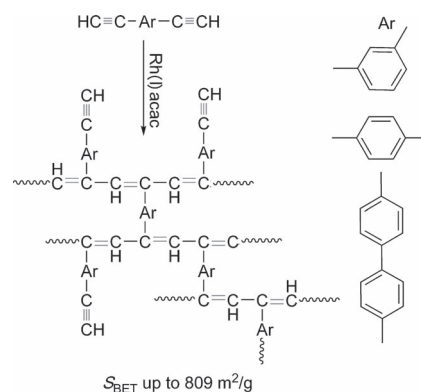
I.

Vladimíra Hanková, **Eva Slováková**, Jiří Zedník, Jiří Vohlídal, Radoslava Sivková, Hynek Balcar, Arnošt Zukal, Jiří Brus, Jan Sedláček: Polyacetylene-Type Networks Prepared by Coordination Polymerization of Diethynylarenes: New Type of Microporous Organic Polymers, *Macromol. Rapid Commun.* **2012**, 33, 158 - 163.

Polyacetylene-Type Networks Prepared by Coordination Polymerization of Diethynylarenes: New Type of Microporous Organic Polymers

Vladimíra Hanková, Eva Slováková, Jiří Zedník, Jiří Vohlídal,
Radoslava Sivkova, Hynek Balcar, Arnošt Zukal, Jiří Brus, Jan Sedláček*

Microporous organic polymers (MOP) of a new type have been synthesised in high yields by a simple coordination polymerization of 1,3-diethynylbenzene, 1,4-diethynylbenzene and 4,4'-diethynylbiphenyl catalysed by [Rh(cod)acac] and [Rh(nbd)acac] complexes. The new MOPs are non-swellable polyacetylene-type conjugated networks consisting of ethynylaryl-substituted polyene main chains that are crosslinked by arylene linkers. Prepared MOP samples have a mole fraction of branching units (by ^{13}C CP/MAS NMR) from 0.30 to 0.47 and exhibit the BET (Brunauer-Emmett-Teller) surface up to $809\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$ and hydrogen uptake up to 0.69 wt% (77 K, H_2 pressure 750 torr).



1. Introduction

Crosslinked microporous organic polymers (MOP) are intensively studied as materials with potential applications particularly in gas adsorption and storage.^[1–12] Examples of MOPs of this type include hyper-crosslinked poly(styrene-co-divinylbenzene),^[8,9] polyanilines,^[13] polypyrroles,^[14] poly(arylenevinylene)^[15] and networks of

aromatic rings.^[11,16–18] Another types of crosslinked MOPs have been prepared from acetylene-type monomers.^[19] Starting materials were either a mixture of di- and tri-ethynylarenes or a mixture of these ethynylarenes with (di- or tri-) iodo- or bromoarenes (average functionality of monomers, $f > 2$). MOPs of the poly(arylenebutadiynylene)^[20] and poly(aryleneethynylene)^[21–23] type were prepared from these mixtures via the Pd-catalysed homo- and cross-coupling. The specific surface area, $S_{\text{BET}} \approx 1000\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$ was mostly reported for these networks. An exceptionally high value ($S_{\text{BET}} = 1917\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$) was reported by Holst et al.^[24] for networks based on monomers with $f = 4$ containing an sp^3 central carbon [tetrakis(4-ethynylphenyl)methane and tetrakis(4-iodophenyl)methane]. Cooper et al.^[2] studied poly(aryleneethynylene) networks in terms of their hydrogen storage capacity and revealed the hydrogen uptake up to 1.14 wt% (1.13 bar, 77 K).

An alternative path of transformation of ethynylarenes of higher functionality into MOPs might consist in coordination polymerization of these monomers catalysed by transition metal catalysts via methods known from preparation of linear poly(monosubstituted acetylene)s.^[25,26] For example, coordination polymerization of a non-vicinal

V. Hanková, E. Slováková, Dr. J. Zedník, Prof. J. Vohlídal,
R. Sivkova, Prof. J. Sedláček

Department of Physical and Macromolecular Chemistry,
Faculty of Science, Charles University in Prague,
Hlavova 2030, CZ-128 40 Prague 2, Czech Republic
E-mail: jansedl@natur.cuni.cz

Dr. H. Balcar, Dr. A. Zukal
J. Heyrovský Institute of Physical Chemistry, v.v.i., Academy
of Sciences of the Czech Republic, Dolejšková
3, 182 23 Prague 8, Czech Republic

Dr. J. Brus
Institute of Macromolecular Chemistry, v.v.i., Academy
of Sciences of the Czech Republic, Heyrovský
Sq. 2, 16206 Prague 6, Czech Republic

diethynylbenzene may be assumed to yield a crosslinked polyacetylene-type poly(diethynylbenzene) that might represent an unsaturated analogue of poly(divinylbenzene). If a high extent of crosslinking is achieved, the microporous character of crosslinked polyacetylene-type polymers (contributed by a partly rigid character of the polyene main chains) seems to be promising. To the best of our knowledge, no report is available in the literature on this type of polymerization leading to MOP products. The polymerization of 1,4-diethynylbenzene described by Yang and co-workers was optimised for formation of soluble linear or partly branched poly[(4-ethynylphenyl)acetylene]_s,^[27] which were further studied as stimuli-responsive materials.^[28] Russo and co-workers^[29] described oxidative and catalytic polymerization of 4,4'-diethynylbiphenyl into insoluble polymers. However, the products porosity and adsorption properties have not been studied.

In this contribution, we report the first results on Rh-catalysed coordination polymerizations of non-vicinal diethynylarenes yielding networks that may be denoted as polyacetylene-type MOPs. The efficiency of newly prepared networks in hydrogen adsorption is discussed as well.

2. Experimental Section

2.1. Materials

Trimethylsilylacetylene, 4,4'-dibromobiphenyl, acetylacetonato-(cycloocta-1,5-diene)rhodium(I) [Rh(cod)acac], acetylacetonato-(norborna-2,5-diene)rhodium(I), [Rh(nbd)acac], bis(triphenylphosphine) palladium(II) dichloride [(PdCl₂(PPh₃)₂)], triphenylphosphine (PPh₃) and Cu₂I₂ (all by Sigma-Aldrich) were used as obtained. 1,3-Diethynylbenzene (1,3-DEB) and 1,4-diethynylbenzene (1,4-DEB) (both Sigma-Aldrich) were purified by vacuum distillation (1,3-DEB) and vacuum sublimation (1,4-DEB). Dichloromethane (Lachema, Czech Republic) was distilled from P₂O₅. 4,4'-Diethynylbiphenyl (4,4'-DEBPh) was prepared by Sonogashira coupling from trimethylsilylacetylene and 4,4'-dibromobiphenyl catalysed by [PdCl₂(PPh₃)₂]/Cu₂I₂/PPh₃ followed by deprotection of 4,4'-bis(trimethylsilylethynyl)biphenyl intermediate by tetrabutylammonium fluoride. The crude product was twice crystallized from *n*-hexane. ¹H and ¹³C NMR spectral characteristics of prepared 4,4'-DEBPh were in agreement with literature.^[21]

2.2. Techniques

For size exclusion chromatography (SEC) two devices were used: (i) Agilent Technologies 1100 Series apparatus with refractive index (RI) detector that provided apparent molecular-weight characteristics based on columns calibration with polystyrene (PS) standards. (ii) SEC/MALS apparatus equipped with Wyatt multi-angle light-scattering detector DAWN EOS and RI detector that provided absolute molecular-weight characteristics. Two PL-gel columns (Mixed B and Mixed C) and tetrahydrofuran (THF) as a mobile phase were used with both SEC devices.

All ¹³C CP/MAS NMR spectra were measured at 11.7 T using a Bruker Avance 500 WB/US NMR spectrometer in a

double-resonance 4-mm probehead at spinning frequency 12 kHz. The length of 90° (¹H) pulse was 2.5 μs, strength of spin-locking field $B_1(^{1}\text{H},^{13}\text{C})$ expressed in frequency units $\omega_1/2\pi = \gamma B_1$ was 64 kHz, the recycle delay was 6 s and cross-polarization contact time was 3 ms to reach quantitative results. During the acquisition of NMR signals heteronuclear TPPM (two-pulse phase-modulated) decoupling at $\omega_1/2\pi = 89.3$ kHz was applied. Active cooling was used to compensate frictional heating of rotating samples.^[30]

DR UV/vis spectra of polymers were recorded using a Perkin-Elmer Lambda 950 spectrometer.

Adsorption isotherms of nitrogen and hydrogen at 77 K were determined using an ASAP 2020 (Micromeritics) volumetric instrument equipped with three pressure transducers covering 133 Pa, 1.33 kPa and 133 kPa ranges. Polymer samples were outgassed as follows: Starting from room temperature the polymer was outgassed at 353 K (heating ramp of 0.5 K min⁻¹) until the residual pressure of 1 Pa. After 1 h delay at 353 K, the temperature was further increased (heating ramp of 1 K min⁻¹) up to 383 K. The sample was outgassed at this temperature under turbomolecular pump vacuum for 6 h. The BET surface area, S_{BET} , was determined by means of nitrogen adsorption data in relative pressure range from 0.05 to 0.25. The BET transform plots (see Supporting information, Figure S1) was linear in this pressure range, which includes the limits suggested previously.^[31] for analysis of nitrogen adsorption on microporous polymers. The micropore volume V_{MI} was determined according to a previous report.^[32]

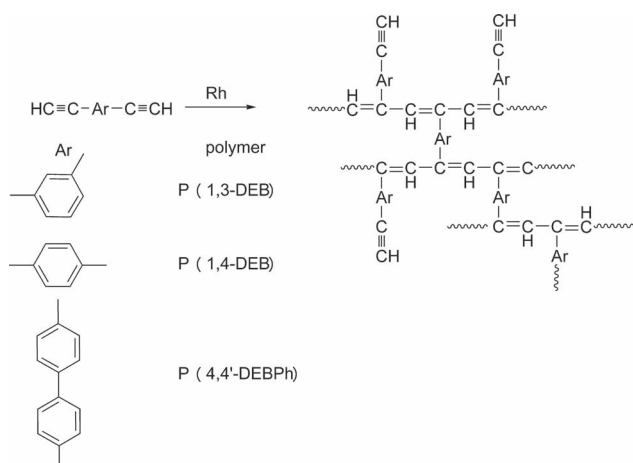
2.3. Polymerizations

All polymerizations were carried out in CH₂Cl₂ at room temperature. The initial concentrations were as follows: [Monomer]₀ = 0.6 mol L⁻¹, [Catalyst]₀ = 0.006 mol L⁻¹. All polymerizations proceeded as precipitation reactions. After 180 min, the reaction suspension was poured into the excess of CH₂Cl₂ and the solid polymer was washed by decantation in CH₂Cl₂ and then in methanol. Finally, the product was separated by filtration, dried in vacuo and the yield was determined gravimetrically.

3. Results and Discussion

3.1. Synthesis and Spectroscopic Characterization of Polymers

Mononuclear Rh(I) complexes, [Rh(nbd)acac] and [Rh(cod)acac] were used as polymerization catalysts. These catalysts (without a cocatalyst) are known to polymerize efficiently acetylenic monomers with one-terminal triple bond into linear high molecular-weight poly(monosubstituted acetylene)s.^[33–36] Using these catalysts, three diethynylarenes (1,3-DEB, 1,4-DEB, 4,4'-DEBPh), that is, monomers with two equal terminal triple bonds, were polymerized in our study (see Scheme 1). The following list summarises the prepared polymers and their codes: (i) poly(1,3-diethynylbenzene) and poly(1,4-diethynylbenzene) prepared with [Rh(cod)acac] catalyst, codes: P(1,3-DEB)_C and P(1,4-DEB)_C, respectively, (ii) poly(1,3-diethynylbenzene), poly(1,4-diethynylbenzene) and poly(4,4'-diethynylbiphenyl) prepared with



Scheme 1. Synthesis of polyacetylene-type MOPs.

[Rh(nbd)acac] catalyst, codes: P(1,3-DEB)_N, P(1,4-DEB)_N and P(4,4'-DEBPh)_N, respectively.

In all polymerizations, the slightly yellow solution of catalyst turned red after addition of a colourless monomer solution that indicated monomer transformation into conjugated polyacetylene-type polymer. Later (2–5 min), the onset of precipitation of a red-brown polymer was observed by naked eye. As the reaction continued the amount of voluminous polymer precipitate was increasing. In the case of P(1,4-DEB)_N synthesis, we succeeded in SEC analysis of the soluble polymer before its precipitation. A withdrawn sample of the reaction mixture (reaction time 2–3 min) was immediately diluted with THF (1/100, V/V) and analysed by (i) SEC/MALS and (ii) SEC device using PS calibration of columns. Analyses provided following values of weight-average molecular weight, \bar{M}_w : an absolute value, $\bar{M}_w(\text{MALS}) = 3.1 \times 10^6$ and an apparent value, $\bar{M}_w(\text{PScal}) = 2.1 \times 10^5$. The relation $\bar{M}_w(\text{MALS}) \gg \bar{M}_w(\text{PScal})$ indicates that the analysed P(1,4-DEB)_N was (even at the onset of its formation) highly branched or partly crosslinked. The product precipitation observed during the polymerization of all diethynylarenes thus evidently reflects the crosslinking of the polymers formed.

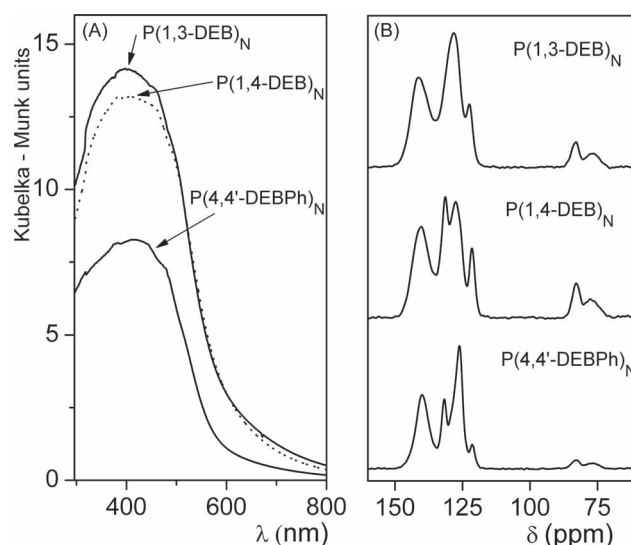


Figure 1. DR UV/vis spectra (panel A) and ¹³C CP/MAS NMR spectra (panel B) of polymers prepared with [Rh(nbd)acac].

The isolated yields of polymers were from 80% to 90% (see Table 1). All polymers prepared were brown-red brittle solids insoluble and non-swelling in tested solvents (THF, CH₂Cl₂, CHCl₃ and benzene). Figure 1 shows the DR UV/vis spectra of polymers prepared with [Rh(nbd)acac]. Very similar DR UV/vis spectra resulted for polymers prepared with [Rh(cod)acac]. Spectra of all polymers showed a broad absorption band with maximum in the region from 370 to 420 nm and a low-energy absorption edge from 590 to 640 nm. We ascribed this band to π - π^* transition of partly conjugated main polymer chains according to the assignment of UV/vis bands of linear (substituted) polyacetylenes.^[37,38] ¹³C CP/MAS NMR spectra of all poly(diethynylarenes) contained (i) a broad, partly resolved signal in the region 115–150 ppm that corresponds to the resonance of aromatic carbons and carbons of the polymer main chains^[39] and (ii) signals at about $\delta = 83$ and 76 ppm that correspond to carbons of non-transformed pendant ethynyls. Spectra of polymers prepared with [Rh(nbd)acac] are shown in Figure 1, the same pattern of spectra resulted for polymers prepared with [Rh(cod)acac]. The polymers prepared can be assumed

Table 1. Yield (Y), degree of branching (DB) (by ¹³C CP/MAS NMR) and adsorption characteristics of poly(diethynylarene) networks. S_{BET} is the specific surface area obtained from the N₂ adsorption isotherm using BET approach, V_{MI} is the micropore volume, $a_{\text{H}_2,750\text{torr}}$ is the volume of H₂ (in cm³ at STP (Standard Temperature and Pressure)) adsorbed on 1 g of a network (H₂ pressure = 750 torr).

Sample	Y [%]	DB	S_{BET} [m ² g ⁻¹]	V_{MI} [cm ³ g ⁻¹]	$a_{\text{H}_2,750\text{torr}}$ [cm ³ (STP) g ⁻¹]	$a_{\text{H}_2,750\text{torr}}/S_{\text{BET}}$ [cm ³ (STP) m ⁻²]
P(1,3-DEB) _C	90	0.39	498	0.151	49.5	0.099
P(1,4-DEB) _C	80	0.44	512	0.160	59.3	0.116
P(1,3-DEB) _N	83	0.46	653	0.206	66.9	0.102
P(1,4-DEB) _N	85	0.30	809	0.247	77.8	0.096
P(4,4'-DEBPh) _N	87	0.47	731	0.224	73.4	0.100

to consist of two kinds of monomeric units: (i) linear units in which only one ethynyl group was transformed into a segment of polymer main chain, whereas the second ethynyl remained non-transformed and (ii) branching units in which both ethynyl groups were changed into the segments of polymer main chains. The mole fraction of branching units can be considered as degree of branching of a polymer, DB . Values of DB were obtained from ^{13}C CP/MAS NMR data according to Equation (1).

$$DB = [1 - A_T/A_{ArD}(n_{Ar}/2 + 1)] / (A_T/A_{ArD} + 1). \quad (1)$$

Symbol n_{Ar} stands for the number of aromatic carbon atoms per a monomeric unit, A_T is the integral intensity of signals of triple-bond carbons and A_{ArD} is the integral intensity of signals of aromatic and main chain double-bond carbons. As evident from Table 1, DB values from 0.30 to 0.47 resulted for polymers prepared. No systematic relation was found between the DB values and the type of catalysts and/or monomer applied for polymers preparation. ^{13}C CP/MAS NMR results support the idea that polymers prepared are the polyacetylene-type networks with ethynylaryl-substituted polyene main chains that are crosslinked via arylene linkers, as it is depicted in Scheme 1.

3.2. Nitrogen Adsorption Characteristics of Prepared Polymers

Nitrogen adsorption isotherms revealed microporous character of all poly(diethynylarene)s prepared. The isotherms on the polymers derived from 1,3-DEB and 1,4-DEB monomers exhibited typical flat hysteresis loop reminiscent of type H4 hysteresis of IUPAC classifications.

The isotherm on $\text{P}(4,4'\text{-DEBPh})_N$ sample exhibited hysteresis loop of the type H3 of IUPAC classifications. The discussed difference in isotherms is evident from Figure 2 (panel A) where all the nitrogen isotherms are shown. Pore size distributions calculated from desorption branches of nitrogen isotherms using BJH (Barrett-Joyner-Halenda) algorithm are displayed in Supporting information (Figure S2). Samples $\text{P}(1,3\text{-DEB})_C$, $\text{P}(1,4\text{-DEB})_C$, $\text{P}(1,3\text{-DEB})_N$ and $\text{P}(1,4\text{-DEB})_N$ contain a minimal volume of very small pores, which corresponds to the step desorption of the end of hysteresis loop. The hysteresis loop of the isotherm on the sample $\text{P}(4,4'\text{-DEBPh})_N$ indicates the presence of mesopores, which volume can be assessed roughly as $\approx 0.7 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$. This finding may reflect a higher length of 4,4'-biphenylene crosslinks joining polyene chains of $\text{P}(4,4'\text{-DEBPh})_N$. Hysteresis loops of isotherms on all samples are not closed. This phenomenon of so-called low-pressure hysteresis is typical for nitrogen adsorption on "soft" polymer adsorbents. The detailed discussion and possible explanation are given in ref.[31]. The texture parameters of polymers prepared are summarized in Table 1. The BET surface area, S_{BET} , ranged from 498 to 809 $\text{m}^2 \text{ g}^{-1}$ and for polymers derived from 1,3-DEB and 1,4-DEB it showed a slight correlation with the type of monomer and catalyst applied for synthesis: (i) polymers prepared with $[\text{Rh}(\text{nbd})\text{acac}]$ exhibited higher S_{BET} values in comparison with polymers prepared with $[\text{Rh}(\text{cod})\text{acac}]$, (ii) higher S_{BET} values resulted for polymers derived from 1,4-DEB in comparison with their counterparts derived from 1,3-DEB.

On the other hand, no straight correlation was found between S_{BET} and DB values. It indicates that besides DB , other factors may influence the specific surface area, for example, configurational structure of polyene main

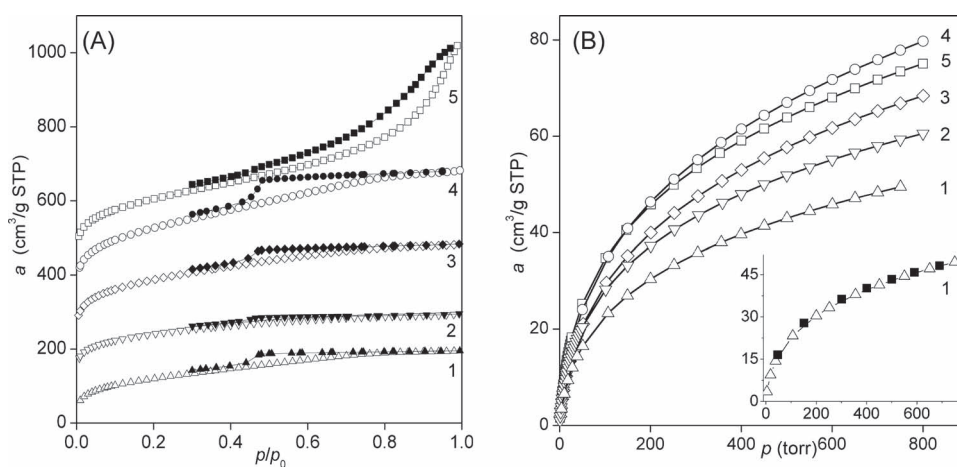


Figure 2. Nitrogen adsorption isotherms (panel A) and hydrogen adsorption isotherms (panel B) on samples $\text{P}(1,3\text{-DEB})_C$ (curves 1), $\text{P}(1,4\text{-DEB})_C$ (curves 2), $\text{P}(1,3\text{-DEB})_N$ (curves 3), $\text{P}(1,4\text{-DEB})_N$ (curves 4) and $\text{P}(4,4'\text{-DEBPh})_N$ (curves 5). Solid points denote desorption. Nitrogen adsorption isotherms No. 2, 3, 4 and 5 are shifted vertically by $100 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ STP each, the nitrogen adsorption isotherm No. 1 is not shifted. Inset in panel B shows representative points for hydrogen adsorption (empty points) and desorption (solid points) on $\text{P}(1,3\text{-DEB})_C$.

chains of the networks. The insolubility of networks, however, makes the configuration of polyene main chains very difficult to be reliably revealed.

The above survey shows that the texture parameters of studied poly(diethynylarene)s are partly sensitive to the parameters of the synthesis. Research is in progress in our laboratory aimed to obtaining a further insight into the above outlined relations.

3.3. Hydrogen Adsorption on Prepared Polymers

Hydrogen adsorption isotherms are shown in Figure 2 (panel B). In contrast with nitrogen adsorption, the adsorption of hydrogen on all polymers was reversible (see the insert in Figure 2). Hydrogen adsorption capacities of polymers, $a_{\text{H}_2,750\text{torr}}$, are summarised in Table 1. Symbol $a_{\text{H}_2,750\text{torr}}$ stands for the volume of H_2 in cm^3 (at STP conditions) adsorbed on 1 g of polymer (adsorption conditions: temperature 77 K, H_2 pressure 750 torr). As evident from Table 1, values of $a_{\text{H}_2,750\text{torr}}$ from 49.5 to 77.8 $\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$ (STP) were achieved that corresponded to hydrogen uptake from 0.44 to 0.69 wt%. The inspection of data in Table 1 showed that the ratio $a_{\text{H}_2,750\text{torr}}/S_{\text{BET}}$ was nearly constant for all the polymers tested, that is, the hydrogen adsorption capacities were proportional to the surface area S_{BET} .

4. Conclusion

The efficiency of coordination polymerization for the transformation of non-vicinal diethynylarenes into MOPs has been demonstrated and MOPs of a new type, polyacetylene-type MOPs, have been prepared. Polyacetylene-type MOPs consisting of ethynylaryl-substituted polyene main chains crosslinked via arylene crosslinks may represent an easy accessible alternative to poly(aryleneethynylene)-type MOPs which are step growth polymerizations products. Prepared MOPs exhibit the S_{BET} area up to 809 $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$ and seem to be promising for adsorption and gas-storage applications. As the texture parameters of polyacetylene-type MOPs were found to be partly sensitive to the conditions of synthesis, a further optimisation of physical properties (hydrogen uptake, in particular) of these materials seems to be possible.

Supporting Information

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

Acknowledgements: Financial support of the Ministry of Education of the Czech Republic (V.H., E.S., J.Z., J.S., project no.

MSM0021620857), the Czech Science Foundation [(V.H., E.S., J.Z., J.S. H.B., A.Z., projects no. P108/11/1661) and (A.Z., project no. 203/08/0604)] and the Science Foundation of Charles University (V.H., project no. 135210 B-CH) is gratefully acknowledged. V.H. is indebted to the Czech Science Foundation for fellowship (project no. 203/08/H032).

Received: September 10, 2011; Revised: October 17, 2011; Published online: November 22, 2011; DOI: 10.1002/marc.201100599

Keywords: adsorption; conjugated polymers; hydrogen storage; microporous organic polymers; polyacetylenes

- [1] N. B. McKeown, P. M. Budd, *Macromolecules* **2010**, *43*, 5163.
- [2] A. I. Cooper, *Adv. Mater.* **2009**, *21*, 1291.
- [3] A. Thomas, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 8328.
- [4] J. X. Jiang, A. I. Cooper, Microporous organic polymers: design, synthesis, and function, in *Functional Metal-Organic Frameworks: Gas Storage, Separation and Catalysis, Book Series: Topics in Current Chemistry, Vol. 293*, Springer-Verlag, Berlin **2010**, p. 1.
- [5] S. Tedds, A. Walton, D. P. Broom, D. Book, *Faraday Discuss.* **2011**, *151*, 75.
- [6] P. M. Budd, A. Butler, J. Selbie, K. Mahmood, N. B. McKeown, B. Ghanem, K. Msayib, D. Book, A. Walton, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2007**, *9*, 1802.
- [7] J. Germain, J. M. J. Fréchet, F. Svec, *Small* **2009**, *5*, 1098.
- [8] J. Germain, J. Hradil, J. M. J. Fréchet, F. Svec, *Chem. Mater.* **2006**, *18*, 4430.
- [9] J. Y. Lee, C. D. Wood, D. Bradshaw, M. J. Rosseinsky, A. I. Cooper, *Chem. Commun.* **2006**, 2670.
- [10] K. Zhang, B. Tiede, F. Vilela, P. J. Skabara, *Macromol. Rapid Commun.* **2011**, *32*, 825.
- [11] K. V. Rao, S. Mohapatra, C. Kulkarni, T. K. Maji, S. J. George, *J. Mater. Chem.* **2011**, *21*, 12958.
- [12] A. Thomas, P. Kuhn, J. Weber, M. M. Titirici, M. Antonietti, *Macromol. Rapid Commun.* **2009**, *30*, 221.
- [13] J. Germain, J. M. J. Fréchet, F. Svec, *J. Mater. Chem.* **2007**, *17*, 4989.
- [14] J. Germain, J. M. J. Fréchet, F. Svec, *Chem. Commun.* **2009**, 1526.
- [15] R. Dawson, F. Su, H. Niu, C. D. Wood, J. T. A. Jones, Y. Z. Khimiyak, A. I. Cooper, *Macromolecules*, **2008**, *41*, 1591.
- [16] J. Germain, F. Svec, J. M. J. Fréchet, *Chem. Mater.* **2008**, *20*, 7069.
- [17] J. Schmidt, M. Werner, A. Thomas, *Macromolecules* **2009**, *42*, 4426.
- [18] J. Smidt, J. Weber, J. D. Epping, M. Antonietti, A. Thomas, *Adv. Mat.*, **2009**, *21*, 702.
- [19] J. Liu, J. W. Y. Lam, B. Z. Tang, *Chem. Rev.* **2009**, *109*, 5799.
- [20] J. X. Jiang, F. Su, H. Niu, H. C. D. Wood, N. L. Campbell, Y. Z. Khimiyak, A. I. Cooper, *Chem. Commun.* **2008**, 486.
- [21] J. X. Jiang, F. Su, A. Trewin, C. D. Wood, H. Niu, T. A. Jones, Y. Z. Khimiyak, A. I. Cooper, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 7710.
- [22] X. Jiang, F. Su, A. Trewin, C. D. Wood, N. L. Campbell, H. Niu, C. Dickinson, A. Y. Ganin, M. J. Rosseinsky, Y. Z. Khimiyak, A. I. Cooper, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 8574.
- [23] W. Lu, D. Yuan, D. Zhao, C. I. Schilling, O. Plietzsch, T. Muller, S. Bräse, J. Guenther, J. Blümel, R. Krishna, Z. Li, H.-C. Zhou, *Chem. Mater.* **2010**, *22*, 5964.
- [24] J. R. Holst, E. Stöckel, D. J. Adams, A. I. Cooper, *Macromolecules*, **2010**, *43*, 8531.
- [25] M. Shiotsuki, F. Sanda, T. Masuda, *Polym. Chem.* **2011**, *2*, 1044.
- [26] J. Sedláček, J. Vohlídal, *Collect. Czech. Chem. Commun.* **2003**, *68*, 1745.

- [27] X. Zhan, M. Yang, Z. Lei, *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2002**, *184*, 139.
- [28] Y. Li, M. Yang, M. Ling, Y. Zhu, *Sens. Actuators B: Chem.* **2007**, *122*, 560.
- [29] A. Bolasco, F. Chimenti, A. Frezza, A. Furlani, G. Infante, E. Muraglia, G. Ortaggi, G. Polzonetti, M. V. Russo, G. Sleiter, *Polymer*, **1992**, *33*, 3049.
- [30] J. Brus, *Solid-State Nucl. Magn. Reson.* **2000**, *16*, 151.
- [31] J. Weber, J. Schmidt, A. Thomas, W. Böhlmann, *Langmuir* **2010**, *26*, 15650.
- [32] S. Lowell, J. E. Shields, M. A. Thomas, M. Thommes, in *Characterization of Porous Solids and Powders: Surface Area, Pore Size and Density*, Kluwer, Dordrecht, The Netherlands **2004**, 129.
- [33] J. Svoboda, J. Sedláček, J. Zedník, G. Dvořáková, O. Trhliková, D. Rědrová, H. Balcar, J. Vohlídal, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2008**, *46*, 2776.
- [34] P. Mastroilli, C. F. Nobile, V. Gallo, G. P. Suranna, G. Farinola, *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2002**, *184*, 73.
- [35] H. Hori, C. Six, W. Leitner, *Macromolecules* **1999**, *32*, 3178.
- [36] O. Trhliková, J. Zedník, J. Vohlídal, J. Sedláček, *Macromol. Chem. Phys.* **2011**, *212*, 1987.
- [37] D. Bondarev, J. Zedník, I. Plutnarová, J. Vohlídal, J. Sedláček, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2010**, *48*, 4296.
- [38] T. Masuda, S. M. Abdul Karim, R. Nomura, *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2000**, *160*, 125.
- [39] J. Sedláček, J. Vohlídal, S. Cabioch, O. Lavastre, P. Dixneuf, H. Balcar, M. Štícha, J. Pflieger, V. Blechta, *Macromol. Chem. Phys.* **1998**, *199*, 155.

SUPPORTING INFORMATION

For Manuscript: number marc.201100599

Polyacetylene-Type Networks Prepared by Coordination Polymerization of Diethynylarenes: New Type of Microporous Organic Polymers

Vladimíra Hanková, Eva Slováková, Jiří Zedník, Jiří Vohlídal, Radoslava Sivkova, Hynek Balcar, Arnošt Zukal, Jiří Brus, Jan Sedláček*

V. Hanková, E. Slováková, J. Zedník, J. Vohlídal, R. Sivkova, J. Sedláček
Department of Physical and Macromolecular Chemistry, Faculty of Science, Charles University in Prague, Hlavova 2030, CZ-128 40 Prague 2, Czech Republic

H. Balcar, A. Zukal
J. Heyrovský Institute of Physical Chemistry, v.v.i., Academy of Sciences of the Czech Republic, Dolejškova 3, 182 23 Prague 8, Czech Republic

J. Brus
Institute of Macromolecular Chemistry, v.v.i., Academy of Sciences of the Czech Republic, Heyrovský Sq. 2, 16206 Prague 6, Czech Republic

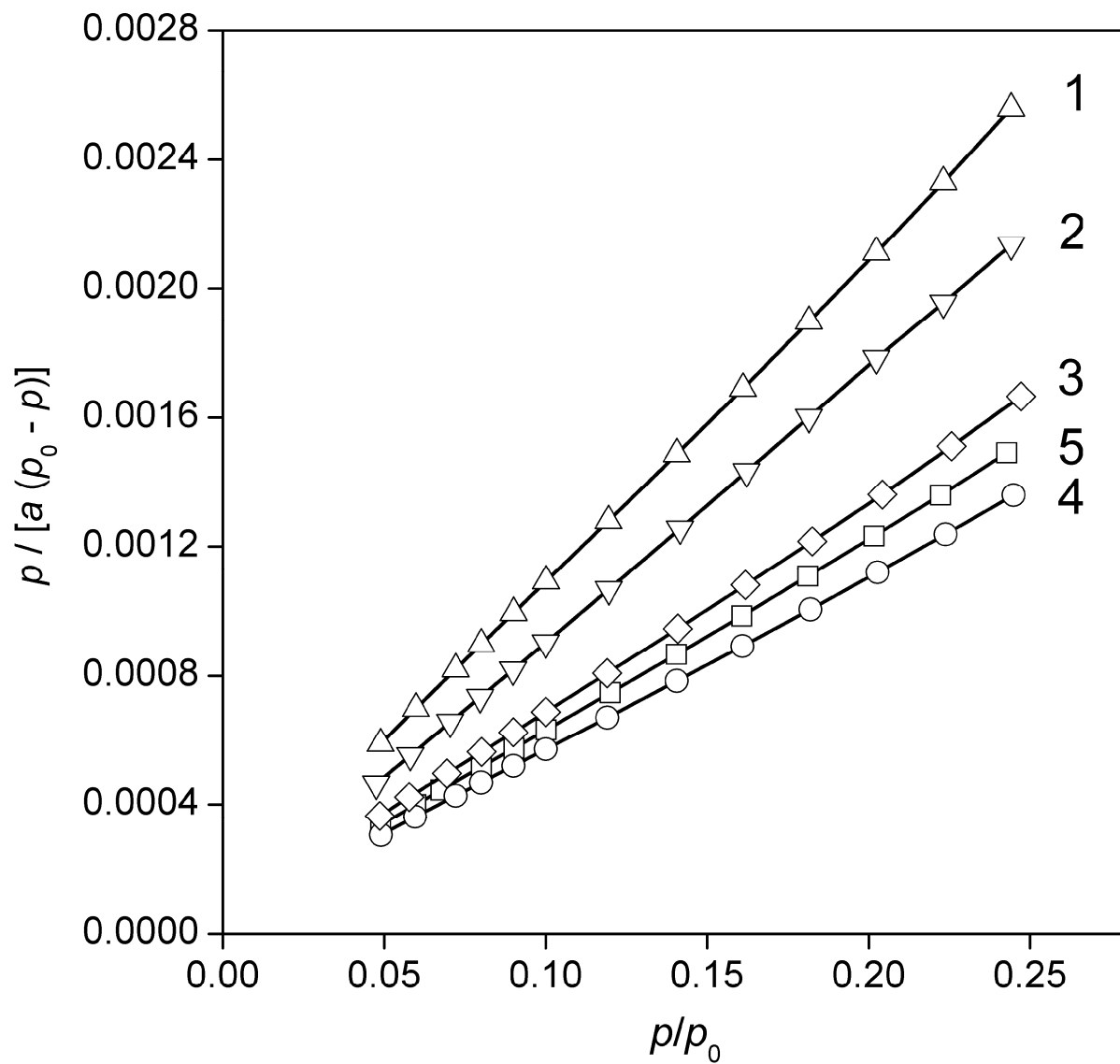


Figure S1. BET transform plots of the samples: P(1,3-DEB)_C (curve 1), P(1,4-DEB)_C (curve 2), P(1,3-DEB)_N (curve 3), P(1,4-DEB)_N (curve 4), and P(4,4'-DEBPh)_N (curve 5).

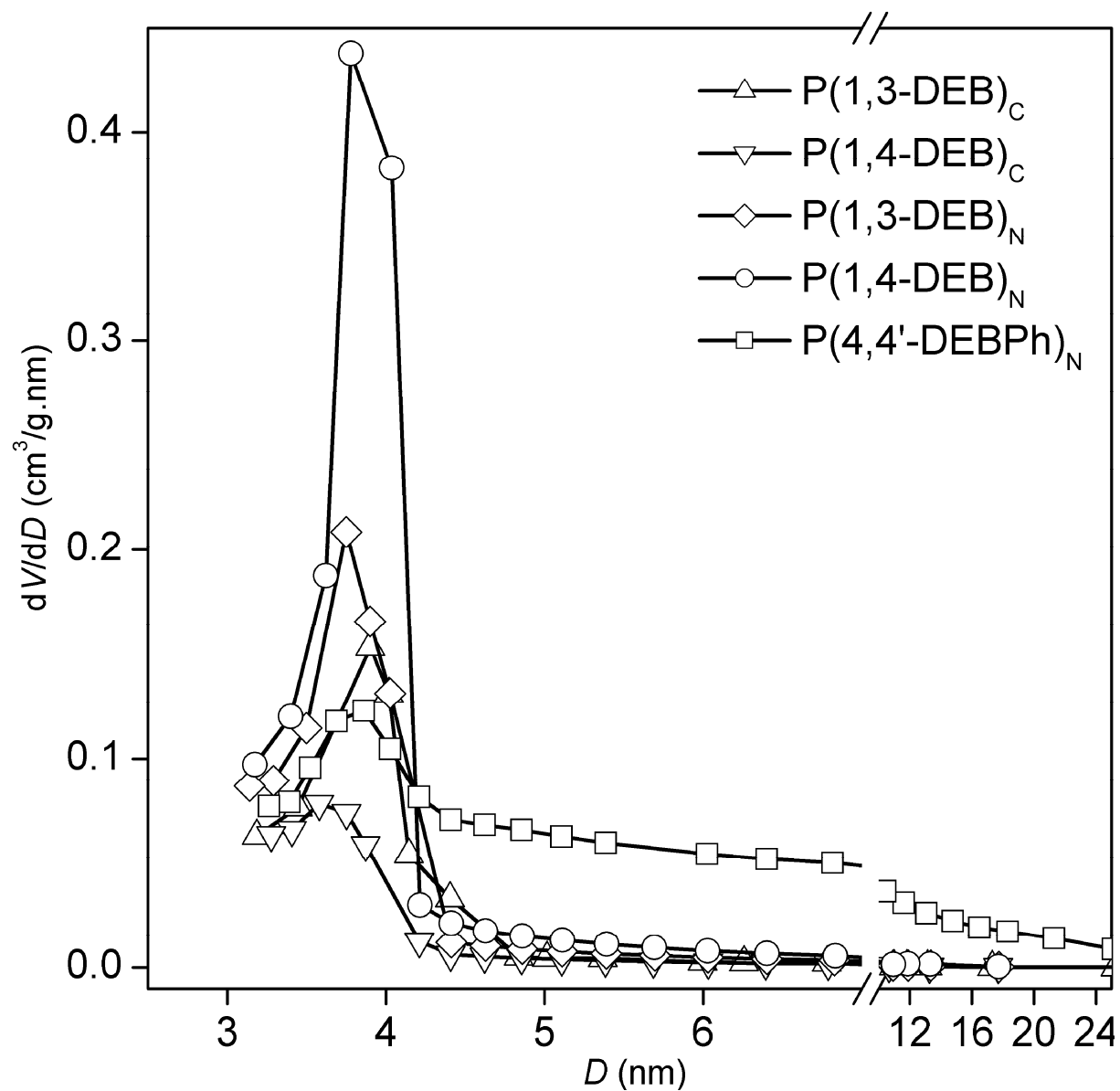


Figure S2. Pore size distributions of prepared samples. The spike on the end of distribution curves reflects an artifact caused by the spontaneous evaporation of nitrogen from very small pores.^[32]

For ref.^[32] see the list of references of the article.

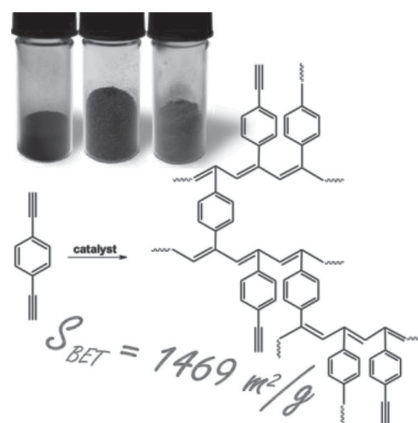
II.

Eva Slováková, Arnošt Zukal, Jiří Brus, Hynek Balcar, Libor Brabec, Dmitrij Bondarev a Jan Sedláček: Transition-Metal-Catalyzed Chain-Growth Polymerization of 1,4-Diethynylbenzene into Microporous Crosslinked Poly(phenylacetylene)s: the Effect of Reaction Conditions, *Macromol. Chem. Phys.* **2014**, 215, 1855 - 1869.

Transition-Metal-Catalyzed Chain-Growth Polymerization of 1,4-Diethynylbenzene into Microporous Crosslinked Poly(phenylacetylene)s: the Effect of Reaction Conditions

Eva Slováková, Arnošt Zukal, Jiří Brus, Hynek Balcar, Libor Brabec, Dmitrij Bondarev, Jan Sedláček*

Chain-growth polymerization of 1,4-diethynylbenzene into conjugated crosslinked polyacetylene-type poly(1,4-diethynylbenzene)s (PDEBs) is reported. While metathesis catalysts ($\text{WCl}_6/\text{Ph}_4\text{Sn}$, $\text{MoCl}_5/\text{Ph}_4\text{Sn}$, Mo Schrock carbene) fail in this polymerization, insertion Rh catalysts ($[\text{Rh}(\text{nbd})\text{acac}]$, $[\text{Rh}(\text{nbd})\text{Cl}]_2$) provide microporous PDEBs in high yields. The Brunauer–Emmett–Teller (BET) surface, S_{BET} , of PDEBs prepared with $[\text{Rh}(\text{nbd})\text{acac}]$ increases, in dependence on the polymerization solvent, in the order: THF \ll pentane $<$ benzene $<$ methanol $<$ CH_2Cl_2 . S_{BET} further increases with both increasing monomer concentration and increasing polymerization temperature and reaction time, reaching a highest value of $1469 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$. In addition to micropores, PDEBs contain mesopores. The mesopore volume and average mesopore diameter increase with the time and the temperature of the polymerization up to $2.52 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ and 22 nm (72 h, $75 \text{ }^\circ\text{C}$). The post-polymerization thermal treatment of PDEB ($280 \text{ }^\circ\text{C}$) results in formation of new crosslinks and modification of PDEB texture and sorption behavior manifested mainly by enhancement of H_2 adsorption capacity up to 4.55 mmol g^{-1} (77 K, 750 Torr).



E. Slováková, Dr. D. Bondarev, Prof. J. Sedláček
Department of Physical and Macromolecular Chemistry,
Faculty of Science, Charles University in Prague, Hlavova,
2030 CZ-128 43, Prague 2, Czech Republic
E-mail: jan.sedlacek@natur.cuni.cz

Dr. A. Zukal, Dr. H. Balcar, Dr. L. Brabec,
J. Heyrovský Institute of Physical Chemistry, v.v.i., Academy
of Sciences of the Czech Republic, Dolejškova 3, CZ-182 23,
Prague 8, Czech Republic

Dr. J. Brus
Institute of Macromolecular Chemistry, v.v.i., Academy of
Sciences of the Czech Republic, Heyrovský Sq. 2 CZ-162 06,
Prague 6, Czech Republic

1. Introduction

Porous polymers with pore sizes in the microporous range, reported often as microporous organic polymers (MOPs), have become materials of great and steadily increasing interest over the last decade.^[1–5] The potential applications of MOPs range from: i) gas separation and reversible storage,^[6–10] ii) catalysis,^[11–14] and iii) energy transformation and storage^[5,15,16] to iv) optoactive materials and sensors.^[17–19] The microporosity of the majority of MOPs results from their extensive crosslinking that provides morphological rigidity to these polymers.^[1–5] A wide spectrum

of synthetic paths to crosslinked MOPs is reported in the literature, mainly: polycondensations of multifunctional monomers,^[20,21] FeCl₃-catalyzed hypercrosslinking of arene-containing prepolymers and/or monomers,^[22,23] coupling reactions of multifunctional monomers,^[8,24] trimerization reactions,^[25,26] and others.

Acetylene monomers, ethynylarenes in particular, have been described many times as excellent starting materials for the synthesis of a variety of (mostly soluble) conjugated polymers and oligomers (see review by Tang and co-workers^[27]). Step-growth polymerizations, cyclotrimerizations, and chain-growth polymerizations have been mostly used as the synthesis methods. Some of these reactions have recently been modified by increasing the functionality of monomer(s) applied for the synthesis, and several types of MOPs based on acetylene monomers have been prepared. Highly conjugated poly(arylenebutadiynylene)^[28–30] and poly(arylene-ethynylene)^[28,29,31,32] networks prepared via step-growth Pd-catalyzed couplings are the best known MOPs of this type. The starting materials for these networks were either a mixture of multiethynylarenes (MEAs) or a mixture of MEAs with (multibromo)arenes or (multiiodo)arenes (average functionality of monomers, $f > 2$). The Brunauer–Emmett–Teller (BET) specific surface area, (S_{BET}) about 1000 m² g⁻¹ was prevalingly reported for these networks although exceptionally high S_{BET} values (1700–1900 m² g⁻¹)^[33,34] were revealed for networks prepared from tetrahedral monomers with $f = 4$. The reaction of MEAs with multi-azidoarenes (“click” reaction) is another step-growth path to MOPs (S_{BET} up to 1200 m² g⁻¹).^[10,33,35] The polycyclotrimerization of MEAs (f is from 2 to 4) was described as an efficient tool for the synthesis of polyarylene type MOPs (S_{BET} up to 1300 m² g⁻¹), in which the original arene cores of monomers were interconnected by benzenetriyl linkers formed via cyclotrimerization of three ethynyl groups of MEAs.^[26,34,36]

Chain-growth polymerization of acetylenes containing one terminal ethynyl group, HC≡CR, into monosubstituted polyacetylenes, [–HC=CR–]_{*n*}, represents the most studied mode of the transformation of acetylenes into conjugated polymers.^[27,37,38] Several hundreds of monomers have been polymerized in this way since 1970s.^[37–40] The polymerizations are mostly performed as catalyzed reactions: either metathesis catalysts (Mo and W compounds)^[41,42] or insertion catalysts (mainly Rh and Pd compounds)^[27,43–45] are used. The type of the polymerization catalyst affects the configurational structure of the prepared polymers. While Rh catalysts produce highly regular head-to-tail polyacetylenes with a high content (nearly 100%) of *cis*-double bonds the catalysts based on W and Mo compounds provide less regular polymers with both *cis*- and *trans*-double bonds in the main chains.^[27,37,41,46,47] Surprisingly, only several papers

report on the chain-growth polymerization of acetylenes aimed at the preparation of branched or crosslinked polyacetylenes that may, in principle, be achieved by a simple increase in the monomer functionality. Zhan and Yang^[48] and Lei et al.^[49] described homopolymerization of 1,4-diethynylbenzene (DEB) and copolymerization of DEB with phenylacetylene (PhA) catalyzed with Ni and Co catalysts. Dong and Ye^[45] reported Pd-catalyzed copolymerization of PhA with various diynes. The reaction conditions of all these polymerizations were optimized so that the soluble branched polyacetylenes resulted as the products. Recently, our group reported two types of conjugated networks derived from substituted acetylenes by the chain growth polymerization.^[50,51] The spontaneous polymerization of ethynylpyridines under quaternization with bis(bromomethyl)arenes provided ionic networks with the polyene main chains substituted with pyridyl and pyridiniumyl groups and crosslinked with –CH₂(arylene)CH₂– linkers.^[50] The Rh-catalyzed polymerization of several diethynylarenes ($f = 2$) provided networks with the polyene main chains substituted with ethynylaryl groups and crosslinked with arylene linkers.^[51] The diethynylarenes-based networks exhibited the MOP character with S_{BET} up to 800 m² g⁻¹. Results (reported as a rapid communication)^[51] further showed that DEB was the most suitable monomer for the polyacetylene networks synthesis.

In this paper, we report the influence of the reaction conditions (the type of the catalyst, solvent, temperature, catalyst, and monomer concentrations) on the chain-growth polymerization of 1,4-diethynylbenzene (DEB) into poly(1,4-diethynylbenzene) (PDEB) networks. The study was focused on the possibility to affect the porosity and the sorption capacity of prepared PDEBs by a proper choice of the reaction conditions. In addition to it, the post-polymerization modification of these networks was studied with the same aim.

2. Experimental Section

2.1. Materials

Acetylacetonato(norborna-2,5-diene)rhodium(I) ([Rh(nbd)acac]), (norborna-2,5-diene)rhodium(I) chloride dimer, ([Rh(nbd)Cl]₂), WCl₆, MoCl₅, tetraphenyltin (Ph₄Sn), triethylamine (Et₃N), methanol, pentane (anhydrous) (all by Sigma–Aldrich), and 2,6-dii sopropylphenylimido(neophylidene)molybdenum(VI)bis(*t*-butoxide) [Mo(=N–C₆H₃(*i*-Pr-2,6)₂)(=CHCMe₂Ph)(O-*t*-Bu)₂], (Mo Schrock carbene) (Strem) were used as obtained. DEB (TCI Europe) was purified by vacuum sublimation. Dichloromethane (Lachema, Czech Republic) was distilled from P₂O₅. Tetrahydrofuran (THF) (Sigma–Aldrich) was distilled from CaH₂ and CuI. Benzene (Sigma–Aldrich) used as a solvent in Rh-catalyzed polymerizations was distilled from P₂O₅. Purification of benzene

for the polymerizations with W and Mo catalysts is described elsewhere.^[52]

2.2. Polymerization

The polymerizations with W- and Mo-based catalysts were performed in benzene under vacuum using the break-seal technique. The polymerizations with Rh-based catalysts were performed under argon in following solvents: benzene, CH₂Cl₂, THF, methanol, pentane. The solutions of the catalysts were prepared by dissolving a weighed amount of catalyst in 5 mL of a given solvent. If a cocatalyst was applied (Ph₄Sn, Et₃N), it was dissolved together with the catalyst and the resulting solution was reacted at room temperature for 15 min under stirring. The polymerizations were started by fast introduction of the solution of DEB in 5 mL of a given solvent into the solution of the catalyst under stirring. The initial concentration of DEB in the reaction mixtures ranged from 0.2 to 1.2 mol L⁻¹, the catalyst concentration was either 6 or 18 mmol L⁻¹. The reaction mixtures were reacted for either 3 h or 72 h at either room temperature or 75 °C. The reaction mixtures were sealed in a thick wall glass ampoule reactor in the case of polymerizations performed at 75 °C. The polymerizations were finished by diluting the reaction mixture (containing the solid polymer) with the solvent used for the polymerization in the volume ratio 1:10. The solid polymer was mechanically ground (if necessary) washed by decantation with the solvent used for the polymerization and finally dried in vacuum at room temperature to constant weight. The polymer yield was determined gravimetrically. The thermal modification of the polymers was done in a Büchi B-585 glass oven. About 200 mg of the polymer was heated in this apparatus for 3 h at 280 °C under vacuum.

2.3. Techniques

All the Fourier transform IR (FTIR) spectra were measured on a Nicolet Magna IR 760 using the diffuse reflection mode (DRIFTS). Samples were diluted with KBr.

All the ¹³C cross-polarization magic-angle spinning (CP/MAS) NMR spectra of the solid polymers were measured at 11.7 T using a Bruker Avance III HD 500 US/WB NMR spectrometer (Karlsruhe, Germany, 2013). The finely powdered samples were placed into the 3.2-mm ZrO₂ rotors and the spinning frequency was always 20 kHz.

Diffuse reflectance (DR) UV-vis spectra of the solid polymers were recorded using a Perkin-Elmer Lambda 950 spectrometer. The polymers were diluted with BaSO₄ (1:10, w/w) before the measurements were carried out.

Thermogravimetric analysis (TGA) was performed at a TA Q500 apparatus under nitrogen atmosphere with heating rate 10 °C min⁻¹ in the range from 40 to 800 °C. The samples were treated at 100 °C for 60 min under nitrogen flow prior to analysis to remove trapped moisture from the sample.

Micrographs of the surface of polymers were made on a scanning electron microscope JEOL JSM-5500LV. Samples were covered with a Pt layer ca. 15 nm thick by means of a sputter coater BAL-TEC SCD 050.

Adsorption/desorption isotherms of nitrogen and hydrogen at 77 K and carbon dioxide at 273 K were recorded using an ASAP

2020 (Micromeritics) volumetric instrument. The fresh samples were degassed starting at an ambient temperature up to 353 K (temperature ramp of 0.5 K min⁻¹) until the residual pressure of 1.33 Pa was attained. After further heating at 353 K for 1 h, the temperature was increased (temperature ramp of 1 K min⁻¹) until the temperature of 383 K was achieved. Degassing was continued at this temperature under the turbomolecular pump vacuum for 12 h.

3. Results and Discussion

3.1. Evaluation of the Texture Parameters of Prepared Porous Polymers

Based on the nitrogen isotherms, the texture parameters of porous polymers were calculated. As typical for these adsorbents, some nitrogen isotherms show a pronounced hysteresis upon desorption down to low equilibrium pressures. The recent discussion on this phenomenon is available in refs.[36,53] The hysteresis effect has implications on the determination of texture parameters. Relatively reliable information on the surface area and on the volume and distribution of mesopores can be obtained using the BET and BJH methods, respectively. As the origin of the hysteresis is not fully understood, no clear answer can be expected from different methods of micropore analysis.^[53] In this contribution, the micropore volume was determined using the semi-empirical Horvath-Kavazoe method.

3.2. Poly(1,4-diethynylbenzene)s Prepared with Various Catalysts

1,4-Diethynylbenzene was polymerized in the chain-growth mode with Rh, Mo, and W catalysts (see Table 1) with the aim to prepare crosslinked PDEB according to Scheme 1. All the applied catalysts are known to be highly active in the polymerization of monofunctional arylacetylenes, PhA in particular, into (mostly soluble) linear high-molecular-weight poly(arylacetylene)s.^[37,38,54] Conditions and results of DEB polymerizations are summarized in Table 1 where also the codes of the polymers prepared are given. Benzene was used as the solvent for the polymerizations with Mo- and W-based catalysts for the high compatibility of these catalysts with aromatic solvents.^[38,39,55] The selection of CH₂Cl₂ for the polymerization with Rh-catalysts was based on our previous experience.^[51,54] The polymerizations catalyzed with [Rh(nbd)Cl]₂/Et₃N and [Rh(nbd)acac] (Table 1 No. 1, 2) proceeded smoothly and gave PDEB in 77% and 85% yields, respectively, in 3 h. The reaction mixture turned red immediately after mixing DEB and Rh catalyst solutions that indicated instantaneous formation of the polymer. The onset of precipitation of the dark red PDEB was observed by naked eye several minutes

Table 1. Polymerization of DEB with insertion Rh-based catalysts (in CH₂Cl₂) and Mo- and W-based metathesis catalysts (in benzene). Catalyst concentration = 6 mmol L⁻¹, initial DEB concentration = 0.6 mol L⁻¹, room temperature. *Y* and *X*_{BU} stand for the yield of PDEB and the mole fraction of branching units in PDEB, respectively. Surface area *S*_{BET} and micropore volume *V*_{MI} were evaluated from the nitrogen adsorption isotherm.

No.	PDEB code	Catalyst	Reaction time [h]	<i>Y</i> [%]	<i>X</i> _{BU}	<i>S</i> _{BET} [m ² g ⁻¹]	<i>V</i> _{MI} [cm ³ g ⁻¹]
1	PDEB1	[Rh(nbd)Cl] ₂ /Et ₃ N	3	77	0.30	516	0.210
2	PDEB2	[Rh(nbd)acac]	3	85	0.30	809	0.323
3	PDEB3	WCl ₆ /Ph ₄ Sn	24	39	0.33	11	0
4		MoCl ₅ /Ph ₄ Sn	24	2	nd ^{b)}	nd ^{b)}	nd ^{b)}
5		Mo-carbene ^{a)}	24	11	nd ^{b)}	nd ^{b)}	nd ^{b)}

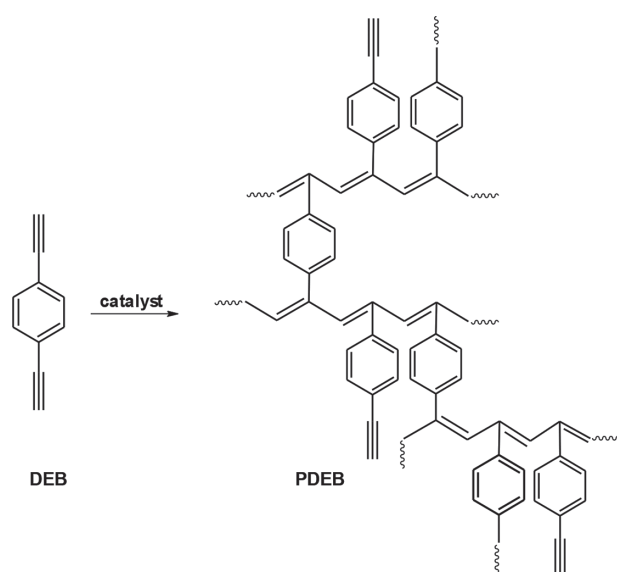
^{a)}Schrock carbene, for the formula see the Experimental Section; ^{b)}Not determined.

later. In the next reaction stage, a compact PDEB block was formed in the reaction vessel. The DEB polymerization with WCl₆/Ph₄Sn provided PDEB in a moderate yield only despite the prolongation of the reaction time to 24 h (see Table 1). PDEB was formed as a fine precipitate in this case. Only insoluble PDEBs were obtained as the final products in Rh- and W-catalyzed DEB polymerizations. This indicated the formation of the polymer networks. Both Mo catalysts tested (the ill-defined MoCl₅/Ph₄Sn catalyst and the well-defined Mo Schrock carbene) failed in the DEB polymerizations. The polymers prepared with Mo catalysts were insoluble in the reaction mixtures, however, they were formed in very low yields (Table 1).

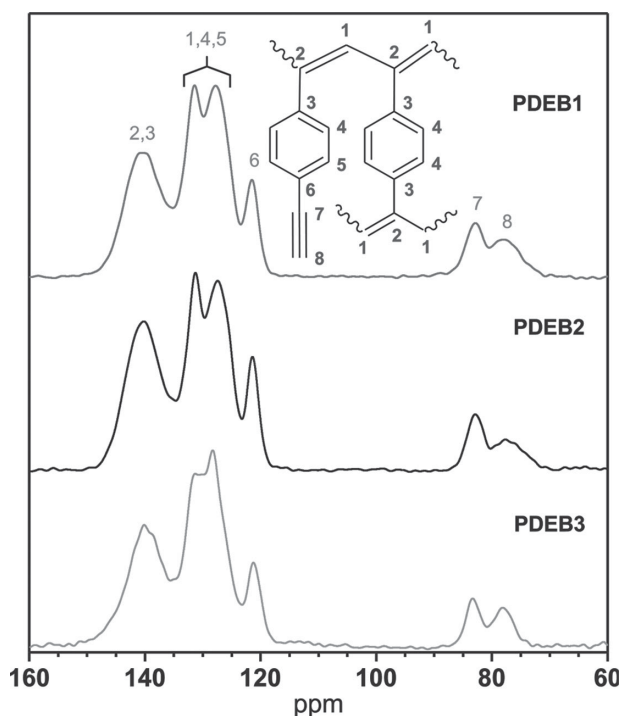
Evidently, the Rh-based catalysts that polymerize monofunctional arylacetylenes in insertion propagation mode^[27,43,56,57] were highly active also in the DEB

polymerization. On the other hand, the applied W and Mo catalysts that polymerize monofunctional arylacetylenes in metathesis propagation mode^[41,58] exhibited low activity in the DEB polymerization. Some time ago, we reported that the metathesis polymerization of PhA (catalyzed by WOCl₄/Ph₄Sn) was affected by substrate inhibition^[52] manifested by lowering the initial propagation rate due to a high monomer concentration in the reaction system. The explanation was proposed assuming a simultaneous coordination of two monomer molecules to one propagating W active species under formation of W species with a lowered propagation activity. The low PDEB yield achieved in DEB polymerization with WCl₆/Ph₄Sn catalyst (Table 1 No 3) can be elucidated similarly. The W-active species localized at the end of a growing PDEB macromolecule is surrounded by pendant ethynyl groups of this macromolecule so that the simultaneous coordination of two ethynyl groups to one W active species can easily proceed. This may impede the incorporation of DEB molecules into polymer chains. The low activity of Mo catalysts in the DEB polymerization may have the same reason since both Mo and W catalysts polymerize acetylenes in the metathesis mode.

PDEBs prepared with Rh and W catalysts (samples PDEB1, PDEB2, and PDEB3 from Table 1) were dark red brittle solids insoluble in tested solvents (THF, CH₂Cl₂, CHCl₃, and benzene). When dispersed in these solvents no swelling of polymer particles was observed by naked eye within 1 week. The ¹³C CP/MAS NMR spectra of PDEB1, PDEB2, and PDEB3 are shown in Figure 1 together with the atom-numbering scheme. In general, ¹³C CP/MAS NMR spectra of PDEBs contain signals at about δ = 83 ppm and δ = 76 ppm, which correspond to the resonance of sp carbons of nontransformed pendant ethynyl groups (carbons 7 and 8, respectively, in Figure 1) and a broad, partly resolved signal in the region 115–150 ppm that corresponds to the resonance of sp² carbons of aromatic rings



Scheme 1. Chain-growth polymerization of DEB with transition metal catalysts.



■ Figure 1. ^{13}C CP/MAS NMR spectra of polymers from Table 1.

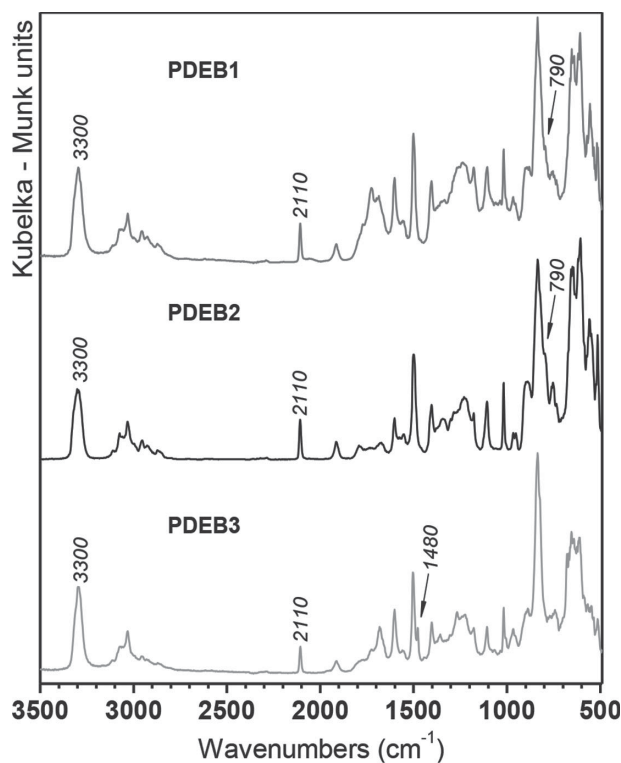
and polymer main chains. For the detailed assignment of signals in this region, see Figure 1. The ^{13}C CP/MAS NMR spectroscopy showed that PDEB1, PDEB2, and PDEB3 contain two kinds of monomeric units: i) the linear units in which only one ethynyl group of DEB molecule was transformed into a segment of the polyene main chain while the second ethynyl group remained nontransformed and ii) branching units in which both ethynyl groups of DEB were changed into the segments of the polyene main chains. ^{13}C CP/MAS NMR results confirm that PDEB1, PDEB2, and PDEB3 are the polyacetylene-type networks with (4-ethynylphenyl)-substituted polyene main chains that are interconnected via the 1,4-phenylene linkers (Scheme 1). The mole fraction of branching units in PDEB networks, X_{BU} , was obtained from ^{13}C CP/MAS NMR data according to Equation (1) in which the symbols A_{sp} and A_{sp^2} stand for the integral intensity of the signals of sp and sp^2 carbons, respectively:

$$X_{\text{BU}} = (A_{\text{sp}^2} - 4A_{\text{sp}}) / (A_{\text{sp}^2} + A_{\text{sp}}) \quad (1)$$

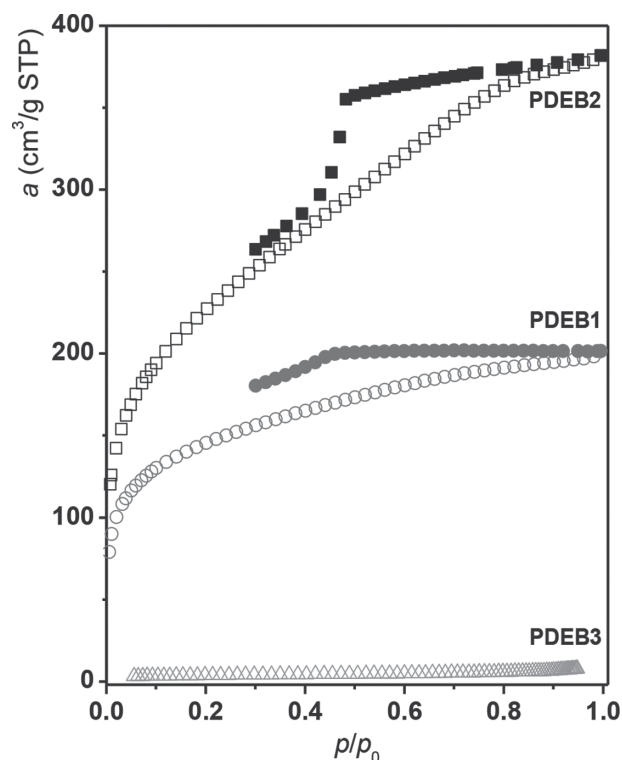
As is evident from Table 1, similar values of X_{BU} (from 0.30 to 0.33) resulted for PDEB1, PDEB2, and PDEB3 regardless of the type of catalyst (W, Rh) used for the synthesis and the yield of the polymer achieved in the synthesis (from 39% to 85%). The high X_{BU} value of PDEB3 (W-based catalysis) is in accord with the above assumption on the high affinity of the W polymerization species

to surrounding pendant ethynyl groups of growing PDEB macromolecules.

Figure 2 shows FTIR spectra of PDEB1, PDEB2, and PDEB3. The presence of non-transformed pendant ethynyl groups in the polymers is clearly confirmed by the bands at about 3300 cm^{-1} ($\nu_{\text{C-H}}$) and 2110 cm^{-1} ($\nu_{\text{C}\equiv\text{CH}}$). The bands ascribable to phenylene units and main chain double bonds are present from 500 to 900 cm^{-1} and from 1500 to 1600 cm^{-1} regions. The FTIR spectra of PDEBs prepared with Rh and W catalysts are closely related to each other. Nevertheless, small differences are observed (see Figure 2): i) a shoulder at 790 cm^{-1} in the spectra of PDEB1 and PDEB2 that is missing in the spectrum of PDEB3, and ii) a shoulder at 1480 cm^{-1} in the spectrum of PDEB3 that is missing in the spectra of PDEB1 and PDEB2. The differences may be due to differences in the configuration of the main chain double bonds of particular samples. However, an assignment of the differences to a particular configuration can be made only tentatively, rather on the basis of reported correlation between the catalyst type and the configurational structure of the soluble linear poly(arylacetylene)s. It is well known that Rh-based catalysts polymerize monoethynylarenes into highly regular high-*cis*-poly(arylacetylene)s. The same monomers are polymerized with W-based catalysts into less regular polymers with both *cis*- and *trans*-double bonds in the main chains (*cis/trans*-polymers).^[27,41,46] One may assume that Rh- and W-based catalysts preserve their specificity



■ Figure 2. FTIR spectra of polymers from Table 1.



■ Figure 3. N₂ adsorption isotherms (77 K) on polymers from Table 1.

with respect to the product configuration also in the DEB polymerization and that PDEB1 and PDEB2 prepared with Rh catalysts have higher *cis*-double-bond content than PDEB3 prepared with W catalyst.

Figure 3 shows the nitrogen adsorption isotherms on PDEB1, PDEB2, and PDEB3 (see the Experimental Section for details), corresponding texture parameters of polymers are summarized in Table 1. The presence of micropores and the BET surface area, S_{BET} , of 516 and 809 m² g⁻¹ was revealed for PDEB1 and PDEB2, respectively. On the other hand, $S_{\text{BET}} = 11$ m² g⁻¹ only resulted for PDEB3. As it is evident from Table 1, the S_{BET} values differed significantly despite the fact that X_{BU} values of PDEB1, PDEB2, and PDEB3 were almost the same.

The enormous difference between S_{BET} values of polymers prepared with either Rh catalysts (PDEB1, PDEB2) or W-catalyst (PDEB3) may be connected with the difference in configuration of Rh- and W-based PDEBs. Nevertheless, the texture of PDEBs may also be affected by variations in the architecture of PDEBs. At the early beginning of the DEB polymerization, the DEB molecules are incorporated into PDEB as monomeric units with pendant ethynyl groups. Subsequently, pendant ethynyl groups participate in polymerization. In analogy to the branching and crosslinking described for the chain-growth (co)polymerization of divinyl-type monomers in the literature,^[59,60] one can assume several reaction modes for the transformation of the pendant ethynyl groups of the PDEB chains:

i) the pendant ethynyl can react with active end of other, covalently not connected PDEB chain (intermolecular crosslinking mode); ii) the pendant ethynyl can react with the active end of the same chain under the formation of a chain loop of various lengths (intramolecular cyclization mode); iii) the pendant ethynyl can be transformed into the polymerization active center (via initiation or transfer process) from which a polymer branch can grow. The intermolecular crosslinking (i.e., the interconnection of two chains by a short 1,4-phenylene strut) may be speculated as the most efficient contribution to the micropores formation.^[59] The extent of the participation of the individual reaction modes of the transformation of pendant ethynyl groups can be governed by the type of the polymerization catalyst and by the configuration structure of the PDEB chains. Unfortunately, the particular modes by which the pendant ethynyl groups have been transformed during the PDEB formation are most probably undistinguishable by spectral analysis of the prepared PDEBs.

To conclude this chapter, we can state that from all the catalysts tested only the Rh-based catalysts provided PDEBs in high yields and with high specific surface areas. The most efficient Rh catalyst, [Rh(nbd)acac], was applied in further polymerization studies.

3.3. Poly(1,4-diethynylbenzene)s Prepared with [Rh(nbd)acac] Under Various Conditions

Table 2 contains the results of DEB polymerizations with [Rh(nbd)acac] performed in various solvents (CH₂Cl₂, benzene, THF, pentane, and methanol). CH₂Cl₂, benzene, and THF are known as good solvents for linear poly(phenylacetylene) (PPhA)^[54,61] and were assumed to solvate well also the chain segments of PDEB networks. Pentane and methanol are nonsolvents of PPhA and thus they were assumed to solvate poorly the PDEB segments. The yields of PDEB achieved in CH₂Cl₂, benzene, and THF ranged from 78% to 85%. The onset of PDEB precipitation was observed several minutes after mixing DEB and catalyst solutions. When the polymerization was performed in methanol and pentane PDEB precipitated immediately after mixing DEB and catalyst solutions; however, the PDEB yield ranged from 44% to 53% only. The lower polymer yield achieved in methanol and pentane may reflect a restricted diffusion of the monomer molecules to the Rh polymerization species that are surrounded by poorly permeable growing PDEB chains.

All the polymerizations from Table 2 provided insoluble and non-swellable PDEBs. Polymers prepared in CH₂Cl₂, benzene, and THF (sample codes: PDEB2, PDEB4, and PDEB5, respectively) were dark red brittle solids. PDEBs prepared in pentane and methanol (sample codes PDEB6 and PDEB7, respectively) were yellow-orange powders.

Table 2. Polymerization of DEB with [Rh(nbd)acac] in various solvents. Catalyst concentration = 6 mmol L⁻¹, initial DEB concentration = 0.6 mol L⁻¹, reaction time 3 h, room temperature. *Y* and *X*_{BU} stand for the yield of PDEB and the mole fraction of branching units in PDEB, respectively. Surface area *S*_{BET} and micropore volume *V*_{MI} were evaluated from the nitrogen adsorption isotherm.

No.	PDEB code	Solvent	<i>Y</i> [%]	<i>X</i> _{BU}	<i>S</i> _{BET} [m ² g ⁻¹]	<i>V</i> _{MI} [cm ³ g ⁻¹]
1	PDEB2	CH ₂ Cl ₂	85	0.30	809	0.323
2	PDEB4	Benzene	85	0.23	611	0.233
3	PDEB5	THF	78	0.26	<10	–
4	PDEB6	Pentane	44	0.32	286	0.113
5	PDEB7	Methanol	53	0.33	649	0.264

Figure 4 shows the DR UV–vis spectra of the polymers from Table 2. The spectra exhibit a broad absorption band with maximum at: 465 nm (PDEB4 and PDEB5), 435 nm (PDEB2 and PDEB7), and 385 nm (PDEB6), which reflects the π – π^* transitions of the partly conjugated polymer main chains. The low energy edge of the absorption band lies in the range of 550–650 nm in the case of the spectra of PDEB6 and PDEB7. The absorption bands of the more conjugated samples PDEB2, PDEB4, and PDEB5 exhibit the low energy tail exceeding the wavelength of 800 nm.

The ¹³C CP/MAS NMR and FTIR spectra of PDEBs from Table 2 are shown in Supporting Information (Figure S1 and S2, respectively). No influence of the polymerization solvent on the shape of ¹³C CP/MAS NMR and FTIR spectra was found: FTIR spectra of all the samples from Table 2

correspond to FTIR spectrum of PDEB2 (see Figure 2), ¹³C CP/MAS NMR of all the samples from Table 2 correspond to ¹³C CP/MAS NMR spectrum of PDEB2 (see Figure 1). The *X*_{BU} values of PDEBs ranged from 0.23 to 0.33 (see Table 2). The high *X*_{BU} values resulted in methanol (*X*_{BU} = 0.33) and pentane (*X*_{BU} = 0.32) although only moderate PDEB yields were achieved in these solvents. This is in accord with the idea that the diffusion of the monomer molecules to the Rh polymerization species is restricted in the thermodynamically poor solvents for PDEB chains. This enhances the probability of pendant ethynyl groups of the PDEB monomeric units to be incorporated into the growing polymer chains. The characterization of samples from Table 2 by N₂ adsorption (see Figure 5 and Table 2) revealed presence of micropores in all the samples except for PDEB5. The micropore diameter distributions exhibited maxima centered between 1 and 1.3 nm. PDEB synthesized in THF (sample PDEB5) adsorbed only negligible amounts of N₂ (the same result was obtained for another PDEB prepared in THF under the same conditions). The *S*_{BET} values and the micropore volume of PDEBs increased in dependence on the polymerization solvent in the series: THF << pentane < benzene < methanol < CH₂Cl₂. The highest value, *S*_{BET} = 809 m² g⁻¹, resulted for PDEB2, which was synthesized in CH₂Cl₂. No correlation between *S*_{BET} and *X*_{BU} values is evident for PDEBs from Table 2. It is known from the literature^[27,54] that the linear poly(arylacetylene)s prepared with Rh-based catalysts exhibit high-*cis*-configuration regardless of the type of the solvent used in the polymerization. In analogy to this, we assume that the configurational structure of PDEBs from Table 2 has not been influenced by the type of the polymerization solvent. This is supported by the fact that the shape of the FTIR spectra of PDEBs from Table 2 does not depend on the polymerization solvent (see Figure S2, Supporting Information). The type of polymerization solvent, however, could affect the architecture of PDEBs by affecting the participation of reaction modes by which the pendant ethynyl groups of DEB monomeric units are transformed (intermolecular crosslinking, intramolecular cyclization). Also the conformational structure of PDEBs could be affected

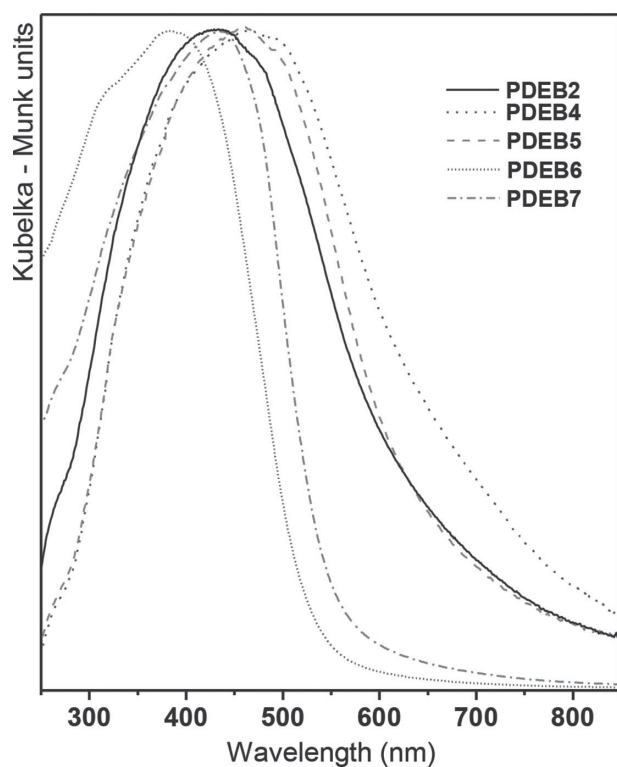
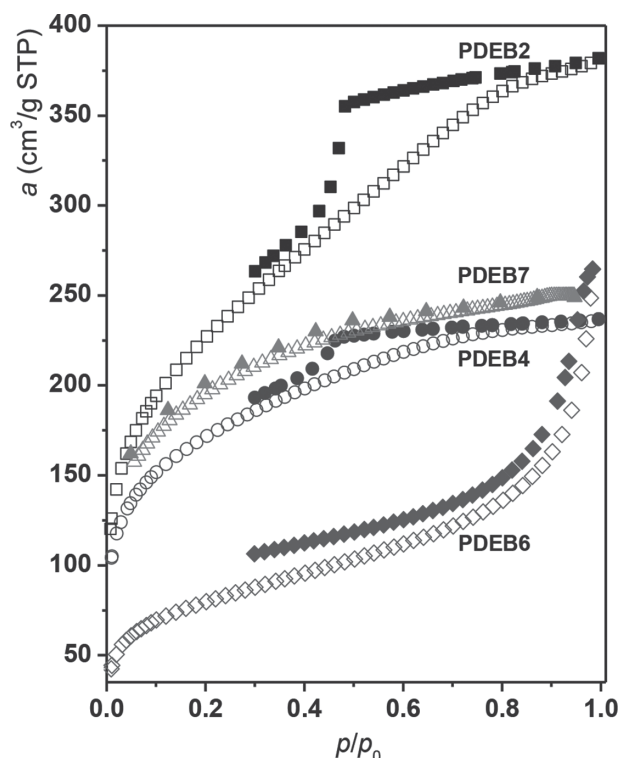


Figure 4. DR UV–vis spectra of prepared polymers from Table 2.



■ Figure 5. N₂ adsorption isotherms (77 K) on polymers from Table 2.

by the polymerization solvent^[62] via the solvent impact on the packing of PDEB segments. We speculate that the influence of the polymerization solvent on PDEB texture reflects the influence of the solvent on architecture and/or conformational structure of PDEBs. Taking into account both the yields and S_{BET} values of PDEB (Table 2), it is evident that CH₂Cl₂ and benzene are superior solvents for the DEB polymerization with [Rh(nbd)acac].

The influence of the initial DEB concentration ($[\text{DEB}]_0 = 0.2\text{--}1.2 \text{ mol L}^{-1}$) on the DEB polymerization and PDEBs characteristics was studied in experiments the results of which are given in Table 3. All the polymerizations were performed in CH₂Cl₂ under catalysis of [Rh(nbd)acac]. The ¹³C CP/MAS NMR and FTIR spectra of PDEBs from Table 3 are given in Supporting Information (Figure S3 and S4, respectively). As evident from Table 3, the

parameter $n_{\text{DEB}}/n_{\text{Rh}}$ (amount of DEB molecules inbuilt into PDEB per mole of catalyst) was increasing with increasing initial DEB concentration. Nevertheless, the highest (relative) yield of PDEB (85%) was achieved with medium $[\text{DEB}]_0 = 0.6 \text{ mol L}^{-1}$. The X_{BU} parameter of PDEBs decreased from 0.36 to 0.14 with the increase of $[\text{DEB}]_0$ from 0.2 to 1.2 mol L⁻¹. Evidently, the probability of reaction of the pendant ethynyl groups of DEB monomeric units diminished if the reaction systems contained higher amount of the competing ethynyl groups present in monomer molecules. The N₂ adsorption isotherms on the PDEBs from Table 3 (see Figure 6) confirmed the microporous character of these polymers (micropore volume from 0.179 to 0.336 cm³ g⁻¹). The S_{BET} values ranged from 410 m² g⁻¹ (PDEB9, $[\text{DEB}]_0 = 1.2 \text{ mol L}^{-1}$) to 867 m² g⁻¹ (PDEB8, $[\text{DEB}]_0 = 0.2 \text{ mol L}^{-1}$). Contrary to the sample series from Table 1 and Table 2, the PDEBs from Table 3 exhibited a good correlation between the X_{BU} and S_{BET} parameters: the S_{BET} values decreased with decreasing X_{BU} .

Table 4 contains the results of experiments dealing with the influence of the concentration of the catalyst, [Cat], and the reaction temperature and reaction time on the DEB polymerization and PDEBs characteristics. The polymerizations were performed with [Rh(nbd)acac] catalyst in CH₂Cl₂. The ¹³C CP/MAS NMR and FTIR spectra of PDEBs from Table 4 are given in the Supporting Information (Figure S5 and S6, respectively). Comparison of the experiments performed at room temperature with various catalyst concentrations (No. 1, [Cat] = 6 mmol L⁻¹, No. 2, [Cat] = 18 mmol L⁻¹, see Table 4) showed an increase in the PDEB yield due to the increase in [Cat]. The analogous pair of experiments (Nos. 3 and 4, Table 4) performed at 75 °C showed the same effect of [Cat] values on the PDEB yields. The influence of the catalyst concentration on the X_{BU} values of prepared PDEBs was not straightforward as evident from Table 4, Nos. 1–4. On the other hand, the X_{BU} values of prepared PDEBs unambiguously rose with the increase in the reaction temperature [compare the experiments: i) No. 1 with No. 3 and ii) No. 2 with No. 4] and with reaction time (compare experiments Nos. 4 and 5). The elevated temperature most probably intensified movement of the PDEB chain segments that facilitated

Table 3. Polymerization of DEB with [Rh(nbd)acac] in CH₂Cl₂ at various initial DEB concentrations, $[\text{DEB}]_0$. Catalyst concentration = 6 mmol L⁻¹, reaction time 3 h, room temperature. Y and X_{BU} stand for the yield of PDEB and the mole fraction of branching units in PDEB, respectively. $n_{\text{DEB}}/n_{\text{Rh}}$ represents the amount of DEB inbuilt into PDEB per mole of catalyst. Surface area S_{BET} and micropore volume V_{MI} were evaluated from the nitrogen adsorption isotherm.

No.	PDEB code	$[\text{DEB}]_0$ [mol L ⁻¹]	Y [%]	$n_{\text{DEB}}/n_{\text{Rh}}$	X_{BU}	S_{BET} [m ² g ⁻¹]	V_{MI} [cm ³ g ⁻¹]
1	PDEB8	0.2	54	18	0.36	867	0.336
2	PDEB2	0.6	85	85	0.30	809	0.323
3	PDEB9	1.2	50	100	0.14	410	0.179

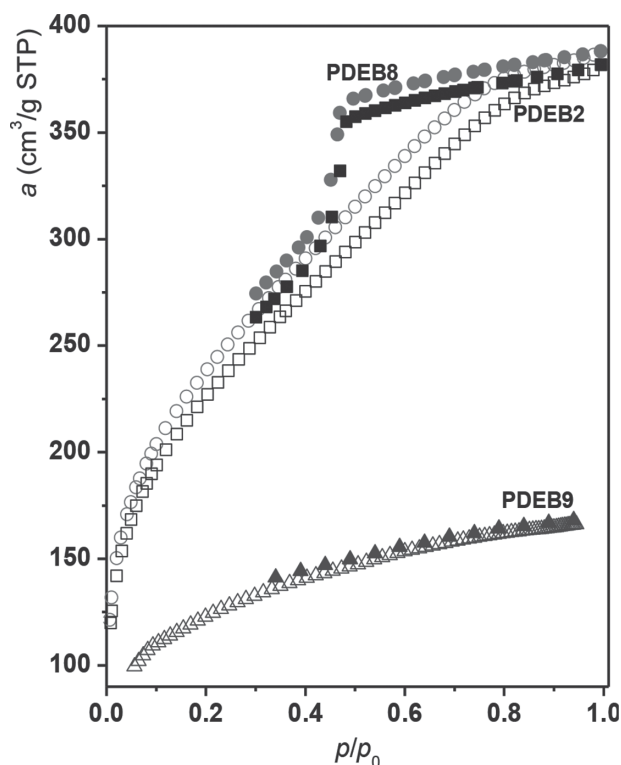


Figure 6. N_2 adsorption isotherms (77 K) on polymers from Table 3.

the incorporation of the pendant ethynyl groups of PDEB monomeric units into PDEB main chains.

The N_2 adsorption isotherms on samples from Table 4 are given in Figures 7 and 8. Figure 7 provides a comparison of N_2 adsorption isotherms on PDEBs prepared with $[Cat] = 6 \text{ mmol L}^{-1}$ at various temperature: PDEB2 (prepared at room temperature) and PDEB11 (prepared at $75 \text{ }^\circ\text{C}$). The PDEB2 isotherm exhibited only a weak increase in the adsorption at $p/p_0 > 0.5$ and the maximum nitrogen adsorption capacity at 750 Torr, $a_{N_2,750 \text{ Torr}}$, reached the value of $17.05 \text{ mmol g}^{-1}$. On the contrary, the isotherm on PDEB11 exhibited a strong increase in the

adsorption at $p/p_0 > 0.5$ that resulted in a higher $a_{N_2,750 \text{ Torr}}$ value equal to $31.21 \text{ mmol g}^{-1}$. The effect of the reaction time on the PDEB behavior in the course of N_2 adsorption is evident from a comparison of isotherms on PDEB12 and PDEB 13 in Figure 8 ($[Cat] = 18 \text{ mmol L}^{-1}$, reaction temperature $75 \text{ }^\circ\text{C}$). The prolongation of the time of the synthesis from 3 h (PDEB12) to 72 h (PDEB13) resulted in a steeper increase in the amount of adsorbed N_2 at $p/p_0 > 0.5$ and the value of $a_{N_2,750 \text{ Torr}}$ rose from $38.02 \text{ mmol g}^{-1}$ (PDEB12) to $81.12 \text{ mmol g}^{-1}$ (PDEB13). The S_{BET} values of polymers from Table 4 were sensitive particularly to the temperature and time of the synthesis. In dependence on these parameters, the S_{BET} values ranged from $809 \text{ cm}^2 \text{ g}^{-1}$ (PDEB2) to $1469 \text{ cm}^2 \text{ g}^{-1}$ (PDEB13).

The desorption branches of the isotherms on samples from Table 4 were treated using BJH algorithm to obtain the mesopore size distributions (see Figure 9). It should be noted that the spikes in the distribution curves for pore size lower than 5 nm are associated with spontaneous evaporation of metastable pore liquid. Therefore, they do not correspond to the true pore distribution. The BJH method revealed the presence of some mesopores in all the samples. The mesopore volume, V_{meso} , ranged from $0.319 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ (PDEB2) to $2.520 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ (PDEB13). The mesopore size distributions exhibited distinct maxima only for PDEB11, PDEB12, and PDEB13 (diameters of 8, 13, and 22 nm, respectively). The mesopore diameters of PDEB2 and PDEB10 is assumed to be lower than 4 and 5 nm, respectively. Since the N_2 adsorption isotherms showed the presence of both micropores and mesopores in samples from Table 4 we can denote them as micro/mesoporous polymers. Various methods are known from the literature for influencing the diameter of the pores in the porous polymers: for example, the application of templates^[63–65] or the variation of the length of the network crosslinks.^[24,66] As evident from Table 4, the increase in mesopore volume and diameter in PDEBs was supported mainly by an increase of temperature and time of the PDEB synthesis. We speculate that mesopores in PDEBs

Table 4. Polymerization of DEB with $[Rh(nbd)acac]$ at various catalyst concentrations, $[Cat]$, and various temperatures, T . Initial DEB concentration = 0.6 mol L^{-1} . Y and X_{BU} stand for the yield of PDEB and the mole fraction of branching units in PDEB, respectively. S_{BET} is the surface area, $a_{N_2,750 \text{ Torr}}$ is the amount of nitrogen adsorbed on 1 g of polymer at 750 Torr and 77 K, V_{MI} is the micropore volume, V_{meso} and D_{meso} are mesopore volume and the average mesopore diameter, respectively.

No.	PDEB code	$[Cat]$ $[\text{mmol L}^{-1}]$	T	Y [%]	X_{BU}	S_{BET} $[\text{m}^2 \text{ g}^{-1}]$	$a_{N_2,750 \text{ Torr}}$ $[\text{mmol g}^{-1}]$	V_{MI} $[\text{cm}^3 \text{ g}^{-1}]$	V_{meso} $[\text{cm}^3 \text{ g}^{-1}]$	D_{meso} [nm]
1	PDEB2 ^{a)}	6	Room	85	0.30	809	17.05	0.323	0.319	<4
2	PDEB10 ^{a)}	18	Room	96	0.36	882	22.64	0.340	0.593	<5
3	PDEB11 ^{a)}	6	$75 \text{ }^\circ\text{C}$	88	0.54	979	31.21	0.378	0.860	8
4	PDEB12 ^{a)}	18	$75 \text{ }^\circ\text{C}$	100	0.44	975	38.02	0.373	1.119	13
5	PDEB13 ^{b)}	18	$75 \text{ }^\circ\text{C}$	100	0.64	1469	81.12	0.350	2.520	22

^{a)}Reaction time 3 h; ^{b)} Reaction time 72 h.

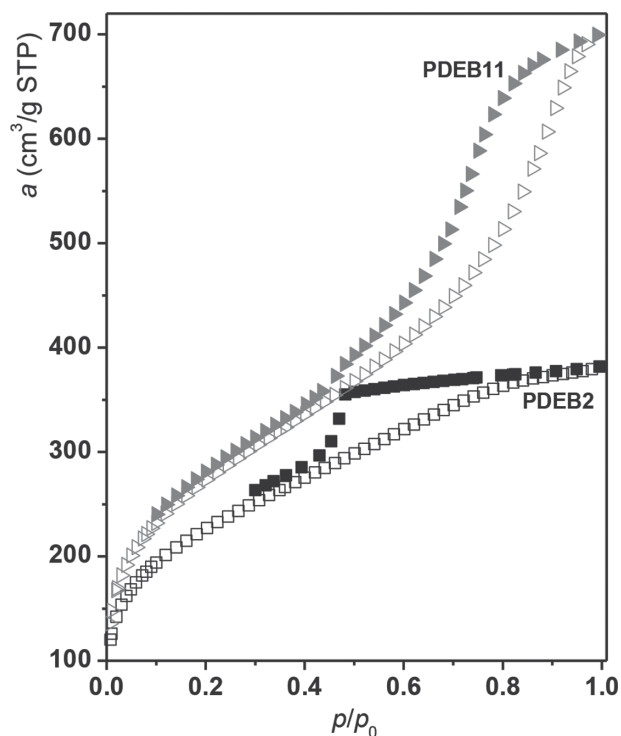


Figure 7. N₂ adsorption isotherms (77 K) on PDEB2 and PDEB11 from Table 4.

might result from a mutual knitting of small particles consisting of previously formed microporous PDEB network. The ethynyl groups of the surface segments of these

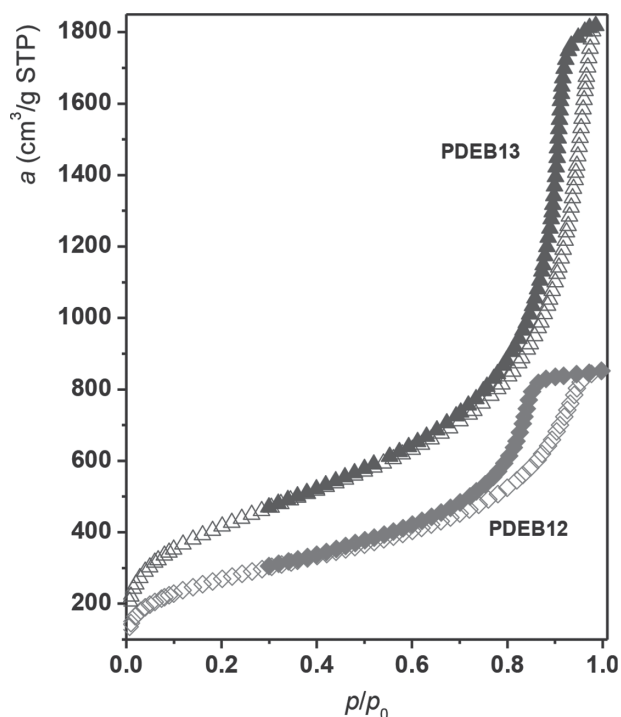


Figure 8. N₂ adsorption isotherms (77 K) on PDEB12 and PDEB13 from Table 4.

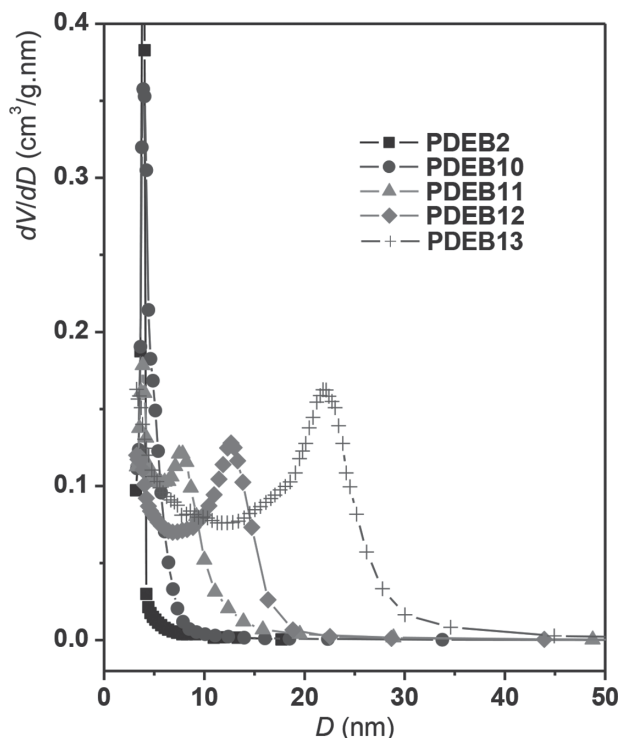


Figure 9. Mesopore size distribution of polymers from Table 4. Calculated from the desorption branch of nitrogen isotherm (the BJH method was used).

particles and ethynyl groups of free DEB molecules may be involved in such polymerization knitting. The temperature increase may postpone the phase separation of the small PDEB particles and support the movement of their surface segments. Figure 10 shows SEM images of PDEB2 and PDEB12 samples, which differ in the mesopore volume and diameter (Table 4). As evident, these two samples differ also in their surface morphology; however, the extent of mesoporosity cannot be deduced from these images.

3.4. Thermal Modification of Poly(1,4-diethynylbenzene)s

All the PDEB samples from Table 1–4 contained non-reacted ethynyl groups in high concentration ranging from 2.9 mmol g⁻¹ (sample PDEB13 Table 4) to 6.8 mmol g⁻¹ (sample PDEB9 Table 3). The ethynyl groups represent the reactive sites of PDEBs that are promising for post-polymerization modifications of PDEB networks. In this paragraph, we report the results of a simple thermal postpolymerization modification. Sample PDEB2 from Table 4 was heated for 3 h at 280 °C in vacuum and thermally modified sample labeled as PDEB2M was prepared (see Experimental). An independent TGA analysis of PDEB2 (heating rate 10 °C min⁻¹) provided weight loss of 1.9% at 280 °C (see Figure S7, Supporting Information). The prolonged heating of PDEB2 at 280 °C (in TGA apparatus) resulted also in very low weight loss (2.2%

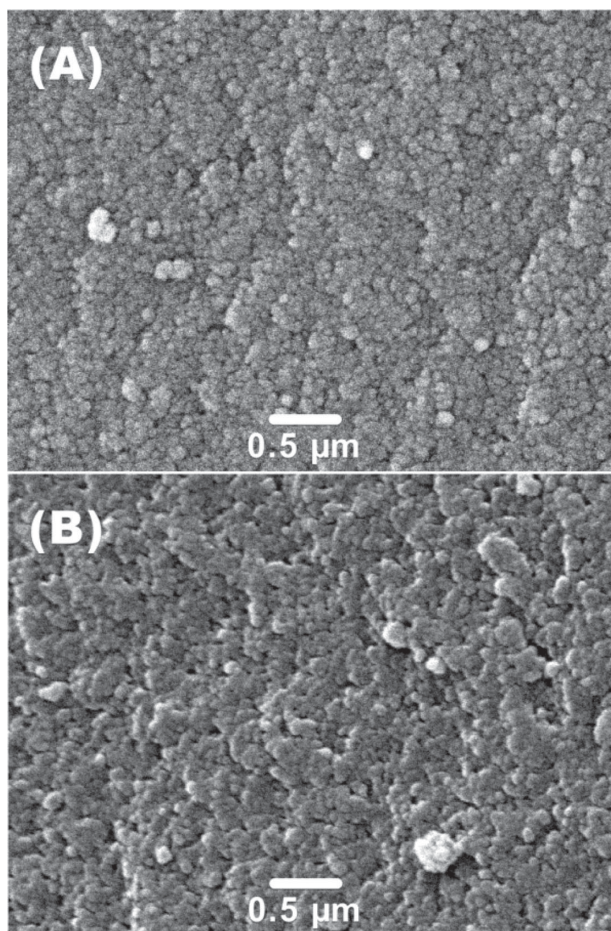


Figure 10. SEM images of PDEB2 (A) and PDEB12 (B).

after 3 h and 2.8% after 6 h). Figure 11 shows ^{13}C CP/MAS NMR spectra of PDEB2 and PDEB2M. It is evident that the signals of the ethynyl groups in the network PDEB2 (at 76, 83, and 122 ppm) disappeared in the ^{13}C CP/MAS NMR spectrum of the thermally modified PDEB2M. Simultaneously, the thermal modification resulted in a broadening of the signals of sp^2 carbons in the spectrum of PDEB2M. The disappearance of ethynyl groups accompanying the modification of PDEB2 into PDEB2M was confirmed also by FTIR spectroscopy: FTIR spectrum of PDEB2M was free of bands at 2110 and 3300 cm^{-1} (see Figure 12). Recently, Chen and co-workers^[67] reported the thermal curing of ethynyl-groups-containing oligomeric polyphenylenes prepared by catalytic cyclotrimerization of DEB and summarized possible reaction paths by which the ethynyl groups were transformed into the crosslinks of the polyphenylene prepolymers. Besides the cyclotrimerization of three terminal ethynyl groups yielding benzenetriyl crosslinks the coupling reactions of two ethynyl groups leading to butadiyne and buteneyne type temporary crosslinks were considered as most important. The butadiyne and buteneyne crosslinks were supposed to

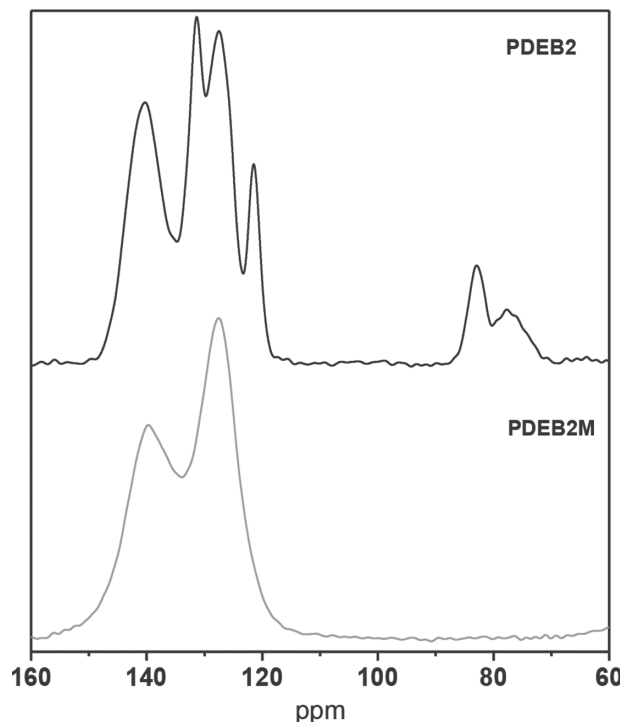


Figure 11. ^{13}C CP/MAS NMR spectra of PDEB2 (sample before thermal modification) and PDEB2M (sample after thermal modification) from Table 5.

undergo subsequent thermal rearrangement and aromatization. We assume that the same reactions participated prevalently in the thermal modification of PDEB2 into PDEB2M. Figure S8 (Supporting Information) shows the SEM image of PDEB2M. According to this image, the surface of this thermally modified sample was either smooth without visible particles or contained nanoparticles arranged with a high mass compactness. Thermally modified PDEB2M and its precursor PDEB2 were characterized by N_2 and H_2 adsorption at 77 K and by CO_2 adsorption at 273 K. Respective pairs of isotherms are given in Figure 13, S_{BET} values and adsorption capacities are summarized in Table 5. Figure 14 shows the micropore size distributions obtained from N_2 and CO_2 adsorption by Horvath–Kavazoe and DFT (density functional theory) methods, respectively. The N_2 adsorption provided information on micropores with diameter ≥ 1 nm while CO_2 adsorption revealed very small micropores with diameter < 1 nm. Comparison of distribution curves based on N_2 adsorption shows the decrease of the diameter of (N_2 accessible) micropores due to the thermal modification of PDEB2 into PDEB2M. Pore size distribution based on CO_2 adsorption showed presence of some amount of small micropores (submicropores) in both PDEB2 and PDEB2M. The size distribution of submicropores exhibited a bimodal character with maxima at about 0.58 and 0.82 nm. The overall volume of submicropores was $0.028\text{ cm}^3\text{ g}^{-1}$ (PDEB2) and

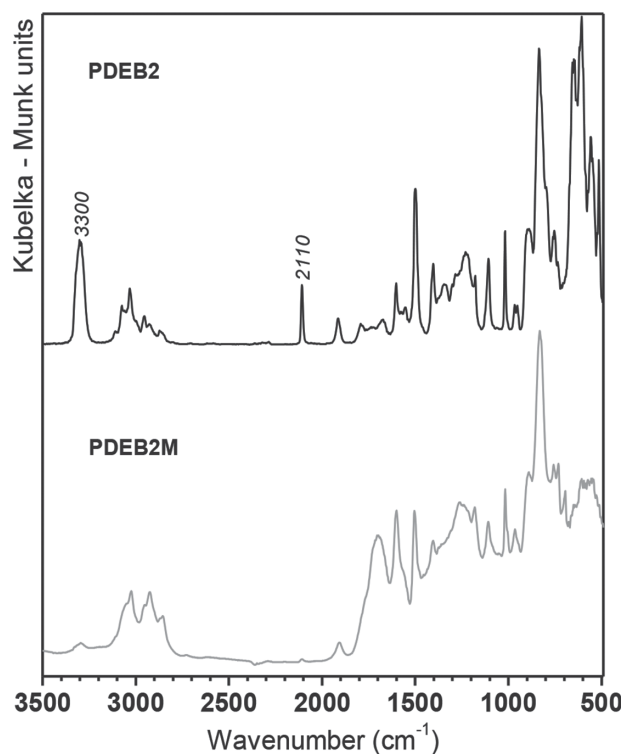


Figure 12. FTIR spectra of PDEB2 (sample before thermal modification) and PDEB2M (sample after thermal modification) from Table 5.

$0.052 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ (PDEB2M). Evidently, the thermal modification of the polymer resulted in a small increase in the submicropore volume. The findings based on Figure 14 are in accord with the assumption that the thermal modification of PDEB2 resulted very probably in an increase in the crosslinking density of the polymer.

Adsorption isotherm in Figure 13 and data from Table 5 show that the thermal modification of PDEB2 into PDEB2M resulted in decrease of both the S_{BET} value of the polymer and the amount of N_2 adsorbed on 1 g of the polymer at 750 Torr and 77 K, $a_{\text{N}_2,750 \text{ Torr}}$. However, the H_2 and CO_2 adsorption capacities on parent and modified samples from Table 5 showed just the opposite trend. While the parent PDEB2 had the H_2 adsorption capacity, $a_{\text{H}_2,750 \text{ Torr}} = 3.48 \text{ mmol g}^{-1}$ (750 Torr, 77 K) and CO_2 adsorption capacity $a_{\text{CO}_2,750 \text{ Torr}} = 1.32 \text{ mmol g}^{-1}$ (750 Torr, 273 K), the thermally modified PDEB2M exhibited higher capacity values ($a_{\text{H}_2,750 \text{ Torr}} = 4.55 \text{ mmol g}^{-1}$, $a_{\text{CO}_2,750 \text{ Torr}} = 1.78 \text{ mmol g}^{-1}$). The comparison of H_2 and CO_2 adsorption isotherms in Figure 13 revealed that the modified sample PDEB2M exhibited a steeper initial increase in the amount of H_2 and CO_2 adsorbed than its parent counterpart PDEB2. The parallel decrease in the N_2 adsorption capacity and increase in the H_2 and CO_2 adsorption capacities observed due to the thermal modification of the polymer could partly reflect the decrease in micropore size caused by the

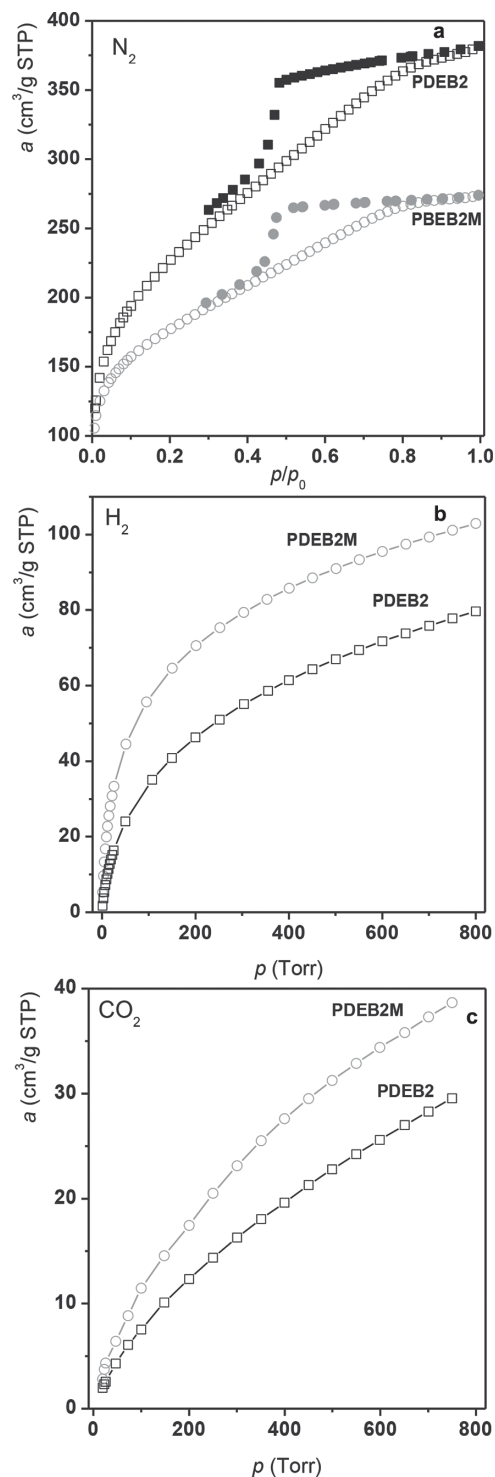


Figure 13. N_2 adsorption (a) and H_2 adsorption isotherms (b) (both at 77 K), and CO_2 adsorption isotherm (c) (273 K) for samples PDEB2 and PDEB2M from Table 5.

thermal treatment (Figure 14). The smaller pores of thermally modified PDEB2M might become worse accessible for N_2 molecules while they can still be easily accessible for smaller H_2 and CO_2 molecules.^[68] The thermally modi-

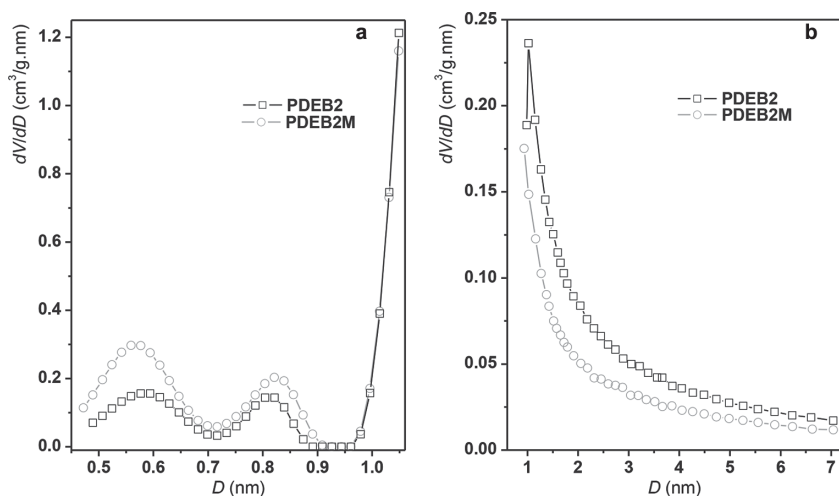


Figure 14. Pore size distribution of polymers PDEB2 and PDEB2M based on CO₂ (a) and N₂ (b) adsorption isotherms.

fied PDEB2M contains higher amount of aromatic constitutional segments (rich in delocalized electrons) than the parent PDEB2. This may be another reason for the observed increase in H₂ and CO₂ adsorption capacities due to the thermal modification of the polymer.

4. Conclusion

A series of W, Mo, and Rh catalysts has been used for the chain-growth polymerization of DEB into crosslinked polyacetylene-type PDEBs. Metathesis catalysts (WCl₆/Ph₄Sn, MoCl₅/Ph₄Sn, Mo Schrock carbene) gave low polymer yields only, despite the fact that they are highly active in the chain-growth polymerization of monoethynylarenes to linear polyacetylenes. On the other hand, the insertion Rh catalysts (particularly [Rh(nbd)acac] complex used in good solvents for PDEB segments) gave high PDEB yields.

The study of DEB polymerization with [Rh(nbd)acac] focused on the effects of the polymerization conditions on the structure and texture parameters of PDEB has revealed:

- The texture of PDEBs depends significantly on the solvent used for the polymerization. The S_{BET} values and

the micropore volume of PDEBs increased in dependence on the polymerization solvent in the series: THF << pentane < benzene < methanol < CH₂Cl₂, reaching the highest $S_{\text{BET}} = 809 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ (CH₂Cl₂). The impact of the polymerization solvent on the PDEB texture most probably reflects various influences of these solvents on the development of PDEB architecture and/or conformation in the course of polymerization.

- The S_{BET} values of PDEBs prepared were particularly improved by increasing the time of synthesis and the polymerization temperature from room temperature to 75 °C (S_{BET} up to 1469 m² g⁻¹). The S_{BET} increase was roughly correlated with the increase in the PDEB crosslinking extent. The polymerization

temperature influenced also the pore size distribution: PDEB prepared at room temperature contained micropores and some mesopores with diameters <5 nm. PDEB prepared at 75 °C contained (besides micropores) mesopores with average pore diameter from 8 to 22 nm (mesopore volume up to 2.52 cm³ g⁻¹).

- Prepared PDEBs contain non-reacted ethynyl groups in high concentration (up to 6.8 mmol g⁻¹). We showed that thermal treatment of PDEB at 280 °C caused: i) total disappearance of pendant ethynyl groups under formation of new crosslinks most probably via cyclotrimerization, dimerization, and aromatization reactions and ii) subsequent modification of PDEB texture characteristics and sorption behavior. Particularly, the thermally modified PDEB exhibited higher H₂ and CO₂ adsorption capacities compared to the non-modified counterpart. This may reflect both the formation of new pores and an increase in the content of aromatic segments in PDEB due to the thermal modification.

The Rh-catalyzed chain-growth polymerization of DEB represents an easy path to the highly conjugated micro/mesoporous polymers the texture parameters of which can be controlled by reaction conditions. The nonreacted ethynyl groups in PDEBs can be utilized for further post-synthesis modifications of these polymers.

Table 5. Adsorption characteristics of PDEB2 and thermally modified PDEB2M. S_{BET} is the surface area determined from N₂ adsorption isotherm. $a_{\text{N}_2, 750 \text{ Torr}}$ and $a_{\text{H}_2, 750 \text{ Torr}}$ are the amounts of N₂ and H₂, respectively, adsorbed on 1 g of polymer at 750 Torr and 77 K. $a_{\text{CO}_2, 750 \text{ Torr}}$ is the amount of CO₂ adsorbed on 1 g of polymer at 750 Torr and 273 K.

PDEB code	S_{BET} [m ² g ⁻¹]	$a_{\text{N}_2, 750 \text{ Torr}}$ [mmol g ⁻¹]	$a_{\text{H}_2, 750 \text{ Torr}}$ [mmol g ⁻¹]	$a_{\text{CO}_2, 750 \text{ Torr}}$ [mmol g ⁻¹]
PDEB2	809	17.05	3.48	1.32
PDEB2M	634	12.23	4.55	1.78

Supporting Information

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

Acknowledgements: Financial support from the Czech Science Foundation (projects No. P108/11/1661) and the Science Foundation of Charles University (E.S., project No. 580214) is gratefully acknowledged.

Received: April 14, 2014; Revised: June 5, 2014;
Published online: July 29, 2014; DOI: 10.1002/macp.201400198

Keywords: conjugated microporous polymers; conjugated polymers; microporous organic polymers; polyacetylenes; networks

- [1] D. Wu, F. Xu, B. Sun, R. Fu, H. He, K. Matyjaszewski, *Chem. Rev.* **2012**, *112*, 3959.
- [2] A. Thomas, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 8328.
- [3] R. Dawson, A. I. Cooper, D. J. Adams, *Prog. Polym. Sci.* **2012**, *37*, 530.
- [4] S. Xu, Y. Luo, B. Tan, *Macromol. Rapid Commun.* **2013**, *34*, 471.
- [5] Z. Xiang, D. Cao, *J. Mater. Chem. A* **2013**, *1*, 2691.
- [6] J. Germain, J. M. J. Fréchet, F. Švec, *Small* **2009**, *10*, 1098.
- [7] N. B. McKeown, P. M. Budd, D. Book, *Macromol. Rapid Commun.* **2007**, *28*, 995.
- [8] W. Lu, D. Yuan, D. Zhao, C. I. Schilling, O. Plietzsch, T. Muller, S. Bräse, J. Guenther, J. Blümel, R. Krishna, Z. Li, H.-C. Zhou, *Chem. Mater.* **2010**, *22*, 5964.
- [9] R. Dawson, A. I. Cooper, D. J. Adams, *Polym. Int.* **2013**, *62*, 345.
- [10] R. Dawson, E. Stöckel, J. R. Holst, D. J. Adams, A. I. Cooper, *Energy Environ. Sci.* **2011**, *4*, 4239.
- [11] J.-X. Jiang, C. Wang, A. Laybourn, T. Hasell, R. Clowes, Y. Z. Khimyak, J. Xiao, S. J. Higgins, D. J. Adams, A. I. Cooper, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 1072.
- [12] E. Merino, E. Verde-Sesto, E. M. Maya, A. Corma, M. Iglesias, F. Sánchez, *Appl. Catal. A: Gen.* **2014**, *469*, 206.
- [13] H. Kim, M. C. Cha, H. W. Park, J. Y. Chang, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2013**, *51*, 5291.
- [14] P. Kaur, J. T. Hupp, S.-B. T. Nguyen, *ACS Catal.* **2011**, *1*, 819.
- [15] A. Thomas, P. Kuhn, J. Weber, M.-M. Titirici, M. Antonietti, *Macromol. Rapid Commun.* **2009**, *30*, 221.
- [16] L. Chen, Y. Honsho, S. Seki, D. Jiang, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 6742.
- [17] J. Brandt, J. Schmidt, A. Thomas, J. D. Epping, J. Weber, *Polym. Chem.* **2011**, *2*, 1950.
- [18] J. Wei, X. Zhang, Y. Zhao, R. Li, *Macromol. Chem. Phys.* **2013**, *214*, 2232.
- [19] S. Ren, R. Dawson, D. J. Adams, A. I. Cooper, *Polym. Chem.* **2013**, *4*, 5585.
- [20] M. G. Rabbani, H.-M. El-Kaderi, *Chem. Mater.* **2012**, *24*, 1511.
- [21] L. Liu, P.-Z. Li, L. Zhu, R. Zou, Y. Zhao, *Polymer* **2013**, *54*, 596.
- [22] Y. Luo, S. Zhang, Y. Ma, W. Wang, B. Tan, *Polym. Chem.* **2013**, *4*, 1126.
- [23] H. Lim, M. C. Cha, J. Y. Chang, *Macromol. Chem. Phys.* **2012**, *213*, 1385.
- [24] J.-X. Jiang, F. Su, A. Trewin, C. D. Wood, H. Niu, T. A. Jones, Y. Z. Khimyak, A. I. Cooper, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 7710.
- [25] P. Kuhn, M. Antonietti, A. Thomas, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 3450.
- [26] S. Yuan, B. Dorney, D. White, S. Kirklin, P. Zapol, L. Yu, D.-J. Liu, *Chem. Commun.* **2010**, *46*, 4547.
- [27] J. Liu, J. W. Y. Lam, B. Z. Tang, *Chem. Rev.* **2009**, *109*, 5799.
- [28] Y. Xu, S. Jin, H. Xu, A. Nagaia, D. Jiang, *Chem. Soc. Rev.* **2013**, *42*, 8012.
- [29] Q. Liu, Z. Tang, M. Wu, Z. Zhou, *Polym. Int.* **2014**, *63*, 381.
- [30] J.-X. Jiang, F. Su, H. Niu, H. C. D. Wood, N. L. Campbell, Y. Z. Khimyak, A. I. Cooper, *Chem. Commun.* **2008**, 486.
- [31] R. Dawson, A. Laybourn, R. Clowes, Y. Z. Khimyak, D. J. Adams, A. I. Cooper, *Macromolecules* **2009**, *42*, 8809.
- [32] Y. Morisaki, M. Gon, Y. Chujo, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2013**, *51*, 2311.
- [33] J. R. Holst, E. Stöckel, D. J. Adams, A. I. Cooper, *Macromolecules* **2010**, *43*, 8531.
- [34] Z. Wang, S. Yuan, A. Mason, B. Repogle, D.-J. Liu, L. Yu, *Macromolecules* **2012**, *45*, 7413.
- [35] O. Plietzsch, C. I. Schilling, T. Grab, S. L. Grage, A. S. Ulrich, A. Comotti, P. Sozzani, T. Muller, S. Bräse, *New J. Chem.* **2011**, *35*, 1577.
- [36] A. Zukal, E. Slováková, H. Balcar, J. Sedláček, *Macromol. Chem. Phys.* **2013**, *214*, 2016.
- [37] M. Shiotsuki, F. Sanda, T. Masuda, *Polym. Chem.* **2011**, *2*, 1044.
- [38] T. Masuda, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2007**, *45*, 165.
- [39] T. Masuda, K. Hasegawa, T. Higashimura, *Macromolecules* **1974**, *7*, 728.
- [40] R. Motoshige, Y. Mawatari, A. Motoshige, Y. Yoshida, T. Sasaki, H. Yoshimizu, T. Suzuki, Y. Tsujita, M. Tabata, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2014**, *52*, 752.
- [41] T. Masuda, F. Sanda, in *Handbook of Metathesis, Vol. 3*, (Ed: R. H. Grubbs), Wiley-VCH, Weinheim, Germany, **2003**, Ch. 3.11, pp. 375.
- [42] P. Topka, J. Sedláček, J. Zedník, J. Čejka, H. Balcar, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2008**, *46*, 2593.
- [43] A. Furlani, C. Napoletano, M. V. Russo, W. J. Feast, *Polym. Bull.* **1986**, *16*, 311.
- [44] J. Svoboda, M. Bláha, J. Sedláček, J. Vohlídal, H. Balcar, I. Mav-Golež, M. Žigon, *Acta Chim. Slov.* **2006**, *53*, 407.
- [45] Z. Dong, Z. Ye, *Macromolecules* **2012**, *45*, 5020.
- [46] D. Bondarev, J. Zedník, I. Plutnarova, J. Vohlídal, J. Sedláček, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2010**, *48*, 4296.
- [47] J. Svoboda, J. Sedláček, J. Zedník, G. Dvořáková, O. Trhlikova, D. Rédrová, H. Balcar, J. Vohlídal, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2008**, *46*, 2776.
- [48] X. Zhan, M. Yang, *Eur. Polym. J.* **2001**, *37*, 1649.
- [49] Z. Lei, M. Yang, X. Lin, *Polym. Int.* **1999**, *48*, 781.
- [50] S. Petrášová, A. Zukal, J. Brus, H. Balcar, J. Pastva, J. Zedník, J. Sedláček, *Macromol. Chem. Phys.* **2013**, *214*, 2856.
- [51] V. Hanková, E. Slováková, J. Zedník, J. Vohlídal, R. Sivkova, H. Balcar, A. Zukal, J. Brus, J. Sedláček, *Macromol. Rapid Commun.* **2012**, *33*, 158.
- [52] J. Vohlídal, A. Holländer, M. Jančálková, J. Sedláček, I. Sargánková, *Collect. Czech. Chem. Commun.* **1991**, *56*, 351.
- [53] J. Jeromenok, J. Weber, *Langmuir* **2013**, *29*, 12982.
- [54] O. Trhliková, J. Zedník, H. Balcar, J. Brus, J. Sedláček, *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2013**, *378*, 57.
- [55] J. Sedláček, J. Vohlídal, N. Patev, M. Pacovská, S. Cabioch, O. Lavastre, P. H. Dixneuf, H. Balcar, P. Matějka, *Macromol. Chem. Phys.* **1999**, *200*, 972.

- [56] J. Sedláček, J. Vohlídal, *Collect. Czech. Chem. Commun.* **2003**, *68*, 1745.
- [57] Z. Ke, S. Abe, T. Ueno, K. Morokuma, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 7926.
- [58] J. Vohlídal, J. Sedláček, N. Patev, O. Lavastre, P. H. Dixneuf, S. Cabioch, H. Balcar, J. Pflieger, V. Blechta, *Macromolecules* **1999**, *32*, 6439.
- [59] K. Dušek, M. Dušková-Smrčková, *Progr. Polym. Sci.* **2000**, *25*, 1215.
- [60] S. Hamzehlou, Y. Reyes, J. R. Leiza, *Macromolecules* **2013**, *46*, 9064.
- [61] S. M. A. Karim, R. Nomura, T. Masuda, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2001**, *39*, 3130.
- [62] D. Tan, W. Fan, W. Xiong, H. Sun, Y. Cheng, X. Liu, C. Meng, A. Li, W.-Q. Deng, *Macromol. Chem. Phys.* **2012**, *213*, 1435.
- [63] J. Weber, A. Thomas, in *Nanoporous Materials Synthesis and Applications*, (Ed: Q. Xu), CRC Press, Boca Raton, FL, USA **2013**, p. 1.
- [64] S. Kovačič, H. Kren, P. Krajnc, S. Koller, C. Slugovc, *Macromol. Rapid Commun.* **2013**, *34*, 581.
- [65] M. S. Silverstein, *Polymer* **2014**, *55*, 304.
- [66] K. Zhang, B. Tieke, F. Vilela, P. J. Skabara, *Macromol. Rapid Commun.* **2011**, *32*, 825.
- [67] W.-C. Tseng, Y. Chen, G.-W. Chang, *Polym. Degrad. Stabil.* **2009**, *94*, 2149.
- [68] S. Makhseed, J. Samuel, *J. Mater. Chem. A* **2013**, *1*, 13004.

Transition Metal Catalysed Chain-Growth Polymerization of 1,4-Diethynylbenzene into Microporous Cross-linked Poly(phenylacetylene)s: the Effect of Reaction Conditions.

Eva Slováková¹, Arnošt Zuka², Jiří Brus³, Hynek Balcar², Libor Brabec², Dmitrij Bondarev¹, Jan Sedláček¹

¹ Department of Physical and Macromolecular Chemistry, Faculty of Science, Charles University in Prague, Hlavova 2030, CZ-128 43 Prague 2, Czech Republic

² J. Heyrovský Institute of Physical Chemistry, v.v.i., Academy of Sciences of the Czech Republic, Dolejškova 3, 182 23 Prague 8, Czech Republic

³ Institute of Macromolecular Chemistry, v.v.i., Academy of Sciences of the Czech Republic, Heyrovský Sq. 2, 16206 Prague 6, Czech Republic

Correspondence to: J. Sedláček (E - mail: jan.sedlacek@natur.cuni.cz)

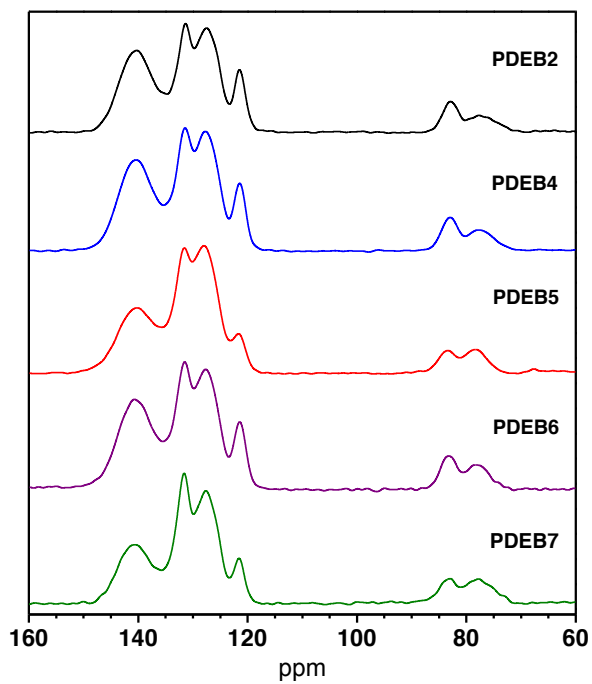


Figure S1 ^{13}C CP/MAS NMR of polymers from Table 2 in the main text.

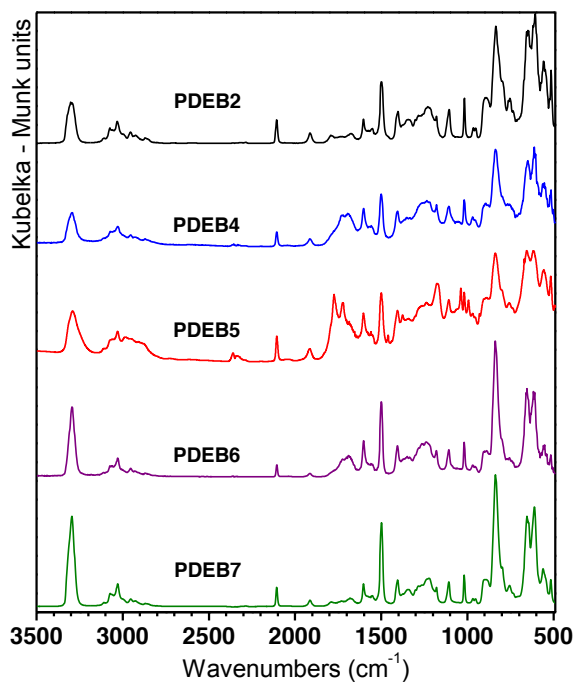


Figure S2 FTIR spectra of polymers from Table 2 in the main text.

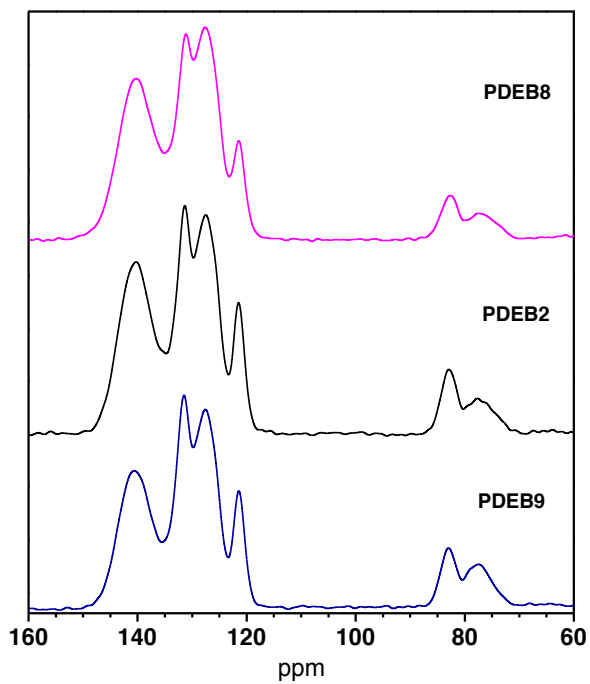


Figure S3 ^{13}C CP/MAS NMR of polymers from Table 3 in the main text.

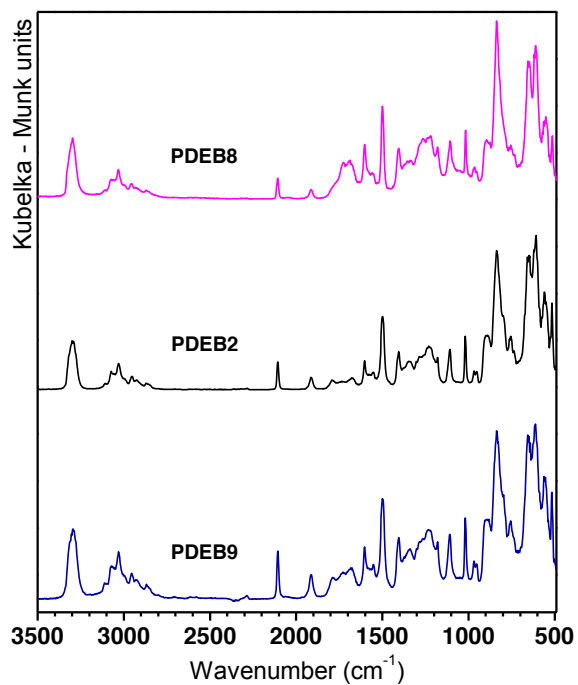


Figure S4 FTIR spectra of polymers from Table 3 in the main text.

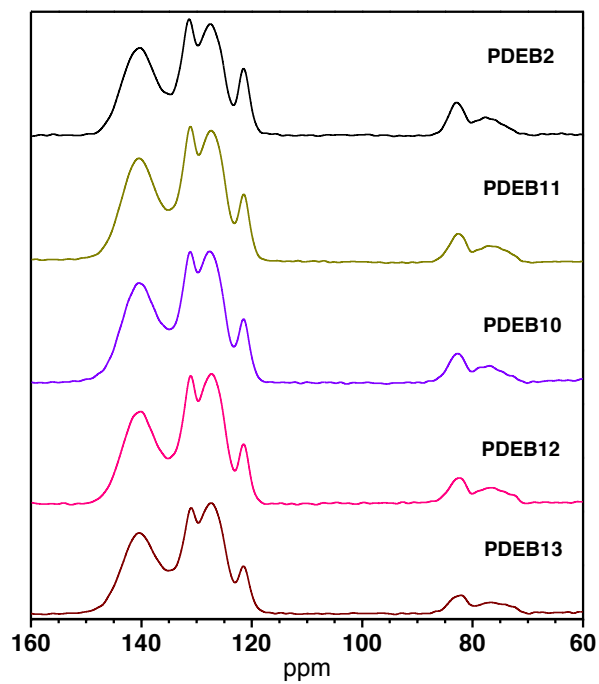


Figure S5 ^{13}C CP/MAS NMR spectra of polymers from Table 4 in the main text.

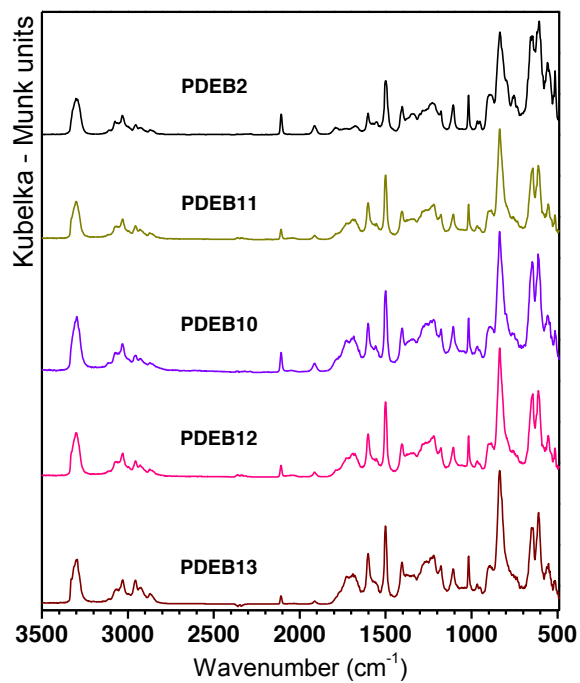


Figure S6 FTIR spectra of polymers from Table 4 in the main text.

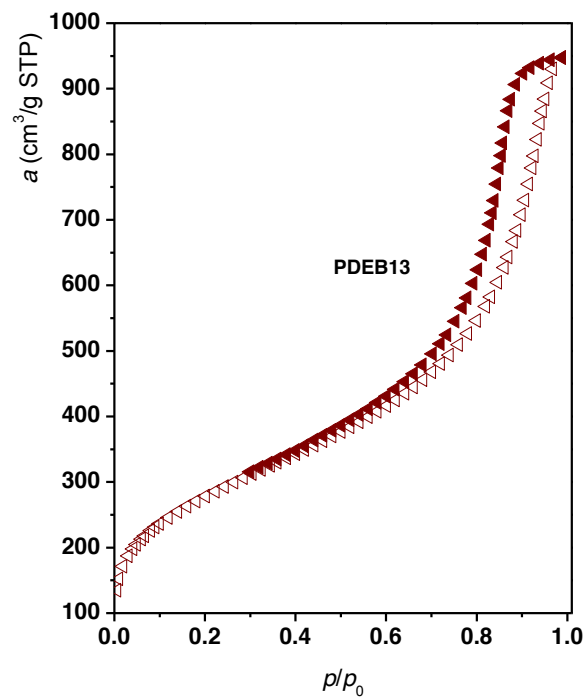


Figure S7 N₂ adsorption isotherms (77K) on polymer PDEB13 from Table 4 in the main text.

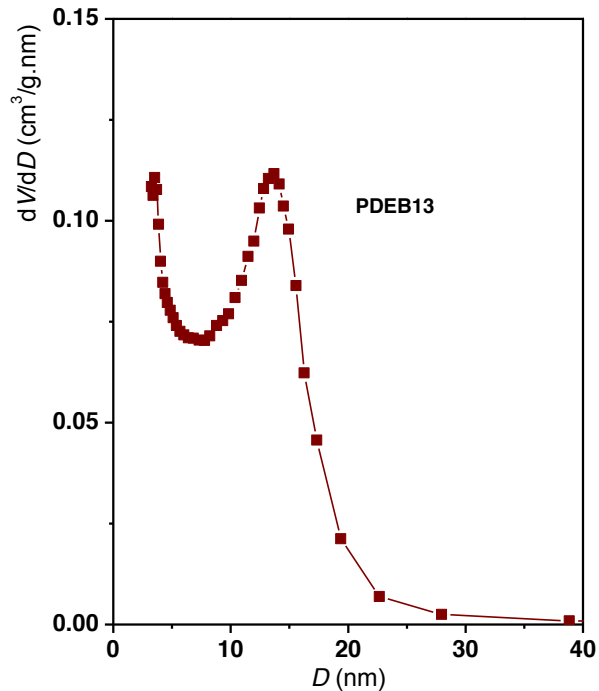


Figure S8 Pore size distribution of polymer PDEB13 from Table 4 in the main text. Calculated from the desorption branch of nitrogen isotherm (The BJH method was used).

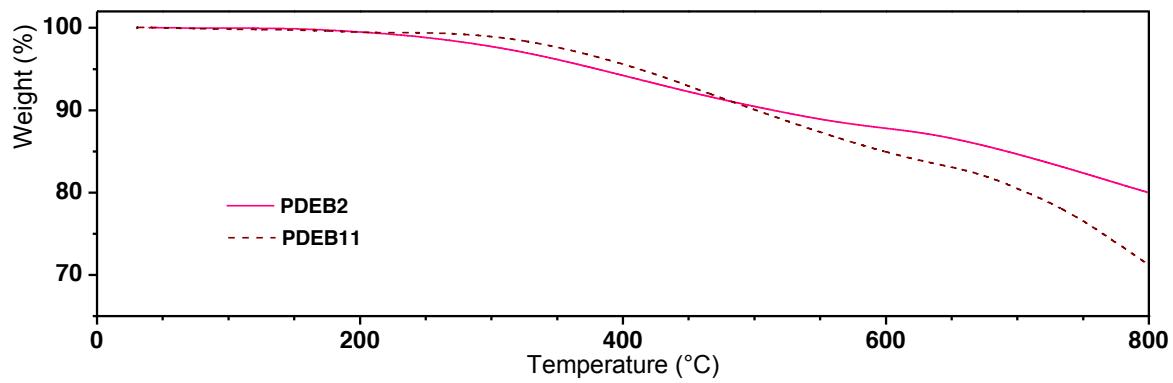


Figure S9 TGA curves (in nitrogen) for samples PDEB2 and PDEB11.

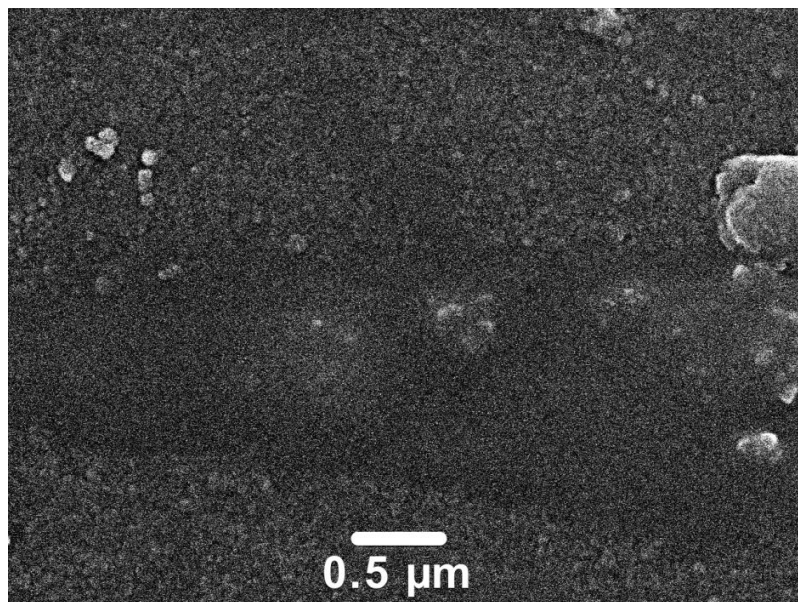


Figure S10 SEM image of PDEB2.

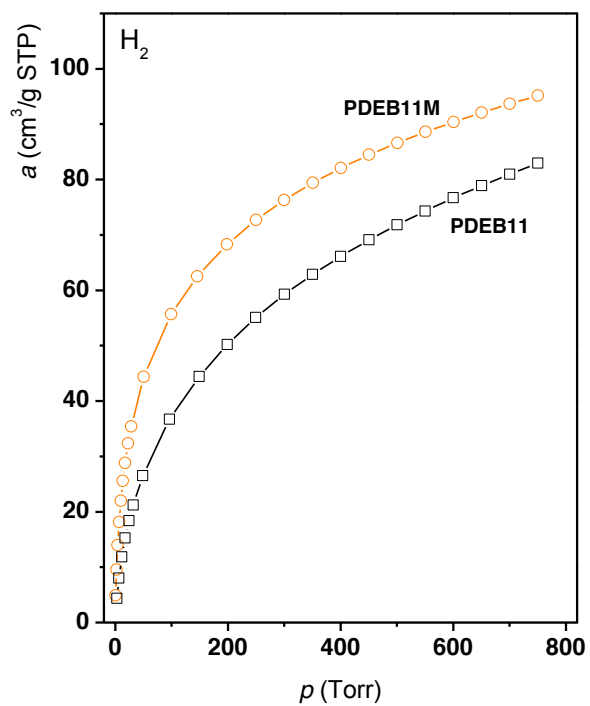
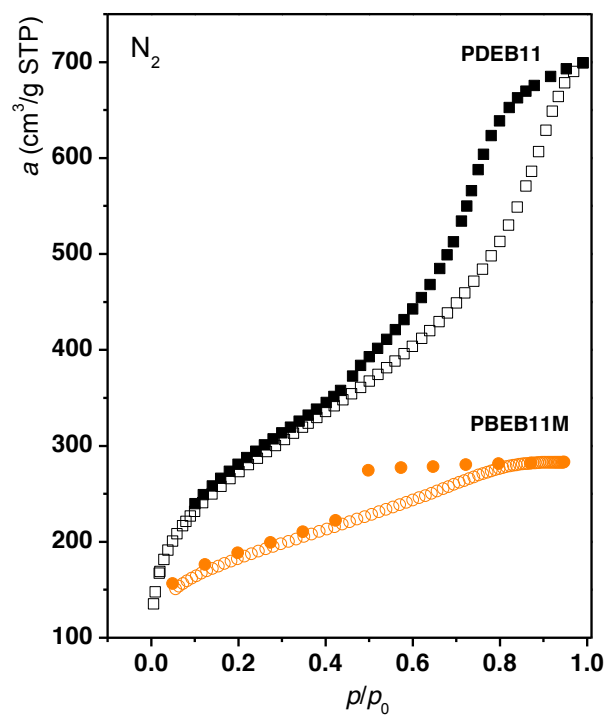


Figure S11 N₂ adsorption isotherms and H₂ adsorption isotherms (both at 77K) on samples PDEB11 and PDEB11M from Table 5 in the main text.

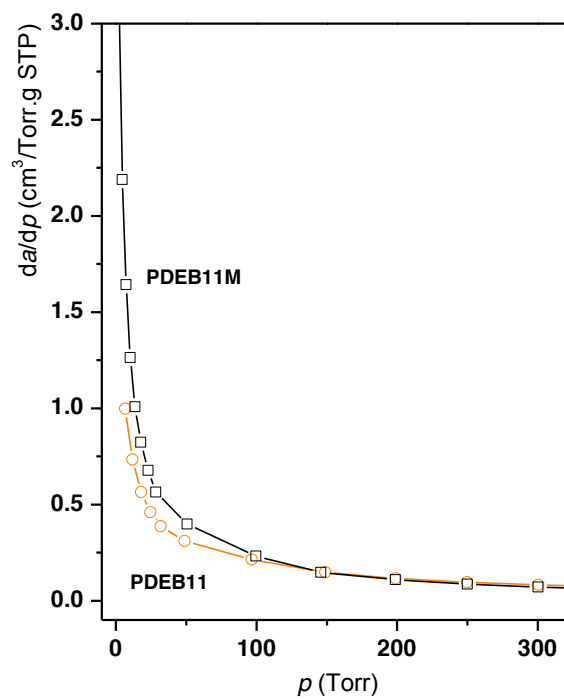


Figure S12 da/dp vs. p obtained from H_2 adsorption isotherms (77K) on samples PDEB11 and PDEB11M from Table 5.

III.

Eva Slováková, Marjan Ješelnik, Ema Žagar, Jiří Zedník, Jan Sedláček, Sebastijan Kovačič: Chain-Growth Insertion Polymerization of 1,3-Diethynylbenzene High Internal Phase Emulsions into Reactive π -Conjugated Foams, *Macromolecules*, **2014**, *47*, 4864 - 4869.

Chain-Growth Insertion Polymerization of 1,3-Diethynylbenzene High Internal Phase Emulsions into Reactive π -Conjugated Foams

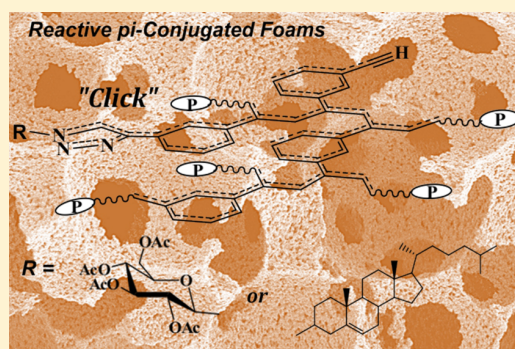
Eva Slovakova,[†] Marjan Jeselnik,[‡] Ema Zagar,[‡] Jirı Zednık,[†] Jan Sedlacek,^{*,†} and Sebastijan Kovacic^{*,‡}

[†]Department of Physical and Macromolecular Chemistry, Faculty of Science, Charles University in Prague, Hlavova 9, 128 43 Praha 2, Czech Republic

[‡]Laboratory for Polymer Chemistry and Technology, National Institute of Chemistry, Hajdrihova 19, 1000 Ljubljana, Slovenia

Supporting Information

ABSTRACT: The π -conjugated micro/macroporous polyacetylene-type polyHIPE foams were synthesized for the first time by a chain-growth insertion polymerization of high internal phase emulsions (HIPEs). In the first step, the π -conjugated polyHIPE foams were prepared by polymerization of 1,3-diethynylbenzene HIPEs using [Rh(nbd)acac] complex as a catalyst. The π -conjugated polyHIPE foams consist of ethynylphenyl-substituted polyene main chains which are cross-linked by the 1,3-phenylene linkers. In the second step, the foams were chemically and thermally postmodified by applying the alkyne–azide cycloaddition reaction and the solvent free solid phase hyper-cross-linking at temperature of 280 °C. Thus, obtained polyacetylene-type polyHIPE foams exhibit hierarchically structured micro/macroporous morphology with sizes of the macropores and interconnecting pores of $3.4 \pm 0.3 \mu\text{m}$ (or $4.8 \pm 0.8 \mu\text{m}$) and $0.96 \mu\text{m}$ (or $1.1 \mu\text{m}$), respectively, wherein a substantial volume of micropores is also found within the macroporous walls as revealed by the calculations from the t -plots. The BET (Brunauer–Emmett–Teller) surface area of up to 110 and $380 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ was determined before and after solid phase hyper-cross-linking, respectively.



INTRODUCTION

The chain growth polymerization of ethynyl-containing monomers with transition-metal catalysts produces substituted polyacetylenes, i.e., conjugated polymers with alternating double and single bonds along the main chains.¹ This unique electronic structure endows substituted polyacetylenes with the properties (e.g., optical, magnetic, and luminescence properties),² which are very difficult to access with the corresponding vinyl polymers. Recently, the π -conjugated microporous polymers (CMPs)³ have been attracted much attention owing to the high specific surface area, high extent of π -conjugation as well as pronounced and tunable microporosity. These materials have been widely studied in many application fields like gas separation,⁴ reversible storage,⁵ heterogeneous catalysis,⁶ optoelectronics, and sensors.⁷ Various step-growth polymerizations based on coupling and condensation reactions have been used for the CMPs preparation.³ Recently, the chain-growth polymerization of ethynyl-containing monomers has been demonstrated to be an effective tool for the CMPs preparation.⁸ The major drawback of all microporous materials (including CMPs) and with this associated limited practical use of these materials is that they suffer from slow kinetics due to the mass transport limitations. Therefore, combining high surface area of CMPs with macroporous architecture of, e.g., polyHIPEs⁹ (*vide infra*) would greatly improve the hydrodynamic properties of CMPs and open up new application opportunities of such systems.

High internal phase emulsions (HIPEs), yielding the polyHIPEs after polymerization, are heterogeneous liquid–liquid mixtures characterized by a droplet (internal) phase volume fraction of at least 74% of the total emulsion volume.¹⁰ Templating within the high internal phase emulsions (HIPEs) represents an interesting technique for the production of macroporous polymeric materials and has become very active research area.¹¹ Several polymerization mechanisms like free radical polymerization (FRP),¹² ATRP,¹³ RAFT,¹⁴ thiol–ene, and thiol–yne reactions,¹⁵ as well as ROMP,¹⁶ have been already used to solidify HIPEs. Recently, Zhang et al. reported the use of HIPE templating approach to combine the properties of polyHIPEs and CMPs, but the cavity-like structure of polyHIPEs and the high specific surface area of CMPs, representing the typical characteristics of these two types of materials, are missing. Nevertheless, thus obtained π -conjugated polyHIPEs were successfully applied as the heterogeneous photocatalysts.¹⁷

Herein, we propose for the first time rhodium catalyzed chain-growth insertion polymerization as a new tool for the preparation of reactive and well-defined three-dimensional (3D) micro/macroporous π -conjugated polyHIPE foams from the 1,3-diethynylbenzene (1,3-DEB) high internal phase

Received: June 2, 2014

Revised: July 17, 2014

Published: July 24, 2014

emulsions (HIPE). Furthermore, a potential of postmodification of nonreacted ethynyl groups either chemically via the azide “click” reaction or thermally via the aromatization reaction, is demonstrated.

EXPERIMENTAL SECTION

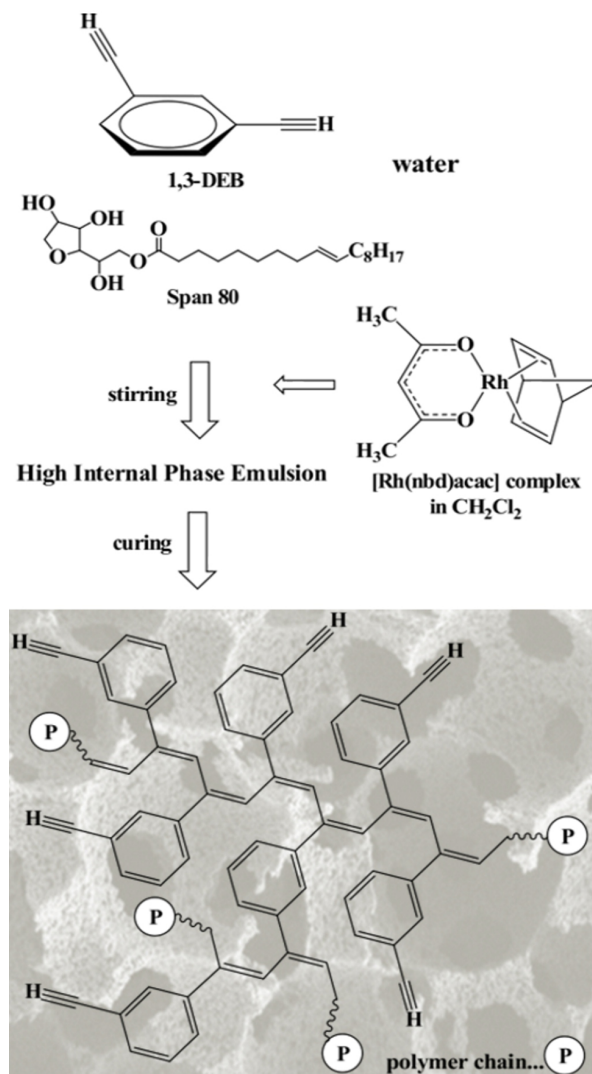
Materials and Synthesis. 1,3-Diethynylbenzene (1,3-DEB) (TCI Europe; amounts according to Table S1, Supporting Information) and surfactant Span80 (Sorbitan monooleate; MW = 428 g·mol⁻¹; Sigma-Aldrich) were placed in a 50 mL ampule and the mixture was stirred with an overhead stirrer at 400 rpm. The corresponding amount (cf. Table S1) of deionized water was added dropwise under constant stirring. After addition of water the mixture was further stirred for 1 h until a uniform emulsion was formed. Then, a solution of the catalyst (acetylacetonato)(bicyclo[2.2.1]hepta-2,5-diene)rhodium(I), [Rh(nbd)acac] (Sigma-Aldrich; cf. Table S1) in dichloromethane (Lachema, Czech Republic) was added to the emulsion and the mixture was further stirred for 1 min. Subsequently, the emulsion was cured at room temperature for 3 h. The resulting solid polymer, poly(1,3-DEB), was repeatedly washed with CH₂Cl₂, separated by filtration, and dried in a vacuum oven at room temperature.

Characterization. The morphology investigations were performed by a scanning electron microscopy (SEM). The SEM images were taken on a Field emission electron microscope Ultra+ (Carl Zeiss) equipped with an energy dispersive spectrometer SDD X-Max 50 (Oxford Instruments). A piece of each sample was mounted on a carbon tab for better conductivity and the thin layer of gold was sputtered on the sample's surface prior scanning analysis (See details in the Supporting Information). The nitrogen adsorption measurements of polymer samples were performed on a Micromeritics TriStar 3000 surface area analyzer. The samples were outgassed at 90 °C under turbomolecular vacuum pump. The BET surface area was determined by means of nitrogen adsorption data in a relative pressure range from 0.05 to 0.25. In this pressure range the BET transform plots were linear. The ¹³C CP/MAS NMR spectra were measured at 11.7 T using a Bruker Avance 500 WB/US NMR spectrometer with a double-resonance 4 mm probe head at a spinning frequency of 20 kHz. The Fourier transform IR (FTIR) spectra were measured on a Nicolet Magna IR 760 using the diffuse reflection mode (DRIFTS). Samples were diluted with KBr. The diffuse reflectance UV/vis (DR UV/vis) spectra of the solid polymers were recorded on a Perkin–Elmer Lambda 950 spectrometer. The polymers were diluted with BaSO₄ (1/10, w/w) before the measurements. The photoluminescence (PL) emission spectra of the solid polymers were measured on a Horiba Jobin Yvon Fluorolog 3 using a solid-state film holder (22.5 deg angle) and an excitation wavelength of 420 nm. Samples for the measurements were prepared as follows. Approximately 10 mg of finely powdered polymer was mixed with three drops of microscope glue (Entellan PB 5265, Euromex Microscopes, Holland). Then, the mixture was transferred to the fresh surface of the pyrolytic graphite slide (NT-MDT comp.).

RESULTS AND DISCUSSION

The HIPEs consisted of a mixture of 1,3-DEB (10 and 20 vol % of the whole emulsion volume) as a monomer and sorbitan monooleate (Span80; 23 vol % according to the monomer) as a surfactant. The internal (droplet) phase used was pure deionized water (90 and 80 vol % of the whole emulsion volume) (cf. Scheme 1 and Supporting Information, Table S1). A ratio between the continuous and the internal phase allowed, after the polymerization of the continuous phase of the HIPE, the preparation of polyHIPE foams with 90% (sample ES117) and 80% (sample ES119) porosity. All HIPEs were stirred for 1 h at 400 rpm and afterward, the initiator [Rh(nbd)acac] complex (1 mol % with respect to the monomer dissolved in dichloromethane) was added (cf. Supporting Information, Table S1). Curing the HIPEs at room temperature resulted

Scheme 1. Preparation Protocol of the π -Conjugated PolyHIPE Foams with Intrinsic Porosity



in solid polymeric materials, which were purified by decantation in dichloromethane, filtered, and dried under vacuum at room temperature until they reached a constant weight. All the prepared polymers were brown-red brittle monolithic pieces, insoluble and nonswellable in tested solvents (THF, CH₂Cl₂, CHCl₃, and benzene). Before the determination of polymerization yields, a few milligrams of each polymer was suspended in THF for 5 h at room temperature and the liquid phase (filtered off) analyzed by SEC (a column used was suitable for the oligomeric molecular-weight (MW) range). The chromatograms of the THF extracts of both ES117 and ES119 samples show the absence of the low MW compound(s) as well as the soluble polymer. The polymerization yields, calculated gravimetrically by setting the mass of the dried monoliths in relation to the mass of the 1,3-DEB monomer, are 66 and 53% for the samples ES117 and ES119, respectively. The rigid monolithic pieces were further characterized by scanning electron microscopy (SEM) to visualize and evaluate the foam morphology. The typical open cellular polyHIPE architecture is observed for both samples (cf. Figure 1). The mean cavity diameter determined by the SEM image analysis¹⁸ (cf. Figure 1)

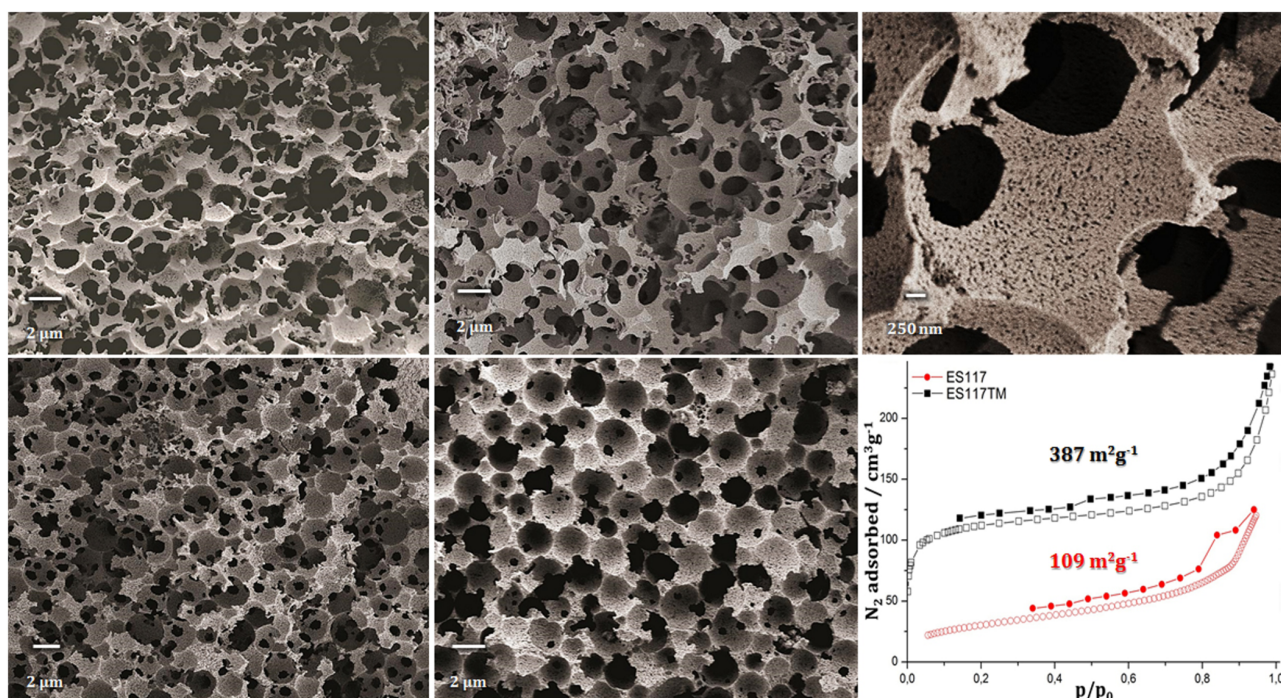


Figure 1. First row from left to right: SEM images of ES119, ES117, and ES117 at higher magnification. Second row from left to right: SEM images of samples ES119TM (upon thermal modification), ES119-CHOL (upon chemical modification with CHOL), and N₂ sorption isotherms (77 K) for samples ES117 (black squares) and ES117TM (red circles). Key: empty points, adsorption; full points, desorption.

is 4.8 ± 0.8 and $3.4 \pm 0.3 \mu\text{m}$ for the samples ES117 and ES119, respectively. The size of the interconnecting pores as determined from a mercury porosimetry data is 1.1 and $0.96 \mu\text{m}$ for the samples ES117 and ES119, respectively. The skeleton density as determined by a helium pycnometry is 1.21 and 1.17 g cm^{-3} for the samples ES117 and ES119, respectively (cf. Supporting Information Table S1). Of particular interest is the specific surface area of the novel polyacetylene-type π -conjugated polyHIPE foams. Generally, the polyHIPE foams prepared by polymerization of the HIPE emulsions tend to have rather low BET (Brunauer–Emmett–Teller) surface area (typically between $10\text{--}20 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) due to low the amount of micro/mesopores, and only upon their additional treatment by hypercross-linking¹⁹ or addition of inert porogens,²⁰ the surface area can be increased. In our case, an increase of the BET surface area from 15 (sample ES119) to $109 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ (sample ES117) can be ascribed to a syneresis effect, where the volume of CH_2Cl_2 used to dissolve the catalyst plays a role. Continuously growing polymer network inside discrete monomer-swollen micelles starts to precipitate in the form of gel-like nuclei that continue to grow and aggregate into the clusters through the process called syneresis.²¹ Micro/mesopores are then formed as spaces inside these precipitated polymeric clusters. In order to prevent collapsing of polymeric clusters during drying, the polymer phase has to be sufficiently rigid. In our case, the rigidity of the polymer is provided by the polyene character of the main chains and the high extent of cross-linking. The presence of micro/mesopores in ES117 can be deduced from the shape of N₂ adsorption isotherms (cf. Figure 1 and S4). Moreover, the highly magnified SEM image (cf. Figure 1) shows small macropores (size between 70 and 100 nm) within the walls of cavities, which were formed as

spaces between agglomerated polymeric clusters that precipitate during syneresis.

In addition, the specific surface area was further increased by applying the so-called solid-state hyper-cross-linking approach, which is, as compared to the solution based hyper-cross-linking,¹⁹ a solvent free approach that does not require a solvent to swell the polymer skeleton or a catalyst to trigger the postpolymerization cross-linking. In our approach, the remaining pendant ethynyl groups of the poly(1,3-DEB) skeleton were thermally reacted via the aromatization at $280 \text{ }^\circ\text{C}$.²² The thermally modified samples were labeled as ES117TM and ES119TM. The enlargement of the specific BET surface area from 15 to up to $184 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ for the sample ES119TM and from 109 to up to $387 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ for the sample ES117TM was observed from the data of nitrogen adsorption measurements (cf. Figure 1 and Supporting Information: Table S1 and Figure S4). After thermal modification an increase of skeletal density from 1.21 to 1.30 g cm^{-3} for the sample ES117 and from 1.17 to 1.36 g cm^{-3} for the sample ES119 was observed that reflects certain degree of hyper-cross-linking in the course of aromatization reaction. On the other hand, the macroporous architecture of the materials is totally preserved as indicate the SEM images of the thermally treated samples (cf. Figure 1 and Supporting Information Figure S3).

The chemical characterization of the newly obtained π -conjugated polyHIPEs comprised elemental analysis (EA), Fourier transform IR (FTIR), diffuse reflectance UV/vis (DR UV/vis) and photoluminescence (PL) spectroscopies as well as solid-state NMR spectroscopy (¹³C CP/MAS NMR). Examination of the elemental composition of the ES119 sample gave the values of 90.96% C and 4.52% H that result in an empirical formula of $\text{C}_{10}\text{H}_{5.9}$ (C_{10}H_6 theoretically) and a C/H molar ratio of 1.677 (1.667 theoretically). The EA of the thermally

modified ES119TM sample revealed the values of 86.72% C and 3.77% H that result in the empirical formula of $C_{10}H_{5.2}$ and the C/H molar ratio of 1.917 (cf. Supporting Information, Table S3). The increase in C/H molar ratio is ascribed to aromatization of the sample in the course of thermal modification. The same can be concluded from the EA results of the sample pair ES117 and ES117TM (Supporting Information, Table S3). The ^{13}C CP/MAS NMR spectra of the ES117 and ES119 samples show a broad, partly resolved signal in the region 115–150 ppm that corresponds to the aromatic carbons and the carbons of the polyene main chains,²³ while the signals at about 83 and 76 ppm are due to the carbons of the nonreacted pendant ethynyl groups (cf. Figure 2).⁸ The

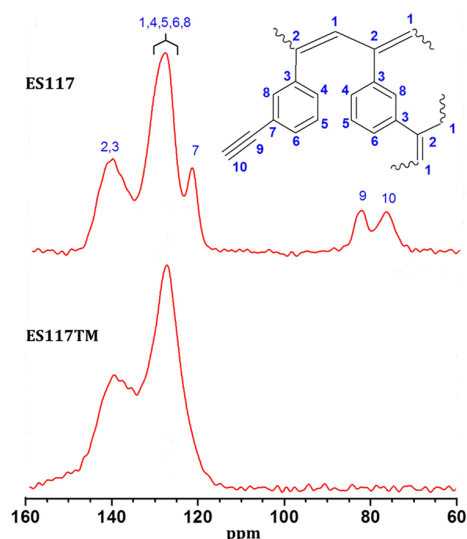


Figure 2. Enlarged ^{13}C CP/MAS NMR spectra of pristine ES117 (above) and thermally modified ES117TM (below) samples.

evaluation of the amount of free ethynyl groups from the ^{13}C CP/MAS NMR spectra of the ES117 and ES119 samples reveals the presence of about 5.1 mmol (ethynyl groups)/g, i.e. 0.64 of free ethynyl groups per one monomeric unit. Consequently, the degree of branching (DB) defined as DB

$= n_B / (n_L + n_B)$, where the n_B and n_L stand for the amounts of branched and linear monomeric units in polymer, respectively, is estimated to be 0.36 for both samples. In the ^{13}C CP/MAS NMR spectra of thermally modified ES117TM and ES119TM samples, no signals are observed in the region 76–83 and, thus, these results indicate complete or almost complete thermal transformation of the pendant ethynyl groups in parent samples (cf. Figure 2). The same conclusion results from the FTIR spectra of the thermally modified samples which particularly show an almost complete disappearance of the band at 3300 cm^{-1} ($\nu_{\equiv C-H}$) upon thermal modification of parent polymers (cf. Supporting Information: Figures S5 and S6). Because of fully conjugated nature of the polymer backbone, the DR UV/vis spectroscopy was performed and the spectra of both samples show a broad absorption band with the maximum in the region from 370 to 420 nm (cf. Figure 3). Upon samples' thermal modification the vis band tail red-shifted due to the enhanced extent of samples' conjugation (cf. Figure 3). When excited by the light of 420 nm wavelength both the parent and the thermally modified polymers exhibit photoluminescence manifested by a broad photoluminescence (PL) emission band with the maximum at 525 nm (parent polymers) and 530 nm (thermally modified polymers) (cf. Figure 3). Another way to postmodify the poly(1,3-DEB) backbone involved alkyne–azide cycloaddition (“click”) reaction via the nonreacted pendant ethynyl groups. Mimicking a biological surface within the synthetic 3D scaffolds is an attractive prospect to prepare porous polymers as potential scaffolds for cell culturing.²⁴ For this purpose the 1-azido-2,3,4,6-tetra-*O*-acetyl- β -D-glucose (GLU) and the 3 β -azido-5-cholestene (CHOL) were synthesized in accordance with the known synthetic procedure²⁵ and reacted with the remaining ethynyl groups of ES119 sample (cf. Scheme 2). A content of the GLU units in the ES119-GLU sample is 0.35 mmol/g and that of the CHOL units in the ES119-CHOL sample is 0.15 mmol/g as calculated based on the nitrogen content in the modified samples (see details in Supporting Information). Again, the polyHIPE architecture of chemically modified polymeric foams is totally preserved as reveal the SEM images of the ES119-GLU and ES119-CHOL samples (cf. Figure 1 and Supporting Information).

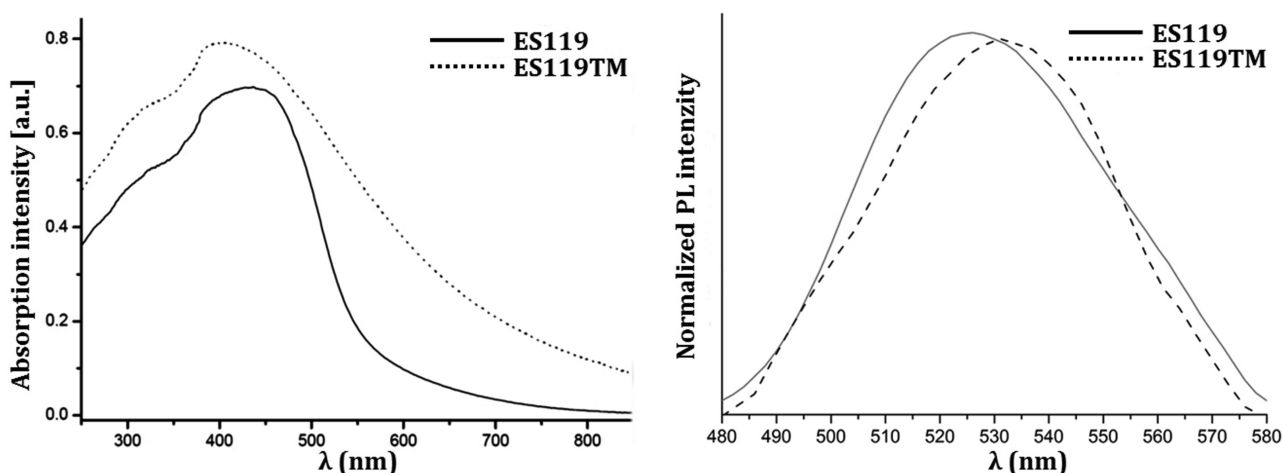
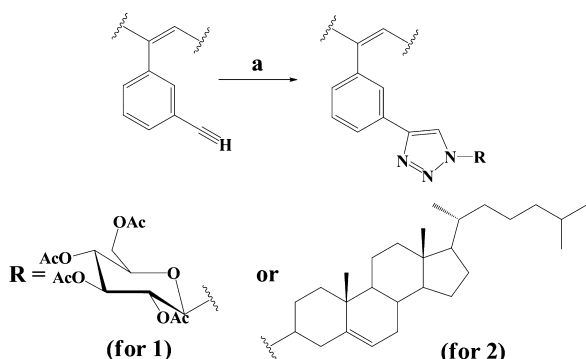


Figure 3. DR UV/vis spectra of pristine ES119 and thermally modified ES119TM samples (left) and photoluminescence (PL) spectra of pristine ES119 and thermally modified ES119TM samples (right).

Scheme 2. Chemical Modification Reactions: RN₃, Heating in (a) Toluene (for 1) or Xylene (for 2)



CONCLUSIONS

The chain-growth, rhodium catalyzed, insertion polymerization was applied for the preparation of fully conjugated and reactive polyacetylene-type polyHIPE foams with intrinsic microporosity. Thus, obtained polymeric foams show well-defined hierarchically structured micro/macroporous polyHIPE architecture with significantly higher specific surface area as compared to the standard polyHIPE foams, and high inherent reactivity. Latter was demonstrated by alkyne–azide cycloaddition of D-glucose azide and cholesteryl azide to the pendant ethynyl groups of the 1,3-DEB skeleton and by the solid phase hyper-cross-linking reaction. Chain-growth catalytic insertion polymerization (CIP) technique to solidify HIPEs can endow polyHIPE foams with unique electronic structure and properties that are very difficult to access with the corresponding vinyl monomers. Therefore, this chain-growth CIP has a great potential to extend the fields of advanced applications of this class of porous polymers in the future.

ASSOCIATED CONTENT

Supporting Information

Experimental details and additional SEM images, FTIR spectra, and N₂ sorption isotherm data. This material is available free of charge via the Internet at <http://pubs.acs.org>.

AUTHOR INFORMATION

Corresponding Authors

*(J.S.) E-mail: jan.sedlacek@natur.cuni.cz.

*(S.K.) E-mail: sebastijan.kovacic@ki.si.

Notes

The authors declare no competing financial interest.

ACKNOWLEDGMENTS

The authors gratefully acknowledge the financial support of the Ministry of Higher Education, Science and Technology of the Republic of Slovenia, the Slovenian Research Agency (Program P2-0145), the Czech Science Foundation (E.S., J.S., and J.Z., Projects No P108/11/1661), and the Science Foundation of the Charles University (E.S., Project No 580214). The authors thank Dr. J. Brus for NMR measurements, Dr. K. Jeřábek for texture characterization of polymers, and Mr. G. Kapun for SEM measurements.

REFERENCES

- (1) (a) Shiotsuki, M.; Sanda, F.; Masuda, T. *Polym. Chem.* **2011**, *2*, 1044. (b) Liu, J. Z.; Lam, J. W. Y.; Tang, B. Z. *Chem. Rev.* **2009**, *109*, 5799.
- (2) (a) Grimsdale, A. C.; Chan, K. L.; Martin, R. E.; Jokisz, P. G.; Holmes, A. B. *Chem. Rev.* **2009**, *109*, 897. (b) Jose, B. A. S.; Akai, K. *Polym. Chem.* **2013**, *4*, 5144. (c) Li, W.; Huang, H.; Lia, Y.; Deng, J. *Polym. Chem.* **2014**, *5*, 1107. (d) Sivkova, R.; Vohlidal, J.; Bláha, M.; Svoboda, J.; Sedláček, J.; Zedník, J. *Macromol. Chem. Phys.* **2012**, *213*, 411.
- (3) (a) Xu, Y.; Jin, S.; Xu, H.; Nagaia, A.; Juany, D. *Chem. Soc. Rev.* **2013**, *42*, 8012. (b) Liu, Q.; Tang, Z.; Wu, M.; Zhou, Z. *Polym. Int.* **2014**, *63*, 381.
- (4) McKeown, N. B.; Budd, P. M.; Msayib, K. J.; Ghanem, B. S.; Kingston, H. J.; Tattershall, C. E.; Makhseed, S.; Reynolds, K. J.; Fritsch, D. *Chem.—Eur. J.* **2005**, *11*, 2610.
- (5) Dawson, R.; Ratvijitvech, T.; Corker, M.; Laybourn, A.; Khimyak, Y. Z.; Cooper, A. I.; Adams, D. J. *Polym. Chem.* **2012**, *3*, 2034.
- (6) (a) Palkovits, R.; Antonietti, M.; Kuhn, P.; Thomas, A.; Schuth, F. *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 7042. (b) Dawson, R.; Adams, D. J.; Cooper, A. I. *Chem. Sci.* **2011**, *2*, 1173. (c) Stoeck, U.; Nickerl, G.; Burkhardt, U.; Senkovska, I.; Kaskel, S. *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 17335.
- (7) (a) Chen, Y.; Honsho, S.; Seki, I.; Jiang, D. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 6742. (b) Brandt, J.; Schmidt, J.; Thomas, A.; Epping, J. D.; Weber, J. *Polym. Chem.* **2011**, *2*, 1950.
- (8) (a) Hanková, V.; Slováková, E.; Zedník, J.; Vohlidal, J.; Sivkova, R.; Balcar, H.; Zukal, A.; Brus, J.; Sedláček, J. *Macromol. Rapid Commun.* **2012**, *33*, 158. (b) Petrášová, S.; Zukal, A.; Brus, J.; Balcar, H.; Pastva, J.; Zedník, J.; Sedláček, J. *Macromol. Chem. Phys.* **2013**, *214*, 2856.
- (9) “polyHIPE” is a Unilever trademark.
- (10) Cameron, N. R.; Krajnc, P.; Silverstein, M. S. *Colloidal Templating*. In *Porous Polymers*; Silverstein, M. S., Cameron, N. R., Hillmyer, M. A. Eds.; Wiley & Sons: 2011.
- (11) Silverstein, M. S. *Prog. Polym. Sci.* **2014**, *39*, 199.
- (12) (a) Barbeta, A.; Dentini, M.; Leandri, L.; Ferraris, G.; Coletta, A.; Bernabei, M. *React. Funct. Polym.* **2009**, *69*, 724. (b) Audouin, F.; Fox, M.; Larragy, R.; Clarke, P.; Huang, J.; O'Connor, B.; Heise, A. *Macromolecules* **2012**, *45*, 6127–6135. (c) Wong, L. L. C.; Baiz Villafraña, P. M.; Menner, A.; Bismarck, A. *Langmuir* **2013**, *29*, 5952.
- (13) Lamson, M.; Epstein-Assor, Y.; Silverstein, M. S.; Matyjaszewski, K. *Polymer* **2013**, *54*, 4480.
- (14) Luo, Y.; Wang, A.-N.; Gao, X. *Soft Matter* **2012**, *8*, 1824.
- (15) (a) Lovelady, E.; Kimmins, S. D.; Wu, J.; Cameron, N. R. *Polym. Chem.* **2011**, *2*, 559. (b) Sergent, B.; Birota, M.; Deleuze, H. *React. Funct. Polym.* **2012**, *72*, 962.
- (16) (a) Deleuze, H.; Faivre, R.; Herroguéz, V. *Chem. Commun.* **2002**, 2822. (b) Kovačič, S.; Krajnc, P.; Slugovc, C. *Chem. Commun.* **2010**, *46*, 7504. (c) Kovačič, S.; Jeřábek, K.; Krajnc, P.; Slugovc, C. *Polym. Chem.* **2012**, *3*, 325. (d) Kovačič, S.; Matsko, N. B.; Jeřábek, K.; Krajnc, P.; Slugovc, C. *J. Mater. Chem. A* **2013**, *1*, 487. (e) Kovačič, S.; Kren, H.; Krajnc, P.; Koller, S.; Slugovc, C. *Macromol. Rapid Commun.* **2013**, *34*, 581. (f) Knall, A.-C.; Kovacic, S.; Hollauf, M.; Reishofer, D. P.; Saf, R.; Slugovc, C. *Chem. Commun.* **2013**, *49*, 7325. (g) Kovačič, S.; Matsko, N. B.; Ferik, G.; Slugovc, C. *J. Mater. Chem. A* **2013**, *1*, 7971. (h) Kovačič, S.; Preishuber-Pflugl, F.; Slugovc, C. *Macromol. Mater. Eng.* **2014**, *299*, 843.
- (17) (a) Zhang, K. A. I.; Vobecka, Z.; Tauer, K.; Antonietti, M.; Vilela, F. *Chem. Commun.* **2013**, *49*, 11158. (b) Wang, Z. J.; Landfester, K.; Zhang, K. A. I. *Polym. Chem.* **2014**, *5*, 3559.
- (18) Barbeta, A.; Cameron, N. R. *Macromolecules* **2004**, *37*, 3188.
- (19) (a) Schwab, M. G.; Senkovska, I.; Rose, M.; Klein, N.; Koch, M.; Pahnke, J.; Jonschker, G.; Schmitz, B.; Hirscher, M.; Kaskel, S. *Soft Matter* **2009**, *5*, 1055. (b) Pulko, I.; Wall, J.; Krajnc, P.; Cameron, N. R. *Chem.—Eur. J.* **2010**, *16*, 2350.
- (20) Barbeta, A.; Cameron, N. R. *Macromolecules* **2004**, *37*, 3202.

- (21) (a) Gokmen, M. T.; Du Perez, F. E. *Prog. Polym. Sci.* **2012**, *37*, 365. (b) Sterchele, S.; Centomo, P.; Zecca, M.; Hanková, L.; Jeřábek, K. *Microporous Mesoporous Mater.* **2014**, *185*, 26.
- (22) Tseng, W.-C.; Chen, Y.; Chang, G.-W. *Polym. Degrad. Stab.* **2009**, *94*, 2149.
- (23) Sedláček, J.; Vohlídal, J.; Cabioch, S.; Lavastre, O.; Dixneuf, P.; Balcar, H.; Štícha, M.; Pflieger, J.; Blechta, V. *Macromol. Chem. Phys.* **1998**, *199*, 155.
- (24) Hayward, A. S.; Eissa, A. M.; Maltman, D. J.; Sano, N.; Przyborski, S. A.; Cameron, N. R. *Biomacromolecules* **2013**, *14*, 4271.
- (25) (a) Kumar, R.; Maulik, P. R.; Misra, A. K. *Glycoconjugate J.* **2008**, *25*, S95. (b) Sun, Q.; Cai, S.; Peterson, B. R. *Org. Lett.* **2009**, *11*, 567.

Chain-Growth Insertion Polymerization of 1,3-Diethynylbenzene in High Internal Phase Emulsions into Reactive π -Conjugated Foams

Eva Slovakova, Marjan Jeselnik, Ema Zagar, Jirı Zednik, Jan Sedlacek, Sebastijan Kovacic

Supplementary Information

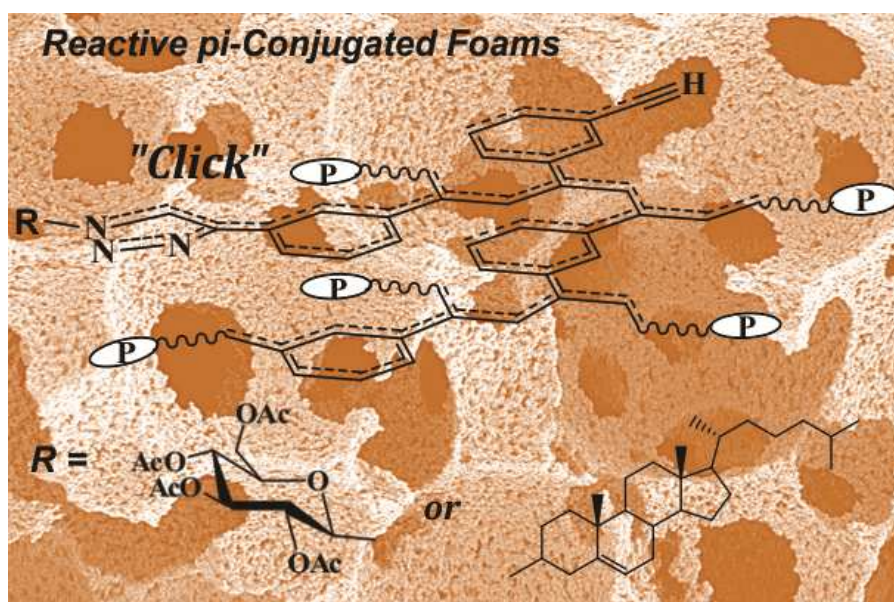


Table S1. Emulsions' composition

sample	V (1,3-DEB) [mL]	m (Rh) [mg]	V (CH ₂ Cl ₂) [mL]	Surf. [mL]	V(H ₂ O) [mL]	E ^a [%]	Y.P. ^b [%]	S _{BET} [m ² g ⁻¹]	Skeleton density [gcm ⁻³] ^c	V _{micropores} [cm ³ g ⁻¹] ^d
ES117	2.00	44.3	1.5	0.6	17	90	66	109	1.210	0.0104
ES119	2.00	44.3	0.3	0.6	8	80	53	15	1.171	0.0017
ES117TM	Thermally modified sample ES117							387	1.300	0.1220
ES119TM	Thermally modified sample ES119							184	1.365	0.0114

^aTheoretical porosity in per cent calculated from the volume ratio of water and 1,3-DEB

^bYield of polymer

^cDetermined by helium pycnometry

^dDetermined from the t-plot analyses according to Harkins and Jura¹

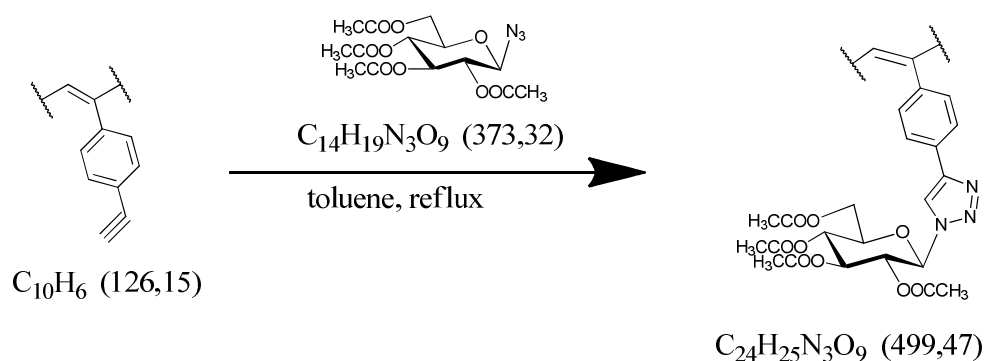
1. Post-modification of poly(1,3-DEB)s

Thermal modification

Post-synthesis of poly(1,3-DEB)s was performed by thermal modification in a Büchi B-585 glass oven. Approximately 200 mg of each polymer was heated at 280°C in the glass oven for 3 h under vacuum.

Chemical modification

Preparation of ES119GLU sample



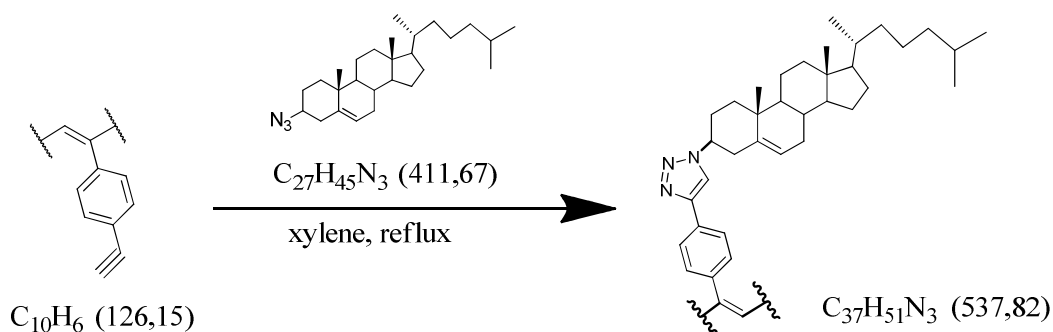
A suspension of 13 mg ES119 (ap. 0.07 mmol of ethynyl groups) and 37 mg of 1-azido-2,3,4,6-tetra-*O*-acetylglucose (GLU-N₃) (0.1 mmol, 1.4 eq) in 2 ml of toluene was mixed and heated under reflux for 60 h. The obtained reaction mixture was cooled to r.t., centrifuged (9000 rpm, 8 min) and separated. The precipitate was re-suspended in 2 ml of toluene, stirred

¹ Jura, G.; Harkins, W. D. *J. Am. Chem. Soc.*, **1944**, 66, 1356.

for 10 min and centrifuged. The product washing was repeated with THF (2 x 2 ml) and hexane (2 x 2 ml). The solid was dried under reduced pressure to obtain 11 mg of the final product.

The degree of polymer modification was determined based on the content of nitrogen (determined by elemental analysis) assuming the above reaction stoichiometry.

Preparation of ES119CHOL sample



A suspension of 13 mg ES119 (ap. 0.07 mmol of ethynyl groups) and 41 mg 1-azidocholesterol² (CHOL-N₃) (0.1 mmol, 1.4 eq) in 2 ml of xylene was heated under reflux for 30 h. The obtained reaction mixture was cooled to r.t., centrifuged (9000 rpm, 8 min) and separated. The precipitate was resuspended in 2 ml of toluene, stirred for 10 min and centrifuged. The product washing was repeated with THF (2 x 2 ml) and hexane (2 x 2 ml). The solid was dried under reduced pressure to obtain 13 mg of the final product.

Table S2. Degree of substitution and loading of chemically modified ES119s

	ES119-GLU	ES119-CHOL
Degree of sub. [%]	5 ^a	2 ^b
Calcd. N [%]	1.46	0.63
Found ^c N [%]	1.38	0.51
Loading ^d	0.35	0.15

^aThe best value was calculated for 5 % degree of substitution; calculated values for 4 % (1.19 %) and for 6 % (1.70 %), respectively, gave higher declination from theoretical value

^bThe best value was calculated for 2 % degree of substitution; calculated values for 1 % (0.32 %) and for 3 % (0.91 %), respectively, gave higher declination from theoretical value

^cFull elemental analysis is available in Table S3

^dmmol of glucose or cholesterol groups per gram of polymer

² Sun, Q.; Cai, S.; Peterson, B. R. *Org. Lett.*, **2009**, 11(3), 567

2. Elemental Analysis (EA)

Elemental analyses of the polymers were performed at the Institute of Macromolecular Chemistry, Academy of Sciences of the Czech Republic.

Table S3. Elemental analysis data

Sample	C [w%]	H [w%]	N [w%]
ES119	90.96	4.52	-
ES119TM	86.71	3.77	-
ES119-GLU	79.71	6.48	1.38
ES119-CHOL	79.94	5.18	0.51
ES117	91.39	4.25	-
ES117TM	83.75	3.34	-

The finding that the total mass of C and H (by elemental analysis, EA) is below 100 % in the case of purely hydrocarbon polymers can be a consequence of (i) an incomplete combustion of the polymers during EA and/or (ii) (to a lesser extent) polymer contamination with (insoluble) Rh catalyst residue. Similar differences between the calculated and (by combustion EA) found elemental compositions have been reported for various hypercross-linked polymers that are rich in aromatic units and multiple bonds.³

3. Characterization

3.1. Scanning electron microscopy (SEM)

Morphology investigations were performed by a scanning electron microscopy. SEM images were taken on a Field emission electron microscope Ultra+ (Carl Zeiss) equipped with an energy dispersive spectrometer SDD X-Max 50 (Oxford Instruments). A piece of each sample was mounted on a carbon tab for better conductivity and a thin layer of gold was sputtered on sample surface prior scanning analysis. An average void size was determined from SEM micrographs analysis after scanning. Therefore, the mean and the standard deviations were drawn by manual measurements of diameters from a population of at least 40 voids. From SEM images analysis it is difficult to give a correct evaluation of the void size since the pores are inside the material and during the sample sectioning the cavities which appear are at

³ (a) Jiang, J.-X.; Su, F.; Trewin, A.; Wood, C. D.; Campbell, N. L.; Niu, H.; Dickinson, C.; Ganin, A. Y.; Rosseinsky, M. J.; Khimyak, Y. Z.; Cooper, A. I. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2007**, *46*, 8574–8578. (b) Holst, J. R.; Stöckel, E.; Adams, D. J.; Cooper, A. I. *Macromolecules*, **2010**, *43*, 8531-8538.

random distance from the cavity centre. To get a better estimation of the real void diameter, it is necessary to introduce a statistical correction. Multiplication of the observed voids values from SEM images by a statistical factor of $2/3^{1/2}$ allows for a better estimation of the real cavity diameters.⁴

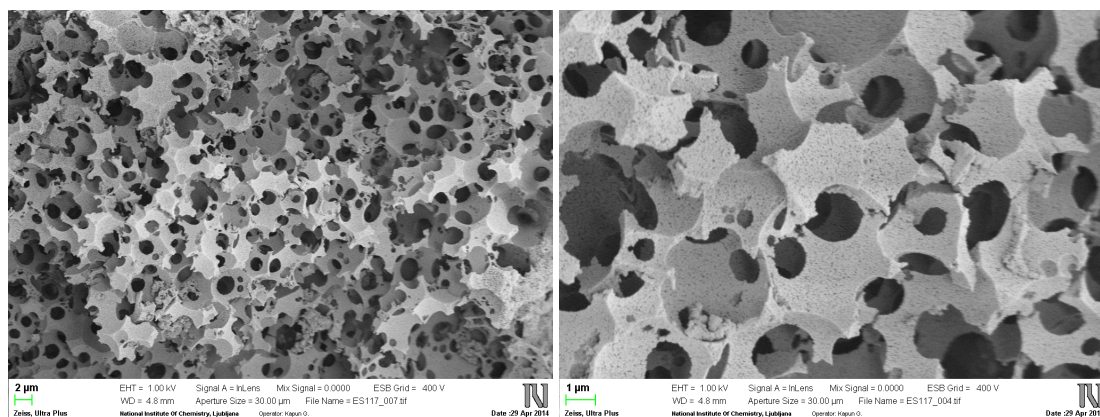


Figure S1. SEM images of sample ES117.

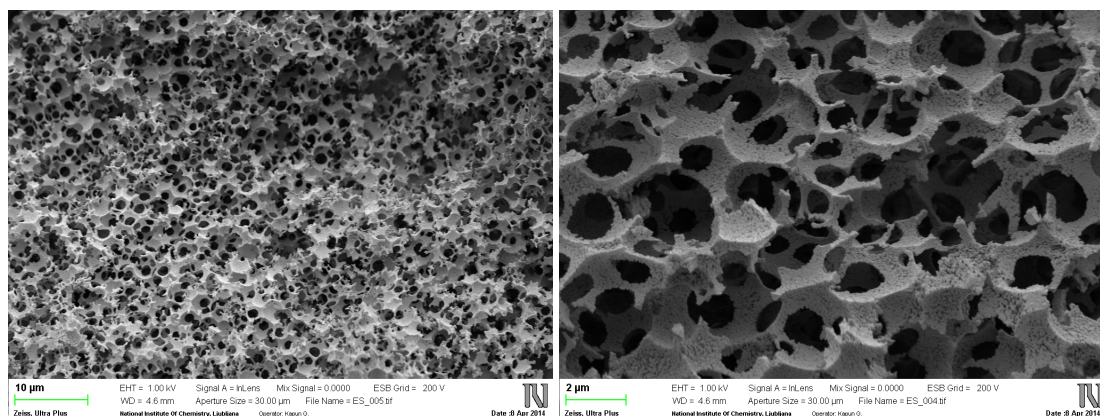
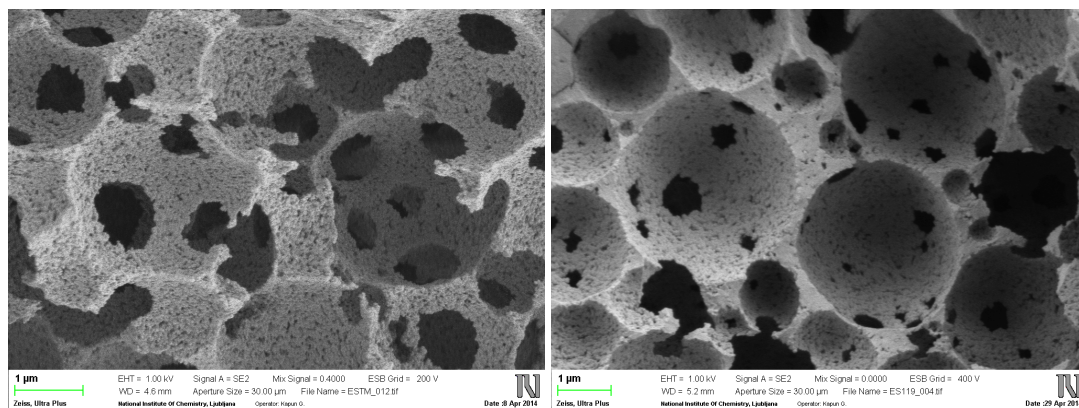


Figure S2. SEM images of sample ES119.



⁴ A. Barbetta and N. R. Cameron, *Macromolecules*, 2004, **37**, 3188-3201

Figure S3. SEM images of thermally modified sample ES119TM (left) and chemically modified sample ES119CHOL (right).

3.2. BET (Brunauer-Emmett-Teller) surface area

Nitrogen adsorption measurements of polymer samples were performed on a Micromeritics TriStar 3000 surface area analyzer. The samples were outgassed at 90°C under turbomolecular pump vacuum. The BET surface area was determined by means of nitrogen adsorption data in relative pressure range from 0.05 to 0.25. The BET transform plots were linear in this pressure range.

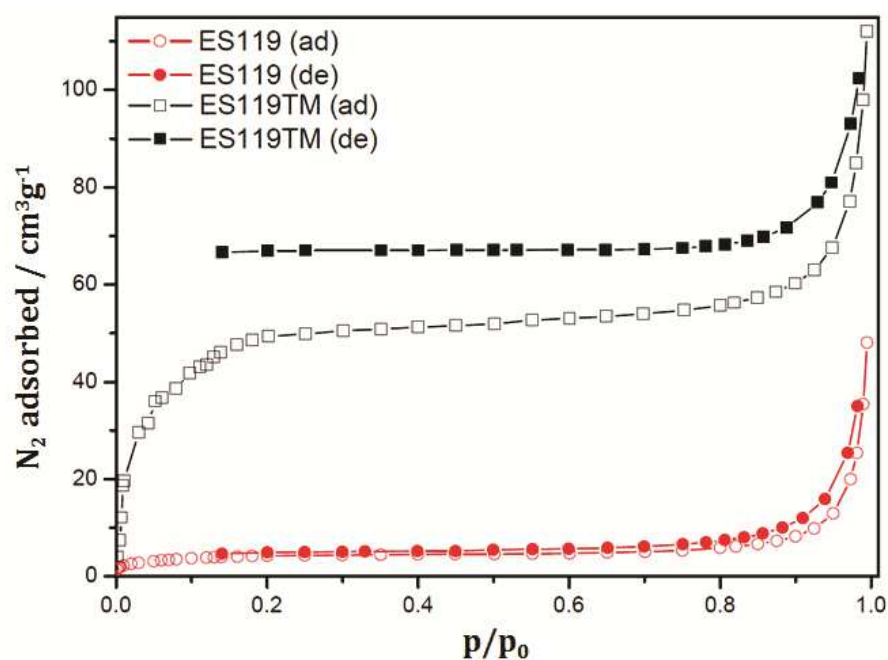


Figure S4. N₂ adsorption/desorption isotherms (77 °K) on ES119 and ES119TM samples.

3.3. Fourier Transform IR (FTIR) Spectroscopy

FTIR spectra were measured on a Nicolet Magna IR 760 using a diffuse reflection mode (DRIFTS). Samples were diluted with KBr.

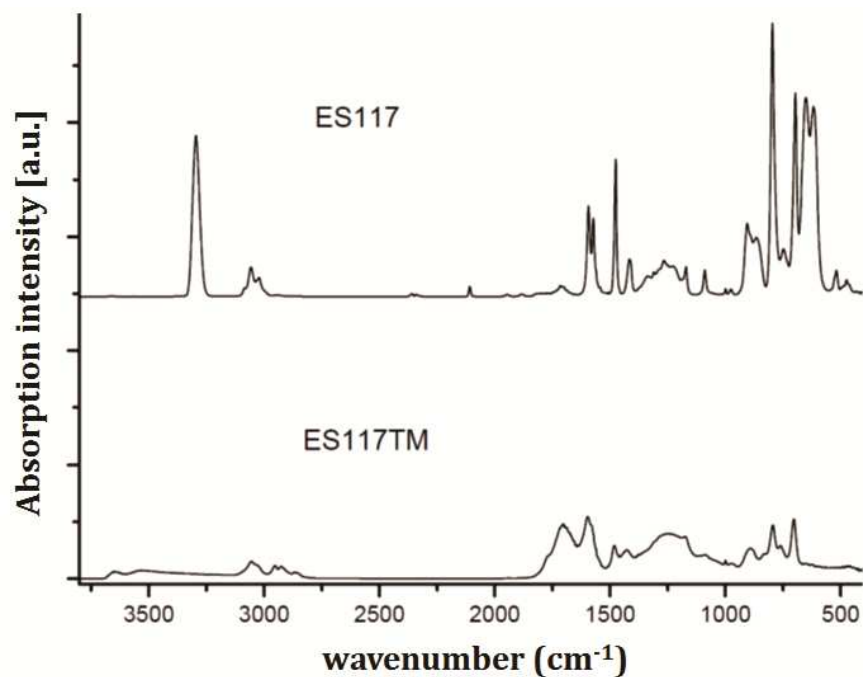


Figure S5. FTIR spectra of pristine ES117 and thermally modified ES117TM samples.

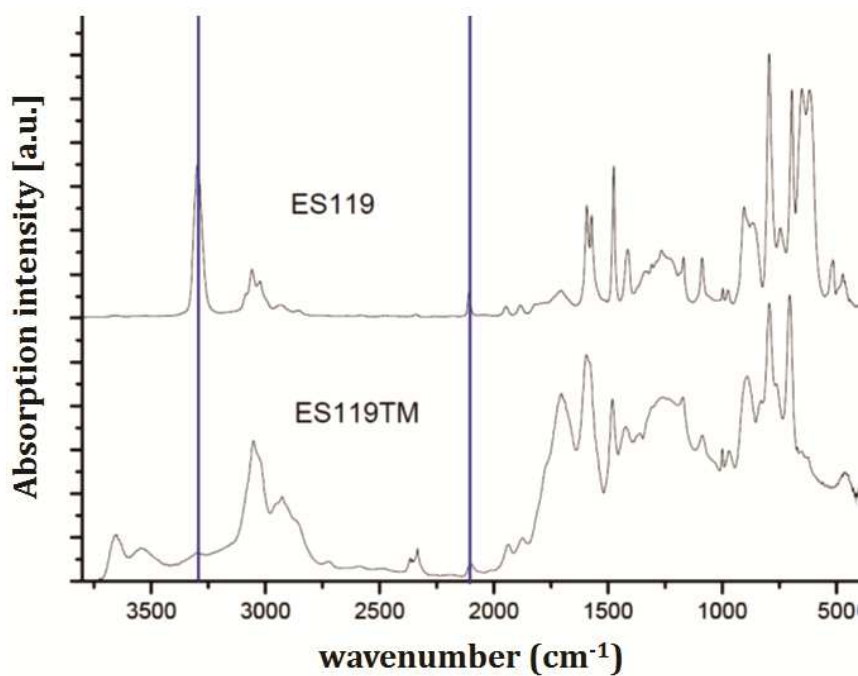


Figure S6. FTIR spectra of pristine ES119 and thermally modified ES119TM samples.

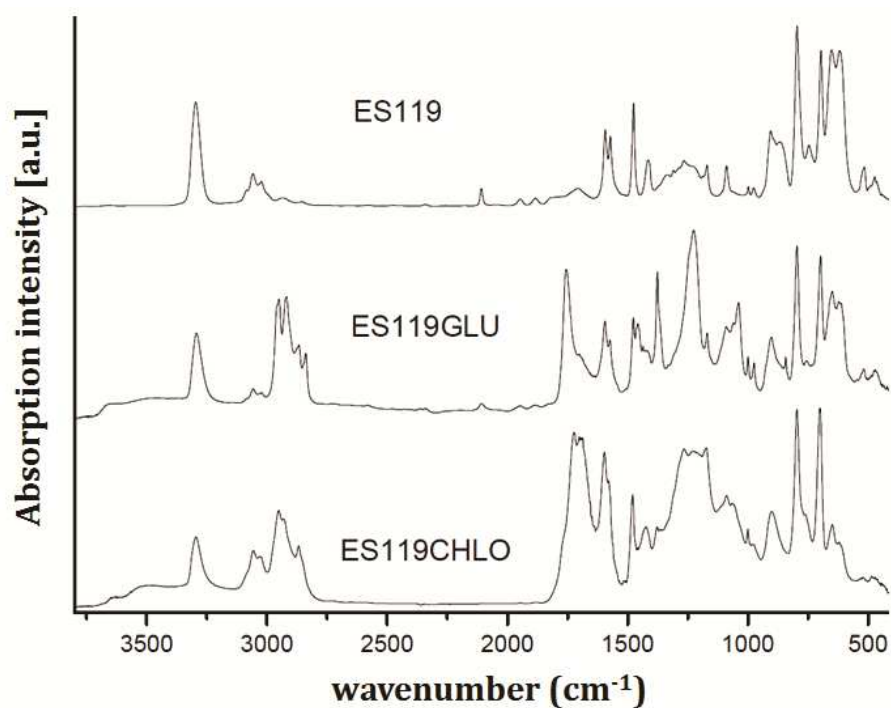


Figure S7. FTIR spectra of pristine ES119 and chemically modified ES119GLU and ES119CHOL samples.

3.4. Diffuse reflectance UV/vis spectroscopy (DR UV/vis)

Diffuse Reflectance UV/vis (DR UV/vis) spectra of solid polymers were recorded using a Perkin–Elmer Lambda 950 spectrometer. Before DR UV/vis measurements the polymers were diluted with BaSO₄ (1/10, w/w).

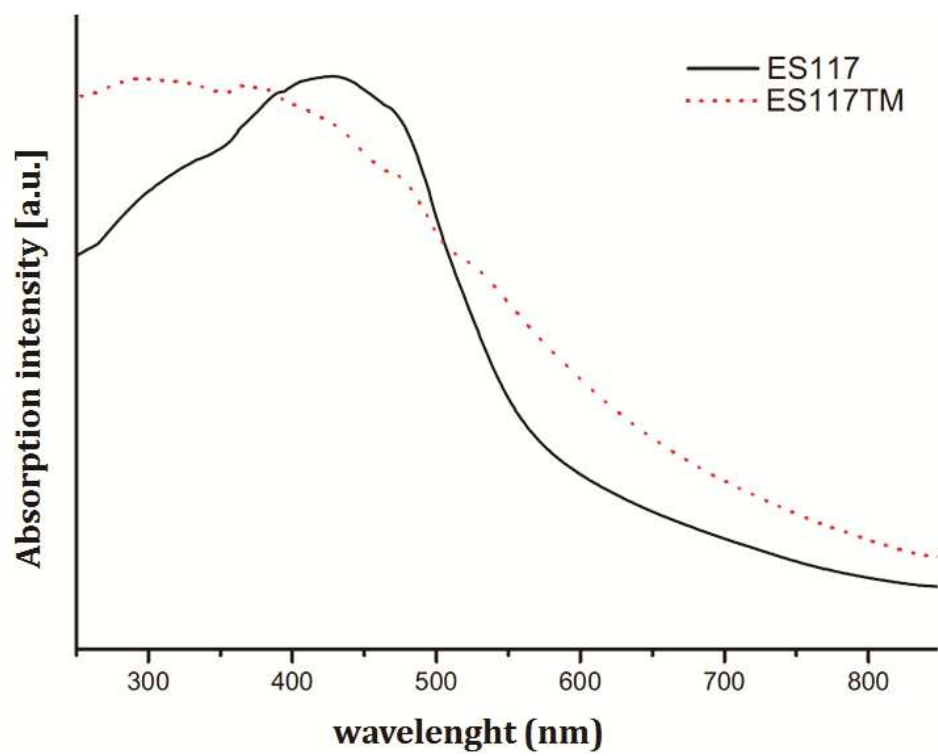


Figure S8. DR UV/vis spectra of pristine ES117 and thermally modified ES117TM samples.

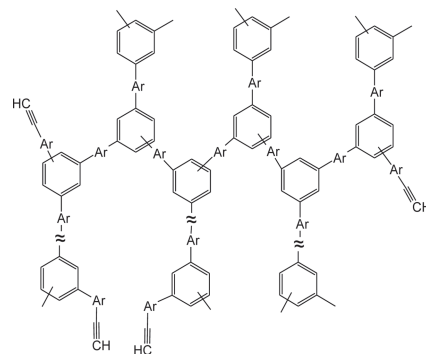
IV.

Arnošt Zukal, **Eva Slováková**, Hynek Balcar, Jan Sedláček: Polycyclotrimers of 1,4-Diethynylbenzene, 2,6-Diethynylnaphthalene, and 2,6-Diethynylanthracene: Preparation and Gas Adsorption Properties, *Macromol. Chem. Phys.* **2013**, 214, 2016 - 2026.

Polycyclotrimers of 1,4-Diethynylbenzene, 2,6-Diethynylnaphthalene, and 2,6-Diethynylanthracene: Preparation and Gas Adsorption Properties

Arnošt Zukal,* Eva Slováková, Hynek Balcar, Jan Sedláček

Hyperbranched partly cross-linked polycyclotrimers of 1,4-diethynylbenzene, 2,6-diethynylnaphthalene, and 2,6-diethynylanthracene, Pc(1,4-DEB), Pc(2,6-DEN), and Pc(2,6-DEA), respectively, are prepared using TaCl₅/Ph₄Sn catalyst. Brunauer–Emmett–Teller (BET) surface area, microporosity, and maximum sorption capacity for H₂ and CO₂ decrease in the order of decreasing relative content of branching points in polycyclotrimers Pc(1,4-DEB) > Pc(2,6-DEN) > Pc(2,6-DEA), the highest values for Pc(1,4-DEB) being $S_{\text{BET}} = 1299 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, $a_{\text{H}_2} = 1.26 \text{ wt\%}$ (100 kPa, 77 K), and $a_{\text{CO}_2} = 10.8 \text{ wt\%}$ (100 kPa, 273 K). N₂ isotherms show that adsorption/desorption hysteresis occurs already at low equilibrium pressures. CO₂ isotherms show that the time allotted to the measurement influences both the maximum adsorption capacity and the hysteresis upon desorption.



1. Introduction

Microporous organic polymers (MOPs) have become materials of great and steadily increasing interest over the last half a decade.^[1] The main potential applications of MOPs range from (i) gas separation and reversible storage,^[2–10] (ii) heterogeneous catalysis^[11,12] to (iii) optoactive materials and sensors.^[13–16] With respect to the importance of hydrogen storage, the ability of polymers to adsorb hydrogen was investigated and correlated with structure

parameters evaluated from nitrogen adsorption.^[17–24] An exceptional uptake for hydrogen at low pressure was reported recently by several groups. Cooper and co-workers^[25] prepared network based on tetrakis(4-bromophenyl)adamantane that exhibited H₂ uptake of 2.34 wt% (113 kPa, 77 K). Han and co-workers^[26] reported microporous polycarbazole with hydrogen uptake of 2.80 wt% at 100 kPa and 77 K. Polyimide-based MOP of Makhseed and Samuel^[21] showed H₂ storage capacity of 3.94 wt% at 1 MPa and 77 K.

If we adopt the source-based classification, we can delimit a subclass of MOPs derived from multifunctional ethynylarenes (MEA), that is, monomers containing usually from 2 to 4 terminal ethynyl groups attached to the arene(s) core of the molecule.^[25,27–29] Polycyclotrimerization of MEAs represents a path leading to MOPs that have the structure of hyperbranched/cross-linked polyarylenes. The original arene cores of monomers are interconnected in polymers by benzenetriyl linkers formed via cyclotrimerization of three terminal ethynyl groups of MEAs. Liu and

Dr. A. Zukal, Dr. H. Balcar

J. Heyrovský Institute of Physical Chemistry, v.v.i, Academy of Sciences of the Czech Republic, Dolejškova 3, 182 23 Prague 8, Czech Republic

E-mail: arnost.zukal@jh-inst.cas.cz

E. Slováková, Prof. J. Sedláček

Department of Physical and Macromolecular Chemistry, Faculty of Science, Charles University in Prague, Hlavova, 2030, 128 40 Prague 2, Czech Republic

co-workers polycyclotrimerized 1,4-diethynylbenzene, 1,3,5-triethynylbenzene, 1,2,4,5-tetraethynylbenzene, and 4,4'-diethynylbiphenyl at 398 K under catalysis of $\text{Co}_2(\text{CO})_8$. Quantitative yields of polycyclotrimers were achieved and polymers derived from bifunctional monomers were free of nonreacted ethynyl groups. The values of the surface area reached $1246 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ (Yuan et al.^[30]). Polycyclotrimerization with $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ was also used for the preparation of MOPs from [5,10,15,20-tetrakis(4-ethynylphenyl)porphyrin]-nickel(II), (Wang et al.^[31]), from MEAs derived from 1,1'-binaphthyl building blocks^[32] (the surface areas up to $1000 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$), and from tetrakis(4-ethynylphenyl)methane (Xie et al.^[11] and Yuan et al.^[33] the surface areas from 1348 to $1547 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$).

Polycyclotrimerization has also been known as a powerful tool for the synthesis of soluble hyperbranched polymers, for example, polycyclotrimerization of 1,8-nonyne and 1,9-decadiene^[34] or co-polycyclotrimerization of diethynylarenes and alk-1-yne.^[35] These polycyclotrimerizations were catalyzed by $\text{TaCl}_5/\text{Ph}_4\text{Sn}$ catalyst, which had been known from the pioneering works of Masuda et al. (see reviews^[36,37]). It polymerized acetylenes with internal triple bond into linear high-molecular-weight polyacetylenes^[38,39] and cyclotrimerized acetylenes with terminal triple bond (e.g., phenylacetylene) into the mixture of 1,3,5- and 1,2,4-trisubstituted benzenes.^[40,41] Although many applications of $\text{TaCl}_5/\text{Ph}_4\text{Sn}$ for acetylenes transformations have been described in the literature, to the best of our knowledge, no report is available on the application of $\text{TaCl}_5/\text{Ph}_4\text{Sn}$ for the polycyclotrimerization of MEAs aimed at preparation of MOP products.

Generally, adsorption properties of MOPs are still not completely understood. The structure–porosity–adsorption properties relationship of MOPs was studied by using either single nitrogen adsorption at 77 K^[42–44] or a combination of isotherms of various adsorptives, such as nitrogen, argon and hydrogen at 77 K, and carbon dioxide at 273–333 K.^[45–48] Gas adsorption was also combined with small-angle X-ray scattering analysis^[48] or ^{129}Xe NMR spectroscopy.^[49] The use of small-angle X-ray scattering has confirmed that besides adsorption in micropores, pronounced elastic deformations of analyzed MOPs took place during increasing gas pressures.^[20,49] For adsorption isotherms, in particular for isotherms of nitrogen, argon, or carbon dioxide recorded on various polymers an unusual type of adsorption/desorption behavior is typical. Adsorption and desorption branches of the hysteresis loop did not close and such irreversibility is observed at the lowest equilibrium pressures. This hysteresis can have various origins. In the so-called dual-mode adsorption,^[50,51] the uptake of adsorptive molecules proceeds in two steps.^[49] In the first step, the accessible pores are filled. In the second step, adsorptive

molecules are dissolved in the polymer. The softness of the polymer matrix can lead to swelling effects and subsequently to adsorption irreversibility.^[49] On the other hand, the adsorption irreversibility can be attributed to a slow kinetic of adsorption/desorption process. It was reported by Ritter et al.^[45] and Ghanem et al.^[52] that nitrogen adsorption on polymer can last several days.

In the present study, we report the synthesis and adsorption properties of a series of MOP-type polycyclotrimers derived from diethynylarenes differing in the number of the condensed benzene rings: 1,4-diethynylbenzene (1,4-DEB), 2,6-diethynylnaphthalene (2,6-DEN), and 2,6-diethynylanthracene (2,6-DEA). Polycyclotrimerization was performed using $\text{TaCl}_5/\text{Ph}_4\text{Sn}$ catalyst. To investigate adsorption properties of these polymers, adsorption/desorption isotherms of nitrogen and hydrogen at 77 K and carbon dioxide in the temperature range 273–333 K were measured. In order to gain more insight into the adsorption/desorption behavior, scanning of hysteresis loops of nitrogen isotherms was performed. As kinetic effects in the adsorption on polymers cannot be excluded, the influence of the duration of the adsorption measurement on the adsorption properties of polymers was studied.

2. Experimental Section

2.1. Materials

TaCl_5 (99.8%; Sigma–Aldrich, Prague, Czech Republic), tetraphenyltin (Ph_4Sn) (Pierce Inorganics, Rotterdam, Netherland) were used as obtained. 1,4-DEB (96%; Sigma–Aldrich) was purified by vacuum sublimation. 2,6-DEN and 2,6-DEA were prepared by Sonogashira coupling of 2,6-dibromonaphthalene and 2,6-dibromoanthracene, respectively, with trimethylsilylacetylene catalyzed by $[\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2]/\text{Cu}_2\text{I}_2/\text{PPh}_3$ followed by deprotection of intermediates with tetrabutylammonium fluoride. ^1H and ^{13}C NMR spectral characteristics of prepared 2,6-DEN and 2,6-DEA were in agreement with literature.^[53,54] Benzene (p.a., Lachema, Czech Republic) was distilled from P_2O_5 and degassed in vacuo.

2.2. Polycyclotrimers Preparation

All polycyclotrimerizations were carried out in benzene at room temperature using vacuum break-seals technique. Benzene solution of TaCl_5 was mixed with Ph_4Sn at room temperature. After 10 min, the solution of monomer was added. The initial concentrations of reaction component were: $[\text{monomer}]_0 = 0.6 \text{ mol L}^{-1}$, $[\text{TaCl}_5]_0 = 0.015 \text{ mol L}^{-1}$, $[\text{Ph}_4\text{Sn}]_0 = 0.015 \text{ mol L}^{-1}$; volume of the reaction mixture was 5 mL. All polycyclotrimerizations proceeded as precipitation reactions. After 24 h, the reaction suspension was poured into the excess of benzene, the solid polymer was collected, washed with benzene and dried in vacuum at room temperature. The yield of polymer was determined gravimetrically.

2.3. Methods

IR spectra were measured on a Nicolet Magna IR 760 using diffuse reflection mode (DRIFTS). Samples were diluted with KBr. ^{13}C CP/MAS NMR spectra were measured at 11.7 T using a Bruker Avance 500 WB/US NMR spectrometer. Details are given elsewhere.^[55]

Scanning electron microscopy (SEM) was performed using a JEOL JSM-5500LV microscope at accelerating voltage of 9 kV.

Adsorption/desorption isotherms of nitrogen and hydrogen at 77 K and carbon dioxide at 273, 293, 313, and 333 K were recorded using an ASAP 2020 (Micromeritics, Norcross, Georgia, US) volumetric instrument. This instrument uses three pressure transducers (133 Pa, 1.33 kPa, and 133 kPa) that allow accurate adsorption isotherm measurement in a wide range of pressure. The Iso-Therm thermostat (e-Lab Services, Czech Republic) maintaining temperature of the sample with accuracy of ± 0.01 K was used for the measurement of carbon dioxide adsorption.

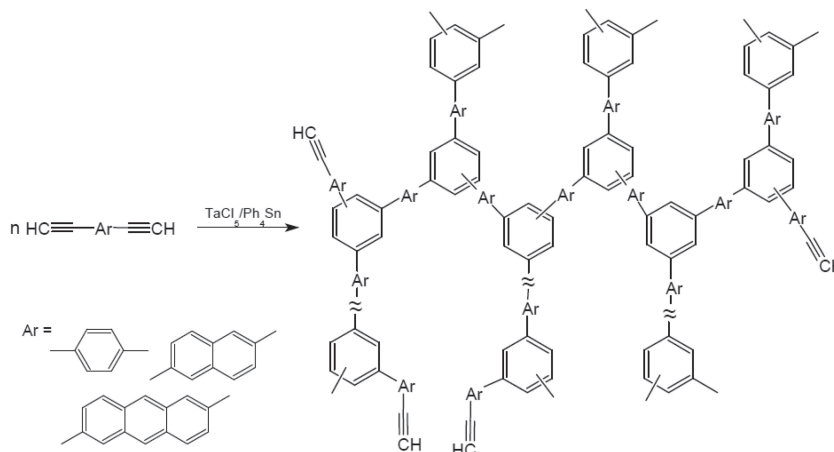
The fresh samples were degassed starting at an ambient temperature up to 353 K (temperature ramp of 0.5 K min^{-1}) until the residual pressure of 1.33 Pa was attained. After further heating at 353 K for 1 h, the temperature was increased (temperature ramp of 1 K min^{-1}) until the temperature of 383 K was achieved. Degassing was continued at this temperature under the turbomolecular pump vacuum for 12 h. Before repeated adsorption measurement, the sample was degassed at 383 K (temperature ramp of 1 K min^{-1}) for 12 h under turbomolecular pump vacuum.

Adsorption isotherms of all adsorptives were recorded using different equilibration time intervals. (Equilibration time interval represents the number of seconds between successive pressure readings during equilibration.) As long equilibration intervals tend to lengthen whole measurement, the changes in these intervals have enabled us to acquire a dependence of adsorption properties on the length of measurement. To investigate nitrogen adsorption in more detail, desorption scanning curves were obtained by taking some points on the boundary adsorption branch and using these as the starting points for the measurement of desorption scans.

3. Results and Discussion

3.1. Synthesis of Polycyclotrimers and their General Properties

Diethynylarenes used as monomers in the present study, that is, 1,4-DEB, 2,6-DEN, and 2,6-DEA, contained two equal ethynyls, the positions of which on the arene rings were designed: i) to avoid mutual steric hindrance between ethynyls in a monomer molecule and ii) to minimize the steric shielding of the ethynyl groups by the arene cores of 2,6-DEN and 2,6-DEA monomers.



■ Scheme 1. Polycyclotrimerization of diethynylarenes.

These monomers were polycyclotrimerized (Scheme 1) with $\text{TaCl}_5/\text{Ph}_4\text{Sn}$ catalyst system (1.25 mol% relative to triple bonds) at room temperature. The polymer yield is given in Table 1. Application of $\text{TaCl}_5/\text{Ph}_4\text{Sn}$ catalyst system allowed to apply milder polycyclotrimerization conditions (see above) than those reported by Liu et al. for cyclotrimerizations catalyzed by $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ (6 mol% of catalyst relative to triple bonds, 398 K).^[30] All polycyclotrimers prepared with $\text{TaCl}_5/\text{Ph}_4\text{Sn}$ were yellow-orange solids, insoluble (and also nonswellable) in THF, CH_2Cl_2 , CHCl_3 , and benzene. They were labeled as Pc(1,4-DEB), Pc(2,6-DEN), and Pc(2,6-DEA).

Pc(1,4-DEB), Pc(2,6-DEN), and Pc(2,6-DEA) were characterized by ^{13}C CP/MAS NMR and IR spectroscopies. Both ^{13}C CP/MAS NMR and IR spectra (Figure S1–S6, Supporting Information) are in accord with polymer structure proposed in Scheme 1. Certain amount of nontransformed terminal ethynyls still remaining in the structure of products was indicated by signals in the region of 70–85 ppm in ^{13}C CP/MAS NMR spectra^[56] and by bands at about 3290 cm^{-1} ($\nu_{\text{C-H}}$) and at about 2100 cm^{-1} ($\nu_{\text{C}\equiv\text{CH}}$) in IR spectra. $\text{TaCl}_5/\text{Ph}_4\text{Sn}$ applied as a catalyst for the simple cyclotrimerization of monoethynylated compounds always provided a mixture of 1,3,5- and 1,2,4-trisubstituted benzenes.^[40,41] One can expect the same behavior of $\text{TaCl}_5/\text{Ph}_4\text{Sn}$ also in the polycyclotrimerization of diethynylarenes. Thus, both benzene-1,3,5-triyl and

■ Table 1. Yield (Y) and parameters ξ of polycyclotrimers prepared.

Monomer	Y [%]	ξ^{a} [%]
1,4-DEB	97	91
2,6-DEN	97	81
2,6-DEA	44	74

^{a)} ξ = conversion of terminal ethynyls.

benzene-1,2,4-triyl linkers are most probably present in the structure of polycyclotrimers as branching and/or cross-linking points. It is also in a good agreement with the substitution pattern of aromatic rings from IR in region 600–900 cm^{-1} as well as in the region 1660–2000 cm^{-1} (overtone and combination tone bands).

The quantification of ^{13}C CP/MAS NMR spectra provided the values of conversion of terminal ethynyls due to their incorporation into benzenetriyl linkers of polycyclotrimers (i.e., the conversion of sp carbons into sp^2 carbons). This conversion, ξ , was defined as follows: $\xi = (4 - N_{\text{sp}})/4$, where N_{sp} stands for the average number of nontransformed sp carbons per one monomeric moiety inbuilt into the polycyclotrimer. Values of ξ were calculated from ^{13}C CP/MAS NMR spectra according to Equation 1, where N_{ArM} is the number of aromatic carbons in one monomer molecule, A_{sp^2} and A_{sp} are the integral intensities of signals of sp^2 and sp carbons, respectively, in the spectra of polycyclotrimers (see Supporting Information for the derivation of Equation 1).

$$\xi = (4A_{\text{sp}^2} - A_{\text{sp}}N_{\text{ArM}})/(4A_{\text{sp}^2} + 4A_{\text{sp}}) \quad (1)$$

As evident from Table 1, the values of ξ decreased in the following order $\text{Pc}(1,4\text{-DEB}) > \text{Pc}(2,6\text{-DEN}) > \text{Pc}(2,6\text{-DEA})$ being 0.91 for $\text{Pc}(1,4\text{-DEB})$ and 0.74 for $\text{Pc}(2,6\text{-DEA})$.

Three modes of polycyclotrimers growing may be assumed. The intuitively simplest mode consists of the reaction of one ethynyl from a polycyclotrimer macromolecule with two ethynyls from two different monomer molecules (each diethynylarene molecule can “provide” only one ethynyl group for a particular cyclotrimerization step). This reaction mode (labeled as $\text{E}_\text{p}2\text{E}_\text{M}$) leads to the enlargement of the polycyclotrimer macromolecule only. The reaction of two ethynyls from a polycyclotrimer macromolecule(s) with one ethynyl from a monomer molecule represents the second reaction mode (labeled as $2\text{E}_\text{p}\text{E}_\text{M}$) by which both, the enlargement and the cross-linking of the polycyclotrimer macromolecule simultaneously proceed. The difference between $\text{E}_\text{p}2\text{E}_\text{M}$ and $2\text{E}_\text{p}\text{E}_\text{M}$ modes is depicted in Scheme S1 in Supporting Information. The third reaction mode labeled as 3E_p (mutual reaction of three ethynyls from polycyclotrimer macromolecule(s) leading entirely to the cross-linking) is of the lowest probability from the steric reasons. Assuming that polycyclotrimers formation proceeds only via $\text{E}_\text{p}2\text{E}_\text{M}$ mode, the highest value of ξ accessible in polycyclotrimerization of bifunctional monomers is equal to 0.75 (for degree of polymerization $\rightarrow \infty$, see Supporting Information, Table S1). Values of $\xi > 0.75$ found for $\text{Pc}(1,4\text{-DEB})$ and $\text{Pc}(2,6\text{-DEN})$ show that the cross-linking modes ($2\text{E}_\text{p}\text{E}_\text{M}$ and 3E_p) participated at the formation of these polymers. The value of $\xi = 0.74$ found for $\text{Pc}(2,6\text{-DEA})$ may indicate either no or only a marginal contribution of the cross-linking modes on the $\text{Pc}(2,6\text{-DEA})$ formation.

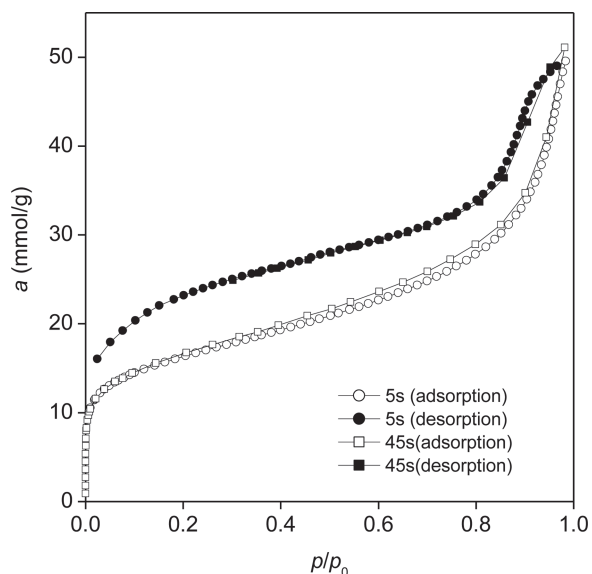


Figure 1. Nitrogen isotherms on $\text{Pc}(1,4\text{-DEB})$ at 77 K collected using equilibration time intervals of 5 s and 45 s.

3.2. Adsorption of Nitrogen at 77 K

Nitrogen isotherms on $\text{Pc}(1,4\text{-DEB})$ and $\text{Pc}(2,6\text{-DEN})$ in Figure 1 and 2 are characterized by a hysteresis loop typical for many organic polymers. As frequently observed for these materials,^[45,47] desorption branches of the isotherms do not show a low pressure limit of adsorption/desorption irreversibility which is for inorganic mesoporous materials close relative pressure $p/p_0 \approx 0.4$ (Lowell et al.^[57]). In contrast to $\text{Pc}(1,4\text{-DEB})$ and $\text{Pc}(2,6\text{-DEN})$, nitrogen isotherm on the sample $\text{Pc}(2,6\text{-DEA})$ (Figure 3) is reminiscent of nitrogen

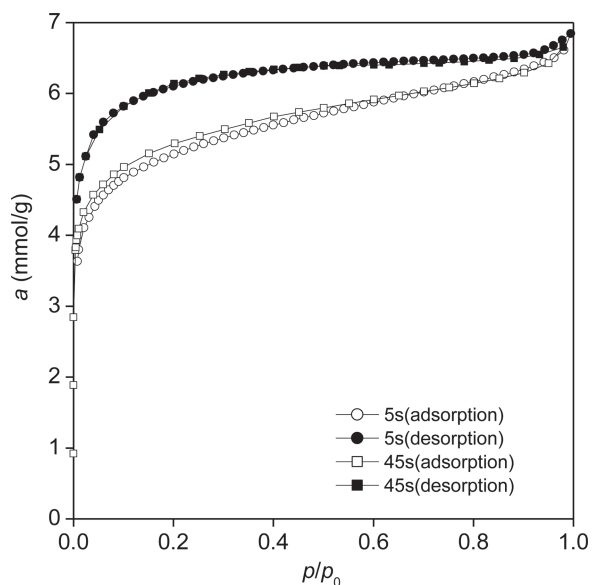


Figure 2. Nitrogen isotherms on $\text{Pc}(2,6\text{-DEN})$ at 77 K collected using equilibration time intervals of 5 s and 45 s.

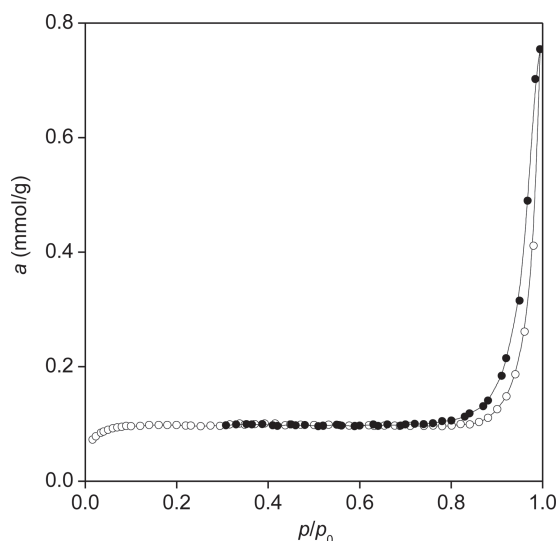


Figure 3. Nitrogen isotherm on Pc(2,6-DEA) at 77 K (solid symbols denote desorption.)

isotherms on nonporous inorganic adsorbents. The steep increase in the region of relative pressures $p/p_0 > 0.9$ is due to capillary condensation in the interparticle space.

In order to characterize textural parameters of polycyclotrimers, the BET surface area was calculated from adsorption branch of the isotherm in the range of relative pressures 0.05–0.25 (Table 2). Relatively high values of the surface areas of samples Pc(1,4-DEB) and Pc(2,6-DEN) were found. In particular, the sample Pc(1,4-DEB) exhibited surface area typical for MOPs.^[17] The surface area of sample Pc(2,6-DEA) calculated from the reversible part of the isotherm in the same range of relative pressures, was nearly negligible (Table 2) and most likely corresponded to the external area of particles. For this reason, Pc(2,6-DEA) was not examined in all details as Pc(1,4-DEB) and Pc(2,6-DEN).

The nitrogen isotherms reveal that the sample Pc(1,4-DEB) contains the largest amount of mesopores in comparison with polymers Pc(2,6-DEN) and Pc(2,6-DEA). Typical SEM image of the sample Pc(1,4-DEB) in Figure 4 shows approximately spherical particles 0.1–0.2 μm in diameter. The broad mesopore distribution of this sample calculated from the desorption branch of hysteresis loop in the range from 10 to 50 nm is presented

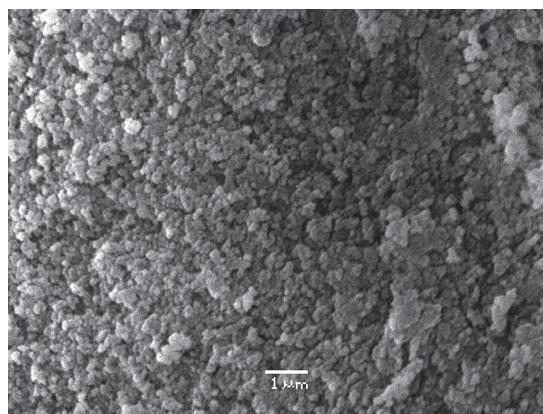


Figure 4. SEM image of the sample Pc(1,4-DEB).

in Supporting Information (Figure S7, Supporting Information). With respect to the SEM image, we can assume that most of mesopores is formed as interstitial voids in between particles.

Different adsorption properties of polymers under study were characterized not only by the BET surface area but also by maximum adsorption capacity (Table 3). N_2 adsorption capacity was found to decrease in the same order as BET surface area, that is, in the order Pc(1,4-DEB) > Pc(2,6-DEN) > Pc(2,6-DEA). In the case of sample Pc(1,4-DEB), the nitrogen adsorption at relative pressure $p/p_0 = 0.98$ attained 51.0 mmol g^{-1} namely owing to the significant increase of adsorption at $p/p_0 > 0.5$. By contrast, maximum adsorption capacity of the sample Pc(2,6-DEN) was only 6.6 mmol g^{-1} . Decreasing adsorption capacity of polycyclotrimers might reflect the decreasing density of the branching points in the polymer framework. Moreover, the possible π - π stacking interaction of large anthracene cores may contribute to the compactness of Pc(2,6-DEA) sample.

It should be noted that starting from 1,4-diethynylbenzene a microporous polymer denoted POP-1 was prepared by means of dicobalt octacarbonyl as a catalyst.^[30] POP-1 material exhibited BET surface area of $1031 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ and micropore volume of $0.378 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$. These structure parameters are comparable with those of the sample Pc(1,4-DEB). However, the nitrogen adsorption capacity 51.0 mmol g^{-1} of Pc(1,4-DEB), which is more than twice

Table 2. Physicochemical properties of polycyclotrimers.

Sample code	$S_{\text{BET}}^{\text{a)}}$ [$\text{m}^2 \text{ g}^{-1}$]	$k_{\text{H}}^{\text{b)}}$ [$\text{mmol N}_2 \text{ g}^{-1}$]	$a_{\text{m}}^{\text{b)}}$ [$\text{mmol N}_2 \text{ g}^{-1}$]	$b^{\text{b)}}$	$V_{\text{MI}}^{\text{c)}}$ [$\text{cm}^3 \text{ g}^{-1}$]
Pc(1,4-DEB)	1299	14.59	13.557	215	0.472
Pc(2,6-DEN)	418	1.51	5.013	155	0.175
Pc(2,6-DEA)	9	–	–	–	–

^{a)} S_{BET} , BET surface area; ^{b)} k_{H} , a_{m} , b , constants of the Equation 2; ^{c)} V_{MI} , micropore volume.

Table 3. Adsorption capacities of polycyclotrimers.

Sample code	$a_{\max, \text{N}_2}^{\text{a}}$ [mmol N ₂ g ⁻¹]	$a_{\max, \text{H}_2}^{\text{a}}$ [wt%]	$a_{\max, \text{CO}_2, 273\text{K}}^{\text{b}}$ [mmol CO ₂ g ⁻¹]	$a_{\max, \text{CO}_2, 293\text{K}}^{\text{b,c}}$ [mmol CO ₂ g ⁻¹]	$a_{\max, \text{CO}_2, 333\text{K}}^{\text{b,c}}$ [mmol CO ₂ g ⁻¹]
Pc(1,4-DEB)	51.0	1.26	2.45	1.49/1.63	0.55/0.82
Pc(2,6-DEN)	6.6	0.74	1.70	1.26/1.33	0.29/1.04
Pc(2,6-DEA)	0.75	≈0	0.30	–	–

^a a_{\max, N_2} and a_{\max, H_2} , amounts of nitrogen and hydrogen adsorbed at 100 kPa and 77 K; ^b $a_{\max, \text{CO}_2, 273\text{K}}$, $a_{\max, \text{CO}_2, 293\text{K}}$, and $a_{\max, \text{CO}_2, 333\text{K}}$, amount of carbon dioxide adsorbed at 100 kPa and 273, 293, or 333 K; ^cThe data refer to equilibration time intervals of 5 s/300 s.

as high as the maximum adsorption capacity of POP-1, indicates substantial differences in the structure of both polymers.

With the aim to evaluate whether the length of the equilibration time intervals applied for adsorption measurements affect the results, we measured the nitrogen isotherms on samples Pc(1,4-DEB) and Pc(2,6-DEN) two times. The usual practice of adsorption measurements supposes that equilibration is reached when the pressure change per equilibration time interval is less than 0.01% of the average pressure during the interval. Adsorption isotherms recorded using standard equilibration time interval of 5 s and isotherms with equilibration time interval of 45 s are shown in Figure 1 and 2. The overall time of the isotherms measurement and average time of equilibration per point in Table 4 illustrate considerable lengthening adsorption measurements if equilibration time interval of 45 s is applied. The small differences between nitrogen isotherms recorded using various equilibration time intervals (Figure 1 and 2) are obviously due to long term temperature and pressure drifts. As displayed isotherms reveal that the time of measurement practically does not play any role, there is no need to consider kinetic effects of nitrogen adsorption on polycyclotrimers under investigation.

In order to obtain more insight into adsorption/desorption hysteresis observed on polymers Pc(1,4-DEB) and

Pc(2,6-DEN), we acquired the desorption scanning hysteresis loops. Starting points of desorption scans correspond to the series of equilibrium pressures p/p_0 of 0.05, 0.10, 0.20, ..., 0.90, 0.95 for the sample Pc(1,4-DEB); and 0.05, 0.20, 0.40, 0.60, 0.80 for the sample Pc(2,6-DEN). Scans are displayed in Figure 5 and 6 for the whole region of equilibrium pressures; magnified scans in the region of pressures $p/p_0 < 0.1$ are shown in Supporting information (Figure S8 and S9, Supporting Information). Foregoing adsorption branches of all scans, which are not displayed for clarity, are perfectly identical. It follows from it that upon nitrogen desorption the original framework of polymers was restored.

The observation of desorption scans shows that they form a family of non-intersecting curves, which tend to come into confluence at equilibrium pressure $p/p_0 < 0.01$. In accordance with the dual-mode adsorption model,^[50,51] it can be assumed that the nitrogen adsorption on MOPs exhibiting irreversible adsorption behavior is a result of reversible filling of permanent micropores and the dissolving of nitrogen molecules into the polymeric framework that may induce elastic deformations of the polymer. The formation of non-permanent micropores is also possible. As suggested by Weber et al.^[49], the dissolving of nitrogen molecules in the polymer framework can be responsible for the observed hysteresis. We suppose that desorption of nitrogen molecules, which

Table 4. Influence of the equilibration time interval on the length of adsorption measurement.

Sample code	Nitrogen			Hydrogen			Carbon dioxide		
	Δ^{a} [s]	$\tau_{\text{N}_2}^{\text{b}}$ [min]	$\tau_{1, \text{N}_2}^{\text{c}}$ [min]	Δ^{a} [s]	$\tau_{\text{H}_2}^{\text{b}}$ [min]	$\tau_{1, \text{H}_2}^{\text{c}}$ [min]	Δ^{a} [s]	$\tau_{\text{CO}_2}^{\text{d}}$ [min]	$\tau_{1, \text{CO}_2}^{\text{c}}$ [min]
Pc(1,4-DEB)	5	1484	12	5	735	21	5	159	4
Pc(1,4-DEB)	45	4959	97	45	1925	55	60	956	27
Pc(1,4-DEB)	–	–	–	–	–	–	300	3985	121
Pc(2,6-DEN)	5	447	5	5	503	13	5	229	5
Pc(2,6-DEN)	45	3559	66	45	970	26	60	924	24
Pc(2,6-DEN)	–	–	–	–	–	–	300	2739	83

^a Δ , equilibration time interval; ^b τ_{N_2} and τ_{H_2} , time of the nitrogen and hydrogen measurement at 77 K; ^c τ_{1, N_2} , τ_{1, H_2} , and τ_{1, CO_2} , average time of equilibration per point; ^d τ_{CO_2} , time of the carbon dioxide isotherm measurement at 333 K.

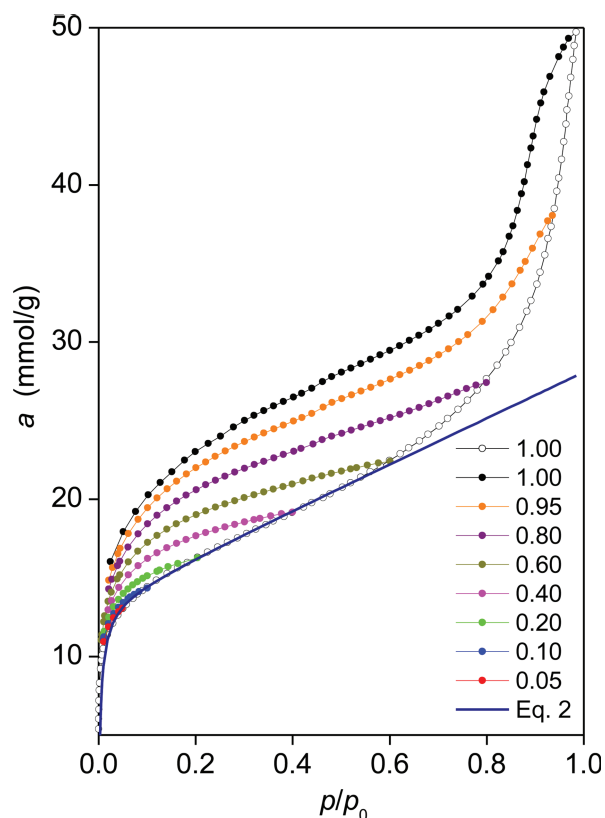


Figure 5. Nitrogen isotherm at 77 K and desorption scans (solid points) for Pc(1,4-DEB). Foregoing adsorption branches are omitted for clarity. The inset gives the pressures corresponding to the starting points of desorption scans. The curve in Royal blue is calculated using Equation 2.

become trapped in the polymer framework, is more difficult than their penetration into the polymer framework during adsorption. Therefore, desorption takes place at lower equilibrium pressures than adsorption.

Irreversibility of gas adsorption on polymers represents phenomenon, which raises doubts about the applicability of standard procedures for the analysis of porous flexible materials.^[47] The BET, BJH, or *t*-plot methods were suggested for inert solid adsorbents. If they are applied on MOPs, the meaning of obtained porosity characteristics may be problematic. However, these characteristics can provide some qualitative information suitable for comparison of various MOPs of the same or similar type.

The scans in low pressure region reveal that the dissolving of nitrogen molecules in polymer framework occurs from the beginning of adsorption process simultaneously with the micropore filling. Therefore, we applied the simple form of the dual-mode sorption model for the description of adsorption branches of the nitrogen isotherms. The total amount adsorbed *a* can be expressed as the sum of the Henry adsorption contribution a_H occurring owing to the dissolving of nitrogen molecules into the polymer and Langmuir adsorption contribution a_L due

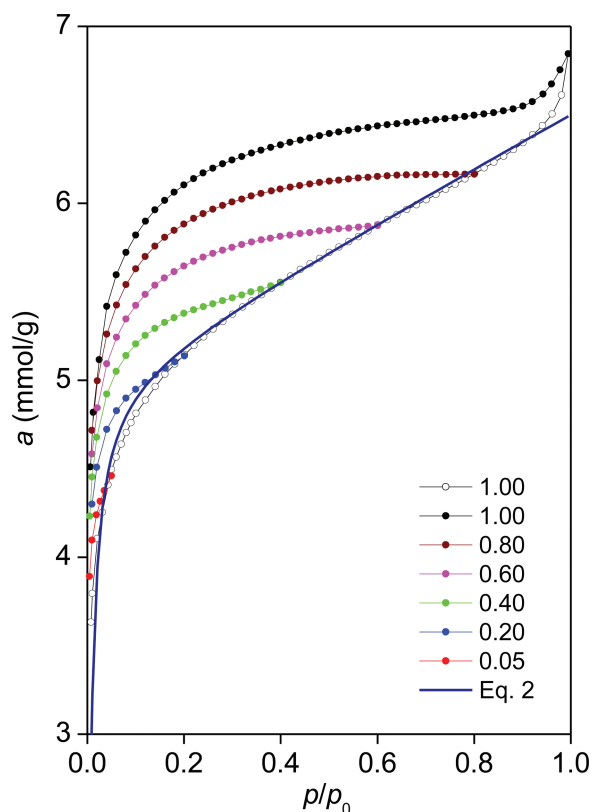


Figure 6. Nitrogen isotherm at 77 K and desorption scans (solid points) for Pc(2,6-DEN). Foregoing adsorption branches are omitted for clarity. The inset gives the pressures corresponding to the starting points of desorption scans. The curve in Royal blue is calculated using Equation 2.

to filling of permanent micropores of polymer; see Equation 2, where $h = p/p_0$ is relative pressure, k_H is the Henry's solubility coefficient, a_m is the Langmuir saturation constant, and b is the Langmuir affinity constant:

$$a = a_H + a_L = k_H h + a_m [bh / (1 + bh)] \quad (2)$$

According to Equation 2, the adsorption branch should be linear after filling permanent micropores. As shown in Figure 6, the adsorption branch of the isotherm on Pc(1,4-DEB) is linear only in the region of relative pressure $0.3 < p/p_0 < 0.5$. In contrast to the polymer Pc(1,4-DEB), adsorption branch of the isotherm on the sample Pc(2,6-DEN) is linear in the range of relative pressure from 0.3 to 0.9 (Figure 6).

The data for $p/p_0 < 0.5$ [sample Pc(1,4-DEB)] or $p/p_0 < 0.9$ [sample Pc(2,6-DEN)] were used to assess parameters k_H , a_m , and b ; their values obtained using the method of least squares are given in Table 2. Adsorption branches of isotherms calculated using these parameters are displayed in Figure 5 and 6. This comparison shows that there are only small deviations of calculated curves from the experimental points in the pressure regions used for the evaluation of constants k_H , a_m , and b .

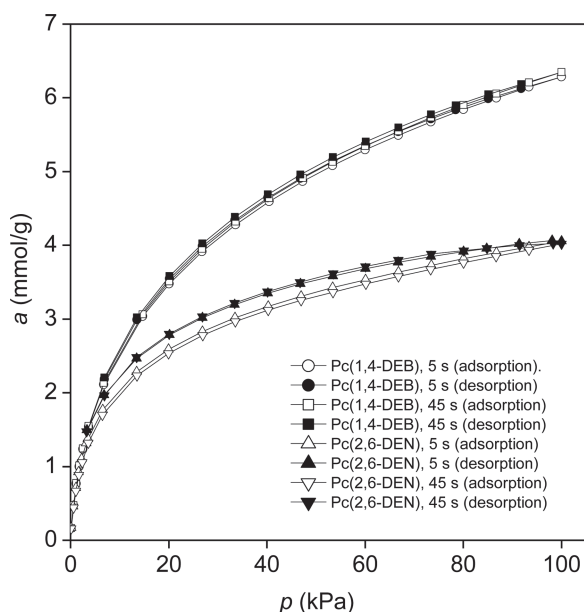


Figure 7. Hydrogen isotherms on Pc(1,4-DEB) and Pc(2,6-DEN) at 77 K collected using equilibration time intervals of 5 and 45 s.

The values of parameters k_H , a_m , and b illustrate substantial differences between polymers Pc(1,4-DEB) and Pc(2,6-DEN). The capacity of permanent micropores, that is, the constant a_m , is markedly higher for the polymer Pc(1,4-DEB) than that for the polymer Pc(2,6-DEN). Corresponding volumes of permanent micropores calculated by a formula $V_{MI} = a_m v_{mol}$ (v_{mol} denotes molar volume of liquid nitrogen) are given in Table 2. The high micropore volume of Pc(1,4-DEB) is in accord with the high BET surface area and may correspond to the high density of branching points in this polycyclotrimer. The Henry's coefficients k_H reveal that due to a higher volume of permanent micropores nitrogen molecules penetrate into the framework of the Pc(1,4-DEB) much more easily in comparison with Pc(2,6-DEN).

At relative pressures $p/p_0 > 0.5$, the adsorption branch of the isotherm on Pc(1,4-DEB) is characterized by the convex shape with a steep increase when $p/p_0 \rightarrow 1$. A similar less pronounced increase is apparent on the adsorption branch of the isotherm on Pc(1,6-DEN) at relative pressures $p/p_0 > 0.9$. We assume that two factors can contribute to this phenomenon: i) an extensive dissolving of nitrogen in the framework of Pc(1,4-DEB) by which new non-permanent pores can be formed, and ii) a capillary condensation of nitrogen among polymer particles.

3.3. Adsorption of Hydrogen at 77 K

Hydrogen adsorption/desorption isotherms were measured using the same equilibration time intervals as applied for N_2 adsorption measurement. The overall time

of isotherm measurement and average time of equilibration per point are listed in Table 4.

The isotherms shown in Figure 7 reveal that the time of hydrogen adsorption measurement plays negligible role. The isotherm on the sample Pc(1,4-DEB) is practically reversible, the isotherm on the sample Pc(2,6-DEN) shows narrow hysteresis down to low equilibrium pressures. Maximum uptake capacities at pressure of 100 kPa derived from isotherms and expressed in weight percentage are listed in Table 3. The maximum hydrogen capacity of sample Pc(1,4-DEB) attaining 1.26 wt% is lower than the best capacities of 2.22–2.80 wt% given for the same or similar experimental conditions by Chen and co-workers^[23,26] and Makhseed et al.^[24] (see Section 1). However, capacity reported for Pc(1,4-DEB) belongs among the good published results for organic polymers.^[30] Capacity found for Pc(2,6-DEN) is considerably lower than that for Pc(1,4-DEB), and capacity of Pc(2,6-DEA) is negligible.

3.4. Adsorption of Carbon Dioxide at 273–333 K

In the first step of the investigation, all the measurements were performed using standard equilibrium time interval of 5 s. Carbon dioxide adsorption/desorption isotherms on Pc(1,4-DEB) and Pc(2,6-DEN) displayed in Figure 8 and 9 were recorded at 273, 293, 313, and 333 K. With respect to a small adsorption ability, the maximum adsorption capacity of the sample Pc(2,6-DEA) was determined only at 273 K. It follows from the adsorption data that the adsorption capacity determined at 100 kPa and 273 K decreased in the order Pc(1,4-DEB) > Pc(2,6-DEN) > Pc(2,6-DEA) being 2.45 mmol g⁻¹ (10.8 wt%) for Pc(1,4-DEB) and 0.30 mmol g⁻¹

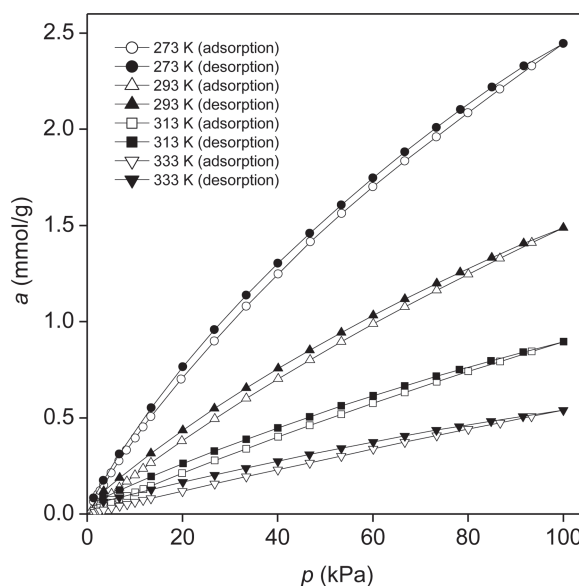


Figure 8. CO₂ isotherms recorded on Pc(1,4-DEB) at 273, 293, 313, and 333 K.

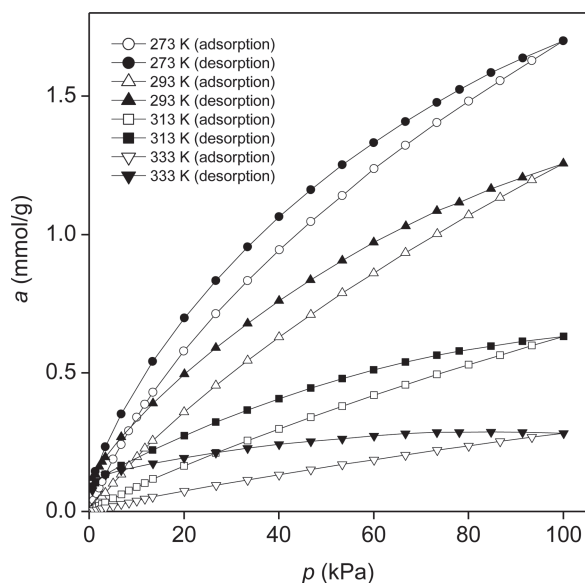


Figure 9. CO₂ isotherms recorded on Pc(2,6-DEN) at 273, 293, 313, and 333 K.

(1.3 wt%) for Pc(2,6-DEA) (see Table 3). This decrease corresponds to the decrease of BET surface area and sorption capacity for nitrogen.

Temperature dependence of adsorption isotherms enabled us to evaluate isosteric heats, which provide information about the adsorbate–adsorbent interactions. As all isotherms show hysteresis down to low equilibrium pressures, the isosteric adsorption heats Q_{st} were calculated from adsorption branches according to the Clausius–Clapeyron equation

$$[\partial(\ln p)/\partial(1/T)]_a = -Q_{st}/R \quad (3)$$

where p is equilibrium pressure, T absolute temperature, and R universal gas constant. The values of Q_{st} evaluated for sample Pc(1,4-DEB) slightly decreased from 25.1 kJ mol⁻¹ for the lowest amount adsorbed to 24.3 kJ mol⁻¹ for CO₂ adsorption of 1.5 mmol g⁻¹. For the sample Pc(2,6-DEN), Q_{st} decreased from 27.3 to 26.5 kJ mol⁻¹. Contrary to this, isosteric adsorption heats of CO₂ on microporous inorganic adsorbents (such as zeolites) attain as much as 45–55 kJ mol⁻¹ (Grajciar et al.^[58]). Thus, it appears that isosteric adsorption heats indicate a weak interaction of CO₂ molecules with polycyclotrimers framework, which almost does not depend on the amount adsorbed.

In the second step of the investigation, carbon dioxide isotherms at temperatures 293 and 333 K were measured under equilibration time intervals of 60 and 300 s. Table 4 gives the overall times of the isotherm measurement and average times of equilibration per point for equilibrium time intervals of 5, 60, and 300 s. In contrast to the adsorption of nitrogen and hydrogen, the lengthening of measurement time had a striking effect

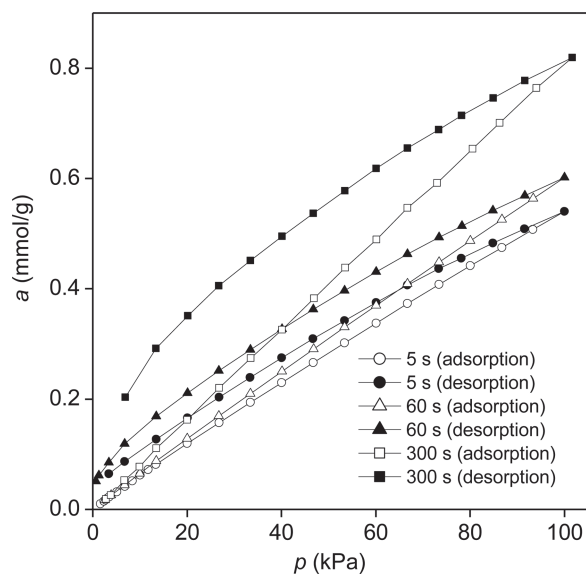


Figure 10. CO₂ isotherms on Pc(1,4-DEB) at 333 K collected using equilibration time intervals of 5, 60, and 300 s.

on the carbon dioxide adsorption. Isotherms at 333 K in Figure 10 and 11 show that increasing time of measurement results in increasing amounts of CO₂ adsorbed and in the broadening of the hysteresis loop. Maximum CO₂ adsorption capacities in Table 3 also markedly increase with increasing measurement time.

The CO₂ adsorption isotherms at 293 K under equilibrium time intervals of 5 and 300 s (Figure S10 and S11 in Supporting information and Table 3) show similar response to the lengthening time of measurements as

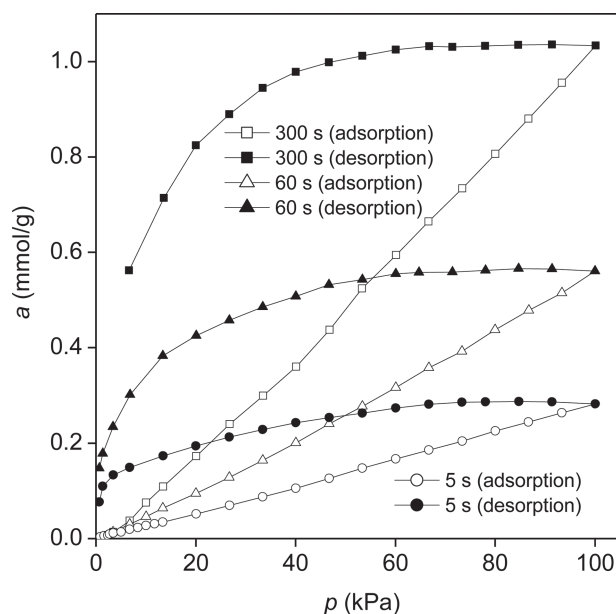


Figure 11. CO₂ isotherms on Pc(2,6-DEN) at 333 K collected using equilibration time intervals of 5, 60, and 300 s.

isotherms at 333 K. However, the influence of length of measurement time is less pronounced.

At temperatures applied for CO₂ adsorption the polycyclotrimers are softer than at 77 K applied for N₂ and H₂ measurement. We assume that the higher softness of Pc(1,4-DEB) and Pc(2,6-DEN) enhances their ability to dissolve CO₂ molecules. If lengthened time is given to the adsorption of carbon dioxide, an efficient utilization of dissolving ability of both polycyclotrimers takes place. The dissolving of CO₂ molecules and subsequent elastic deformation of polymer network may be the reason of the adsorption/desorption hysteresis similarly to the nitrogen adsorption/desorption. It follows from the inspection of Figure 10 and 11 that displayed isotherms have no tendency to approach some limit with prolongation of the measurement time.

In summary, it is necessary to state that hysteresis on carbon dioxide isotherms on siliceous mesoporous materials similar to the hysteresis on isotherms on polycyclotrimers were recently reported.^[59] It appears that not only properties of the adsorbent but also properties of the carbon dioxide might be taken into consideration. Therefore, the mechanism of adsorption of carbon dioxide on the porous solids is worth of the further detailed study.

4. Conclusion

- i. Hyperbranched partly cross-linked polyarylenes Pc(1,4-DEB), Pc(2,6-DEN), and Pc(2,6-DEA) were prepared in high or moderate yields by TaCl₅/Ph₄Sn catalyzed polycyclotrimerization of corresponding diethynylarenes performed under mild conditions. The conversion of ethynyl groups and the relative content of branching points in prepared polymers decreased in the order Pc(1,4-DEB) > Pc(2,6-DEN) > Pc(2,6-DEA), that is, in parallel to the increasing number of condensed benzene rings in the arene core of monomers. The BET surface area and adsorption capacity were decreasing in the same order. The BET surface area attained 1299 m² g⁻¹ (micropore volume = 0.472 cm³ g⁻¹) for the sample Pc(1,4-DEB). The maximum hydrogen and CO₂ adsorption capacities of this sample were 1.26 wt% (100 kPa and 77 K) and 10.8 wt% (100 kPa and 273 K), respectively.
- ii. Adsorption of nitrogen on Pc(1,4-DEB) and Pc(2,6-DEN) at 77 K was revealed to be a complex process that can be partly described by the dual-mode model in which Langmuir and Henry adsorption are assumed. Based on the nitrogen adsorption/desorption isotherms, it can be concluded that Pc(1,4-DEB) and Pc(2,6-DEN) contained permanent micropores. Besides the adsorption in permanent micropores, nitrogen penetrates through micropores into the polymer framework and dissolves in the polymer.
- iii. The amount of CO₂ adsorbed on Pc(1,4-DEB) and Pc(2,6-DEN) at 293 or 333 K increased with increasing time

allotted to the experiment. We speculate that owing to the softness of the polymers at near to ambient temperature the enhanced dissolving ability can be assumed for Pc(1,4-DEB) and Pc(2,6-DEN). However, this ability can be efficiently utilized only if a prolonged time is provided to the adsorption process probably due to a slow penetration of CO₂ molecules into the polymers.

Supporting Information

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

Acknowledgements: The authors thank (i) D. Bondarev (Charles University) for the synthesis of 2,6-DEN and 2,6-DEA, and (ii) J. Brus (Institute of Macromolecular Chemistry of ASCR, Prague) for the ¹³C CP/MAS NMR spectra measurement. Financial support of the Czech Science Foundation (A.Z., H.B., E.S., J.S., project No P108/11/1661, and A.Z., project No 203/08/0604), Micromeritics Grant Award and the Ministry of Education of the Czech Republic (J.S., E.S., project No MSM0021620857 and J.S., project No ME10032) is gratefully acknowledged.

Received: April 23, 2013; Revised: May 29, 2013; Published online: July 24, 2013; DOI: 10.1002/macp.201300317

Keywords: hydrogen adsorption capacity; microporous organic polymers; nitrogen adsorption irreversibility; polycyclotrimers of diethynylarenes; time dependence of carbon dioxide adsorption

- [1] J. X. Jiang, A. I. Cooper, in *Functional Metal-Organic Frameworks: Gas Storage, Separation and Catalysis, Topics in Current Chemistry, Vol. 293* (Ed: M. Schroder), Springer, Berlin **2010**, p. 1.
- [2] A. Thomas, P. Kuhn, J. Weber, M.-M. Titirici, M. Antonietti, *Macromol. Rapid. Commun.* **2009**, *30*, 221.
- [3] F. Negri, N. Saendig, *Theor. Chem. Acc.* **2007**, *118*, 149.
- [4] N. B. McKeown, P. M. Budd, D. Book, *Macromol. Rapid Commun.* **2007**, *28*, 995.
- [5] J. Germain, F. Svec, J. M. J. Fréchet, *Chem. Mater.* **2008**, *20*, 7069.
- [6] W. Lu, D. Yuan, D. Zhao, C. I. Schilling, O. Plietzsch, T. Muller, S. Bräse, J. Guenther, J. Blümel, R. Krishna, Z. Li, H.-C. Zhou, *Chem. Mater.* **2010**, *22*, 5964.
- [7] H. Ren, T. Ben, E. Wang, X. Jing, M. Xue, B. Liu, Y. Cui, S. Qiu, G. Zhu, *Chem. Commun.* **2010**, *46*, 291.
- [8] D. Yuan, W. Lu, D. Zhao, H.-C. Zhou, *Adv. Mater.* **2011**, *23*, 3723.
- [9] R. Dawson, T. Ratvijitvech, M. Corker, A. Laybourn, Y. Z. Khimiyak, A. I. Cooper, D. J. Adams, *Polym. Chem.* **2012**, *3*, 2034.
- [10] D. Tan, W. Fan, W. Xiong, H. Sun, A. Li, W. Deng, C. Meng, *Eur. Polym. J.* **2012**, *48*, 705.
- [11] Z. Xie, C. Wang, K. E. deKrafft, W. Lin, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 2056.
- [12] U. Stoeck, G. Nickerl, U. Burkhardt, I. Senkovska, S. Kaskel, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 17335.

- [13] J. Brandt, J. Schmidt, A. Thomas, J. D. Epping, J. Weber, *Polym. Chem.* **2011**, *2*, 1950.
- [14] A. Patra, U. Scherf, *Chem. Eur. J.* **2012**, *18*, 10074.
- [15] L. Chen, Y. Honsho, S. Seki, D. Jiang, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 6742.
- [16] W.-E. Lee, C.-L. Lee, T. Sakaguchi, M. Fujiki, G. Kwak, *Macromolecules* **2011**, *44*, 432.
- [17] J.-Y. Lee, C. D. Wood, D. Bradshaw, M. J. Rosseinsky, A. I. Cooper, *Chem. Commun.* **2006**, 2670.
- [18] N. B. McKeown, B. Ghanem, K. J. Msayib, P. M. Budd, C. E. Tattershall, K. Mahmood, S. Tan, D. Book, H. W. Langmi, A. Walton, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 1804.
- [19] J. Germain, J. Hradil, J. M. J. Fréchet, F. Svec, *Chem. Mater.* **2006**, *18*, 4430.
- [20] J. Weber, M. Antonietti, A. Thomas, *Macromolecules* **2008**, *41*, 2880.
- [21] S. Makhseed, J. Samuel, *Chem. Commun.* **2008**, 4342.
- [22] Q. Chen, J.-X. Wang, F. Yang, D. Zhou, N. Bian, X.-J. Zhang, C.-G. Yan, B.-H. Han, *J. Mater. Chem.* **2011**, *21*, 13554.
- [23] Q. Chen, J.-X. Wang, Q. Wang, N. Bian, Z.-H. Li, C.-G. Yan, B.-H. Han, *Macromolecules* **2011**, *44*, 7987.
- [24] S. Makhseed, F. Ibrahim, J. Samuel, *Polymer* **2012**, *53*, 2964.
- [25] J. R. Holst, E. Stöckel, D. J. Adams, A. I. Cooper, *Macromolecules* **2010**, *43*, 8531.
- [26] Q. Chen, M. Luo, P. Hammershøj, D. Zhou, Y. Han, B. W. Laursen, C.-G. Yan, B.-H. Han, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 6084.
- [27] J.-X. Jiang, F. Su, H. Niu, H. C. D. Wood, N. L. Campbell, Y. Z. Khimyak, A. I. Cooper, *Chem. Commun.* **2008**, 486.
- [28] 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.* **2007**, *46*, 8574.
- [29] V. Hanková, E. Slováková, J. Zedník, J. Vohlídal, R. Sivkova, H. Balcar, A. Zukal, J. Brus, J. Sedláček, *Macromol. Rapid Commun.* **2012**, *33*, 158.
- [30] S. Yuan, B. Dorney, D. White, S. Kirklin, P. Zapol, L. Yu, D.-J. Liu, *Chem. Commun.* **2010**, 46, 4547.
- [31] Z. Wang, S. Yuan, A. Mason, B. Repogle, D.-J. Liu, L. Yu, *Macromolecules* **2012**, *45*, 7413.
- [32] L. Ma, M. M. Wanderley, W. Lin, *ACS Catal.* **2011**, *1*, 691.
- [33] S. Yuan, S. Kirklin, B. Dorney, D.-J. Liu, L. Yu, *Macromolecules* **2009**, *42*, 1554.
- [34] K. Xu, H. Peng, Q. Sun, Y. Dong, F. Salhi, J. Luo, J. Chen, Y. Huang, D. Zhang, Z. Xu, B. Z. Tang, *Macromolecules* **2002**, *35*, 5821.
- [35] M. Häußler, B. Z. Tang, *Adv. Polym. Sci.* **2007**, *209*, 1.
- [36] T. Masuda, T. Higashimura, *Adv. Polym. Sci.* **1986**, *81*, 121.
- [37] M. Shiotsuki, F. Sanda, T. Masuda, *Polym. Chem.* **2011**, *2*, 1044.
- [38] K. Nagai, T. Masuda, T. Nakagawa, B. D. Freeman, I. Pinnau, *Prog. Polym. Sci.* **2001**, *26*, 721.
- [39] Z. Duchoslavová, R. Sivkova, V. Hanková, J. Sedláček, J. Svoboda, J. Vohlídal, J. Zedník, *Macromol. Chem. Phys.* **2011**, *212*, 1802.
- [40] T. Masuda, T. Mouri, T. Higashimura, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1980**, *53*, 1152.
- [41] P. Štěpnička, I. Císařová, J. Sedláček, J. Vohlídal, M. Polášek, *Collect. Czech. Chem. Commun.* **1997**, *62*, 1577.
- [42] N. B. McKeown, P. M. Budd, *Chem. Soc. Rev.* **2006**, *35*, 675.
- [43] A. V. Maffei, P. M. Budd, N. B. McKeown, *Langmuir* **2006**, *22*, 4225.
- [44] J. Weber, Q. Su, M. Antonietti, A. Thomas, *Macromol. Rapid Commun.* **2007**, *28*, 1871.
- [45] N. Ritter, M. Antonietti, A. Thomas, I. Senkovska, S. Kaskel, J. Weber, *Macromolecules* **2009**, *42*, 8017–8020.
- [46] J. Jeromenok, W. Böhlmann, M. Antonietti, J. Weber, *Macromol. Rapid Commun.* **2011**, *32*, 1846.
- [47] N. Ritter, I. Senkovska, S. Kaskel, J. Weber, *Macromol. Rapid Commun.* **2011**, *32*, 438.
- [48] N. Ritter, I. Senkovska, S. Kaskel, J. Weber, *Macromolecules* **2011**, *44*, 2025.
- [49] J. Weber, J. Schmidt, A. Thomas, W. Böhlmann, *Langmuir* **2010**, *26*, 15650.
- [50] Y. Tsujita, *Prog. Polym. Sci.* **2003**, *28*, 1377.
- [51] J. Gao, T. A. Barbari, *Macromolecules* **2009**, *42*, 5700.
- [52] B. Ghanem, N. McKeown, P. Budd, J. Selbie, D. Fritsch, *Adv. Mater.* **2008**, *20*, 2766.
- [53] K. I. Sumiya, G. Kwak, F. Sanda, T. Masuda, *J. Polym. Sci. Polym. Chem.* **2004**, *42*, 2774.
- [54] Y. Sagara, S. Yamane, T. Mutai, K. Araki, T. Kato, *Adv. Funct. Mater.* **2009**, *19*, 1869.
- [55] J. Brus, *Solid State Nucl. Magn. Reson.* **2000**, *16*, 151.
- [56] Z. Dong, Z. Ye, *Macromolecules* **2012**, *45*, 5020.
- [57] S. Lowell, J. E. Shields, M. A. Thomas, M. Thommes, *Characterization of Porous Solids and Powders: Surface Area, Pore Size and Density*, Kluwer, Dordrecht, The Netherlands **2004**, p. 121.
- [58] L. Grajciar, J. Čejka, A. Zukal, C.O. Areán, G. T. Palomino, P. Nachtigall, *ChemSusChem* **2012**, *5*, 2011.
- [59] H. Zhao, W. Yan, Z. Bian, J. Hu, H. Liu, *Solid State Sci.* **2012**, *14*, 250.

Copyright WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 69469 Weinheim, Germany,
2013.



Supporting Information

for *Macromol. Chem. Phys.*, DOI: 10.1002/macp. 201300317

Polycyclotrimers of 1,4-Diethynylbenzene, 2,6-Diethynylnaphthalene, and 2,6-Diethynylanthracene: Preparation and Gas Adsorption Properties

Arnošt Zukal,* Eva Slováková, Hynek Balcar, Jan Sedláček

Supporting Information

for *Macromol. Chem. Phys.* DOI: 10.1002/macp.201300317

Polycyclotrimers of 1,4-diethynylbenzene, 2,6-diethynylnaphthalene and 2,6-diethynylanthracene: preparation and gas adsorption properties

Arnošt Zukał*, Eva Slovákóvá, Hynek Balcar, Jan Sedláček

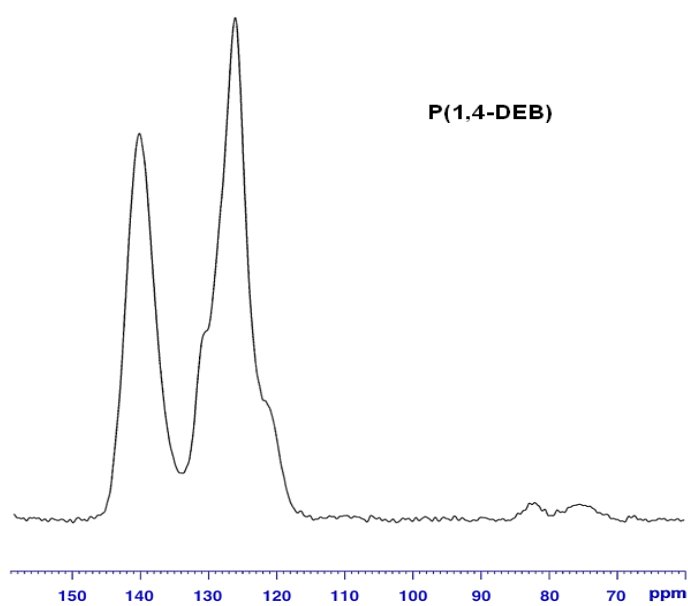


Figure S1. CP/MAS ¹³C NMR spectrum of Pc(1,4-DEB).

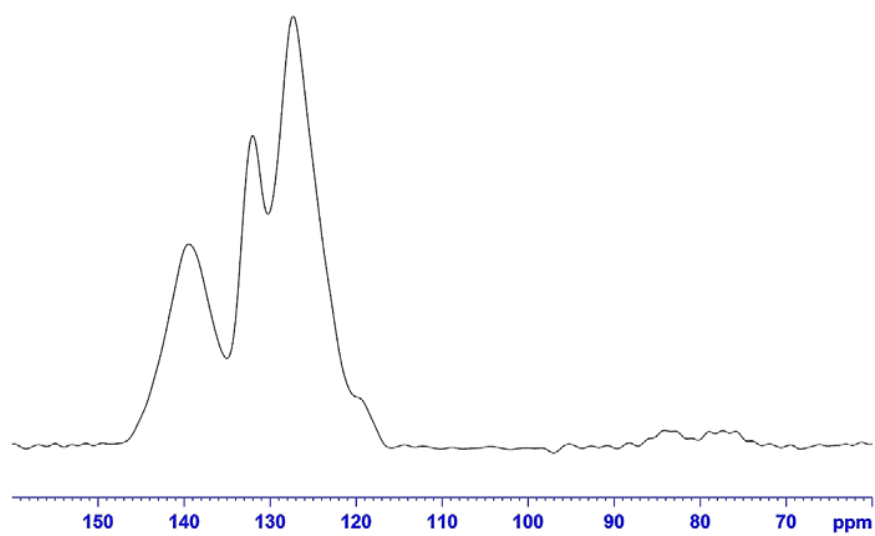


Figure S2. CP/MAS ^{13}C NMR spectrum of Pc(2,6-DEN).

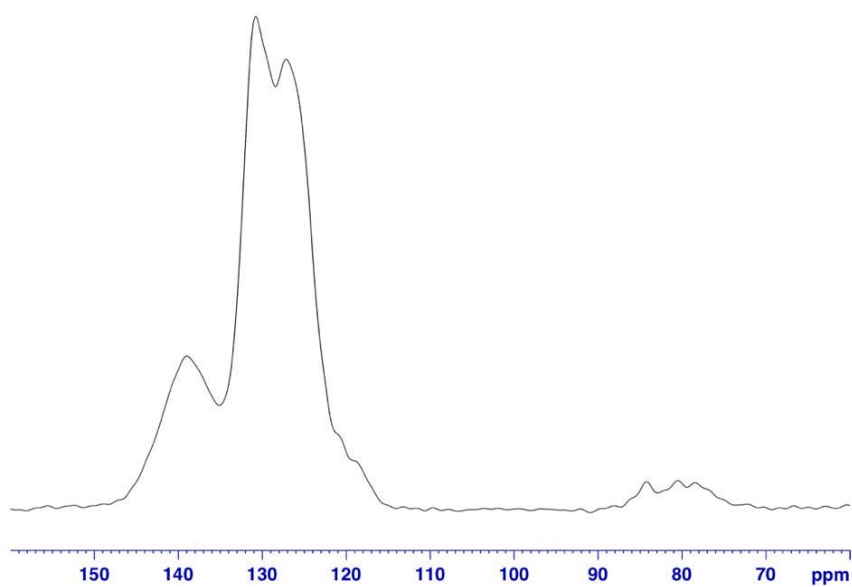


Figure S3. CP/MAS ^{13}C NMR spectrum of Pc(2,6-DEA).

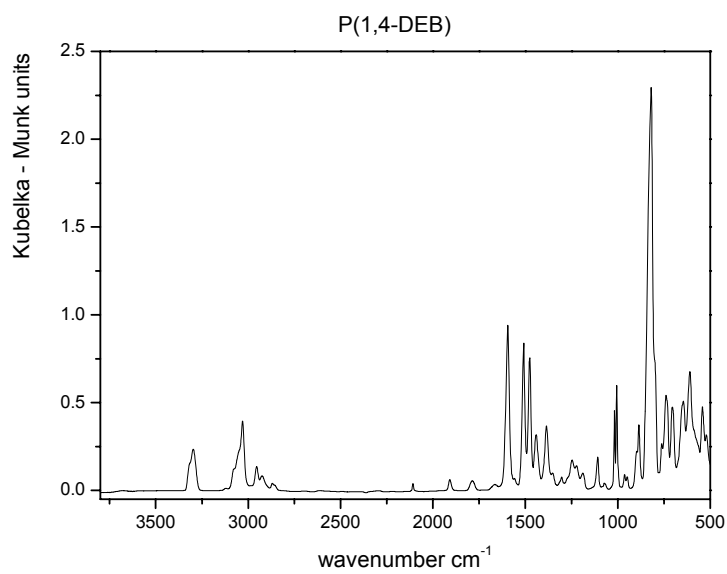


Figure S4. FTIR spectrum of P(1,4-DEB).

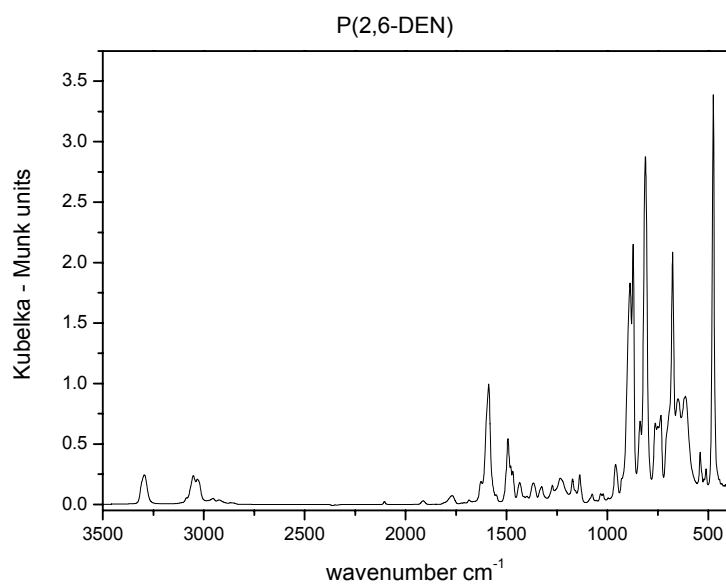


Figure S5. FTIR spectrum of Pc(2,6-DEN).

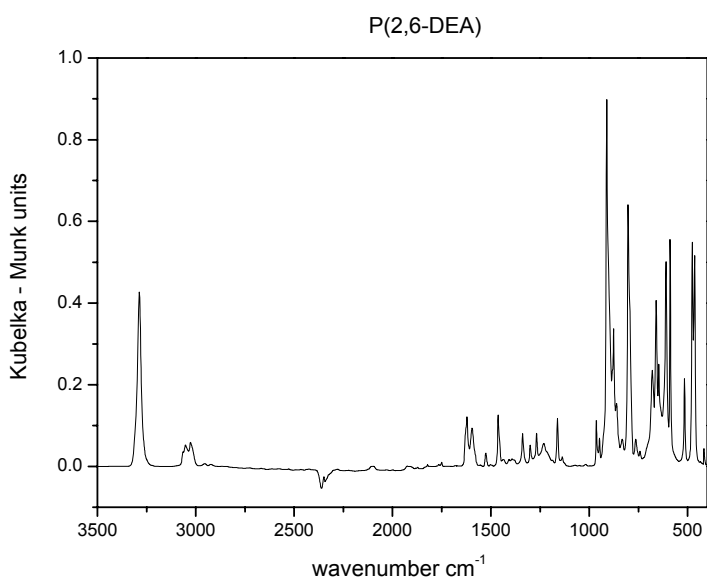


Figure S6. FTIR spectrum of P(2,6-DEA).

Derivation of Equation 1:

Derivation of the Equation 1 by which conversion of terminal ethynyls achieved due to the incorporation of diethynylarene molecules into polycyclotrimer (labeled as ζ) is calculated from ^{13}C CP/MAS NMR spectra of polycyclotrimers. The integral intensities of signals of sp^2 and sp carbons in ^{13}C CP/MAS NMR spectra of polycyclotrimers were labelled as A_{sp^2} and A_{sp} , respectively. The average number of sp^2 carbons per one monomeric moiety inbuilt into the polycyclotrimer was labelled as N_{sp^2} . The average number of remaining, i.e. non-transformed sp carbons per one monomeric moiety inbuilt into the polycyclotrimer was labelled as N_{sp} . The following relation exists between A_{sp^2} , A_{sp} , N_{sp^2} and N_{sp} .

$$N_{\text{sp}}/N_{\text{sp}^2} = A_{\text{sp}}/A_{\text{sp}^2} \quad (\text{S1})$$

There are two contributions to N_{sp^2} value: (i) number of sp^2 carbons originally present in the monomer molecule and (ii) average number of sp^2 carbon newly formed from sp carbons by incorporation of a monomer molecule into polycyclotrimer. The first contribution was labelled as N_{ArM} and its values are as follows: $N_{\text{ArM}} = 6$ (for 1,4-DEB), $N_{\text{ArM}} = 10$ (for 2,6-DEN) and $N_{\text{ArM}} = 14$ (for 2,6-DEA). The second contribution is given by term: $(4-N_{\text{sp}})$. Number of 4 in the last term originated from the fact that each monomer molecule contained (before polycyclotrimerization) four sp carbons.

Thus, Equation S1 can be modified:

$$N_{\text{sp}}/(N_{\text{ArM}} + 4 - N_{\text{sp}}) = A_{\text{sp}}/A_{\text{sp}^2} \quad (\text{S2})$$

N_{sp} is expressed from Equation S2 as follows:

$$N_{\text{sp}} = (A_{\text{sp}}N_{\text{ArM}} + 4A_{\text{sp}})/(A_{\text{sp}} + A_{\text{sp}^2}) \quad (\text{S3})$$

Conversion of terminal ethynyls achieved due to the incorporation of a monomer molecule into polycyclotrimer, ζ , can be expressed as follows:

$$\zeta = (4 - N_{sp})/4 \quad (S4)$$

Substitution for N_{sp} from Equation S3 into Equation S4 gives ζ as a function of experimentally determined parameters A_{sp2} and A_{sp} and constant N_{ArM} :

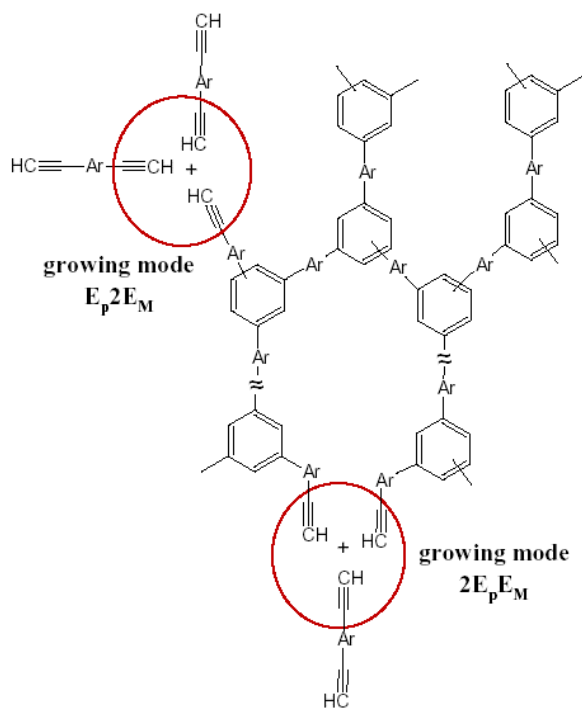
$$\zeta = (4A_{sp2} - A_{sp}N_{ArM})/(4A_{sp2} - + 4A_{sp}) \quad (S5)$$

Equation S5 is given as Equation 1 in the main text.

Table S1. Degree of conversion of ethynyl groups in polycyclotrimerization of diethynylarenes into one hyperbranched polycyclotrimer macromolecule. Polycyclotrimerization proceeds entirely by E_p2E_M mode

Number of monomer molecules inbuilt in a polycyclotrimer macromolecule	Number of ethynyls in monomer molecules before polycyclotrimerization	Number of ethynyls converted during polycyclotrimerization	Number of nonreacted ethynyls present in a polycyclotrimer macromolecule	Degree of conversion of ethynyls - ζ
1	2	0	2	0
3	6	3	3	0.5
5	10	6	4	0.6
7	14	9	5	0.643
9	18	12	6	0.667
11	22	15	7	0.682
13	26	18	8	0.692
N	2N	1.5(N-1)	0.5(N+3)	1.5(N-1)/2N
$\rightarrow\infty$	$\rightarrow\infty$	$\rightarrow\infty$	$\rightarrow\infty$	0.75

Scheme S1. Growing modes in diethynylarenes polycyclotrimerization.



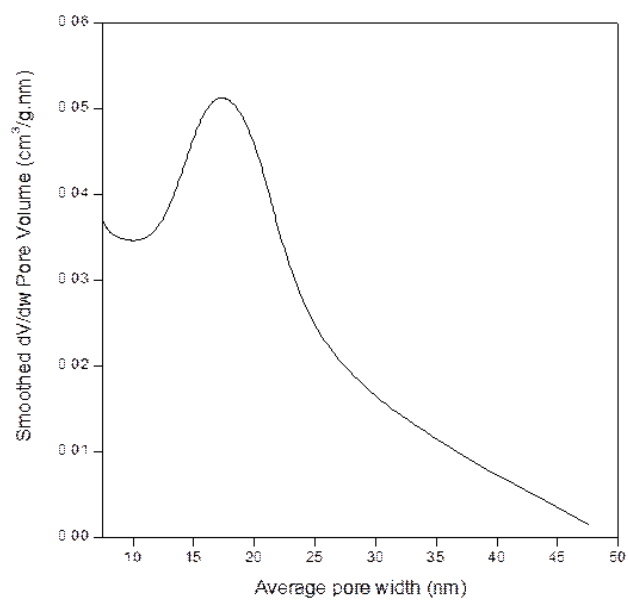


Figure S7. Mesopore size distribution of the sample Pc(1,4-DEB) calculated from the desorption branch of nitrogen isotherm. (The BJH method was used.)

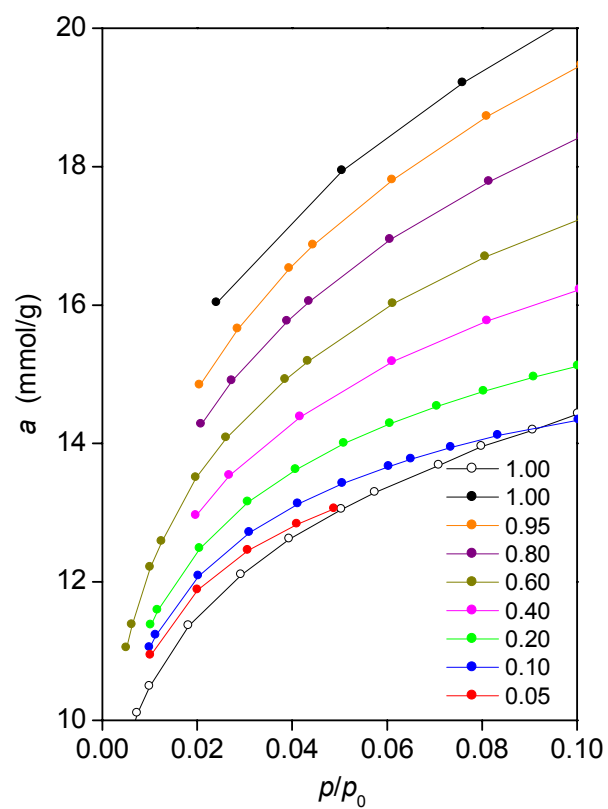


Figure S8. Low pressure region of nitrogen isotherm at 77 K and desorption scans (solid points) for Pc(1,4-DEB). The inset gives the pressures corresponding to the starting points of desorption scans.

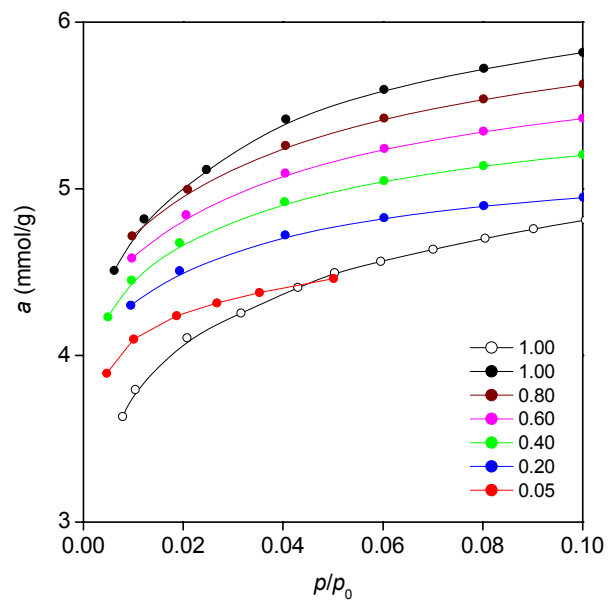


Figure S9. Low pressure region of nitrogen isotherm at 77 K and desorption scans (solid points) for Pc(2,6-DEN). The inset gives the pressures corresponding to the starting points of desorption scans.

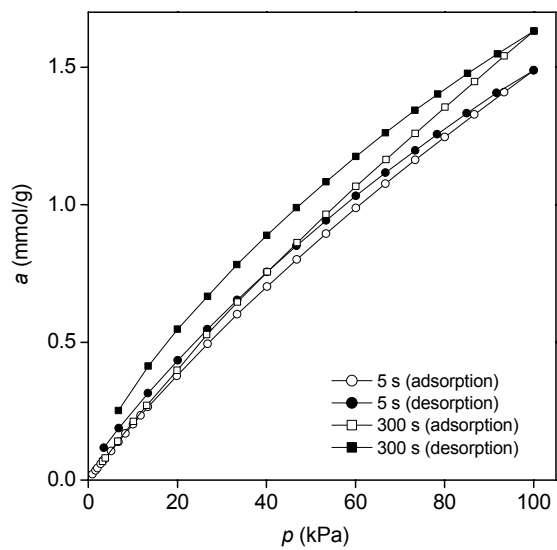


Figure S10. CO₂ isotherms on Pc(1,4-DEB) at 293 K collected using equilibration time intervals of 5 s and 300 s.

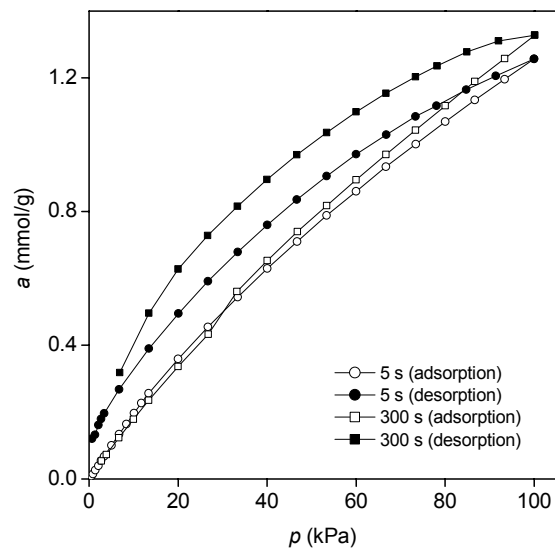


Figure S11. CO₂ isotherms on Pc(2,6-DEN) at 293 K collected using equilibration time intervals of 5 s and 300 s.