

CHARLES UNIVERSITY IN PRAGUE

Faculty of science

---

Ph. D. study program: Macromolecules Chemistry



CONJUGATED POROUS POLYMERS DERIVED FROM  
DIETHYNYLARENES BY CHAIN-GROWTH POLYMERIZATION  
AND POLYCYCLOTTRIMERIZATION

Summary of the Ph. D. Thesis

Supervisor: Doc. RNDr. Jan Sedláček, Dr.

Consultant: RNDr. Hynek Balcar, CSc.

Předkládaná dizertační 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).

# OBSAH

---

1	ABSTRAKT.....	4
2	LITERÁRNÍ PŘEHLED .....	5
3	CÍLE DISERTAČNÍ PRÁCE .....	7
4	VÝSLEDKY A DISKUZE.....	8
4.1	Konjugované porézní sítě polyacetylenového typu odvozené od diethynylarenů .....	8
4.2	Konjugované porézní polymery polycyklotrimerního typu odvozené od diethynylarenů .....	13
5	ZÁVĚR.....	15
6	ABSTRACT .....	16
7	INTRODUCTION .....	17
8	OBJECTIVES OF THE THESIS .....	19
9	RESULTS AND DISCUSSION .....	20
9.1	Conjugated porous polyacetylene-type networks derived from diethynylarenes .....	20
9.2	Conjugated porous polycyclootrimer-type polymers derived from diethynylarenes .....	25
10	CONCLUSIONS .....	27
11	POUŽITÁ LITERATURA / REFERENCES .....	28
12	PŘÍLOHY / APENDIX.....	29
A.	<i>Seznam publikací použitých v disertační práci .....</i>	<i>29</i>
B.	<i>Seznam publikací, které nebyly v disertační práci použity.....</i>	<i>29</i>
C.	<i>Seznam konferenčních příspěvků .....</i>	<i>30</i>
D.	<i>Životopis.....</i>	<i>32</i>

# 1 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 m<sup>2</sup>/g. Sítě byly připraveny řetězovou koordinační homopolymerizací katalyzovanou inertními 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-diethynyl-naftalen) lze s použitím katalytického systému TaCl<sub>5</sub>/Ph<sub>4</sub>Sn účinně polycyklotrimerizovat na mikro/mesoporézní intenzivně větvené a částečně zesíťované polycyklotrimery, ve kterých jsou arenová jádra monomerů propojena benzenylovými spojkami. Polycyklotrimery vykazují neobvyklé chování při záchytu plynů (N<sub>2</sub> a CO<sub>2</sub>) 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.

## 2 LITERÁRNÍ PŘEHLED

---

Mikroporézní organické polymery (MOP) vyvíjené a studované v posledním desetiletí představují nový typ porézních materiálů s řadou možných aplikací v oblastech adsorpce, katalýzy a optoaktivních materiálů a senzorů [1–4]. Textura MOP obsahuje vysoké množství permanentních mikropórů (průměr < 2 nm) a případně i mesopórů (průměr 2 – 50 nm), v důsledku čehož mají MOP vysoký specifický povrch (stovky až několik tisíc m<sup>2</sup>/g). Většina MOP vykazuje architekturu polymerních sítí a jejich mikroporézní textura je dána vysokým stupněm síťování kombinovaným s rigidním charakterem segmentů a spojek sítě.

Aromatické acetylenické monomery jsou již několik desetiletí známy jako vynikající výchozí látky pro syntézu lineárních a větvených konjugovaných oligomerů a polymerů s různou kovalentní strukturou závislou na typu použité polymerizace [5–11]. Tyto polymery jsou vyvíjeny s ohledem na možné luminiscenční, senzorické a optoelektronické a další aplikace. Neřetězovými polymerizacemi využívajícími Sonogashirovy spojovací reakce jsou připravovány například lineární poly(arylenbutadiinyleny)  $[-Ar'-C\equiv C-C\equiv C-]_n$  a poly(arylenethinyleny)  $[-Ar'-C\equiv C-]_n$  (Ar' značí arylen). Cyklotrimerizace monoethynylarenů poskytuje jednoduché triarylbenzeny, kopolycyklotrimerizace diethynylarenů a 1-alkynů vede k rozpustným intenzivně větveným polycyklotrimerům. Řetězová koordinační polymerizace ethynylarenů se používá pro přípravu substituovaných poly(arylacetylenů),  $[-(Ar)C=CH-]_n$  a  $[-(Ar)C=C(Ar)-]_n$  (Ar značí aryl). Nedávno byly některé z výše uvedených polymerizací modifikovány tak, aby poskytovaly jako produkty polymery typu MOP. Modifikace spočívala ve zvýšení funkcionality monomeru(ů) v polymerizační násadě a v optimalizaci reakčních podmínek. S ohledem na konjugovaný charakter jsou takto připravené MOP řazeny do širší skupiny tzv. konjugovaných mikroporézních polymerů (CMP) [12, 13]. Nejčastěji jsou pro přípravu CMP používány Sonogashirovy spojovací reakce aplikované na násadu s průměrnou funkcionalitou monomerů  $f > 2$ . Například homocoupling 1,3,5-triethynylbenzenu nebo crosscoupling tohoto monomeru s diiodareny poskytují CMP se specifickým povrchem určeným z adsorpce dusíku metodou BET (Brunauer-Emmett-Teller),  $S_{BET}$ , až 840 m<sup>2</sup>/g [14, 15]. Připravené CMP mají charakter hustě síťovaných polymerů. V konkrétně popsaném příkladu jsou uzly sítě tvořené trisubstituovanými benzenovými jádry a tyto uzly jsou propojené butadiinylenovými nebo arylenethinylenovými spojkami. Ukázalo se, že s rostoucí délkou spojek mezi uzly sítě (realizováno zvýšením vzdáleností mezi funkčními

skupinami monomerů) klesá hodnota  $S_{\text{BET}}$ , přičemž pouze mírně narůstá velikost pórů [16]. Výrazného nárůstu specifického povrchu lze pak dosáhnout zvýšením funkcionality polymerizovaných monomerů, jak je zřejmé z hodnot  $S_{\text{BET}} = 1470$  až  $1917 \text{ m}^2/\text{g}$  dosažených pro CMP připravené homocouplingem z tetrakis(4-ethynylfenyl)methanu a crosscouplingem z tetrakis(4-ethynylfenyl)methanu a tetrakis(4-jodfenyl)methanu [17]. Vysokých hodnot  $S_{\text{BET}}$  bylo dosaženo i u CMP připravených s použitím alkyn-azid click reakce: např. reakcí tetrakis(4-ethynylfenyl)methanu a tetrakis(4-azidofenyl)methanu byl připraven CMP s hodnotou  $S_{\text{BET}} = 1128 \text{ m}^2/\text{g}$  [17]. CMP popsané výše jsou amorfní polymery, jejichž mikroporozita vzniká v důsledku tvorby síťované architektury a nepodílí se na ní fázová separace, která by mohla umožnit tvorbu větších pórů například v důsledku propojování separovaných drobných částic polymeru.

Jiný typ CMP polymerů byl připraven polycyklotrimerizací ethynylarenů s hodnotou  $f = 2$  až  $4$ . Reakce byla katalyzována pomocí  $\text{Co}_2(\text{CO})_8$  a byla prováděna za zvýšené teploty ( $125 \text{ }^\circ\text{C}$ ). Produkty této reakce byly intenzivně větvené částečně intramolekulárně zesíťované polycyklotrimery, ve kterých byla aromtická jádra původně přítomná v molekulách monomerů nově propojena benzotriylovými spojkami vzniklými cyklotrimerizací tří ethynylových skupin [18–20]. Polycyklotrimerní CMP vykazovaly  $S_{\text{BET}} = 1013 \text{ m}^2/\text{g}$  (polycyklotrimer 1,4-diethynylbenzen) [19] až  $S_{\text{BET}} = 1547 \text{ m}^2/\text{g}$  (polycyklotrimer tetrakis(4-ethynylfenyl)methanu) [18]. Na základě adsorpčních izoterm dusíku autoři usoudili, že polycyklotrimery obsahují mikropóry s průměrem do  $1 \text{ nm}$  [19]. Mechanismus vzniku mikropórů a detailnější vztah mezi strukturou a architekturou polycyklotrimerů a jejich texturními parametry však nebyl studován. Nicméně, simulace struktury polycyklotrimerů ukázala [19], že polycyklotrimery odvozené od bifunkčních monomerů (např. 1,4-diethynylbenzen) mohou vykazovat volnější uspořádání segmentů a to díky volné rotaci 1,4-fenylenových spojek kolem jednoduchých vazeb. Na základě tohoto zjištění byl formulován jeden z úkolů této disertační práce cílený na přípravu a studium adsorpčních vlastností méně rigidních polycyklotrimerů odvozených od diethynylarenů.

Nejdéle známým způsobem transformace ethynylarenů na konjugované polymery je řetězová koordinační polymerizace těchto monomerů poskytující lineární substituované polyacetyleny [6, 7, 11, 21]. Reakce je katalyzována buď inzertrními nebo metathesními katalyzátory na bázi sloučenin a komplexů především Rh, Pd, Ni, W, Mo a Ta. S pomocí těchto katalyzátorů bylo polymerizováno několik set různých monofunkčních monosubstituovaných ( $\text{HC}\equiv\text{CAR}$ ) i disubstituovaných ( $\text{ArC}\equiv\text{CAR}$ ) monomerů na lineární konjugované polymery obsahující v hlavním řetězci střídající se jednoduché a dvojné vazby.

V menší míře byly tímto způsobem polymerizovány i acetyleny substituované jedním či dvěma alkyly [6, 7, 11, 22]. Řetězová polymerizace monomerů obsahujících v molekule více než jednu ethynylovou skupinu je v literatuře popsána pouze v několika případech, přičemž primárním cílem všech prezentovaných studií je příprava větvených dobře rozpustných polymerů [23–25]. Příkladem je práce Donga a Ye [25] zabývající se kopolymerizací (monofunkčního) fenylacetyleny a (bifunkčního) 1,4-diethynylbenzenu. Reakce byla optimalizovaná pro získání rozpustného větveného produktu s ethynylfenylovými substituenty. Ethynylové skupiny substituentů pak sloužily pro postpolymerizační modifikaci polymerů např. reakcí s organickým azidem [25] nebo pro postpolymerizační zesíťování polymeru [26, 27]. Žádná z těchto prací se však nezabývala cílenou přípravou polyacetylenových sítí přímou řetězovou polymerizací vícefunkčních monomerů a optimalizací této reakce pro získání polymerů typu CMP. Na základě tohoto faktu byly formulovány některé úkoly této disertační práce.

### 3 CÍLE DISERTAČNÍ PRÁCE

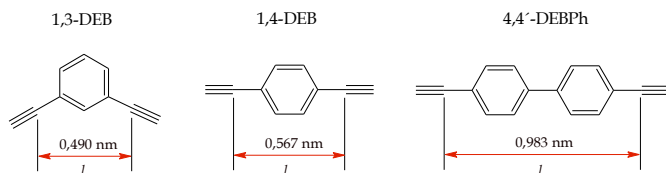
---

- ❖ 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  $TaCl_5/Ph_4Sn$  potenciálně schopného katalyzovat reakci za mírných podmínek. Prostudovat kovalentní strukturu a texturní parametry připravených polycyklotrimery. S ohledem na nízký rozsah síťování dosažitelný u polycyklotrimery odvozených od bifunkčních monomerů detailně prostudovat proces záchytu plynů na těchto polymerech a posoudit, zda je tento proces nízkým rozsahem síťování ovlivněn.

## 4 VÝSLEDKY A DISKUZE

### 4.1 Konjugované porézní sítě polyacetylenového typu odvozené od diethynylarenů

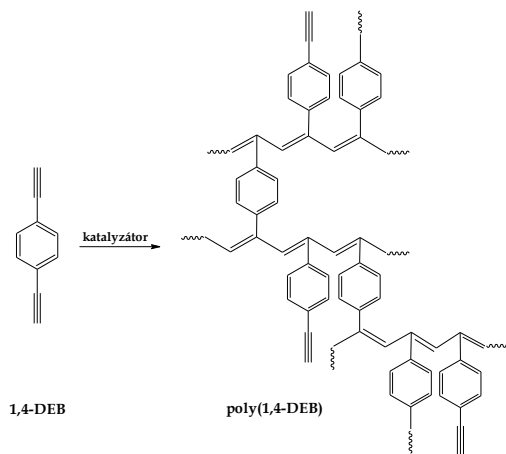
Řetězová koordinační polymerizace monoethynylarenů vedoucí k lineárním monosubstituovaným polyacetylenům je velmi dobře známá reakce. Jedním z úkolů této disertační práce bylo prostudovat, zda je možné zvýšením počtu trojných vazeb v molekule monomeru na dvě transformovat tuto reakci na reakci poskytující hustě propojenou polyacetylenickou síť, která by navíc vykazovala porézní texturu. Jako monomery byly pro tuto studii vybrány: 1,4-diethynylbenzen (1,4-DEB), 1,3-diethynylbenzen (1,3-DEB) a 4,4'-diethynylbifenyl (4,4'-DEBPh) (Obr. 1). Reakce navržená v rámci zadání disertační práce je pro případ polymerizace 1,4-DEB znázorněna ve Schématu 1.



**Obr. 1** Monomery použité pro přípravu polyacetylenových sítí.

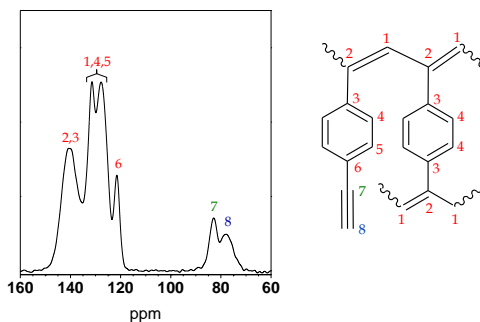
Polymerizace 1,4-DEB (Schéma 1) byla testována s použitím metathesních a inertních katalyzátorů, které se dříve osvědčily při polymerizaci fenylacetylenů [6, 7, 11, 21]. Metathesní Mo a W katalyzátory se ukázaly pro tuto polymerizaci jako neúčinné. Na druhé straně, při použití inertních katalyzátorů na bázi komplexů rhodia, především [Rh(nbd)acac] (nbd = norborna-2,5-dien, acac = acetylacetonato) v prostředí CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, poskytla polymerizace 1,4-DEB vysoké výtěžky (většinou 75 - 100 %) nerozpustných neboťnejších konjugovaných polyacetylenových sítí, poly(1,4-DEB) [28, 29].





**Schéma 1** Řetězová koordinační polymerizace 1,4-DEB.


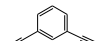
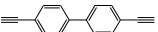

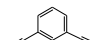
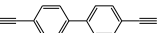
Metoda  $^{13}\text{C}$  CP/MAS NMR potvrdila, že polyacetylenové řetězce sítě obsahují: (i) lineární monomerní jednotky (LU) s nezreagovanou postranní ethynylovou skupinou a (ii) větvicí jednotky (BU), u kterých je postranní ethynylová skupina transformována na skupinu  $-\text{C}=\text{CH}-$  zapojenou do jiného segmentu polyacetylenových řetězců. Molární frakce větvicích jednotek ( $X_{\text{BU}}$ ) v sítích připravených pomocí  $[\text{Rh}(\text{nbđ})\text{acac}]$  v  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  se pohybovala většinou v rozmezí 0,30 až 0,78, což svědčí o výrazném propojení polyacetylenových řetězců sítě. Kovalentní strukturu poly(1,4-DEB) a příklad  $^{13}\text{C}$  CP/MAS NMR spektra ukazuje Obr. 2.



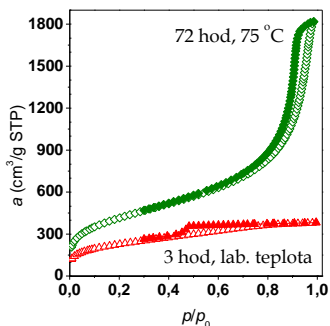
**Obr. 2**  $^{13}\text{C}$  CP/MAS NMR spektrum poly(1,4-DEB) získané polymerizací 1,4-DEB na  $[\text{Rh}(\text{nbđ})\text{acac}]$  v  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  za laboratorní teploty.

Analýza pomocí adsorpce dusíku prokázala mikro- nebo mikro-/mesoporézní texturu většiny polyacetylenových sítí připravených polymerizací diethynylarenů na Rh katalyzátorech. Specifické povrchy sítí ( $S_{\text{BET}}$ ) se pohybovaly v řádu stovek  $\text{m}^2/\text{g}$ . Vliv podmínek syntézy na texturní parametry shrnuje Tab. 1. Ukazuje se, že sítě připravené za laboratorní teploty vykazují převážně mikroporézní texturu s hodnotami  $S_{\text{BET}} = 653 - 809 \text{ m}^2/\text{g}$  a středním průměrem mikropórů okolo 1 nm. Zvýšení reakční teploty na  $75 \text{ }^\circ\text{C}$  a prodloužení reakční doby vede k nárůstu obsahu a velikosti mesopórů v sítích, ke snížení průměru mikropórů a k nárůstu specifického povrchu sítí. Tyto změny jsou doprovázeny nárůstem hodnot  $X_{\text{BU}}$ . Tvorba mesopórů v mikro-/mesoporézních sítích zřejmě probíhá jako vzájemné propojování drobných částic mikroporézního polymeru. Snížení průměru mikropórů v důsledku zvýšení teploty je dáno hustším zesíťováním polymerů. Sítě odvozené od 1,4-DEB a 4,4'-DEBPh vykazují podobné texturní charakteristiky. Oproti tomu, sítě odvozené od 1,3-DEB mají menší průměry mikro- i mesopórů zřejmě v důsledku jiné geometrie molekuly monomeru umožňující větší prostorovou mobilitu ethynylové skupiny na LU vznikajícího polymeru. Vliv podmínek syntézy sítí na charakter adsorpčních isoterem  $\text{N}_2$  a na distribuci velikost mesopórů je dokumentován na Obr. 3 a 4.

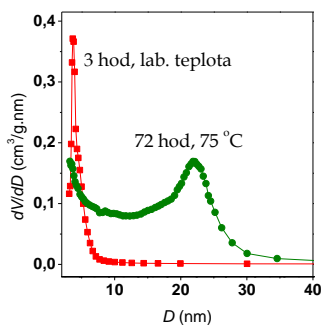
**Tab. 1** Strukturální a texturní parametry polyacetylenových sítí připravených na  $[\text{Rh}(\text{nbd})\text{acac}]$  v  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ .  $X_{\text{BU}}$  molární podíl větvících jednotek v polymeru,  $S_{\text{BET}}$  specifický povrch,  $V_{\text{mi}}$  a  $D_{\text{mi}}$  objem a průměr mikropórů,  $V_{\text{meso}}$  a  $D_{\text{meso}}$  objem a průměr mesopórů.

$T$	monomer	$X_{\text{BU}}$	$S_{\text{BET}}$ ( $\text{m}^2/\text{g}$ )	$V_{\text{mi}}$ ( $\text{cm}^3/\text{g}$ )	$D_{\text{mi}}$ (nm)	$V_{\text{meso}}$ ( $\text{cm}^3/\text{g}$ )	$D_{\text{meso}}$ (nm)
Lab. <sup>a)</sup>		0,30	809	0,323	1,02	0,319	< 4
		0,46	653	0,206	1,00	0	--
		0,47	731	0,224	1,02	0,765	8,1
75 $^\circ\text{C}$ <sup>b)</sup>		0,64	1469	0,350	0,89	2,520	22
		0,78	1146	0,239	0,66	1,212	5,5
		0,75	995	0,233	0,90	1,354	20

<sup>a)</sup>  $[\text{kat}]_0 = 6 \text{ mmol/l}$ , reakční čas 3 hodiny <sup>b)</sup>  $[\text{kat}]_0 = 18 \text{ mmol/l}$ , reakční čas 72 hodin

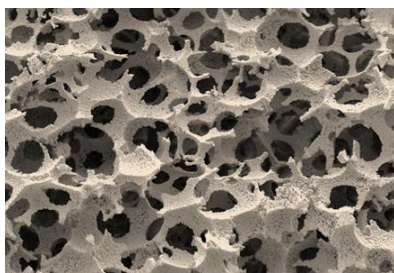


**Obr. 3** Adsorpční (prázdné symboly) a desorpční (plné symboly) izotermy  $N_2$  (77 K) na vzorcích poly(1,4-DEB) připravených na  $[Rh(nbd)acac]$  v  $CH_2Cl_2$  za různých podmínek.



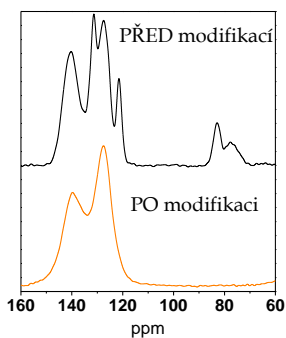
**Obr. 4** Distribuce průměrů mesopórů pro vzorky poly(1,4-DEB) připravené na  $[Rh(nbd)acac]$  v  $CH_2Cl_2$  za různých podmínek.

Polymerizace 1,3-DEB byla úspěšně realizována i v emulzním uspořádání s využitím techniky HIPE (High Internal Phase Emulsion) [30]. Skutečnost, že 1,3-DEB je za laboratorní teploty kapalná látka, dovolila připravit (s použitím emulgátoru) hustou HIPE emulzi s vysokým obsahem vody (80 - 90 obj. %). Polymerizace této emulze pomocí  $[Rh(nbd)acac]$  přidaném v malém množství  $CH_2Cl_2$  dala vzniknout texturně hierarchizovaným sítím obsahujícím hustě propojené makropóry s průměrem až 4,8  $\mu m$ , přičemž stěny těchto makropórů jsou tvořeny mikro/mesoporézním polymerem s hodnotou  $S_{BET} \sim 100 \text{ m}^2/\text{g}$ , kterou lze dále zvýšit postpolymerizační termickou modifikací na  $S_{BET} = 387 \text{ m}^2/\text{g}$ . Makropóry v sítích vznikly procesem templátování, přičemž jako templát sloužily drobné kapičky vody přítomné v emulzi. Zobrazení makroporézní textury poly(1,3-DEB) pomocí SEM je ukázáno na Obr. 5. Polymery s hierarchizovanou texturou obsahující póry různých velikostí jsou aplikačně velmi zajímavé především s ohledem na výhodnou kombinaci vysokého specifického povrchu a snadného transportu hmoty těmito materiály.

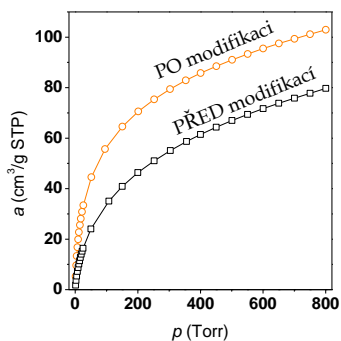


Obr. 5 SEM zobrazení textury makroporézního poly(1,3-DEB).

Strukturu a texturu polyacetylenových sítí je možno modifikovat též postpolymerizačně. Při zahřívání sítí různé primární textury na 280 °C došlo k dodatečnému dosíťování polymeru, při kterém byla pozorována úplná konverze postranních ethynylových skupin sítí zřejmě cyklotrimerizačními a aromatizačními reakcemi (Obr. 6). V důsledku tohoto procesu vzrostla adsorpční kapacita sítí, a to zejména pro plyny s malým kinetickým průměrem molekul (např. H<sub>2</sub> - Obr. 7).



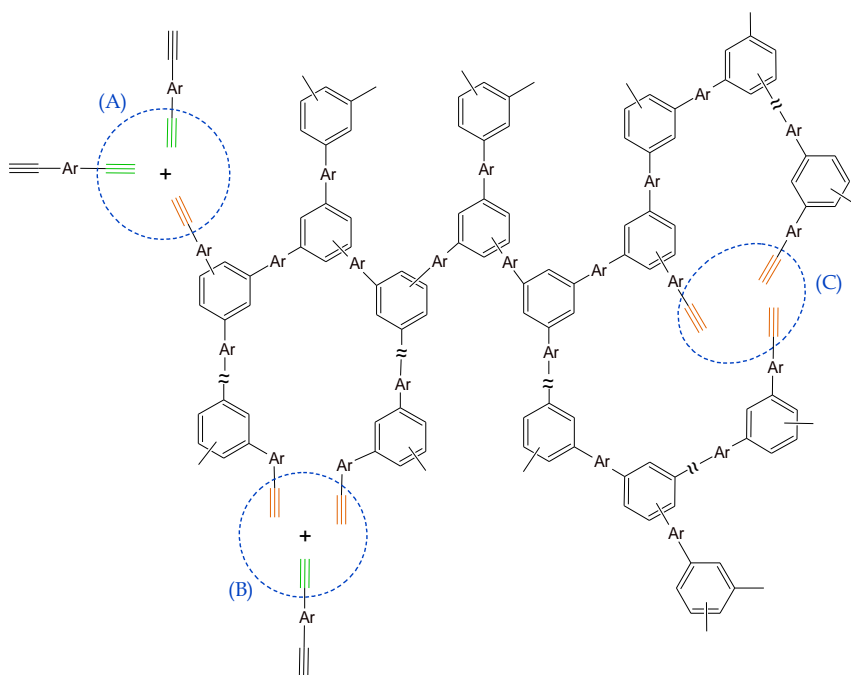
Obr. 6 <sup>13</sup>C CP/MAS NMR spektra poly(1,4-DEB) před a po termické modifikaci. Signály v oblasti 70 - 90 ppm přísluší uhlíkům skupin -C≡CH.



Obr. 7 Adsorpční izotermy H<sub>2</sub> (77 K) na nemodifikovaném a termicky modifikovaném poly(1,4-DEB).

## 4.2 Konjugované porézní polymery polycyklotrimerního typu odvozené od diethynylarenů

Polycyklotrimerizace 1,4-DEB a 2,6-diethynylnaftalenu (2,6-DEN) nově katalyzované katalytickým systémem  $\text{TaCl}_5/\text{Ph}_4\text{Sn}$ , který je aktivní i za laboratorní teploty, poskytly (ve výtěžku 97 %) příslušné polycyklotrimery, Pc(1,4-DEB) a Pc(2,6-DEN), ve kterých jsou aromatická jádra monomerů propojena benzotriylovými spojkami vzniklými cyklotrimerizací tří ethynylových skupin (Schéma 2) [31]. Rozbor spektrálních charakteristik produktů ukázal, že na tvorbě polycyklotrimerů se kromě hlavního reakčního módu vedoucího pouze k větvení produktu (mód A ve Schématu 2) podílely i reakční módy způsobující intramolekulární zesíťování (módy B a C ve Schématu 2). Nicméně, síťování nedospělo do maximálního možného rozsahu, neboť v obou polycyklotrimerech zbývaly nezreagované ethynylové skupiny.

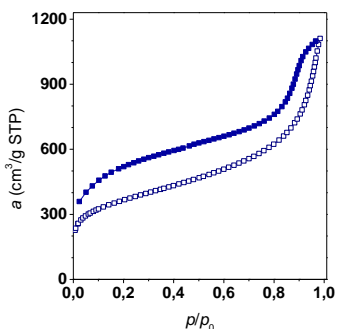


**Schéma 2** Reakční módy (A, B, C), které se podílejí na vzniku polycyklotrimerů diethynylarenů. Ar značí aren pocházející z molekul monomeru.

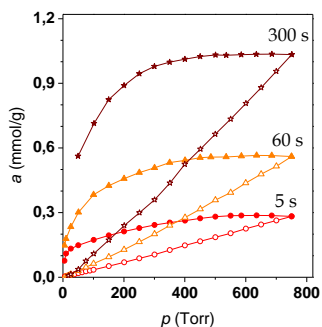
Polycyklotrimery, zejména Pc(1,4-DEB), vykazovaly vysoký specifický povrch a vysokou kapacitu při záchytu plynů (Tab. 2). U obou polycyklotrimerů bylo při studiu záchytu plynů pozorováno málo obvyklé chování projevující se (i) širokými neuzavřenými hysterezními smyčkami na adsorpčních/desorpčních izotermách dusíku (Obr. 8) a (ii) výraznou závislostí adsorpčních izoterm  $\text{CO}_2$  na ekvilibračním čase při teplotách  $\geq 293 \text{ K}$  (Obr. 9). Toto chování je zřejmě dáno duálními mechanismem záchytu plynů v polycyklotrimerech, kdy k záchytu plynu přispívá nejen jeho adsorpce na povrchu permanentních pórů, ale i pronikání plynu do původně neporézních částí polycyklotrimerů za vzniku dočasných pórů schopných plyn zadržet [32]. Pronikání plynů do původně neporézních částí polycyklotrimerů je zřejmě umožněno konformační flexibilitou strukturních segmentů polycyklotrimerů danou nízkým stupněm zesíťování těchto polymerů.

**Tab. 2** Hodnoty  $S_{\text{BET}}$  pro Pc(1,4-DEB) a Pc(2,6-DEN) a množství  $\text{N}_2$  a  $\text{H}_2$  zachyceného na 1 g polymeru (77 K, 750 Torr), množství  $\text{CO}_2$  zachyceného na 1 g polymeru (273 K, 750 Torr).

Polymer	$S_{\text{BET}}$ ( $\text{m}^2/\text{g}$ )	$a_{\text{N}_2, 750\text{Torr}}$ ( $\text{mmol/g}$ )	$a_{\text{H}_2, 750\text{Torr}}$ ( $\text{mmol/g}$ )	$a_{\text{CO}_2, 750\text{Torr}}$ ( $\text{mmol/g}$ )
Pc(1,4-DEB)	1299	51,0	6,25	2,45
Pc(2,6-DEN)	418	6,6	3,69	1,70



**Obr. 8** Adsorpční (prázdné symboly) a desorpční (plné symboly) izoterm  $\text{N}_2$  (77 K) na Pc(1,4 DEB).



**Obr. 9** Adsorpční (prázdné symboly) a desorpční (plné symboly) izoterm  $\text{CO}_2$  na Pc(2,6-DEN) (333 K) měřené při různém čase ekvilibrace.

- ❖ Byl popsán nový typ konjugovaných polymerních sítí s vysokým obsahem permanentních mikro- a mesopórů. Kovalentní strukturu těchto sítí tvoří substituované polyacetylenové řetězce, které jsou vzájemně propojené arylenovými spojkami. Příprava sítí spočívá v řetězové koordinační polymerizaci diethynylarenů (1,4-diethynylbenzen, 1,3-diethynylbenzen a 4,4'-diethynylbifenyl) katalyzované inertními katalyzátory na bázi komplexů rhodia. Síť připravené za laboratorní teploty obsahovaly převážně mikropóry, síť připravené za teploty 75 °C obsahovaly kromě mikropórů též výrazné množství mesopórů s průměrem až 22 nm. Specifické povrchy sítí dosahovaly hodnot až 1469 m<sup>2</sup>/g. Byl navržen mechanismus objasňující tvorbu mesopórů jako důsledek kovalentního propojování primárně vzniklých drobných částic mikroporézního polymeru.
- ❖ Polymerizace 1,3-diethynylbenzenu byla úspěšně realizována i v emulzním HIPE uspořádání. Touto metodou byly připraveny hierarchizované polyacetylenové sítě obsahující hustě propojené makropóry s průměrem až 4,8 μm, jejichž stěny byly tvořeny mikro/mesoporézním polymerem.
- ❖ Postpolymerizační termická modifikace polyacetylenových sítí vedla k dodatečnému propojení segmentů sítí, což se projevilo nárůstem zastoupení mikropórů a submikropórů v sítích a nárůstem adsorpčních kapacit pro plyny s nižším kinetickým průměrem molekul (CO<sub>2</sub> a H<sub>2</sub>). Termická modifikace textury je důsledkem vzájemné reakce ethynylových skupin přítomných v lineárních jednotkách primárně připravených sítí.
- ❖ Pro polycyklotrimerizace 1,4-diethynylbenzenu a 2,6-diethynylnaftalenu byl nově aplikován katalytický systém TaCl<sub>5</sub>/Ph<sub>4</sub>Sn, který je aktivní za mírných podmínek. Připravené polycyklotrimery vykazovaly vysoké kapacity záchytu plynů: 2,45 mmol(CO<sub>2</sub>)/g (273 K, 750 Torr) a 6,25 mmol(H<sub>2</sub>)/g (77 K, 750 Torr). Bylo navrženo, že k záchytu plynů dochází duálním mechanismem kombinujícím adsorpci plynu na povrchu permanentních pórů a jeho pronikání do neporézních částí polycyklotrimerů za vzniku dočasných pórů schopných plyn zadržet.

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 m<sup>2</sup>/g. The networks have been prepared via chain-growth coordination polymerization catalyzed 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 TaCl<sub>5</sub>/Ph<sub>4</sub>Sn 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 (N<sub>2</sub> and CO<sub>2</sub>) that is mainly manifested by significant hysteresis 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.



The Microporous Organic Polymers (MOP) that are being developed and studied in the last ten years represent a new type of porous materials with many promising applications in the fields of adsorption, catalysis and optically active materials and sensors [1-4]. The texture of MOP contains a large amount of permanent micropores (diameter < 2 nm) and eventually mesopores (diameter from 2 to 50 nm) that results in a high specific surface area of MOPs (in order from hundreds to several thousands m<sup>2</sup>/g). The MOPs mostly possess the polymer network architecture and the microporosity originates from a high cross-linking extent combined with rigid character of segments and struts of the network.

The aromatic acetylenes have been known for many years as excellent starting materials for the preparation of linear and branched conjugated oligomers and polymers of various covalent structures depending on the type of polymerization used for the synthesis [5-11]. The applications of these oligomers and polymers as luminescent and optically active materials and sensors are promising. The step-growth polymerizations performed through Sonogashira couplings provide, for example, linear poly(arylenebutadiynylene)s  $[-Ar'-C\equiv C-C\equiv C-]_n$  and poly(arylenethynylene)s  $[-Ar'-C\equiv C-]_n$  (Ar' stands for arylene). The cyclotrimerization of monoethynylarenes yields simple triarylbenzenes; the copolycyclotrimerization of diethynylarenes with 1-alkynes leads to soluble hyper-branched polycyclotrimers. The chain-growth polymerization of ethynylarenes is used for the preparation of substituted poly(acetylene)s  $[-(Ar)C=CH-]_n$  and  $[-(Ar)C=C(Ar)-]_n$  (Ar stands for aryl). Recently, some of the above polymerizations have been modified to provide polymers of the MOP type. The modification involved enhancement of the functionality of the monomer(s) in the feed and optimization of the reaction conditions. The MOPs prepared in this way are of the conjugated nature and are classified into a large group of Conjugated Microporous Polymers (CMP) [12, 13]. The Sonogashira couplings and the feeds of an average monomer functionality  $f > 2$  are predominantly used for the preparation of this type CMPs. For example, the homocoupling of 1,3,5-triethynylbenzene or the cross-coupling of this monomer with diiodoarenes provide CMPs with specific surface areas ( $S_{BET}$ ) up to 840 m<sup>2</sup>/g [14, 15] ( $S_{BET}$  is determined from the nitrogen adsorption isotherm by Brunauer-Emmett-Teller, BET method). The CMPs prepared in this way are hyper-cross-linked polymers. In the case of above described homo- and cross-coupling, the trisubstituted benzenes are the knots of the network and these knots are interconnected by butadiynylene or aryleneethynylene struts. The increasing length of the struts

of the networks was found to result in a decrease in  $S_{\text{BET}}$  values and in a slight increase of the pore diameter [16]. The length of the struts was modified by varying the distance between functional groups in the monomer molecules. A significant increase in  $S_{\text{BET}}$  was achieved by increasing the functionality of the monomers applied for polymerization: the CMPs prepared by either homocoupling of tetrakis(4-ethynylphenyl)methane or cross-coupling of tetrakis(4-ethynylphenyl)methane and tetrakis(4-iodophenyl)methane exhibited  $S_{\text{BET}}$  from 1470 to 1917  $\text{m}^2/\text{g}$  [17]. The high  $S_{\text{BET}}$  values were also achieved for CMPs synthesized by alkyne-azide click reaction: e.g. a reaction of tetrakis(4-ethynylphenyl)methane and tetrakis(4-azidophenyl)methane provided CMP with  $S_{\text{BET}}$  of 1128  $\text{m}^2/\text{g}$  [17]. The CMPs described above are amorphous polymers whose microporosity results from the formation of the network architecture and is not affected by a phase separation, which could allow the formation of larger pores e.g. via interconnecting small particles of the polymer.

Another type of CMPs was prepared by polycyclotrimerization of ethynylarenes with  $f$  from 2 to 4. The reaction was catalyzed by  $\text{Co}_2(\text{CO})_8$  and it was performed at 125 °C. The reaction yielded the hyper-branched partly intramolecularly cross-linked polycyclotrimers in which the aromatic cores present in the monomer molecules were newly connected by benzenetriyl linkers formed by cyclotrimerization of three ethynyl groups [18–20]. The CMPs of the polycyclotrimer-type exhibited  $S_{\text{BET}}$  from 1013  $\text{m}^2/\text{g}$  (polycyclotrimer of 1,4-diethynylbenzene) [19] to  $S_{\text{BET}} = 1547 \text{ m}^2/\text{g}$  (polycyclotrimer of tetrakis(4-ethynylphenyl)methane) [18]. The nitrogen adsorption isotherms indicated that the polycyclotrimers contained micropores with a diameter up to 1 nm. The mechanism of the formation of the micropores as well as the influence of the structure and architecture of the polycyclotrimers on their textural parameters have not been studied. Nevertheless, the simulation of the structure of cyclotrimers revealed that the cyclotrimers derived from bifunctional monomers (e.g. 1,4-diethynylbenzene) might exhibit a less tight conformation of the segments owing to a free rotation of 1,4-phenylene links around single bonds. Based on this finding, one of the objectives of this Thesis was formulated targeted at preparing and studying adsorption properties of less rigid polycyclotrimers derived from diethynylarenes.

The chain-growth polymerization of ethynylarenes to linear substituted poly(acetylene)s is a method of transformation of these monomers into conjugated polymers which has been known for the longest time [6, 7, 11, 21]. The reaction is catalyzed by either insertion or metathesis catalysts based on the compounds and complexes of mainly Rh, Pd, Ni, W, Mo and Ta. Several hundreds of monofunctional monosubstituted ( $\text{HC}\equiv\text{CAr}$ ) and disubstituted ( $\text{ArC}\equiv\text{CAr}$ ) monomers have been polymerized with these catalysts to linear conjugated

polymers possessing alternating single and double bonds in the main chains. Less often, the acetylenes substituted with one or two alkyl groups have been polymerized in this way [6, 7, 11, 22]. The chain-growth polymerization of the monomers containing more than one ethynyl group per one molecule is very rare in the literature. All the reports dealing with this subject are primarily aimed at preparation of branched well soluble polymers [23–25]. For example, Dong and Ye [25] described the copolymerization of (monofunctional) phenylacetylene and (bifunctional) 1,4-diethynylbenzene into soluble copolymers with ethynylphenyl pendants. The ethynyl groups of the substituents were subsequently used for the postpolymerization modification of the polymers by either reaction with organic azide [25] or postpolymerization cross-linking [26, 27]. However, direct polymerizations of monomers of a higher functionality aimed at preparation of the polyacetylene-type networks of the CMP texture have not been described in the literature. Based on this fact, some objectives of this Thesis were formulated.

## 8 OBJECTIVES OF THE THESIS

---

- ❖ The possibility will be explored of preparing a new, hitherto not described, type of polymer networks the covalent structure of which will include polyacetylene chains densely interconnected by arylene struts. The chain-growth coordination polymerization newly applied to the bifunctional monomers of diethynylarene type will be used as a method of preparation of such networks. The covalent structure and the textural parameters of the networks will be studied in detail. The networks with micro- or mesoporous texture will be evaluated as to the possibility to influence their textural parameters by conditions of the synthesis and, possibly, by a postpolymerization modification. The high attention will be paid to the networks in which the hierarchical texture is attainable consisting in the simultaneous presence of multiple types of pores in a polymeric network.
- ❖ The possibility will be explored to polycyclotrimerize a series of diethynylarenes into hyper-branched partly cross-linked polycyclotrimers. The catalyst system  $\text{TaCl}_5/\text{Ph}_4\text{Sn}$  which can operate under mild conditions will be used to catalyze this reaction. The covalent structure and the textural parameters of the polycyclotrimers will be studied in detail. As a low extent of cross-linking is expected to be achieved in the prepared polycyclotrimers a special attention will be paid to the study of the mechanism of gas trapping in these polymers.

## 9 RESULTS AND DISCUSSION

### 9.1 Conjugated porous polyacetylene-type networks derived from diethynylarenes

The chain-growth coordination polymerization of monoethynylarenes to linear monosubstituted polyacetylenes is a well known reaction. One of the objectives of this Thesis was to explore possibilities to transform this reaction into a polymerization yielding densely cross-linked polyacetylene-type networks with the porous texture. This transformation was suggested to be achieved by introducing the monomers with two ethynyl groups for the polymerization. Three monomers have been selected for this study: 1,4-diethynylbenzene (1,4-DEB), 1,3-diethynylbenzene (1,3-DEB) and 4,4'-diethynylbiphenyl (4,4'-DEBPh) (Fig. 1). The reaction proposed within this Thesis is shown in Scheme 1 for the case of 1,4-DEB polymerization.

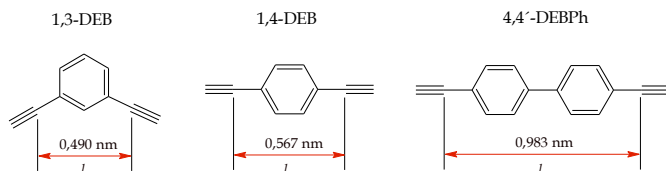
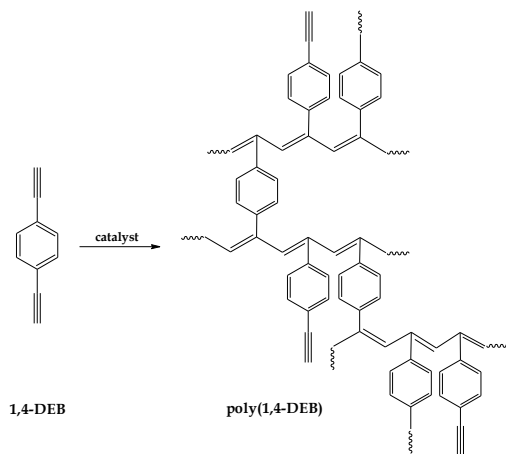


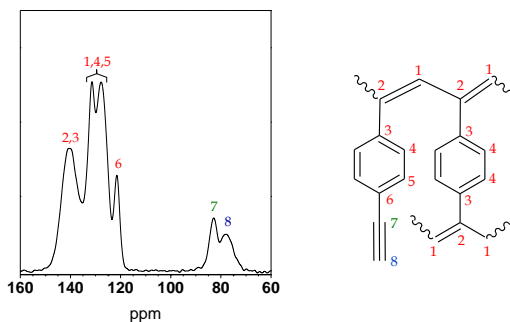
Fig. 1 Monomers used for the preparation of the polyacetylene-type networks.

The polymerization of 1,4-DEB (Scheme 1) was tested with metathesis and insertion catalysts that had been previously proved as efficient in polymerization of phenylacetylene. [6, 7, 11, 21]. Mo and W based metathesis catalysts were inefficient for this reaction. On the other hand the insertion Rh catalysts particularly [Rh(nbd)acac] (nbd = norborna-2,5-diene, acac = acetylacetonato) applied in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> provided high yields (mostly from 75 to 100 %) of the insoluble non-swelling conjugated polyacetylene-type networks, poly(1,4-DEB)s [28, 29].



**Scheme 1** The chain-growth coordination polymerization of 1,4-DEB.

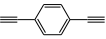
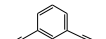
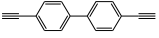
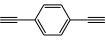
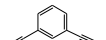
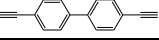
$^{13}\text{C}$  CP/MAS NMR confirmed, that the polyacetylene networks contain: (i) the linear monomeric units (LU) with unreacted side ethynyl groups and (ii) branching monomeric units (BU) the side ethynyl groups of which were transformed to  $-\text{C}=\text{CH}-$  groups incorporated into other segments of the polyacetylene chains. The mole fraction of branching units ( $X_{\text{BU}}$ ) in the networks prepared with  $[\text{Rh}(\text{nbd})\text{acac}]$  in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  mostly ranged from 0.30 to 0.78 that indicates high interconnecting of the polyacetylene chains. The covalent structure of poly(1,4-DEB) and an example of a  $^{13}\text{C}$  CP/MAS NMR spectrum of this polymer is given in Fig. 2.



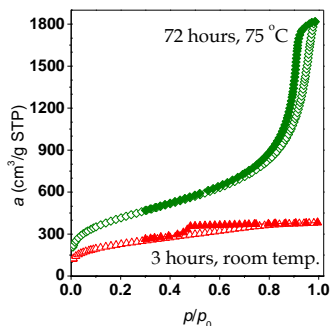
**Fig. 2**  $^{13}\text{C}$  CP/MAS NMR spectrum of poly(1,4-DEB) obtained by polymerization of 1,4-DEB on  $[\text{Rh}(\text{nbd})\text{acac}]$  in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  at room temperature.

The N<sub>2</sub> adsorptions isotherms mostly revealed the micro- or micro/mesoporous texture of the networks prepared by polymerization of diethynylarenes with Rh catalysts. The specific surface areas of the networks ( $S_{\text{BET}}$ ) were in order of hundreds m<sup>2</sup>/g. The influence of the conditions of the synthesis on the textural characteristics of the networks is shown in Tab. 1. The networks prepared at room temperature are prevailingly microporous ( $S_{\text{BET}}$  from 653 to 809 m<sup>2</sup>/g, average micropore diameter about 1 nm). The increase of the polymerization temperature to 75 °C and prolongation of the reaction time caused an increase in content and diameter of the mesopores, a decrease in the micropore diameter and an increase in the  $S_{\text{BET}}$  values. These changes were accompanied by a rise in the value of  $X_{\text{BU}}$ . The formation of mesopores in the micro/mesoporous networks most probably proceeded by interconnection of small particles of microporous polymer. The decrease in the micropore diameter due to the increase in the polymerization temperature most probably reflects denser cross-linking of the polymers. The networks derived from 1,4-DEB a 4,4'-DEBPh exhibited similar textural characteristics. On the other hand, the networks derived from 1,3-DEB had lower diameter of both micro- and mesopores. This may be given by a different geometry of 1,3-DEB monomer which enables a larger space mobility of the pendant ethynyl groups on LU units of the growing polymer chains. The influence of the polymerization conditions on (i) character of N<sub>2</sub> adsorption isotherms and (ii) the distribution of the mesopore diameter is shown in Fig. 3 and 4.

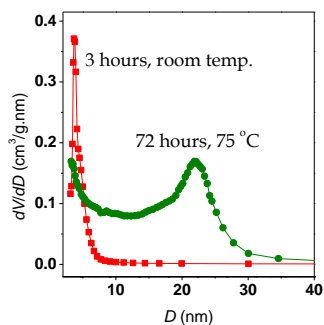
**Tab.1** Structural and textural parameters of polyacetylene networks prepared with [Rh(nbd)acac] in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>.  $X_{\text{BU}}$  mole fraction of branching units in the polymer,  $S_{\text{BET}}$  specific surface area,  $V_{\text{mi}}$  and  $D_{\text{mi}}$  volume and diameter of micropores,  $V_{\text{meso}}$  and  $D_{\text{meso}}$  volume and diameter of mesopores.

$T$	monomer	$X_{\text{BU}}$	$S_{\text{BET}}$ (m <sup>2</sup> /g)	$V_{\text{mi}}$ (cm <sup>3</sup> /g)	$D_{\text{mi}}$ (nm)	$V_{\text{meso}}$ (cm <sup>3</sup> /g)	$D_{\text{meso}}$ (nm)
Room <sup>a)</sup>		0.30	809	0.323	1.02	0.319	< 4
		0.46	653	0.206	1.00	0	--
		0.47	731	0.224	1.02	0.765	8.1
75 °C <sup>b)</sup>		0.64	1469	0.350	0.89	2.520	22
		0.78	1146	0.239	0.66	1.212	5.5
		0.75	995	0.233	0.90	1.354	20

<sup>a)</sup> [cat]<sub>0</sub> = 6 mmol/l, reaction time 3 h <sup>b)</sup> [cat]<sub>0</sub> = 18 mmol/l, reaction time 72 h

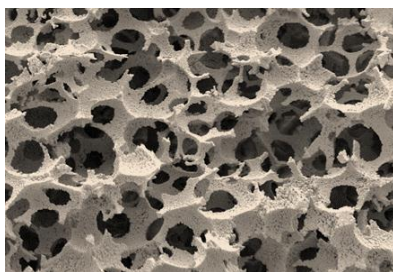


**Fig. 3** Adsorption (empty points) and desorption (full points)  $N_2$  isotherms (77 K) on poly(1,4-DEB)s prepared in  $CH_2Cl_2$  with  $[Rh(nbd)acac]$  at various conditions.



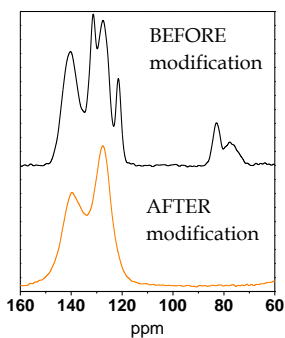
**Fig. 4** Mesopore diameter distribution for poly(1,4-DEB)s prepared in  $CH_2Cl_2$  with  $[Rh(nbd)acac]$  at various conditions.

The polymerization of 1,3-DEB was successfully accomplished also in High Internal Phase Emulsion (HIPE) setting [30]. The liquid state of 1,3-DEB (at room temperature) enabled to prepare (using an emulsifier) a dense HIPE containing a high water fraction (from 80 to 90 vol. %). The polymerization of such emulsion induced with  $[Rh(nbd)acac]$  added in a small amount of  $CH_2Cl_2$  led to a texturally hierarchical networks containing densely interconnected macropores (diameter up to  $4.8 \mu m$ ) the walls of which were formed by micro/mesoporous polymer of  $S_{BET} \sim 100 m^2/g$  (moreover, the  $S_{BET}$  can be increased up to  $387 m^2/g$  by postpolymerization thermal treatment of the polymer). The macropores in the networks were formed via template process in which small droplets of water in the emulsion served as the template. The SEM image of the macroporous texture of poly(1,3-DEB) is shown in Fig. 5. The polymers with a hierarchical texture containing pores of various sizes are interesting from the application points of view particularly with respect to the advantageous combination of the high specific surface area and the facile transport of mass in such materials.

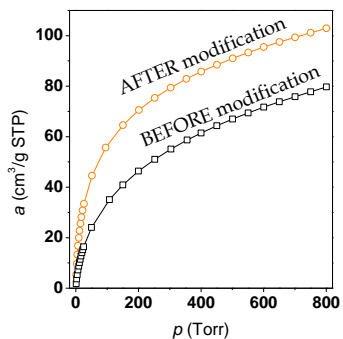


**Fig. 5** SEM image of the macroporous texture of poly(1,3-DEB).

The structure and the texture of the polyacetylene networks can be varied also by postpolymerization modifications. The heating of the networks of various parent textures at 280 °C resulted in additional cross-linking that was accompanied by total conversion of the pendant ethynyl groups most probably by cyclotrimerization and aromatization reactions (Fig. 6). The adsorption capacity for gases with small kinetic diameter (e.g. H<sub>2</sub> - Fig. 7) was enhanced owing to this process.



**Fig. 6** <sup>13</sup>C CP/MAS NMR spectra of poly(1,4-DEB) before and after thermal modification. The signals at 70 - 90 ppm are due to the carbons of  $\text{-C}\equiv\text{CH}$  groups.

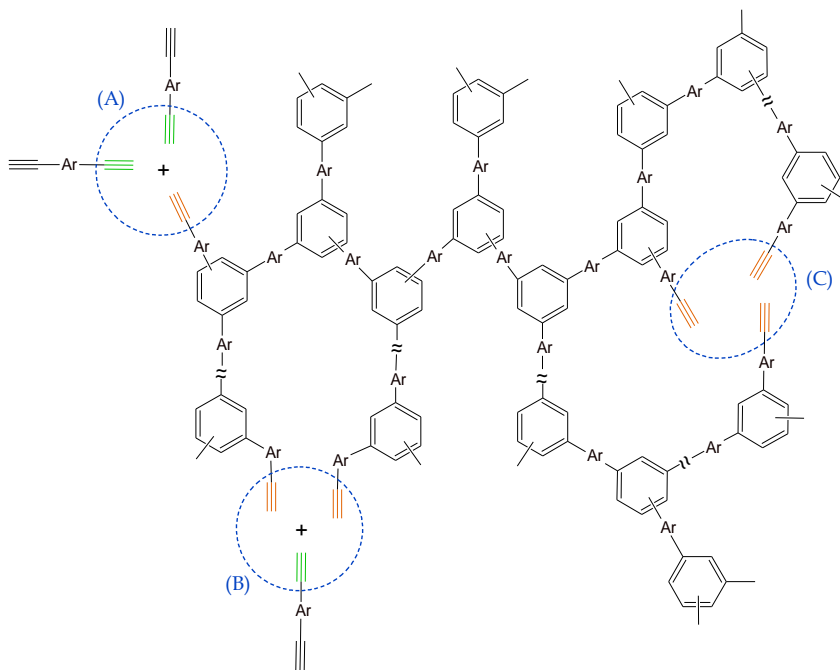


**Fig. 7** H<sub>2</sub> adsorption isotherms (77 K) on non-modified and thermally modified poly(1,4-DEB).



## 9.2 Conjugated porous polycyclotrimer-type polymers derived from diethynylarenes

The polycyclotrimerization of 1,4-DEB and 2,6-diethynynaphthalene (2,6-DEN) which was newly catalyzed by TaCl<sub>5</sub>/Ph<sub>4</sub>Sn (catalyst system active at room temperature) provided respective polycyclotrimers, Pc(1,4-DEB) and Pc(2,6-DEN) in high yield of 97 %. In these polycyclotrimers, the aromatic cores of the monomers are interconnected by links of benztriyyl-type which were formed via cyclotrimerization of three ethynyl groups (Scheme 2) [31]. The spectral analysis revealed that the formation of polycyclotrimers proceeded not only by the main reaction mode A (Scheme 2) which is responsible for the hyper-branching of the product but that the reaction modes B and C (Scheme 2) also contributed to the polymerization. The reaction modes B and C are responsible for the intramolecular cross-linking of the polycyclotrimers. Nevertheless, the cross-linking did not reach its maximum possible extent because some non-transformed ethynyl groups were still remaining in both polycyclotrimers.

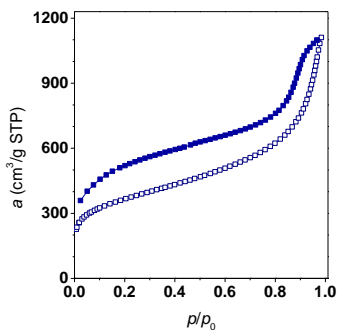


**Scheme 2** Reaction modes (A, B, C) which contribute to the formation of polycyclotrimers of diethynylarenes. Ar is the arene core from the monomer molecule.

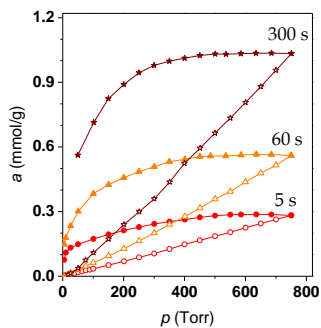
Polycyclotrimers, Pc(1,4-DEB) in particular, possessed high  $S_{\text{BET}}$  values and high gas trapping capacity (Tab. 2). Both polycyclotrimers exhibited unusual adsorption behaviour that was manifested by: (i) broad and not closed hysteresis loops on  $\text{N}_2$  adsorption/desorption isotherms (Fig. 8) and (ii) a significant dependence of the  $\text{CO}_2$  adsorption isotherms on the equilibration time at temperatures  $\geq 293$  K (Fig. 9). This behaviour is most probably due to the dual mechanism of gas trapping in polycyclotrimers. The trapping is contributed not only by adsorption on the surface of the permanent pores but also by a penetration of gas into the nonporous polycyclotrimer segments under formation of temporary pores efficient in gas trapping [32]. The penetration of gas into nonporous segments is most probably facilitated by a flexibility of the conformation of polycyclotrimers due to a low extent of cross-linking of these polymers.

**Tab. 2**  $S_{\text{BET}}$  values of Pc(1,4-DEB) and Pc(2,6-DEN), amount of  $\text{N}_2$  and  $\text{H}_2$  trapped on 1 g of polymer (77 K, 750 Torr), amount of  $\text{CO}_2$  trapped on 1 g of polymer (273 K, 750 Torr).

Polymer	$S_{\text{BET}}$ ( $\text{m}^2/\text{g}$ )	$a_{\text{N}_2, 750\text{Torr}}$ ( $\text{mmol}/\text{g}$ )	$a_{\text{H}_2, 750\text{Torr}}$ ( $\text{mmol}/\text{g}$ )	$a_{\text{CO}_2, 750\text{Torr}}$ ( $\text{mmol}/\text{g}$ )
Pc(1,4-DEB)	1299	51.0	6.25	2.45
Pc(2,6-DEN)	418	6.6	3.69	1.70



**Fig. 8**  $\text{N}_2$  adsorption (empty points) and desorption (full points) isotherms (77 K) on Pc(1,4-DEB).



**Fig. 9**  $\text{CO}_2$  adsorption (empty points) and desorption (full points) isotherms on Pc(2,6-DEN) (333 K) recorded at various equilibration times.

## 10 CONCLUSIONS

---

- ❖ A new type of conjugated polymer network possessing a high content of micro- and mesopores has been described. The covalent structure of the networks consists of the substituted polyacetylene chains which are interconnected by arylene struts. The networks were prepared by chain-growth coordination polymerization of diethynylarenes (1,4-diethynylbenzene, 1,3-diethynylbenzene and 4,4'-diethynylbiphenyl) catalyzed by Rh-based insertion catalysts. The networks prepared at room temperature contained predominantly the micropores, the networks prepared at 75 °C contained besides micropores also a considerable amount of mesopores with a diameter up to 22 nm. The specific surface area of the networks was up to 1469 m<sup>2</sup>/g. A mechanism has been proposed explaining the mesopores formation as a result of covalent interconnecting small primarily formed particles of microporous polymer.
- ❖ The polymerization of 1,3-diethynylbenzene was successfully achieved also under the emulsion HIPE conditions. This method provided hierarchical polyacetylene networks containing densely interconnected macropores with diameter up to 4.8 μm the walls of which were formed by micro/mesoporous polymer.
- ❖ The postpolymerization thermal modification of the polyacetylene networks led to the additional interconnecting of the network segments that was manifested by an enhanced content of micro- and submicropores in the modified networks and by an increase in the adsorption capacities of the modified networks for gases with lower kinetic diameter of the molecules (CO<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>). The thermal modification of the network texture resulted from the reaction of ethynyl groups present in the linear units of the parent networks.
- ❖ The catalyst system TaCl<sub>5</sub>/Ph<sub>4</sub>Sn operating under mild conditions was newly applied for the polycyclotrimerization of 1,4-diethynylbenzene and 2,6-diethynyl-naphthalene. The polycyclotrimers prepared showed high capacities for trapping of gases: 2.45 mmol(CO<sub>2</sub>)/g (273 K, 750 Torr) and 6.25 mmol(H<sub>2</sub>)/g (77 K, 750 Torr). The trapping of gasses was suggested to proceed via dual mechanism that combines the adsorption of gas on the surface of the permanent pores and the penetration of gas into the nonporous segments of polycyclotrimers under formation of the temporary pores efficient in gas trapping.

- [1] S. Xu, Y. Luo a B. Tan, *Macromol. Rapid Commun.*, **2013**, 34, 471.
- [2] A. Thomas, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **2010**, 49, 8328.
- [3] R. Dawson, A. I. Cooper a D. J. Adams, *Prog. Polym. Sci.*, **2012**, 37, 530.
- [4] Z. Xiang a D. Cao, *J. Mater. Chem. A*, **2013**, 1, 2691.
- [5] R. Giesa a R. C. Schulz, *Macromol. Chem. Phys.*, **1990**, 191, 857.
- [6] T. Masuda a T. Higashimura, *Catalytical and Radical Polymerization*, Springer-Verlag, **1986**, 81, 121, ISBN: 3-540-16754-4.
- [7] M. Shiotsuki, F. Sanda a T. Masuda, *Polym. Chem.*, **2011**, 2, 1044.
- [8] J. Liu, J. W. Y. Lam a B. Z. Tang, *Chem. Rev.*, **2009**, 109, 5799.
- [9] J. Vohlídal, J. Sedláček, N. Patev, O. Lavastre, P. H. Dixneuf, S. Cabioch, H. Balcar, J. Pflieger a V. Blechta, *Macromolecules*, **1999**, 32, 6439.
- [10] H. Sogawa, M. Shiotsuki, T. Hirao, T. Haino a F. Sanda, *Macromolecules*, **2013**, 46, 8161.
- [11] T. Aoki, T. Kaneko a M. Teraguchi, *Polymer (Guildf.)*, **2006**, 47, 4867.
- [12] U. H. F. Bunz, K. Seehafer, F. L. Geyer, M. Bender, I. Braun, E. Smarsly a J. Freudenberg, *Macromol. Rapid Commun.*, **2014**, 35, 1466.
- [13] Y. Xu, S. Jin, H. Xu, A. Nagai a D. Jiang, *Chem. Soc. Rev.*, **2013**, 42, 8012.
- [14] 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.
- [15] 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.
- [16] 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.
- [17] J. R. Holst, E. Stöckel, D. J. Adams a A. I. Cooper, *Macromolecules*, **2010**, 43, 8531.
- [18] Z. Xie, C. Wang, K. E. DeKrafft a W. Lin, *J. Am. Chem. Soc.*, **2011**, 133, 2056.
- [19] S. Yuan, B. Dorney, D. White, S. Kirklín, P. Zapol, L. Yu a D.-J. Liu, *Chem. Commun. (Camb.)*, **2010**, 46, 4547.
- [20] L. Ma, M. M. Wanderley a W. Lin, *ACS Catal.*, **2011**, 1, 691.
- [21] J. Sedláček a J. Vohlídal, *Collect. Czechoslov. Chem. Commun.*, **2003**, 68, 1745.
- [22] O. Trhlíková, J. Zedník, H. Balcar, J. Brus a J. Sedláček, *J. Mol. Catal. A Chem.*, **2013**, 378, 57.
- [23] X. Zhan a M. Yang, *Eur. Polym. J.*, **2001**, 37, 1649.
- [24] X. Zhan, M. Yang, Z. Lei, Y. Li, Y. Liu, G. Yu a D. Zhu, *Adv. Mater.*, **2000**, 12, 51.
- [25] Z. Dong a Z. Ye, *Macromolecules*, **2012**, 45, 5020.
- [26] O. Lavastre, S. Cabioch, P. H. Dixneuf, J. Sedláček a J. Vohlídal, *Macromolecules*, **1999**, 32, 4477.
- [27] Z. Dong a Z. Ye, *Appl. Catal. A Gen.*, **2015**, 489, 61.
- [28] E. Slováková, A. Zukal, J. Brus, H. Balcar, L. Brabec, D. Bondarev a J. Sedláček, *Macromol. Chem. Phys.*, **2014**, 215, 1855.
- [29] 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.
- [30] E. Slováková, M. Ješelník, E. Žagar, J. Zedník, J. Sedláček a S. Kovačič, *Macromolecules*, **2014**, 47, 4864.
- [31] A. Zukal, E. Slováková, H. Balcar a J. Sedláček, *Macromol. Chem. Phys.*, **2013**, 214, 2016.
- [32] J. Weber, J. Schmidt, A. Thomas a W. Böhlmann, *Langmuir*, **2010**, 26, 15650.

### A. Seznam publikací použitých v disertační 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.
- **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.
- **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  $\pi$ -Conjugated Foams, *Macromolecules*, **2014**, 47, 4864 - 4869.
- 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.

### B. Seznam publikací, které nebyly v disertační 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.

### C. Seznam konferenčních příspěvků

#### Přednášky:

- Sedláček J., Bonarev D., Balcar H., Zukal A., **Slováková E.**, Petrášová S. New type of microporous conjugated networks prepared by chain coordination polymerization of diethynylarenes, *7<sup>th</sup> European Centre for Nanostructured Polymers (ECNP)*, Česká republika, Praha, 24. – 27. dubna 2012.
- Sedláček J., Balcar H., Zukal A., **Slováková E.**, Trhlíková O., Vohlídal J. New type of conjugated microporous polymers prepared by rhodium catalyzed polymerization of diethynylarenes, *11<sup>th</sup> Pannonian International Symposium on Catalysis*, Rakousko, Obergurgl, 3. – 7. září 2012.
- **Slováková E.** Syntéza konjugovaných polymerních sítí odvozených od bifunkčních acetylenických monomerů, cestou koordinační polymerizace, *Studentská konference*, Česká republika, Liblice, 16. – 18. dubna 2012.
- Sedláček J., **Slováková E.**, Bonarev D., Balcar H., Zukal A., Brus J. Conjugated microporous polymers by transition metal catalyzed homopolymerization of diethynylarenes, *44<sup>th</sup> Symposium on Catalysis*, Česká republika, Praha, 5. – 6. listopadu 2012.
- Sedláček J., **Slováková E.**, Petrášová S., Balcar H., Zukal A., Brus J., Kovačič S. Conjugated Porous Polymers by Chain-growth Polymerization of Multifunctional Ethynylarenes, *VIII. česko-slovenská konference Polymery*, Česká republika, Třešť, 6. – 9. října 2014.

## Postery:

- Sedláček J., Balcar H., Zukal A., Hanková V., **Slováková E.**, Zedník J. Polyacetylene-type networks prepared by rhodium-catalyzed polymerization of diethynylarenes: New type of microporous organic polymers, *43<sup>rd</sup> Symposium on Catalysis*, Česká republika Praha, 7. – 8. listopadu 2011.
- Sedláček J., Balcar J., Zukal A., **Slováková E.**, Trhlíková O. Polyacetylene-Type Networks Prepared by Rhodium Catalyzed Polymerization of Diethynylarenes: New Type of Conjugated Microporous Polymers (**P57**), *EUPOC Porous Polymer-based Systems : From Design to Application*, Itálie, Gargnano, 3. – 7. června 2012.
- Zukal A., Balcar H., Sedláček J., **Slováková E.** Microporous Polyacetylene-Type Polymers: Adsorption of Nitrogen, Hydrogel, Carbon Dioxide and Cyclopentane (**P72**), *EUPOC Porous Polymer-based Systems : From Design to Application*, Itálie, Gargnano, 3. – 7. června 2012.
- Zukal A., Balcar H., Sedláček J., **Slováková E.** Microporous polyacetylene-type polymers: Adsorption of nitrogen, hydrogen, carbon dioxide and cyclopentane, *44<sup>th</sup> Symposium on Catalysis*, Česká republika, Praha, 5. – 6. listopadu 2012.
- Sedláček J., **Slováková E.**, Zedník J., Zukal A., Balcar H. Chain-Growth Polymerization of 1,4-Diethynylbenzene Into Conjugated Micro/Mesoporous Polyacetylene Type Networks (**P181**), *IUPAC 10<sup>th</sup> International Conference on Advanced Polymers via Macromolecular Engineering (APME)*, UK, Durham, 18. - 22. srpna 2013.
- Sedláček J., Petrášová S., **Slováková E.**, Vaňkátová P., Balcar H., Pastva J., Zukal A. Preparation of nitro group containing conjugated microporous polymers, *45<sup>th</sup> Symposium on Catalysis*, Česká republika, Praha, 4. – 6. listopadu 2013.
- Stahlová S., **Slováková E.**, Zedník J., Zukal A., Balcar H., Sedláček J. Funkcionalized Microporous Polyacetylene type Networks by Copolymerizations of Ethynylarenes with [Rh(nbd)acac] Catalyst, *46<sup>th</sup> Symposium on Catalysis*, Česká republika, Praha, 3. – 5. listopadu 2014.

## D. Životopis

### OSOBNÍ ÚDAJE

---

Jméno a příjmení: Mgr. Eva Slováková  
Bydliště: Praha  
Datum narození: 8. 4. 1986  
Občanství: Česká republika

### VZDĚLÁNÍ

---

2011 - Univerzita Karlova v Praze, Přírodovědecká fakulta  
Obor **Makromolekulární chemie** (*doktorské studium*)  
Dizertační práce: Konjugované porézní polymery odvozené od diethynylarenů řetězovou polymerací a polycyklotrimerizací

2009 - 2011 Univerzita Karlova v Praze, Přírodovědecká fakulta  
Obor **Klinická a toxikologická analýza** (*magisterské studium*)  
Diplomová práce: Polymerizace bifunkčních acetylenů katalyzovaná komplexem rhodia

2006 - 2009 Univerzita Karlova v Praze, Přírodovědecká fakulta  
Obor **Klinická a toxikologická analýza** (*bakalářské studium*)  
Bakalářská práce: Polymerizace 1,3-Diethynylbenzenu katalyzovaná komplexem rhodia

### KURZY A ŠKOLENÍ

---

2005 - 2006 **J. S. Agency** - jazyková škola v Praze  
Jednoletý kurz anglického jazyka s denní výukou

16. 6. 2004 - 29. 6. 2004 **Univerzita Karlova v Praze**, 1. Lékařská fakulta, Klinika dětského a dorostového lékařství, Laboratoř pro studium mitochondriálních poruch (*Střední odborná praxe*)

### PROJEKTY

---

- Hlavní řešitel: Eva Slováková, projekt Grantové agentury Univerzity Karlovy v Praze, číslo projektu: GA UK 580214.