

UNIVERZITA KARLOVA V PRAZE

Přírodovědecká fakulta

Studijní program: Makromolekulární chemie



KONJUGOVANÉ PORÉZNÍ POLYMERY ODVOZENÉ OD
DIETHYNYLARENŮ ŘETĚZOVOU POLYMERIZACÍ A
POLYCYKLOTRIMERIZACÍ

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

Disertace

Školitel: Doc. RNDr. Jan Sedláček, Dr.

Školitel-konzultant: RNDr. Hynek Balcar, CSc.

Praha 2015

Mgr. Eva SLOVÁKOVÁ

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

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

PROHLÁŠENÍ

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

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

V Praze dne 24. července 2015

.....

podpis

ABSTRAKT

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

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

ABSTRACT

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

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

KLÍČOVÁ SLOVA

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

KEYWORDS

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

PODĚKOVÁNÍ

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

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

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

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

OBSAH

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

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

1 LITERÁRNÍ PŘEHLED

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

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

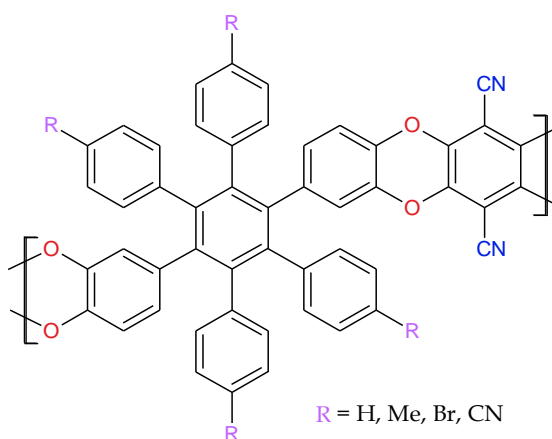
Výzkum v oboru MOP prochází rychlým rozvojem, proto není překvapením, že terminologie v tomto oboru a klasifikace jednotlivých skupin MOP nejsou dosud zcela ustálené. Například, první práce pojednávající o MOP označovaly tyto polymery jako „Nanoporézní organické polymery“ [22] ve snaze zdůraznit, že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

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

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

1.1.1 Příčiny vzniku mikropórů v MOP

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

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

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

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

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

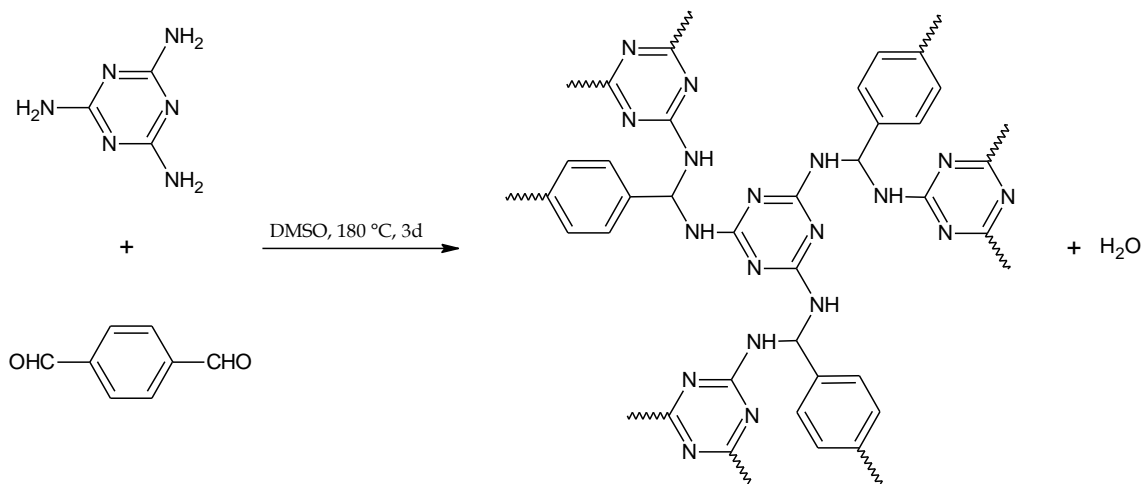


Schéma 1 Vznik MOP reakcí melaminu s tereftalaldehydem.

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

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

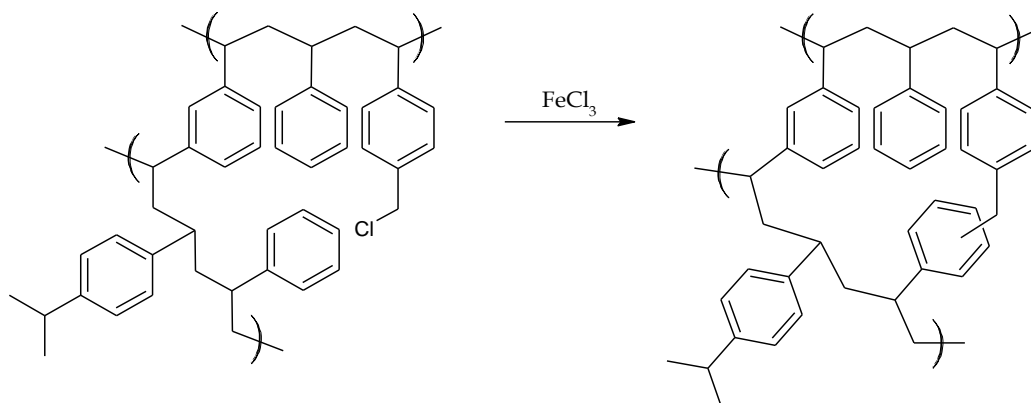


Schéma 2 Dosíťování kopolymeru typu PS/DVB Friedelovou-Craftsovou reakcí.

1.1.2 Konjugované mikroporézní polymery (CMP)

Konjugované mikroporézní polymery, z anglického názvu Conjugated Microporous Polymers (CMP), jsou nejintenzivněji studovanou skupinou MOP [34–37]. Mikroporozita polymerů typu CMP je dána hustým síťováním (někdy kombinovaným s větvením) rigidních segmentů těchto polymerů. Rigidita segmentů vychází z faktu, že většina (často 100 %) uhlíkových atomů těchto polymerů vykazuje sp² nebo sp hybridizaci, přičemž uhlíkové atomy s sp² hybridizací většinou tvoří rigidní aromatická jádra, která se dostávají do částečné π-konjugace se sousedními segmenty polymeru. Konjugovaný charakter CMP pak v první řadě přispívá k dosažení mikroporézní textury těchto polymerů. Konjugace a přítomnost vhodných aromatických jader a funkčních skupin v některých případech propůjčují polymerům typu CMP zajímavé vlastnosti, např. luminiscenci, využitelné (v kombinaci s mikroporozitou) aplikačně např. pro konstrukci senzorů [38–40].

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

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

1.1.3 Konjugované mikroporézní polymery odvozené od MEA spojovacími a click reakcemi

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

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

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

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

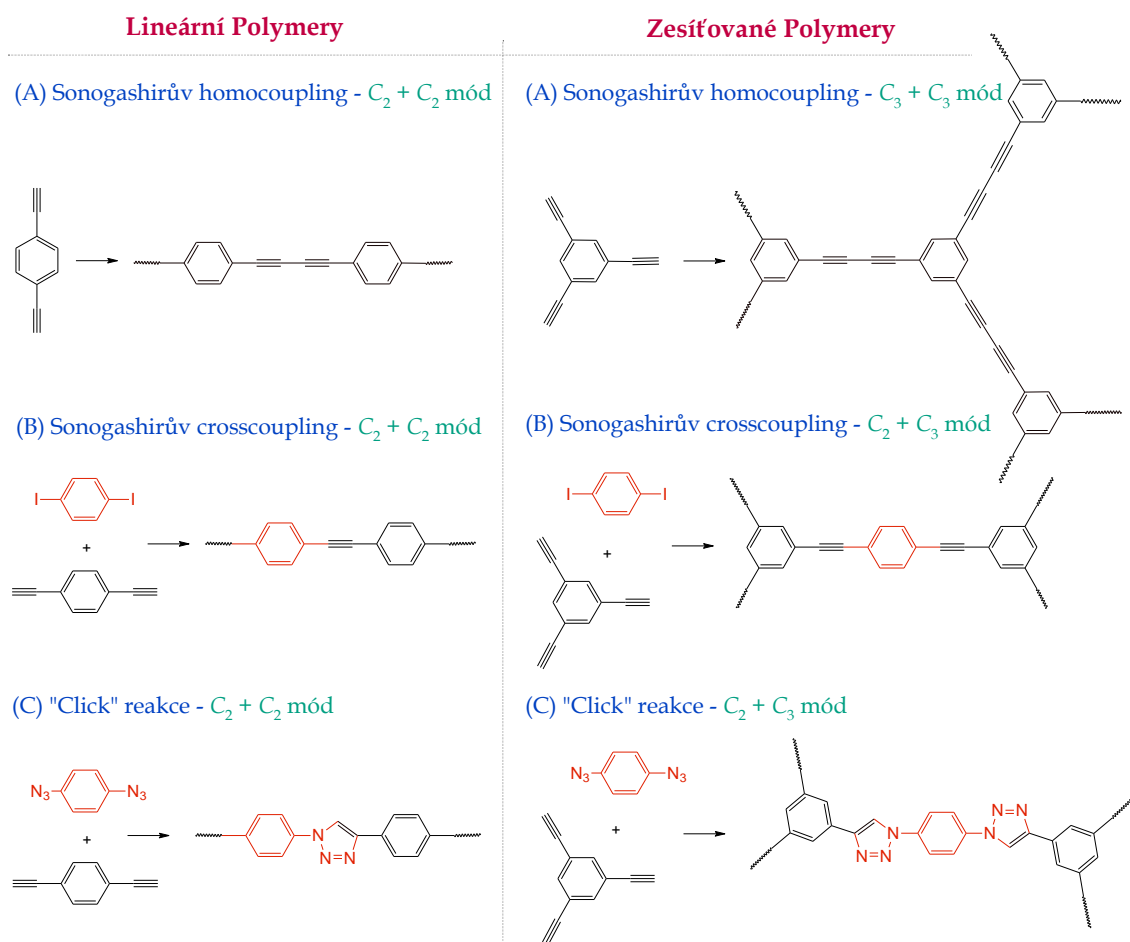


Schéma 3 Sonogashirovy spojovací reakce a click reakce provedené v módu C₂ + C₂ poskytujícím lineární polymer a v módech C₂ + C₃ nebo C₃ + C₃ vedoucích k zesíťovanému CMP.

1.1.4 Konjugované mikroporézní polymery odvozené od MEA polycyklotrimerizacemi

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

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

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

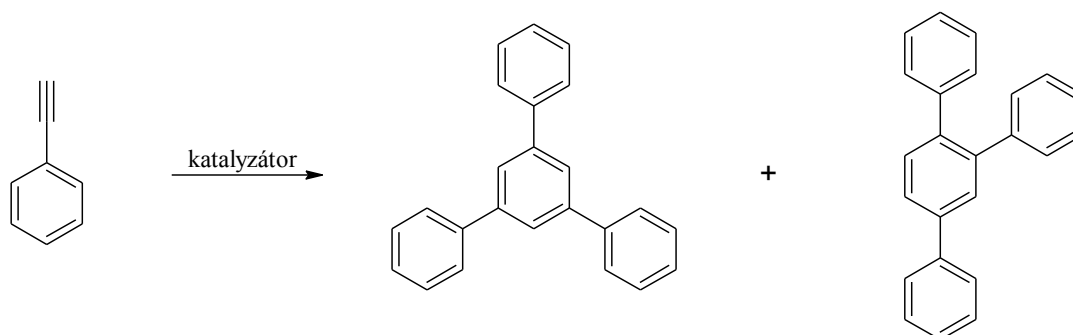
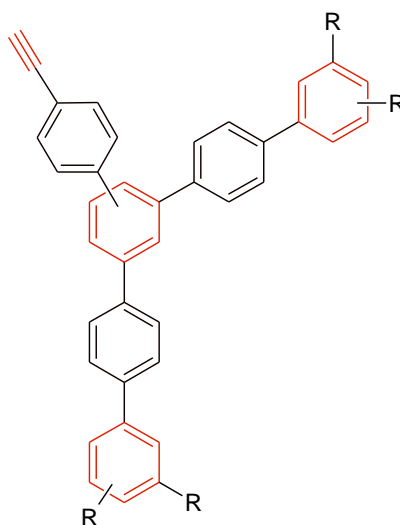


Schéma 4 Cyklotrimerizace PhA za vzniku 1,3,5- a 1,2,4-trifenylbenzenů.

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

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



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

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

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

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

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

1.2 Substituované polyacetyleny jako produkty řetězové polymerizace substituovaných acetylenů

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

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

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

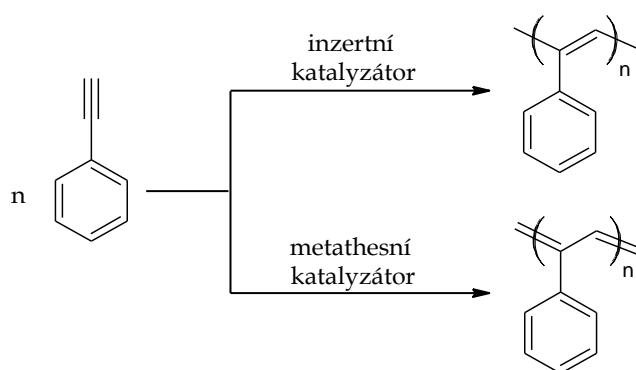


Schéma 5 Řetězová koordinační polymerizace PhA v inzertním a metathesním módu.

Tab. 2 Přehled katalyzátorů koordinačních polymerizací substituovaných acetylenů.

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

1.2.1 Mechanismus metathesních polymerizací substituovaných acetylenů

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

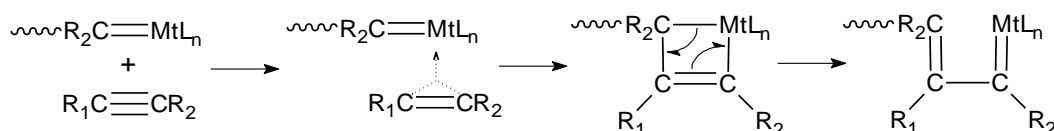
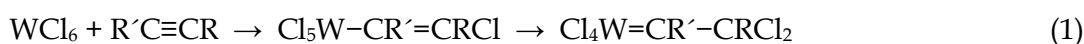


Schéma 6 Mechanismus propagace metathesní polymerizace ukázaný na příkladu polymerizace disubstituovaného acetylenu.

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

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



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

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

1.2.2 Mechanismus inzertních polymerizací substituovaných acetylenů

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

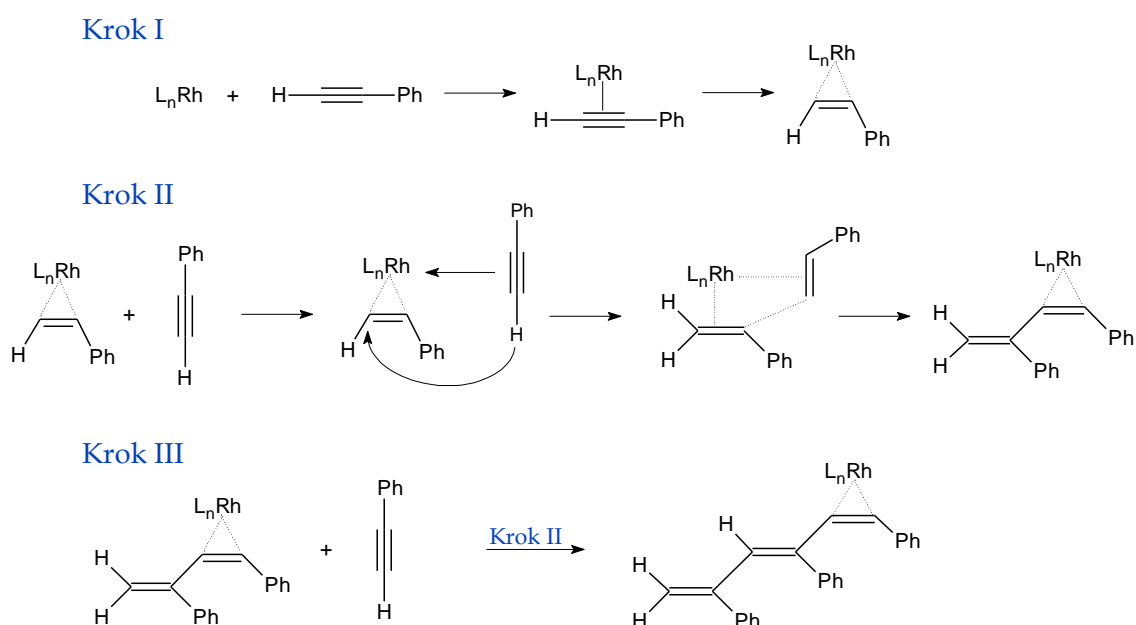


Schéma 7 Mechanismus propagace při polymerizaci fenylacetylenů na monometalickém Rh katalyzátoru navržený Ogawou a kol.

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

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

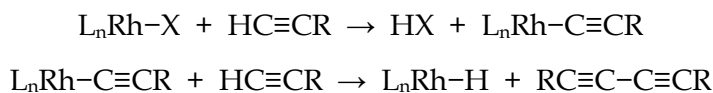


Schéma 8 Mechanismus iniciační fáze polymerizace na Rh katalyzátoru navržený Kishimotou a kolektivem. X značí ligand odstupující z molekuly katalyzátoru.

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



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

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

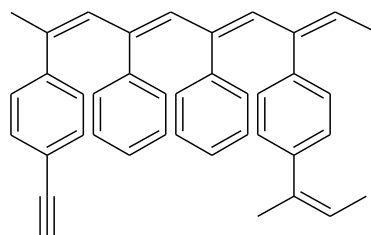
Ogawou tak Kishimotou, kteří oba uvažují aktivní roli acetylenického vodíku (přítomného pouze v monosubstituovaných monomerech) při polymerizaci. Polymerizační katalyzátory na bázi komplexů Rh vykazují (na rozdíl od katalyzátorů metathesních) vysokou odolnost vůči polárním skupinám polymerizačního systému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

1.2.3 Substituované polyacetyleny s nelineární architekturou

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

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

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



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

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

2 CÍLE DISERTAČNÍ PRÁCE

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

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

3 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

3.1 Použité chemikálie

Monomery

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

Polymerizační katalyzátory

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

Polymerizační rozpouštědla

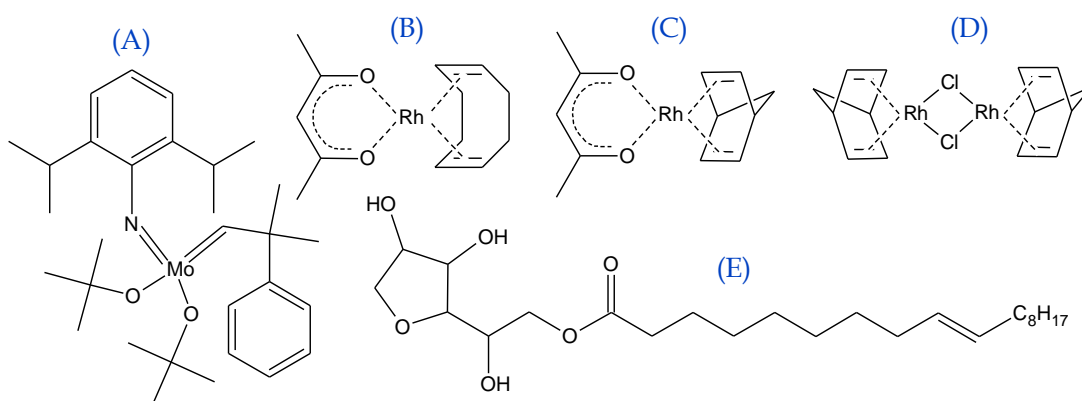
- Benzen (Sigma-Aldrich) použitý jako polymerizační rozpouštědlo pro polymerizace katalyzované Rh katalyzátory byl přečištěn destilací z P₂O₅.
- Benzen (Sigma-Aldrich) použitý jako polymerizační rozpouštědlo pro polymerizace katalyzované W, Ta a Mo katalyzátory, byl nejprve přečištěn destilací z P₂O₅.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

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

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

Další chemikálie

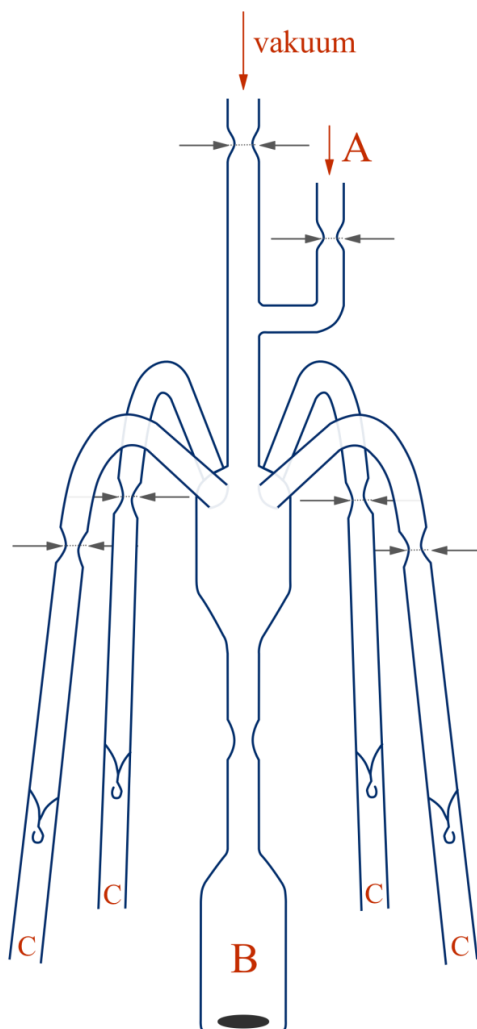
- CH_2Cl_2 (Lachema), methanol, pentan, benzen, THF (vše Sigma-Aldrich) sloužící pro promývání polymerů a v případě THF i pro SEC chromatografii byly použity bez dalšího čištění.
- Span 80 (Sorbitan monooleát, (Sigma-Aldrich) (Obr. 4E) byl použit jako surfaktant při emulzní polymerizaci.



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

3.2 Příprava zásobních roztoků WCl_6 a $TaCl_5$ v benzenu

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



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

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

3.3 Polymerizace

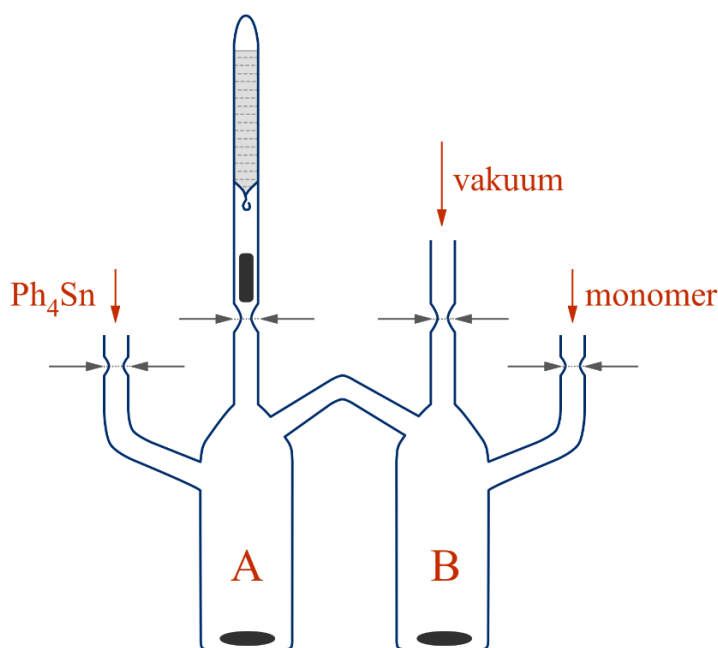
3.3.1 Metathesní polymerizace katalyzované WCl_6 a polycyklotrimerizace katalyzované $TaCl_5$

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

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

Výchozí koncentrace reaktantů v polymerizační směsi při reakcích katalyzovaných

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



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

3.3.2 Metathesní polymerizace katalyzované Schrockovým Mo-karbenem a MoCl₅

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

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

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

3.3.3 Inzertní polymerizace katalyzované Rh katalyzátory

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

3.3.4 Izolace polymerů

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

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

3.3.5 Emulzní polymerizace 1,3-DEB

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

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

3.3.6 Termická postpolymerizační modifikace polymerů

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

3.4 Metody

3.4.1 Size Exclusion Chromatography v uspořádání SEC/PS

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

3.4.2 Size Exclusion Chromatography v uspořádání SEC/MALS

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

3.4.3 ^{13}C CP/MAS NMR

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

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

3.4.4 DR UV-vis spektroskopie

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

3.4.5 Infračervená spektroskopie

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

3.4.6 Adsorpční a desorpční izotermy plynů na připravených polymerech

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

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

3.4.7 Termogravimetrická analýza

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

3.4.8 Skenovací elektronová mikroskopie

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

4 VÝSLEDKY A DISKUZE

4.1 Konjugované porézní polymerní sítě polyacetylenového typu odvozené od diethynylarenů

Tato kapitola je založena na výsledcích publikovaných v:

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

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

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

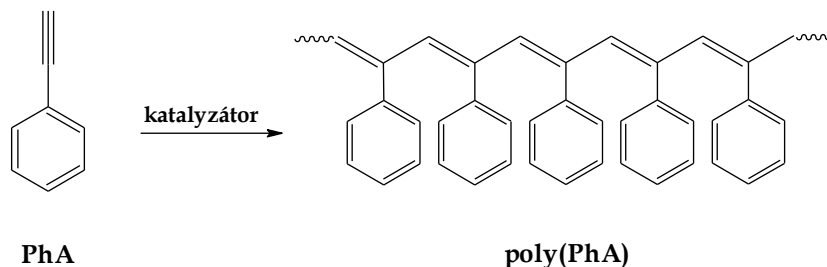


Schéma 9 Řetězová koordinační polymerizace PhA na lineární polymer.

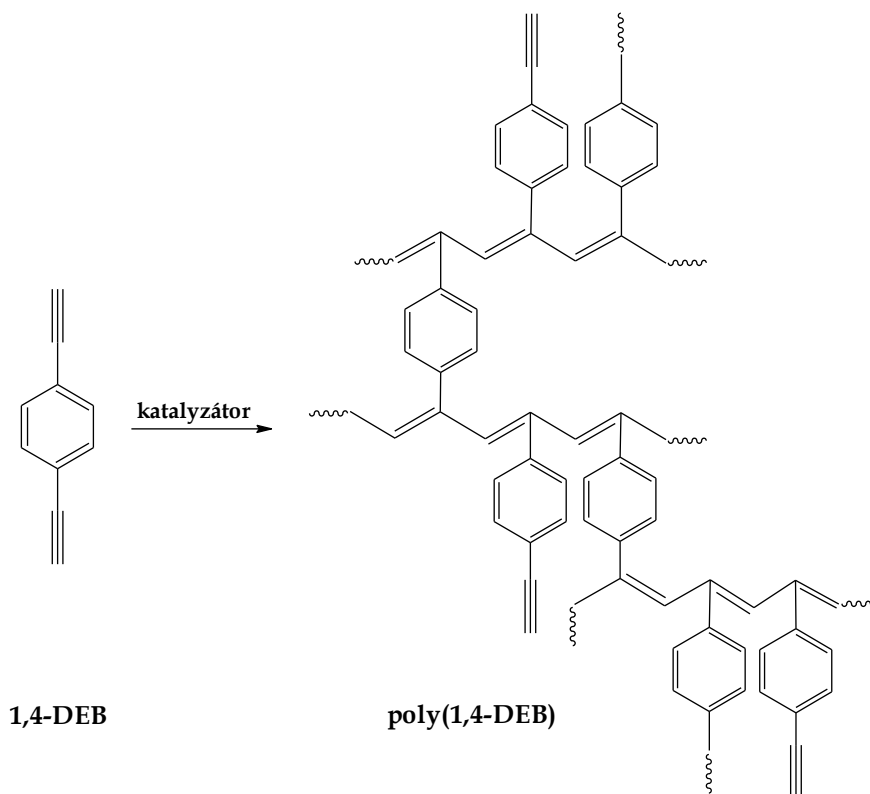


Schéma 10 Řetězová koordinační polymerizace 1,4-DEB na polymerní síť. Reakce byla navržena a studována v rámci řešení disertační práce.

4.1.1 Polymerizace 1,4-DEB na různých typech katalyzátorů

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

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

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

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

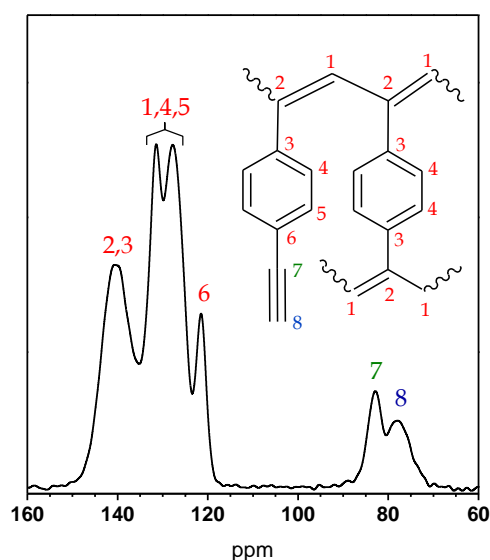
^{a)} Schrockův Mo-karben

^{b)} není stanoveno

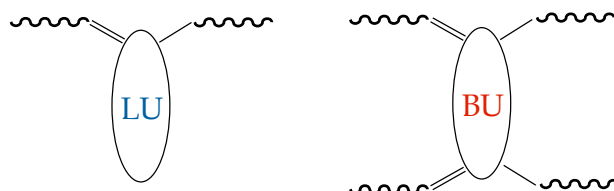
Na rozdíl od metathesních katalyzátorů prokázaly všechny tři testované inertní Rh katalyzátory vysokou účinnost při polymerizaci 1,4-DEB (výtěžek 77 - 85 %). Polymerizace probíhaly jako srážecí a po skončení polymerizace nezůstával žádný polymer rozpuštěný v reakční směsi. Tvorba nerozpustného polymeru byla okem pozorovatelná zhruba 2 - 5 min po smíchání komponent reakční směsi. Po 10 - 20 min od zahájení polymerizace se (zatím míchatelná) reakční směs změnila v monolit gelové konzistence, což je v souladu s představou tvorby trojrozměrné hustě propojené polymerní sítě. V případě polymerizace 1,4-DEB na [Rh(nbd)acac] se podařilo analyzovat vzorek reakční směsi odebraný 2 - 3 min od zahájení polymerizace, a to nezávisle metodou SEC/MALS a metodou SEC využívající PS kalibraci (SEC/PS) [130]. Analýzy poskytly následující hodnoty hmotnostních středů molární hmotnosti (M_w) polymeru přítomného ve směsi: absolutní hodnota $M_w(\text{MALS}) = 3,1 \cdot 10^6$, zdánlivá hodnota $M_w(\text{PS}) = 2,1 \cdot 10^5$. Řádově vyšší hodnota $M_w(\text{MALS})$ než $M_w(\text{PS})$ svědčí o tom, že polymer přítomný ve vzorku byl vysoce větvený. Vysoký stupeň větvení se totiž odrazil v nízkém hydrodynamickém objemu makromolekul polymeru a tudíž i ve výrazně podhodnocené hodnotě $M_w(\text{PS})$, která byla přiřazena pomocí kalibrace lineárními PS standardy. Tato (podhodnocená) zdánlivá hodnota je pak výrazně nižší než skutečná hodnota $M_w(\text{MALS})$ daná rozptylem světla. Výsledek této analýzy ukazuje, že v počátečním stádiu polymerizace 1,4-DEB vzniká vysoce větvený polymer,

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

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



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



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

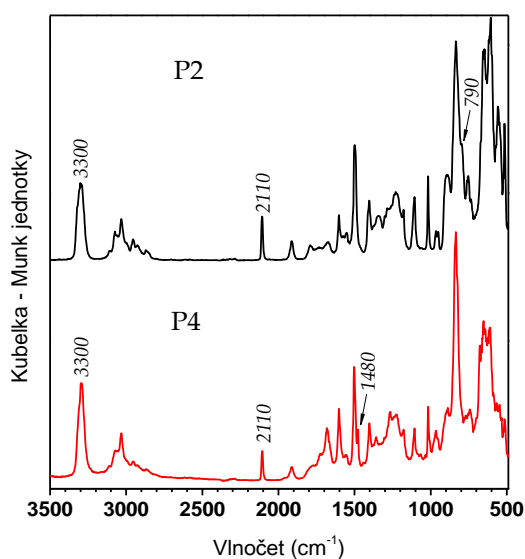
Kvantifikací signálů ^{13}C CP/MAS NMR spekter byla získána hodnota molární frakce větvičích jednotek v polymerní síti (X_{BU}) s použitím vztahu (4), ve kterém A_{sp^2} a A_{sp} reprezentují integrální intenzity signálů příslušející sp^2 a sp uhlíkům a n_{ArM} je počet aromatických uhlíků v monomerní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

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

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

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

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

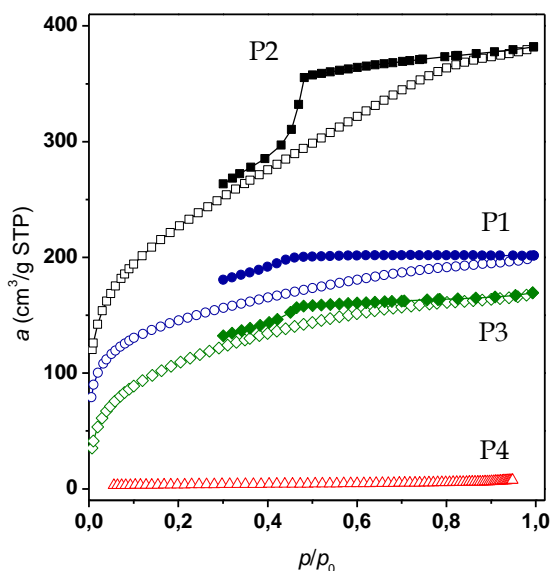


Obr. 9 Infračervená spektra poly(1,4-DEB) získaná polymerizací 1,4-DEB s různými katalyzátory: (P2) $[\text{Rh}(\text{nbd})\text{acac}]$, (P4) $\text{WCl}_6/\text{Ph}_4\text{Sn}$.

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

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

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



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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

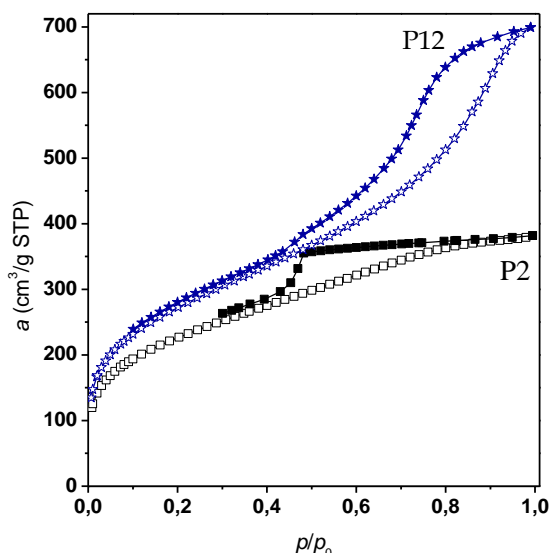
Tab. 6 sumarizuje výsledky získané při polymerizacích 1,4-DEB provedených při různé počáteční koncentraci katalyzátoru a při různé teplotě. Dalším parametrem byla doba reakce. Za podmínek uvedených v Tab. 6 vznikaly poly(1,4-DEB) vždy jako jediné produkty reakce. Spektra FTIR a ^{13}C CP/MAS NMR připravených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

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

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

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

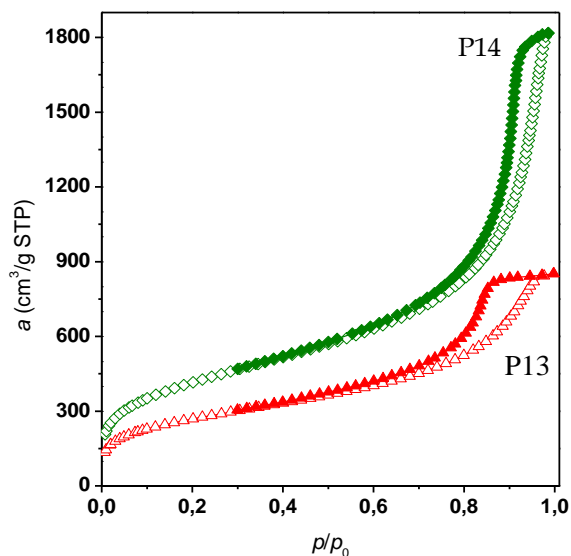
Detailnější rozbor adsorpčních a desorpčních izoterm dusíku na vzorcích připravených za různé teploty a při různé době reakce prokázal, že tyto reakční parametry ovlivňují nejen specifický povrch ale i distribuci pórů poly(1,4-DEB). Obr. 11 ukazuje adsorpční/desorpční N₂ izotermy pro vzorky P2 (připravené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



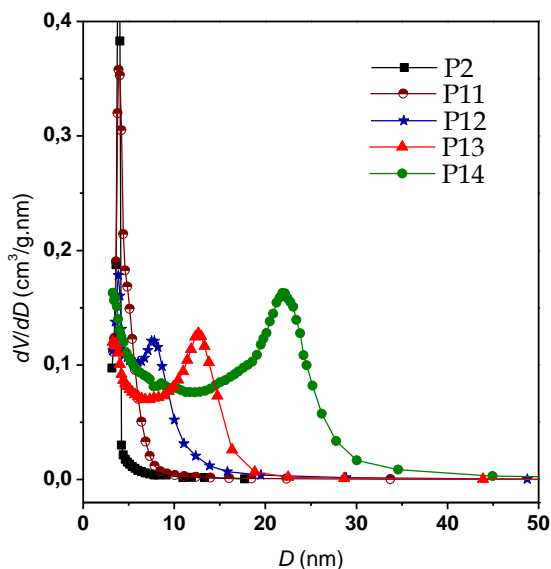
Obr. 11 Adsorpční (prázdné symboly) a desorpční (plné symboly) izotermy N_2 (77 K) pro poly(1,4-DEB) připravený na $[Rh(nbd)acac]$ v CH_2Cl_2 za laboratorní teploty (P2) a při 75 °C (P12). Další specifikace vzorků je v Tab. 6.

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

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



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



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

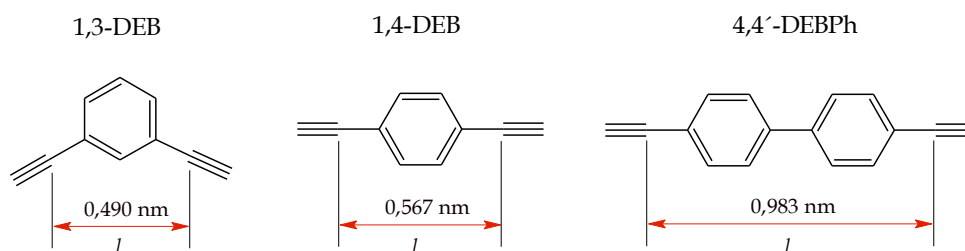
Z rozboru texturních parametrů polymerů z Tab. 6 je možno usuzovat, že nárůst specifického povrchu poly(1,4-DEB) pozorovaný jako důsledek zvýšení reakční teploty a prodloužení doby reakce je zřejmě (alespoň zčásti) způsoben zavedením mesopórů do polymeru. Zajímavé totiž je, že poly(1,4-DEB) z Tab. 6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

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

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

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

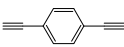
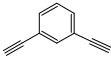
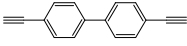
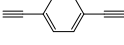
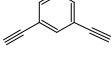
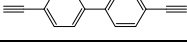
V této kapitole jsou porovnány výsledky polymerizací tří různých diethynylarenů, jejichž vzorce a názvy jsou uvedeny na Obr. 14. Monomery 1,4-DEB a 1,3-DEB jsou dva polohové isomery, které se liší vzájemnou orientací dvou ethynylových skupin na jednom jádře, přičemž velikost jádra monomerů (benzen) zůstává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



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

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

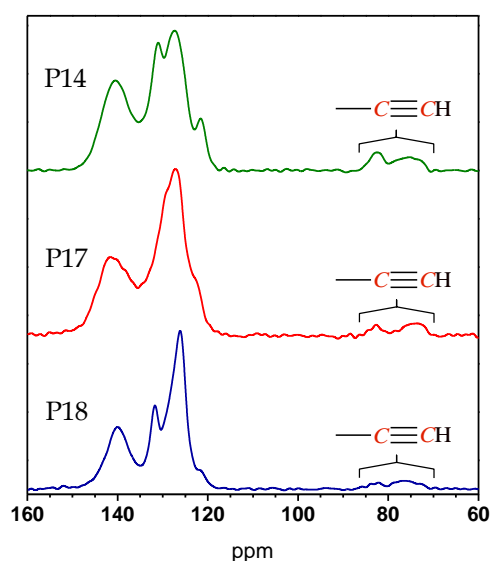
Tab. 7 Polymerizace diethynylarenů na [Rh(nbd)acac] v CH₂Cl₂. Počáteční koncentrace monomeru [mon]₀ = 0,6 mol/l. Y výtěžek polymeru, X_{BU} molární podíl větvících jednotek v polymeru, S_{BET} specifický povrch polymeru, V_{mi} objem mikropórů, V_{meso} a D_{meso} objem a nejpravděpodobnější průměr mesopórů.

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

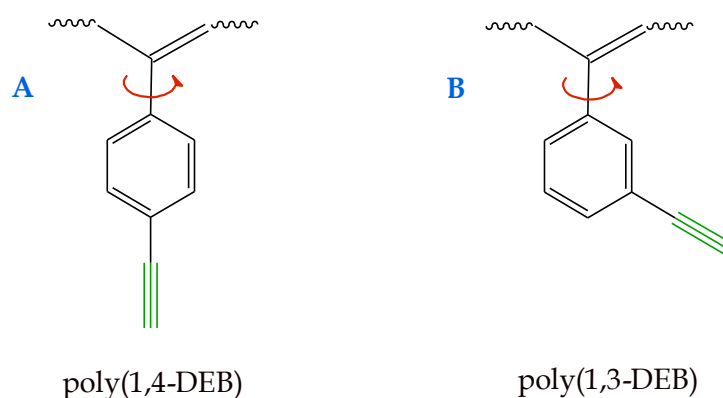
a) [kat]₀ = 6 mmol/l, reakční čas 3 hodiny b) [kat]₀ = 18 mmol/l, reakční čas 72 hodin c) není dosud publikováno

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

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

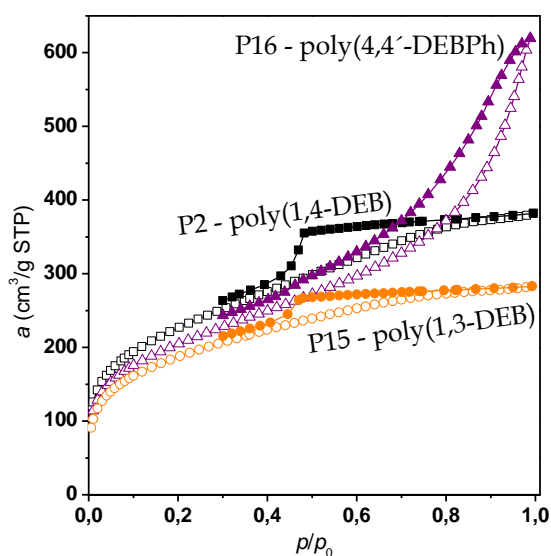


Obr. 15 ¹³C CP/MAS NMR spektra poly(1,4-DEB) (P14), poly(1,3-DEB) (P17) a poly(4,4'-DEBPh) (P18) (Tab. 7).

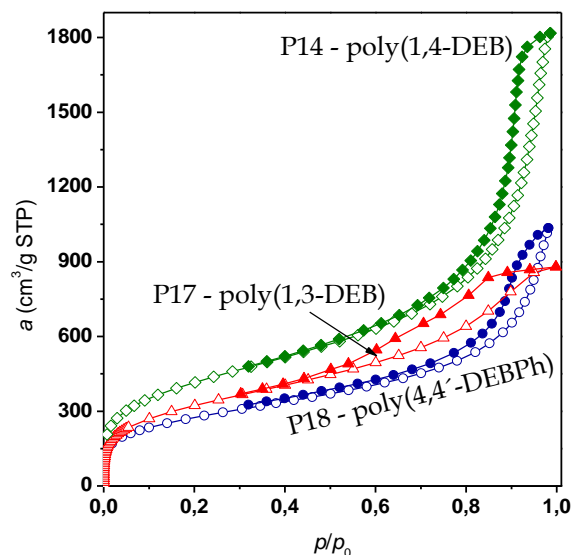


Obr. 16 Rotace kolem jednoduché vazby Ph-C_{chain} u lineárních jednotek poly(1,4-DEB) a poly(1,3-DEB).

Všechny polymery z Tab. 7 vykazovaly vysokou aktivitu při adsorpci N₂ (77 K) (Obr. 17 a Obr. 18). Analýza adsorpčních/desorpčních izoterm N₂ na polymerech připravených za laboratorní teploty (podmínky A) ukázala, že polymery mají převážně mikroporézní texturu. Adsorpční izotermy N₂ (Obr. 17) poskytly pro tyto polymery hodnoty S_{BET} od 653 m²/g do 809 m²/g a V_{mi} od 0,206 do 0,323. Poly(1,4-DEB) (P2) a poly(4,4'-DEBPh) (P16) (podmínky A) obsahovaly kromě mikropórů též mesopóry, přičemž pouze v případě poly(4,4'-DEBPh) byl nejpravděpodobnější průměr mesopórů dostatečně velký a tedy stanovitelný ($D_{\text{meso}} = 8,1$ nm). Adsorpční/desorpční izotermy naměřené na polymerech syntetizovaných za podmínek B jsou uvedeny na Obr. 18. Analýza izoterm ukázala, že všechny tyto vzorky vykazují mikro/mesoporézní texturu s výrazným zastoupením mesopórů. Nárůst obsahu mesopórů byl zřejmě (z větší části) příčinou pozorovaného nárůstu specifického povrchu všech tří polymerů připravených za podmínek B (S_{BET} od 995 - 1469 m²/g), v porovnání se specifickým povrchem polymerů připravených za podmínek A.



Obr. 17 Adsorpční (prázdné symboly) a desorpční (plné symboly) izotermy N₂ (77 K) pro poly(1,4-DEB) (P2), poly(1,3-DEB) (P15) a poly(4,4'-DEBPh) (P16) připravené za laboratorní teploty (podmínky A). Specifikace vzorků je v Tab. 7.



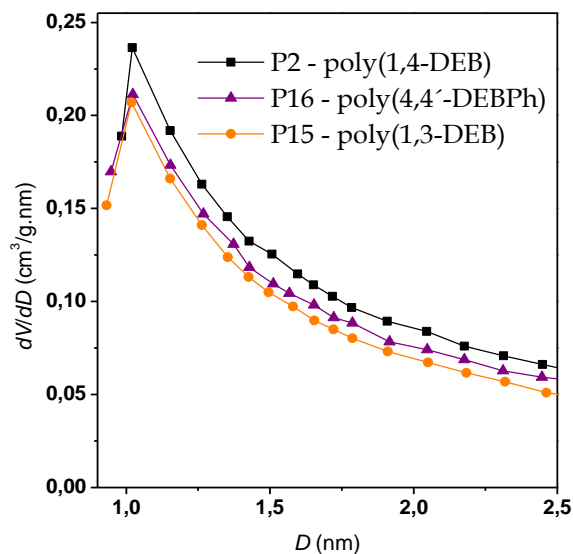
Obr. 18 Adsorpční (prázdné symboly) a desorpční (plné symboly) izotermy N_2 (77 K) pro poly(1,4-DEB) (P14), poly(1,3-DEB) (P17) a poly(4,4'-DEBPh) (P18) (podmínky B). Specifikace vzorků je v Tab. 7.

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

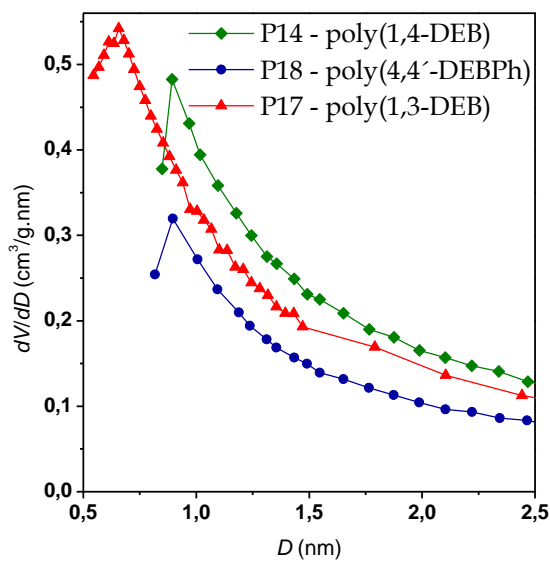
Jak již bylo uvedeno v úvodu k této kapitole, liší se polymerizované monomery parametrem l , tj. vzájemnou vzdáleností vnitřních uhlíků ethynylových skupin v molekule (Obr. 14). Po transformaci obou ethynylových skupin monomeru na vinylenové jednotky hlavních řetězců představuje parametr l (s dostatečnou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

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

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

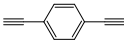
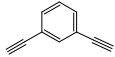
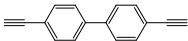
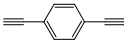
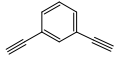
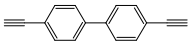


Obr. 19 Distribuce průměrů mikroporů (metoda Horvatha a Kawazoe, na základě adsorpčních izoterem N_2) pro poly(1,4-DEB) (P2), poly(1,3-DEB) (P15) a poly(4,4'-DEBPh) (P16) připravené za laboratorní teploty (podmínky A).



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

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

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

^{c)} není dosud publikováno

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

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

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

4.1.5 Zavedení makropórů do textury sítí polyacetylenového typu

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

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

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

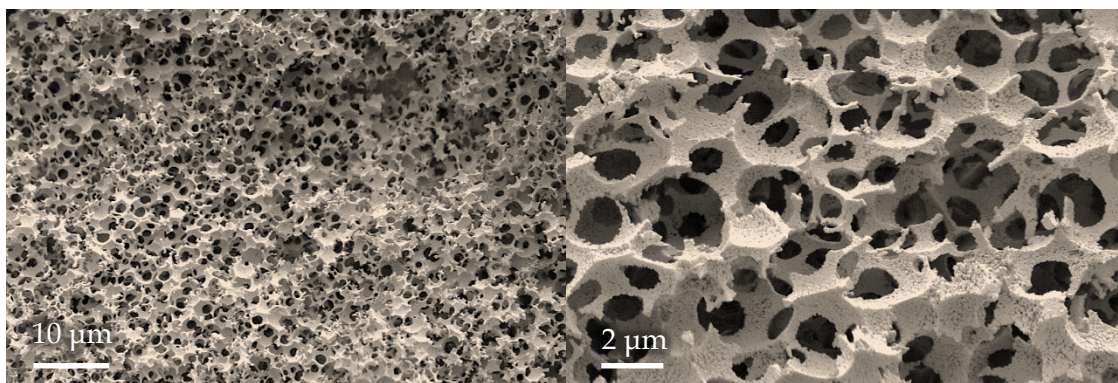
Pro naši studii byly vybrány dva monomery, 1,3-DEB a 1,4-DEB [132]. Monomer 1,3-DEB je za laboratorní teploty kapalná látka, monomer 1,4-DEB je za laboratorní teploty látka pevná, proto pro přípravu emulze musel být nejprve rozpuštěn v CH_2Cl_2 . Jako surfaktant byl použit Span80 (viz Kap. 3.1). Jako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

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

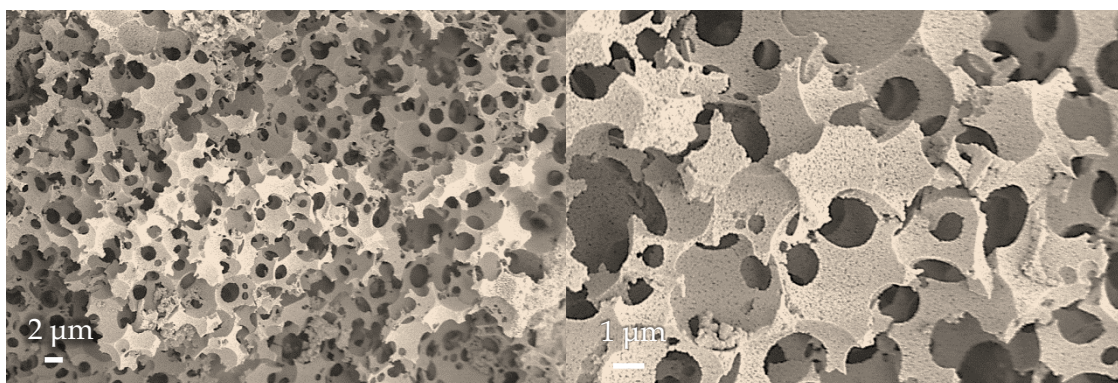
| Č. | Kód polymeru | $V_{(\text{H}_2\text{O})}$ (ml) | $V_{(\text{surf.})}$ (ml) | E (%) | $V_{(\text{CH}_2\text{Cl}_2)}$ (ml) | Y (%) | S_{BET} (m ² /g) | ref. |
|----|--------------|---------------------------------|---------------------------|---------|-------------------------------------|---------|--------------------------------------|-------|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

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

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



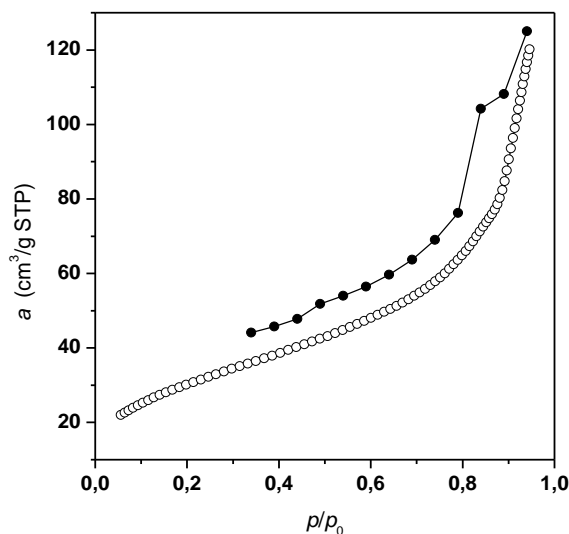
Obr. 21 Textura poly(1,3-DEB) (P19) zobrazená pomocí SEM.



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

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

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



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

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

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

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

4.1.6 Postpolymerizační termická modifikace sítí polyacetylenového typu

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

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

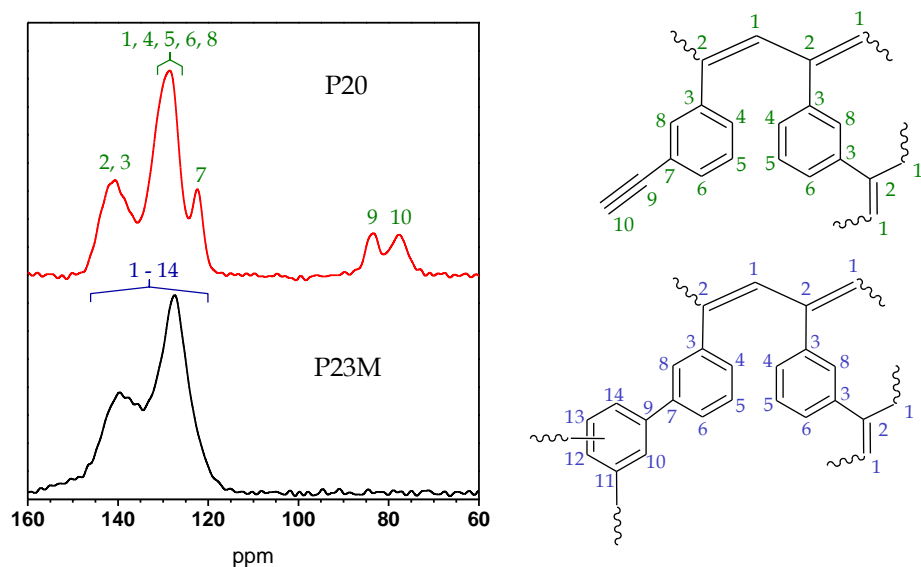
U vzorků sítí diskutovaných v předešlých kapitolách se hodnota X_{LU} pohybuje v intervalu 0,22 - 0,86. Omezíme-li se pouze na polymery odvozené od 1,3-DEB a

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

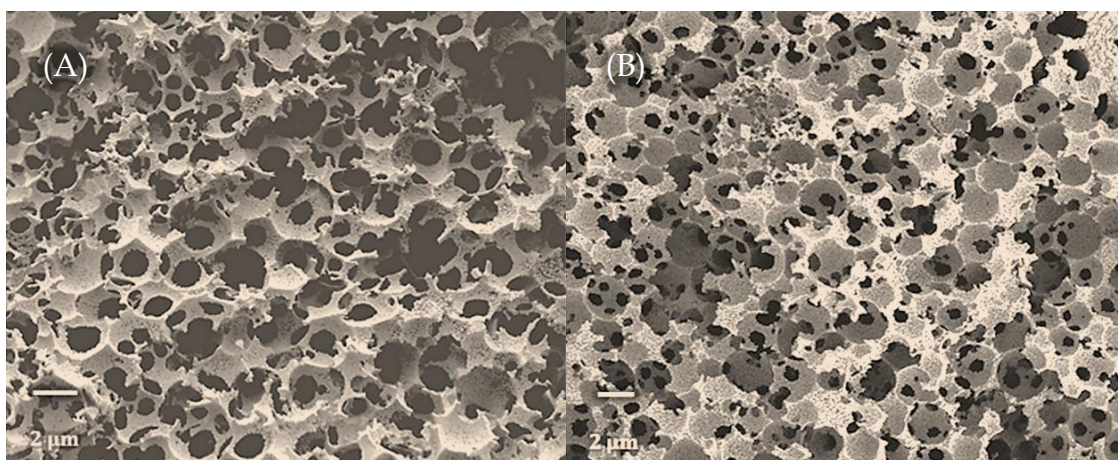
Nezreagované ethynylové skupiny polyacetylenových sítí představují reaktivní místa, která je možno využít pro postpolymerizační modifikace. V rámci této disertační práce byla studována termická postpolymerizační modifikace některých sítí odvozených od 1,3-DEB a 1,4-DEB. Očekávali jsme, že při zvýšené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

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

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

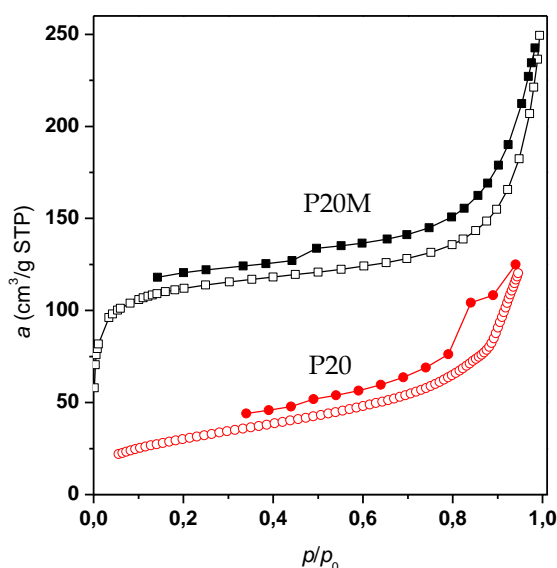


Obr. 24 ^{13}C CP/MAS NMR spektra poly(1,3-DEB) před termickou modifikací (P20) a po termické modifikaci (P20M).



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

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



Obr. 26 Adsorpční (prázdné symboly) a desorpční (plné symboly) izotermy N₂ (77 K) pro nemodifikovaný poly(1,3-DEB) (P20) a termicky modifikovaný poly(1,3-DEB) (P20M).

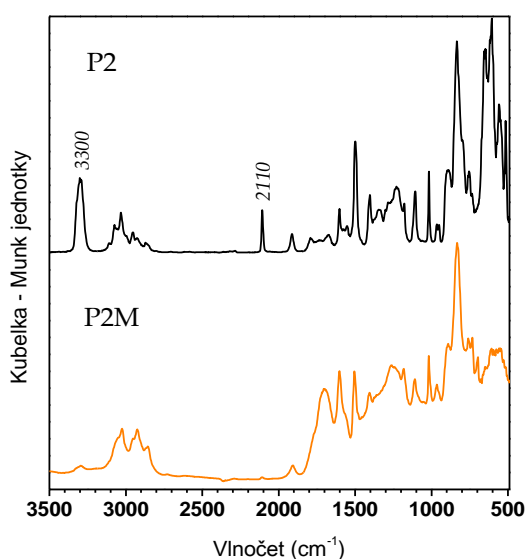
Tab. 10 Charakteristiky původního poly(1,3-DEB) (vzorek P20) a termicky modifikovaného poly(1,3-DEB) (vzorek P20M). S_{BET} specifický povrch polymeru, $a_{\text{N}_2, 750 \text{ Torr}}$ množství N₂, (při 77 K) adsorbované na 1 g polymeru. Podmínky termické modifikace: 280 °C, 3 hod, vakuum.

| Kód polymeru | S_{BET} (m ² /g) | $a_{\text{N}_2, 750 \text{ Torr}}$ (mmol/g) | ref. |
|--------------|---|--|-------|
| P20 | 109 | 5,12 | [132] |
| P20M | 387 | 10,22 | [132] |

Ukazuje se, že termická modifikace zvýšila adsorpční kapacitu polymeru pro dusík z hodnoty 5,12 mmol/g na hodnotu 10,22 mmol/g. Adsorpční kapacita pro dusík, $a_{\text{N}_2, 750 \text{ Torr}}$, udává látkové množství dusíku adsorbovaného na 1 g polymeru při 77 K a rovnovážném tlaku dusíku 750 Torr. Zpracování adsorpčních izoterm dusíku metodou BET dále ukazuje výrazný nárůst specifického povrchu polymeru (určeného touto metodou), a to z hodnoty $S_{\text{BET}} = 109 \text{ m}^2/\text{g}$ pro P20 na hodnotu $S_{\text{BET}} = 387 \text{ m}^2/\text{g}$ pro P20M. Lze tedy konstatovat, že v důsledku vzájemné reakce postranních ethynylových skupin polymeru P20 došlo k dalšímu zesíťování, které se projevilo nárůstem mikro- a/nebo mesoporozity polymeru tvořícího stěny makropórů. Makroporézní textura polymeru

zůstala zachovaná.

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

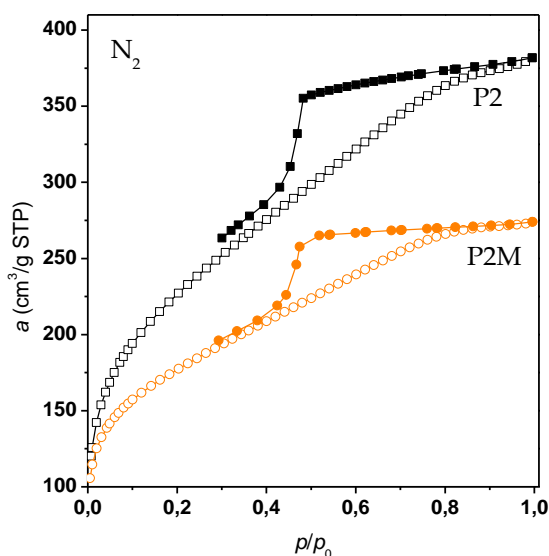


Obr. 27 FTIR spektra poly(1,4-DEB) před termickou modifikací (P2) a po termické modifikaci (P2M)

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

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

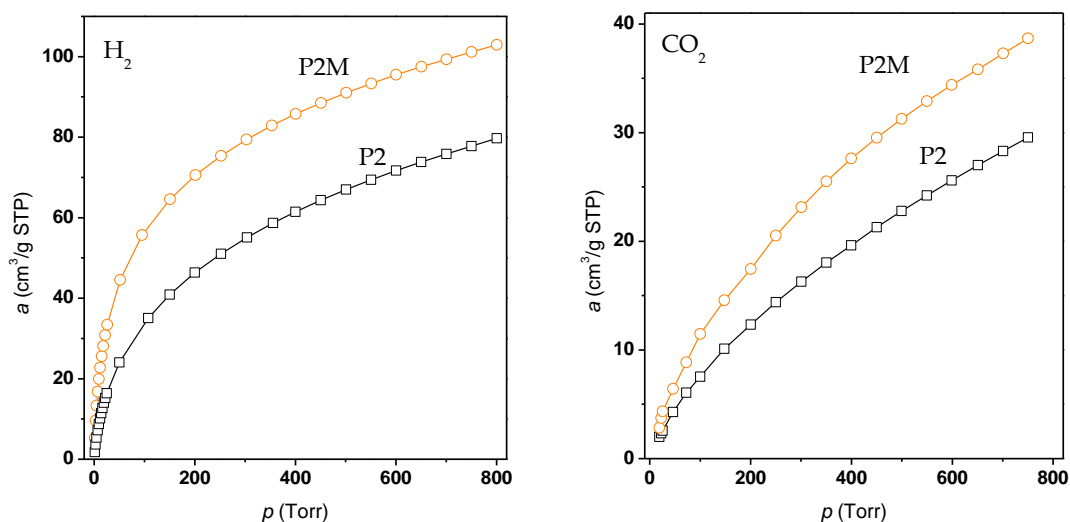
| | Kód polymeru | S_{BET} (m^2/g) | $a_{\text{N}_2,750 \text{ Torr}}$ (mmol/g) | $a_{\text{H}_2,750 \text{ Torr}}$ (mmol/g) | $a_{\text{CO}_2,750 \text{ Torr}}$ (mmol/g) | ref. |
|------|--------------|--|--|--|---|------------|
| PŘED | P2 | 809 | 17,05 | 3,48 | 1,32 | [130, 131] |
| | P12 | 979 |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



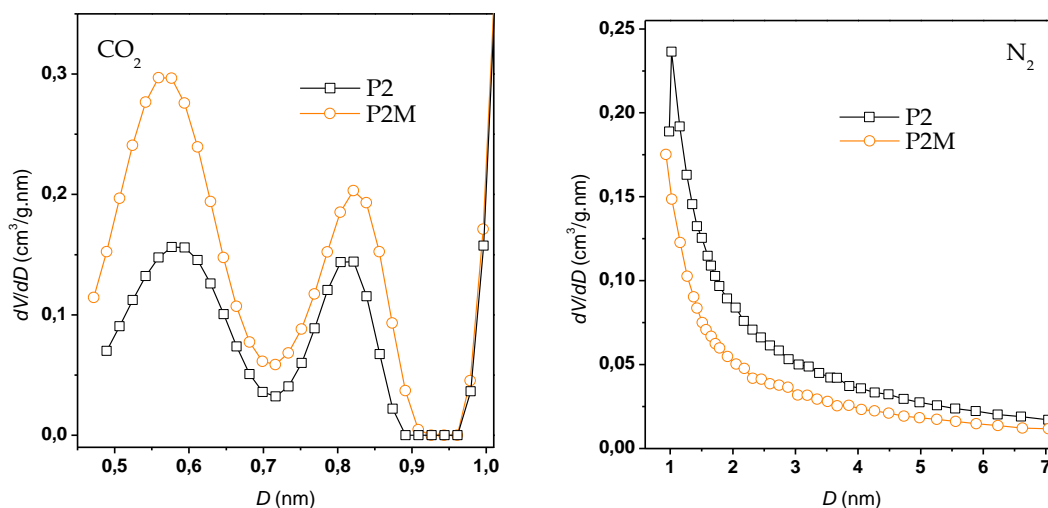
Obr. 28 Adsorpční (prázdné symboly) a desorpční (plné symboly) izotermy N_2 (77 K) pro nemodifikovaný poly(1,4-DEB) (P2) a termicky modifikovaný poly(1,4-DEB) (P2M).

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

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



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



Obr. 30 Distribuce průměrů mikropórů poly(1,4-DEB) před termickou modifikací (P2) a po termické modifikaci (P2M) získané na základě adsorpčních izoterem CO₂ a N₂.

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

4.2 Konjugované porézní polymery polycyklotrimerního typu odvozené od diethynylarenů

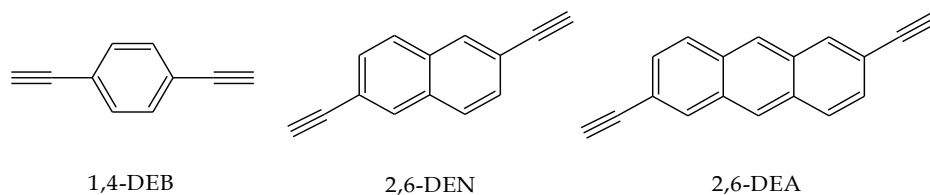
Tato kapitola je založena na výsledcích publikovaných v:

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

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

4.2.1 Polycyklotrimerizace diethynylarenů katalyzovaná TaCl₅/Ph₄Sn

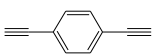
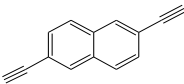
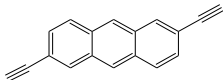
Tato kapitola shrnuje výsledky dosažené při polycyklotrimerizaci 1,4-diethynylbenzenu (1,4-DEB), 2,6-diethynyl-naftalenu (2,6-DEN) a 2,6-diethynylanthracenu (2,6-DEA) (Obr. 31) cílené na získání vysoce větvených a částečně zesíťovaných polycyklotrimerů. Studované monomery se liší jednak (i) typem spojky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

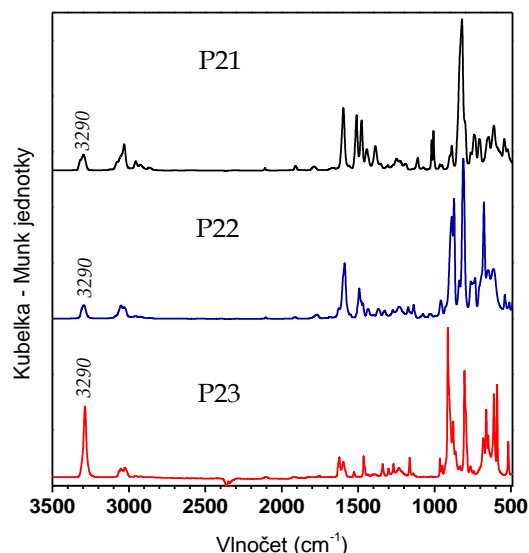


Obr. 31 Diethynylareny použité jako monomery pro polycyklotrimerizaci.

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

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

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

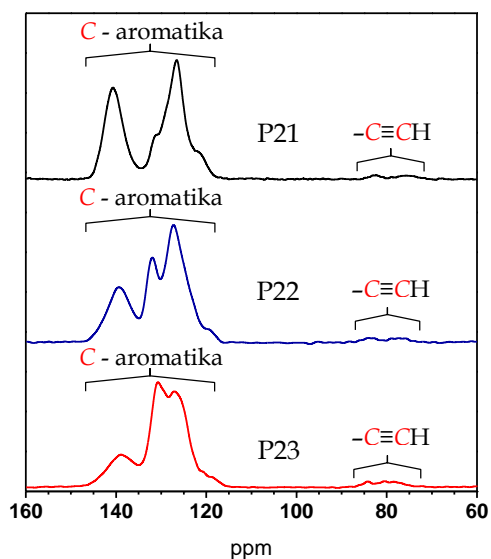


Obr. 32 Infračervená spektra polycyklotrimerů Pc(1,4-DEB) (P21), Pc(2,6-DEN) (P22) a Pc(2,6-DEA) (P23).

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

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

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



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

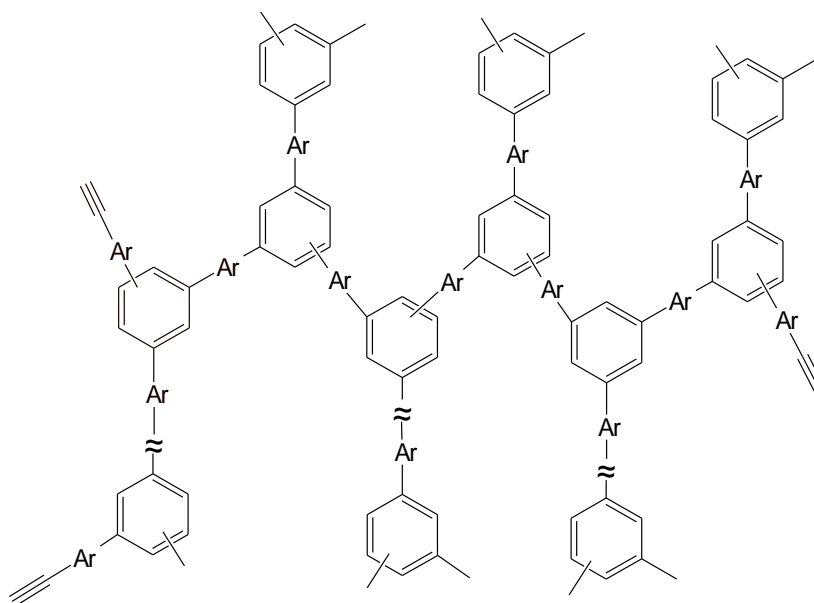


Schéma 11 Kovalentní struktura polycyklotrimerů. Ar značí arenové segmenty pocházející z molekul monomeru.

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

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

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

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

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

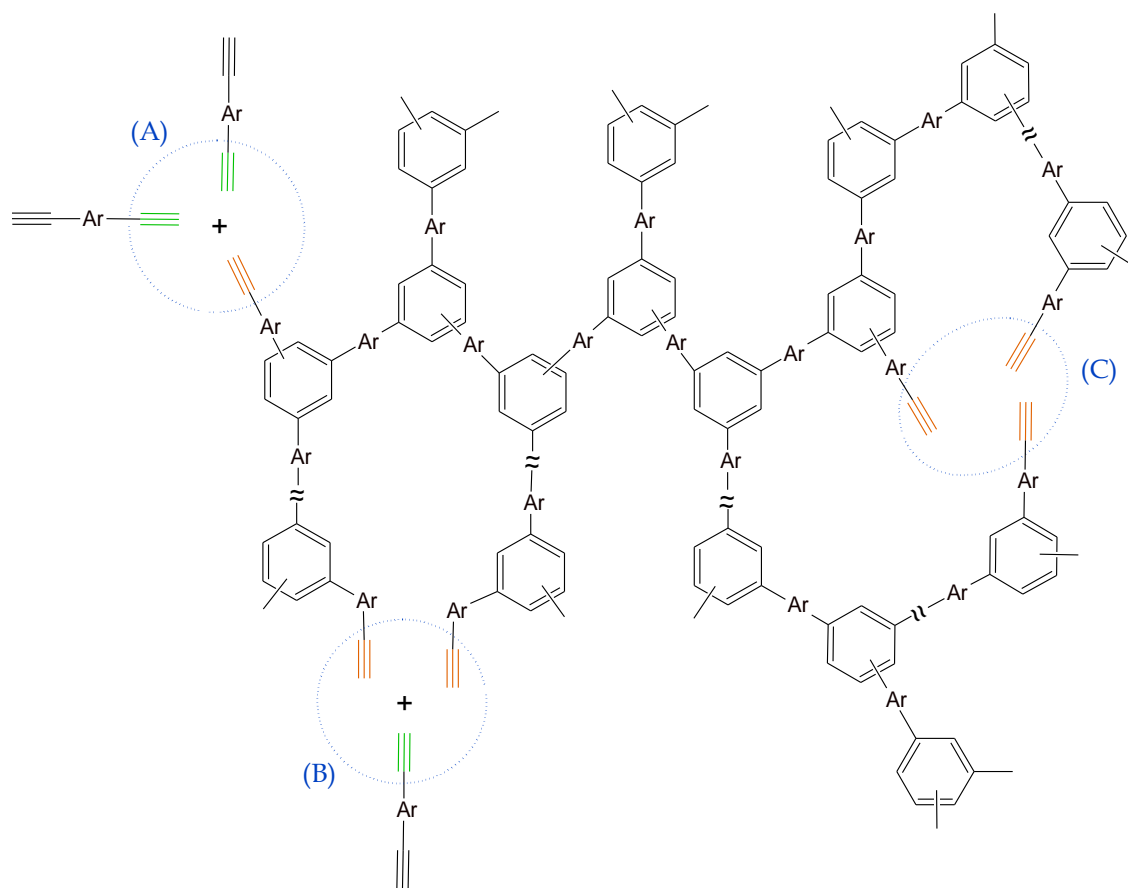


Schéma 12 Módy A, B a C, které připadají v úvahu při propagaci polycyklotrimerizace rigidních diethynylarenů. Podrobnější popis je v textu.

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

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

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

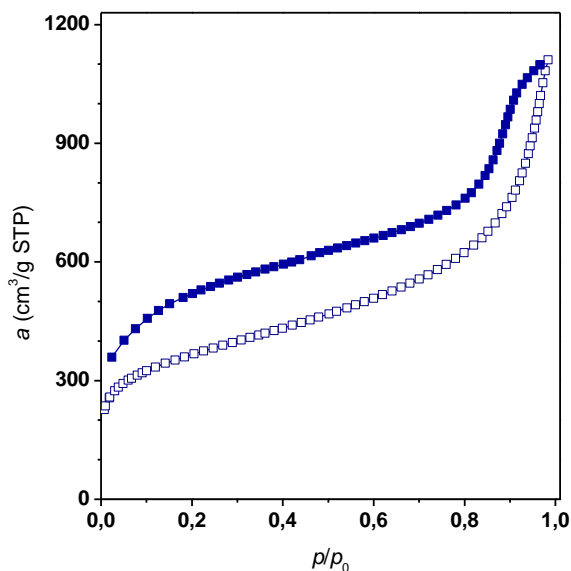
Při zesíťování Pc(1,4-DEB) a Pc(2,6-DEB) probíhajícím v propagačním módu B a C (Schéma 12) reagují dvě nebo tři ethynylové skupiny z téže makromolekuly. Aby byla tato reakce stericky realizovatelná, musí tyto trojně vazby pocházet ze vzdálenějších částí makromolekuly. Současná reakce obou trojných vazeb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

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

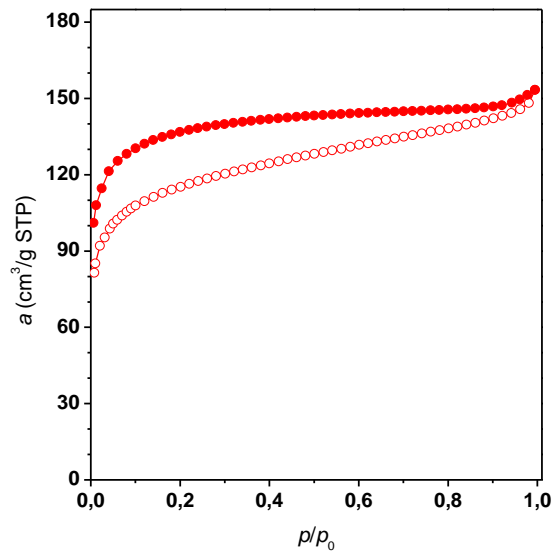
4.2.2 Záchyt plynů na polycyklotrimerech diethynylarenů

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

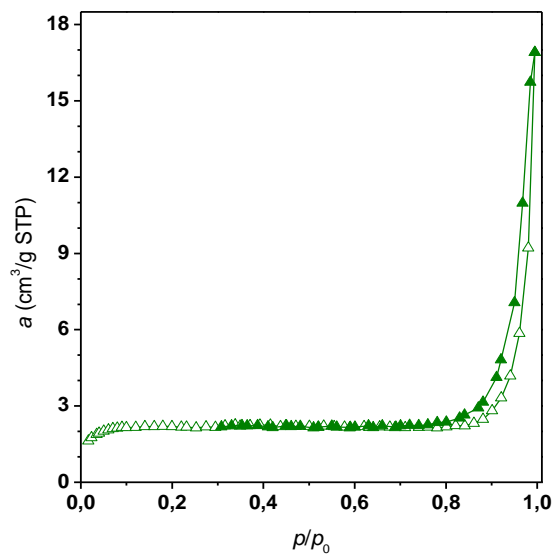
Polycyklotrimery Pc(1,4-DEB), Pc(2,6-DEN) a Pc(2,6-DEA), jejichž příprava a spektrální charakterizace je diskutována v Kap. 4.2.1., byly detailně studovány s ohledem na své chování při adsorpci N_2 , H_2 a CO_2 . Obr. 34, 35 a 36 ukazují adsorpční/desorpční izotermy N_2 na jednotlivých polycyklotrimerech.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



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


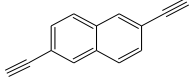
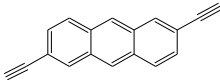


Obr. 35 Adsorpční (prázdné symboly) a desorpční (plné symboly) izotermy N_2 (77 K) pro Pc(2,6-DEN) (P22), Tab. 14.



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

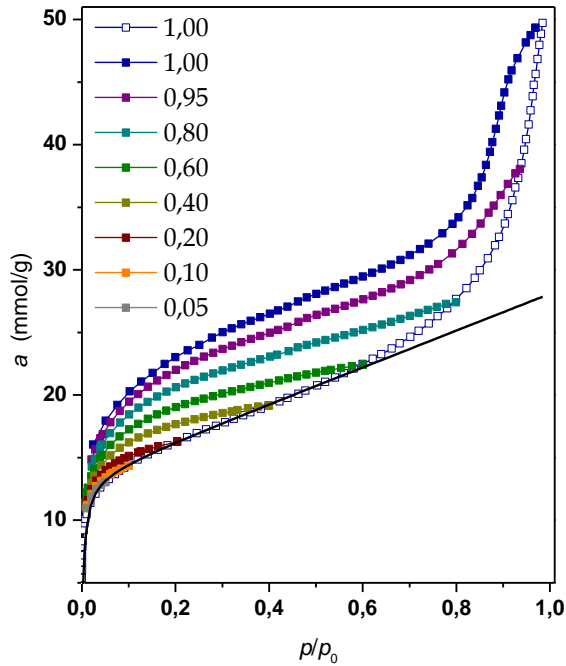
Tab. 14 Charakteristiky polycyklotrimerů Pc(1,4-DEB), Pc(2,6-DEN) a Pc(2,6-DEA) vyplývající z adsorpčních izoterem N₂. S_{BET} specifický povrch, a_{N₂,750 Torr} množství N₂ adsorbované na 1 g polymeru (77 K, 750 Torr).

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

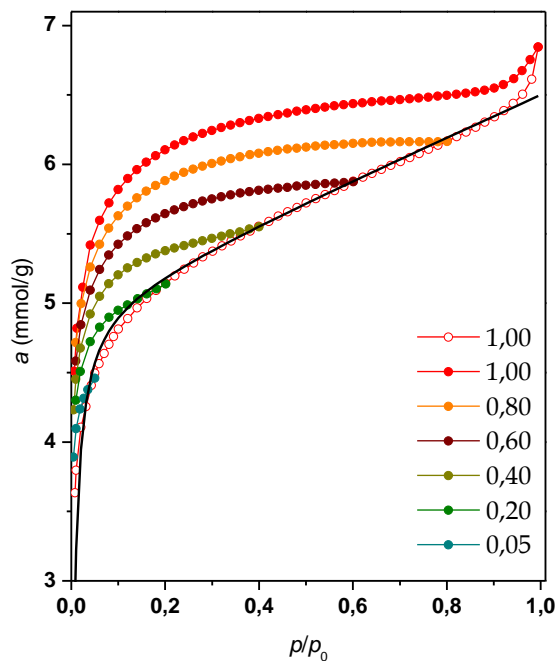
Adsorpční kapacita (a_{N₂,750 Torr}) a specifický povrch (S_{BET}) polycyklotrimerů klesaly v řadě: Pc(1,4-DEB) > Pc(2,6-DEN) >> Pc(2,6-DEA). Zatímco Pc(1,4-DEB) a Pc(2,6-DEN) se při adsorpci N₂ chovaly jako adsorbenty s vysokým zastoupením mikropórů (strmý nárůst adsorbovaného množství při nízkých hodnotách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

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

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



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



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

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

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

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


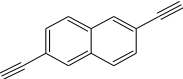
podhodnocené oproti experimentálním hodnotám a . V oblastech vyšších relativních tlaků dusíku se může projevovat (i) intenzivnější pronikání N_2 do neporézního polymeru, (ii) vícevrstevná adsorpce N_2 zejména v mesopórech a (iii) kapilární kondenzace N_2 v mezičásticovém prostoru. Žádný z těchto příspěvků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

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

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

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

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

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

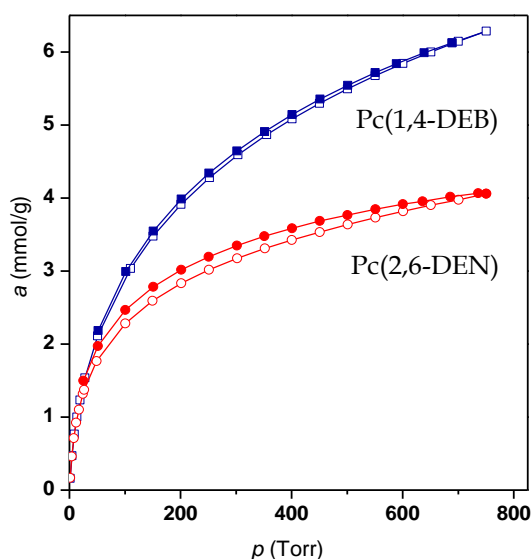
S ohledem na zjištění, že k záchytu N_2 na Pc(1,4-DEB) a Pc(2,6-DEN) zřejmě výrazně přispívá rozpouštění N_2 v polymeru, nabývá na významu otázka, zda může být celková kapacita těchto polymerů pro záchyt N_2 ovlivněna dobou, která je vymezena pro ustavení rovnováhy při jednotlivých tlacích dusíku. Vlastní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

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

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

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

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



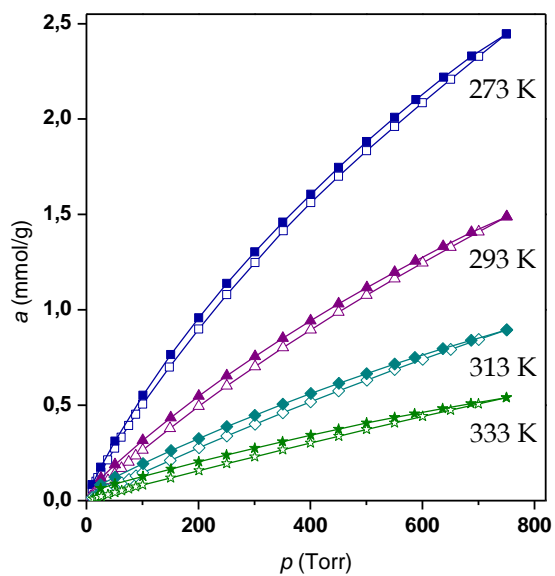
Obr. 39 Adsorpční (prázdné symboly) a desorpční (plné symboly) izotermy H_2 (77 K), na Pc(1,4-DEB) a Pc(2,6-DEN)

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

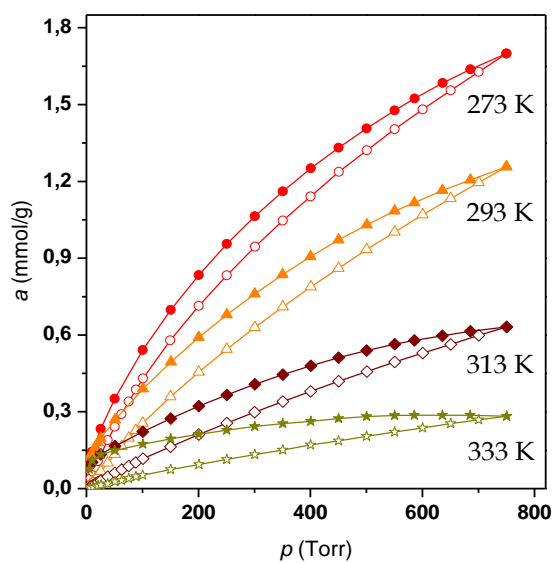
Obr. 40 a 41 ukazují adsorpční/desorpční izotermy CO₂ na Pc(1,4-DEB) a Pc(2,6-DEN) získané při teplotách: 273 K, 293 K, 313 K a 333 K. Při měření těchto izoterem byl použit ekvilibrační interval $\Delta t = 5$ s. Všechny izotermy CO₂ vykazují úzkou hysterezní smyčku, přičemž šířka hysterezní smyčky u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

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

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

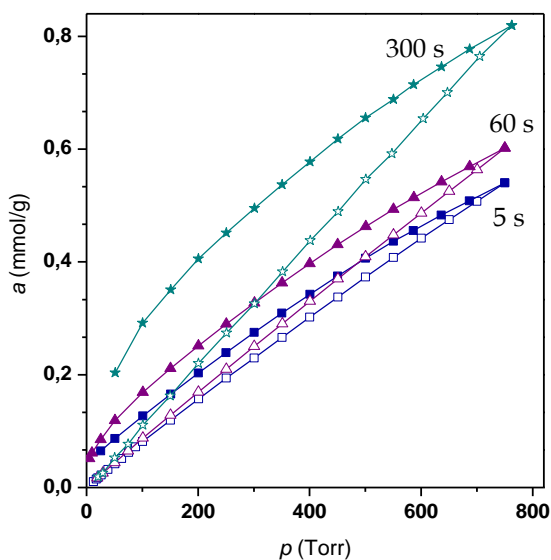


Obr. 40 Adsorpční (prázdné symboly) a desorpční (plné symboly) izotermy CO_2 na Pc(1,4-DEB) pro různé teploty.

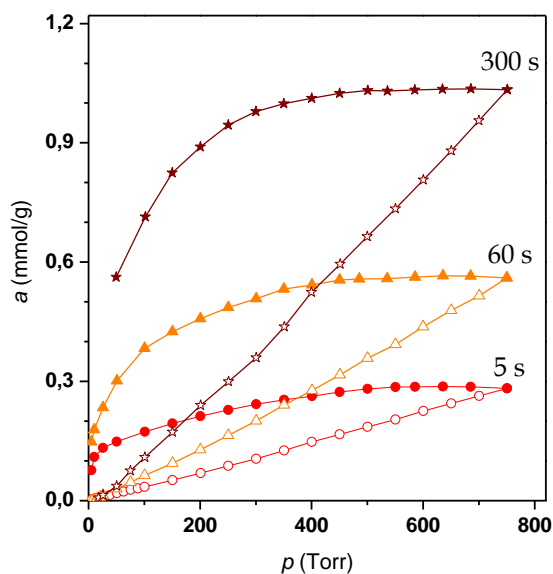


Obr. 41 Adsorpční (prázdné symboly) a desorpční (plné symboly) izotermy CO_2 na Pc(2,6-DEN) pro různé teploty.

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



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



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

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

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

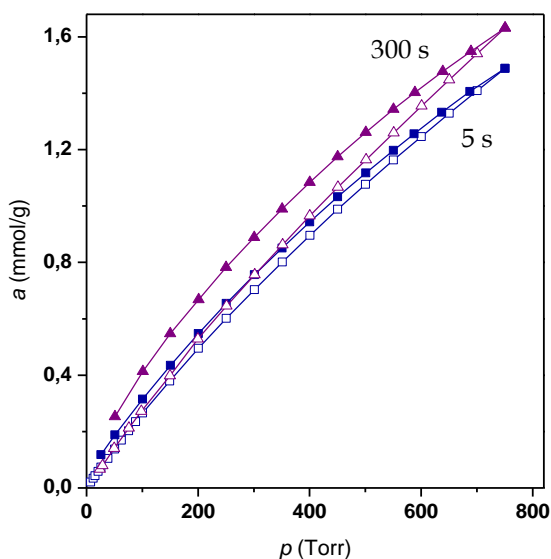
^{a)} nebylo stanoveno

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

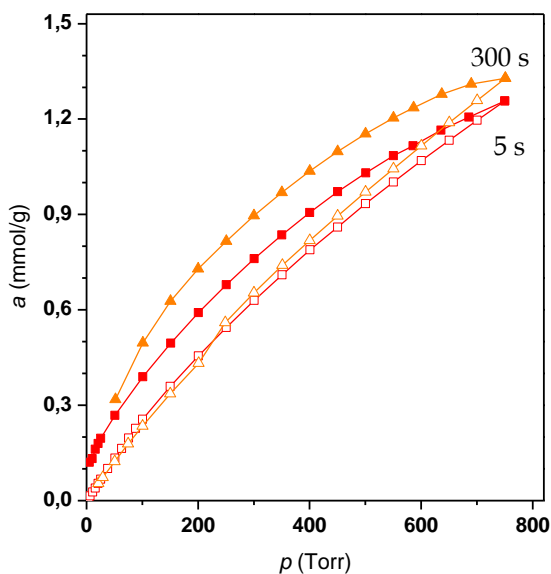
| Δt (s) | $a_{\text{CO}_2, 750 \text{ Torr}} (T = 333 \text{ K})$ (mmol/g) | $a_{\text{CO}_2, 750 \text{ Torr}} (T = 293 \text{ K})$ (mmol/g) | ref. |
|----------------|---|---|-------|
| 5 | 0,29 | 1,26 | [154] |
| 60 | 0,56 | ns ^{a)} | [154] |
| 300 | 1,04 | 1,33 | [154] |

^{a)} nebylo stanoveno

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



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



Obr. 45 Adsorpční (prázdné symboly) a desorpční (plné symboly) izotermy CO_2 na Pc(2,6-DEN) (293 K) měřené při ekvilibračních prodlevách $\Delta t = 5$ s a $\Delta t = 300$ s.

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

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

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

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

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

5 ZÁVĚR

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

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

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

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

6 REFERENCE

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

7 SEZNAM POUŽITÝCH ZKRATEK

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

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

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

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

8 SEZNAM PUBLIKACÍ

Seznam publikací použitých v této práci

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

Seznam publikací, které nebyly v této práci použity

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

9 PŘÍLOHY

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