

UNIVERZITA KARLOVA V PRAZE
Přírodovědecká fakulta

Studijní program: Klinická a toxikologická analýza



Alena Hašková

SYNTÉZA MIKROPORÉZNÍCH POLYMERNÍCH SÍTÍ
S AZOMETHINOVÝMI SPOJKAMI

Synthesis of microporous polymer network
with azomethine links

Bakalářská práce

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

Praha 2016

Prohlášení

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

Jsem si vědom 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

Klíčová slova: Mikroporézní organické polymery, polyacetyleny, řetězová polymerizace, koordinační polymerizace, Schiffovy báze, adsorpce, adsorpční izotermy, postpolymerizační modifikace

Keywords: Microporous organic polymers, polyacetylenes, chain polymerization, coordination polymerization, Schiff bases, adsorption, adsorption isotherms, postpolymerization modification

Abstrakt

Byla syntetizována následující série monomerů typu aromatických Schiffových bází s dvěma koncovými ethynylovými skupinami a jednou nebo dvěma azomethinovými spojovacími skupinami: *N*-(4-ethynylbenzyliden)(4-ethynylanilin), polohové izomery *N,N'*-(1,4-fenylen)bis[1-(ethynylfenyl)methanimin]u a polohové izomery 1,1'-(1,4-fenylen)bis[*N*-ethynylfenyl)methanimin]u. S použitím [Rh(NBD)acac] jako koordinačního katalyzátoru byly monomery úspěšně polymerizovány cestou řetězové polymerizace na hustě propojené polyacetylenové sítě s mikro/mesoporézní texturou a specifickým povrchem ve stovkách m²/g. Byl prokázán nárůst konverze ethynylových skupin a specifického povrchu sítí s rostoucí teplotou a reakčním časem. Různé složení a architektura polymerizovaných monomerů ovlivnila zejména zastoupení mikropórů a mesopórů v připravených sítích.

Byla provedena postpolymerizační modifikace polymerní sítě poly[*N*-(4-ethynylbenzyliden)(4-ethynylanilin)]u spočívající v částečném uvolnění spojek mezi lineárními segmenty sítě, přičemž bylo prokázáno, že i po modifikaci si polymerní síť zachovala mikro/mesoporézní texturu.

Abstract

A series of following Schiff base type monomers with two terminal ethynyl groups and one or two azomethine groups have been synthesized: *N*-(4-ethynylbenzylidene)(4-ethynylaniline), positional isomers of *N,N'*-(1,4-phenylene)bis[1-(ethynylphenyl)methanimine] and positional isomers of 1,1'-(1,4-phenylene)bis[*N*-ethynylphenyl)methanimine]. These monomers have been successfully polymerized in chain-growth mode with the use of [Rh(NBD)acac] as the coordination catalyst into densely cross-linked polyacetylene networks with micro/mesoporous texture and specific surface in hundreds of m²/g. The positive correlation between the conversion of ethynyl groups and specific surface area on one hand and the increase in reaction temperature and reaction time on the other side was proven. Varying the composition and architecture of polymerized monomers affected particularly the distribution of micropores and mesopores in the networks.

The postpolymerization modification of poly[*N*-(4-ethynylbenzylidene)(4-ethynylaniline)] network has been performed consisting in a partial releasing the links connecting the linear segments of the network. It was confirmed that despite this modification the network preserved the micro/mesoporous texture.

Poděkování

Ráda bych poděkovala svému školiteli doc. RNDr. Janu Sedláčkovi, Dr., za vstřícnost, trpělivost, cenné rady a odborné vedení teoretické a experimentální části mé bakalářské práce a pomoc s jejím vyhodnocením. Dále bych poděkovala všem členům KFMCH PřF UK, především RNDr. Evě Slovákové, Ph.D., své rodině a Miroslavu Kašparovi za podporu a ohleduplnost.

Obsah

Seznam použitých zkratk	9
1. Úvod	10
2. Teoretická část	12
2.1 Mikroporézní organické polymery připravované stupňovitými polymerizacemi	12
2.1.1 MOP připravené z ethynylarenů polycyklotrimerizací.....	13
2.1.2 MOP připravené z ethynylarenů spojovacími a click reakcemi	15
2.1.3 Funkcionalizované MOP připravené stupňovitými polymerizacemi	17
2.2 Mikroporézní organické polymery připravované řetězovými polymerizacemi..	19
2.3 Řetězová polymerizace aromatických Schiffových bází s ethynylovou skupinou	21
3. Cíle práce	22
4. Experimentální část	23
4.1 Použité chemikálie	23
4.2 Syntéza monomerů.....	23
4.2.1 Příprava <i>N</i> -(4-ethynylbenzyliden)(4-ethynylanilin)u (M1)	24
4.2.2 Příprava <i>N,N'</i> -(1,4-fenylen)bis[1-(3-ethynylfenyl)methanimin]u (M4).....	25
4.2.3 Příprava 1,1'-(1,4-fenylen)bis[<i>N</i> -(3-ethynylfenyl)methanimin]u (M5)	25
4.2.4 Další monomery použité v této práci	26
4.3 Polymerizace	26
4.4 Metody	27
4.4.1 ¹ H NMR a ¹³ C NMR spektroskopie.....	27
4.4.2 ¹³ C CP/MAS NMR spektroskopie	27
4.4.3 Infračervená spektroskopie	28
4.4.4 Určení texturních charakteristik polymerů	28

5. Výsledky a diskuze	29
5.1 Příprava a charakterizace polymerních sítí	29
5.1.1 Polymerní síť připravené z <i>N</i> -(4-ethynylbenzyliden)(4-ethynylanilin)u....	29
5.1.2 Polymerní síť připravené z diethynylovaných Schiffových bazí s dvěma azomethinovými skupinami.....	35
5.2 Texturní charakteristiky připravených polymerních sítí.....	38
6. Závěr.....	47
7. Seznam použité literatury	48

Seznam použitých zkratek

4,4'-DEBA	Monomer <i>N</i> -(4-ethynylbenzyliden)(4-ethynylanilin)
poly(4,4'-DEBA)	Polymer vzniklý polymerizací <i>N</i> -(4-ethynylbenzyliden)(4-ethynylanilin)u
[Rh(NBD)acac]	Acetylacetonato(norbornadien)rhodium
<i>Y</i>	Výtěžek [%]
[KAT]	Koncentrace rhodiového katalyzátoru [mol/l]
[MON]	Koncentrace monomeru [mol/l]
[MON]/[KAT]	Poměr koncentrace monomeru ke koncentraci katalyzátoru
<i>T</i>	Teplota [°C]
<i>t</i>	Reakční doba [hod]
α_{EG}	Konverze trojných vazeb [%]
DH	Stupeň hydrolýzy
S_{BET}	Specifický povrch polymeru [m ² /g]
V_{tot}	Celkový objem pórů v polymerní síti [cm ³ /g]
V_{mikro}	Objem mikropórů v polymerní síti [cm ³ /g]
NMR	Nukleární magnetická rezonance
¹³ C CP/MAS NMR	Nukleární magnetická rezonance měřená metodou „Cross Polarization Magic Angle Spinning“

1. Úvod

Mikroporézní organické polymery (MOP) představují nový typ porézních materiálů, který je intenzivně studován v posledních zhruba deseti letech. Oproti klasickým anorganickým porézním materiálům se MOP vyznačují nižší hustotou a lepší chemickou odolností. Skutečnost, že jsou MOP připravovány polymerizací organických monomerů, potenciálně umožňuje připravit MOP se širokým spektrem chemického složení. Materiály typu MOP jsou vyvíjeny s ohledem na jejich možné použití jako heterogenních katalyzátorů nebo sorbentů pro adsorpci plynů a par. Důležitou podskupinu MOP tvoří konjugované mikroporézní polymery (CMP). Tyto polymery sestávají z π konjugovaných segmentů nebo řetězců hustě propojených do polymerní sítě. Mikroporozita těchto materiálů je dána hustým sesíťováním a rigidním charakterem sesíťovaných lineárních konjugovaných segmentů polymeru. Polymery typu CMP se připravují většinou stupňovitou polymerizací z monomerů obsahujících tři a více kompatibilních polymerizovatelných skupin. Tento postup je poměrně náročný, neboť pro dosažení mikroporézní textury produktu vyžaduje dosažení vysokého stupně konverze funkčních skupin monomerů.

Nedávno popsala naše skupina na Katedře fyzikální a makromolekulární chemie Přírodovědecké fakulty UK ve spolupráci se skupinou z Ústavu fyzikální chemie AVČR alternativní postup vedoucí k přípravě CMP. Tento postup je založen na řetězové koordinační polymerizaci diethynylarenů katalyzované komplexy rhodia. Reakcí vznikají polyacetylenové sítě, ve kterých jsou polyenové hlavní řetězce hustě propojeny arylenovými spojkami. Touto cestou bylo zatím připraveno několik texturních typů polyacetylenových CMP odvozených především od uhlovodíkových monomerů. Další krok ve vývoji polyacetylenových sítí logicky představuje zvládnutí přípravy sítí s funkčními skupinami. Z této skutečnosti vyplynulo i zadání této bakalářské práce, která se zaměřila na vývoj a optimalizaci přípravy polyacetylenových CMP připravených z diethynylarenů, jejichž aromatická část obsahuje benzenová jádra navzájem propojená azomethinovými spojkami.

Bakalářská práce byla vypracována na Katedře fyzikální a makromolekulární chemie, Přírodovědecké fakulty Univerzity Karlovy v Praze za finanční podpory projektu GAČR

15-09637S. Charakterizace připravených CMP metodou ^{13}C CP/MAS NMR a metodou adsorpčních/desorpčních izoterem dusíku byly provedeny na kooperujících pracovištích, konkrétně na Ústavu makromolekulární chemie AVČR a na Ústavu fyzikální chemie AVČR.

2. Teoretická část

2.1 Mikroporézní organické polymery připravované stupňovitými polymerizacemi

Mikroporézní organické polymery (MOP) jsou v posledních letech předmětem intenzivního výzkumu ^[1-4]. Díky své porozitě a chemické odolnosti mohou být MOP využity v širokém spektru aplikací, např. při skladování a čištění plynů, jako součásti heterogenních katalyzátorů, jako senzory nebo optoaktivní materiály. MOP jsou definovány jako nebotnající polymery s trvalou porozitou a s vysokým specifickým povrchem nejčastěji v řádu stovek až dvou tisíc m²/g. Z pohledu distribuce velikostí pórů obsahují MOP většinou pouze mikropóry, t.j. póry s průměrem do 2 nm. V některých případech však MOP obsahují kromě mikropórů též mesopóry (t.j. póry s průměrem v intervalu od 2 do 50 nm).

MOP materiály lze rozdělit do dvou skupin na: (i) polymery s vnitřní porozitou a (ii) hustě sesíťované polymery. První zmíněná skupina je málo početná, vzhledem k náročným požadavkům, které jsou kladeny na kovalentní strukturu těchto polymerů. Tyto polymery jsou často lineární a překvapivě jsou většinou dobře rozpustné v organických rozpouštědlech. Vnitřní mikroporozita těchto MOP je důsledek nepravidelného a netěsného uspořádání rigidních segmentů (například segmentů hexafenylbenzenových) těchto polymerů v pevné fázi ^[5]. Skupina hustě sesíťovaných MOP je podstatně početnější a pouze této skupině polymerů se věnuje tato bakalářská práce. Mikroporozita hustě sesíťovaných MOP je způsobena vysokým stupněm propojení (síťování) segmentů MOP v kombinaci s rigidním charakterem těchto segmentů. Pokud textura hustě sesíťovaných MOP obsahuje též mesopóry, je vznik mesopórů připisován propojování drobných mikroporézních částíček MOP většinou v pozdějších fázích přípravy materiálu. Vzhledem k architektuře polymerní sítě jsou hustě sesíťované MOP samozřejmě vždy nerozpustné.

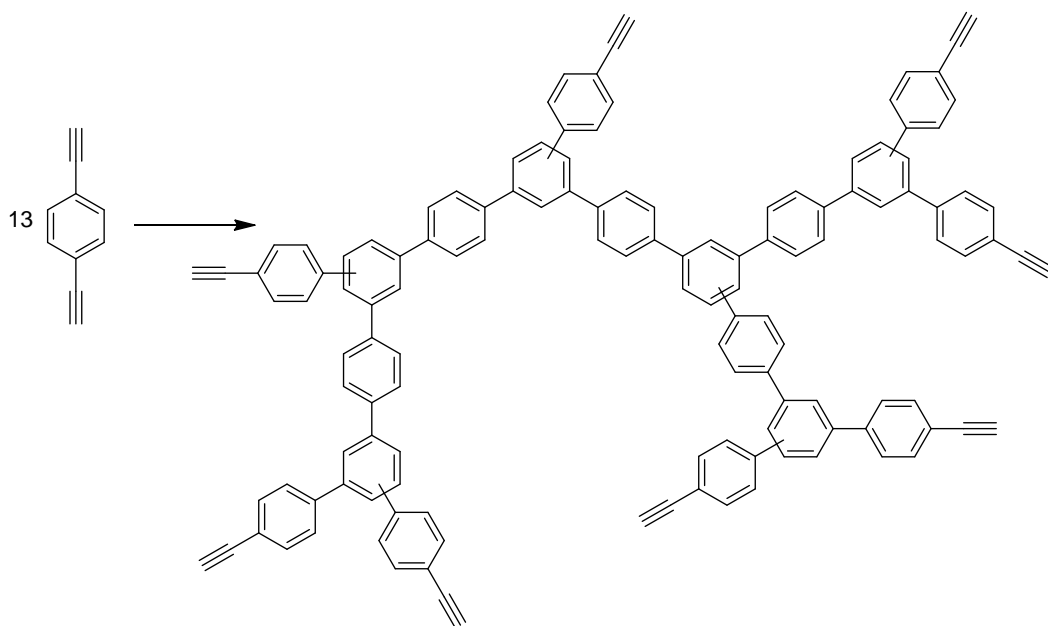
Většina polymerů patřících do skupiny hustě sesíťovaných MOP je připravována neřetězovými (stupňovitými) polymerizacemi z vícefunkčních monomerů. Při dílčím propagačním kroku stupňovité polymerizace cílené na lineární polymery spolu vždy reagují dvě funkční skupiny různých molekul monomeru nebo oligomerů za vzniku výšemolekulárního produktu, který však stále nese další nezreagované funkční skupiny

a může tedy vstoupit do dalšího propagačního kroku. Polymerizační stupeň daného oligomeru (počet molekul monomeru zapojených do oligomeru) a tím i jeho molekulová hmotnost narůstá při stupňovité polymerizaci po různě velkých krocích. V počáteční fázi reakce může například molekula tetrameru zreagovat s monomerem za vzniku pentameru. Ta samá molekula tetrameru však může zreagovat např. s hexamerem za vzniku dekameru. Je-li stupňovitá polymerizace použita pro syntézu polymerní sítě, dochází v průběhu polymerizace kromě těchto reakcí k intramolekulárnímu propojování segmentů rostoucích oligomerů, což vede k vlastnímu sesíťování. Při syntéze lineárního polymeru stupňovitou polymerizací musí každá molekula monomeru obsahovat právě dvě polymerizovatelné skupiny. Při syntéze sesíťovaného polymeru musí být počet těchto skupin větší než dvě. Při syntéze hustě sesíťovaných MOP stupňovitými polymerizacemi se nejčastěji jako monomery používají aromáty s třemi až čtyřmi funkčními skupinami. Polymerizace pak využívá tyto chemické reakce: spojování (coupling), cyklotrimerizace, click reakce a kondenzace. Početně velká a strukturně rozmanitá skupina hustě sesíťovaných MOP byla připravena stupňovitými polymerizacemi monomerů typu ethynylarenů s několika koncovými ethynylovými skupinami. Tato skupina MOP bude podrobněji popsána v následujících odstavcích.

2.1.1 MOP připravené z ethynylarenů polycyklotrimerizací

Cyklotrimerizace monoethynylarenů (arylacetylenů) ale i alkylacetylenů je po dlouhou řadu let využívána v organické syntéze. Touto reakcí vznikají pouze nízkomolekulární produkty. Například nejjednodušší cyklotrimerizace nesubstituovaného acetyleny poskytuje benzen. Při cyklotrimerizaci fenylacetyleny (ethynylbenzeny) vzniká směs dvou polohových izomerů: 1,3,5-trifenylbenzen a 1,2,4-trifenylbenzen. Při cyklotrimerizaci je možné využít i několik různých monomerů, zpravidla alifatických alkynů. Produktem těchto reakcí jsou různé speciální chemikálie. Pro katalýzu cyklotrimerizací se používají komplexy Co, Ir, Ni, Ru, které se přidávají ve velkém množství 10-30 molárních procent^[6]. V ojedinělých případech se ligandy katalyzátoru zabudovávají do produktu^[7]. Cyklotrimerizace ethynylarenů lze účinně katalyzovat také halogenidy Ta a Nb, přičemž tyto katalyzátory se používají v nižších koncentracích (1 - 2 molární procenta)^[8, 9].

Chceme-li cyklotrimerizaci použít pro přípravu oligomerů nebo polymerů, musíme alespoň částečně zvýšit průměrný počet ethynylových skupin na molekulách výchozích látek. Skupinou Tanga a kol. byla detailně studována kopolycyklotrimerizace diethynylarenů s 1-alkyny za vzniku intenzivně větvených oligomerů a polymerů, které byly luminiscenčně aktivní ^[10]. Bifunkční monomer zajišťoval, že primárně vzniklý trisubstituovaný benzen nesl ethynylové skupiny a mohl dále reagovat s přítomnými molekulami monomeru a oligomerů za vzniku větveného nebo i síťovaného polymeru. S cílem, aby výsledná molekulová hmotnost produktu nebyla příliš vysoká a aby se potlačilo jeho síťování a tím udržela i jeho rozpustnost, byl do kopolymerizační násady přidán monofunkční monomer (1-alkyn). Zabudováním 1-alkynu do produktu vznikl v tomto produktu segment bez volné ethynylové skupiny, který již dále nemohl reagovat. Skupina Liua a kol. v roce 2010 naopak studovala polycyklotrimerizaci cílenou na maximální sesíťování produktu. V rámci této studie byly polycyklotrimerizovány 1,4-diethynylbenzen, 4,4'-diethynylbifenyl, 1,3,5-triethynylbenzen a 1,2,4,5-tetraethynylbenzen. Produkty všech těchto polycyklotrimerizací byly nerozpustné hustě propojené polyarylenové sítě. Tyto sítě vykazovaly mikroporézní charakter se specifickým povrchem určeným z adsorpční izotermy N₂ podle Brunauera Emmetta a Tellera, $S_{\text{BET}} = 1013$ až $1246 \text{ m}^2/\text{g}$. Počáteční fázi vzniku mikroporézního polycyklotrimeru z 1,4-diethynylbenzenu ukazuje Obr. 1 ^[11]. Produkt na Obr. 1 je zatím pouze intenzivně větvený, k sesíťování dojde v pozdějších fázích reakce, kdy spolu intramolekulárně zreagují ethynylové skupiny jedné polycyklotrimerní makromolekuly.



Obrázek 1: Počáteční fáze polycyklotrimerizace 1,4-diethynylbenzenu.

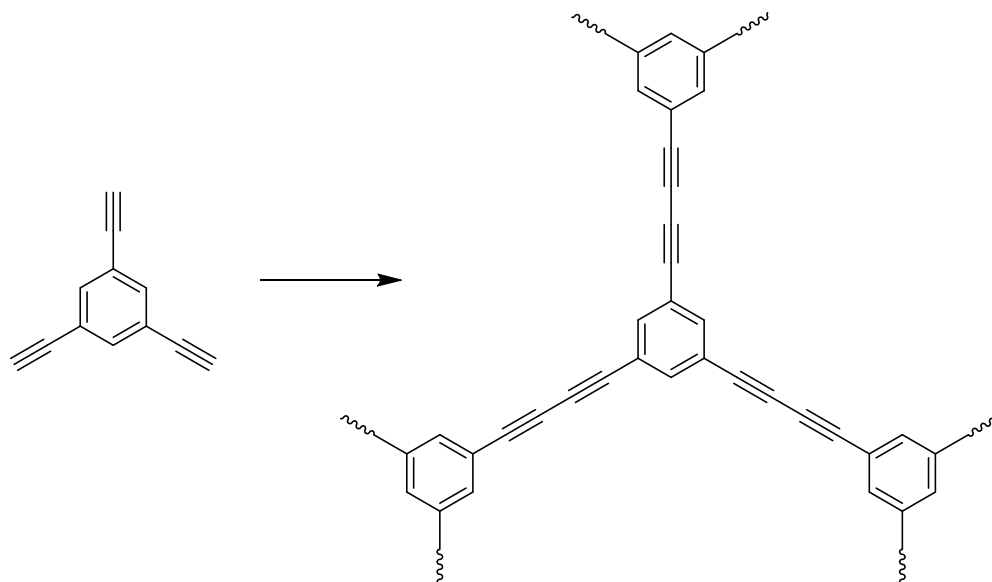
2.1.2 MOP připravené z ethynylarenů spojovacími a click reakcemi

Spojovací reakce, při kterých je transformována koncová ethynyllová skupina výchozího ethynylarenu, jsou v organické chemii velmi dobře známé. Například reakci nazývanou jako oxidativní homocoupling můžeme připravit ze dvou molekul fenylacetylenů, $\text{PhC}\equiv\text{CH}$, jednu molekulu 1,4-difenylobutadienu ($\text{PhC}\equiv\text{C}-\text{C}\equiv\text{CPh}$). Crosscouplingová reakce fenylacetylenů například s molekulou jodbenzenu (I-Ph) poskytne 1,2-difenylnacetylen ($\text{PhC}\equiv\text{CPh}$). Obě reakce jsou katalyzovány komplexy Pd. Zajímavou reakcí je též alkyln/azidová click reakce (katalyzovaná měďnými solemi), kdy může například reagovat molekula fenylacetylenů s fenylazidem ($\text{N}_3\text{-Ph}$) za vzniku produktu, ve kterém jsou dvě fenyllové skupiny propojeny triazolovým cyklem. Uvedené příklady ukazují využití spojovacích a click reakcí pro přípravu nízkomolekulárních látek. Chceme-li výše uvedené reakce použít k přípravě lineárních polymerů, musíme jako výchozí látky použít sloučeniny obsahující dvě transformovatelné funkční skupiny. Například reakcí 1,4-diethynylbenzenu a ekvimolárního množství 1,4-dijodbenzenu je možno získat lineární vysokomolekulární poly(fenylethylen), $(-\text{PhC}\equiv\text{C}-)_n$. Použijeme-li jako výchozí polymerizační násadu monomer nebo směs monomerů s průměrným počtem polymerizovatelných skupin na jednu molekulu vyšším než dvě, můžeme získat trojrozměrné polymerní sítě. Sítě

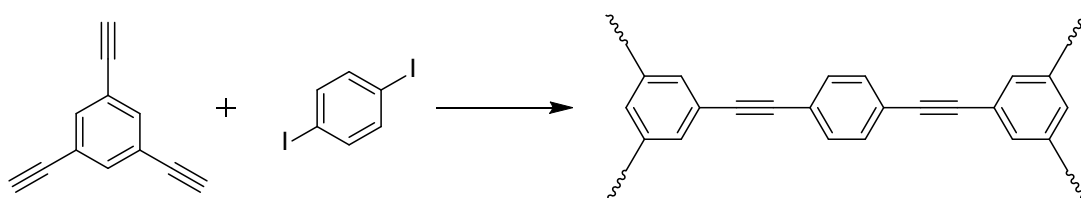
připravené za optimálních podmínek pak vykazují charakter materiálů MOP.

Cooper a kol. v roce 2008 poprvé popsali přípravu MOP cestou oxidativního homocouplingu. Výchozím monomerem byl 1,3,5-triethynylbenzen, který poskytl trojrozměrnou síť, v níž jsou jednotlivá benzenová jádra propojena butadiynylenovými spojkami (Obr. 2) ^[12]. Síť připravená tímto způsobem vykazovala mikroporézní charakter se specifickým povrchem S_{BET} až 842 m²/g. Obr. 3 zachycuje tzv. Sonogashirův crosscoupling mezi 1,3,5-triethynylbenzenem a 1,4-dijodbenzenem, kdy produktem je opět mikroporézní síť sestávající z benzenových jader propojených ethynylenovými spojkami. Tato síť s povrchem až $S_{\text{BET}} = 834$ m²/g byla poprvé popsána v roce 2007 ^[13]. Při polymerizaci uvedené na Obr. 3 byly kombinovány monomery s dvěma a třemi polymerizovatelnými skupinami. Zvýšíme-li počet funkčních skupin na jednu molekulu monomeru, získáme hustěji propojenou mikroporézní síť, která často vykazuje vyšší specifický povrch. Například crosscouplingem tetrakis(4-ethynylfenyl)methanu a tetrakis(4-bromfenyl)methanu (oba monomery obsahují 4 polymerizovatelné skupiny) ^[14] byly připraveny sítě s povrchem až 1917 m²/g. Texturu MOP připravených crosscouplingem je možno dále ovlivnit délkou spojek mezi uzly sítě, jak je uvedeno ve studii ^[15] ukazující, že se vzrůstající délkou spojky mezi uzly klesá specifický povrch MOP a dochází k rozšiřování distribuce průměru mikropórů.

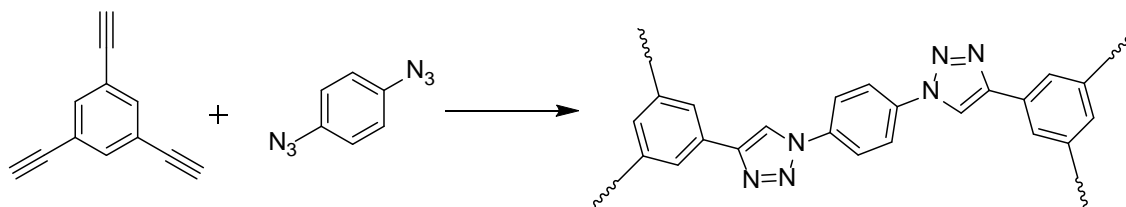
Alkyn/azidová click reakce je pro přípravu sítí typu MOP méně výhodná. Jednoduchý příklad této reakce (reakce 1,3,5-triethynylbenzenu a 1,4-diazidobenzenu) je uveden na Obr. 4. Nicméně i v tomto případě lze připravit MOP s vysokým specifickým povrchem (až 1128 m²/g) a to při použití monomerů s vysokou funkcionalitou ^[14].



Obrázek 2: Homocoupling 1,3,5-triethynylbenzenu.



Obrázek 3: Sonogashirův crosscoupling 1,3,5-triethynylbenzenu a 1,4-dijodbenzenu.



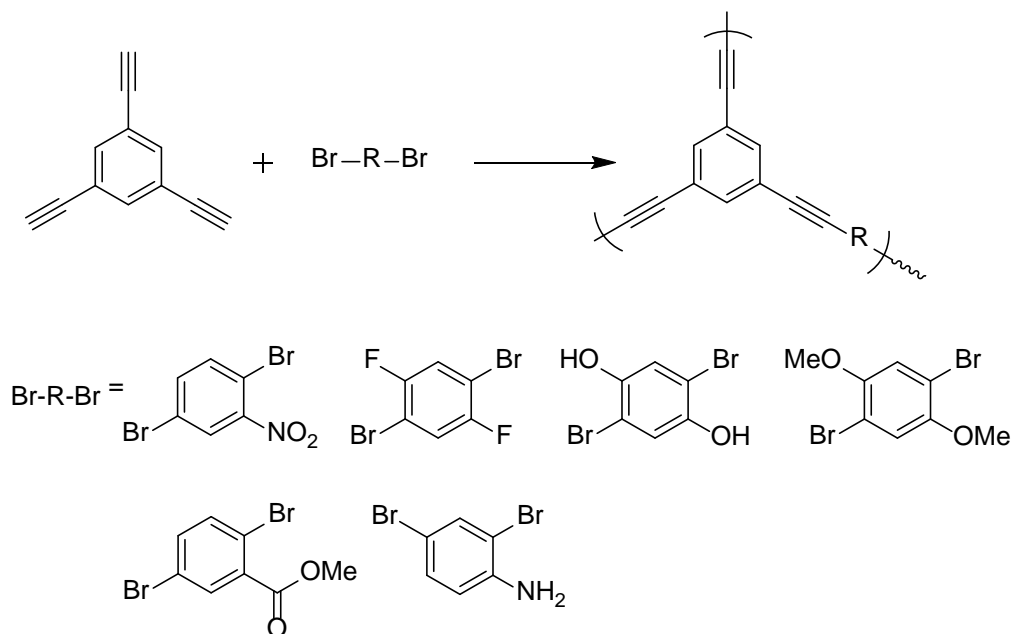
Obrázek 4: “Click” reakce 1,3,5-triethynylbenzenu a 1,4-diazidobenzenu.

2.1.3 Funkcionalizované MOP připravené stupňovitými polymerizacemi

Zavedení heteroatomických, zejména kyslíkových a dusíkových funkčních skupin do MOP za současného udržení mikroporézní textury těchto materiálů je důležitý a poměrně náročný úkol. Funkční skupiny totiž zvyšují aplikační možnosti připravených MOP především v oblasti adsorpce a heterogenní katalýzy.

Funkcionalizace se nejčastěji provádí cestou polymerizace funkcionalizovaných monomerů, neboť metoda pospolymerizační bývá méně účinná. Zásadním předpokladem úspěšnosti polymerizace monomerů s heteroatomickými funkčními skupinami je kompatibilita polymerizačního katalyzátoru s těmito skupinami.

Zavedení heteroatomických funkčních skupin bylo neúspěšnější v případě polymerizací využívajících Sonogashirova couplingu. V roce 2009 publikoval Cooper a kol. ^[16] studii, v rámci které bylo testováno 22 různých funkcionalizovaných dibromarenů při crosscouplingu s 1,3,5-triethynylbenzenem. V případě všech reakcí byly získány polymerní sítě, které většinou vykazovaly mikroporézní charakter (S_{BET} 42 až 880 m^2/g) ^[16] Příklad vybraných funkcionalizovaných dibromaromátů použitých při studii je na Obr. 5. Některé funkcionalizované MOP připravené tímto způsobem se ukázaly jako účinné při selektivním záchytu molekul z roztoků.

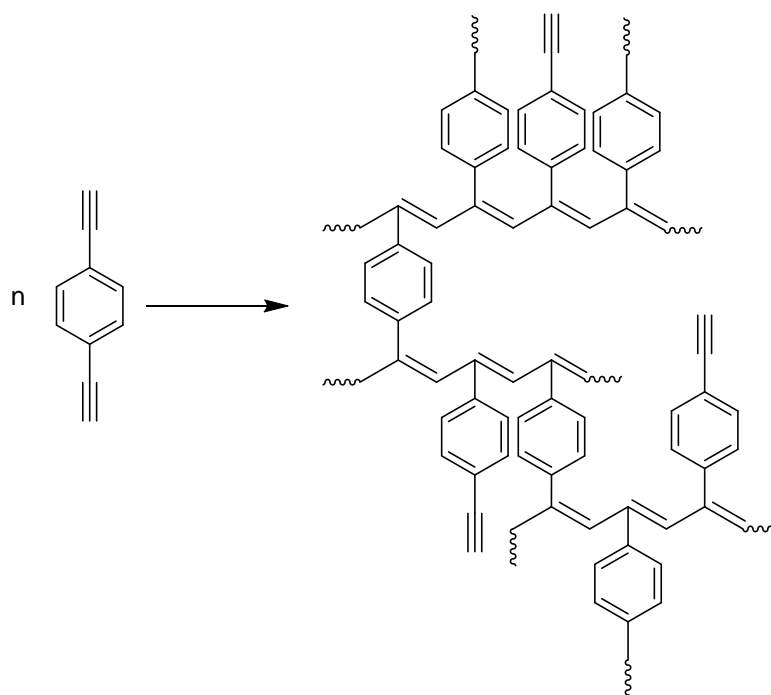


Obrázek 5: Sonogashirův crosscoupling monomerů s funkčními skupinami.

2.2 Mikroporézní organické polymery připravované řetězovými polymerizacemi

Nejběžnější řetězové polymerizace jsou polymerizace, při kterých vznikají polymery formálně cestou adice na násobnou vazbu molekuly monomeru. Pro vznik lineárního polymeru pak molekuly monomeru musí obsahovat právě jednu násobnou vazbu. Například styren ($\text{PhCH}=\text{CH}_2$) obsahující jednu polymerizovatelnou ethenylovou skupinu na jednu molekulu je řetězově polymerizován na lineární polystyren $(-\text{PhCH}-\text{CH}_2)_n$. Dílčí propagační krok řetězové polymerizace prodlužuje délku lineárního řetězce vždy jen o jednu monomerní jednotku. Přidáme-li do reakční směsi vedle styrenu též malé množství (stačí několik %) monomeru s dvěma ethenylovými skupinami [t.j. např. 1,4-diethenylbenzen, $\text{Ph}(\text{CH}=\text{CH}_2)_2$], získáme jako produkt nerozpustnou polymerní síť, neboť molekuly diethenylbenzenu se při polymerizaci zapojily do dvou polymerních řetězců, čímž tyto řetězce navzájem propojily neboli sesítily. Vzniklá síť však s ohledem na nízký stupeň sesíťování nevykazuje charakter MOP. Mikroporézní charakter produktu je obtížně dosažitelný i tehdy, budeme-li polymerizovat pouze samotný diethenylbenzen, neboť hlavní řetězce vzniklé sítě nevykazují rigidní charakter (všechny atomy uhlíku jsou v těchto řetězcích propojeny pouze jednoduchými vazbami umožňujícími částečnou rotaci kolem vazby).

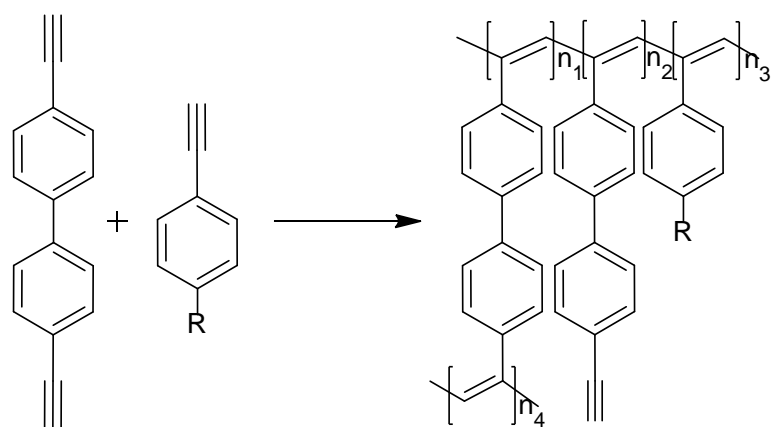
Jiná situace nastává, jsou-li cestou řetězové polymerizace polymerizovány monomery nesoucí dvě ethenylové skupiny (například 1,4-diethynylbenzen). V tomto případě vzniká síť s konjugovanými polyacetylenovými hlavními řetězci, ve kterých se střídají dvojná a jednoduché vazby mezi atomy uhlíku (Obr. 6). Hlavní řetězce sítě tedy mají rigidní charakter. Pokud je navíc dosaženo vysokého stupně sesíťování, vykazuje polyacetylenová síť mikroporézní texturu. Poprvé byla příprava mikroporézních polyacetylenových sítí popsána naší skupinou (PřF UK) a to v roce 2012^[17]. Polyacetylenové sítě byly připraveny z následujících monomerů: 1,4-diethynylbenzen, 1,3-diethynylbenzen a 4,4'-diethynylbifenyl. Řetězová polymerizace těchto diethynylarenů probíhala jako koordinační polymerizace, přičemž jako nejúčinnější katalyzátory této polymerizace se ukázaly komplexy rhodia, zejména komplex $[\text{Rh}(\text{NBD})\text{acac}]$ (NBD = norbornadien, acac = deprotonizovaná forma acetylacetonu). Specifický povrch připravených nefunkcionalizovaných polyacetylenových sítí dosahoval hodnot až $S_{\text{BET}} = 1469 \text{ m}^2/\text{g}$ ^[18].



Obrázek 6: Řetězová koordinační polymerizace 1,4-diethynylbenzenu na mikroporézní polyacetylenovou síť.

V návaznosti na práce zabývající se optimalizací přípravy nefunkcionalizovaných polyacetylenových sítí byla hledána možnost jak tyto sítě funkcionalizovat. Jako účinná metoda se ukázala zejména kopolymerizace 4,4'-diethynylbifenyly s fenylacetylenem substituovaným v *para* poloze ($R = \text{HOCH}_2-$, $\text{O}_2\text{N}-$, $\text{Ph}_2\text{N}-$) (Obr. 7). U kopolymerických sítí s málo objemnými substituenty ($R = \text{HOCH}_2-$ nebo $\text{O}_2\text{N}-$) bylo dosaženo mikroporézní textury s hodnotou S_{BET} až $459 \text{ m}^2/\text{g}$, přičemž 50 % monomerních jednotek sítě neslo heteroatomickou funkční skupinu ^[19].

Porovnáme-li přípravu MOP využívající jednak stupňovité a jednak řetězové polymerizace, můžeme konstatovat, že při řetězové polymerizaci je možno použít monomery s nižším počtem polymerizovatelných funkčních skupin (v našem případě ethynylových skupin) na jednu molekulu monomeru. Při úspěšné řetězové kopolymerizaci 4,4'-diethynylbifenyly s funkcionalizovanými fenylacetyleny byl průměrný počet ethynylových skupin na jednu molekulu monomeru roven dokonce pouze hodnotě 1,5.



Obrázek 7: Řetězová kopolymerizace 4,4'-diethynylbifenylu a funkcionalizovaného fenylacetyleny.

2.3 Řetězová polymerizace aromatických Schiffových bází s ethynylovou skupinou

Aromatické Schiffovy báze, ve kterých azomethinová skupina (CH=N) propojuje dvě benzenová jádra, jsou poměrně stabilní a relativně snadno připravitelné látky. V roce 1999 byla na kooperujícím pracovišti Ústavu fyzikální chemie JH AVČR připravena skupina aromatických Schiffových bází typu *N*-benzylidenanilinu (Ph-CH=N-Ph), u kterých byla benzenová jádra nesymetricky *para*-substituována. Jedno jádro neslo vždy jednu koncovou ethynylovou skupinu, přičemž druhé jádro bylo substituováno vždy jednou z následujících skupin: R = CH₃, C(CH₃)₃, F, Br, I, C≡CSi(CH₃)₃, CN, NO₂, N(CH₃)₂. Vznikly tak dvě série acetylenických monomerů: *N*-(4-substituované benzyliden)-4-ethynylaniliny a 4-substituované *N*-(4-ethynylbenzyliden)aniliny^[20]. Tyto monomery byly většinou úspěšně polymerizovány s použitím katalyzátorů typu komplexů Rh na vysokomolekulární lineární polyacetyleny, u kterých byla studována fluorescence v roztoku^[21,22]. V návaznosti na tuto studii publikovala naše skupina v roce 2015 přípravu série aromatických Schiffových bází různého složení a architektury, které nesou dvě až čtyři ethynylové skupiny^[23]. Úkolem této bakalářské práce bylo rozšířit tuto sérii látek o některé polohové izomery a zejména prostudovat použitelnost vybraných Schiffových bází jako monomerů pro rhodiem katalyzovanou řetězovou polymerizaci cílenou na přípravu funkcionalizovaných sítí typu MOP.

3. Cíle práce

Připravit sérii ethynylovaných aromatických Schiffovýchází lišících se počtem benzenových jader propojených azomethinovými spojkami a polohovou izomerií.

Prostudovat možnost použít tyto ethynylované aromatické Schiffovy báze jako monomery pro přípravu funkcionalizovaných mikroporézních sítí polyacetylenového typu cestou polymerizace katalyzované acetylacetonato(norbornadien)rhodiem, [Rh(NBD)acac]. Prostudovat vliv reakčních podmínek a typu monomeru na rozsah síťování produktu a jeho specifický povrch.

Prostudovat možnost postpolymerizační modifikace připravených sítí cestou hydrolýzy azomethinové spojky v monomerních jednotkách sítí.

4. Experimentální část

4.1 Použité chemikálie

Prekurzory monomerů:

4-Ethynylbenzaldehyd (Aldrich 97%)

3-Ethynylbenzaldehyd (Aldrich 97%)

4-Ethynylaniline (Aldrich 97%)

1,4-Fenylendiamin (Aldrich <99%)

Tereftalaldehyd (Aldrich 99%)

Katalyzátor:

(Acetylacetonato)(norbornadiene)rhodium(I), [Rh(NBD)acac] (Aldrich)

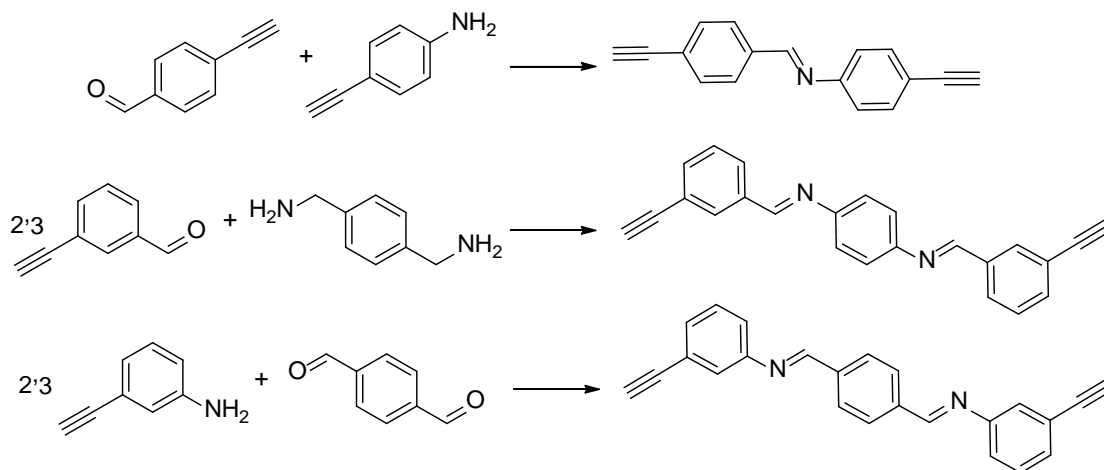
Rozpouštědla:

Dichlormethan (CH₂Cl₂) (Aldrich), pro polymerizaci byl predestilován z P₂O₅

Methanol (CH₃OH) (Aldrich), použit bez čištění

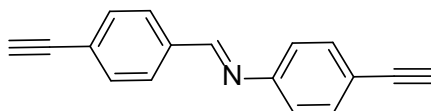
4.2 Syntéza monomerů

Monomery typu aromatických Schiffových bazí se dvěma ethynylovými skupinami syntetizované autorkou práce byly připraveny podle rovnic uvedených na Obr. 8 s užitím metody publikované v ^[20]. Syntéza probíhá cestou kondenzace aldehydů s aminy za vzniku azomethinových (methaniminových) skupin v prostředí methanolu, ve kterém jsou produkty výrazně méně rozpustné než výchozí látky. Kondenzace tedy probíhá jako srážecí reakce.



Obrázek 8: Syntéza monomerů připravených v rámci této práce.

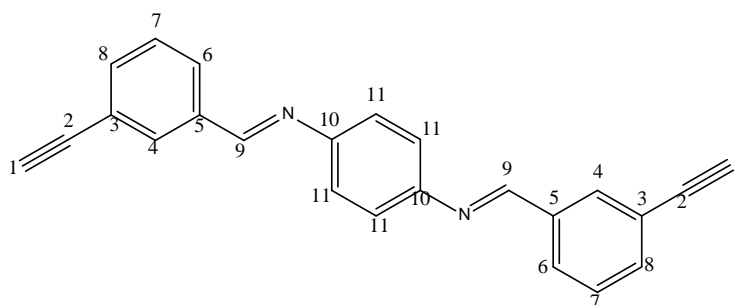
4.2.1 Příprava *N*-(4-ethynylbenzyliden)(4-ethynylanilin)u (M1)



Obrázek 9: Monomer M1.

Monomer M1 (Obr. 9) byl syntetizován následujícím způsobem: 2,0 g (15,4 mmol) 4-ethynylbenzaldehydu bylo rozpuštěno v minimálním množství methanolu. 1,8 g (15,4 mmol) 4-ethynylanilinu bylo rozpuštěno taktéž v minimální množství methanolu. Reakce byla zahájena smícháním obou roztoků a pokračovala za laboratorní teploty a intenzivního míchání 3 h. Během této doby se v reakční směsi vytvořila sraženina *N*-(4-ethynylbenzyliden)(4-ethynylanilin)u. Sraženina byla oddělena na fritě a opakovaně promyta chladným methanolem (ca -5 °C). Promytý produkt byl předsušen v digestoři a poté dosušen ve vakuové sušárně za laboratorní teploty. Výtěžek 82 %. ^1H a ^{13}C charakteristiky produktu byly v souladu s daty publikovanými v ^[23].

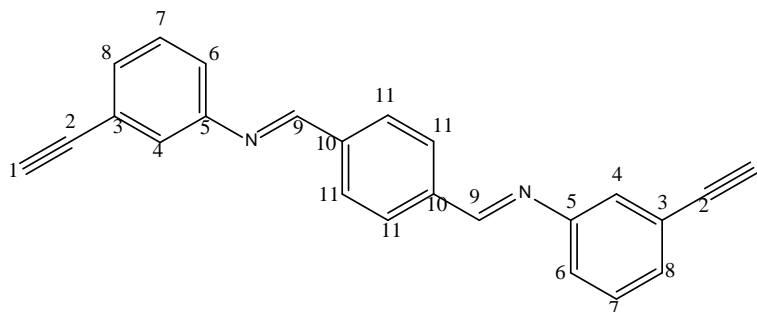
4.2.2 Příprava *N,N'*-(1,4-fenylen)bis[1-(3-ethynylfenyl)methanimin] (M4)



Obrázek 10: Monomer M4.

Monomer M4, ref. ^[24] (Obr. 10) byl syntetizován následujícím způsobem: 0,50 g (3,8 mmol) 3-ethynylbenzaldehydu bylo rozpuštěno v minimálním množství methanolu. 0,18 g (1,7 mmol) 1,4-fenylendiaminu bylo rozpuštěno taktéž v minimálním množství methanolu. Reakce byla zahájena smícháním obou roztoků a pokračovala za laboratorní teploty a intenzivního míchání 3 h. Během této doby se vytvořila sraženina *N,N'*-(1,4-fenylen)bis[1-(3-ethynylfenyl)methanimin]u, sraženina byla oddělena na fritě a opakovaně promyta chladným methanolem (ca -5 °C). Promytý produkt byl předsušen v digestoři a poté dosušen ve vakuové sušárně za laboratorní teploty. Výtěžek 91 %. ¹H NMR (300 MHz, CD₂Cl₂) δ 8,50 (s, 2H⁹); 8,05 (t, *J* = 1,6 Hz, 2H⁴); 7,93 (dt, *J* = 7,8, 1,4 Hz, 2H⁶); 7,61 (dt, *J* = 7,7, 1,4 Hz, 2H⁸); 7,47 (t, *J* = 7,7 Hz, 2H⁷); 7,30 (s, 4H¹¹); 3,21 (s, 2H¹). ¹³C NMR (100 MHz, CD₂Cl₂) δ 159,0 C⁹; 153,3 C¹⁰; 137,2 C⁸; 135,1 C⁵; 132,8 C⁴; 129,4; 129,5 C^{6,7}; 122,4 C¹¹; 115,8 C³; 83,3 C²; 78,4 C¹.

4.2.3 Příprava 1,1'-(1,4-fenylen)bis[*N*-(3-ethynylfenyl)methanimin]u (M5)

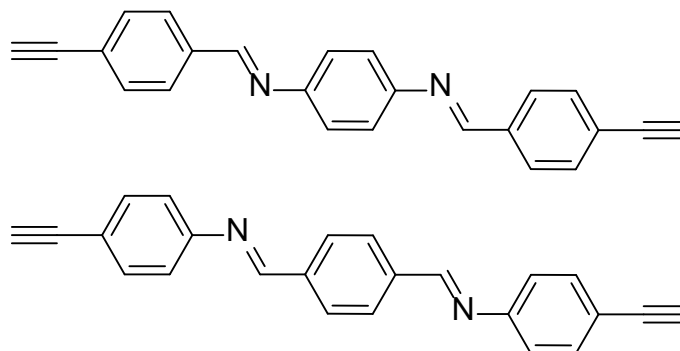


Obrázek 11: Monomer M5.

Monomer M5, ref. ^[25] (Obr. 11) byl syntetizován následujícím způsobem: 2,0 g (17 mmol) 3-ethynylanilinu bylo rozpuštěno v minimálním množství methanolu. 0,79 g (5,9 mmol) tereftalaldehydu bylo rozpuštěno taktéž v minimálním množství methanolu. Reakce byla zahájena smícháním obou roztoků a pokračovala za laboratorní teploty a intenzivního míchání 3 h. Během této doby se vytvořila sraženina 1,1'-(1,4-fenylen)bis[(*N*-3-ethynylfenyl)methanimin]u, sraženina byla oddělena na fritě a opakovaně promyta chladným methanolem (ca -5 °C). Promytý produkt byl předsušen v digestoři a poté dosušen ve vakuové sušárně za laboratorní teploty. Výtěžek 85 %. ¹H NMR (400 MHz, CD₂Cl₂) δ 8,52 (s, 2H⁹); 8,03 (s, 4H¹¹); 7,40-7,38 (m, 2H⁸); 7,36 (m, 2H⁴); 7,26 (m, 4H^{6,7}); 3.18 (s, 2H¹). ¹³C NMR (100 MHz, CD₂Cl₂) δ 160,8 C⁹; 152,4 C⁵; 139,3 C¹⁰; 130,4 C⁷; 129,9 C⁸; 129,8 C¹¹; 124,8 C⁴; 123,5 C³; 122,4 C⁶; 83,6 C²; 77,9 C¹.

4.2.4 Další monomery použité v této práci

V bakalářské práci byly dále použity další dva monomery, které jsou uvedeny na Obr. 12. Jednalo se o *N,N'*-(1,4-fenylen)bis[1-(4-ethynylfenyl)methanimin] (M2) a 1,1'-(1,4-fenylen)bis[*N*-(4-ethynylfenyl)methanimin] (M3). Tyto monomery připravil RNDr. H. Balcar, CSc. z ÚFCH JH AV ČR podle ^[20].



Obrázek 12: Monomery M2 a M3.

4.3 Polymerizace

Všechny polymerizace monomerů M1 – M5 byly katalyzovány [Rh(NBD)acac] a probíhaly v prostředí CH₂Cl₂. Polymerizace byly prováděny při následujících teplotách -26 °C, laboratorní teplota a 75 °C. Polymerizace byly zahajovány smícháním roztoku

monomeru s roztokem katalyzátoru. U polymerizací probíhajících za laboratorní teploty a teploty $-26\text{ }^{\circ}\text{C}$ byla reakční směs umístěna do šroubovacích vialek, v případě polymerizací probíhajících za $75\text{ }^{\circ}\text{C}$ byla reakční směs zatavena do silnostěnných skleněných ampulí. Tyto ampule byly na teplotu $75\text{ }^{\circ}\text{C}$ zahřívány v sušárně. Všechny polymerizace probíhaly jako srážecí reakce a vzniklý polymer většinou vytvořil kompaktní blok. Polymerizace byly ukončovány převedením reakční směsi do nadbytku dichlormethanu a rozmělněním polymerního produktu na drobný prášek. Vlastní výrazné naředění reakční směsi způsobilo zastavení polymerizace. Pevný polymer byl oddělen na fritě, opakovaně promýván dichlormethanem a vysušen nejprve v digestoři, poté ve vakuové sušárně za laboratorní teploty do konstantní hmotnosti. Výtěžek polymeru byl určen gravimetricky. Počáteční koncentrace monomeru byly buď $0,04$ nebo $0,3\text{ mol/l}$, koncentrace katalyzátoru byla buď 4 nebo 18 mmol/l . Reakční doba polymerizace byla buď 3 nebo 168 h .

4.4 Metody

4.4.1 ^1H NMR a ^{13}C NMR spektroskopie

^1H NMR a ^{13}C NMR analýzy rozpustných vzorků byly prováděny v prostředí CD_2Cl_2 nebo CDCl_3 na spektrometru Varian Unity Inova 400. Koncentrace vzorku při měření byla $10 - 15\text{ mg/ml}$ (vzorek/rozpouštědlo). Získaná spektra byla referencována na signály rozpouštědla. Analýzy provedl RNDr. J. Zedník, PhD. (KFMCH).

4.4.2 ^{13}C CP/MAS NMR spektroskopie

Analýzy nerozpustných polymerů metodou ^{13}C CP/MAS NMR (^{13}C cross-polarization magic angle spinning) byly prováděny na spektrometru Bruker Avance III HD 500 US/WB na ÚMCH AV ČR. Analýzy provedl Ing. Jiří Brus, PhD. (ÚMCH AV ČR). Analýzy byly prováděny při rotační frekvenci 20 kHz , což postačovalo k tomu, aby se v naměřeném spektru (rozsah $\delta = 0 - 200\text{ ppm}$) neobjevovaly nežádoucí postranní signály.

4.4.3 Infračervená spektroskopie

Vzorky byly analyzovány pomocí infračervené spektroskopie na přístroji Nicolet Magna IR 760. Vzorky byly měřeny metodou difúzní reflexe - DRIFT (Diffuse Reflectance Infrared Fourier Transform Spectroscopy), před měřením byly vzorky ředěny KBr.

4.4.4 Určení texturních charakteristik polymerů

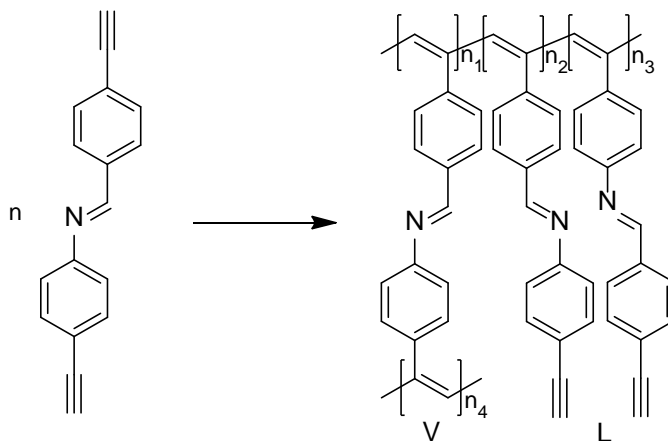
Určení texturních charakteristik polymerů bylo provedeno na základě měření adsorpčních a desorpčních izoterem dusíku při teplotě 77 K a to na přístroji ASAP 2020 od výrobce Micrometrics. Vzorky polymerů byly před vlastním měřením odplyněny ve vakuu při postupně se zvyšující teplotě (finální teplota 353 K) při odplyňování bylo dosaženo zbytkového tlaku nižšího než 1 Pa. Následně byla změřena adsorpční a desorpční izoterma dusíku na odplyněném vzorku a to do hodnoty relativního tlaku dusíku $p/p_0 = 0,99$ ($p_0 = 101325$ Pa). Z adsorpční izotermy byly spočteny charakteristiky vzorku: (i) specifický povrch určený metodou Brunauera, Emmetta a Teller, S_{BET} , (ii) objem mikropórů, V_{mi} , a (iii) celkový objem pórů, V_{tot} . Hodnoty S_{BET} byly určeny z adsorbovaného množství dusíku pro interval p/p_0 od 0,05 do 0,25. Hodnoty V_{mi} byly určeny z adsorbovaného množství dusíku pro $p/p_0 = 0,1$. Hodnoty V_{tot} byly určeny z adsorbovaného množství dusíku pro $p/p_0 = 0,99$. Desorpční izotermy dusíku byly použity ke kvalitativnímu posouzení přítomnosti mesopórů ve vzorku. Měření adsorpčních a desorpčních izoterem a matematické určení hodnot S_{BET} provedl Ing. Martin Kubů, Ph.D. na ÚFCH JH AV ČR. Výpočet hodnot V_{mi} a V_{tot} provedla autorka práce. Pro výpočet byla použita hustota dusíku pro teplotu 77 K $\rho = 0,806$ g/cm³ převzatá z tabulek ^[26].

5. Výsledky a diskuze

5.1 Příprava a charakterizace polymerních sítí

5.1.1 Polymerní sítě připravené z *N*-(4-ethynylbenzyliden)(4-ethynylanilin)u

V rámci této kapitoly jsou shrnuty výsledky řetězové polymerizace *N*-(4-ethynylbenzyliden)(4-ethynylanilin)u (M1) katalyzované pomocí komplexu [Rh(NBD)acac] v prostředí CH₂Cl₂. Monomer M1 obsahuje dvě benzenová jádra spojená azomethinovou spojkou (-N=CH-). Každé benzenové jádro je substituované (v *para* poloze vůči spojce) jednou ethynylovou skupinou. Každá molekula monomeru M1 obsahuje dvě ethynylové polymerizovatelné skupiny, proto produktem řetězové polymerizace monomeru M1 mají být polymerní sítě se strukturou uvedenou na Obr. 13. Předpokládali jsme, že vzniklé sítě mohou vykazovat mikroporozitu vzhledem k rigidnímu charakteru hlavních polyacetylenových řetězců a *N*-benzylidenanilinových spojek mezi těmito řetězci. V rámci studie byly sledovány kromě gravimetrického výtěžku polymerní sítě také dva strukturní parametry monomerních jednotek sítě: stupeň konverze ethynylových skupin na vinylenové skupiny hlavních řetězců, α_{EG} , a stupeň případné (nežádoucí) hydrolyzy azomethinové spojky v síti, *DH*. Výtěžek a strukturní parametry byly sledovány v závislosti na reakční teplotě a reakčním čase.



Obrázek 13: Řetězová polymerizace monomeru M1 na polymerní síť poly(M1).
L - lineární monomerní jednotky, V - větvicí monomerní jednotky.

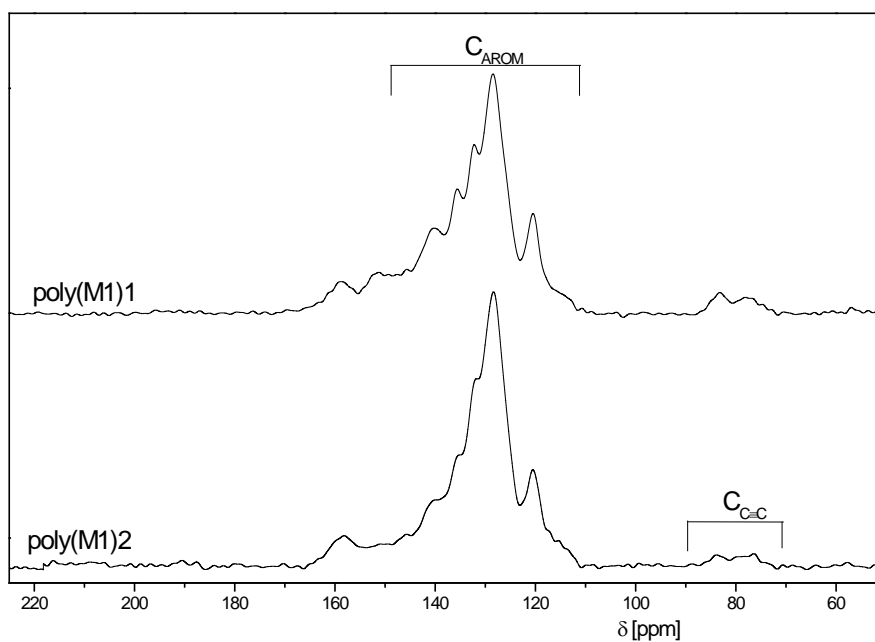
Tabulka 1. Výtěžek polymeru, Y , stupeň konverze ethynylových skupin, α_{EG} , a stupeň hydrolyzy skupin $CH=N$ (DH) při polymerizaci M1 katalyzované $[Rh(NBD)acac]$ v prostředí CH_2Cl_2 za laboratorní teploty. Počáteční koncentrace monomeru $[M]_0 = 0,3$ mol/l, koncentrace katalyzátoru $[KAT] = 18$ mmol/l. t značí reakční čas. S_{BET} , V_{tot} a V_{mikro} značí specifický povrch, celkový objem pórů a objem mikropórů polymeru.

Kód polymeru	t [h]	Y [%]	α_{EG}	DH	S_{BET} [m ² /g]	V_{tot} [cm ³ /g]	$V_{mikro}^a)$ [cm ³ /g]	V_{mikro}/V_{tot}
poly(M1)1	3	91	0,82	0	364	0,30	0,14	0,47
poly(M1)2	168	98	0,89	0	653	0,86	0,24	0,28

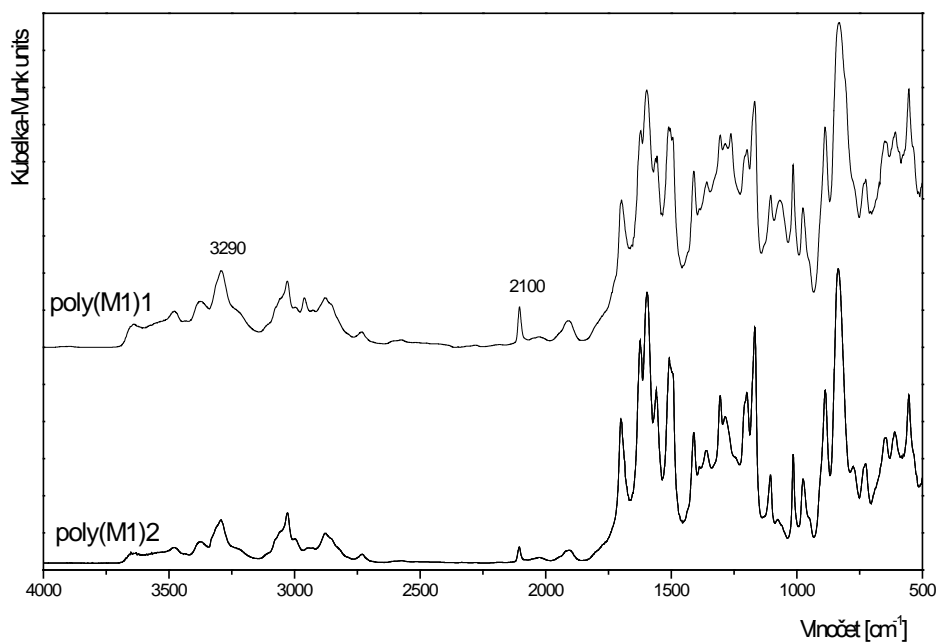
^{a)}určeno pro $p/p_0 = 0,1$

Tab. 1 ukazuje výsledky pro polymerizace M1 provedené za laboratorní teploty při různém reakčním čase. V obou případech ($t = 3$ h a $t = 168$ h) bylo dosaženo vysokých výtěžků nerozpustného produktu (chloroform, dichlormethan, tetrahydrofuran, methanol, toluen), jehož nerozpustnost lze přisoudit architektuře polymerní sítě. Obr. 14 ukazuje ¹³C CP/MAS NMR spektra polymerů poly(M1) z Tab. 1. Spektra obou vzorků obsahují široký, částečně strukturovaný signál v rozmezí $\delta = 110 - 150$ ppm. Tento signál lze přisoudit uhlíkům benzenových jader a uhlíkům polyacetylenového řetězce. Spektra obou vzorků obsahují signál charakteristický pro uhlík skupiny $HC=N$ u hodnoty $\delta = 158$ ppm. Naopak, ve spektrech obou vzorků není patrný žádný signál přiřaditelný uhlíku aldehydické skupiny. Je tedy možné konstatovat, že za daných podmínek nedochází k hydrolyze $HC=N$ skupiny v polymerní síti. Spektra obou vzorků dále obsahují málo intenzivní signály v intervalu $\delta = 70 - 90$ ppm, které je možno přiřadit uhlíkům nezreagovaných ethynylových skupin přítomných v polymerní síti. Kvantitativní vyhodnocení spekter umožňuje spočítat obsah těchto ethynylových skupin ve vzorcích a následně i průměrný stupeň konverze ethynylových skupin, α_{EG} , dosažený při přeměně M1 na monomerní jednotku poly(M1). Hodnota α_{EG} byla v případě poly(M1)1 $\alpha_{EG} = 0,82$ a v případě poly(M1)2 $\alpha_{EG} = 0,89$. Skutečnost, že u poly(M1)2 bylo dosaženo $\alpha_{EG} = 0,89$, znamená, že v průměru ze sta monomerních jednotek 22 jednotek nese nezreagovanou ethynylovou skupinu, jedná se tedy o jednotky lineární (Obr. 13). U zbývajících 78 jednotek jsou zreagovány obě ethynylové skupiny, jedná se tedy o větvičí jednotky. V případě vzorku poly(M1)1 je ze

sta monomerních jednotek 36 lineárních a 64 větvících. Je tedy patrné, že prodloužení reakční doby vede k hustšímu propojení segmentů sítě. Přítomnost nezreagovaných ethynylových skupin v polymerních sítích poly(M1)1 a poly(M1)2 je zřejmá i z IR spekter těchto polymerů (Obr. 15), a to z pásů s vlnočty 2100 cm^{-1} (vibrace vazby $\text{C}\equiv\text{C}$) a 3290 cm^{-1} (vibrace vazby $\text{H}-\text{C}\equiv$). Je tedy možno konstatovat, že poly(M1)1 a poly(M1)2 mají s vysokou pravděpodobností kovalentní strukturu znázorněnou na Obr. 13, sestávají z polyacetylenových řetězců vzájemně propojených *N*-benzylidenanilinovými spojkami. Část monomerních jednotek je lineárních a nese nezreagovanou ethynylovou skupinu. Texturní charakterizace poly(M1)1 a poly(M1)2 pomocí adsorpčních/desorpčních izoterm N_2 , která bude detailněji diskutována v Kap. 5.1.2., ukázala, že oba polymery jsou mikro/mesoporezní se specifickým povrchem, S_{BET} určeným metodou Brunauer-Emmett-Teller, v řádech stovek m^2/g (konkrétní hodnoty jsou v Tab. 1 spolu s dalšími texturními parametry). Tab. 1 jasně ukazuje, že prodloužení reakční doby z 3 hod na 168 hod vedlo k výraznému nárůstu specifického povrchu sítě. Tento nárůst nejspíše odráží hustší propojení segmentů sítě (nárůst hodnoty α_{EG}), ke kterému při prodloužení reakční doby došlo. V pozdější fázi polymerizace, kdy výrazně klesá koncentrace monomeru v reakční směsi, dochází k intenzivnějšímu zapojování postranních ethynylových skupin na již vzniklých řetězcích do polymerizační reakce.



Obrázek 14: ^{13}C CP/MAS NMR spektra polymerů poly(M1)1 a poly(M1)2.



Obrázek 15: Infračervená spektra polymerů poly(M1)1 a poly(M1)2.

Tabulka 2. Výtěžek polymeru, Y , stupeň konverze ethynylových skupin, α_{EG} , a stupeň hydrolyzy skupin $CH=N$ (DH) při polymerizaci M1 katalyzované $[Rh(NBD)acac]$ v prostředí CH_2Cl_2 . Reakční doba 168 h. Počáteční koncentrace monomeru $[M]_0 = 0,3 \text{ mol/l}$, koncentrace katalyzátoru $[KAT] = 18 \text{ mmol/l}$. T značí reakční teplotu. S_{BET} , V_{tot} a V_{mikro} značí specifický povrch, celkový objem pórů a objem mikropórů polymeru.

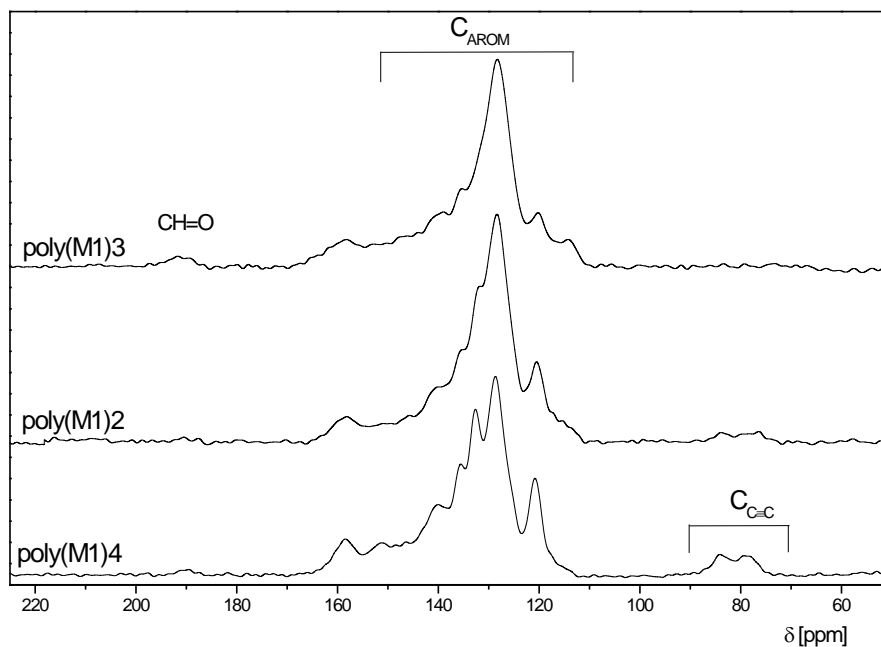
Kód polymeru	T [°C]	Y [%]	α_{EG}	DH	S_{BET} [m ² /g]	V_{tot} [cm ³ /g]	$V_{mikro}^a)$ [cm ³ /g]	V_{mikro}/V_{tot}
Poly(M1)3	75	99	1	0,2	748	1,45	0,27	0,19
Poly(M1)2	r.t.	98	0,89	0	653	0,86	0,24	0,28
Poly(M1)4	-26	97	0,77	0	2	nest. ^{a)}	nest. ^{a)}	nest. ^{a)}

^{a)} určeno pro $p/p_0 = 0,1$

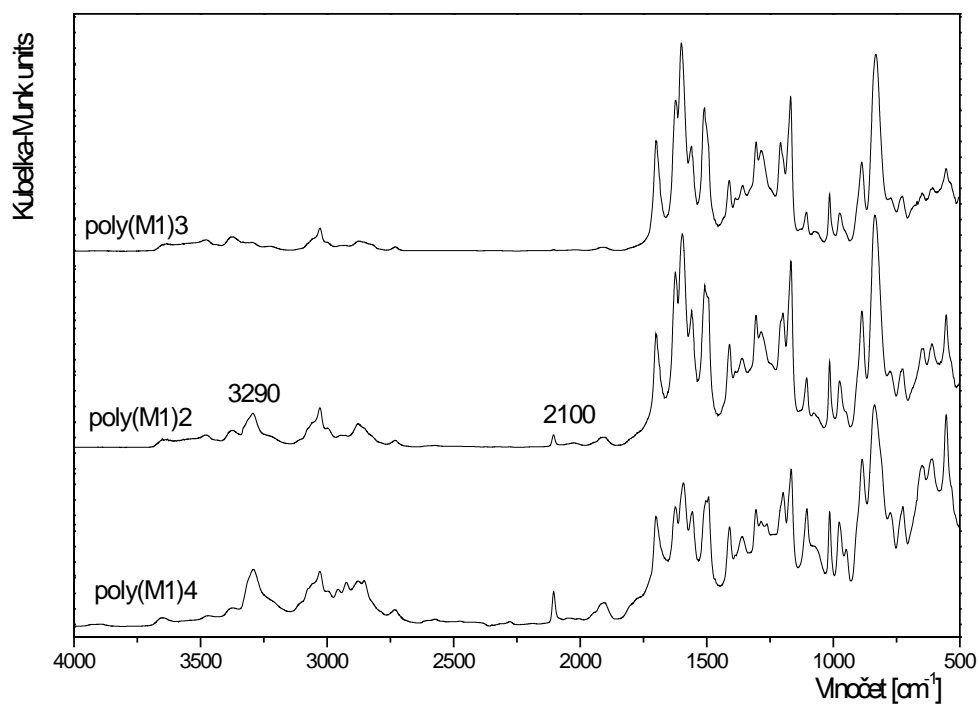
^{b)} nebylo stanoveno

Tab. 2 ukazuje výsledky pro polymerizace M1 provedené při různých teplotách (-26 °C, laboratorní teplota a 75 °C) za konstantního reakčního času 168 h. Ve všech případech bylo dosaženo vysokých výtěžků nerozpustného produktu (chloroform, dichlormethan, tetrahydrofuran, methanol, toluen), jehož nerozpustnost lze přisoudit architektuře polymerní sítě. Obr. 16 ukazuje ^{13}C CP/MAS NMR spektra polymerů poly(M1) z Tab. 2. Spektra všech vzorků obsahují široký, částečně strukturovaný signál v rozmezí $\delta = 110 - 150$ ppm (signály uhlíků benzenových jader a uhlíků polyacetylenového řetězce) a signál $\delta = 158$ ppm (uhlík skupiny HC=N). Spektra vzorků poly(M1)2 a poly(M1)4 dále obsahují signály v intervalu $\delta = 70 - 90$ ppm odpovídající uhlíkům nezreagovaných ethynylových skupin, přičemž intenzita těchto signálů je vyšší v případě poly(M1)4 než poly(M1)2. V případě poly(M1)3 nebyly signály u $\delta = 70 - 90$ ppm detekovatelné. Kvantitativní vyhodnocení spektra poskytlo hodnoty $\alpha_{\text{EG}} = 0,77$ pro poly(M1)4, 0,89 pro poly(M1)2 a 1,0 pro poly(M1)3. Absence nezreagovaných ethynylových skupin ve vzorku poly(M1)3 a naopak jejich přítomnost ve vzorcích poly(M1)2 a poly(M1)3 je též patrná z IR spekter těchto vzorků (Obr. 17). Ukazuje se tedy, že s rostoucí reakční teplotou narůstal stupeň konverze ethynylových skupin a tím i rozsah sesíťování polymerů. Právě opačný trend je možno na základě ^{13}C CP/MAS NMR spekter vysledovat pro stupeň hydrolyzy skupin HC=N. Ve spektrech vzorků poly(M1)4 a poly(M1)2 připravených při -26°C a za laboratorní teploty nebyl detegován signál přiřaditelný aldehydicke skupině, je tedy možné konstatovat, že za daných podmínek nedochází k hydrolyze HC=N skupin v polymerní síti. Naopak, ^{13}C CP/MAS NMR spektrum vzorku poly(M1)3 připraveného při 75 °C obsahuje signál charakteristický pro skupinu HC=O ($\delta = 190$ ppm). Kvantifikace intenzity tohoto signálu poskytla stupeň hydrolyzy $DH = 0,2$. Nežádoucí hydrolyza, ke které došlo při 75 °C, mohla být způsobena vlhkostí uvolněnou při této teplotě ze stěn reakční ampule. Texturní charakterizace polymerů z Tab. 2 prokázala mikroporézní charakter vzorků poly(M1)3 a poly(M1)2 s hodnotami $S_{\text{BET}} = 748 \text{ m}^2/\text{g}$ a $653 \text{ m}^2/\text{g}$. Je překvapivé, že vzorek poly(M1)3 vykazoval mírně vyšší specifický povrch než vzorek poly(M1)2, a to i přes to, že u vzorku poly(M1)3 došlo k nezanedbatelné hydrolyze spojovacích skupin CH=N. Zřejmě pokles sesíťování v důsledku této hydrolyzy byl vykompenzován nárůstem sesíťování v důsledku vyšší konverze ethynylových skupin vzorku poly(M1)3 v porovnání se vzorkem poly(M1)2. Na rozdíl od vzorku poly(M1)3 a poly(M1)2 nevykazoval vzorek poly(M1)4 připravený při -26 °C mikroporézní

texturu, zřejmě v důsledku nižší hodnoty α_{EG} . Rozbor výsledků z Tab. 2 je možno shrnout následujícím způsobem: za daných podmínek docházelo s rostoucí reakční teplotou k nárůstu hodnot α_{EG} a S_{BET} připravených polymerních sítí. Při nejvyšší reakční teplotě však bohužel došlo i k částečné hydrolyze skupin CH=N.



Obrázek 16: ^{13}C CP/MAS NMR spektra polymerů poly(M1)3, poly(M1)2 a poly(M1)4.



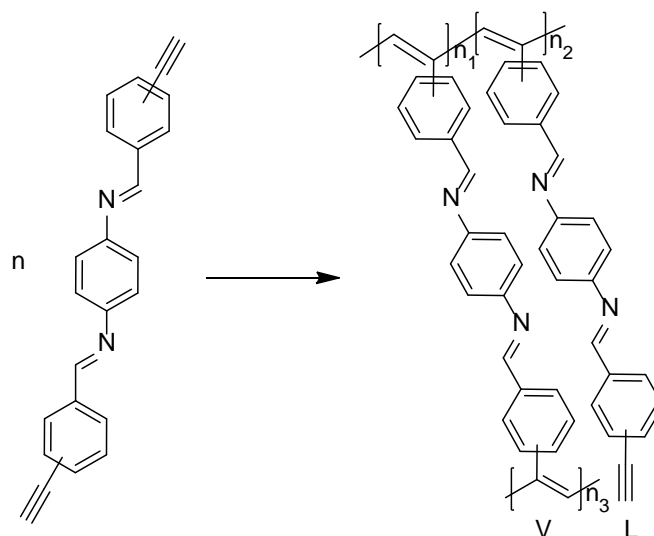
Obrázek 17: Infračervená spektra polymerů poly(M1)3, poly(M1)2 a poly(M1)4.

Výsledky z Tab. 1 a Tab. 2 ukazují, že z testovaných reakčních podmínek jsou laboratorní teplota a $t = 168$ h nejvhodnější podmínky pro transformaci *N*-(4-ethynylbenzyliden)(4-ethynylanilin)u na nehydrolyzované mikroporézní polyacetylenické sítě. Tyto podmínky byly proto použity i pro následující polymerizace popsané v Kapitole 5.1.

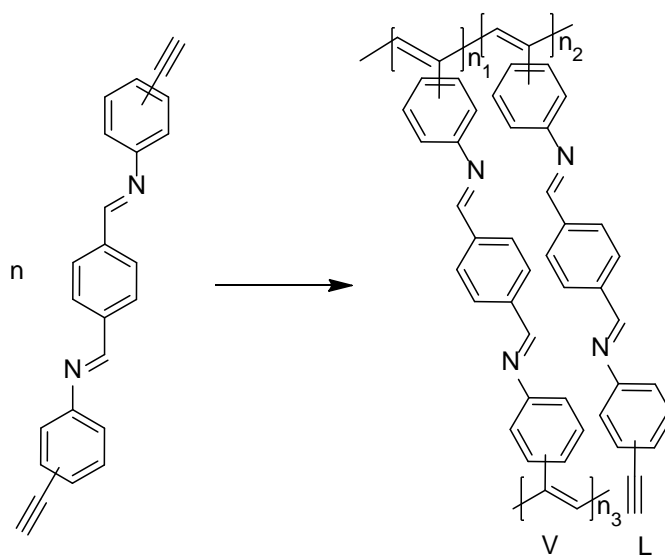
5.1.2 Polymerní síť připravené z diethynylovaných Schiffových bází s dvěma azomethinovými skupinami

V rámci této kapitoly jsou shrnuty výsledky řetězové polymerizace monomerů M2, M3, M4 a M5 katalyzované pomocí komplexu [Rh(NBD)acac] v prostředí CH₂Cl₂ (Obr. 18 a 19). Monomery, jejichž vzorce jsou uvedeny v Tab. 3, obsahují tři fenylenové segmenty propojené dvěma azomethinovými spojkami. Monomery se navzájem liší: (i) orientací azomethinové skupiny (M2 a M4 v porovnání s M3 a M5) a polohovou izomerií ethynylových skupin na koncových fenylech (M2 a M3 v porovnání s M4 a M5). Výsledky polymerizačních experimentů jsou spolu s reakčními podmínkami uvedeny v Tab. 3. S ohledem na nízkou rozpustnost monomerů v dichlormethanu byly polymerizace provedeny s nízkou počáteční koncentrací monomeru v reakční směsi, $[M]_0 = 0,04$ mol/l. Příslušně k tomu byla použita i nízká koncentrace katalyzátoru $[KAT] = 4$ mmol/l. I přes to, že byly použity nízké koncentrace katalyzátoru a monomeru, bylo v případě polymerizací monomerů M2 - M5 dosaženo vysokých výtěžků nerozpustného sesíťovaného polymeru (73 - 99 %). ¹³C CP/MAS NMR spektra polymerů, poly(M2) - poly(M5), jsou uvedena na Obr. 20 a 21. Kvantifikace spekter ukázala vysokou dosaženou konverzi ethynylových skupin pohybující se v intervalu od $\alpha_{EG} = 0,86$ do $\alpha_{EG} = 1$, přičemž vyšších hodnot α_{EG} bylo dosaženo při polymerizaci částečně lomených monomerů (ethynylová skupina v *meta* poloze vůči skupině CH=N, monomery M4 a M5) než u lineárních monomerů (ethynylová skupina v *para* poloze vůči skupině CH=N, monomery M2 a M3). U polymerů nedocházelo k hydrolyze azomethinové skupiny, případně byla tato hydrolyza zanedbatelná [poly(M3)]. Texturní charakteristika polymerů prokázala mikroporézní charakter všech čtyř vzorků s hodnotami S_{BET} od 174 do 408 m²/g. Hodnoty S_{BET} nevykazují korelaci s hodnotami α_{EG} (hodnoty α_{EG} se však pohybují v úzkém intervalu). Výsledky uvedené v Tab. 3 neukazují ani na

jednoznačnou korelaci mezi hodnotami S_{BET} a architekturou monomeru (umístění ethynylových skupin na koncových benzenových jádrech monomerů, orientace azomethinových skupin).

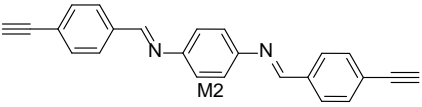
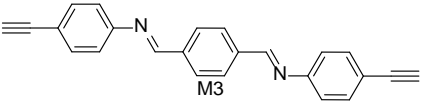
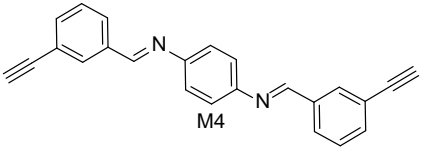
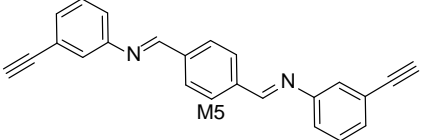


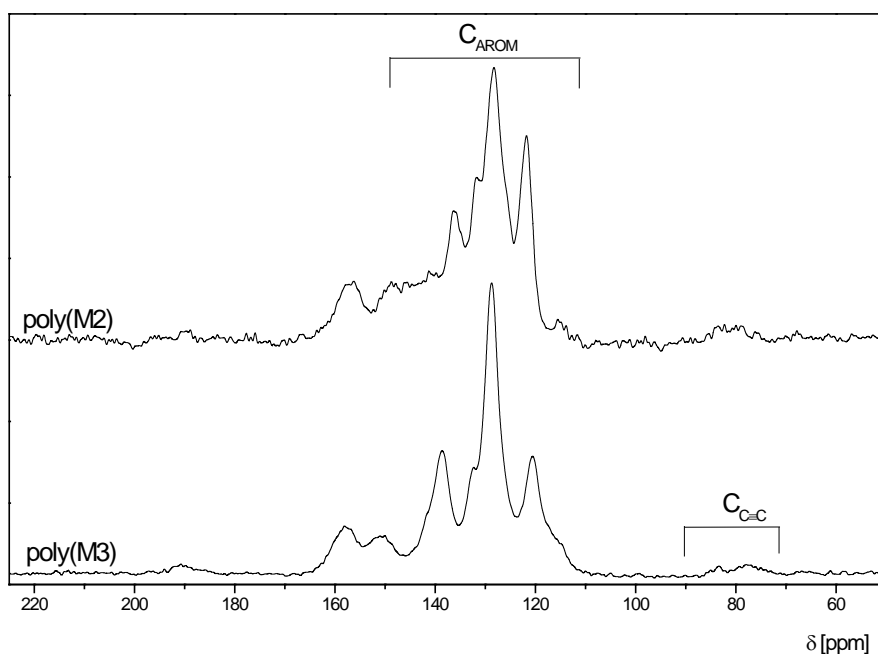
Obrázek 18: Řetězová polymerizace monomerů M2 (ethynylové skupiny v *para* polohách vůči CH=N) a M4 (ethynylové skupiny v *meta* polohách vůči CH=N) na polymerní síť poly(M2) a poly(M4). L - lineární monomerní jednotky, V - větvičí monomerní jednotky.



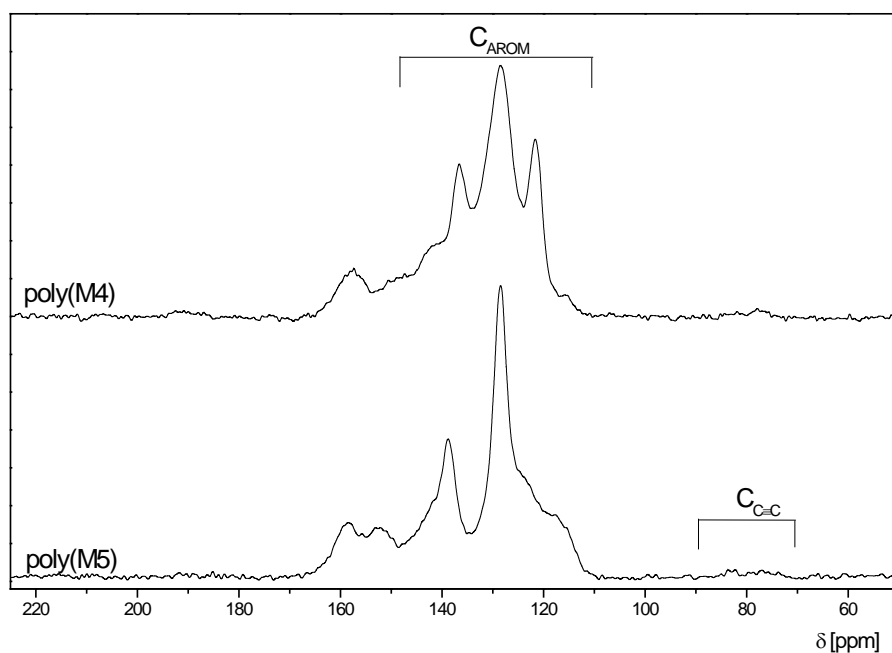
Obrázek 19: Řetězová polymerizace monomeru M3 (ethynylové skupiny v *meta* polohách vůči CH=N) a M5 (ethynylové skupiny v *para* polohách vůči CH=N) na polymerní síť poly(M3) a poly(M5). L - lineární monomerní jednotky, V - větvičí monomerní jednotky.

Tabulka 3: Výtěžek polymeru, Y , a stupeň konverze ethynylových skupin, α_{EG} , při polymerizaci monomerů M2, M3, M4, M5 katalyzované [Rh(NBD)acac] v prostředí CH_2Cl_2 za laboratorní teploty. Reakční doba 168 h. Počáteční koncentrace monomeru $[\text{M}]_0 = 0,04 \text{ mol/l}$, koncentrace katalyzátoru $[\text{KAT}] = 4 \text{ mmol/l}$. S_{BET} , V_{tot} a V_{mikro} značí specifický povrch, celkový objem pórů a objem mikropórů polymeru.

Monomer	Y [%]	α_{EG}	S_{BET} [m^2/g]	V_{tot} [cm^3/g]	V_{mikro} [cm^3/g]	$V_{\text{mikro}}/V_{\text{tot}}$
	99	0,86	369	0,93	0,13	0,14
	83	0,90	328	0,89	0,12	0,14
	73	1,0	174	0,14	0,06	0,43
	94	0,94	408	0,31	0,15	0,48



Obrázek 20: ^{13}C CP/MAS NMR spektra poly(M2) a poly(M3).

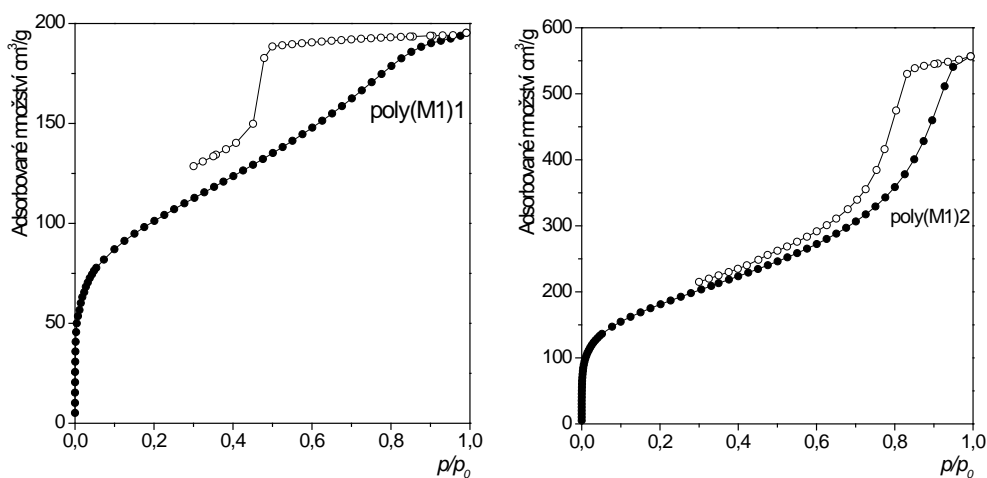


Obrázek 21: ^{13}C CP/MAS NMR spektra polymerů poly(M4) a poly(M5).

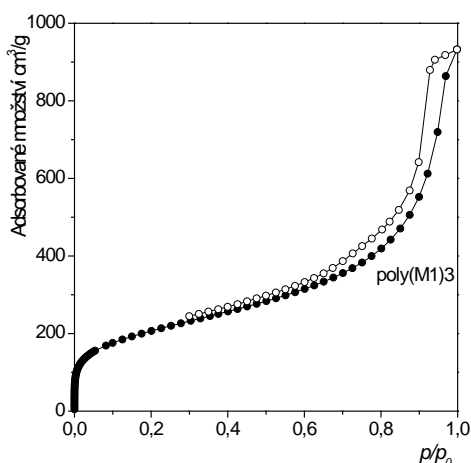
5.2 Texturní charakteristiky připravených polymerních sítí

Obr. 23 ukazuje adsorpční a desorpční izotermy N_2 na polymerech monomeru M1 připravených za laboratorní teploty s různým reakčním časem: poly(M1)1 ($t = 3$ h) a poly(M1)2 ($t = 168$ h). Oba dva polymery vykazují výraznou adsorpci dusíku při nízkých tlacích dusíku, což svědčí o přítomnosti mikropórů ve vzorcích. Současně oba vzorky vykazují adsorpční - desorpční hysterezi, která se úplně nebo částečně uzavírá při hodnotě $p/p_0 \sim 0,5$, což by mohlo ukazovat na přítomnost mesopórů ve vzorcích. V případě vzorku poly(M1)1 vykazujícím neúplně uzavřenou hysterezní smyčku může být hystereze částečně způsobena i v důsledku tvorby dočasných pórů ve vzorku [27]. Porovnání texturních parametrů vzorků poly(M1)1 a poly(M1)2 (Tab. 1) ukazuje, že s prodloužením reakční doby došlo k nárůstu hodnot V_{tot} i V_{mikro} . Nárůst mikropórezního objemu s reakčním časem je však pouze mírný (z hodnoty $V_{\text{mikro}} = 0,14 \text{ cm}^3/\text{g}$ pro $t = 3$ h na $V_{\text{mikro}} = 0,24 \text{ cm}^3/\text{g}$ pro $t = 168$ h). Oproti tomu, nárůst celkového objemu pórů je významnější (z hodnoty $V_{\text{tot}} = 0,30 \text{ cm}^3/\text{g}$ pro $t = 3$ h na $V_{\text{tot}} = 0,86 \text{ cm}^3/\text{g}$ pro $t = 168$ h). Je tedy možno konstatovat, že prodloužení reakční doby způsobilo především nárůst objemu mesopórů popřípadě větších pórů v polymeru. Domníváme se,

že výrazný nárůst mesoporézního objemu je důsledkem vzájemného propojování drobných částecek polymeru v pozdější fázi polymerizace [18]. Obr. 23 ukazuje adsorpční a desorpční izotermu N₂ na polymeru poly(M1)3, který byl připraven za podmínek $T = 75\text{ °C}$ a $t = 168\text{ h}$. Typově se izotermy na poly(M1)3 neliší od izoterem na poly(M1)2, nicméně rozbor texturních parametrů z Tab. 2 ukazuje, že zvýšení polymerizační teploty mělo především vliv na nárůst mesoporézního objemu v polymeru, tedy, že zvýšení reakční teploty podpořilo vzájemné propojování drobných částecek mikroporézního polymeru.



Obrázek 22: adsorpční a desorpční izotermy N₂ (77K) na poly(M1)1 a poly(M1)2. Reakční podmínky přípravy vzorků: poly(M1)1 - laboratorní teplota, $t = 3\text{ h}$, poly(M1)2 - laboratorní teplota, $t = 168\text{ h}$.

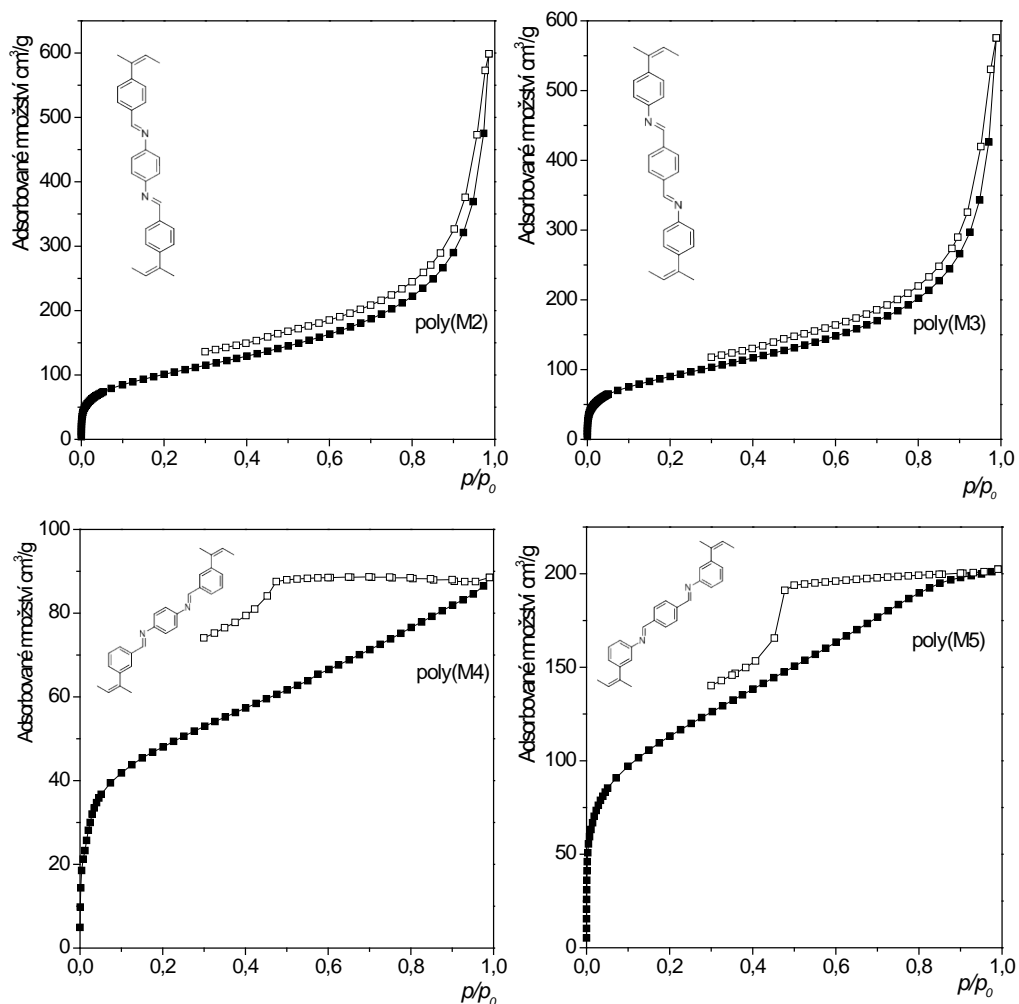


Obrázek 23: adsorpční a desorpční izoterma N₂ (77K) na poly(M1)3. Reakční podmínky přípravy vzorku 75 °C , $t = 168\text{ h}$.

Obr. 24 ukazuje adsorpční a desorpční izotermy N_2 na polymerech poly(M2), poly(M3) poly(M4) a poly(M5) z Tab. 3. Polymery byly připraveny za stejných podmínek (laboratorní teplota, $t = 168$ h) liší se však chemickou strukturou monomerních jednotek (Tab. 3).

Adsorpční izotermy všech polymerů vykazují strmý nárůst množství adsorbovaného dusíku při nízkých tlacích dusíku, což svědčí o přítomnosti mikropórů ve vzorcích. V rozmezí p/p_0 od 0,2 do 1,0 vykazují adsorpční izotermy vzorků poly(M4) a poly(M5) téměř lineární nárůst adsorbovaného množství dusíku. Oba vzorky vykazují adsorpční-desorpční hysterezi, přičemž hysterezní smyčka je zčásti neuzavřená. Tato zjištění naznačují, že kromě záchytu dusíku v permanentních mesopórech dochází při vyšších rovnovážných tlacích dusíku ve vzorcích poly(M4) a poly(M5) též k tvorbě a zaplňování dočasných pórů. Adsorpční a desorpční izotermy vzorků poly(M2) a poly(M3) vykazují při vyšších rovnovážných tlacích dusíku výrazně jiný charakter. Pro hodnoty $p/p_0 > 0,7$ je u těchto vzorků patrný strmý nárůst adsorbovaného množství dusíku, který je typický pro kapilární kondenzaci dusíku v mesopórech. Hysterezní smyčka na adsorpčních-desorpčních izotermách poly(M2) a poly(M3) je uzavřena, což je v souladu s představou, že vzorky obsahují permanentní mesopóry. S ohledem na rozdílný charakter izoterm vzorků poly(M4) a poly(M5) na straně jedné a vzorků poly(M2) a poly(M3) na straně druhé vykazují tyto dvojice vzorků rozdílný podíl mikroporozity na celkové porozitě: u vzorků poly(M4) a poly(M5) se podíl $V_{\text{mikro}}/V_{\text{tot}}$ pohybuje v intervalu 0,43 – 0,48 zatímco u vzorků poly(M2) a poly(M3) je hodnota $V_{\text{mikro}}/V_{\text{tot}}$ rovna 0,14. Dvojice vzorků poly(M2) a poly(M3) a dvojice vzorků poly(M4) a poly(M5) se navzájem strukturně liší především polohami na koncových fenylových skupinách (Ph) spojek Ph-CH=N-Ph'-N=CH-Ph a Ph-N=CH-Ph'-CH=N-Ph, na které jsou připojeny polyacetylenové řetězce, případně nezreagované ethynylové skupiny (Ph' je 1,4-fenylen). V případě poly(M2) a poly(M3), jsou řetězce (nebo nezreagované ethynylové skupiny) připojeny na Ph skupiny v *para* poloze vůči skupině CH=N. V případě poly(M4) a poly(M5) jsou řetězce (nebo nezreagované ethynylové skupiny) připojeny na Ph skupiny v *meta* poloze vůči skupině CH=N. Předpokládejme, že k tvorbě mesopórů v sítích připravených z M2 až M5 dochází v důsledku propojování drobných částec polymeru v pozdějších fázích polymerizace. Toto propojování by mělo být snazší v případě polymerizace M2 a M3 než v případě polymerizace M4 a M5. Postranní ethynylové skupiny na

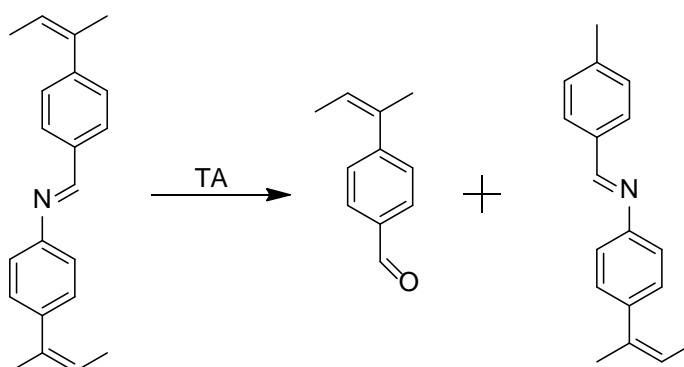
mikročástečkách polymeru, které by měly spolu zreagovat, aby byla podpořena tvorba mesopóru, jsou totiž stericky dostupnější v případě poly(M2) a poly(M3) (*para* pozice ethylylových skupin) než v případě poly(M4) a poly(M5) (*meta* pozice ethylylových skupin). Tato úvaha je v souladu s výsledky texturní charakterizace diskutovaných polymerů metodou adsorpce/desorpce N₂.



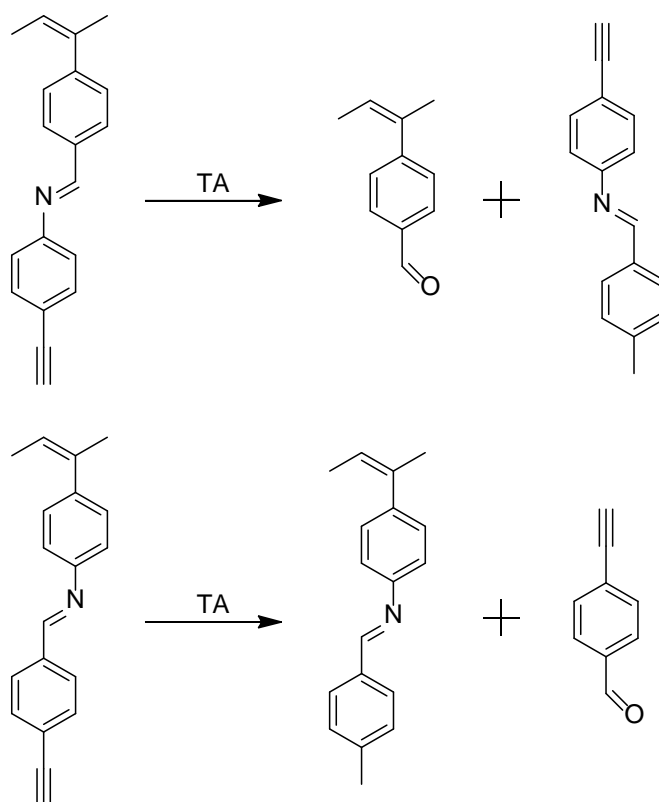
Obrázky 24: adsorpční a desorpční izotermy N₂ (77 K) na poly(M2), poly(M3), poly(M4) a poly(M5). Reakční podmínky přípravy vzorků: laboratorní teplota, reakční čas 168 h.

5.3. Postpolymerizační modifikace polymeru poly(M1)2

Polymer poly(M1)2 jehož příprava a charakterizace je popsána v kapitole 5.1.1 byl podroben postpolymerizační reakci s *p*-tolualdehydem cílené na modifikaci skupin HC=N. Očekávali jsme, že větvicí monomerní jednotky polymeru budou zčásti modifikovány podle Obr. 25. Tedy, že dojde k otevření spojky CH=N, přičemž (i) na anilinové zakončení otevřené spojky bude navázána molekula *p*-tolualdehydu za vzniku segmentu – Ph'N=CHPh'CH₃ a (ii) aldehydové zakončení otevřené spojky zůstane nezměněné. Dále jsme očekávali, že lineární jednotky přítomné v malém množství v síti budou modifikovány podle Obr. 26. Tedy, že dojde k otevření spojky CH=N a ze sítě budou uvolněny nízkomolekulární segmenty s nezreagovanými ethynyllovými skupinami, tj. 4-ethynylbenzaldehyd a 4-ethynylanilin, přičemž 4-ethynylanilin bude případně reakcí s *p*-tolualdehydem přeměněn na příslušnou Schiffovu bázi. Zbývající části lineárních jednotek zůstanou navázány na polymer a ponесou aldehydové zakončení a zakončení typu –Ph'N=CHPh'CH₃.



Obrázek 25: Předpokládané produkty postpolymerizační modifikace větvicích jednotek polymerní sítě poly(M1)2 pomocí reakce s *p*-tolualdehydem (TA).

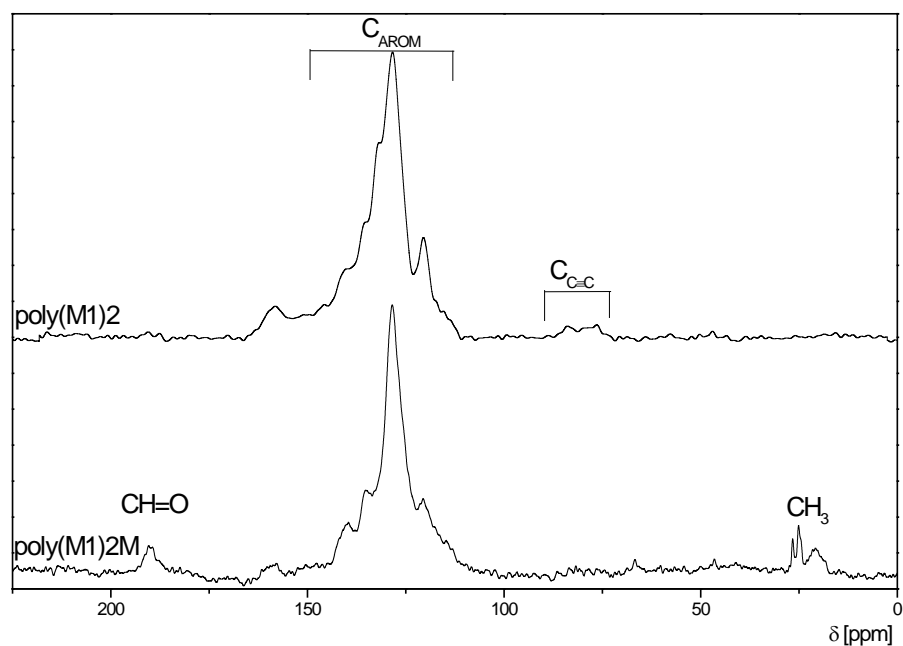


Obrázek 26: Předpokládané produkty postpolymerizační modifikace lineárních jednotek polymerní sítě poly(M1)₂ pomocí reakce s *p*-tolualdehydem (TA).

Vlastní reakce byla provedena následujícím způsobem: 100 mg poly(M1)₂ (0,4 mmol skupin HC=N) bylo dispergováno ve 2 ml CDCl₃ a k této disperzi bylo přidáno 0,5 ml (4 mmol) *p*-tolualdehydu. Vzniklá reakční směs byla míchána po dobu 3 dnů za laboratorní teploty. Po této době byl polymer odfiltrován a filtrát byl analyzován metodou ¹H NMR. Oddělený polymer byl promyt dichlormethanem, vysušen a následně analyzován metodami ¹³C CP/MAS NMR a metodou adsorpce N₂. ¹H NMR analýza filtrátu prokázala přítomnost látek s následujícími dvojicemi charakteristických signálů: (i) $\delta = 3,28$ ppm, $\delta = 9,93$ ppm a (ii) $\delta = 3,06$ ppm, $\delta = 8,39$ ppm. První dvojice signálů koresponduje s charakteristickými signály 4-ethynylbenzaldehydu (C≡CH, $\delta = 3,28$ ppm, HC=O, $\delta = 9,93$ ppm). Druhá dvojice signálů koresponduje s charakteristickými signály *N*-(4-methylbenzyliden)(4-ethynylanilin)u (C≡CH, $\delta = 3,06$ ppm, CH=N, $\delta = 8,39$ ppm) ^[20]. Toto zjištění je v souladu s představou, že uvolnění nízkomolekulárních segmentů z poly(M1)₂ proběhlo podle schématu na Obr. 27. ¹³C CP/MAS NMR spektrum modifikovaného polymeru poly(M1)₂/M je ukázáno spolu se spektrem nemodifikovaného polymeru na

Obr. 27. Z porovnání těchto spekter je zřejmé, že v důsledku reakce poly(M1)2 s *p*-tolualdehydem došlo k otevření části azomethinových spojek polymeru a navázání *p*-tolualdehydu na polymerní síť. Toto potvrzuje (i) přítomnost signálů u $\delta = 190$ ppm (CH=O) a $\delta = 20$ ppm (CH₃) ve spektru poly(M1)2M. Z porovnání ¹³C CP/MAS NMR spekter poly(M1)2 a poly(M1)2M je dále zřejmá absence slabých signálů uhlíků ethynylových skupin (oblast $\delta = 70 - 90$ ppm) ve spektru poly(M1)2M. Toto zjištění je v souladu s představou uvedenou na Obr. 26, podle které měly být v důsledku uvolnění spojky CH=N od polymeru odděleny a do kapalně fáze převedeny nízkomolekulární segmenty s nezreagovanými ethynylovými skupinami. Výše uvedená zjištění z ¹³C CP/MAS NMR spektroskopie jsou tedy v souladu s představou, že modifikace poly(M1)2 proběhla podle schémat uvedených na Obr. 25 a 26. V ¹³C CP/MAS NMR spektru poly(M1)2M je nicméně patrný slabý ostrý signál u $\delta = 25$ ppm. Svou ostrostí koresponduje tento signál s ¹³C CP/MAS NMR signály nízkomolekulárních látek. Domníváme se proto, že tento signál přísluší CH₃ skupinám molekul *p*-tolualdehydu, které se nám nepodařilo z polymeru po jeho modifikaci dokonale odstranit.

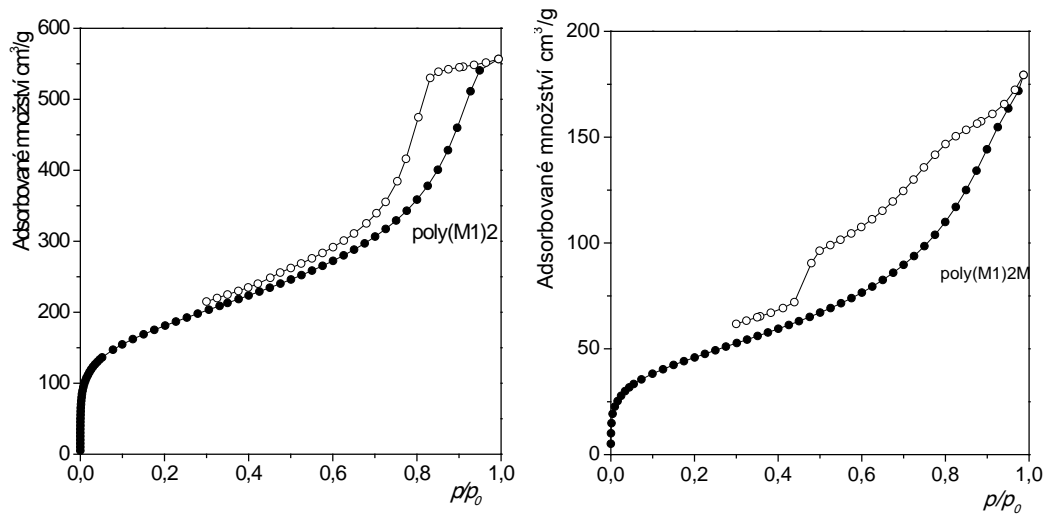
Obr. 28 porovnává adsorpční-desorpční izotermy N₂ na původním poly(M1)2 a modifikovaném poly(M1)2M. Texturní charakteristiky těchto dvou vzorků jsou porovnány v Tab. 4. Ukazuje se, že i po modifikaci si poly(M1)2M zachoval mikroporézní texturu i když s výrazně nižší hodnotou S_{BET} (168 m²/g). Obr. 29 ukazuje distribuci průměrů mikropórů pro poly(M1)2 a poly(M1)2M. Z Obr. 29 je zřejmé, že distribuce průměru mikropórů poly(M1)2M je mírně rozšířena a její maximum je mírně posunuto k vyšším průměrům mikropórů v porovnání s toutéž distribucí u původního nemoifikovaného vzorku poly(M1)2.



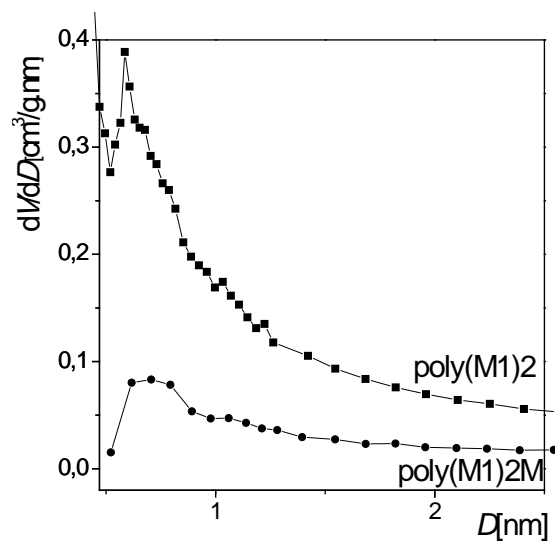
Obrázek 27: ^{13}C CP/MAS NMR spektra polymerů poly(M1)2 a poly(M1)2M.

Tabulka 4: Porovnání texturních charakteristik nemodifikovaného poly(M1)2 a modifikovaného poly(M1)2M. Hodnoty S_{BET} , V_{tot} a V_{mikro} značí specifický povrch, celkový objem pórů a objem mikropórů polymerů.

Kód polymeru	S_{BET} [m ² /g]	V_{tot} [cm ³ /g]	V_{mikro} [cm ³ /g]	$V_{\text{mikro}}/V_{\text{tot}}$
Poly(M1)2	653	0,86	0,24	0,28
Poly(M1)2M	168	0,28	0,06	0,21



Obrázky 28: Adsorpční a desorpční izotermy N_2 (77 K) na poly(M1)2 a poly(M1)2M.



Obrázek 29: Distribuce průměru mikroporů polymerních sítí poly(M1)2 a poly(M1)2M.

6. Závěr

Bylo prokázáno, že řetězová koordinační polymerizace *N*-(4-ethynylbenzyliden)(4-ethynylanilin)u katalyzovaná komplexem [Rh(NBD)acac] v prostředí dichlormethanu poskytuje mikro/mesoporézní polyacetylenové sítě, ve kterých jsou polyacetylenové řetězce navzájem propojeny *N*-benzylidenanilinovými spojkami. Optimalizační studie této polymerizace ukázala, že s rostoucí teplotou a dobou polymerizace narůstá konverze ethynylových skupin na monomerních jednotkách polymerů a současně i specifický povrch polymerů (nejvyšší hodnota 748 m²/g). Specifický povrch při vyšších teplotách a reakčních časech narůstá především v důsledku tvorby mesopórů v polymerech. Při polymerizacích provedených za laboratorní teploty nedochází k disociaci azomethinové skupiny v polymerech, částečná disociace této skupiny je však pozorována při polymerizacích provedených za teploty 75 °C. Poly[*N*-(4-ethynylbenzyliden)(4-ethynylanilin)] je možné postpolymerizačně modifikovat reakcí s *p*-tolualdehydem, při které dojde k částečnému otevření azomethinové spojky v monomerních jednotkách polymeru a ke kovalentnímu navázání *p*-tolualdehydu na anilinový konec otevřené spojky. Současně jsou ze sítě uvolněny nízkomolekulární segmenty s nezreagovanými ethynylowymi skupinami. Při této modifikaci je zachována porézní textura polymeru i když s výrazně nižším specifickým povrchem.

Byla provedena srovnávací studie polymerizace čtyř diethynylarenů obsahujících rigidní segmenty PhCH=N(Ph')N=CHPh a PhN=CH(Ph')CH=NPh (Ph' je 1,4-fenylen) substituované na obou koncových benzenových jádrech jednou ethynylovou skupinou umístěnou buď do polohy *para* (lineární monomery) nebo *meta* (lomené monomery). Polymerizace probíhající za laboratorní teploty byly katalyzovány komplexem [Rh(NBD)acac] v prostředí dichlormethanu, přičemž všechny polymerizace poskytly vysoké výtěžky příslušných polyacetylenových sítí s porézní texturou a specifickým povrchem v intervalu 174 až 408 m²/g. Typ polymerizovaného monomeru ovlivnil především distribuci velikostí pórů v připravené síti. Polymery připravené polymerizací lineárních monomerů vykazovaly mikro/mesoporézní texturu s vysokým zastoupením mesopórů. U polymerů připravených polymerizací lomených monomerů byl obsah mesopórů výrazně nižší a textura těchto polymerů se blížila textuře mikroporézní.

7. Seznam použité literatury

- [1] D. C. Wu, F. Xu, B. Sun, R. W. Fu, H. K. He, K. Matyjaszewski, *Chemical Reviews* **2012**, *112*, 3959.
- [2] R. Dawson, A. I. Cooper, D. J. Adams, *Progress in Polymer Science* **2012**, *37*, 530.
- [3] S. J. Xu, Y. L. Luo, B. E. Tan, *Macromolecular Rapid Communications* **2013**, *34*, 471.
- [4] Y. Morisaki, M. Gon, Y. Chujo, *Journal of Polymer Science Part A-Polymer Chemistry* **2013**, *51*, 2311.
- [5] N. B. McKeown, *ISRN Materials Science* **2012**, *2012*, 16.
- [6] P. R. Chopade, J. Louie, *Advanced Synthesis & Catalysis* **2006**, *348*, 2307.
- [7] X. J. Yin, J. S. Miao, Y. P. Xiang, H. B. Wu, Y. Cao, C. L. Yang, *Macromolecular Rapid Communications* **2015**, *36*, 1658.
- [8] T. Masuda, T. Mouri, T. Higashimura, *Bulletin of the Chemical Society of Japan* **1980**, *53*, 1152.
- [9] P. Štěpnička, I. Císařová, J. Sedláček, J. Vohlídal, M. Polášek, *Collection of Czechoslovak Chemical Communications* **1997**, *62*, 1577.
- [10] J. Z. Liu, J. W. Y. Lam, B. Z. Tang, *Chemical Reviews* **2009**, *109*, 5799.
- [11] S. W. Yuan, B. Dorney, D. White, S. Kirklin, P. Zapol, L. P. Yu, D. J. Liu, *Chemical Communications* **2010**, *46*, 4547.
- [12] J. X. Jiang, F. Su, H. Niu, C. D. Wood, N. L. Campbell, Y. Z. Khimyak, A. I. Cooper, *Chemical Communications* **2008**, 486.
- [13] J. X. Jiang, F. Su, A. Trewin, C. D. Wood, N. L. Campbell, H. Niu, C. Dickinson, A. Y. Ganin, M. J. Rosseinsky, Y. Z. Khimyak, A. I. Cooper, *Angewandte Chemie-International Edition* **2008**, *47*, 1167.
- [14] J. R. Holst, E. Stockel, D. J. Adams, A. I. Cooper, *Macromolecules* **2010**, *43*, 8531.
- [15] J. X. Jiang, F. Su, A. Trewin, C. D. Wood, H. Niu, J. T. A. Jones, Y. Z. Khimyak, A. I. Cooper, *Journal of the American Chemical Society* **2008**, *130*, 7710.

- [16] R. Dawson, A. Laybourn, R. Clowes, Y. Z. Khimyak, D. J. Adams, A. I. Cooper, *Macromolecules* **2009**, *42*, 8809.
- [17] V. Hanková, E. Slováková, J. Zedník, J. Vohlídal, R. Sivkova, H. Balcar, A. Zukal, J. Brus, J. Sedláček, *Macromolecular Rapid Communications* **2012**, *33*, 158.
- [18] E. Slováková, A. Zukal, J. Brus, H. Balcar, L. Brabec, D. Bondarev, J. Sedláček, *Macromolecular Chemistry and Physics* **2014**, *215*, 1855.
- [19] S. Stahlová, E. Slováková, P. Vaňkátová, A. Zukal, M. Kubů, J. Brus, D. Bondarev, R. Moučka, J. Sedláček, *European Polymer Journal* **2015**, *67*, 252.
- [20] H. Balcar, J. Čejka, J. Kubišta, L. Petrušová, P. Kubát, V. Blechta, *Collection of Czechoslovak Chemical Communications* **2000**, *65*, 203.
- [21] H. Balcar, J. Sedláček, J. Zedník, V. Blechta, P. Kubát, J. Vohlídal, *Polymer* **2001**, *42*, 6709.
- [22] H. Balcar, J. Sedláček, J. Vohlídal, J. Zedník, V. Blechta, *Macromolecular Chemistry and Physics* **1999**, *200*, 2591.
- [23] S. Stahlová, J. Sedláček, J. Svoboda, M. Polášek, J. Zedník, *Australian Journal of Chemistry* **2015**, *68*, 1237.
- [24] R. D. Rossi, S. P. Fenelli, "Process for the preparation of ethynylbenzaldehydes", Google Patents, 1988.
- [25] I. M. Brown, D. J. Leopold, S. Mohite, T. C. Sandreczki, *Synthetic Metals* **1995**, *72*, 269.
- [26] J. Vohlídal, A. Julák, K. Štulík, "*Chemické a analytické tabulky*", Grada Publishing, spol. s r.o., Praha, 1999, p. 652/.
- [27] A. Zukal, E. Slováková, H. Balcar, J. Sedláček, *Macromolecular Chemistry and Physics* **2013**, *214*, 2016.