

UNIVERZITA KARLOVA V PRAZE
Přírodovědecká fakulta

Studijní program: Klinická a toxikologická analýza



Lucie Havelková

PŘÍPRAVA FUNKCIONALIZOVANÝCH LINEÁRNÍCH A
SESÍŤOVANÝCH POLYACETYLENŮ

Preparation of functionalized polyacetylenes with linear and
cross-linked architecture

Bakalářská práce

Vedoucí bakalářské práce: Doc. RNDr. Jan Sedláček, Dr.

Praha 2016

PROHLÁŠENÍ

Prohlašuji, že jsem tuto bakalářskou práci zpracovala samostatně, pod vedením školitele Doc. RNDr. Jana Sedláčka Dr., a že jsem všechny použité prameny řádně citovala. 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 17. května 2016

.....

podpis

ABSTRAKT

Fenylacetylenické monomery, jejichž jádro nese kromě ethynylové skupiny také jednu nebo dvě aldehydické skupiny, byly s použitím komplexu [Rh(NBD)acac] jako katalyzátoru úspěšně polymerizovány na většinou vysokomolekulární lineární polyacetyleny s aldehydickými skupinami v postranních substituentech. Z hlediska výtěžku a molekulové hmotnosti vzniklého polymeru se jako nejvýhodnější poloha pro umístění aldehydické skupiny na monomer ukázala poloha *meta* vzhledem ke skupině ethynylové. Bylo prokázáno, že polyacetyleny s aldehydickými skupinami lze modifikovat reakcí s *p*-toluidinem za vzniku Schiffovy báze v postranních substituentech polymerů.

S použitím komplexu [Rh(NBD)acac] jako polymerizačního katalyzátoru byly s vysokým výtěžkem polymerizovány 1,3-diethynylbenzeny s různými substituenty (R = H, F, Cl, Br, HCO, NO₂, COOCH₃) v poloze 5 na benzenovém jádře na mikroporézní nebo mikro/mesoporézní polyacetylenické sítě se specifickým povrchem 311 až 1146 m²/g. V případě sítě nesoucí skupiny HC=O byl prokázán pozitivní vliv těchto skupin na kapacitu při záchytu CO₂ a par methanolu. Bylo prokázáno, že polyacetylenovou síť se skupinami HC=O lze částečně reverzibilně modifikovat reakcí s *p*-toluidinem, přičemž se částečně reverzibilně mění i textura sítě.

ABSTRACT

The phenylacetylene type monomers with benzene ring substituted with one or two aldehyde groups (besides an ethynyl group) were efficiently polymerized into linear mostly high-molecular-weight polyacetylenes with aldehyde groups in pendants if the complex [Rh(NBD)acac] was used as the polymerization catalyst. To achieve high yield and molecular weight of the polymer the positioning of the aldehyde group to *meta* position with respect to the ethynyl group was most appropriate. It was confirmed that polyacetylenes with aldehyde groups were modifiable by a reaction with *p*-toluidine under formation of Schiff base type pendant groups.

1,3-Diethynylbenzenes with various substituents in position 5 on the ring (R = H, F, Cl, Br, HCO, NO₂, COOCH₃) were efficiently polymerized with [Rh(NBD)acac] catalyst into microporous or micro/mesoporous polyacetylene networks that exhibited specific surface area from 311 to 1146 m²/g. In the case of the networks with HC=O groups, the positive effect of these groups was confirmed on the capacity of the network in CO₂ and methanol vapor capture. The composition and texture of the networks possessing HC=O groups were partly reversibly modifiable in reaction with *p*-toluidine.

KLÍČOVÁ SLOVA

Konjugované polymery, polyacetyleny, koordinační polymerizace, [Rh(NBD)acac], ethynylbenzaldehydy, Schiffova báze, postpolymerizační modifikace, diethynylbenzeny, mikroporézní polymerní sítě, mikropóry, mesopóry, specifický povrch.

KEYWORDS

Conjugated polymers, polyacetylenes, coordination polymerization, [Rh(NBD)acac], ethynylbenzaldehydes, Schiff base, postpolymerization modification, diethynylbenzenes, microporous polymer networks, micropores, mesopores, specific surface area.

PODĚKOVÁNÍ

Chtěla bych poděkovat svému školiteli **doc. RNDr. Janu Sedláčkovi, Dr.** za odborné vedení práce, za pomoc při experimentální části a jejím vyhodnocování, za vstřícnost a velkou trpělivost a za velmi cenné rady v průběhu práce i při jejím zpracování.

Děkuji také RNDr. J. Zedníkovi, Ph.D. za změření NMR spekter v roztoku, Ing. M. Kubů, Ph.D. za texturní charakterizaci polymerních sítí metodou adsorpčních izoterm a Ing. J. Brusovi, Ph.D. za změření spekter ^{13}C CP/MAS NMR. Dále děkuji všem současným i bývalým členům KFMCH PřF UK, obzvláště RNDr. D. Rédrové a Mgr. E. Slovákové, Ph.D., za jejich ochotu a odborný dohled.

OBSAH

SEZNAM POUŽITÝCH ZKRATEK.....	8
1 ÚVOD.....	9
2 LITERÁRNÍ PŘEHLED	10
2.1 Substituované polyacetyleny.....	10
2.2 Architektura substituovaných polyacetylenů	13
2.3 Adsorpční analýza mikroporézních materiálů.....	15
3 CÍLE PRÁCE.....	19
4 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST.....	20
4.1 Použité chemikálie	20
4.2 Polymerizace	22
4.3 Derivatizace nerozpustných lineárních poly(ethynylbenzaldehyd)ů.....	22
4.4 Metody	23
4.4.1 Size exclusion chromatography, SEC	23
4.4.2 Adsorpční a desorpční isotermy dusíku na polymerních sítích.....	24
4.4.3 Spektra nukleární magnetické rezonance, NMR, rozpustných polymerů	25
4.4.4 Spektra ¹³ C CP/MAS NMR.....	25
4.4.5 UV/vis spektroskopie rozpustných polymerů	25
5 VÝSLEDKY A DISKUSE.....	26
5.1 Polymerizace ethynylbenzaldehydů katalyzovaná [Rh(NBD)acac]	26
5.2 Vliv aldehydické skupiny na polymerizovatelnost ethynylarenů.....	37
5.3 Polymerizace substituovaných 1,3-diethynylbenzenů katalyzovaná [Rh(NBD)acac].....	40
6 ZÁVĚR.....	53
SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY	54
PŘÍLOHA.....	55

SEZNAM POUŽITÝCH ZKRATEK

[KAT]	Koncentrace katalyzátoru [mol/l]
[M]	Koncentrace monomeru [mol/l]
[Rh(NBD)acac]	Acetylacetonato(norbornadien)rhodium(I)
BET	<u>B</u> ruanuer, <u>E</u> mmett a <u>T</u> eller
M_n	Číselný střed relativní molekulové hmotnosti
M_w	Hmotnostní střed relativní molekulové hmotnosti
M_p	Molekulová hmotnost PS standardu
t_r	Retenční čas [min]
t	Reakční doba [min]
PS	Polystyren
Y	Výtěžek polymerů (%)
N	Počet zreagovaných ethynylových skupin na jednu molekulu monomeru
NMR	Nukleární magnetická rezonance
S_{BET}	Specifický povrch určený metodou BET [m ² /g]
SEC	Size Exclusion Chromatography
THF	Tetrahydrofuran
V_{mi}	Objem mikropórů [cm ³ /g]
V_{tot}	Celková objem všech pórů [cm ³ /g]
¹³ C CP/MAS NMR	metoda měření ¹³ C spekter nukleární magnetické rezonance látek v pevné fázi (CP/MAS –zkratka vzniklá z „Cross-Polarization Magic-Angle Spinning“)

1 ÚVOD

Organické polymery s π konjugací v hlavních řetězcích jsou intenzivně studované materiály se širokým spektrem potenciálních aplikací. Lineární π konjugované polymery se studují jako materiály pro optoelektronické a senzorické aplikace. Sesíťované π konjugované polymery s vysokým specifickým povrchem jsou často účinné jako mikroporézní organické sorbenty a heterogenní katalyzátory. Jednou z cest jak modifikovat vlastnosti π konjugovaných polymerů je zavádění funkčních skupin na postranní substituenty těchto polymerů. V případě lineárních π konjugovaných polymerů mohou tyto skupiny modifikovat rozpustnost polymerů. Hlavní smysl funkcionalizace π konjugovaných polymerů však spočívá v modifikaci funkčních vlastností těchto polymerů. Elektron-donační nebo elektron-akceptační skupiny na lineárních π konjugovaných polymerech mohou ovlivnit jejich fotovodivostní nebo luminiscenční charakteristiky. Heteroatomické skupiny na porézních π konjugovaných sítích mohou zvýšit účinnost a selektivitu těchto materiálů při adsorpci plynů a par.

Funkční skupiny mohou být na π konjugované polymery zavedeny buď přímo při polymerizaci nebo cestou postpolymerizační transformace připraveného polymeru. Obě tyto metody byly studovány v předkládané bakalářské práci, která se zabývá π konjugovanými polymery typu substituovaných polyacetylenů a to konkrétně přípravou a modifikací (i) lineárních polyfenylacetylenů s aldehydickými skupinami na jádře a (ii) porézních polyacetylenických sítí s různými heteroatomickými skupinami. Pro syntézu polymerů byla použita řetězová koordinační polymerizace příslušných funkcionalizovaných monomerů. Postpolymerizační transformace polymerů pak využila postupy známé z přípravy Schiffových bází. Práce obsahuje nejen popis přípravy nových polymerů, ale snaží se též diskutovat vztahy mezi strukturou a složením reakčních systémů, účinností přípravy a modifikace polymerů a vlastnostmi polymerů. Bakalářská práce byla vypracována na Katedře fyzikální a makromolekulární chemie, Přírodovědecké fakulty Univerzity Karlovy v Praze za finanční podpory projektu GAČR 15-09637S. Charakterizace polymerů metodou ^{13}C CP/MAS NMR a metodou adsorpčních/desorpčních izoterm dusíku byly provedeny na kooperujících pracovištích, konkrétně na Ústavu makromolekulární chemie AVČR a na Ústavu fyzikální chemie AVČR.

2 LITERÁRNÍ PŘEHLED

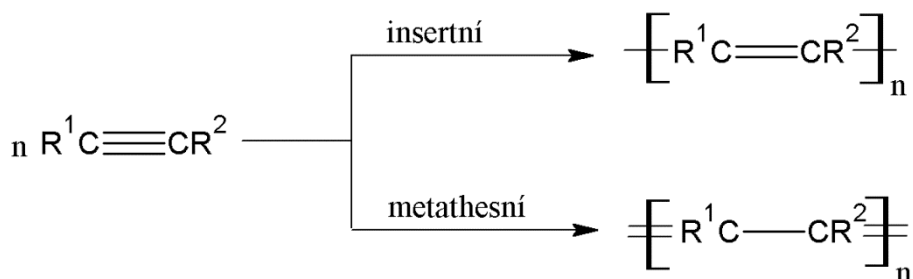
2.1 Substituované polyacetyleny

Substituované polyacetyleny patří k nejdéle zkoumaným π -konjugovaným polymerům, které jsou v posledních letech intenzivně studovány jako materiály vykazující zajímavé vlastnosti jako je elektroluminiscence, fotoluminiscence nebo fotovodivost¹⁻⁵. Významným přínosem v této oblasti byl objev H. Shirakawy, A. J. Heggera a A. G. MacDiarminda, kteří v šedesátých letech 20. století pomocí koordinačních polymerací plynného acetylenu připravili vysokomolekulární nerozpustný polyacetylen. Jejich záměrem bylo připravit elektricky vodivý materiál, u kterého by díky konjugaci π -vazeb mohlo docházet k přenosu elektrického proudu.⁶ Tohoto se jim však povedlo docílit až když připravený polyacetylen dopovali parami jodu, čímž mnohonásobně zvýšili elektrickou vodivost materiálu na hodnotu téměř srovnatelnou s vodivostí mědi či stříbra. Z tento objev obdrželi H. Shirakawa, A. J. Hegger a A. G. MacDiarmind v roce 2000 Nobelovu cenu za chemii. Později se výzkum v oblasti polyacetylenů zaměřil na přípravu a studium vlastností substituovaných polyacetylenů.

Polymerizace je termín známý již z první poloviny 19. století jako proces při němž se nízkomolekulární monomery spojují za vzniku vysokomolekulárního polymeru. Dle mechanismu prodlužování řetězce můžeme polymerizace rozdělit na (i) stupňovité, kdy reakcí koncových skupin polymer naroste o libovolný počet monomerních jednotek, a (ii) řetězové, kdy je v každém propagačním kroku polymer prodloužen právě o jednu monomerní jednotku. Řetězové polymerizace lze dále dělit na základě charakteru aktivního centra polymerizace na (i) radikálové, (ii) iontové a (iii) koordinační. Polyacetyleny se připravují řetězovými polymerizacemi. Budeme-li však acetylen nebo substituované acetyleny polymerizovat radikálově či iontově, dosáhneme jen produktu v podobě oligomerů. Důvodem je konjugace hlavního polymerního řetězce, která způsobuje delokalizaci náboje radikálového nebo iontového centra polymerizace a tak snížení jeho reaktivity. Pro přípravu vysokomolekulárních polyacetylenů řetězovou polymerizací se ukázaly jako vhodné pouze koordinační polymerizace³. Aktivním centrem je v tomto případě koordinační sloučenina tvořena

přechodným kovem s příslušnými ligandy, přičemž jedním z těchto ligandů je rostoucí polyacetylenový řetězec. Nositel polymerizační aktivity a centrem polymerizace je tak materiálová organometalická částice, která nemůže být delokalizována po konjugovaném polymerním řetězci.

Rozeznáváme dva typy katalyzátorů aktivních při koordinačních polymerizacích acetylenů: (i) insertní katalyzátory tvořené většinou komplexy rhodia nebo titanu a (ii) metathesní katalyzátory tvořené zejména komplexy Nb, Ta, W a Mo. Rozdíl mezi těmito katalyzátory spočívá v odlišné propagaci při zabudování monorní jednotky do polymerního řetězce (Obr. 1)^{3,5,7}. V případě polymerizací na insertních katalyzátorech dochází k rozštěpení pouze jedné π vazby acetylenického monomeru a mezi acetylenickými uhlíky monomeru zabudovaného do polymeru tedy zůstává vazba dvojná. Metathesní katalyzátory naopak štěpí dvě π vazby monomeru, mezi acetylenickými uhlíky monomeru zabudovaného do polymeru potom zůstává vazba jednoduchá. Toto bylo jednoznačně prokázáno pomocí kopolymerizací izotopově neznačeného a značeného monomeru (^{13}C značení obou uhlíků ethynylové skupiny) a následné NMR analýzy polymerů⁸.



Obr. 1: Koordinační polymerizace substituovaných acetylenů na insertních a metathesních katalyzátorech.

Z pohledu počtu substituentů dělíme monomery typu substituovaných acetylenů na: (i) monosubstituované acetyleny ($\text{HC}\equiv\text{CR}$) a (ii) disubstituované acetyleny ($\text{R}_1\text{C}\equiv\text{CR}_2$), přičemž častější bývají polymerizovány monosubstituované acetyleny. Z pohledu charakteru substituentů se monosubstituované acetyleny dělí na alkyacetyleny a arylacetyleny, přičemž monomery obou těchto skupin mohou být buď čistě uhlovodíkové nebo nést na alkylovém nebo arylovém substituentu heteroatomickou skupinu nebo skupiny. Pro polymerizace monosubstituovaných

arylacetylenů se nejčastěji používají insertní koordinační katalyzátory na bázi komplexů Rh(I), ve kterých má rhodium formální oxidační číslo +I. Rhodiové katalyzátory se s výhodou používají pro svou odolnost vůči polárním skupinám reakčního systému, což umožňuje polymerace nejen uhlovodíkových arylacetylenů, ale i arylacetylenů s širokou škálou heteroatomických substituentů. Rhodiové katalyzátory nejsou, na rozdíl od katalyzátorů metathesních, deaktivovány přítomností vzdušného kyslíku a vzdušné vlhkosti, což podstatně usnadňuje manipulaci s těmito katalyzátory a umožňuje provádět polymerizace i v prostředí polárních rozpouštědel jako je ethanol, methanol, nebo dokonce voda^{5,9}.

Na insertních katalyzátorech typu komplexů Rh byly zatím úspěšně polymerovány arylacetyleny s různými arily (fenyl, naftyl, thienyl a další). Nejčastěji jsou polymerizovány: fenylacetyleny, (alkylfenyl)acetyleny a fenylacetyleny s různými heteroatomickými skupinami na jádře. V případě monomerů s heteroatomy byly úspěšně polymerizovány zejména fenylacetyleny s následujícími funkčními skupinami na jádře (především v poloze *meta* a *para* vůči ethynylové skupině)⁹:

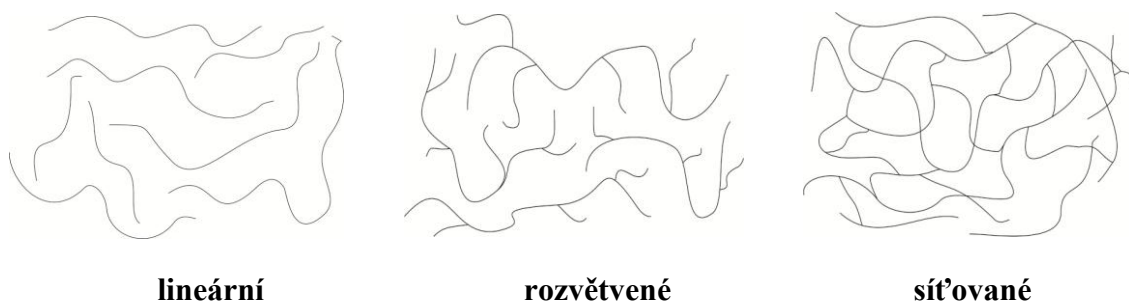
- OCH₃
- (OCH₃)₂
- OCH₂H₅
- F, Cl, I
- CF₃
- NO₂
- CN
- N(CH₃)₂
- COOR
- COO(CH₂)_nO(C₆H₄)₂-CN (n = 6, 12)
- N=CH{C₆H₃[*o*-CH₃*m*-(*t*-Bu)]}
- N=NPh

Naproti tomu málo úspěšné byly pokusy o polymerizace fenylacetylenů se substituentem -NH₂ na jádře. Ogawa a spolupracovníci dále uvádějí, že polymerizace fenylacetyleny je inhibována přítomností aldehydické skupiny v reakčním systému.¹⁰

Propagace polymerizace na rhodiových katalyzátorech probíhá insertní cestou (Obr. 1), podrobnější mechanismus propagace však zatím není znám^{5,10-12}. Naopak, průběh iniciace polymerizace (t.j. přeměna molekuly katalyzátoru na primární aktivní centrum polymerizace) byl pro některé rhodiové katalyzátory alespoň zčásti objasněn. V této bakalářské práci je používán katalyzátor (acetylacetonato)(norbornadien)rhodium(I), [Rh(NBD)acac]. Při studiu polymerizace fenylacetyleny na tomto homogenním katalyzátoru bylo prokázáno, že první reakční krok po přidání fenylacetyleny k roztoku katalyzátoru spočívá v přenosu acetylenického protonu z molekuly fenylacetyleny na acetylacetonátový ligand komplexu a následně v uvolnění molekuly acetylacetonu. Acetylacetonátový ligand je takto nahrazen v komplexu ligandem fenylacetylidovým a primární částice, která transformací molekuly katalyzátoru vznikne, má zřejmě složení: [Rh(NBD)C≡CPh]¹³.

2.2 Architektura substituovaných polyacetylenů

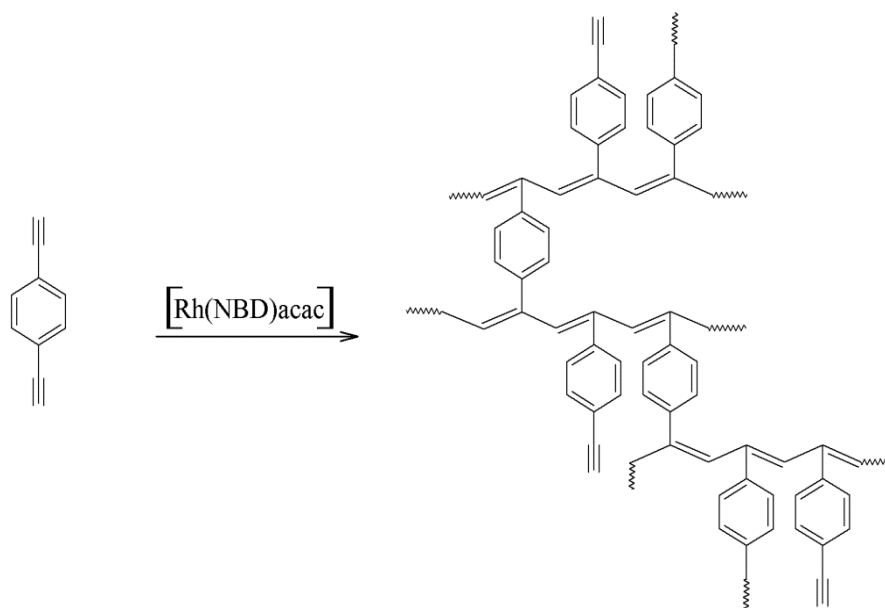
V polymerní chemii rozlišujeme tři typy architektury polymerních řetězců (Obr. 2), a to polymery s řetězci lineárními, rozvětvenými nebo polymery typu polymerních sítí. Lineární a rozvětvené polymery jsou často rozpustné, avšak, pokud převáží vzájemné interakce mezi segmenty polymerních řetězců nad interakcemi těchto řetězců s rozpouštědlem, mohou být i tyto polymery nerozpustné. Naproti tomu sesíťované polymery jsou vždy nerozpustné.



Obr. 2: Možnosti architektury polymerních řetězců

V případě substituovaných polyacetylenů byla dosud hlavní pozornost věnována polymerů lineárním. Lineární substituované polyacetyleny jsou často rozpustné, což je výhodou při přípravě tenkých filmů z těchto polymerů. Forma tenkých polymerních filmů je totiž nejvhodnější pro studium optoelektronických vlastností těchto polymerů. Rozpustnost lineárních substituovaných polyacetylenů je možno dále zlepšovat nebo modifikovat a to jednak modifikací postranních skupin polymerů nebo přípravou kopolymerů z více různých acetylenických monomerů¹⁴. O přípravě rozvětvených substituovaných polyacetylenů pojednává pouze několik prací. Tyto polymery se připravují řetězovou kopolymerizací dvojic komonomerů, z nichž jeden obsahuje dvě polymerizovatelné ethynylové skupiny a druhý pouze jednu ethynylovou skupinu. Například kopolymerizací fenylacetylenů (t.j. monoethynylbenzenu) a 1,4-diethynylbenzenu byl připraven rozpustný větvený kopolymer¹⁵.

V roce 2012 publikovala naše skupina na KFMCh PřF UK vůbec první práci popisující přípravu sesíťovaných substituovaných polyacetylenů. Polyacetylenové sítě byly připraveny homopolymerizací diethynylarenů (1,4-diethynylbenzen, 1,3-diethynylbenzen a 4,4'-diethynylbiphenyl) katalyzovanou komplexem rhodia podle rovnice uvedené (pro polymerizaci 1,4-diethynylbenzenu) na Obr. 3¹⁶. Produktem těchto polymerizací byly polymerní sítě s polyacetylenovými řetězci hustě propojenými arylenovými spojkami. Část monomerních jednotek sítí byla tvořena lineárními jednotkami, které nesly jednu nezreagovanou ethynylovou skupinu. Ukázalo se, že tyto sítě vykazují mikroporézní nebo mikro/mesoporézní texturu se specifickým povrchem řádu stovek až jednoho tisíce m²/g. Mikroporozita polyacetylenových sítí byla dána jednak hustým propojením (sesíťováním) řetězců a jednak rigidním charakterem hlavních polyacetylenových řetězců a arylenových spojek sítí. Následné studie naší skupiny^{17,18} ukázaly, že reakčními podmínkami je možno částečně ovlivnit distribuci velikostí pórů polyacetylenových sítí.



Obr. 3: Polymerizace 1,4-diethynylbenzenu

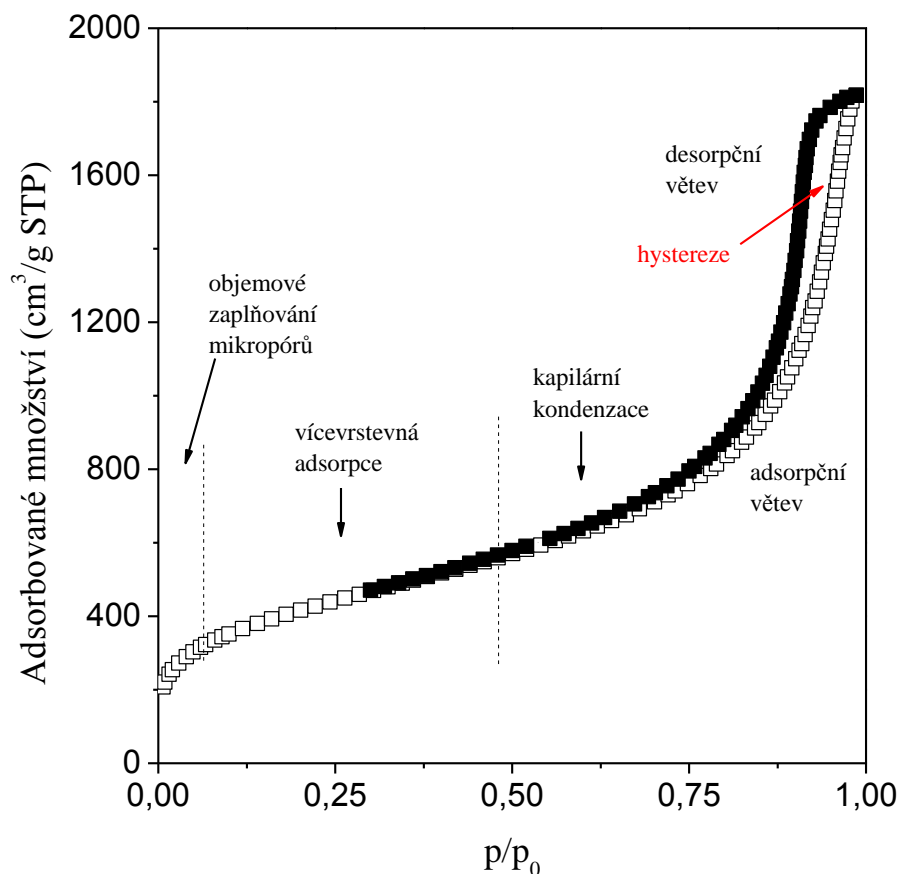
2.3 Adsorpční analýza mikroporézních materiálů

Mikroporézní materiály mají rozsáhlé využití v oblasti adsorpce různých plynů nebo například při heterogenní katalýze. K takovýmto materiálům řadíme například zeolity, aktivní uhlí a poměrně nově také mikroporézní organické polymery, kterými se zabývá naše skupina na KFMCH PřF UK. Výhodou organických mikroporézních materiálů je především jejich nízká hustota v porovnání s anorganickými porézními materiály, dále pak značná chemická odolnost vůči působení kyselin a zásad a v neposlední řadě je to velká variabilita složení a struktury mikroporézních organických polymerů a možnost laditelnosti složení i struktury například postpolymerizačními úpravami. Na druhou stranu, za nevýhodu lze považovat nižší termickou stabilitu a částečně také širokou distribuci velikostí pórů, kterou pozorujeme u materiálů typu mikroporézních organických polymerů.

Charakteristiky mikro a mesopórů v porézních materiálech lze získat nepřímo studiem adsorpce plynu na studovaném materiálu, konkrétně se jedná o měření adsorpce a desorpce plynů pod kritickou teplotou. Touto metodou je možno určit specifický povrch materiálu, distribuci velikostí mikropórů a mesopórů a objemy mikropórů a

mesopórů. Nejčastěji se pro tyto účely používá proměření adsorpční a desorpční izotermy dusíku při 77 K. Vlastní izoterma je závislost adsorbovaného množství dusíku na rovnovážném tlaku dusíku nad porézním materiálem měřená za konstantní teploty.

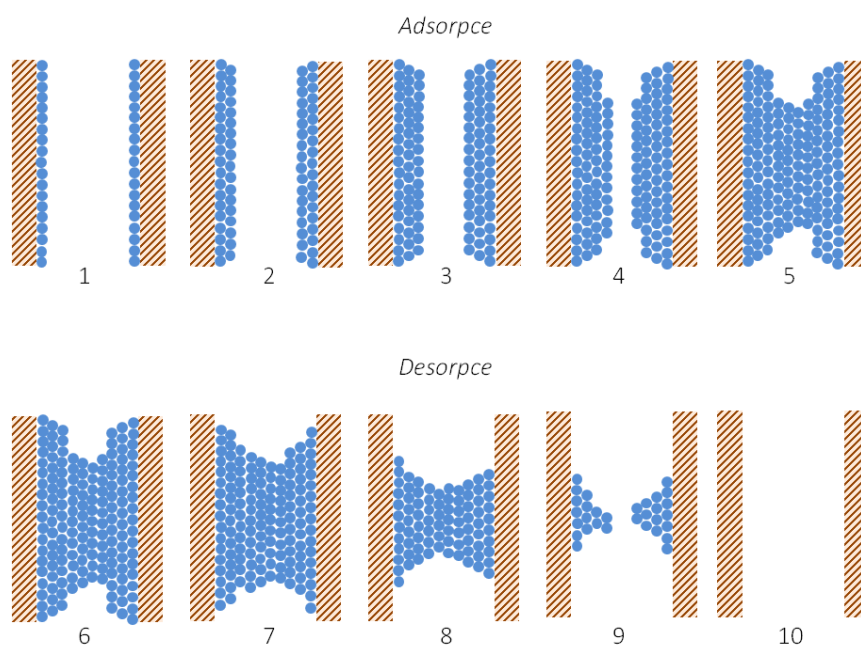
Samotné měření adsorpční/desorpční izotermy dusíku začíná evakuací naváženého množství materiálu ve skleněné nádobce za zvýšené teploty. Následuje ochlazení vzorku na 77 K a postupné krokové dávkování známých množství dusíku do nádoby se vzorkem, změření ustaveného rovnovážného tlaku dusíku a výpočet množství dusíku, který byl zachycen porézním materiálem. Výpočet je založen na jednoduché úvaze: kdyby v nádobce (známého objemu) nebyl žádný porézní materiál, naměřili bychom po přidání známého látkového množství dusíku tlak p' . Jelikož však je v nádobce přítomen porézní materiál, který část dusíku adsorbuje, naměříme tlak p , který je nižší než tlak p' . Z rozdílů tlaků $p' - p$ spočteme (při použití stavové rovnice ideálního plynu) množství dusíku adsorbované v materiálu (a), nad kterým je ustaven rovnovážný tlak dusíku p . V dalším kroku mírně zvýšíme množství dusíku napuštěného do nádoby a opět určíme hodnoty a a p . Z běžného měření získáme zhruba sto dvojic hodnot a a p , přičemž p pokrývá rovnoměrně interval tlaku od hodnoty 0 do hodnoty blízké standardnímu tlaku p_0 ($p_0 = 101\,325\text{ Pa} = 760\text{ Torr}$). Z naměřených dvojic hodnot a a p sestavíme závislost a proti p , která představuje adsorpční izotermu (pro teplotu 77 K) dusíku na měřeném materiálu. Obdobně postupujeme při konstrukci desorpční izotermy s tím, že vycházíme ze stavu, kdy je nad porézním materiálem rovnovážný tlak dusíků roven téměř hodnotě p_0 a postupným odebíráním dusíku z nádoby je rovnovážný tlak dusíku snižován. Adsorpční a desorpční izotermy se pak zaznamenávají do jednoho grafu, aby se zdůraznila reversibilita nebo míra ireversibility těchto dvou dějů. Čistě z praktických důvodů se do těchto grafu nevynáší absolutní rovnovážný tlak dusíku ale relativní (bezrozměrný) rovnovážný tlak dusíku p_r určený vztahem $p_r = p/p_0$.



Obr. 4: Adsorpční a desorpční izoterma dusíku měřená při 77 K

Příklad adsorpční a desorpční izotermy dusíku na porézním materiálu, který obsahuje současně mikropóry a mesopóry, je ukázán na Obr. 4. První část adsorpční křivky (do $p/p_0 = 0,25$) odpovídá pokrytí pórů všech velikostí ale i vnějšího povrchu materiálu jednou vrstvou dusíkových molekul. Mikropóry jsou při tomto tlaku již plně (objemově) zaplněny dusíkem. Zkušenost ukazuje, že k plnému objemovému zaplnění mikropórů dochází již za tlaku do $p/p_0 = 0,10$, proto bývá množství adsorbovaného dusíku při $p/p_0 = 0,10$ používáno pro určení odhadu objemu mikropórů v materiálu. Část adsorpční izotermy pro $p/p_0 < 0,25$ se používá pro určení specifického povrchu porézního materiálu, přičemž se použije známa hodnota velikosti jedné molekuly dusíku a představa, že povrch materiálu je beze zbytku pokryt dusíkem, který však vytváří pouze jednu jedinou vrstvu. Výpočet specifického povrchu využívající tuto představu navrhli Brunauer, Emmett a Teller. Specifický povrch porézních materiálů určených touto metodou se pak označuje symbolem S_{BET} , ve kterém index „BET“ sestává z počátečních písmen jmen Brunauer, Emmett a Teller. Při tlaku vyšším než $p/p_0 = 0,25$

se začíná projevovat vícevrstevná adsorpce dusíku ve větších pórech a na vnějším povrchu a proto adsorbované množství dusíku s tlakem mírně narůstá (Obr. 4). Při tlaku p/p_0 vyšším než zhruba 0,6 se k vícevrstevné adsorpci přidává záchyt dusíku v mesopórech (pokud jsou v materiálu) a to mechanismem kapilární kondenzace, což způsobí markantní nárůst množství zachyceného dusíku. Desorpční křivka (plné symboly) se od adsorpční (prázdné symboly) liší u materiálů s mesopóry při tlacích p/p_0 vyšších než zhruba 0,45, jelikož vyprazdňování mesopórů probíhá podle jiného mechanismu než jejich zaplňování. Při zaplňování mesopórů se alespoň zčásti projevu zaplňování po vrstvách molekul. Při snižování rovnovážného tlaku však opouští molekuly dusíku mesopóry nikoliv uspořádaně „po vrstvách“, ale dochází k vyprazdňování pórů směrem od ústí póru k jeho středu (průchozí pór) nebo k jeho dnu (neprůchozí pór) Obr. 5. Rozdíl mezi adsorpční a desorpční izotermou je označován jako hystereze. Tvar hysterezní smyčky je charakteristický pro daný typ a někdy i tvar pórů. Jestliže nedojde k uzavření hysterezní smyčky při tlaku $p/p_0 \geq 0,45$, není možné připsat pozorovanou hysterezi pouze přítomnosti mesopórů v materiálu a je třeba hledat jiné komplikovanější vysvětlení.



Obr. 5: Schematické znázornění zaplňování mesopórů při adsorpci a vyprazdňování mesopórů při desorpci. Znázorněno pro adsorpci/desorpci N_2 při 77 K.

3 CÍLE PRÁCE

- Prostudovat možnost polymerizace ethynylbenzenů s aldehydickou skupinou na benzenovém jádře na lineární a sesíťované polymery polyacetylenového typu při použití komplexu (acetylacetonato)(norbornadien)rhodium(I), $[\text{Rh}(\text{NBD})\text{acac}]$, jako polymerizačního katalyzátoru.
- Prostudovat možnost transformovat substituované 1,3-diethynylbenzeny s různým typem a polohou substituentů na benzenovém jádře cestou polymerizace katalyzované $[\text{Rh}(\text{NBD})\text{acac}]$ na polymerní síť polyacetylenového typu s mikroporézní texturou. Prostudovat vliv typu a polohy substituentu monomeru na rozsah síťování produktu, jeho specifický povrch a případně i distribuci velikostí pórů.

4 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

4.1 Použité chemikálie

Komerční monomery s jednou ethynylovou skupinou

- 4-ethynynylbenzaldehyd ALDRICH 97%
- 2-ethynynylbenzaldehyd ALDRICH 97%
- 3-ethynynylbenzaldehyd ALDRICH 97%
- 5-ethynylbenzen-1,3-dikarboxaldehyd Spectra Group limited, Inc. 98%
- 3-(trimethylsilylethynyl)benzaldehyd ALDRICH 95%
- fenylacetylen ALDRICH 98%

Komerční monomery s dvěma ethynylovými skupinami

- 1,3-diethynylbenzen ALDRICH 97%
- 1,3-diethynyl-4,6-dimethylbenzen, TCI >98%
- 1,3-diethynylbenzen-5-karboxaldehyd, Spectra Group limited, Inc. 98%
- 1,3-diethynyl-5-fluorbenzen, Spectra Group limited, Inc. 98%
- 1,3-diethynyl-5-chlorbenzen Spectra Group limited, Inc. 98%
- 1,3-diethynyl-5-brombenzen, Spectra Group limited, Inc. 98%
- 1,3-diethynylbenzen-5-karboxylová kyselina, Spectra Group limited, Inc. 98%
- methyl ester kyseliny 1,3-diethynylbenzen-5-karboxylové, Spectra Group limited, Inc. 98%
- 1,3-diethynyl-5-hydroxymethylbenzen, Spectra Group limited, Inc. 98%
- 1,3-diethynyl-5-nitrobenzen Spectra Group limited, Inc. 98%

Katalyzátor

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

Rozpouštědlo

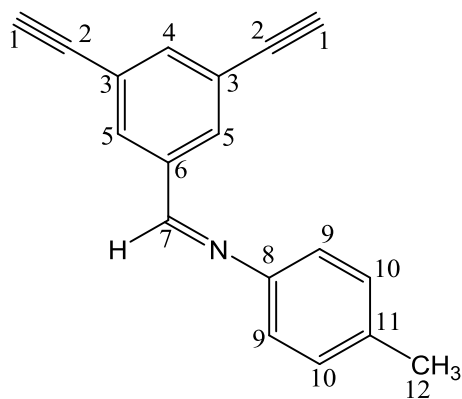
- dichlormethan (CH_2Cl_2) (Aldrich), jako polymerizační rozpouštědlo, byl predestilován z P_2O_5

Další chemikálie

- methanol (CH₃OH) (Aldrich) byl použit bez dalšího čištění
- tetrahydrofuran (THF) (Aldrich) byl používán bez dalšího čištění jako eluční činidlo pro SEC chromatografii
- *p*-toluidin, 99,7% ALDRICH
- benzaldehyd ALDRICH 99,5%
- tetrabutylamonium fluorid hydrát (TBAF) ALDRICH 97%
- kyselina trifluoroctová ALDRICH 99%

Příprava (3,5-diethynylbenzyliden)(4-methylanilin)u

(3,5-Diethynylbenzyliden)(4-methylanilin) byl syntetizován z *p*-toluidinu a 1,3-diethynylbenzen-5-karboxaldehydu cestou kondenzace v prostředí methanolu za laboratorní teploty. Syntéza využívala skutečnost, že vzniklý produkt je v methanolu (obohacovaném vodou, která při reakci vzniká) podstatně méně rozpustný než výchozí látky, jeho srážení z reakční směsi pak posouvá rovnováhu reakce ve prospěch produktů. Syntéza byla provedena následujícím způsobem: *p*-toluidin (727 mg, 6,78 mmol) rozpuštěný v minimálním množství methanolu byl smíchán s 1,3-diethynylbenzen-5-karboxaldehydem (1000 mg, 6,50 mmol) rozpuštěným opět v minimálním množství methanolu. Vniklý roztok byl míchán za laboratorní teploty po dobu 3 hodin. Během této doby se z roztoku vysrážel surový (3,5-diethynylbenzyliden)(4-methylanilin), který byl oddělen na fritě a na fritě opakovaně promyt chladným methanolem (– 5 °C). Produkt byl následně sušen ve vakuové sušárně při laboratorní teplotě. Výtěžek 50 %. ¹H NMR (400 MHz, CD₂Cl₂) δ



8.42 (s, 1H⁷), 7.99 (d, *J* = 1.5 Hz, 2H⁵), 7.68 (t, *J* = 1.5 Hz, 1H⁴), 7.22 (d, *J* = 8.1 Hz, 2H⁹), 7.14 (d, *J* = 8.3 Hz, 2H¹⁰), 3.22 (s, 2H¹), 2.37 (s, 3H¹²). ¹³C NMR (100 MHz, , CD₂Cl₂) δ 157.5 C⁷, 149.1 C⁸, 138.0 C⁴, 137.6 C⁶, 137.2 C¹¹, 132.8 C⁵, 130.4 C⁹, 123.7 C³, 121.4 C¹⁰, 82.4 C², 79.0 C¹, 21.34 C¹².

4.2 Polymerizace

Všechny polymerizace byly prováděny v prostředí dichlormethanu. Polymerizace byly prováděny tak, že roztok monomeru o určité koncentraci byl smíchán s roztokem katalyzátoru. Polymerizace, které probíhaly za laboratorní teploty, byly realizovány ve skleněných vialkách se šroubovacím uzávěrem, zatím co u polymerizací, které probíhaly za zvýšené teploty, byla reakční směs zatavena (pod argonem) do silnostěnné ampule. Ampule se zatavenou reakční směsí byla umístěna do sušárny vyhřáté na požadovanou teplotu.

Polymerizace, při kterých vznikaly lineární polymery (ať rozpustné nebo nerozpustné), byly terminovány převedením reakční směsi do nadbytku methanolu. V případě, že byl vzniklý polymer původně rozpuštěn v dichlormethanu došlo v methanolu k jeho vysrážení. Pevný polymer byl následně promýván methanolem tak dlouho až protékal fritou bezbarvý filtrát. Polymer byl předsušen v digestoři a dosušen ve vakuové sušárně za laboratorní teploty po dobu několika dní. Výtěžek polymeru, Y , byl určen gravimetricky.

V případech polymerizací, při kterých vznikaly polymerní sítě, byla reakční směs s produktem převedena do nadbytku dichlormethanu, přičemž výrazné naředění prakticky zastavilo reakci. Polymerní produkt byl následně opakovaně promýván dichlormethanem do bezbarvého supernatantu a oddělen na fritě. Následně byl polymer předsušen v digestoři a finálně dosušen ve vakuové sušárně za laboratorní teploty. Polymerní sítě byly po vysušení drceny v achátové misce na jemný prášek. Výtěžek polymeru, Y , byl určen gravimetricky.

4.3 Derivatizace nerozpustných lineárních poly(ethynylbenzaldehyd)ů

Lineární polyacetyleny připravené polymerizací 4-ethynylbenzaldehydu a 5-ethynylbenzen-1,3-dikarboxaldehydu byly nerozpustné (zřejmě díky vzájemnými interakcemi mezi pravidelně uspořádanými makromolekulami v pevné fázi). Oba polymery byly však převedeny na rozpustné polymery cestou derivatizace s *p*-toluidinem, při které byla skupina HC=O transformována na skupinu HC=N(Ph')CH₃ (Ph' je 1,4-fenylen) a do polymeru byly tak zavedeny methylové skupiny pozitivně ovlivňující rozpustnost. Derivatizace byla provedena následujícím způsobem: 100 mg

polymeru bylo dispergováno ve 2 ml dichlormethanu. K disperzi byl přidán nadbytek *p*-toluidinu [počáteční molární poměr skupin H₂N a HC=O ve směsi, (H₂N)/(HC=O) = 5]. Reakční směs byla míchána po dobu 7 dní za laboratorní teploty. Během této doby se veškerý polymer v důsledku derivatizace rozpustil. Vzniklý roztok byl převeden do nadbytku methanolu, kde došlo k vysrážení polymeru. Polymer byl oddělen filtrací, opakovaně promýván methanolem a sušen ve vakuové sušárně.

4.4 Metody

4.4.1 Size exclusion chromatography, SEC

K molekulárně hmotnostní charakterizaci rozpustných polymerů byla použita aparatura SEC (TSP, Thermo Separation Product, Florida, USA), skládající se ze dvou kolon v sériovém uspořádání se styragelovou náplní Mixed B, Mixed C (Polymer Laboratories, UK). K detekci byl použit UV detektor Hewlett Packard series 1100. Chromatogramy byly snímány při vlnové délce 254 nm. Jako mobilní fáze byl použit THF s průtokovou rychlostí 0,7 ml/min. Na kolony bylo vždy injektováno 20 μ l analyzovaného roztoku.

Chromatografické kolony byly kalibrovány pomocí série lineárních polystyrenových (PS) standardů od firmy Polymer Laboratories (Bristol, UK) s molekulovými hmotnostmi v rozsahu $2 \cdot 10^2$ - $2 \cdot 10^6$. Kalibrací byla získána závislost $\log M_p$ na t_r , kde M_p označuje molekulovou hmotnost PS standardu a t_r je retenční čas, který odpovídá maximu píku daného standardu. Kalibraci kolon provedl a průběžně kontroloval RNDr. J. Zedník, Ph.D. (KFMCH).

Metoda SEC je založena na difuzi molekul stanovované látky (v našem případě polymeru) do vnitřních pórů gelu, kterým je kolona naplněna a protéká jí rozpouštědlo (mobilní fáze). Během průchodu analytu kolonou difundují makromolekuly do pórů gelu. Menší makromolekuly difundují velmi dobře do pórů gelu, větší molekuly difundují hůře nebo se v gelu vůbec nezachytí, a proto se v koloně zdržují nejkratší dobu. Na výstupu z kolony se proto nejprve objeví největší molekuly analyzovaného vzorku a s narůstajícím retenčním časem pak molekuly stále menší.

Výstupem analýzy molekulárně hmotnostně disperzního polymeru (případ vzorků z této bakalářské práce) je pak široký pík představující jistou formu distribuce

(rozdělení) makromolekul s různou molekulovou hmotností v polymeru. Pík je vyhodnocen počítačově a to tak, že je každému retenčnímu času přiřazena podle výše zmíněné kalibrace hodnota molekulové hmotnosti dané frakce a zastoupení této frakce v polymeru (zastoupení je určeno z velikosti odezvy koncentračního detektoru). Matematické zpracování těchto dvojic údajů pak poskytne příslušné středy (průměry) molekulových hmotností a to: (i) hmotnostní střed molekulové hmotnosti M_w , a (ii) číselný střed molekulové hmotnosti M_n .

4.4.2 Adsorpční a desorpční isotermy dusíku na polymerních sítích

Měření adsorpčních a desorpčních isoterem N_2 bylo provedeno pomocí přístroje ASAP 2020 (Micrometrics, Norcross, Georgia, USA). Přístroj byl vybaven třemi snímači tlaku pokrývajícími různé tlakové rozsahy (do 133 Pa, 133 Pa až 1,33 kPa a 1,33 kPa až 133kPa), což umožňovalo přesné měření isoterem v širokém tlakovém rozmezí. Vzorky polymerních sítí byly vždy před samotným měřením odplyněny ve vakuu. 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 až do doby, než se dosáhlo zbytkového tlaku 1 Pa. Následně byly vzorky při této teplotě odplyňovány ještě 6 až 12 hodin s použitím výkonné turbomolekulární vývěvy. Z dusíkových adsorpčních a desorpčních isoterem byla pro všechny porézní vzorky určena hodnota specifického povrchu pomocí metody Brunauer, Emmetta a Teller (S_{BET}) a to z hodnot adsorbovaného množství pro interval relativních tlaků $p/p_0 = 0,05$ až $0,25$ (p_0 značí standardní tlak 101325 Pa).

Z adsorpčních a desorpčních dat byly dále získány tyto texturní parametry: (i) objem mikropórů (V_{mi}), který byl určen z objemu dusíku zachyceného ve vzorku při relativním tlaku $p/p_0 = 0,1$, a (ii) celkový objem pórů V_{tot} určený pro $p/p_0 = 0,99$. Hustota dusíku při 77 K, $\rho = 0,806 \text{ g/cm}^3$, byla převzata z tabulek¹⁹.

Měření adsorpce a desorpce N_2 a určení hodnot S_{BET} provedl Ing. Martin Kubů, Ph.D. na kooperujícím pracovišti ÚFCH JH AV ČR. Hodnoty V_{mi} a V_{tot} byly na základě adsorpčních dat určeny autorkou bakalářské práce.

4.4.3 Spektra nukleární magnetické rezonance, NMR, rozpustných polymerů

^1H NMR a ^{13}C NMR analýzy rozpustných vzorků byly provedeny na spektrometru Varian Unity Inova 400. Vzorky byly rozpuštěny a měřeny v CD_2Cl_2 , měření provedl RNDr. J. Zedník, Ph.D. (KFMCH). Spektra byla referencována na signály rozpouštědla, ^1H NMR (δ , 5,32 ppm) a ^{13}C NMR (δ , 54,0 ppm), interpretace byla provedena analýzou 1. řádu.

4.4.4 Spektra ^{13}C CP/MAS NMR

Pro NMR charakterizace nerozpustných polymerů byla použita metoda ^{13}C CP/MAS NMR (Cross-Polarization Magic-Angle Spinning ^{13}C NMR). Spektra byla získána na spektrometru Bruker Avance III HD 500 US/WB. Jemně namleté vzorky polymerů byly umístěny do roztoků ze ZrO_2 s průměrem 3,2 nebo 4 mm. Rotační frekvence byla vždy 20 kHz, což znamenalo, že v námi sledované oblasti 0-200 ppm nebyly přítomné nežádoucí tzv. postranní píky, které se objevují při nižších rotačních frekvencích. Vzorky byly změřeny za podmínek umožňujících kvantitativní vyhodnocení spekter¹⁶. Všechna měření ^{13}C CP/MAS NMR spekter provedl Ing. Jiří Brus, Ph.D. na kooperujícím pracovišti ÚMCH AV ČR.

4.4.5 UV/vis spektroskopie rozpustných polymerů

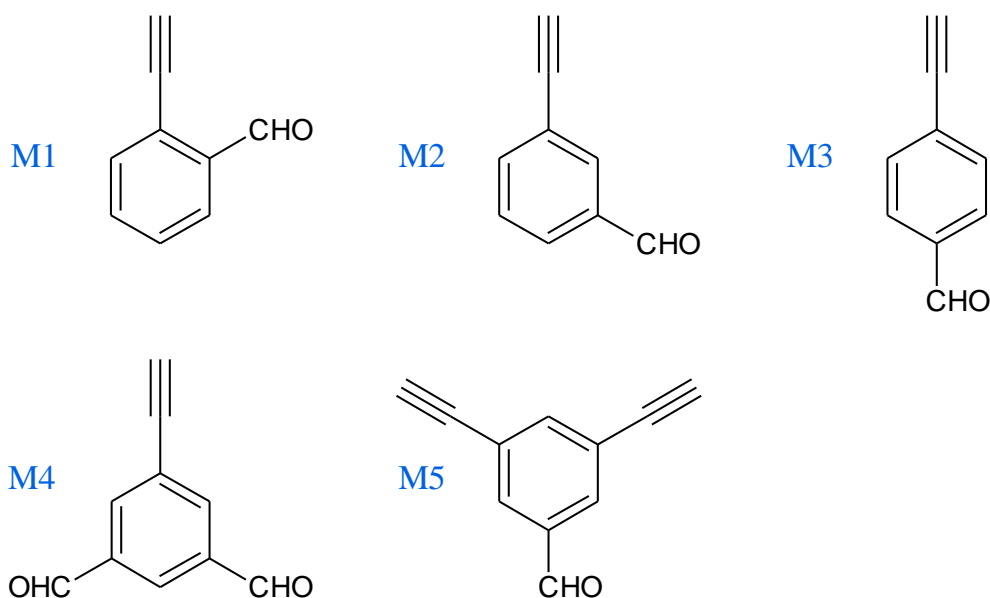
UV/vis spektra rozpustných polymerů byla měřena na dvoupráskovém skenovacím spektrofotometru Shimadzu UV-2401 PC. Vzorky byly rozpuštěny v chloroformu na koncentraci 0,005 mg/ml.

5 VÝSLEDKY A DISKUSE

5.1 Polymerizace ethynylbenzaldehydů katalyzovaná [Rh(NBD)acac]

Komplexy Rh(I) jsou známé jako velmi účinné katalyzátory polymerizací ethynylarenů na substituované polyacetyleny. Práce na toto téma ukazují vysokou kompatibilitu polymerizací na těchto katalyzátorech s řadou heteroatomických skupin reakčních systémů (monomery, rozpouštědla). Mezi funkční skupiny, které naopak nejsou s polymerizacemi na Rh(I) katalyzátorech kompatibilní, bývá tradičně řazena skupina aldehydická, a to na základě práce Ogawy a kol.¹⁰, která popisuje úplnou inhibici rhodium katalyzované polymerizace fenylacetyleny přidavkem benzaldehydu do reakčního systému.

V rámci této kapitoly jsme se rozhodli prostudovat detailněji polymerizační systémy obsahující aromatické složky s ethynylovými a formylovými skupinami, které jsou jednak (i) na společném benzenovém jádře a jednak (ii) na různých benzenových jádrech. V první části studie byla sledována polymerizovatelnost ethynylbenzenů nesoucích na jádře kromě jedné nebo dvou skupin $C\equiv CH$ též skupiny formylové. Pro studii byly vybrány komerčně dostupné monomery (Obr. 6).



Obr. 6: Ethynylbenzeny s formylovými skupinami použité jako monomery při polymerizacích.

Monomery byly polymerizovány s použitím komplexu [Rh(NBD)acac] jako katalyzátoru v prostředí dichlormethanu za laboratorní teploty. Pouze polymerizace M5 byla provedena při teplotě 75°C (na základě výsledků optimalizační studie zabývající se polymerizací nesubstituovaných diethynylbenzenů¹⁷. Počáteční koncentrace monomeru, [M], při polymerizacích byla 0,3 mol/l. Srovnávací pokusy byly provedeny s počáteční koncentrací katalyzátoru, [KAT] = 15 mmol/l.

Výsledky byly překvapivé: za těchto podmínek poskytly všechny monomery s výjimkou M1 polymery, a to v uspokojivém až vysokém výtěžku 53 až 98 %. Následující odstavce budou věnovány porovnání polymerizovatelnosti monomerů M1 až M5 a výsledkům charakterizace příslušných polymerů. Skutečnost, že naše zjištění minimálně z části opravuje tvrzení Ogawy a kol., bude detailněji diskutováno v Kapitole 5.2.

Polymerizace M3, M4 a M5 probíhaly jako srážecí reakce, zatím co polymerizace M1 a M2 probíhaly jako roztokové reakce. Výtěžky polymerů a molekulárně hmotnostní charakterizace rozpustných polymerů jsou uvedeny v Tab. 1. Monomer M2 byl s vysokým výtěžkem polymerizován i při použití nižší koncentrace katalyzátoru, [KAT] = 3 mmol/l Tab. 1, Č. 3. Naopak, v případě polymerizace M1 a M3 musela být reakční doba prodloužena z 1 hodiny na 24 hodin, neboť při použití reakční doby 1 h byl získán polymer pouze ve velmi nízkém výtěžku (< 5 %). Z Tab. 1 je patrné, že polymerizovatelnost jednotlivých monomerů narůstala v řadě M1 << M3 < M4 ~ M2 ~ M5. Nízký výtěžek poly(M1) v porovnání s hodnotami dosaženými při polymerizaci ostatních monomerů naznačuje, že polymerizovatelnost M1 je negativně ovlivněna objemností skupiny HC=O nacházející se v těsné blízkosti (*o*-poloha) ethynylové skupiny. Obdobný negativní vliv objemnosti substituentu na polymerizovatelnost monomeru pozoroval Masuda a kol. při polymerizaci 1-ethynyl-2-(trifluormethyl)benzenu²⁰.

Tab. 1 Výtěžky, (Y), a molekulárně hmotnostní charakteristiky (hmotnostní střed, M_w , a číselný střed, M_n , molekulových hmotností) dosažené při polymeracích monomerů M1-M5 katalyzovaných [Rh(NBD)acac] v prostředí dichlormethanu za laboratorní teploty. Počáteční koncentrace monomeru, 0,3 mol/l, [KAT] = počáteční koncentrace katalyzátoru, t = reakční doba.

Č.	monomer	[KAT] mmol/l	t h	Y %	$M_w \cdot 10^{-3}$	$M_n \cdot 10^{-3}$
1	M1	15	24	18	1,1	0,39
2	M2	15	1	93	340	120
3	M2	3	1	95	280	95
4	M3	15	24	53	nerozpustné	
5	M4	15	1	86	nerozpustné	
6	M4	3	1	23	nerozpustné	
7 ^{a)}	M5	15	72	98	nerozpustné	

^{a)} reakční teplota 75°C

Poly(M1) a poly(M2) vznikaly jako rozpustné polymery, v případě poly(M2) byla dosažena vysoká molekulová hmotnost polymeru (hmotnostní střed molekulových hmotností, $M_w \sim 3 \cdot 10^5$), naopak, v případě poly(M1) byla molekulová hmotnost velmi nízká ($M_w \sim 1 \cdot 10^3$) zřejmě s ohledem na nízkou polymerizovatelnost M1.

Poly(M3), poly(M4) a poly(M5) vznikaly jako nerozpustné polymery. V případě poly(M5) lze za příčinu nerozpustnosti považovat vznik polymerní sítě, neboť monomer obsahuje dvě polymerizovatelné ethynylové skupiny. V případě poly(M3) a poly(M4) je nerozpustnost nejspíše způsobena výraznými vzájemnými interakcemi mezi pravidelně uspořádanými makromolekulami v pevné fázi (k pravidelnosti uspořádání makromolekul přispívá symetrická substituce postranních fenylových skupin makromolekul). S cílem ověřit tuto představu a s cílem přeměnit poly(M3) a poly(M4) na rozpustné polymery jsme provedli derivatizaci poly(M3) a poly(M4) pomocí reakce s *p*-toluidinem. V rámci této reakce měly aldehydické skupiny polymeru (HC=O) zreagovat se skupinami H₂N molekul *p*-toluidinu za vzniku skupin HC=N(Ph')CH₃

(Ph' je 1,4-fénylen). Derivatizace měla jednak snížit symetrii substituentů polymeru a jednak vnést do polymeru methylové skupiny, které většinou podporují rozpustnost polymerů v nepolárních rozpouštědlech. Derivatizace probíhala, minimálně v počáteční fázi, jako heterogenní reakce, proto byla zvolena dlouhá reakční doba 7 dní a současně byl *p*-toluidin použit ve vysokém přebytku (počáteční molární poměr skupin H₂N a HC=O, (H₂N)/(HC=O) = 5). V případě obou derivatizovaných polymerů došlo k jejich totálnímu převedení na rozpustné derivatizované polymery označené jako poly(M3)D a poly(M4)D. Ukazuje se tedy, že nerozpustnost poly(M3) a poly(M4) byla dána výraznými interakcemi mezi polymerními řetězci a nikoliv zesíťováním. Rozsah derivatizace u poly(M3) a poly(M4) byl určen na základě ¹H NMR spekter těchto polymerů.

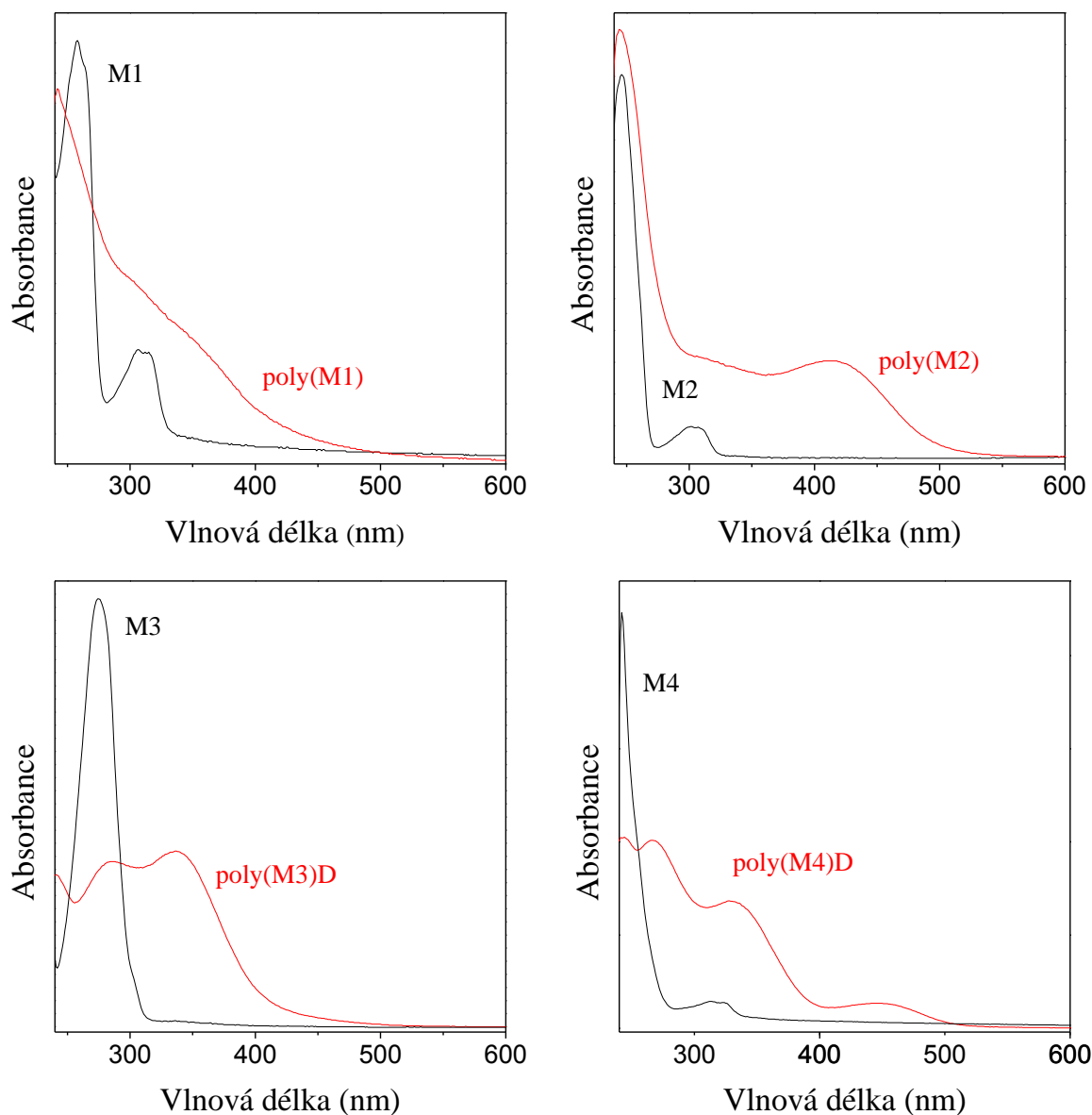
V případě poly(M4)D byla hodnota M_w polymeru poměrně vysoká a řádově shodná a hodnotou M_w pro nederivatizovaný poly(M2). Ukazuje se tedy, že (monoethynyl)benzaldehydy, u kterých je formylová skupina(y) v *meta* poloze vůči skupině ethynylové (M2 a M4) poskytují lineární polymery s vysokými hodnotami M_w (2 - 3·10⁵). Oproti tomu hodnota M_w poly(M3)D (odvozeného od monomeru M3 s formylovou skupinou v *para* poloze vůči skupině ethynylové) byla výrazně nižší (pouze 14 000).

Tab. 2 Derivatizace poly(M3) a poly(M4) pomocí reakce s *p*-toluidinem za vzniku poly(M3) a poly(M4). Rozsah derivatizace a molekulárně hmotnostní charakteristiky produktů (hmotnostní střed, M_w , a číselný střed, M_n , molekulových hmotností). Reakční doba 7 dní, laboratorní teplota, počáteční molární poměr skupin H₂N a HC=O, (H₂N)/(HC=O) = 5.

Č.	kód derivatizovaného polymeru	rozsah derivatizace v % ^{a)}	$M_w \cdot 10^{-3}$	$M_n \cdot 10^{-3}$
1	poly(M3)D	100	14	4,3
2	poly(M4)D	100	230	21

^{a)}určeno z ¹H NMR spekter

Polymery poly(M1), poly(M2), poly(M3), poly(M4), poly(M5) a derivatizované polymery poly(M3)D a poly(M4)D byly pevné látky žluté až žlutohnědé barvy. Polymery poly(M1) a poly(M2) byly rozpustné v THF a v dichlormethan. Polymery poly(M3), poly(M4) a poly(M5) byly nerozpustné v následujících zkoušených rozpouštědlech: THF, dichlormethan, chloroform, methanol.



Obr. 7: UV-vis spektra rozpustných polymerů poly(M1), poly(M2), poly(M3)D, poly(M4)D a UV-vis spektra příslušných monomerů, měřeno v chloroformu.

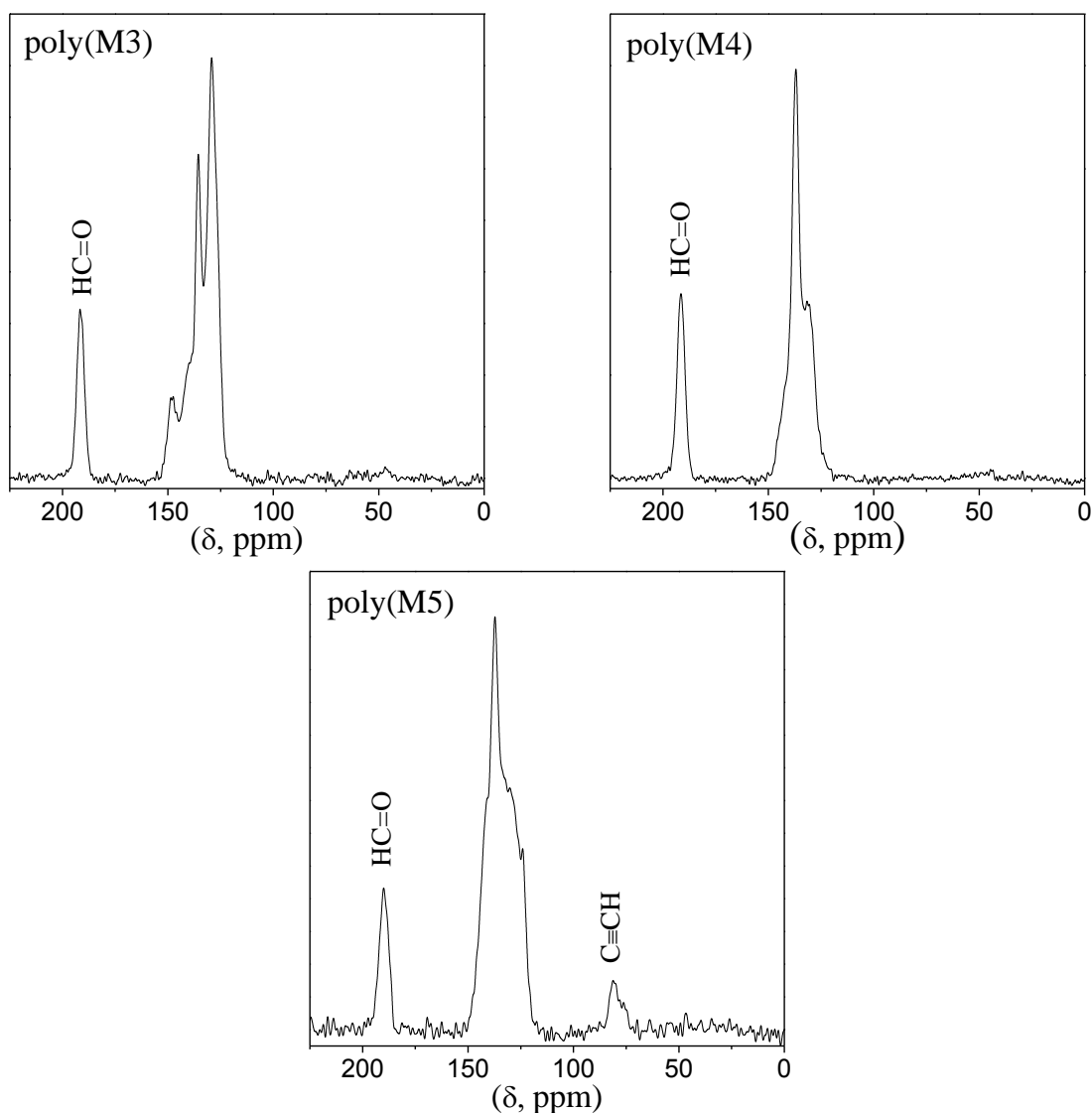
Obr. 7 ukazuje UV-vis spektra primárně rozpustných polymerů poly(M1), poly(M2), derivatizovaných polymerů poly(M3)D, poly(M4)D a příslušných monomerů M1-M4. Monomery absorbují pouze v UV oblasti. V případě M1, M2 a M4 rozlišíme ve spektrech výrazný absorpční pás fenylových skupin ($\lambda \sim 250$ nm) a méně výrazný pás skupin HC=O ($\lambda \sim 305$ nm). V případě monomeru M3 jsou tyto pásy překryté do jediného pásu s maximem ($\lambda = 275$ nm). Absorpční spektra polymerů vykazují kromě absorpce v UV oblasti, na které se výrazně podílí postranní skupiny (fenyl, HC=O a HC=N u derivatizovaných polymerů), též absorpci ve viditelné oblasti, kterou připisujeme absorpci konjugovaných polyacetylenových řetězců. V případě vysokomolekulárních polymerů poly(M2) a poly(M4)D ($M_w \sim 2 \cdot 10^5$) pozorujeme ve viditelné oblasti rozlišené absorpční maximum ($\lambda = 415$ nm u poly(M2) a $\lambda = 450$ nm u poly(M4)D). U nízemolekulárních polymerů poly(M1) a poly(M3)D nevykazuje absorpční pás ve viditelné oblasti výrazné maximum. V UV části spektra derivatizovaných polymerů (poly(M3)D a poly(M4)D) je patrný pás u $\lambda \sim 330$ nm, tento pás není pozorován ve spektrech aldehydických monomerů, proto lze usoudit, že by mohl náležet skupinám HC=N vzniklým derivatizací.

Obr. 8 ukazuje ^{13}C CP/MAS NMR spektra nerozpustných polymerů poly(M3), poly(M4) a poly(M5). Všechna spektra obsahují výrazný široký a částečně strukturovaný signál u $\delta = 120 - 155$ ppm. Tento signál odpovídá uhlíkům benzenového jádra a uhlíkům hlavních polyacetylenických řetězců polymeru. Ve všech spektrech je dále přítomný signál u $\delta = 185 - 195$ ppm, který odpovídá uhlíkům skupin HC=O. V ^{13}C CP/MAS NMR spektrech poly(M3) a poly(M4) nejsou přítomné signály charakteristické pro ethynylové skupiny (oblast 70 - 80 ppm). Je tedy možno konstatovat, že při polymerizaci byly všechny ethynylové skupiny monomerů M3 a M4 přeměněny na polyacetylenové jednotky hlavních řetězců (HC=CR). Naopak, ^{13}C CP/MAS NMR spektrum poly(M5) potvrzuje přítomnost uhlíků nezreagovaných ethynylových skupin na monomerních jednotkách polymeru. Toto zjištění není překvapující: monomer M5 obsahuje dvě ethynylové skupiny, přičemž pro zapojení M5 do polymeru postačí konverze pouze jedné ethynylové skupiny - v tomto případě je molekula M5 do poly(M5) zapojena jako lineární monomerní jednotka. V případě, že při polymerizaci molekuly M5 dojde ke konverzi obou ethynylových skupin, je potom molekula M5 zapojena do poly(M5) jako větvičí monomerní jednotka.

Spektra ^{13}C CP/MAS NMR byla měřena za podmínek, které dovolují jejich kvantitativní vyhodnocení a tedy v případě poly(M5) i určení stupně konverze ethynylových skupin. Nejspolehlivější výsledek získáme, porovnáme-li plochu signálu uhlíků ethynylových skupin, A_E , a plochu signálů olefinických uhlíků (uhlíky benzenového jádra a hlavního řetězce), A_O . Pro výchozí monomer M5 je poměr A_E/A_O roven hodnotě 2/3. Pro polymer, ve kterém by byla zreagována vždy jen jedna ethynylová skupina na každé monomerní jednotce, by vycházel poměr $A_E/A_O = 1/4$ a v případě, že by v polymeru byly zreagovány všechny ethynylové skupiny, by platilo $A_E/A_O = 0$. Na základě této úvahy byl odvozen a v práci naší skupiny publikován obecný vztah pro určení konverze ethynylových skupin v poly(diethynylarene)ech z ^{13}C CP/MAS NMR spekter¹⁶. Pro potřeby této bakalářské práce jsem tento vztah použila ve tvaru:

$$N = \frac{2 - 3R}{R + 1} \quad (1)$$

Ve vztahu (1) N značí počet zreagovaných ethynylových skupin připadajících v průměru na jednu monomerní jednotku a $R = A_E/A_O$. S použitím tohoto vztahu bylo pro poly(M5) určeno $N = 1,64$. To znamená, že budeme-li uvažovat například 100 monomerních jednotek v polymeru, potom u 64 jednotek budou zreagovány obě ethynylové skupiny a u zbylých 36 jednotek bude zreagovaná pouze jedna ethynylová skupina.

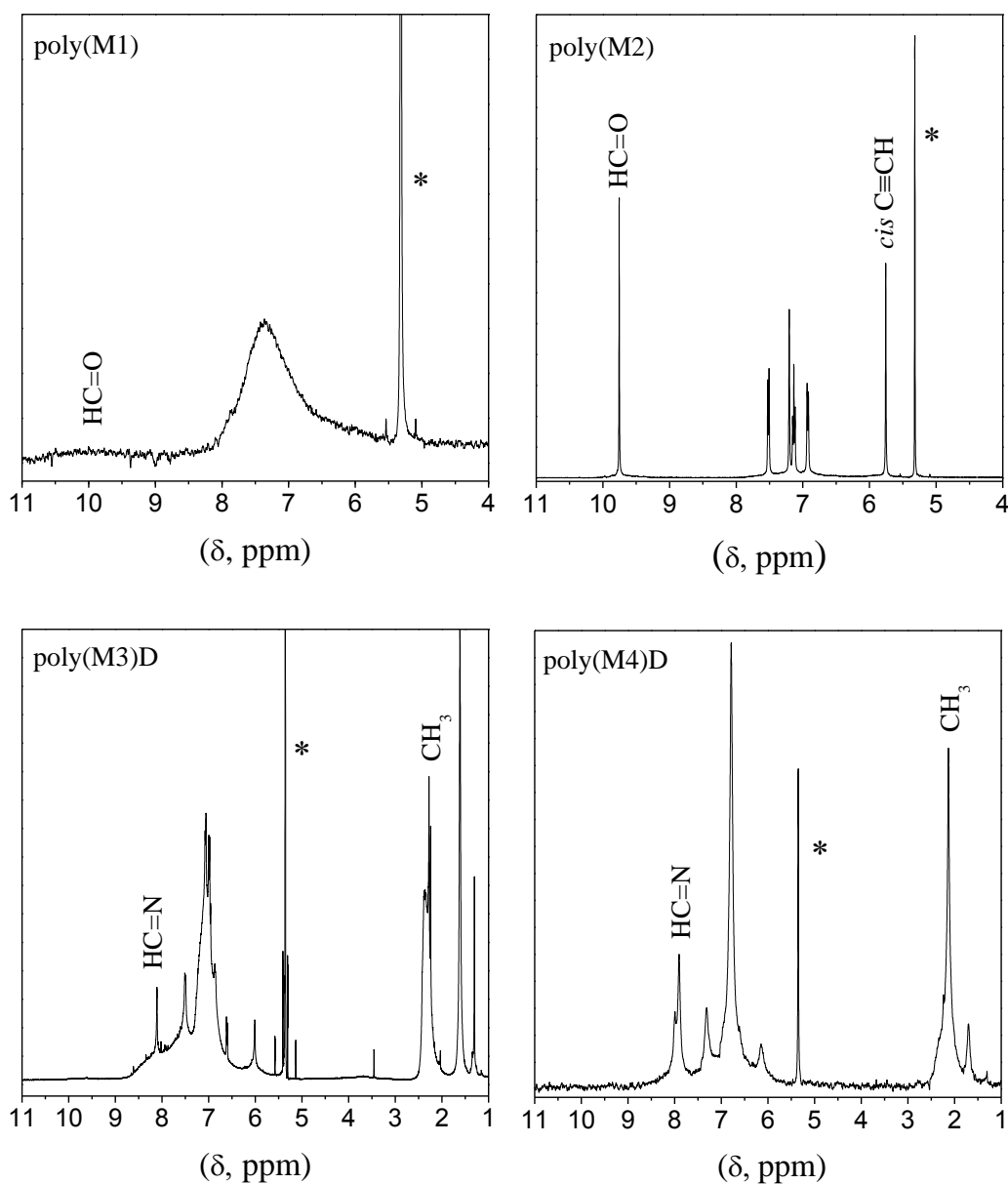


Obr. 8: ^{13}C CP/MAS NMR spektra nerozpustných polymerů poly(M3), poly(M4) a poly(M5).

Obr. 9 ukazuje ^1H NMR spektra primárně rozpustných polymerů (poly(M1), poly(M2)) a derivatizovaných polymerů poly(M3)D, poly(M4)D. Spektrum poly(M2) je typickým spektrem, které bývá v literatuře publikováno pro vysokomolekulární, vysoce regulární, *cis* poly(arylacetylen)y. Vysokou regularitou rozumíme, že monomerní jednotky jsou důsledně propojeny způsobem hlava-pata a že dvojně vazby v polyacetylenických řetězcích mají konfiguraci *cis*. Vysokou regularitu poly(M2) dokazuje vysoká rozlišenost ^1H NMR spektra. Vysoké (pravděpodobně 100%)

zastoupení *cis* vinylenových skupin v polymeru je dokumentováno intenzivním signálem u $\delta = 5,76$ ppm, který odpovídá protonům skupin, HC=CR s *cis* konfigurací. Ve spektru poly(M2) je velmi dobře patrný signál protonu aldehydické skupiny u $\delta = 9,76$ ppm. Signály v intervalu $\delta = 6,8 - 7,6$ ppm odpovídají aromatickým protonům. Naproti tomu ^1H NMR spektrum poly(M1) je typickým spektrem pro neregulární polymer. Absence výrazného signálu u $\delta = 5,8$ ppm svědčí o tom, že v polymeru není jednotná konfigurace dvojných vazeb hlavního řetězce. Signály aromatických protonů nejsou rozlišené a taktéž signál protonu aldehydické skupiny je velice široký. Můžeme tedy konstatovat, že poly(M1) je neregulární *cis/trans* polymer. K špatnému rozlišení signálů v ^1H NMR spektru poly(M1) může kromě nízké regularity přispívat i nízká molekulová hmotnost tohoto polymeru. Nízká regularita poly(M1) je v souladu s literaturou, která ukazuje, že fenylacetyleny s objemným substituentem v *ortho* poloze poskytují při polymerizaci na Rh katalyzátorech polyacetyleny s nízkou regularitou²⁰. Objemný substituent v *ortho* poloze fenylacetyleny totiž znesnadňuje pravidelnou koordinaci monomeru k Rh katalytickému centru, která je nezbytná pro vznik regulárního polymeru.

Ve spektrech polymerů poly(M3)D a poly(M4)D je velmi dobře patrný signál protonů methylové skupiny *p*-toluidinu použitého k derivatizaci ($\delta \sim 2,2$ ppm) a signál protonů azomethinové skupiny HC=N ($\delta \sim 8,0$ ppm), která derivatizací vznikla. Nepřítomnost signálu protonů aldehydické skupiny ve spektrech poly(M3)D a poly(M4)D ukazuje, že provedená derivatizace polymerů poly(M3) a poly(M4) *p*-toluidinem proběhla ze 100%. Snížená rozlišenost signálů ve spektrech poly(M3)D a poly(M4)D je zřejmě dána částečnou *cis-trans* izomerizací polymerů během derivatizace, která probíhala po dobu 7 dní.



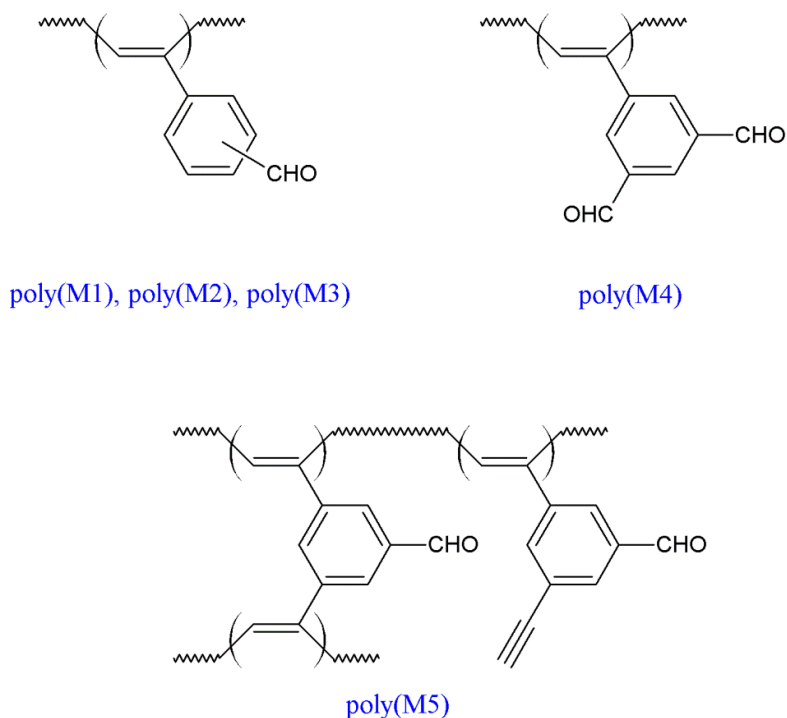
Obr. 9: ^1H NMR (400 MHz) spektra rozpustných polymerů poly(M1), poly(M2), poly(M3)D a poly(M4)D měřená v CD_2Cl_2 . Hvězdičkou (*) je označen signál rozpouštědla.

Výsledky prezentované v této kapitole je možno shrnout:

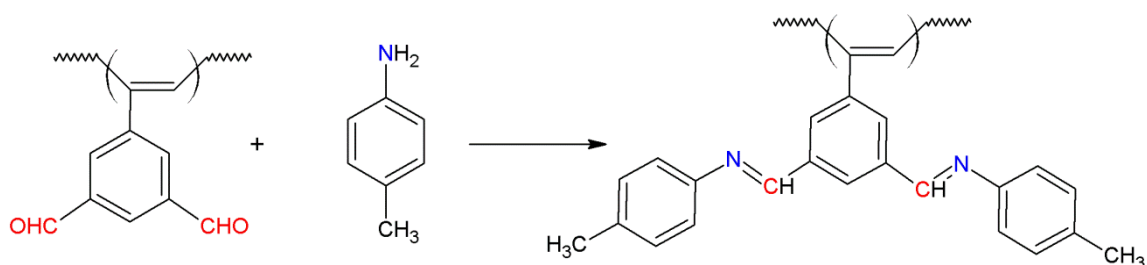
- Monomery M1-M4 obsahující na jádře jednu ethynylovou a jednu nebo dvě formylové skupiny je možno působením $[\text{Rh}(\text{NBD})\text{acac}]$ polymerizovat na lineární polyacetyleny, ve kterých zůstávají formylové skupiny zachovány. Nejvyšší výtěžky a molekulové hmotnosti polymerů byly dosaženy v případě polymerizací

monomerů, ve kterých je formylová skupina v *meta* poloze vůči polymerizovatelné ethylnové skupině.

- Monomer M5 obsahující dvě ethylnové skupiny a jednu formylovou skupinu byl stejným způsobem účinně polymerizován za vzniku polyacetylenové sítě.
- Strukturu vzniklých polymerů ukazuje Obr. 10.
- Nerozpustné lineární polymery připravené z M3, M4 je možno převést na rozpustné polymery derivatizací s *p*-toluidinem (Obr. 11, ukázáno po derivatizaci poly(M4)) probíhající ze 100%.



Obr. 10: Struktura polymerů připravených z M1-M5



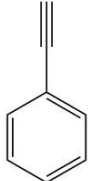
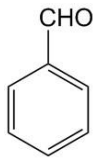
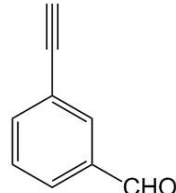
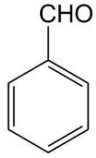
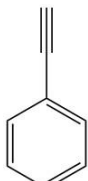
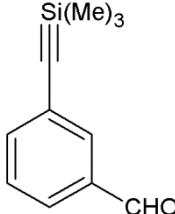
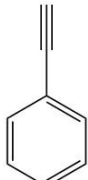
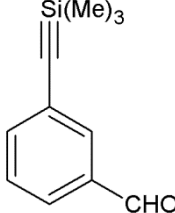
Obr. 11: Derivatizace poly(M4) *p*-toluidinem

5.2 Vliv aldehydicke skupiny na polymerizovatelnost ethynylarenů

Výsledky předcházející kapitoly jasně ukázaly polymerizovatelnost ethynylbenzenů nesoucích na jádře kromě ethynylové skupiny (skupin) i skupiny formylové. V této souvislosti se nabízela otázka, zda Ogawovo tvrzení o nepolymerizovatelnosti fenylacetyleny v přítomnosti benzaldehydu je pravdivé. Provedly jsme proto pokus o polymerizaci fenylacetyleny pomocí [Rh(NBD)acac] v prostředí dichlormethanu v přítomnosti benzaldehydu za podmínek, které udává Tab. 3. Pokus ukázal, že polymerizace fenylacetyleny v přítomnosti benzaldehydu totálně inhibována a žádný poly(fenylacetylen) v reakčním systému nevzniká (Tab. 3). Tedy Ogawovo tvrzení bylo pravdivé. Srovnávací polymerizace fenylacetyleny v systému bez benzaldehydu poskytla podle očekávání vysokomolekulární polyfenylacetylen ve vysokém výtěžku¹⁰. Benzaldehyd totálně inhiboval též polymerizaci monomeru M2 (Tab. 3 Č. 2). Polymerizace fenylacetyleny byla též totálně inhibována přítomnosti 3-(trimethylsilylethynyl)benzaldehydu, což je vlastně monomer M2, u kterého je acetylenický vodík nahrazen trimethylsilylovou skupinou (Tab. 3 Č. 3). Velmi zajímavý výsledek poskytl pokus Č. 4 z Tab. 3. Při tomto pokusu byla s roztokem katalyzátoru smíchána směs fenylacetyleny s 3-(trimethylsilylethynyl)benzaldehydem. Jak již bylo řečeno, žádný polymer v tomto systému nevznikal. Po 24 h od smíchání komponent byl do reakční směsi přidán nadbytek krystalického hydrátu tetrabutylamonium fluoridu (TBAF). Tato látka je z organické syntézy známá jako činidlo, které se používá pro tzv. „odchránění“ ethynylových skupin dočasně chráněných skupinami trialkylsilylovými. Při tomto odchránění je skupina $C\equiv CSiR_3$ převedena na skupinu $C\equiv CH$. K tomuto procesu docházelo i v naší reakční soustavě, kde byl 3-(trimethylsilylethynyl)benzaldehyd převeden na (nechráněný) monomer M2. Překvapivé bylo pak zjištění, že v reakčním systému dochází po přidavku TBAF k tvorbě polymeru. Po 24 hodinách po přidavku TBAF byl izolován kopolymer fenylacetyleny a monomeru M2 (výtěžek 10 %, komonomerní složení podle 1H NMR přibližně 1:1) s hodnotou $M_w = 35000$. 1H NMR spektrum izolovaného kopolymeru je uvedeno na Obr. 12. Výsledek tohoto experimentu je velmi důležitý, protože ukazuje, že inhibice polymerizace fenylacetyleny přidavkem 3-(trimethylsilylethynyl)benzaldehydu

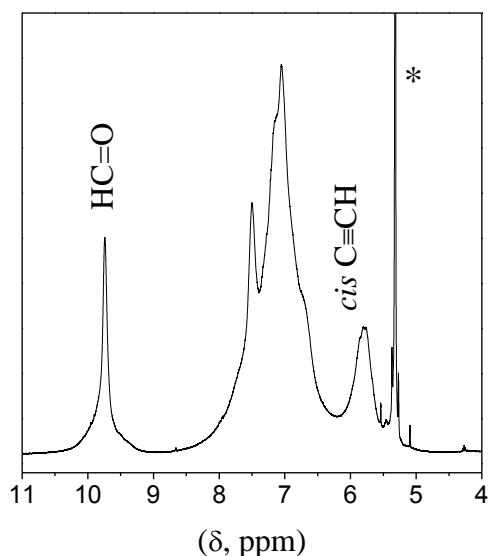
nespočívala v nevratném rozkladu katalyzátoru působením inhibičního činidla a že po odstranění příčin inhibice mohl i po 24 h katalyzátor iniciovat polymerizaci.

Tab. 3: Polymerizace ethynylarenů v přítomnosti aromátů s aldehydickými skupinami v prostředí dichlormethanu katalyzovaná [Rh(NBD)acac] za laboratorní teploty. Reakční doba 24 h. Koncentrace katalyzátoru 15 mmol/l, počáteční koncentrace jednotlivých reaktantů ve směsi 0,3 mol/l. Pokusy byly zahajovány přidáním roztoku katalyzátoru do roztoku obsahujícího oba reaktanty.

Č.	Reaktanty ^{a)}		Výsledek
1			polymer nevzniká
	A	B	
2			polymer nevzniká
	A	B	
3			polymer nevzniká
	A	B	
4			+ TBAF (po 24 h) vzniká kopolymer ^{b)} $M_w = 35000$
	A	B	

^{a)}Molární poměr A:B = 1:1

^{b)}Molární poměr monomerních jednotek odvozených od A a B: -A-/-B- = 1:1



Obr. 12: ^1H NMR (400 MHz) spektrum kopolymeru vzniklého při pokusu Č. 4 z Tab. 3. Měřeno v CD_2Cl_2 , hvězdičkou (*) je označen signál rozpouštědla.

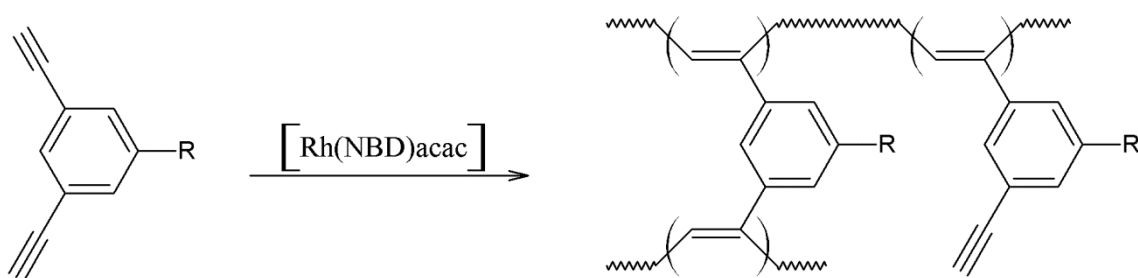
Výsledky získané při studiu reakčních systémů z Tab. 3 a reakčních systémů z předcházející kapitoly lze zatím shrnout pouze do následujícího konstatování:

- Pokud se v reakčním systému nacházely aldehydické skupiny vázané výhradně na stejném benzenovém jádře, na které byly vázány koncové ethynylové skupiny, pak tyto aldehydické skupiny nebránily polymerizaci ethynylových skupin na polyacetylenické řetězce.
- Pokud se v systému nacházely aldehydické skupiny vázané na jiném benzenovém jádře, než na kterém byly vázány koncové ethynylové skupiny, pak byla polymerizace reverzibilně inhibována.

Podrobnější návrh mechanismu inhibice vyžaduje důkladnou NMR studii počátečních fází reakcí, která je časově i náročností nad rámec zadání této bakalářské práce. Tuto studii zahájil (na základě výsledků z této bakalářské práce) RNDr. J. Zedník, PhD. z naší skupiny.

5.3 Polymerizace substituovaných 1,3-diethynylbenzenů katalyzovaná [Rh(NBD)acac]

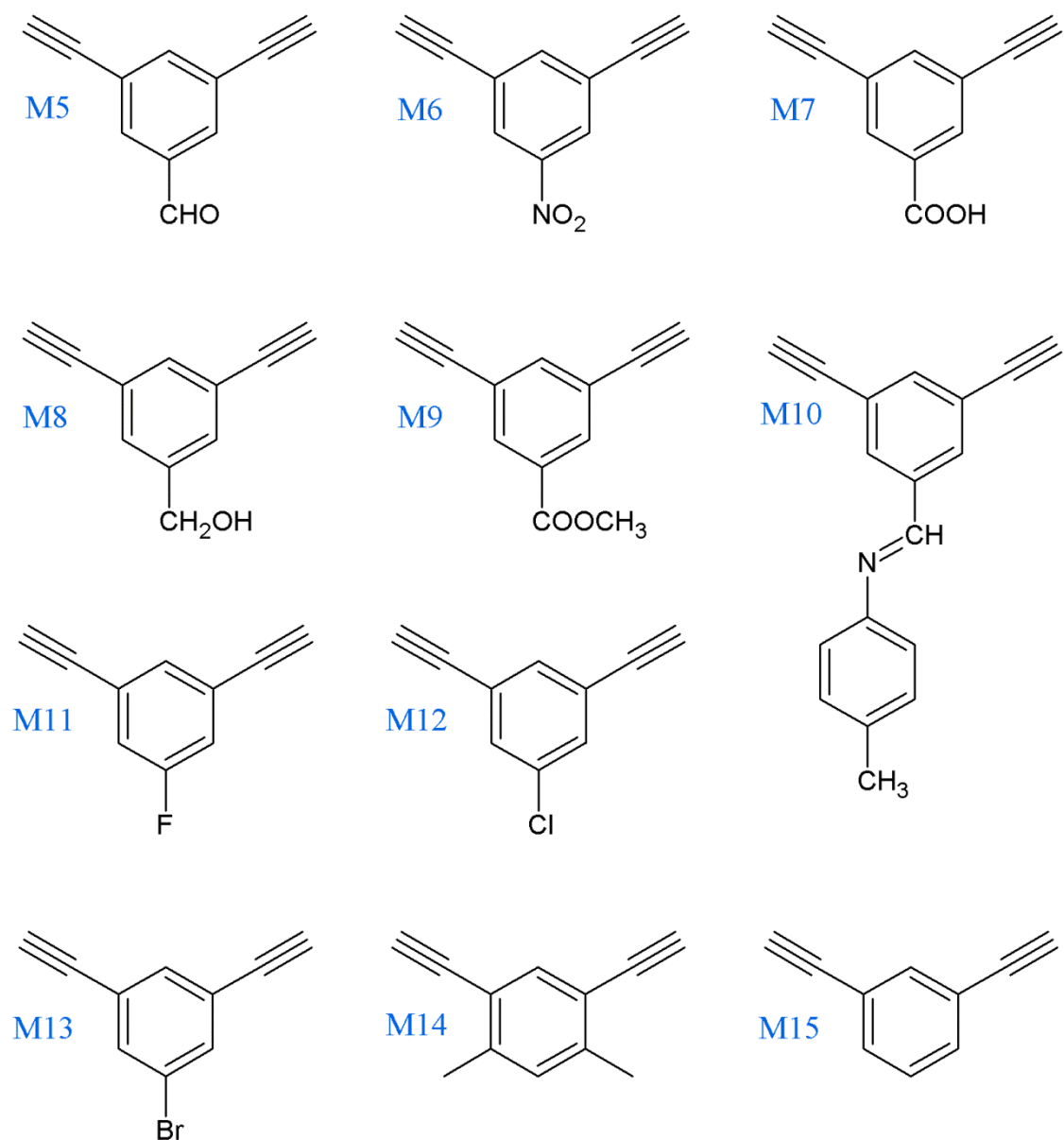
V návaznosti na dobrou polymerizovatelnost monomeru M5, kdy bylo při reakční teplotě 75°C a reakční době 3 dnů dosaženo vysokého výtěžku polymerní sítě, jsme se rozhodli polymerizovat několik dalších 5-substituovaných 1,3-diethynylbenzenů. Polymerizace probíhaly podle schématu na Obr. 13. Vzorce vybraných monomerů jsou uvedeny na Obr. 14. Všechny monomery obsahovaly v polohách 1 a 3 polymerizovatelné ethynylové skupiny a navzájem se lišily substituentem v poloze 5. Substituenty jednotlivých 1,3-diethynylbenzenových monomerů byly následující: M6 - NO₂, M7 - COOH, M8 - CH₂OH, M9 - COOCH₃, M10 - HC=N(Ph')CH₃, M11 - F, M12 - Cl, M13 - Br (Ph' značí 1,4-fenylen).



Obr. 13: Polymerizace 5-substituovaných 1,3-diethynylbenzenů

Polymerizace těchto monomerů byly porovnány s polymerizací nesubstituovaného 1,3-diethynylbenzenu (monomer M15, Obr. 14) provedené za stejných podmínek. Zde je třeba zdůraznit, že polymerizace nesubstituovaného 1,3-diethynylbenzenu byla již v naší skupině popsána^{16,18} a bylo ukázáno, že tato reakce poskytuje mikroporézní produkt se specifickým povrchem v řádu stovek m²/g.

Umístění funkčních skupin monomerů M5 až M13 v polohách 1, 3 a 5 je výhodné pro dosažení dostatečně vysoké konverze ethynylových skupin, neboť žádná ethynylová skupina není v těsném sousedství (*ortho* poloha) stericky bráněna skupinou jinou. S cílem ověřit vliv sterické zábrany na polymerizovatelnost 1,3-diethynylbenzenů byl v rámci této studie polymerován též 1,3-diethynyl-4,6-dimethylbenzen (M14, Obr. 14), u kterého obě ethynylové skupiny mají v těsném sousedství (*ortho* poloha) stericky bránící methylové skupiny.



Obr. 14: 1,3-Diethynylbenzeny použité jako monomery při polymerizacích

Monomery byly polymerizovány s použitím $[\text{Rh}(\text{NBD})\text{acac}]$ jako katalyzátoru v prostředí dichlormethanu. Směs roztoků katalyzátoru a monomeru byla zatavována do silnostěnných ampulí, aby reakce mohla probíhat při $75\text{ }^\circ\text{C}$, což je teplota nad standardním bodem varu dichlormethanu ($39\text{ }^\circ\text{C}$). Počáteční koncentrace monomeru, $[\text{M}]$, při polymerizacích byla $0,3\text{ mol/l}$ a koncentrace katalyzátoru, $[\text{KAT}]$, byla 15 mmol/l , reakční doba byla 3 dny. Všechny polymerizace probíhaly jako srážecí reakce. Při námi zvolených podmínkách poskytly všechny monomery s výjimkou monomerů M7 a M14 polymery ve vysokém výtěžku až 100% (Tab. 4). Nižší výtěžek poly(M7)

zřejmě odráží nedostatečnou rozpustnost monomeru M7 nesoucího polární skupinu COOH v nepolárním dichlormethanu. Nižší výtěžek poly(M14) je zřejmě dán sterickým efektem methylových skupin, které jsou v molekule M14 umístěny v *ortho* polohách vzhledem k polymerizovaným ethynylovým skupinám.

Tab. 4 Výtěžek, Y , dosažený při polymeracích monomerů M5-M15 katalyzovaných [Rh(NBD)acac] v prostředí dichlormethanu při teplotě 75 °C. Reakční doba 3 dny. Počáteční koncentrace monomeru 0,3 mol/l, koncentrace katalyzátoru 15 mmol/l, N značí průměrný počet zreagovaných ethynylových skupin vztažený na jednu monomerní jednotku polymeru, S_{BET} je specifický povrch polymeru. Další hodnoty jsou objem mikropórů V_{mi} , celkový objem všech pórů V_{tot} , a frakce mikroporézního objemu $V_{\text{mi}}/V_{\text{tot}}$.

Č.	M	R	Y %	N	S_{BET} m ² /g	$V_{\text{mi}}^{\text{a)}$ cm ³ /g	V_{tot} cm ³ /g	$V_{\text{mi}}/V_{\text{tot}}$
1	M5	-CHO	98	1,72	895	0,34	1,40	0,24
2	M6	-NO ₂	94	1,43	488	0,20	0,26	0,76
3	M7	-COOH	72	1,05	27	n ^{b)}	n ^{b)}	n ^{b)}
4	M8	-CH ₂ OH	100	1,60	58	n ^{b)}	n ^{b)}	n ^{b)}
5	M9	-COOCH ₃	100	1,60	311	0,13	0,17	0,76
6	M10	HC=N(Ph')CH ₃	93	1,68	7	n ^{b)}	n ^{b)}	n ^{b)}
7	M11	-F	100	1,72	1062	0,38	1,28	0,30
8	M12	-Cl	100	1,69	969	0,35	0,94	0,37
9	M13	-Br	100	1,62	593	0,22	0,83	0,27
10	M14	2(-CH ₃)	73	1,38	8	n ^{b)}	n ^{b)}	n ^{b)}
11	M15	-H	100	1,78	1146	0,42	1,37	0,31

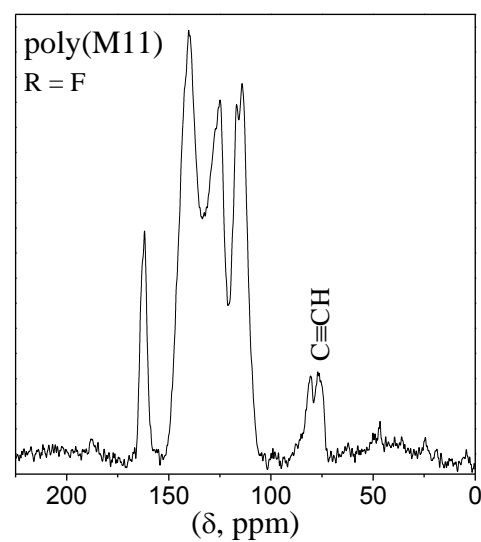
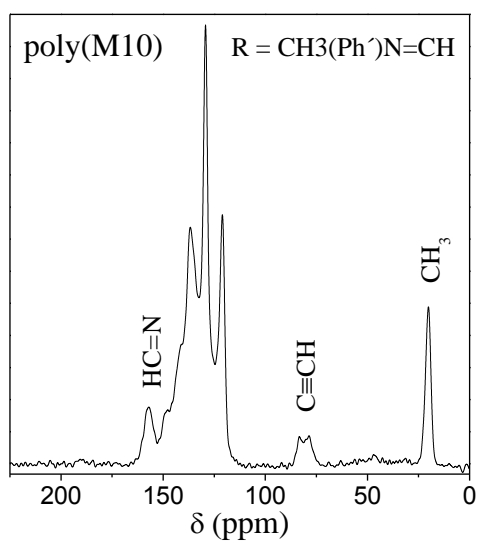
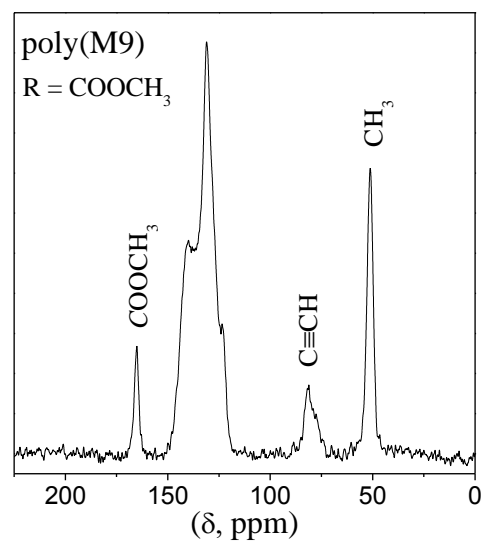
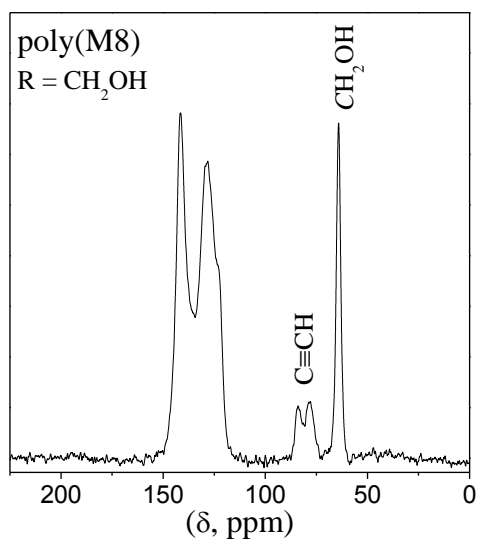
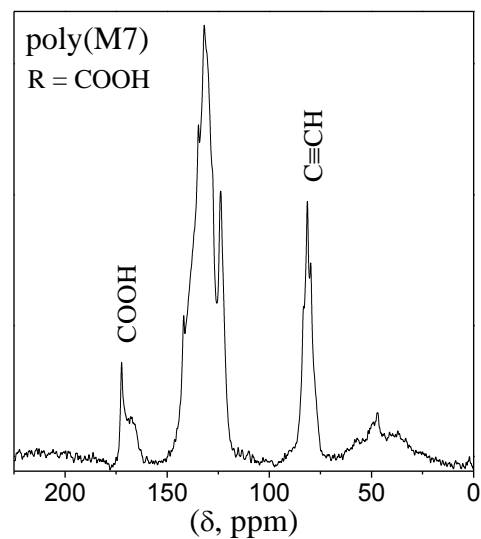
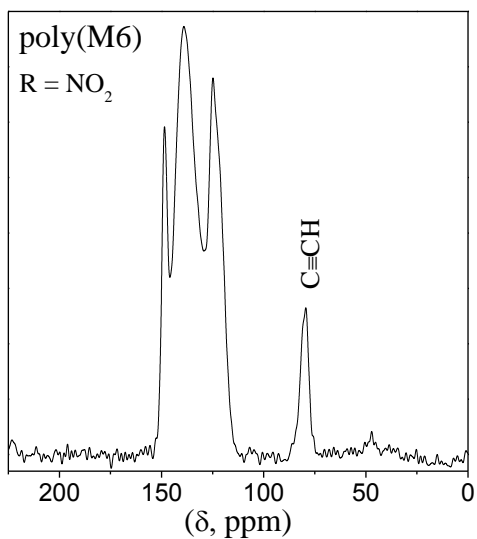
^{a)}pro $p/p_0 = 0,1$

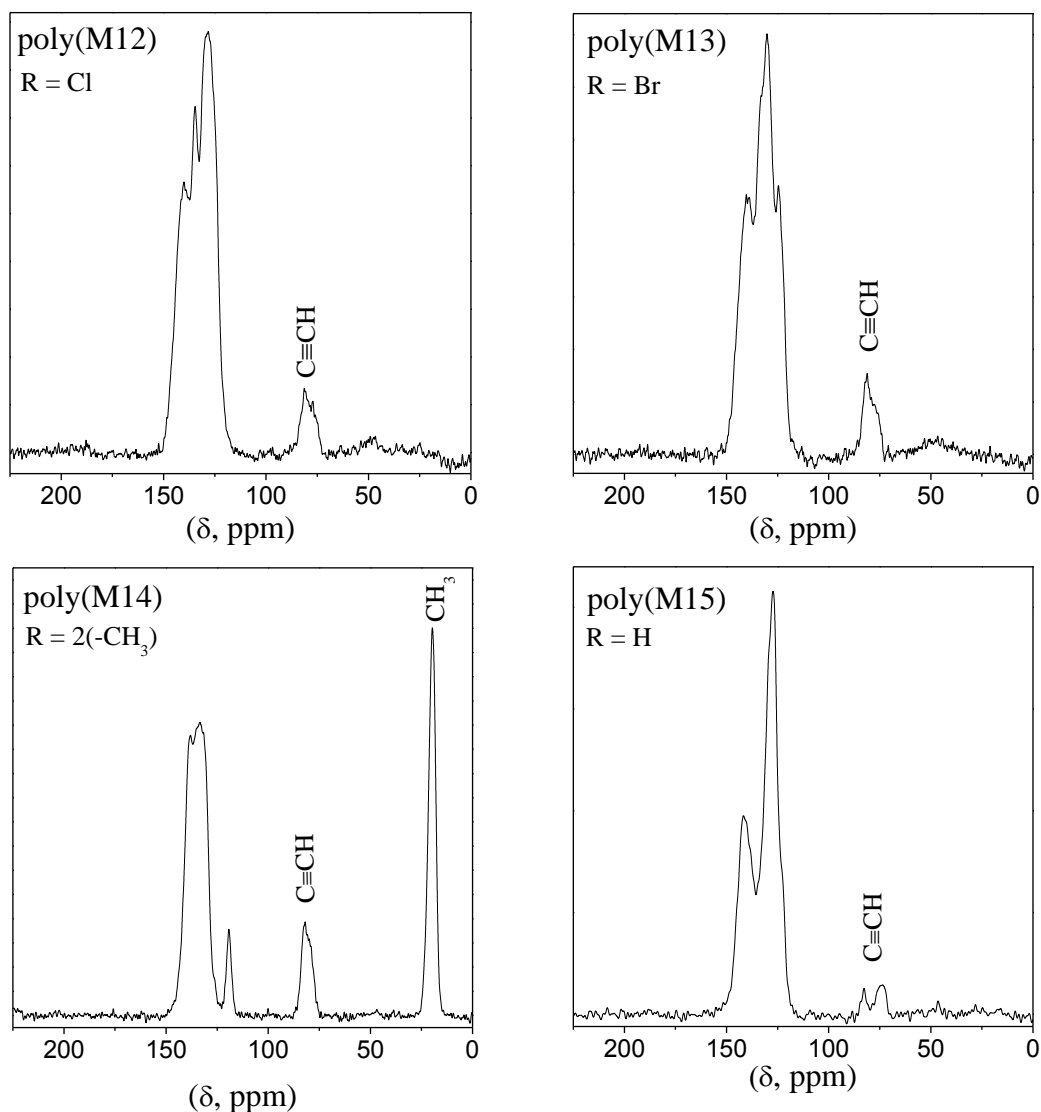
^{b)}nebylo stanoveno

Polymery poly(M5) až poly(M15) byly charakterizovány metodou ¹³C CP/MAS NMR. Spektrum poly(M5) je uvedeno na Obr. 8 v Kap. 5.1 a bylo již diskutováno. ¹³C CP/MAS NMR spektra ostatních polymerů jsou uvedena na Obr. 15. Všechna spektra obsahují široký a částečně strukturovaný signál u $\delta = 115 - 155$ odpovídající uhlíkům benzenového jádra a uhlíkům hlavních polyacetylenických řetězců. Ve

spektrech všech polymerů je dále přítomný signál v oblasti 70 - 80 ppm odpovídající uhlíkům nezreagovaných skupin $C\equiv CH$. V některých případech jsou v ^{13}C CP/MAS NMR spektrech dobře zřetelné signály, které jsou důsledkem přítomnosti dalších funkčních skupin na monomerních jednotkách polymerů: (i) poly(M5), signál $\delta = 185 - 195$ ppm odpovídající uhlíku skupiny $HC=O$, (ii) poly(M7), signál $\delta = 165 - 175$ ppm odpovídající uhlíku skupiny $COOH$, (iii) poly(M8), signál $\delta = 60 - 70$ ppm odpovídající uhlíku skupiny CH_2OH , (iv) poly(M9), signál $\delta = 160 - 170$ ppm odpovídající karboxylovému uhlíku skupiny $COOCH_3$ a signál $\delta = 45 - 55$ ppm odpovídající methylovému uhlíku skupiny $COOCH_3$, (v) poly(M10), signál $\delta = 155 - 160$ ppm odpovídající azomethinovému uhlíku skupiny $HC=N(Ph')CH_3$ a signál $\delta = 15 - 25$ ppm odpovídající methylovému uhlíku skupiny $HC=N(Ph')CH_3$, (vi) poly(M11), signál $\delta = 155 - 165$ ppm přiřaditelný aromatickému uhlíku nesoucímu F substituent, (vii) poly(M14), signál $\delta = 15 - 25$ ppm odpovídající uhlíkům methylových skupin.

S použitím Rov. (1) z Kap. 5.1 byl pro jednotlivé polymery určen počet zreagovaných ethynylových skupin připadajících v průměru na jednu monomerní jednotku, N . Hodnoty N se nejčastěji pohybovaly v intervalu 1,60 – 1,78. V případě poly(M7) byla dosažena pouze velmi nízká hodnota $N = 1,05$ zřejmě v důsledku špatné rozpustnosti monomeru s karboxylovou skupinou. Nižší hodnota $N = 1,43$ byla dosažena též v případě poly(M6) připraveném z monomeru substituovaného nitro skupinou. Pro toto zjištění nemáme zatím vysvětlení. Podle očekávání nízkou hodnotu $N = 1,38$ vykazoval poly(M14), který byl připraven z monomeru se stericky bráněnými ethynylovými skupinami.





Obr. 15: ^{13}C CP/MAS NMR spektra polymerů poly(M6), poly(M7), poly(M8), poly(M9), poly(M10), poly(M11), poly(M12), poly(M13), poly(M14), poly(M15)

Všechny polymery z Tab. 4 byly texturně charakterizovány metodou adsorpčních a desorpčních izoterm N_2 při teplotě 77 K. Toto měření bylo provedeno na kooperujícím pracovišti ÚFCH JH AV ČR. Ukázalo se, že všechny polymery s výjimkou poly(M7), poly(M8), poly(M10) a poly(M14) vykazují mikro/mesoporézní texturu s hodnotami specifických povrchů S_{BET} ve stovkách až jednom tisíci m^2/g . (Tab. 4). Poly(M7) a poly(M8) vykazují specifický povrch pouze v desítkách m^2/g . Vzorky poly(M10) a poly(M14) byly neporézní (malé množství N_2 zachycené na těchto polymerech je možno připsat adsorpci a kondenzaci na vnějším povrchu). Adsorpční/desorpční izotermny dusíku na porézních polymerech jsou uvedeny v příloze

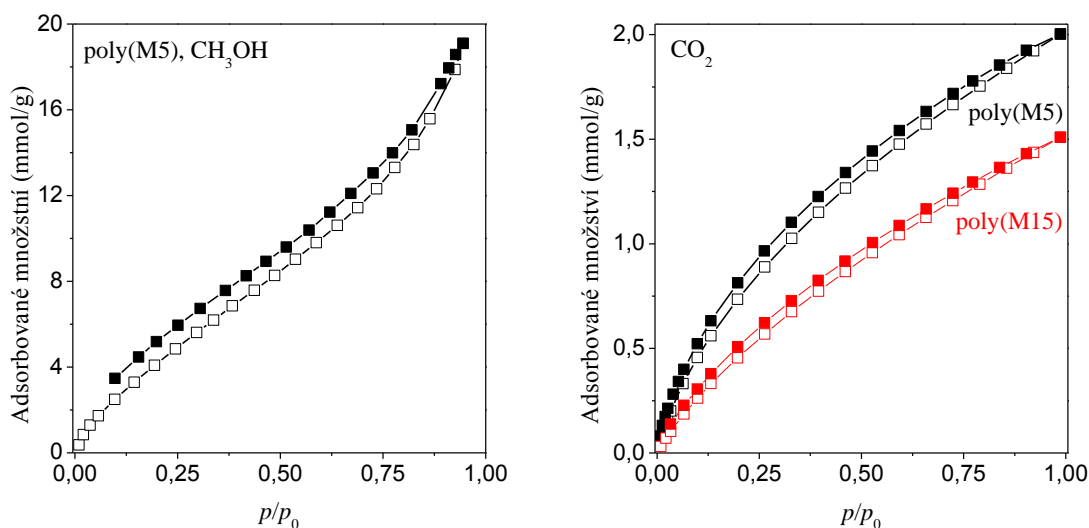
k této práci. Výsledky texturních měření ukazují na komplikovaný vztah mezi specifickým povrchem připravených polymerů a charakterem funkčních skupin, které tyto polymery nesou. Nicméně, některé trendy lze z výsledků v Tab. 4 vysledovat. Absence porozity u poly(M10) je nejspíše způsobena objemností substituentu $\text{HC}=\text{N}(\text{Ph}')\text{CH}_3$ na jádře monomeru, který zaplní potenciální mikropóry. Absenci porozity u poly(M14) a pouze velmi nízký specifický povrch u poly(M7) je možno připsat nízkému obsahu síťujících jednotek v těchto polymerech (nízká hodnota N v Tab. 4). Naopak, vysoké hodnoty specifických povrchů poly(M5), poly(M11), poly(M12) a poly(M15), $S_{\text{BET}} > 840 \text{ m}^2/\text{g}$, dobře korelují s vysokým rozsahem sesíťování těchto polymerů (N je v intervalu 1,69 až 1,78). Jak je patrné z Tab. 4, vysoký popř. uspokojivý specifický povrch byl dosažen u poly(1,3-diethynylbenzenů) nesoucích v poloze 5 následující substituenty: H, F, Cl, Br, CHO, NO_2 , COOCH_3 . Velmi zajímavý je zejména vysoký specifický povrch ($S_{\text{BET}} = 895 \text{ m}^2/\text{g}$) dosažený u poly(M5) obsahujícího aldehydovou skupinu. Vysoká hodnota povrchu poly(M5) kontrastuje s nízkou hodnotou $S_{\text{BET}} = 27 \text{ m}^2/\text{g}$ určenou pro poly(M8), tedy pro polymer obsahující skupinu CH_2OH , která se objemově a kompozičně příliš neliší od skupiny aldehydické. Ukazuje se tedy, že objemnost a prvkové složení skupin přítomných v poloze 5 na polymerizovaných 1,3-diethynylbenzenech nebudou jediné parametry, které ovlivňují porozitu připravených polymerních sítí. Nízký specifický povrch poly(M8) by se dal například vysvětlit tvorbou vodíkových můstků mezi OH skupinami v průběhu polymerizace, které by vedly k těsnému poskládání segmentů sítě a k potlačení tvorby mikropórů. S cílem ověřit tuto hypotézu bude v naší skupině provedena polymerizace monomeru M8 v polárnějším rozpouštědle (methanol), které by bylo schopné solvatovat skupinu CH_2OH .

Příloha k této práci obsahuje N_2 adsorpční/desorpční izotermy porézních vzorků z Tab. 4. Kvalitativně můžeme konstatovat, že přítomnost mikropórů v porézních vzorcích je doložena prudkým nárůstem adsorbovaného množství dusíku v počáteční fázi adsorpce (pro relativní tlak dusíku $p/p_0 < 0,1$). U všech izoterm s výjimkou izoterm pro poly(M6) a poly(M9) je možno pozorovat výrazný nárůst adsorbovaného množství dusíku při překročení hodnoty $p/p_0 = 0,6$. Tento jev ukazuje na přítomnost mesopórů ve vzorcích. V těchto mesopórech je dusík intensivně zachytáván mechanismem kapilární kondenzace. Na přítomnost mesopórů ve vzorcích je pak

možno usuzovat z uzavřených hysterezí na desorpčních izotermách. Hystereze je důsledkem toho, že zaplňování a vyprazdňování mesopórů probíhá rozdílným mechanismem. Jiný charakter však vykazují adsorpční/desorpční isotermy N_2 naměřené na poly(M6) a poly(M9). K adsorpční kapacitě obou vzorků přispívají mesopóry menší měrou. Vzorky je tedy možno označit za převážně mikropórní. Současně, neuzavřený charakter hysterezí na desorpčních izotermách těchto vzorků ukazuje na komplikovanější mechanismus záchytu N_2 na obou polymerech, který ale nebyl v rámci této práce studován.

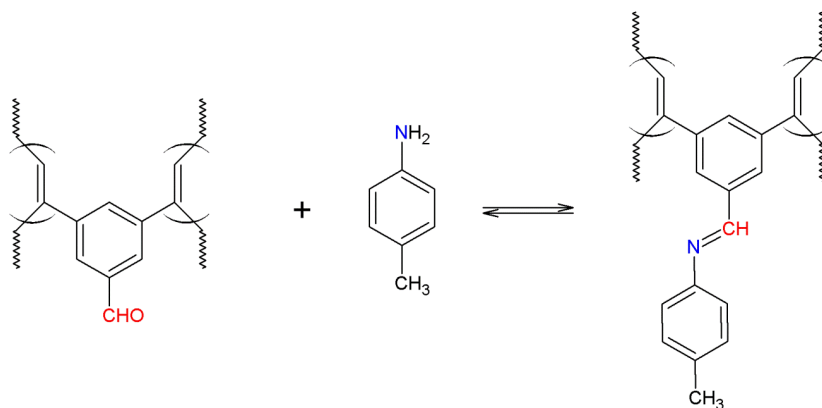
Z adsorpčních izotermem dusíku na jednotlivých porézních polymerech jsme dále spočítali celkový objem porů (V_{tot}) a objem mikroporů (V_{mi}) ve vzorcích a určili podíl objemu mikroporů k celkovému objemu porů, V_{mi}/V_{tot} . Tyto hodnoty jsou uvedeny v Tab. 4. Postup výpočtu je uveden v Experimentální části.

Výsledky této kapitoly ukazují, že nejen nesubstituovaný 1,3-diethynylbenzen (M15) ale i řada jeho derivátů s různými substituenty v poloze 5 poskytují při polymerizaci katalyzované $[Rh(NBD)acac]$ hustě propojené mikropórní nebo mikro/mesopórní polymerní sítě. Zavedení funkčních skupin do porézních sítí může být zajímavé s ohledem na adsorpční aplikace těchto sítí, protože funkční skupiny sítí mohou ovlivňovat energii a selektivitu interakcí povrchu polymerních sítí s adsorbovanými molekulami. Proto budou adsorpční schopnosti polymerů popsanych v této kapitole dále studovány na kooperujícím pracovišti ÚFCH JH AV ČR. Z dosud získaných výsledků je možno uvést výsledky pro poly(M5), tedy pro polymer s $R = HC=O$. Obr. 16 ukazuje adsorpční izotermu CO_2 naměřenou na tomto polymeru při teplotě $0\text{ }^\circ C$ a srovnání této isotermy s isotermou pro nefunkcionalizovaný poly(M15) ($R = H$). Z izoterm byly odečteny adsorpční kapacity obou polymerů pro $p/p_0 = 0,99$, které činily $88\text{ (mg } CO_2\text{)/g}$ pro poly(M5) a $66\text{ (mg } CO_2\text{)/g}$ pro poly(M15). I když má poly(M5) nižší hodnotu S_{BET} než poly(M15) ($895\text{ m}^2\text{/g}$ vs. $1146\text{ m}^2\text{/g}$), vykazuje poly(M5) vyšší adsorpční kapacitu pro CO_2 . To lze vysvětlit tím, že skupiny $HC=O$ v poly(M5) zvýšily energii nevazebných interakcí mezi povrchem polymeru a molekulami CO_2 . Poly(M5) vykazoval též vysokou kapacitu pro záchyt par methanolu při teplotě $20\text{ }^\circ C$: 611 mg/g pro $p/p_0 = 0,94$. Adsorpční izoterma methanolu na poly(M5) je ukázána na Obr. 16.



Obr. 16. Adsorpční a desorpční izoterma methanolu na poly(M5) při teplotě 293 K a adsorpční a desorpční izotermy CO₂ na poly(M5) a poly(M15) při teplotě 273 K.

S ohledem na přítomnost poměrně reaktivní skupiny HC=O v poly(M5) by mohl tento polymer vázat některé látky (např. primární aminy) i pomocí kovalentní vazby, což by mohlo být využito jak k odstraňování těchto látek z roztoku tak k cílené derivatizaci poly(M5). Tuto možnost jsme ověřili následujícím pokusem. Poly(M5) (100 mg) byl dispergován v dichlormethanu (3 ml) a k disperzi byl přidán nadbytek *p*-toluidinu ((H₂N)/(HC=O) = 5). Po 7 dnech byl izolován polymer poly(M5)D, jehož ¹³C CP/MAS NMR spektrum prokázalo přítomnost skupin HC=N ve vzorku (δ = 157 ppm). Tyto skupiny bezpochyby vznikly reakcí skupin HC=O s NH₂ skupinami *p*-toluidinu podle reakce uvedené na Obr. 17. Průběh transformace poly(M5) na poly(M5)D podle Obr.17 dále potvrzuje přítomnost signálů u δ = 19 ppm v ¹³C CP/MAS NMR spektru poly(M5)D, které lze přiřadit CH₃ skupinám kovalentně navázaného *p*-toluidinu.

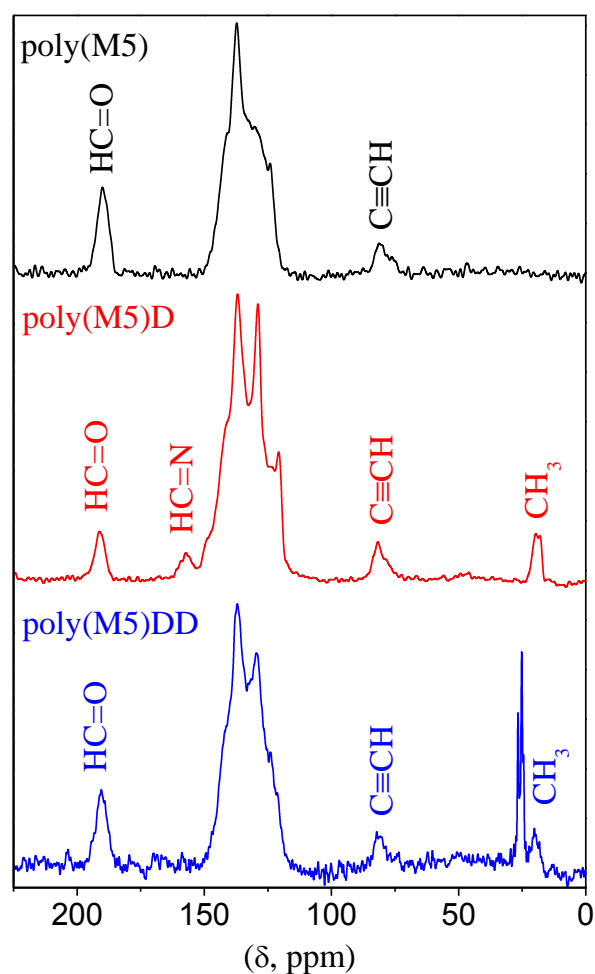


Obr. 17: Modifikace poly(M5) reakcí s *p*-toluidinem

N_2 adsorpční analýza ukázala, že po navázání objemného *p*-toluidinu na postranní skupiny sítě poly(M5) došlo k poklesu specifického povrchu z hodnoty 895 m²/g na hodnotu 420 m²/g (Tab. 5) zřejmě v důsledku částečného zaplnění pórů objemnou skupinou HC=N(Ph')CH₃ v modifikované síti poly(M5)D. Polymer poly(M5)D byl následně po dobu 3 dní loužen v CDCl₃, který je mírně kyselý a který podporoval hydrolyzu azomethinové skupiny. Při loužení byl zajištěn přístup vzdušné vlhkosti k reakčnímu systému. Polymer vyizolovaný po loužení, poly(M5)DD, byl opět analyzován metodami ¹³C CP/MAS NMR a adsorpcí N₂. ¹³C CP/MAS NMR spektrum poly(M5)D je uvedeno na Obr. 18: ve spektru není detekovatelný signál odpovídající uhlíku skupiny HC=N což svědčí o tom, že tato skupina byla s vysokou účinností hydrolyzována. Bohužel jsou však ve spektru dobře patrné dva signály přiřaditelné skupinám CH₃ *p*-toluidinu: (i) málo intenzivní signál u $\delta = 19$ ppm, který zřejmě odpovídá CH₃ skupině na *p*-toluidinu, který je v malém množství stále kovalentně vázán na polymer, a (ii) výrazný signál u $\delta = 25$ ppm, který nejspíše odpovídá CH₃ skupině volného *p*-toluidinu. Tato domněnka je potvrzena tím, že signál u $\delta = 25$ ppm svou ostrotí připomíná signály naměřené technikou ¹³C CP/MAS NMR pro nízkomolekulární látky. Domníváme se proto, že se nám při transformaci poly(M5)D na poly(M5)DD podařilo účinně hydrolyzovat azomethynovou skupinu, nepodařilo se nám však dostatečně účinně odstranit uvolněné molekuly *p*-toluidinu z porézní sítě. Je možné, že větší část zachyceného *p*-toluidinu se v síti nacházela v protonizované formě, což komplikovalo účinnost odstraňování této látky.

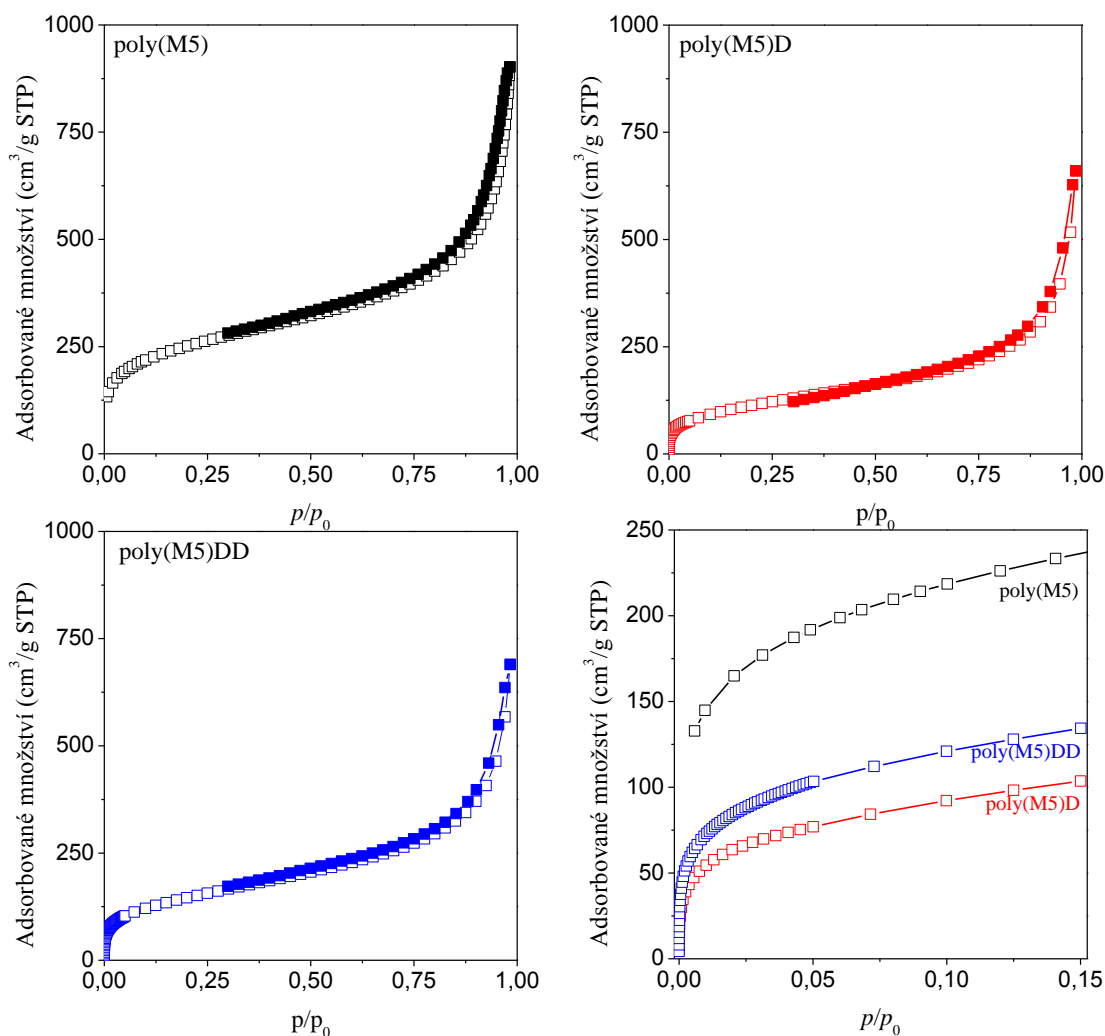
Tab. 5: Postpolymerizační transformace poly(M5): kondenzace postranních HC=O skupin s *p*-toluidinem a následná hydrolyza. S_{BET} je specifický povrch polymeru

kód polymeru	transformace	S_{BET} m ² /g
poly(M5)	--	895
poly(M5)D	kondenzace s <i>p</i> -toluidinem	420
poly(M5)DD	hydrolyza	534



Obr. 18: ^{13}C CP/MAS NMR spektrum modifikace poly(M5)

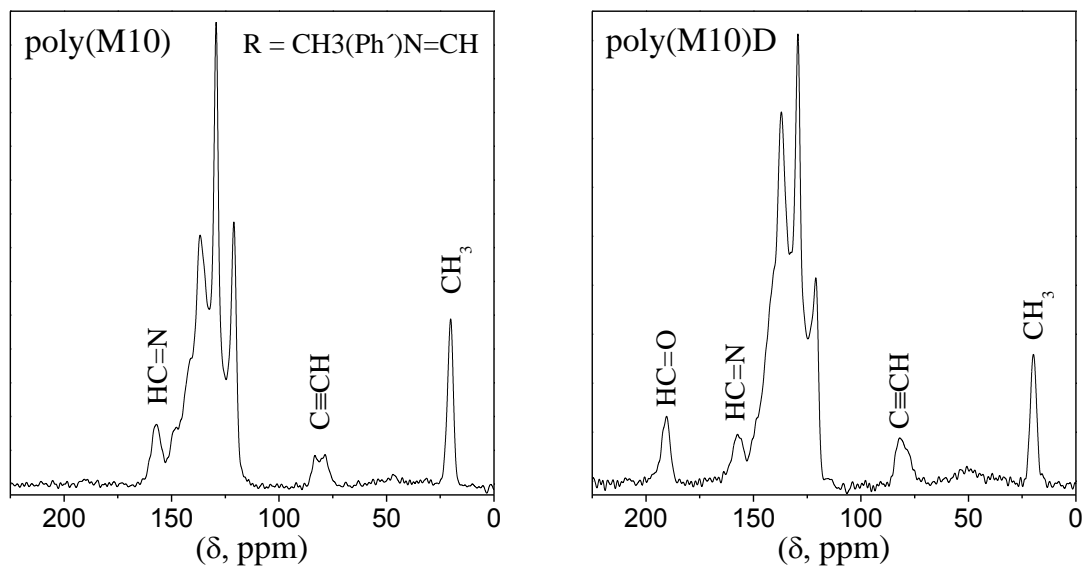
Charakterizace poly(M5)DD pomocí adsorpční/desorpční izotermy dusíku ukázala, že po hydrolyze skupin HC=N došlo k mírnému zvýšení specifického povrchu poly(M5)DD ($S_{\text{BET}} = 534 \text{ m}^2/\text{g}$) v porovnání s hodnotou pro poly(M5)D ($S_{\text{BET}} = 420 \text{ m}^2/\text{g}$). Vyššímu nárůstu specifického povrchu poly(M5)DD však zřejmě bránila skutečnost, že uvolněný *p*-toluidin zůstal (pravděpodobně z větší části) přítomný v pórech sítě. Adsorpčně/desorpční izotermy N_2 na poly(M5), poly(M5)D a poly(M5)DD jsou ukázány na Obr. 19. Závěrem je možno konstatovat, že kovalentní navázání *p*-toluidinu na povrch poly(M5) prostřednictvím HC=N skupin a jeho hydrolytické uvolňování jsou po stránce chemické reverzibilní procesy. Za částečně reverzibilní je možno považovat i změnu textury sítě doprovázející tyto chemické modifikace. K dosažení lepší reverzibility ve změně textury je však třeba vyřešit otázku účinného vymytí *p*-toluidinu z modifikovaného polymeru.



Obr. 19: Adsorpční a desorpční izotermny N₂ (77 K) na poly(M5), poly(M5)D a poly(M5)DD a společné porovnání počátků adsorpčních izoterem pro tyto vzorky.

V návaznosti na úspěšnou postpolymerizační modifikaci polymeru poly(M5) byl proveden obdobný pokus, jehož cílem byla modifikace polymeru poly(M10). Poly(M10) je sesítovaný avšak neporézní polymer (3,5-diethynylbenzyliden)(4-methylanilin)u. Absence porozity tohoto vzorku byla v předcházejících odstavcích zdůvodněna přílišnou objemností substituentu HC=N(Ph')CH₃. Rozhodli jsme se proto, pokusit se tento substituent z polymeru alespoň z části odstranit pomocí kyselý katalyzované hydrolýzy. Experiment byl proveden následujícím způsobem: 280 mg poly(M10) bylo dispergováno v 5 ml chloroformu a k tomuto systému byla přidána kyselina trifluorocetová a to v látkovém množství odpovídajícím 5% látkového množství

skupin HC=N. Vzniklá směs byla míchána za laboratorní teploty a za přístupu vzdušné vlhkosti po dobu 3 dnů. Poté byl polymer opět izolován, promyt chloroformem a vysušen. Modifikovaný polymer byl označen jako poly(M10)D. Obr. 20 porovnává ^{13}C CP/MAS NMR spektra poly(M10) a poly(M10)D. Z porovnání je zřejmá přítomnost signálu odpovídajícího uhlíku aldehydické skupiny ve spektru poly(M10)D. Na druhou stranu v tomto spektru stále zůstávají signály odpovídající uhlíkům skupiny CH_3 a HC=N . Je tedy možné konstatovat, že popsanou postpolymerizační modifikací došlo k hydrolyze poly(M10), která byla však pouze částečná. Modifikovaný polymer poly(M10)D byl charakterizován metodou adsorpčních a desorpčních izoterm N_2 . Analýza bohužel ukázala, že i přes popsanou modifikaci zůstává vzorek poly(M10)D neporézní. Toto zjištění koresponduje s faktem, že vzorek poly(M10)D nebyl kontaminován uvolněným neodstraněným *p*-toluidinem (podle ^{13}C CP/MAS NMR - absence ostrého signálu u $\delta = 25$ ppm): *p*-toluidin se v tomto případě zřejmě uvolňoval především z vnějšího povrchu částic polymeru a jeho přechod do kapalná fáze byl tedy snadný. Naopak, uvolnění *p*-toluidinu z vnitřku polymerních částic, které by mohlo vést k vytvoření mikropórů, zřejmě neproběhlo dostatečně účinně.



Obr. 20: ^{13}C CP/MAS NMR spektra poly(M10) a poly(M10)D.

6 ZÁVĚR

Bylo prokázáno, že monomery typu fenylacetylenů, u kterých je benzenové jádro monomeru substituováno nejen ethynylovou skupinou, ale též jednou nebo dvěma aldehydickými skupinami, je možno polymerizovat s použitím komplexu [Rh(NBD)acac] jako polymerizačního katalyzátoru na příslušné lineární polyacetyleny s aldehydickými skupinami na postranních fenylových substituentech. Aldehydická skupina přítomná na polymerizovaném monomeru nepotlačí v tomto případě polymerizační transformaci ethynylových skupin. Toto zjištění je velmi zajímavé, neboť v reakčních systémech, ve kterých jsou ethynylová a aldehydická skupina na různých benzenových jádrech (např. systém fenylacetylen/benzaldehyd), je přítomností aldehydické skupiny polymerizační transformace skupin ethynylových totálně potlačena. Nejvyšší výtěžky a molekulové hmotnosti polymerů byly při polymerizaci fenylacetylenů nesoucích aldehydické skupiny dosaženy v případě monomerů, ve kterých je skupina HC=O v *meta* poloze vůči polymerizovatelné ethynylové skupině. Bylo prokázáno, že připravené polymery je možno postpolymerizačně derivatizovat reakcí s *p*-toluidinem, při které se *p*-toluidin kovalentně naváže na postranní aldehydické skupiny lineárních polymerních řetězců přes azomethinovou spojku.

1,3-Diethynylbenzeny s různými substituenty v poloze 5 na benzenovém jádře byly s vysokými výtěžky polymerizovány na polyacetylenové síti s použitím [Rh(NBD)acac] jako katalyzátoru. Polyacetylenové síti se substituenty R = H, F, Cl, Br, HCO, NO₂ a COOCH₃ vykazovaly mikroporézní nebo mikro/mesoporézní texturu se specifickým povrchem 311 až 1146 m²/g. Vysoké hodnoty specifických povrchů byly zjištěny především u sítí s méně objemnými substituenty. U detailně studované sítě připravené z 1,3-diethynylbenzen-5-karboxaldehydu byl prokázán pozitivní vliv přítomnosti aldehydické skupiny na kapacitu při záchytu CO₂ při 0 °C a tato síť vykazovala též vysokou kapacitu při záchytu par methanolu za laboratorní teploty. Polymerní síť připravená z 1,3-diethynylbenzen-5-karboxaldehydu byla též úspěšně postpolymerizačně modifikována reakcí s *p*-toluidinem, při které byl *p*-toluidin kovalentně navázán na postranní aldehydické skupiny sítě přes azomethinovou spojku. Bylo prokázáno, že tato modifikace je částečně reverzibilní, přičemž se při ní částečně reverzibilně mění i textura polymerní sítě.

SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY

- (1) Lam, J. W. Y.; Tang, B. Z. *Acc.Chem.Res.* **2005**, 38 (9), 745–754.
- (2) Shiotsuki, M.; Sanda, F.; Masuda, T. *Polym. Chem.* **2011**, 2 (5), 1044–1058.
- (3) Masuda, T. *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.* **2007**, 45 (2), 165–180.
- (4) Aoki, T.; Kaneko, T.; Teraguchi, M. *Polymer (Guildf)*. **2006**, 47 (14), 4867–4892.
- (5) Sedláček, J.; Balcar, H. *Polym.rev.* **2016**, doi: 10.1080/15583724.2016.1144207.
- (6) Shirakawa, H.; Louis, E. J.; MacDiarmid, A. G.; Chiang, C. K.; Heeger, A. J. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1977**, 16, 578–580.
- (7) Mayershofer, M. G.; Nuyken, O. *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.* **2005**, 43 (23), 5723–5747.
- (8) Ivin, K. J.; Mol, J. C. In *Olefin metathesis and metathesis polymerisation*; Academic Press, 1997.
- (9) Sedláček, J.; Vohlídal, J. *Collect. Czechoslov. Chem. Commun.* **2003**, 68 (10), 1745–1790.
- (10) Escudero, A.; Vilar, R.; Salcedo, R.; Ogawa, T. *Eur. Polym. J.* **1995**, 31 (11), 1135–1138.
- (11) Kishimoto, Y.; Eckerle, P.; Miyatake, T.; Kainosho, M.; Ono, A.; Ikariya, T.; Noyori, R. *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, 121 (51), 12035–12044.
- (12) Ke, Z.; Abe, S.; Ueno, T.; Morokuma, K. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, 133 (20), 7926–7941.
- (13) Trhlíková, O.; Zedník, J.; Balcar, H.; Brus, J.; Sedláček, J. *J. Mol. Catal. A Chem.* **2013**, 378, 57–66.
- (14) Sivkova, R.; Trhlíková, O.; Zedník, J.; Sedláček, J. *Macromol. Chem. Phys.* **2015**, 216 (21), 2115–2128.
- (15) Zhan, X.; Yang, M. *Eur. Polym. J.* **2001**, 37 (8), 1649–1654.
- (16) Hanková, V.; Slováková, E.; Zedník, J.; Vohlídal, J.; Sivkova, R.; Balcar, H.; Zukal, A.; Brus, J.; Sedláček, J. *Macromol. Rapid Commun.* **2012**, 33 (2), 158–163.
- (17) Slováková, E.; Zukal, A.; Brus, J.; Balcar, H.; Brabec, L.; Bondarev, D.; Sedláček, J. *Macromol. Chem. Phys.* **2014**, 215 (19), 1855–1869.
- (18) Slováková, E.; Ješelník, M.; Žagar, E.; Zedník, J.; Sedláček, J.; Kovačič, S. *Macromolecules* **2014**, 47 (15), 4864–4869.
- (19) Vohlídal, J.; Julák, A.; Štulík, K. *Chemické a analytické tabulky*; Grada Publishing, spol. s.r.o.: Praha, 1999, 1.vydání.
- (20) Sone, T.; Asako, R.; Masuda, T.; Tabata, M.; Wada, T.; Sasabe, H. *Macromolecules* **2001**, 34 (6), 1586–1592.

PŘÍLOHA

Adsorpční a desorpční izotermy N_2 na porézních polymerech z Tab. 4 při teplotě 77 K.

