

**Univerzita Karlova**  
**Přírodovědecká fakulta**

Studijní program: Chemie  
Studijní obor: Medicinální chemie



David Šorm

Příprava polyacetylenových sítí metodou postpolymerizačního síťování  
Preparation of Polyacetylene Networks via Postpolymerization Cross-Linking

Bakalářská práce

Vedoucí závěrečné práce/Školitel: doc. RNDr. Jan Sedláček, Dr.

Praha, 2017

**Prohlášení:**

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

V Praze, 27. července 2017

Podpis

## Abstrakt

Cestou řetězové koordinační polymerizace byl připraven rozpustný vysokomolekulární lineární poly(3-ethynylbenzaldehyd), tj. polymer polyacetylenového typu s reaktivními postranními benzaldehydovými skupinami. Byla prokázána možnost účinného postpolymerizačního síťování poly(3-ethynylbenzaldehyd)u pomocí kondenzační reakce polymeru se širokým spektrem síťovacích činidel typu alifatických, aromaticko-alifatických a aromatických diaminů. Bylo prokázáno, že v průběhu síťování dochází ke tvorbě meziřetězcových spojek typu Schiffových bází obsahujících dvě azomethinové skupiny na jednu spojku, přičemž rozsah síťování se v závislosti na použitém činidle pohybuje od 20 do 100 %. Dále byla prokázána možnost účinného postpolymerizačního síťování rozpustného lineárního poly[*N*-(4-ethynylbenzyliden)-4-*tert*-butylanilin]u pomocí transiminační reakce s 1,4-fenylendiaminem opět za vzniku spojek typu Schiffových bází obsahujících dvě azomethinové skupiny na jednu spojku. Porovnání parametrů kovalentní struktury a textury připravených sítí ukázalo, že postpolymerizační síťování využívající kondenzační reakce poly(3-ethynylbenzaldehyd)u s diaminy může za optimálních podmínek poskytnout polymerní síť s mikroporézní texturou se specifickým povrchem až 279 m<sup>2</sup>/g. Pro dosažení mikroporézní textury bylo nutné použít síťovací činidlo s rigidním segmentem mezi aminoskupinami a současně dosáhnout stupně síťování > 40 %.

## Klíčová slova

Polyacetyleny, řetězová koordinační polymerizace, ethynylbenzaldehydy, postpolymerizační síťování, polymerní síť, mikroporozita, textura, adsorpce, specifický povrch

## Abstract

Using the method of chain growth coordination polymerization, the soluble high molecular weight linear poly(3-ethynylbenzaldehyde) has been prepared, which is the polyacetylene type polymer with reactive benzaldehyde pendant groups. The postpolymerization cross-linking of poly(3-ethynylbenzaldehyde) via a condensation reaction with various aliphatic, aromatic-aliphatic and aromatic diamines has been demonstrated as an efficient tool for the transformation of linear poly(3-ethynylbenzaldehyde) to polymer networks. The cross-linking has been proved to proceed under formation of cross-links of the Schiff base type containing two azomethine groups per one cross-link. In dependence on the cross-linking agent the extent of cross-linking varied from 20 to 100 %. Furthermore, the possibility has been demonstrated to cross-link a soluble linear poly[*N*-(4-ethynylbenzylidene)-4-*tert*-butylaniline] via postpolymerization transimination reaction with 1,4-phenylenediamine, again, under formation of cross-links of the Schiff base type containing two azomethine groups per one cross-link. A comparison of the covalent structure and texture of the prepared networks has revealed that the post-polymerization cross-linking using condensation reaction of poly(3-ethynylbenzaldehyde) with diamines can provide polymer networks with a microporous texture and a specific surface area of up to 279 m<sup>2</sup>/g under optimal conditions. To achieve microporous texture, it was necessary to use a cross-linking agent with a rigid segment between amino groups while, at the same time, achieving a cross-linking degree > 40 %.

## Key words

Polyacetylenes, Chain-growth coordination polymerization, Ethynylbenzaldehydes, Postpolymerization cross-linking, Polymer networks, Microporosity, Texture, Adsorption, Specific surface area

# Obsah

Abstrakt .....	3
Abstract.....	4
Použité zkratky .....	7
1. Úvod.....	8
2. Cíle práce.....	9
3. Přehled problematiky .....	10
3.1 Substituované polyacetyleny .....	10
3.2 Kovalentní a konfigurační struktura substituovaných polyacetylenů.....	12
3.3 Postpolymerizační síťování lineárních substituovaných polyacetylenů.....	15
4. Výsledky a diskuze.....	18
4.1 Syntéza a charakterizace polymeru .....	18
4.1.1 Příprava polymeru z 3-ethynylbenzaldehydu .....	18
4.1.2 Další polymery použité v této práci .....	18
4.2 Postpolymerizační síťování .....	19
4.2.1 Postpolymerizační síťování poly(3-ethynylbenzaldehydu) .....	19
4.2.2 Postpolymerizační síťování dalších polymerů.....	30
4.3 Texturní charakteristiky polymerních sítí.....	34
5. Experimentální práce.....	37
5.1 Použité chemikálie.....	37
5.2 Příprava poly(3-ethynylbenzaldehydu) z 3-ethynylbenzaldehydu .....	37
5.3 Další polymery použité v této práci.....	38
5.4 Síťování lineárních polymerů reakcí s diaminy.....	38
5.5 Metody.....	39
5.5.1 <sup>13</sup> C CP/MAS NMR spektroskopie .....	39
5.5.2 Texturní charakterizace polymerních sítí .....	39
5.5.3 Gelová permeační chromatografie, GPC .....	40

6.	Závěr.....	41
7.	Poděkování.....	43
8.	Literatura.....	44

## Použité zkratky

acac	Acetylacetonátový ligand
BET	Brunauer, Emmett a Teller
DEB	Diethynylbenzen
$M_n$	Číselný střed relativní molekulové hmotnosti
$M_w$	Hmotnostní střed relativní molekulové hmotnosti
NBD	Norbornadien
PhA	Fenylacetylen
$S_{\text{BET}}$	Specifický povrch určený metodou BET [ $\text{m}^2/\text{g}$ ]
GPC	Gelová permeační chromatografie
$V_{\text{mi}}$	Objem mikropórů [ $\text{cm}^3/\text{g}$ ]
$V_{\text{tot}}$	Celkový objem všech pórů [ $\text{cm}^3/\text{g}$ ]
$^{13}\text{C}$ CP/MAS NMR	Nukleární magnetická resonance měřená metodou „Cross-Polarization Magic-Angle Spinning“
THF	Tetrahydrofuran

# 1. Úvod

Polymery s rozsáhlou  $\pi$  konjugací v hlavních řetězcích představují materiály zajímavé pro aplikace v řadě oblastí zahrnujících zejména mikroelektroniku, optoelektroniku, senzorickou techniku a membránovou separaci. V posledním zhruba desetiletí se pozornost v oboru  $\pi$  konjugovaných polymerů zaměřila na vývoj a přípravu polymerů s komplikovanější architekturou, konkrétně na polymery větvené a zejména sesíťované. Polymerní sítě na bázi konjugovaných polymerů vykazují často vlastnosti známé u lineárních polymerů (odezva na optické a elektrické impulsy), kromě toho však mohou vykazovat též porézní texturu s vysokým zastoupením mikropórů a vysokými hodnotami specifických povrchů. Porézní textura konjugovaných polymerních sítí je většinou dána rigidním charakterem segmentů těchto sítí v kombinaci s dostatečně vysokým stupněm sesíťování. Porézní konjugované polymerní sítě mohou najít využití jako heterogenní katalyzátory, sorbenty pro skladování a separaci plynů nebo pro selektivní záchyt složek z roztoku a konečně i jako materiály pro konstrukci senzorů.

Naše skupina na Katedře fyzikální a makromolekulární chemie Přírodovědecké fakulty Univerzity Karlovy (dále jen KFMCH PřF UK) ve spolupráci se skupinou z Ústavu fyzikální chemie AVČR se již několik let zabývá porézními polymerními sítěmi na bázi substituovaných polyacetylenů, přičemž pro jejich přípravu vyvinula metodu spočívající v přímé polymerizaci vhodně navržených monomerů s vyšším počtem polymerizovatelných skupin. Ukazuje se však, že pro přípravu zejména funkcionalizovaných polyacetylenových sítí by mohla být využita i alternativní metoda využívající postpolymerizační síťování původně lineárních polymerů. Z tohoto předpokladu vyplynulo i zadání této bakalářské práce, která se zaměřila jednak na posouzení možnosti přípravy polyacetylenových sítí cestou postpolymerizačního síťování lineárních polyacetylenů s aldehydovými nebo azomethinovými skupinami pomocí reakce se síťovadly typu diaminů a jednak na posouzení texturních charakteristik připravených sítí ve vztahu k jejich kovalentní struktuře.

Bakalářská práce byla vypracována na KFMCH PřF UK za finanční podpory projektu GAČR 15-09637S. Charakterizace připravených sítí metodou  $^{13}\text{C}$  CP/MAS NMR a metodou adsorpčních/desorpčních izoterem  $\text{N}_2$  byly provedeny na kooperujících pracovištích, konkrétně na Ústavu makromolekulární chemie AVČR a na Ústavu fyzikální chemie AVČR.



## 2. Cíle práce

- Koordinační řetězovou polymerizací 3-ethynylbenzaldehydu připravit rozpustný lineární poly(3-ethynylbenzaldehyd), tj. polymer s polyacetylenovým hlavním řetězcem a postranními benzaldehydovými skupinami vhodnými pro postpolymerizační modifikace.
- Prostudovat možnost postpolymerizačního síťování poly(3-ethynylbenzaldehyd)u pomocí meziřetězcových spojek typu Schiffových bází. Pro tvorbu těchto spojek využít širší spektrum činidel typu aromatických, aromaticko-alifatických a alifatických diaminů a prostudovat též vliv vzájemného poměru aminoskupin a aldehydových skupin v postpolymerizační násadě na průběh síťování.
- Za podmínek optimalizovaných v předcházejícím bodě provést síťování již připravených polymerů typu poly(4-ethynylbenzaldehyd)ů nesoucích jednak nechráněnou a jednak chráněnou aldehydovou skupinu.
- Posoudit, zda je možno formulovat vztahy mezi kovalentní strukturou připravených sítí a jejich texturními charakteristikami určenými na základě adsorpčních analýz.

### 3. Přehled problematiky

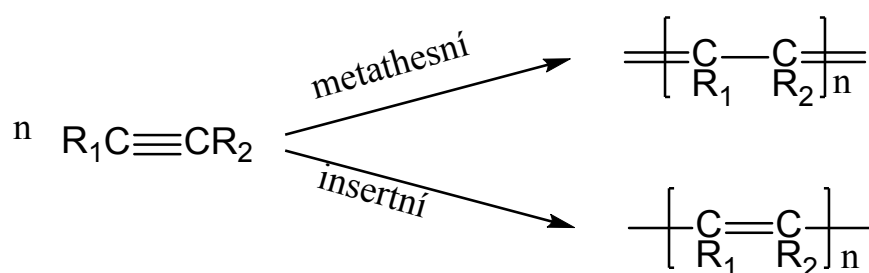
Polymery jsou látky, jejichž struktury jsou tvořeny dlouhými řetězci, které se skládají z opakujících se monomerních jednotek. Ke vzniku syntetických polymerů dochází při reakci, která se nazývá polymerizace, a výchozími látkami jsou zde monomery. Z hlediska mechanismu vzniku polymerů lze tyto reakce rozdělit na dvě skupiny: (i) neřetězové (stupňovité) polymerizace, při nichž dochází ke skokovému nárůstu délky polymerního řetězce a (ii) řetězové polymerizace, při kterých roste řetězec v každém kroku vždy o jednu monomerní jednotku. Mezi polymery patří i substituované polyacetyleny, o nichž tato bakalářská práce pojednává.

#### 3.1 Substituované polyacetyleny

Polyacetyleny řadíme mezi  $\pi$ -konjugované polymery a díky jejich vlastnostem (elektrické a optické) se jedná o jedny z nejvíce studovaných polymerů z této skupiny látek.<sup>1,2,3,4,5,6</sup> Jejich zajímavost spočívá především v hlavním řetězci, který je tvořen lineární uhlíkatou kostrou s pravidelně se střídajícími jednoduchými a dvojnými vazbami, které společně tvoří konjugovaný systém. Za zakladatele polyacetylenové chemie lze považovat H. Shirakawu společně s A. G. MacDiarmidem a A. J. Heegerem,<sup>7,8</sup> kteří jako první připravili nesubstituovaný vysokomolekulární polyacetylen, a to koordinační polymerizací acetylenů. Tento počín a celkový přínos polyacetylenové chemii byl ohodnocen Nobelovou cenou v roce 2000 (cenu společně obdrželi všichni tři výše zmínění vědci). Později se začal výzkum věnovat mono- a disubstituovaným polyacetylenům, které jsou na rozdíl od nesubstituovaného polyacetylenů většinou rozpustné.

Substituované polyacetyleny se připravují řetězovými polymerizacemi příslušných acetylenů. Použití klasických radikálových či iontových iniciátorů řetězových polymerizací je však pro přípravu polyacetylenů nevhodné, neboť vede pouze k tvorbě oligomerních řetězců. Příčinou je skutečnost, že konjugovaný systém hlavního řetězce způsobuje delokalizaci náboje aktivního centra. Jako účinný způsob řetězové polymerizace substituovaných acetylenů se nicméně ukázala koordinační polymerizace, při které je rostoucí polyacetylenový řetězec ligandem vhodné polymerizačně aktivní koordinační částice odvozené z molekuly katalyzátoru.<sup>4</sup> Koordinační polymerizace acetylenů lze podle zvoleného katalyzátoru rozdělit

na dvě skupiny: (i) metathesní polymerizace a (ii) insertní polymerizace. Při metathesní polymerizaci dochází k otevírání dvou  $\pi$  vazeb acetylenu. Mezi katalyzátory, které lze použít pro tento druh polymerizace patří například komplexy wolframu či molybdenu. Při insertních polymerizacích se otevírá pouze jedna  $\pi$  vazba acetylenického monomeru. Katalyzátory těchto polymerizací jsou nejčastěji založeny na bázi komplexů a sloučenin rhodia nebo titanu.<sup>9</sup> Obě možnosti polymerizace substituovaných acetylenů znázorňuje schéma na Obr. 1. Při přípravě substituovaných polyacetylenů použitých v této práci byl využit insertní způsob koordinační polymerizace.



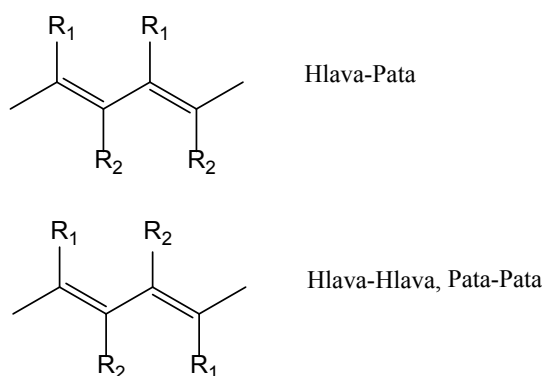
Obr. 1: Dvě možnosti (metathesní a insertní) propagace koordinační polymerizace substituovaných acetylenů

Pro insertní koordinační polymerizaci substituovaných polyacetylenů se jako nejvhodnější katalyzátory jeví komplexy s centrálním atomem Rh(I), což je rhodium s formálním oxidačním číslem +I.<sup>10</sup> Tyto komplexy musí vždy obsahovat (pevně vázaný) cyklodienový ligand (např. cyklookta-1,5-dienový nebo norbornadienový ligand)<sup>11,12</sup> a slaběji vázaný ligand, který může snadno z komplexu odstoupit a být nahrazen rostoucím polyacetylenovým řetězcem.<sup>12</sup> Velkou výhodou Rh katalyzátorů je jejich odolnost nejenom vůči postranním polárním skupinám na molekulách monomerů a monomerních jednotkách, ale i vůči polárním rozpouštědlům (CH<sub>3</sub>OH, H<sub>2</sub>O).<sup>13,14</sup> Tyto katalyzátory jsou také poměrně nenáročné na podmínky, při kterých jsou polymerizace prováděny, jelikož jsou velmi tolerantní ke vzdušnému kyslíku i okolní vlhkosti. Nevýhodou rhodium obsahujících katalyzátorů je, že polymerizují pouze monosubstituované acetyleny (tedy monomery se skupinami -C≡CH), ale nemohou katalyzovat polymerizace disubstituovaných acetylenů (tedy monomerů se skupinami -C≡C-). Důvodem je, že mechanismus propagace insertní cestou navržený Ogawou a kol.<sup>15</sup> (v literatuře nejčastěji zmiňovaný mechanismus propagace, avšak

neexistuje jednotná představa) předpokládá přenos acetylenického vodíku z koordinované molekuly monomeru na poslední monomerní jednotku řetězce, jenž je také koordinován k aktivnímu centru. Důležitost přítomnosti acetylenického vodíku v molekule monomeru je diskutována i v rámci návrhu mechanismu iniciační fáze polymerizace, ve kterém je Kishimotem a kol.<sup>16</sup> předpokládán vznik částice  $L_nRh-H$  a následné zabudování první molekuly monomeru insercí do vazby Rh-H.

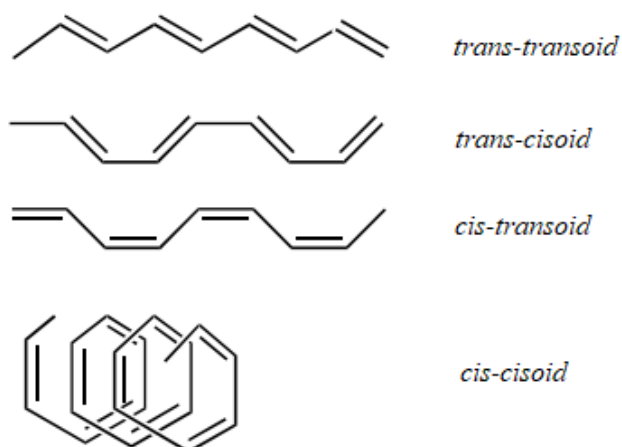
### 3.2 Kovalentní a konfigurační struktura substituovaných polyacetylenů

Substituované polyacetyleny jsou, stejně tak jako ostatní polymerní látky, sestaveny z monomerních jednotek. Z tohoto úhlu pohledu lze polymery rozdělit na homopolymery a kopolymery. Homopolymer obsahuje pouze jeden druh monomerních jednotek, zatímco kopolymer má ve své kovalentní struktuře zabudované alespoň dva různé druhy monomerních jednotek. U polyacetylenů by takový kopolymer vypadal tak, že by se lišily postranní substituenty na různých acetylenických monomerních jednotkách. Takový kopolymer je možno připravit kopolymerizací dvou či více různých komonomerů. Alternativní možnost přípravy vychází z vhodně funkcionalizovaného homopolymeru, který je postpolymerizačně modifikován za vzniku produktu, ve kterém jsou přítomny současně modifikované i nemodifikované komonomerní jednotky. Postpolymerizační modifikace může být i náročnější při použití dvou či více modifikačních činidel, kdy produktem bude kopolymer s více než dvěma typy komonomerních jednotek. Z pohledu orientace zapojení monomerních nebo komonomerních jednotek (odvozených od nesymetrických monomerů) můžeme rozlišit dva mezní strukturní typy polyacetylenových řetězců vzniklých zapojením: (i) Hlava-Pata a (ii) Hlava-Hlava, Pata-Pata, viz Obr. 2.



Obr. 2: Dva druhy orientační izomerie polyacetylenů

Z pohledu konfigurační struktury jsou substituované polyacetyleny velmi zajímavé. Centry konfigurační izomerie jsou samozřejmě dvojné vazby hlavního řetězce, které mohou být v konfiguraci *cis* nebo *trans* obdobně jako je tomu u velmi dobře známých polymerů odvozených od isoprenu. V substituovaných polyacetylenech se však konfiguračním centrem stávají i jednoduché vazby hlavního řetězce. Z důvodu vysoké míry konjugace řetězce mají totiž tyto jednoduché vazby ve svém okolí vysokou hustotu  $\pi$  elektronů, a proto je jejich řád vazby mírně navýšen nad hodnotu 1. To omezuje volnou rotaci řetězce kolem jednoduché vazby, přičemž tyto jednoduché vazby si z části udržují konfiguraci, ve které vznikly, a kterou označujeme jako *cisoid* a *transoid*.<sup>5</sup> Konkrétně existují čtyři typy konfigurací polyacetylenických řetězců: *trans-transoid*, *trans-cisoid*, *cis-transoid* a *cis-cisoid*. Všechny konfigurační izomery jsou pro případ nesubstituovaného polyacetyleny znázorněny na Obr. 3.



Obr. 3: Čtyři konfigurační izomery nesubstituovaného polyacetyleny

Znamená to tedy, že pokud máme homopolymer, nemusí všechny monomerní jednotky vykazovat stejný způsob propojení a stejnou konfiguraci. Nicméně se ukazuje, že při použití katalyzátorů na bázi komplexů rhodia vznikají polyacetylenické řetězce s poměrně vysokou mikrostrukturní uniformitou, u kterých převládá propojení monomerních jednotek ve smyslu Hlava-Pata a *cis-transoid* konfigurační izomerie.

Z pohledu architektury rozlišujeme tři typy polymerů: (i) lineární polymery, (ii) rozvětvené polymery a (iii) sesíťované polymery. Všechny tři typy jsou schématicky vyobrazeny na Obr. 4. Lineární a rozvětvené polymery mohou být rozpustné v případě, že se najde rozpouštědlo, jehož interakce s polymerními segmenty převáží nad interakcemi

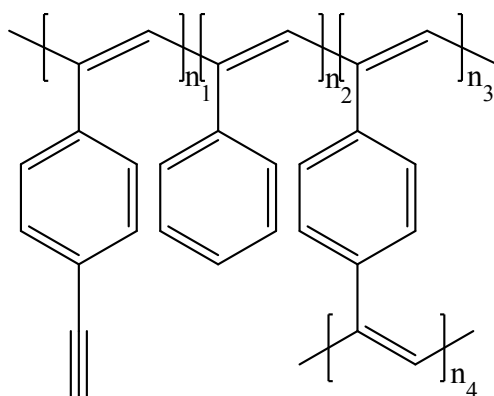
segment-segment, které působí v pevném polymeru. Sesíťované polymery jsou naopak vždy nerozpustné, podle charakteru polymeru a rozsahu síťování mohou však v některých rozpouštědlech bobtnat.



Obr. 4: Tři základní typy architektury polymerů

Pro přípravu lineárních (substituovaných) polyacetylenů řetězovou polymerizací je nutné, aby každá monomerní jednotka obsahovala pouze jednu ethynylovou skupinu, která bude po své transformaci na vinylenovou skupinu spojovat maximálně dvě další monomerní jednotky.

Příprava rozvětvených polyacetylenů je velice neschůdná. Při vlastní polymerizaci totiž nedochází k přenosům na polymerní řetězec, které jsou zodpovědné za větvení například u radikálových polymerizací. Rozvětvené polymery nicméně vznikají při kopolymerizaci monoethynylovaného monomeru (např. fenylacetylen, PhA) s malým množstvím diethynylovaného monomeru (např. 1,3- nebo 1,4-diethynylbenzenu, DEB).<sup>17,18</sup> Významnou roli při této kopolymerizaci hraje volba katalyzátoru. Účelově je vybírán katalyzátor s nižší aktivitou (většinou katalyzátory na bázi Pd nebo Ni), který je vhodný k přípravě kopolymeru s vysokým zastoupením nezreagovaných postranních ethynylových skupin a zároveň zabrání síťování kopolymeru. Vzorec větveného kopolymeru, který vznikl kopolymerizací PhA a 1,4-DEB je zobrazen na Obr. 5.



Obr. 5: Větvený kopolymer vzniklý z PhA a 1,4-DEB

Sesíťované polyacetyleny lze připravit dvěma cestami. První možností je přímá homopolymerizace diethynylovaných monomerů (např. 1,3-DEB, 1,4-DEB, 4,4'-diethynylbifenyl, 2,5-diethynylthiofen).<sup>19,20</sup> Výsledkem takové reakce je polymerní síť, ve které jsou polyacetylenové řetězce navzájem hustě propojeny arylenovými spojkami. Připravené sítě nicméně obsahují určité množství nezreagovaných postranních ethynylových skupin. Stupeň sesíťování pak závisí na množství těchto nezreagovaných ethynylových skupin, přičemž nejvyššího stupně je dosaženo při nejnižším počtu nezreagovaných ethynylových skupin. Druhou možností přípravy sesíťovaných polymerů je postpolymerizační síťování vhodně funkcionalizovaných lineárních polymerů, které popisuje následující podkapitola.

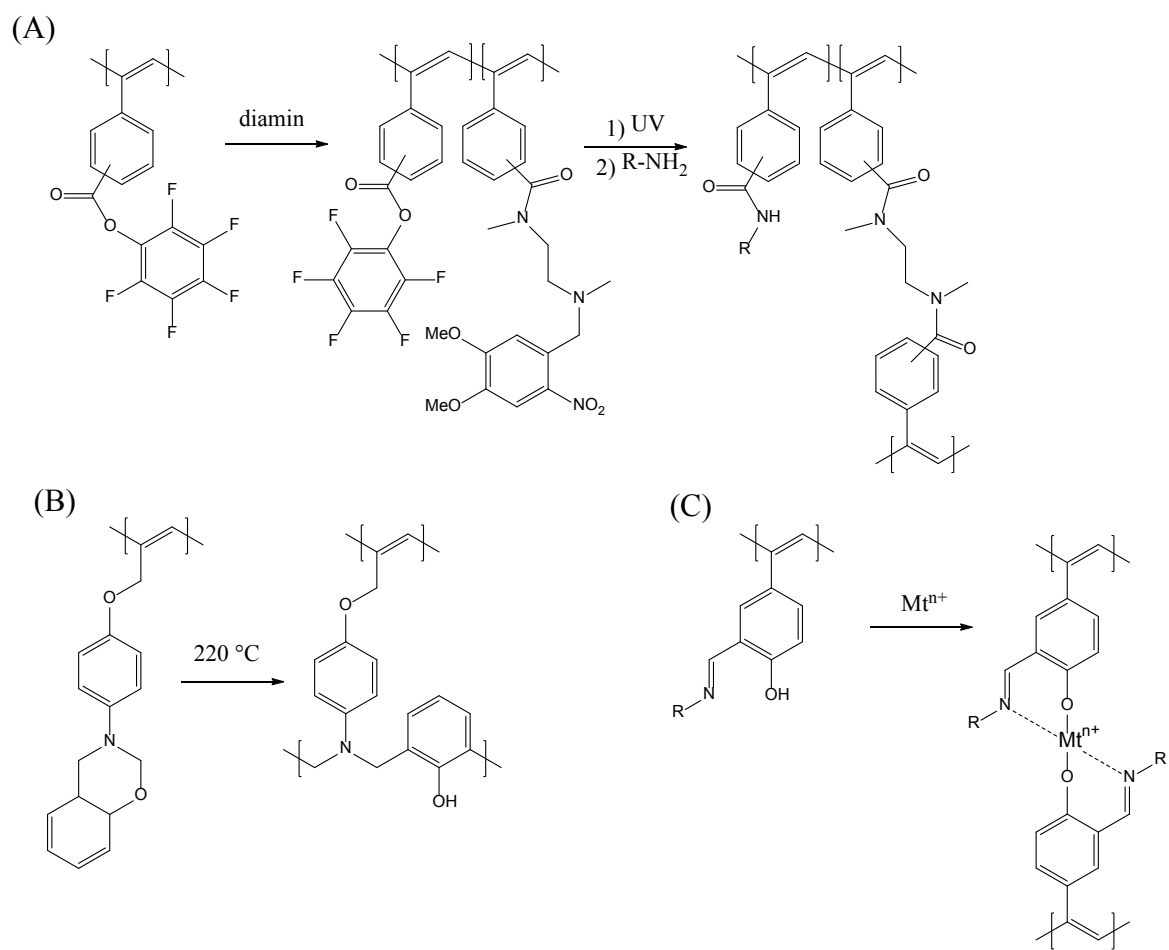
### 3.3 Postpolymerizační síťování lineárních substituovaných polyacetylenů

Postpolymerizační síťování funkcionalizovaných lineárních polyacetylenů může být provedeno mnoha způsoby. Funkcionalizované lineární polyacetyleny se skupinami vhodnými pro postpolymerizační síťování je možné připravit především díky rhodiovým katalyzátorům. Jeden ze způsobů, jak postpolymerizačně sesíťovat lineární polyacetylen byl popsán naší výzkumnou skupinou na KFMCH PřF UK. Výchozím lineárním polymerem byl poly(4-trialkylsilylethynylfenyl)acetylen, tedy monosubstituovaný polyacetylen s postranními skupinami  $R_3SiC\equiv C(C_6H_4)-$ , kdy  $C_6H_4$  je 1,4-fenylen,  $R = i$ -propyl. Následnou bázíčkou hydrolyzou bylo dosaženo odštěpení trialkylsilylové skupiny za vzniku lineárního polyacetyleny s volnými postranními ethynylovými skupinami, tedy skupinami  $HC\equiv C(C_6H_4)-$ . Nakonec byl tento lineární polymer termicky sesíťován.<sup>21</sup> Jinou možnost

popsali Pauly a Theato, když syntetizovali poly(pentafluorfenyl etynylbenzoát)y polymerizací příslušných monomerů za použití katalyzátoru  $[\text{Rh}(\text{NBD})\text{Cl}]_2$ .<sup>22</sup> Tyto polymery byly dále modifikovány pomocí diaminů nesoucích *o*-nitrobenzyllové skupiny. Následně byly takto přeměněné lineární polymery vystaveny UV záření a došlo k sesíťování polymerů, které bylo doprovázeno odstoupením *o*-nitrobenzyllových skupin.<sup>23</sup> Reakční schéma je znázorněno na Obr. 6, část (A). Dalším příkladem je síťování polymeru vzniklého polymerizací 3-[4-(prop-2-ynoxy)fenyl]-3,4-dihydro-2Hbenzo[e][1,3]oxazinu pomocí katalyzátoru  $[\text{Rh}(\text{NBD})\text{Cl}]_2$ . Následně síťování probíhalo termicky při otevření benzoxazinového kruhu.<sup>24</sup> Schéma této reakce je vyobrazeno na Obr. 6, část (B). Stejným způsobem byla katalyzována polymerizace za vzniku lineárního poly(fenylacetylen)u, který jako postranní funkční skupiny nesl azomethinovou a hydroxy skupinu (v poloze *ortho*). Zde bylo dosaženo síťování pomocí kovového iontu, jenž utvořil komplex, ve kterém se sám stal centrálním atomem a jako ligandy posloužili heteroatomy v postranních funkčních skupinách lineárního polymeru.<sup>25</sup> Odpovídající reakční schéma je znázorněno na Obr. 6, část (C).

Relativně nedávno naše skupina na KFMCH PřF UK ukázala, že s použitím Rh katalyzátorů lze poměrně snadno polymerizovat monomery typu PhA nesoucí na jádře aldehydické skupiny. Touto cestou byly polymerizovány monomery: 3-ethynylbenzaldehyd, 4-ethynylbenzaldehyd a 1-ethynylbenzen-3,5-dikarboxaldehyd na příslušné lineární polyacetyleny.<sup>26</sup> Poly(3-ethynylbenzaldehyd) byl dobře rozpustný v  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  a THF, polymery dvou zbývajících monomerů byly rozpustné hůře. Nicméně všechny tři polymery byly úspěšně postpolymerizačně modifikovány reakcemi s primárními monoaminoderiváty kondenzační reakcí aldehydové a aminové skupiny za vzniku lineárních polymerů nesoucích v substituentech skupiny azomethinové. Z této skutečnosti vyplynulo zadání této bakalářské práce, která si vzala za cíl prostudovat možnosti postpolymerizačního síťování polyfenylacetylenů s postranními aldehydovými skupinami pomocí síťovadel typu diaminů.





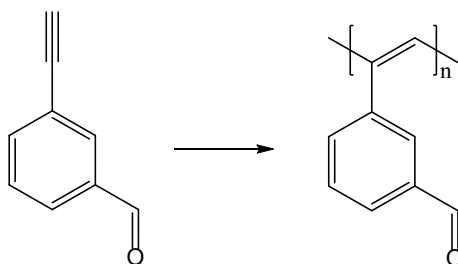
Obr. 6: Reakční schémata postpolymerizačního síťování lineárních monosubstituovaných polyacetylenů

## 4. Výsledky a diskuze

### 4.1 Syntéza a charakterizace polymeru

#### 4.1.1 Příprava polymeru z 3-ethynylbenzaldehydu

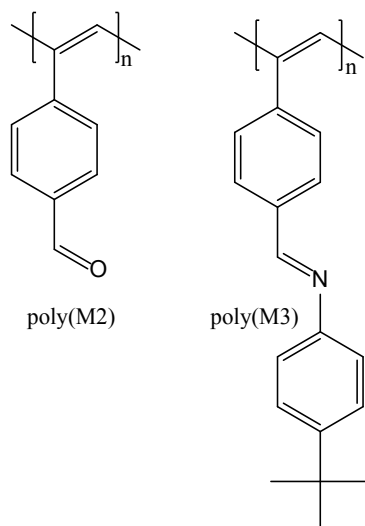
Nejčastěji používaným výchozím polymerem v rámci této studie byl poly(3-ethynylbenzaldehyd).<sup>26</sup> Tento polymer byl připraven polymerizací monomeru 3-ethynylbenzaldehydu (M1) katalyzovanou [Rh(NBD)acac] v prostředí CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (Obr. 7) Monomer M1 je složen z benzenového jádra, které je substituováno jednou polymerizovatelnou ethynylovou skupinou. V poloze 3 oproti ethynylové skupině se na benzenovém jádře monomeru nachází aldehydová skupina. Při polymerizaci byla transformována pouze ethynylová skupina M1, produktem polymerizace tedy byl lineární polyfenylacetylen nesoucí v poloze 3 na fenylech reaktivní skupiny -CHO označený jako Poly(M1). Poly(M1) byl připraven ve výtěžku 93 % ( $M_w = 160\ 000$ ,  $M_n = 45\ 000$ ).



Obr. 7: Řetězová polymerizace 3-ethynylbenzaldehydu (M1) za vzniku poly(3-ethynylbenzaldehyd)u, Poly(M1)

#### 4.1.2 Další polymery použité v této práci

Dalšími lineárními polymery použitými v této práci byly: (i) nerozpustný poly(4-ethynylbenzaldehyd), Poly(M2), připravený Bc. Alenou Haškovou z KFMCH PřF UK, a (ii) rozpustný poly[N-(4-ethynylbenzyliden)-4-*terc*-butylanilin], Poly(M3), ( $M_w = 290\ 000$ ,  $M_n = 110\ 000$ ) syntetizovaný Mgr. Evou Slovákovou, PhD. Vzorce obou těchto polymerů jsou zobrazeny na Obr. 8.



Obr. 8: Polymery Poly(M2) a Poly(M3)

## 4.2 Postpolymerizační síťování

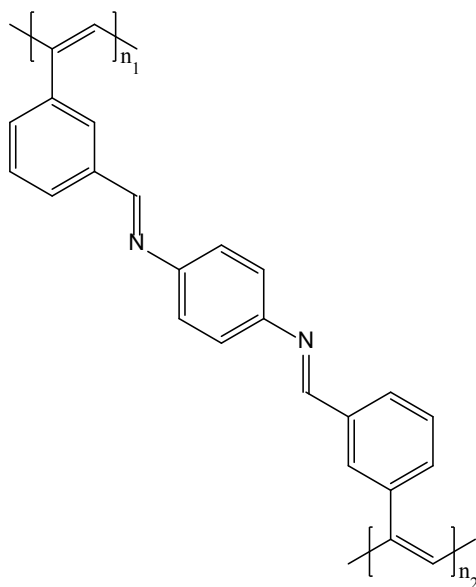
### 4.2.1 Postpolymerizační síťování poly(3-ethynylbenzaldehyd)u

#### 4.2.1.1 Síťování s 1,4-fenyldiaminem

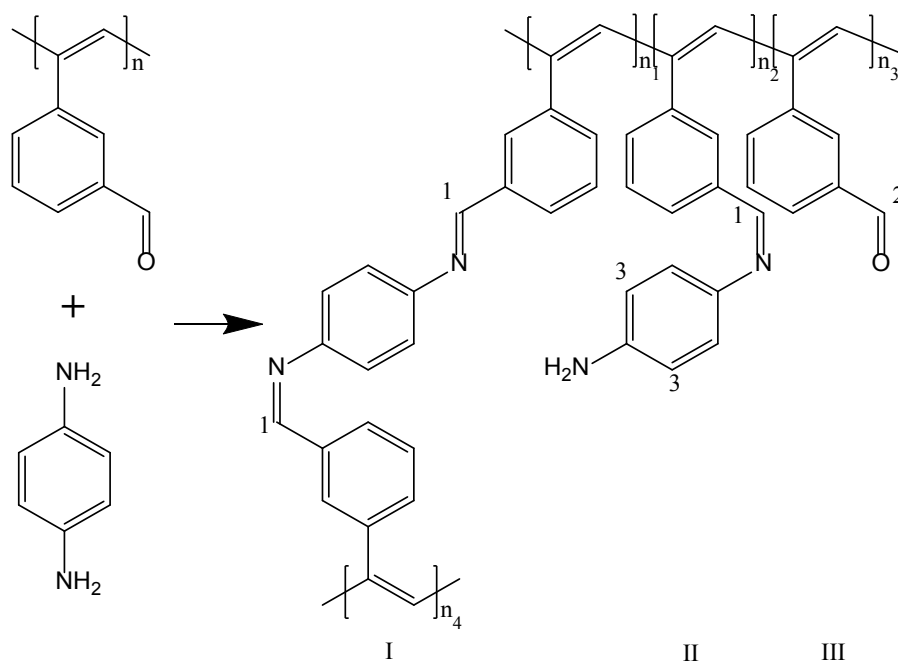
Síťovadlem nejčastěji používaným v rámci řešení této bakalářské práce byl 1,4-fenyldiamin (S1). Struktura této látky je dána benzenovým jádrem, které je substituované dvěma aminoskupinami nacházejícími se vůči sobě v para poloze. Toto činidlo jsme považovali za vhodné pro přeměnu lineárních polymerů s aldehydickými skupinami na polymerní síť, ve kterých budou polymerní řetězce z části propojeny spojkami typu aromatických Schiffových bází jak ukazuje Obr. 9 znázorňující propojení dvou řetězců Poly(M1) pomocí 1,4-fenylenové spojky.

Schéma propojení řetězců na Obr. 9 popisuje optimální situaci uvažující (i) zreagování všech aldehydových skupin Poly(M1) a současně (ii) důsledné zreagování obou aminoskupin zabudovaného síťovadla S1. V méně optimálním (reálném) případě je však třeba uvažovat, že síťování povede ke vzniku tří různých typů monomerních jednotek v síti, jak ukazuje Obr. 10. Jednotky I představují jednotky vzniklé výše popsaným propojením dvou monomerních jednotek Poly(M1) pomocí jedné molekuly S1. Tyto jednotky jsou zodpovědné za vlastní síťování polymeru (jsou to „síťující jednotky“). Jednotky II a III jsou naopak jednotkami lineárními (nepřispívají k síťování). Tvorba jednotek II předpokládá reakci jedné

monomerní jednotky Poly(M1) s jednou  $-NH_2$  skupinou S1. Jednotky III představují netransformované monomerní jednotky Poly(M1).

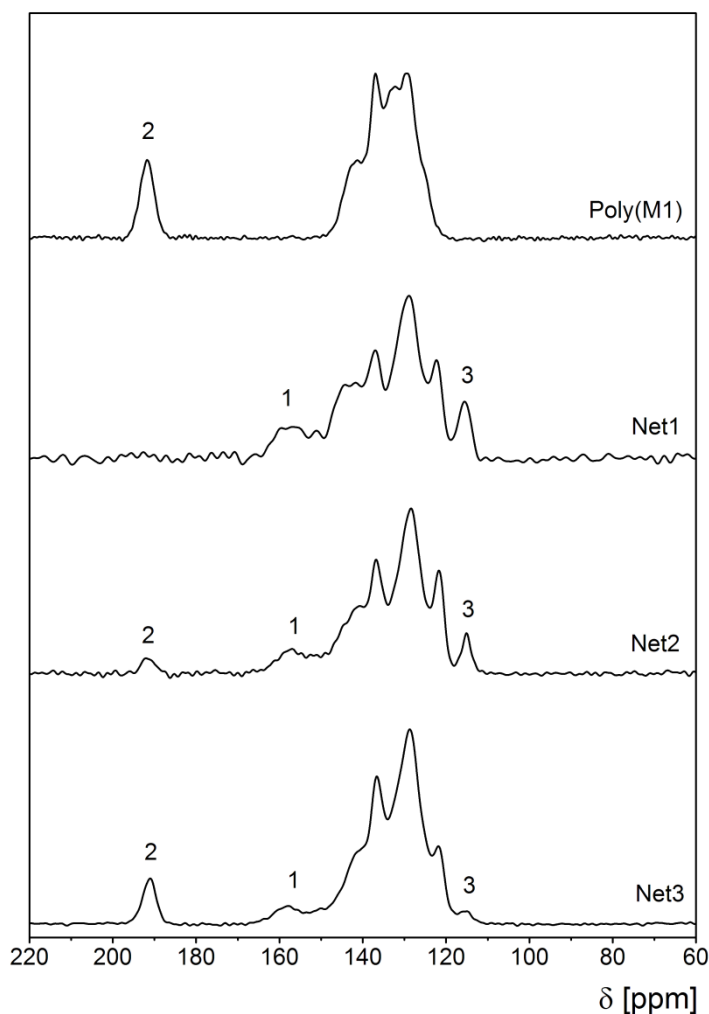


Obr. 9: Tvorba síťující spojky v Poly(M1) pomocí síťovačla S1



Obr. 10: Síťování Poly(M1) pomocí S1 za vzniku polymerní sítě obsahující tři typy monomerních jednotek (I, II a III). Číslování atomů uhlíků se vztahuje k Obr. 11

Vlastní síťování Poly(M1) pomocí S1 bylo studováno při použití třech různých počátečních molárních poměrů funkčních skupin CHO/NH<sub>2</sub> v zásadě za podmínek uvedených v Tab. 1, za vzniku polymerních sítí Net1, Net2 a Net3. Ve všech třech případech byly produktem reakce nerozpustné (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, THF, CH<sub>3</sub>OH) polymerní sítě, které byly (po vysušení) charakterizovány metodou <sup>13</sup>C CP/MAS NMR. Získaná spektra jsou ukázána na Obr. 11 spolu se spektrem nemodifikovaného Poly(M1).



Obr. 11: <sup>13</sup>C CP/MAS NMR spektra Poly(M1), Net1, Net2 a Net3

<sup>13</sup>C CP/MAS NMR Poly(M1) obsahuje široký, částečně strukturovaný signál v oblasti  $\delta = 119\text{-}150$  ppm příslušející aromatickým uhlíkům a uhlíkům hlavního řetězce a signál  $\delta = 191$  ppm odpovídající uhlíkům skupin -CHO. <sup>13</sup>C CP/MAS NMR spektra sesíťovaných polymerů (Net1, Net2 a Net3) obsahují kromě těchto signálů: (i) signál  $\delta = 158$  ppm příslušející uhlíkům nově vzniklých azomethinových skupin (-CH=N-) (uhlíky 1 na Obr. 11) a (ii) signál  $\delta = 114$  ppm odpovídající uhlíkům 3 na Obr. 11, tj. aromatickým uhlíkům

sousedícím s uhlíkem spojky nesoucím nezreagovanou  $-NH_2$  skupinu. Intenzita signálu  $\delta = 191$  ppm (uhlíky skupin  $-CHO$ , číslo 2 na Obr. 11) byla ve spektrech Net2 a Net3 výrazně snížena oproti spektru Poly(M1). V případě spektra Net1 nebyl signál  $\delta = 191$  ppm vůbec patrný. Na základě ploch signálů uhlíků 1, 2 a 3 v  $^{13}C$  CP/MAS NMR spektrech bylo určeno molární zastoupení monomerních jednotek typu I, II a III v analyzovaných polymerních sítích. Toto zastoupení je uvedeno v Tab. 1, spolu s hodnotami počátečních molárních poměrů funkčních skupin  $CHO/NH_2$  v násadě použité pro síťování. Ukazuje se, že s klesající hodnotou poměru  $CHO/NH_2$  v násadě (tj. s narůstajícím obsahem  $-NH_2$  skupin v násadě) klesá obsah jednotek typu III (nesoucích nezreagovanou skupinu  $-CHO$ ) v připravených sítích. Tento výsledek není překvapující. S klesající hodnotou poměru  $CHO/NH_2$  v násadě paralelně narůstá zastoupení lineárních funkcionalizovaných jednotek II i síťujících jednotek I. S ohledem na záměr připravit co nejhustěji propojené polymerní sítě je zejména pozitivní monotónní nárůst obsahu jednotek I (tj. nárůst rozsahu síťování) s klesající hodnotou  $CHO/NH_2$ , což ukazuje, že po zabudování síťovadla S1 jako postranního řetězce do polymeru (reakcí první  $-NH_2$  skupiny S1) si zbývající  $-NH_2$  skupina S1 udržuje dostatečně vysokou reaktivitu.

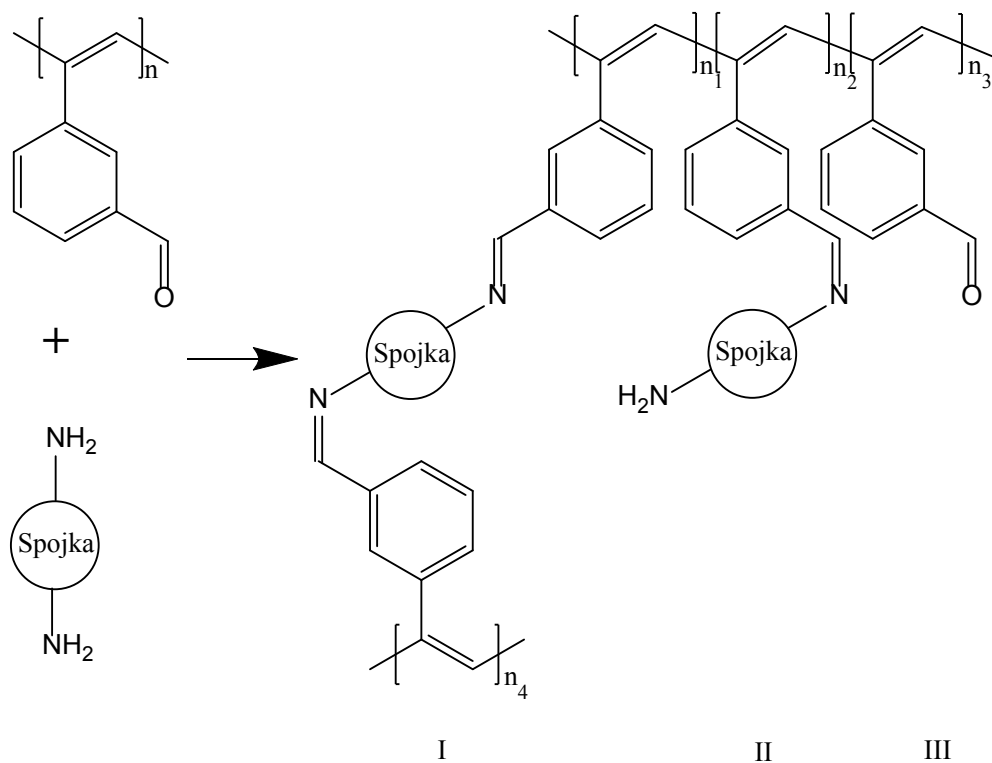
Tab. 1: Síťování polymeru Poly(M1) pomocí síťovadla S1 při použití různého počátečního poměru Poly(M1) a S1, který je vyjádřen jako molární poměr funkčních skupin  $CHO/NH_2$ . Podmínky:  $CH_2Cl_2$ , laboratorní teplota, reakční doba 9 dní. Koncentrace Poly(M1) byla 8 mg/ml. Obsah monomerních jednotek typu I, II a III v polymerních sítích v mol%.  $S_{BET}$  značí specifický povrch sítí určený z adsorpční izotermy  $N_2$  při 77 K metodou podle Brunauera, Emmetta a Teller,  $V_{mi}$  je objem mikropórů určený pro relativní tlak  $p/p_0 = 0,1$ ,  $V_{tot}$  je celkový objem pórů určený pro relativní tlak  $p/p_0 = 0,99$ .

Kód sítě	Molární poměr $CHO/NH_2$ v násadě	I (mol%)	II (mol%)	III (mol%)	$S_{BET}$ ( $m^2/g$ )	$V_{mi}$ ( $cm^3/g$ )	$V_{tot}$ ( $cm^3/g$ )
Net1	1:5	54	46	0	136	0,04	0,55
Net2	1:1	42	30	28	279	0,09	0,58
Net3	2:1	22	10	68	c)	c)	c)

c)Neporézní

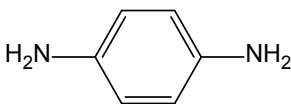
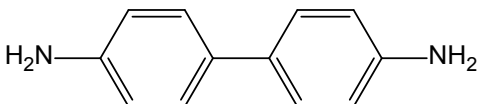
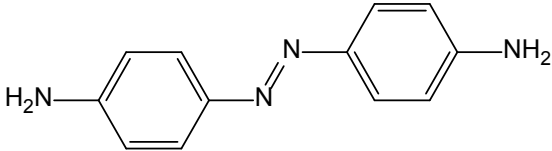
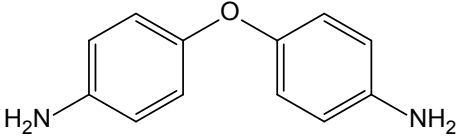
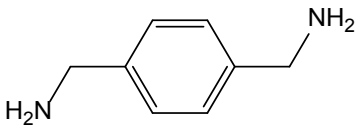
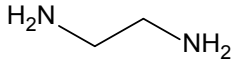
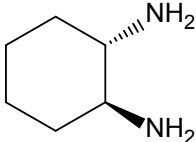
#### 4.2.1.2 Síťování s dalšími diaminy

Pro síťování Poly(M1) byla vedle 1,4-fenylendiaminu použita i další diaminická síťovadla: (i) benzidin (S2), (ii) 4,4'-diaminoazobenzen (S3), (iii) *bis*(4-aminofenyl)ether (S4), (iv) 1,4-*bis*(aminomethyl)benzen (S5), (v) ethylendiamin (S6) a (vi) (1*S*,2*S*)-(+)-1,2-diaminocyklohexan (S7). Poměr funkčních skupin CHO/NH<sub>2</sub> byl ve všech případech 1:1. Obecné reakční schéma síťování je zobrazeno na Obr. 12, přičemž se uvažuje, že nemusí dojít ke zreagování všech aldehydových skupin a zároveň k důslednému vyreagování obou aminoskupin síťovadla. Proto obecné reakční schéma na Obr. 12 ukazuje síť obsahující tři typy jednotek. Jednotky I jsou síťující jednotky, jelikož došlo ke zreagování obou aminoskupin zabudovaného síťovadla. Jednotky II vznikly reakcí pouze jedné aminoskupiny síťovadla s aldehydovou skupinou monomeru a jednotky III představují netransformované monomerní jednotky Poly(M1). Jednotky II a III jsou lineárními jednotkami a tudíž nepřispívají k síťování. Síťování Poly(M1) pomocí všech diaminických síťovadel poskytlo vždy nerozpustnou polymerní síť (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, THF, CH<sub>3</sub>OH). Připravené sítě byly charakterizovány metodou <sup>13</sup>C CP/MAS NMR.



Obr. 12: Obecné reakční schéma síťování Poly(M1) pomocí diaminických spojek za vzniku polymerní sítě nesoucí tři typy monomerních jednotek (I, II a III).

Tab. 2: Síťování polymeru Poly(M1) pomocí různých síťovadel, počáteční molární poměr funkčních skupin CHO/NH<sub>2</sub> = 1:1. Podmínky: CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, laboratorní teplota, reakční doba 9 dní. Koncentrace Poly(M1) byla 8 mg/ml. Obsah monomerních jednotek typu I, II a III v polymerních sítích v mol%, S<sub>BET</sub> značí specifický povrch sítí určený z adsorpční izotermy N<sub>2</sub> při 77 K metodou podle Brunauer, Emmetta a Teller.

Kód sítě	Síťovadlo + Kód	I (mol%)	II (mol%)	III (mol%)	S <sub>BET</sub> (m <sup>2</sup> /g)	
Net2		S1	42	30	28	279
Net4		S2	23	22	55	6
Net5		S3	22	22	56	c)
Net6		S4	b)	b)	b)	6
Net7		S5	100	~ 0	~ 0	c)
Net8		S6	54	~ 0	46	c)
Net9 <sup>a)</sup>		S7	100	~ 0	~ 0	c)

<sup>a)</sup> Reakční doba 90 dní

<sup>b)</sup> Nelze stanovit z <sup>13</sup>C CP/MAS NMR spektra

<sup>c)</sup> Neporézní

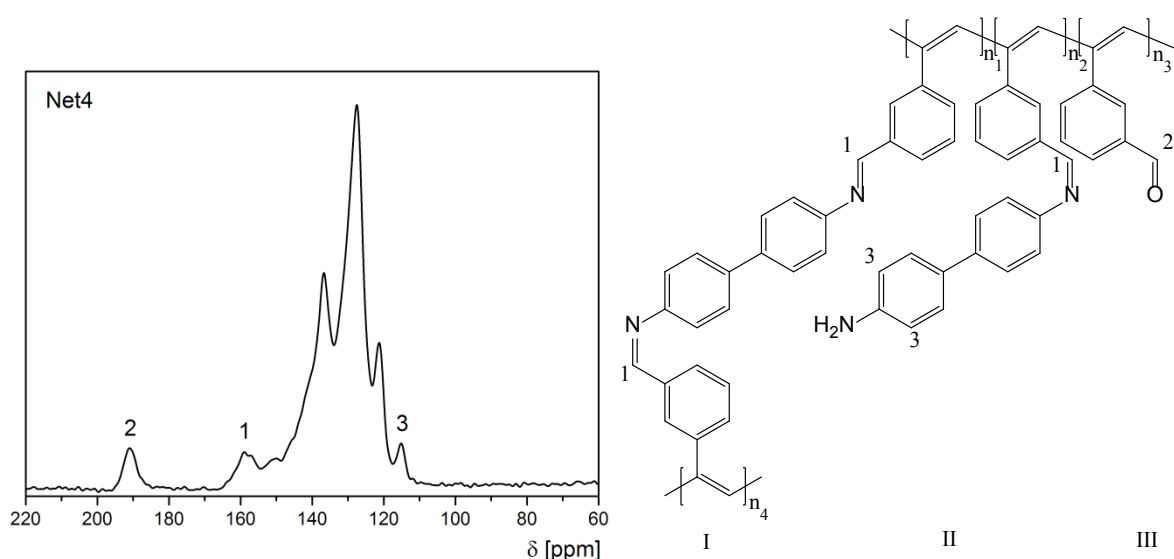


### Fenylendiamin (S1):

Síťování Poly(M1) pomocí S1 při molárním poměru funkčních skupin CHO/NH<sub>2</sub> = 1:1 za vzniku Net2 je již popsáno výše.

### Benzidin (S2):

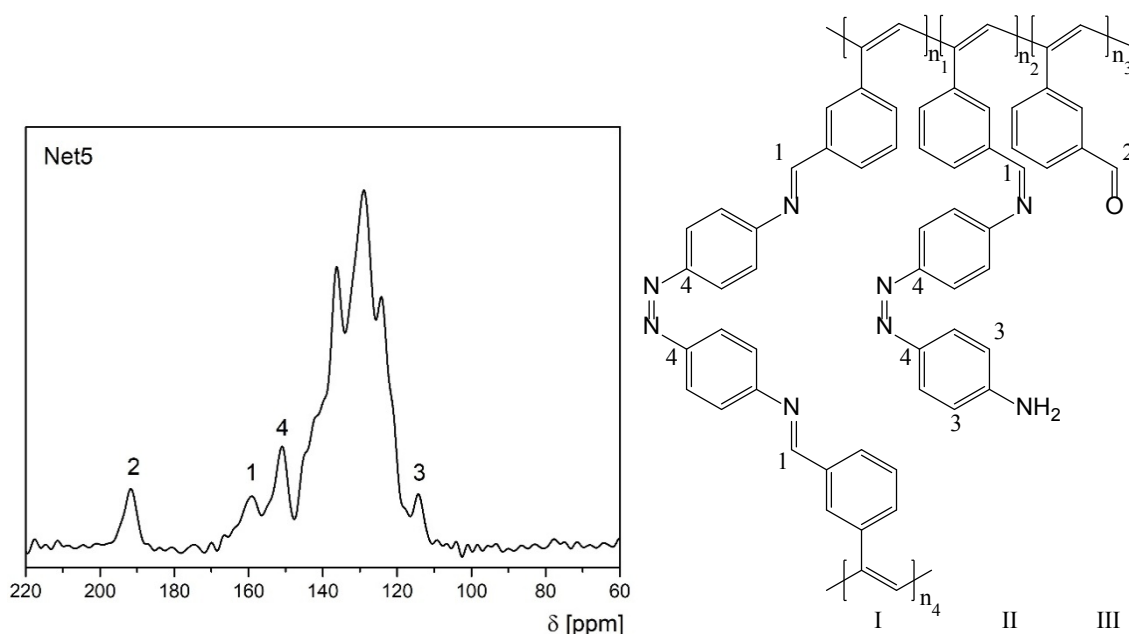
<sup>13</sup>C CP/MAS NMR spektrum polymerní sítě vzniklé síťováním Poly(M1) pomocí S2 za vzniku Net4 je zobrazeno na Obr. 13. Toto spektrum obsahuje signál  $\delta = 191$  ppm, který náleží uhlíkům skupin -CHO (uhlíky 2 na Obr. 13). Tento signál je důkazem přítomnosti jednotek typu III v polymerní síti. Další významný signál má hodnotu chemického posunu  $\delta = 158$  ppm a odpovídá uhlíkům azomethinových skupin (uhlíky 1 na Obr. 13). Signál  $\delta = 114$  ppm náleží aromatickým uhlíkům sousedícím s uhlíkem spojky nesoucím nezreagovanou -NH<sub>2</sub> skupinu (uhlíky 3 na Obr. 13). V oblasti  $\delta = 119$ -155 ppm se nachází široký strukturovaný signál odpovídající ostatním aromatickým uhlíkům v této polymerní síti. Zastoupení jednotek typu I, II a III v polymerní síti bylo vypočteno na základě ploch signálů příslušejících uhlíkům 1, 2 a 3. Toto zastoupení je uvedeno v Tab. 2. V porovnání s Net2 došlo k navýšení počtu jednotek typu III, což jsou jednotky nesoucí nezreagovanou aldehydovou skupinu a zároveň snížení počtu jednotek I a II (síťující jednotky, respektive lineární jednotky nesoucí nezreagovanou -NH<sub>2</sub> skupinu). To mohlo být způsobené objemností a rigiditou síťovadla, což zhoršilo jeho pohyblivost v systému a snížilo rozsah zapojení S2 do polymeru.



Obr. 13: <sup>13</sup>C CP/MAS NMR spektrum polymerní sítě vzniklé síťováním Poly(M1) pomocí S2 a vzorec této sítě

### Azobenzen (S3):

$^{13}\text{C}$  CP/MAS NMR spektrum polymerní sítě vzniklé síťováním Poly(M1) pomocí S3 za vzniku Net5 je znázorněno na Obr. 14. Signál  $\delta = 191$  ppm přísluší uhlíkům aldehydových skupin (uhlíky 2 na Obr. 14). Signál patřící uhlíkům azomethinových skupin má hodnotu chemického posunu  $\delta = 159$  ppm (uhlíky 1 na Obr. 14). V oblasti  $\delta = 151$  ppm se nachází signál odpovídající aromatickým kvartérním uhlíkům, které nesou azoskupinu (uhlíky 4 na Obr. 14). Signál  $\delta = 114$  ppm přísluší aromatickým uhlíkům sousedícím s uhlíkem spojky nesoucím nezreagovanou  $-\text{NH}_2$  skupinu (uhlíky 3 na Obr. 14). Zbylým aromatickým uhlíkům odpovídá široký strukturovaný signál v oblasti  $\delta = 116$ - $148$  ppm. Zastoupení jednotek typu I, II a III v polymerní síti bylo vypočteno na základě ploch signálů příslušejících uhlíkům 1, 2 a 3. Toto zastoupení je uvedeno v Tab. 2. Obdobně jako při síťování pomocí benzidinu se i v případě síťování azobenzenem projevila objemnost spojky resultující ve vysokém obsahu nezreagovaných jednotek typu III v polymerní síti.

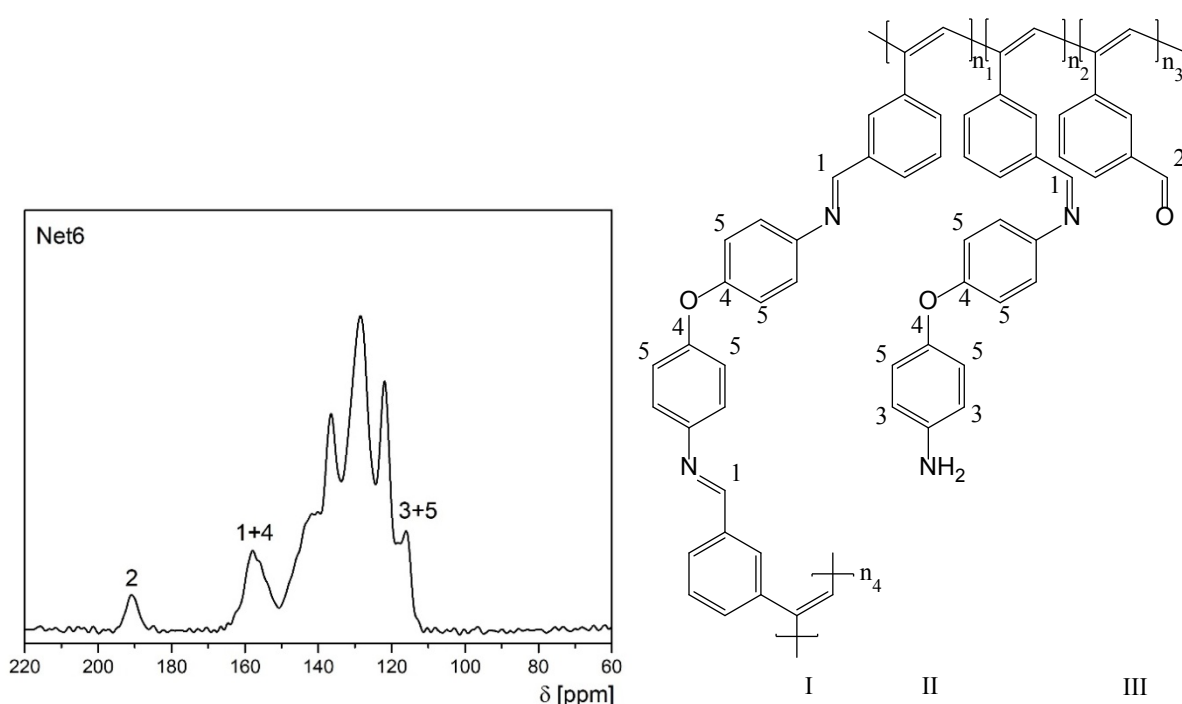


Obr. 14:  $^{13}\text{C}$  CP/MAS NMR spektrum polymerní sítě vzniklé síťováním Poly(M1) pomocí S3 a vzorec této sítě

### Bis(4-aminofenyl)ether (S4):

$^{13}\text{C}$  CP/MAS NMR spektrum polymerní sítě vzniklé síťováním Poly(M1) pomocí S4 za vzniku Net6 je znázorněno na Obr. 15. I v tomto případě je patrný signál  $\delta = 191$  ppm náležící uhlíkům nesoucím nezreagované aldehydové skupiny (uhlíky 2 na Obr. 15). V oblasti

okolo  $\delta = 157$  ppm dochází k překryvu signálů příslušejících jednak uhlíkům azomethinových spojek (uhlíky 1 na Obr. 15) a jednak aromatickým uhlíkům nesoucím etherický kyslík (uhlíky 4 na Obr. 15). K podobnému překryvu signálů dochází i v oblasti  $\delta = 116$  ppm, kde se překrývají signály aromatických uhlíků sousedících s uhlíkem spojky nesoucím nezreagovanou  $-NH_2$  skupinu (uhlíky 3 na Obr. 15) a aromatických uhlíků sousedících s uhlíkem spojky nesoucím etherický kyslík (uhlíky 5 na Obr. 15). V oblasti  $\delta = 119-150$  ppm se nachází široký strukturovaný signál, který náleží zbylým aromatickým uhlíkům. Z důvodu překryvu signálů pro uhlíky 1 a 4 a pro uhlíky 3 a 5 nebylo možné určit molární zastoupení jednotek I, II a III a z toho důvodu není možné usoudit do jaké míry došlo k sesíťování polymeru či k zabudování síťovadla do polymeru.

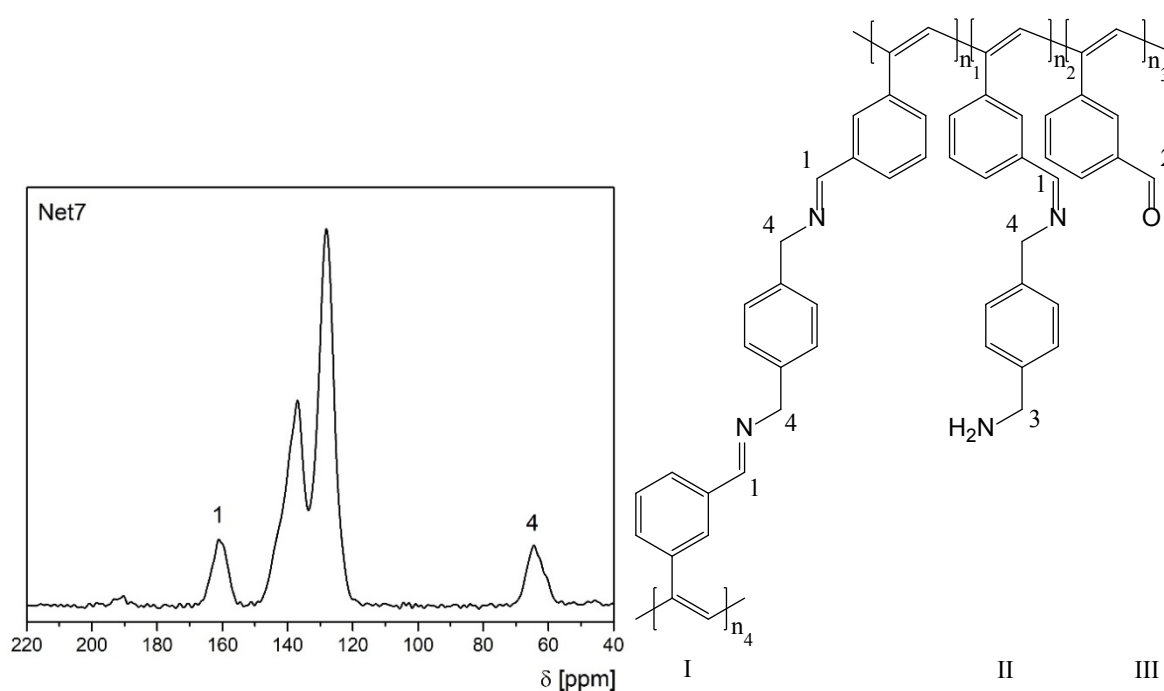


Obr. 15:  $^{13}\text{C}$  CP/MAS NMR spektrum polymerní sítě vzniklé síťováním Poly(M1) pomocí S4 a vzorec této sítě

#### 1,4-bis(aminomethyl)benzen (S5):

$^{13}\text{C}$  CP/MAS NMR spektrum polymerní sítě vzniklé síťováním Poly(M1) pomocí S5 za vzniku Net7 je znázorněno na Obr. 16. Signál  $\delta = 191$  ppm, který obvykle přísluší uhlíkům nesoucím nezreagované aldehydové skupiny (uhlíky 2 na Obr. 16), téměř chybí a proto lze konstatovat, že molární zastoupení jednotek typu III se blíží 0 %. Naopak poměrně výrazný signál se objevuje v oblasti  $\delta = 161$  ppm a přísluší uhlíkům azomethinových skupin

(uhlíky 1 na Obr. 16). Signál  $\delta = 64$  ppm odpovídá alifatickým uhlíkům, které nesou dusíky již zreagovaných a do polymeru zabudovaných aminoskupin (uhlíky 4 na Obr. 16). Oproti tomu chybí signál  $\delta = 45$  ppm, který by odpovídal alifatickým uhlíkům nesoucím nezreagovanou aminoskupinu (uhlíky 3 na Obr. 16). Z toho lze usuzovat, že se v této polymerní síti nenachází ani jednotky typu II a tudíž jsou přítomny pouze síťující jednotky typu I. Zbylé aromatické uhlíky přísluší širokému strukturovanému signálu v oblasti  $\delta = 120$ - $148$  ppm. Tento výsledek, tedy přítomnost pouze jednotek typu I v polymerní síti, je možný přisuzovat (i) jednak tomu, že aminoskupina síťovadla S5 je stericky dostupnější než aminoskupina předchozích síťovadel (S1-S4) a (ii) jednak předpokládané vysoké bazicitě aminoskupin síťovadla S5, díky které velmi ochotně vzniká Schiffova báze.

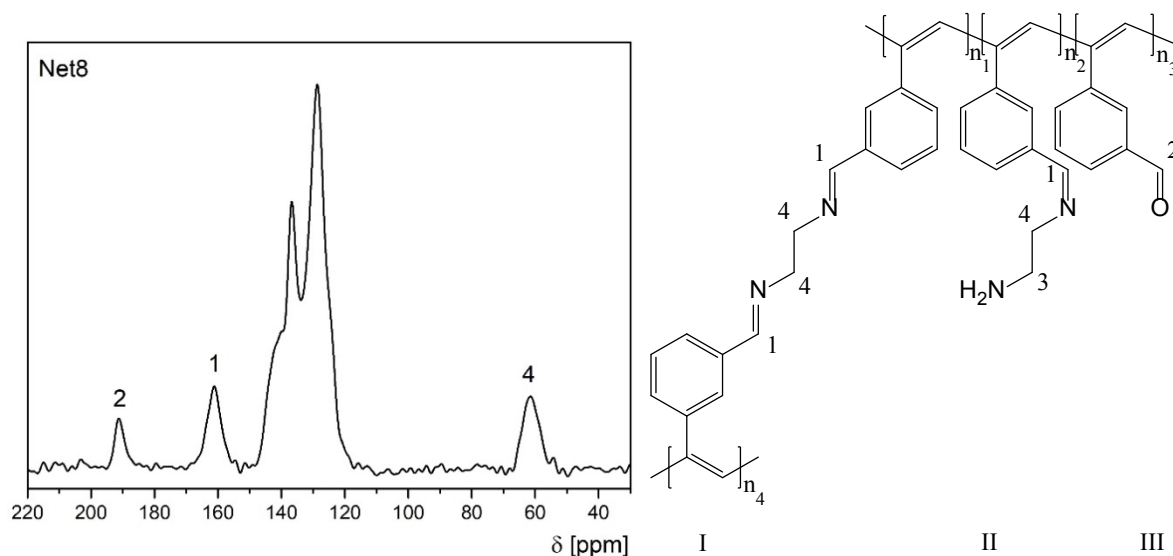


Obr. 16: <sup>13</sup>C CP/MAS NMR spektrum polymerní sítě vzniklé síťováním Poly(M1) pomocí S5 a vzorec této sítě

#### Ethylendiamin (S6):

<sup>13</sup>C CP/MAS NMR spektrum polymerní sítě vzniklé síťováním Poly(M1) pomocí S6 za vzniku Net8 je znázorněno na Obr. 17. Signál  $\delta = 191$  ppm náleží uhlíkům aldehydových skupin (uhlíky 2 na Obr. 17). V oblasti chemického posunu  $\delta = 161$  ppm se nachází signál charakteristický pro uhlíky azomethinových skupin,  $-\text{CH}=\text{N}-$ , (uhlíky 1 na Obr. 17). Signál  $\delta = 62$  ppm patří alifatickým uhlíkům spojky, které nesou dusík azomethinové skupiny (uhlíky 4 na Obr. 17), tedy dusík zapojený do polymeru. Oproti tomu chybí signál

$\delta = 40$  ppm, který by náležel uhlíkům nesoucí dusík nezreagované aminoskupiny (uhlíky 3 na Obr. 17). V oblasti  $\delta = 117-148$  ppm se nachází široký strukturovaný signál patřící ostatním aromatickým uhlíkům. Díky tomu, že chybí signál pro uhlíky 3, můžeme vyloučit přítomnost jednotek typu II. Zastoupení jednotek typu I a III v polymerní síti bylo vypočteno na základě ploch signálů příslušejících uhlíkům 1 a 2. Toto zastoupení je uvedeno v Tab. 2. Z důvodu absence jednotek typu II, tedy absence volných aminoskupin, lze konstatovat, že aminoskupina segmentu  $\sim\text{CH}=\text{N}-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{NH}_2$ , vzniklého v polymeru v důsledku prvního kroku postpolymerizační modifikace, vykazuje zvýšenou reaktivitu.

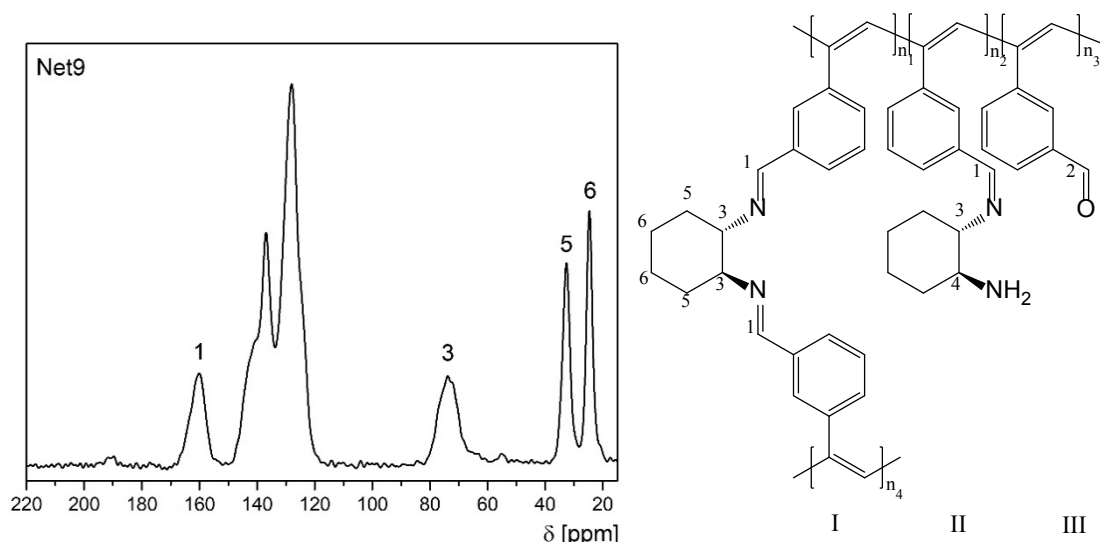


Obr. 17:  $^{13}\text{C}$  CP/MAS NMR spektrum polymerní sítě vzniklé síťováním Poly(M1) pomocí S6 a vzorec této sítě

(1*S*,2*S*)-(+)-1,2-diaminocyklohexan (S7):

$^{13}\text{C}$  CP/MAS NMR spektrum polymerní sítě vzniklé síťováním Poly(M1) pomocí S7 za vzniku Net9 je znázorněno na Obr. 18. V tomto spektru chybí signál  $\delta = 191$  ppm, který by odpovídal uhlíkům aldehydových skupin (uhlíky 2 na Obr. 18), což vypovídá o absenci jednotek typu III. Výrazný signál se nachází v oblasti  $\delta = 161$  ppm. Tento signál odpovídá uhlíkům azomethinových skupin ( $-\text{CH}=\text{N}-$ ) (uhlíky 1 na Obr. 18). Signál  $\delta = 74$  ppm náleží uhlíkům spojky, které nesou dusík již zreagované a do sítě zapojené aminoskupiny (uhlíky 3 na Obr. 18). Naopak chybí signál příslušející uhlíkům spojky, které nesou dusík nezreagované aminoskupiny (uhlíky 4 na Obr. 18). Tento signál by měl pravděpodobně hodnotu chemického posunu přibližně  $\delta = 50$  ppm. Z toho vyplývá, že v této polymerní síti chybí jednotky typu II a tudíž jsou přítomny pouze jednotky typu I. Signál  $\delta = 33$  ppm

odpovídá uhlíkům spojky, které jsou na Obr. 18 označeny číslem 5 a signál  $\delta = 25$  ppm náleží uhlíkům spojky, jež jsou na Obr. 18 označeny číslem 6. Zbylým aromatickým uhlíkům náleží široký strukturovaný signál v oblasti  $\delta = 119$ -148 ppm.



Obr. 18:  $^{13}\text{C}$  CP/MAS NMR spektrum polymerní sítě vzniklé síťováním Poly(M1) pomocí S7 a vzorec této sítě (u jednotky II je znázorněna pouze jedna z možností zapojení síťovadla vzhledem k asymetrii spojky)

#### 4.2.2 Postpolymerizační síťování dalších polymerů

Dalšími lineárními polymery, které byly postpolymerizačně síťovány v rámci řešení bakalářské práce, byly polymery nesoucí funkční skupinu (vhodnou pro síťování) v poloze 4 na aromatickém jádře. Konkrétně byly použity tyto polymery (i) poly(4-ethynylbenzaldehyd), Poly(M2), a (ii) poly[*N*-(4-ethynylbenzyliden)-4-*tert*-butylanilin], Poly(M3). Při síťování Poly(M1) se jako nejvhodnější síťovadlo ukázal 1,4-fenylendiamin (S1), a proto byly Poly(M2) a Poly(M3) síťovány právě tímto síťovadlem.

Poly(M2) je velmi málo rozpustný polymer, nicméně jsme uvažovali, že by při síťování mohlo docházet k přechodnému zlepšení rozpustnosti polymeru po navázání S1 reakcí první  $-\text{NH}_2$  skupiny tohoto síťovadla. Tento proces by pak mohl být následován sesíťováním cestou reakce druhé aminoskupiny S1. Vlastní síťování Poly(M2) probíhalo při počátečním poměru skupin  $\text{CHO}/\text{NH}_2 = 1:1$ .

Poly(M3) obsahuje na rozdíl od Poly(M2) v poloze 4 methaniminovou skupinu substituovanou na dusíku 4-*tert*-butylfenylem. Tento substituent zajistil velmi dobrou rozpustnost Poly(M3), síťování tedy mohlo probíhat z roztoku. Uvažovali jsme, že při síťování Poly(M3) pomocí S1 bude docházet k transiminaci, tedy nahrazení segmentu *t*Bu-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-N= segmentem vzniklým z S1, nejlépe pak segmentem =N-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-N=, který propojí dva polymerní řetězce. Vlastní síťování Poly(M3) probíhalo při počátečním poměru skupin CHN/NH<sub>2</sub> = 1:1.

V obou výše popsaných případech byla produktem síťování nerozpustná polymerní síť (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, THF, CH<sub>3</sub>OH). Tyto produkty byly charakterizovány metodou <sup>13</sup>C CP/MAS NMR.

Tab. 3: Síťování polymerů Poly(M2) a Poly(M3) pomocí síťovadla S1, počáteční molární poměr funkčních skupin CHO/NH<sub>2</sub> nebo CHN/NH<sub>2</sub> = 1:1. Podmínky: CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, laboratorní teplota, reakční doba 13 dní. Koncentrace lineárních polymerů byla 8 mg/ml. Obsah monomerních jednotek typu I, II, III a IV v polymerních sítích v mol%, S<sub>BET</sub> značí specifický povrch sítí určený z adsorpční izotermy N<sub>2</sub> při 77 K metodou podle Brunauera, Emmetta a Telleria.

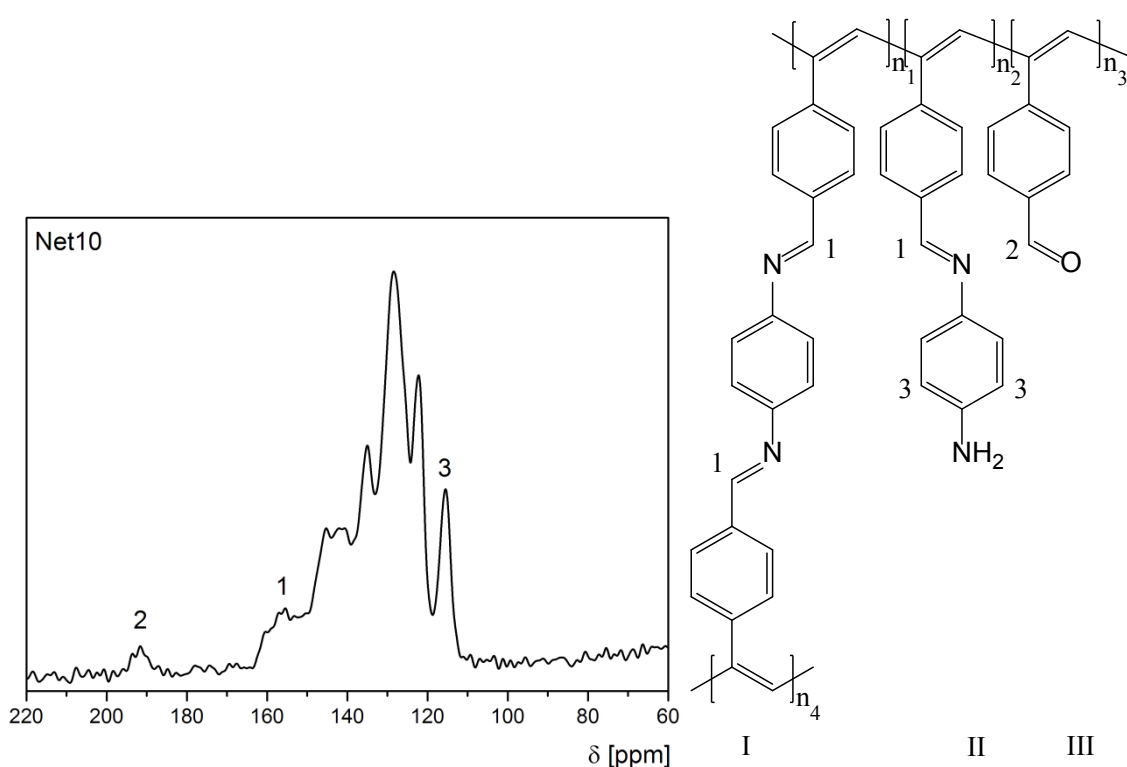
Kód sítě	Polymer	I (mol%)	II (mol%)	III (mol%)	IV (mol%)	S <sub>BET</sub> (m <sup>2</sup> /g)
Net10	Poly(M2)	18	60	22	--	c)
Net11	Poly(M3)	43	41	~0	16	c)

c)Neporézní

### Síťování Poly(M2) pomocí S1

<sup>13</sup>C CP/MAS NMR spektrum polymerní sítě vzniklé síťováním Poly(M2) pomocí S1 za vzniku Net10 je znázorněno na Obr. 19. Signál  $\delta = 191$  ppm náleží uhlíkům aldehydových skupin (uhlíky 2 na Obr. 19). Přítomnost tohoto signálu dokazuje přítomnost jednotek III v polymerní síti. Signál  $\delta = 155$  ppm přísluší uhlíkům azomethinových spojek (-CH=N-) (uhlíky 1 na Obr. 19). Signál s hodnotou chemického posunu  $\delta = 115$  ppm patří aromatickým uhlíkům sousedícím s uhlíkem spojky nesoucím nezreagovanou -NH<sub>2</sub> skupinu (uhlíky 3 na Obr. 19) a jedná se o signál dokazující přítomnost jednotek II v polymerní síti. V oblasti

$\delta = 119\text{-}150$  ppm se nachází široký strukturovaný signál odpovídající ostatním aromatickým uhlíkům v této polymerní síti. Zastoupení jednotek typu I, II a III v polymerní síti bylo vypočteno na základě ploch signálů příslušejících uhlíkům 1, 2 a 3. Toto zastoupení je uvedeno v Tab. 3 a z výsledků je patrné, že největší zastoupení v této polymerní síti mají jednotky typu II. Tento výsledek by se mohl přisuzovat skutečnosti, že byl Poly(M2) velmi málo rozpustný. Dle výše zmíněného předpokladu se zřejmě podařilo dosáhnout přechodného zlepšení rozpustnosti polymeru po navázání S1 reakcí první  $-\text{NH}_2$  skupiny tohoto síťovadla, dostatečný rozsah zreagování druhé  $-\text{NH}_2$  skupiny síťovadla však nebyl dosažen.



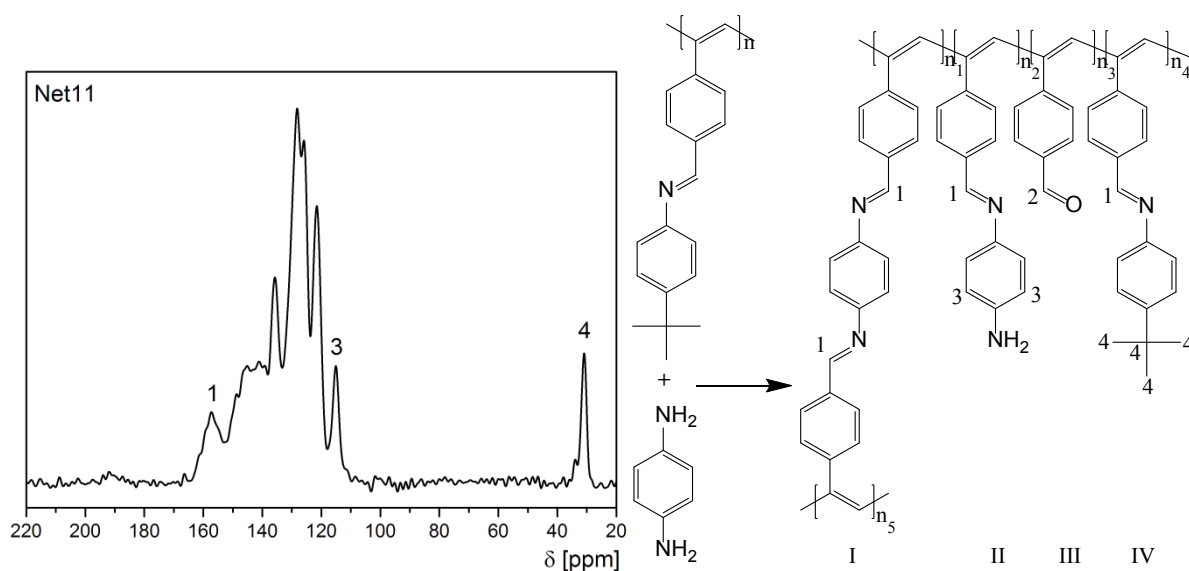
Obr. 19:  $^{13}\text{C}$  CP/MAS NMR spektrum polymerní sítě vzniklé síťováním Poly(M2) pomocí S1 a vzorec této sítě

### Síťování Poly(M3) pomocí S1

$^{13}\text{C}$  CP/MAS NMR spektrum polymerní sítě vzniklé síťováním Poly(M3) pomocí S1 za vzniku Net11 je znázorněno na Obr. 20. Toto spektrum neobsahuje žádný signál v oblasti okolo  $\delta = 191$  ppm, který by odpovídal uhlíkům aldehydových skupin (uhlíky 2 na Obr. 20). To znamená, že nedošlo k situaci, kdy by byla odstraněna 4-*terc*-butylanilinová skupina a zároveň by nedošlo k zapojení síťovadla do této monomerní jednotky. Lze tedy usuzovat,



že náhrada 4-*tert*-butylanilinové skupiny molekulou S1 probíhá cestou transimace a nikoliv dvojstapňově (hydrolyza za vzniku -CHO skupiny a následná reakce -CHO s -NH<sub>2</sub> skupinou S1) Tím pádem můžeme vyloučit přítomnost jednotek III v této polymerní síti. Signál  $\delta = 158$  ppm odpovídá uhlíkům azomethinových spojek (-CH=N-) (uhlíky 1 na Obr. 20). Hodnotu chemického posunu  $\delta = 115$  ppm má signál odpovídající aromatickým uhlíkům spojky sousedícím s uhlíkem nesoucím nezreagovanou aminoskupinu (uhlíky 3 na Obr. 20). Dalším výrazným signálem je signál  $\delta = 31$  ppm, který patří uhlíkům *tert*-butylové skupiny (uhlíky 4 na Obr. 20) a jeho přítomnost je důkazem přítomnosti určitého množství netransformovaných jednotek IV v polymerní síti. V oblasti  $\delta = 119$ -153 ppm se nachází široký strukturovaný signál odpovídající ostatním aromatickým uhlíkům v této polymerní síti. Zastoupení jednotek typu I, II, a IV v polymerní síti bylo vypočteno na základě ploch signálů příslušejících uhlíkům 1, 3 a 4. Toto zastoupení je uvedeno v Tab. 3. Podle výsledků je zřejmé, že došlo k poměrně rozsáhlému vytěsnění 4-*tert*-butylanilinu, a to 1,4-fenyldiaminem (rozsah 84 %), který byl do polymeru zapojen buď jednou nebo oběma aminoskupinami. Z hodnot v Tab. 3 je možné vyčíst, že molární zastoupení netransformovaných jednotek (jednotky III pro Net10 a jednotky IV pro Net11) je přibližně stejné u obou polymerních sítí. Co se ale liší je zastoupení jednotek typu I a II. Zatímco u Net10 je zastoupení síťujících jednotek I nízké (18 %) u Net11 je zastoupení těchto jednotek výrazně vyšší (43%). Toto zjištění může odrážet dobrou rozpustnost nebo solvatovanost postupně modifikovaného Poly(M3) v předgelační fázi síťování.



Obr. 20: <sup>13</sup>C CP/MAS NMR spektrum polymerní sítě vzniklé síťováním Poly(M3) pomocí S1 a vzorec této sítě v reakčním schématu

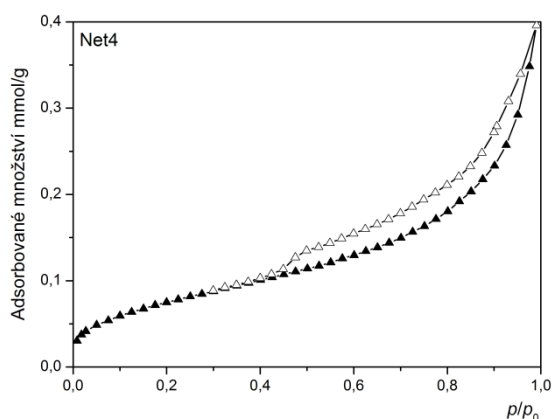
### 4.3 Texturní charakteristiky polymerních sítí

Všechny připravené polymerní sítě byly charakterizovány metodou měření adsorpčních a desorpčních izoterem dusíku při teplotě 77 K a z naměřených dat byly vypočteny hodnoty specifického povrchu podle Brunauera, Emmetta a Teller,  $S_{\text{BET}}$ , v případě sítí s vysokou hodnotou  $S_{\text{BET}}$  byly dále spočteny: (i) objem mikropórů určený pro relativní tlak  $p/p_0 = 0,1$ ,  $V_{\text{mi}}$ , a (ii) celkový objem pórů určený pro relativní tlak  $p/p_0 = 0,99$ ,  $V_{\text{tot}}$ . Spočtené hodnoty jsou uvedeny v Tab. 1. Významných hodnot  $S_{\text{BET}}$  bylo dosaženo u dvou polymerních sítí, a to konkrétně u Net1 a Net2. U dalších dvou polymerních sítí, Net4 a Net6, bylo dosaženo nízkých, ale stále ještě měřitelných hodnot specifického povrchu. Zbylé polymerní sítě vykazovaly hodnoty specifického povrchu na hranici nebo pod hranicí měřitelnosti při použití námi zvoleného přístroje.

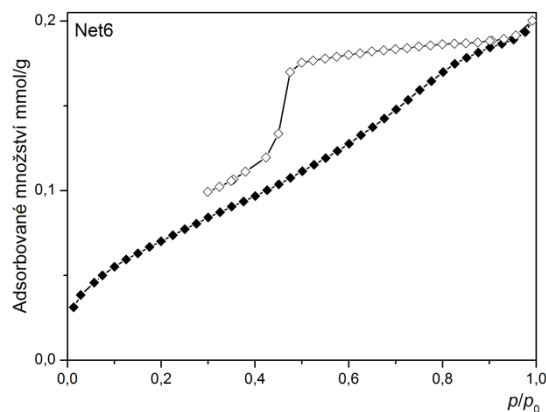
Budeme-li diskutovat vztah mezi dosaženou porozitou sítí a jejich kovalentní strukturou je možné nejprve vyjít z výsledků uvedených v Tab. 1 (síťování Poly(M1) pomocí S1 s krátkou rigidní 1,4-fenylenovou spojkou). V tomto případě se ukazuje, že porozita je výrazně ovlivněna rozsahem síťování: sítě Net1 a Net2 s obsahem síťujících jednotek 54 a 42 % jsou porézní, zatímco síť Net3 s obsahem síťujících jednotek pouze 22 % je neporézní. Rozsah síťování je zřejmě nejdůležitějším faktorem pro dosažení porozity i u ostatních sítí s různými aromatickými spojkami neobsahujícími alifatický segment uvedenými v Tab. 2 (Net2, Net4, Net5, Net6). Ukázalo se, že ve skupině těchto sítí bylo dosaženo porozity pouze u sítě Net2 (rozsah síťování 42 %) zatímco u sítí s nižším rozsahem síťování Net4 a Net5 (~22 %) nebyla porozita pozorována. V případě sítí se spojkami čistě alifatickými (Net8 a Net9) nebo aromaticko-alifatickými (Net7) se však ukázalo, že ani vysoký rozsah síťování (~100 %) nepostačoval k dosažení porozity. Zásadní roli zřejmě hrála nedostatečná rigidita spojek těchto sítí, která nepostačovala k udržení dostatečné permanentní vzdálenosti segmentů sítí, což je nezbytné pro tvorbu porézní textury. Porozity nebylo dosaženo ani v případě Net9, která obsahuje chirální spojku, která byla slibná pro dosažení nekompaktního uspořádání segmentů sítě v pevné fázi a tím i pro tvorbu porézní textury.

Speciální diskuzi vyžaduje síť Net 11, u které bylo dosaženo vysokého rozsahu síťování, a to pomocí velmi rigidní 1,4-fenylenové spojky. Přesto Net11 nevykazovala porézní texturu. Tuto skutečnost je možno vysvětlit přítomností nezreagovaných jednotek typu IV v Net11. Tyto jednotky obsahují objemnou 4-*terc*-butylfenylovou skupinu, která mohla vyplnit prostor potenciálních pórů.

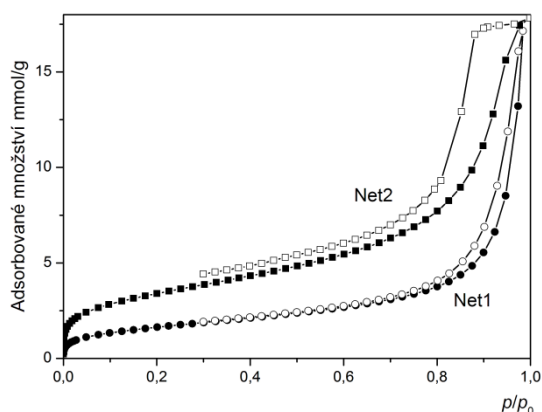
Obr. 21, Obr. 22 a Obr. 23 ukazují adsorpční a desorpční izotermu dusíku na sítích, u kterých byla prokázána porozita (Net1, Net2, Net4 a Net6). Z tvarů izoterm je zřejmá přítomnost mikropórů (póry s průměrem  $< 2$  nm) ve všech analyzovaných vzorcích (prudký nárůst adsorbovaného množství pro  $p/p_0$  v intervalu 0-0,1). Většina mikroporézních sítí dále vykazovala výrazný nárůst adsorbovaného množství  $N_2$  pro  $p/p_0 > 0,8$ , což odpovídá adsorpci  $N_2$  v mezopórech (póry s průměrem v intervalu 2-50 nm) nebo v mezičásticovém prostoru. Všechny adsorpční/desorpční izotermu vykazují zřetelnou hysterezi, která je uzavřená nebo téměř uzavřená, a to v oblasti  $p/p_0$  od 0,4 do 0,5. Tento typ hystereze je charakteristický pro adsorpci a desorpci  $N_2$  v materiálech obsahujících mezopóry.



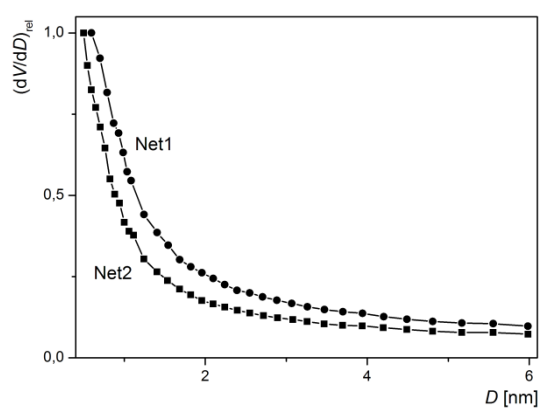
Obr. 21: Adsorpční (plné symboly) a desorpční (prázdné symboly) izotermu  $N_2$  na Net4 při 77 K.



Obr. 22: Adsorpční (plné symboly) a desorpční (prázdné symboly) izotermu  $N_2$  na Net6 při 77 K.



Obr. 23: Adsorpční (plné symboly) a desorpční (prázdné symboly) izotermu  $N_2$  na Net1 a Net2 při 77 K



Obr. 24: Normované diferenciální distribuční funkce velikosti mikropórů v Net1 a Net2 určené metodou Horvatha a Kawazoeho

Obr. 24 ukazuje normované diferenciální distribuční funkce velikosti mikropórů pro sítě s vysokým specifickým povrchem, Net1 a Net2, které se navzájem liší obsahem jednotek typu I, tedy síťujících jednotek. Ukazuje se, že méně propojená síť Net2 obsahuje mikropóry s menším průměrem než hustěji propojená síť Net1. Rozsah síťování mikroporézních sítí tedy mírně ovlivnil velikost mikropórů.

## 5. Experimentální práce

### 5.1 Použité chemikálie

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

Benzidin (Aldrich 98%)

Bis(4-aminofenyl)ether (TCI 98%)

1,4-(Bisaminomethyl)benzen (Aldrich 99%)

4,4'-Diaminoazobenzen (abcr 95%)

(1*S*,2*S*)-(+)-1,2-Diaminocyklohexan (abcr 98%)

Dichlormethan (Aldrich), pro reakce byl predestilován z P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>

1,4-Fenylendiamin (Acros ≥99%)

1,2-Ethylendiamin (Aldrich ≥99%)

3-Ethynylbenzaldehyd (abcr)

Methanol (Aldrich ≥99%)

Tetrahydrofuran (Aldrich ≥99%)

### 5.2 Příprava poly(3-ethynylbenzaldehydu) z 3-ethynylbenzaldehydu

V rámci řešení bakalářské práce byl připravován lineární poly(3-ethynylbenzaldehyd), Poly(M1). Polymer byl připraven řetězovou koordinační polymerizací 3-ethynylbenzaldehydu katalyzovanou komplexem [Rh(NBD)acac]. Reakce probíhala v prostředí CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> za laboratorní teploty. Nejprve bylo rozpuštěno 45,2 mg katalyzátoru ve 4 ml CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> a 1 g 3-ethynylbenzaldehydu ve 46 ml CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. Následným smísením těchto dvou roztoků ve šroubovací skleněné vialce byla spuštěna polymerizace. Reakční směs byla míchána na magnetické míchačce po dobu dvou hodin. Poté byl roztok převeden do nadbytku methanolu, čímž došlo k terminaci polymerizace a k vysrážení polymeru. Produkt byl na fritě promýván methanolem. Nakonec byl vzniklý polymer sušen jeden den v digestoři a poté tři dny ve vakuové sušárně za laboratorní teploty. Výtěžek polymeru byl 93 %. Molekulárně hmotnostní

charakteristiky připraveného polymeru byly:  $M_w = 160\ 000$ ,  $M_n = 45\ 000$  (hodnoty vztažené na polystyrenové standardy).

### 5.3 Další polymery použité v této práci

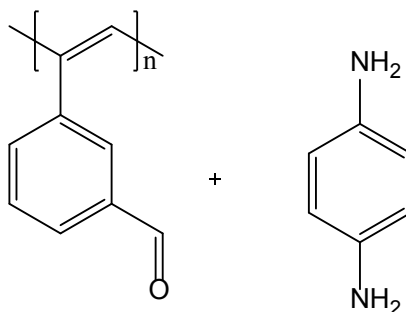
Při řešení bakalářské práce byly dále použity další dva lineární polymery. Prvním z nich byl poly(4-ethynylbenzaldehyd), Poly(M2), který připravila Bc. Alena Hašková z KFMCH PřF UK. Tento polymer byl nerozpustný. Druhým polymerem byl poly[*N*-(4-ethynylbenzyliden)-4-*terc*-butylanilin], Poly(M3), který syntetizovala Mgr. Eva Slováková, PhD. Poly(M3) byl rozpustný v  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  a THF a jeho molekulárně hmotnostní charakteristiky byly:  $M_w = 290\ 000$ ,  $M_n = 110\ 000$ ; (hodnoty vztažené na polystyrenové standardy).

### 5.4 Síťování lineárních polymerů reakcí s diaminy

Lineární polymery s postranními aldehydovými skupinami (umístěnými na benzenovém jádře) byly síťovány aromatickými, aromaticko-alifatickými a alifatickými síťovadly obsahujícími dvě aminoskupiny. Síťování probíhalo cestou kondenzace aldehydů s aminy za vzniku skupin  $-\text{CH}=\text{N}-$ , (skupiny Schiffových bází), přičemž docházelo k propojování řetězců segmenty typu  $-\text{CH}=\text{N}-(\text{spojka})-\text{N}=\text{CH}-$  (spojka = aromatická, aromaticko-alifatická nebo alifatická část molekuly síťovadla). Při síťování lineárního Poly(M3), který neobsahuje postranní aldehydové skupiny, ale skupiny *N*-benzylidenanilinové probíhalo síťování cestou transiminace. Síťování bylo provedeno vždy v prostředí  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  za laboratorní teploty.

Typické provedení síťovací reakce je popsáno pro případ síťování poly(3-ethynylbenzaldehyd)u, Poly(M1), pomocí síťovadla 1,4-fenylendiaminu, S1. 300 mg (2,31 mmol monomerních jednotek) Poly(M1) bylo rozpuštěno ve 20 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  a 125 mg (1,16 mmol) S1 bylo rozpuštěno v 15 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ . Smícháním obou roztoků ve šroubovacích vialkách byla zahájena reakce, která byla navíc podpořena intenzivním mícháním na magnetické míchačce po dobu 3 hodin. Následně byla vialka s reakční směsí zabalena do aluminiové folie a roztok se na 10 dní nechal stát při laboratorní teplotě. Během této doby docházelo k síťování polymeru, což se projevovalo tvorbou gelovité sraženiny. Reakce byla ukončena převedením reakční směsi do nadbytku  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ . Produktem byly nerozpustné polymerní sítě, které se v průběhu reakce vysrážely z roztoku a po ukončení reakce byly

izolovány filtrací, promývány  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  a sušeny jeden den v digestoři a poté tři dny ve vakuové sušárně za laboratorní teploty.



Obr. 25: Polymer Poly(M1) a síťovadlo S1

## 5.5 Metody

### 5.5.1 $^{13}\text{C}$ CP/MAS NMR spektroskopie

Nerozpustné polymerní sítě byly analyzovány metodou  $^{13}\text{C}$  CP/MAS NMR ( $^{13}\text{C}$  cross-polarization magic angle spinning) na spektrometru Bruker Avance III HD 500 US/WB na ÚMCH AV ČR. Analýzy provedl Ing. Jiří Brus, PhD. (ÚMCH AV ČR). Analýzy byly prováděny při rotační frekvenci 20 kHz, což znamená, že v požadovaném rozsahu chemických posunů ( $\delta = 0\text{-}200$  ppm) se neobjevily nežádoucí rotační signály.

### 5.5.2 Texturní charakterizace polymerních sítí

Texturní charakteristika polymerních sítí byla určena na základě měření adsorpčních a desorpčních izoterem dusíku při teplotě 77 K. Měření probíhalo za pomoci přístroje ASAP 2020 od firmy Micrometrics. Pevné vzorky byly před započítím měření odplyněny ve vakuu. Odplyňování probíhalo do teploty 353 K a zbytkového tlaku 1 Pa. Poté byla změřena adsorpční a desorpční izoterma dusíku do hodnoty relativního tlaku dusíku  $p/p_0 = 0,99$  ( $p_0$  značí standardní tlak 101325 Pa). Z adsorpční a desorpční izotermy byly vypočteny charakteristiky vzorku: (i) hodnota specifického povrchu metodou Brunauera, Emmetta a Tellera,  $S_{\text{BET}}$ , (ii) objem mikropórů,  $V_{\text{mi}}$ , a (iii) celkový objem pórů,  $V_{\text{tot}}$ . Hodnoty  $S_{\text{BET}}$  byly určeny z adsorbovaného množství dusíku pro interval  $p/p_0$  od 0,05 do 0,25, hodnoty  $V_{\text{mi}}$

byly určeny z adsorbovaného množství dusíku pro  $p/p_0 = 0,1$  a hodnoty  $V_{\text{tot}}$  byly určeny z adsorbovaného množství dusíku pro  $p/p_0 = 0,99$ . Pro výpočet byla uvažována hustota kapalného dusíku při teplotě varu dusíku,  $\rho = 0,866 \text{ g/cm}^3$ , ref.<sup>27</sup>. Měření adsorpčních a desorpčních izoterem pro jednotlivé vzorky a matematické určení hodnot  $S_{\text{BET}}$  těchto vzorků provedl Ing. Martin Kubů, PhD. na ÚFCH JH AV ČR.

### 5.5.3 Gelová permeační chromatografie, GPC

K molekulárně hmotnostní charakterizaci rozpustných lineárních polymerů byla použita aparatura GPC (TSP, Thermo Separation Product). Aparatura je složena ze dvou kolon v sériovém uspořádání se styragelovou náplní Mixed B, Mixed C (Polymer Laboratories). K detekci byl použit UV detektor Hewlett Packard series 1100. Chromatogramy byly snímány při vlnové délce 254 nm. Mobilní fází byl THF s průtokovou rychlostí 0,7 ml/min. Injektovaná dávka analyzovaného roztoku byla vždy 20  $\mu\text{l}$ .

Kalibrace chromatografických kolon byla prováděna za použití série lineárních polystyrenových standardů (Polymer Laboratories) s molekulovými hmotnostmi v rozsahu  $2 \cdot 10^2$ - $2 \cdot 10^6$ . Kalibraci kolon provedl a průběžně kontroloval RNDr. Jiří Zedník, PhD. (KFMCH).

Měření pomocí metody GPC je založeno na pronikání molekul stanovované látky do vnitřních pórů gelu, kterým je kolona naplněna a protéká jí rozpouštědlo (mobilní fáze). Menší molekuly pronikají do pórů lépe než větší molekuly, které se na koloně zachytí pouze na velmi krátkou dobu, a tak se na výstupu z kolony objeví nejprve tyto větší molekuly. Teprve s narůstajícím retenčním časem se začnou objevovat menší molekuly.

Výstupem analýzy molekulárně hmotnostně disperzního polymeru je pak široký pík představující jistou formu distribuce makromolekul s různou délkou řetězce (tj. s různou molekulovou hmotností). Pík je matematicky vyhodnocen pomocí vyhodnocovacího programu a výsledkem jsou příslušné středy molekulových hmotností: (i) hmotnostní střed molekulové hmotnosti,  $M_w$ , a (ii) číselný střed molekulové hmotnosti,  $M_n$ .



## 6. Závěr

- S použitím komplexu [Rh(NBD)acac] jako polymerizačního katalyzátoru byl s vysokým výtěžkem 93 % polymerizován 3-ethynylbenzaldehyd na rozpustný lineární poly(3-ethynylbenzaldehyd) s hmotnostním středem molekulových hmotností 160 000.
- Připravený poly(3-ethynylbenzaldehyd) byl úspěšně sesíťován z roztoku kondenzačními reakcemi s celkem sedmi diaminy typu  $\text{NH}_2\text{-R-NH}_2$  za tvorby síťujících monomerních jednotek propojených segmenty  $\text{-CH=N-(spojka)-N=CH-}$ . V závislosti na použitém diaminu klesal obsah síťujících jednotek v řadě: 1,4-(bisaminomethyl)benzen  $\sim$  (1*S*,2*S*)-(+)-1,2-diaminocyklohexan  $>$  1,2-ethylendiamin  $>$  1,4-fenylendiamin  $>$  benzidin  $\sim$  4,4'-diaminoazobenzen. Obsah síťujících jednotek v sítích byl tedy vyšší při použití alifatických nebo aromaticko-alifatických diaminů s vyšší bazicitou aminoskupin než při použití diaminů čistě aromatických, u kterých lze očekávat nižší bazicitu aminoskupin. U sítí připravených z poly(3-ethynylbenzaldehyd)u a 1,4-fenylendiaminu při použití různého počátečního poměru počtu reagujících funkčních skupin CHO/NH<sub>2</sub> v násadě (0,2 až 2) narůstal obsah síťujících jednotek monotónně s klesajícím poměrem CHO/NH<sub>2</sub> a nejvyššího stupně síťování bylo dosaženo při použití poměru CHO/NH<sub>2</sub> = 0,2. To dokazuje, že aminoskupina molekuly síťovadla zbývající v síťovadle zabudovaném do polymeru po konverzi první aminoskupiny je značně reaktivní. Většina připravených sítí obsahovala kromě síťujících monomerních jednotek též monomerní jednotky lineární nesoucí jednak nezreagovanou aldehydovou skupinu a jednak segment  $\text{-CH=N-(spojka)-NH}_2$ .
- Pomocí 1,4-fenylendiaminu byly dále síťovány: velmi špatně rozpustný poly(4-ethynylbenzaldehyd) a dobře rozpustný poly[*N*-(4-ethynylbenzyliden)-4-*tert*-butylanilin]. Postpolymerizační síťování poly(4-ethynylbenzaldehyd)u bylo málo účinné zřejmě z důvodu špatné rozpustnosti výchozího lineárního polymeru. Naopak postpolymerizační síťování poly[*N*-(4-ethynylbenzyliden)-4-*tert*-butylanilin]u

probíhající jako transiminace poskytlo síť s vysokým obsahem síťujících monomerních jednotek.

- Síťe připravené z poly(3-ethynylbenzaldehyd)u a 1,4-fenylendiaminu vykazovaly mikro/mesoporézní texturu s vysokými hodnotami specifických povrchů (až 279 m<sup>2</sup>/g). Dosažená porozita zřejmě odrážela dostatečný rozsah síťování a současně dostatečně rigidní charakter a optimální délku spojek propojujících lineární segmenty sítě. Síťe vzniklé z poly(3-ethynylbenzaldehyd)u a jiných testovaných síťovacích činidel byly buď neporézní nebo vykazovaly povrch pouze v jednotkách m<sup>2</sup>/g, přičemž neporéznost textury korelovala s nízkým dosaženým rozsahem síťování nebo (v jiných případech) s nedostatečnou rigiditou spojek propojujících lineární segmenty sítě.

## **7. Poděkování**

Na závěr bych rád poděkoval svému školiteli doc. RNDr. Janu Sedláčkovi, Dr. za velmi profesionální přístup, vstřícnost, trpělivost a odborné vedení teoretické i experimentální části mé bakalářské práce. Poděkování patří i všem členům KFMCH PŘF UK, členům kooperujících pracovišť, mé rodině a Lindě Vackeové za ochotu, podporu a ohleduplnost.

## 8. Literatura

- <sup>1</sup> Aoki, T.; Kaneko, T.; Teraguchi, M. *Polymer* **2006**, *47*, 4867-4892.
- <sup>2</sup> Lam, J. W. Y.; Tang, B. Z. *Acc. Chem. Res.* **2005**, *38*, 745-754
- <sup>3</sup> Shiotsuki, M.; Sanda, F.; Masuda, T. *Polym. Chem.* **2011**, *2*, 1044-1058.
- <sup>4</sup> Masuda, T. *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.* **2007**, *45*, 165-180.
- <sup>5</sup> Sedláček, J.; Vohlídal, J. *Collect. Czech. Chem. Commun.* **2003**, *68*, 1745-1790.
- <sup>6</sup> Freire, F.; Quinoa, E.; Riguera, R. *Chem. Rev.* **2016**, *116*, 1242-1271.
- <sup>7</sup> Shirakawa, H.; Ikeda, S. *Polym. J.* **1970**, *2*, 231-244.
- <sup>8</sup> Shirakawa, H.; Louis, E. J.; MacDiarmid, A. G.; Chiang, C. K.; Heeger, A. J. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1977**, *16*, 578-580.
- <sup>9</sup> Ivin, K. J.; Mol, J. C. *Olefin Metathesis and Metathesis Polymerization*; Academic Press, London **1997**.
- <sup>10</sup> Sedláček J.; Balcar H. *Polym. Rev.* **2017**, *57*, 31-51.
- <sup>11</sup> Saeed, I.; Shiotsuki, M.; Masuda, T. *Macromolecules* **2006**, *39*, 8977-8981.
- <sup>12</sup> Trhlíková, O.; Zedník, J.; Balcar, H.; Brus, J.; Sedláček, J. *J. Mol. Catal. A Chem.* **2013**, *378*, 57-66.
- <sup>13</sup> Tang, B. Z.; Poon, W. H.; Leung, S. M.; Leung, W. H.; Peng, H. *Macromolecules* **1997**, *30*, 2209-2212.
- <sup>14</sup> Mastroilli, P.; Nobile, C. F.; Gallo, V.; Suranna, G. P.; Farinola, G. *J. Mol. Catal. A Chem.* **2002**, *184*, 73-78.
- <sup>15</sup> Escudero, A.; Vilar, R.; Salcedo, R.; Ogawa, T. *Eur. Polym. J.* **1995**, *31*, 1135-1138.
- <sup>16</sup> Kishimoto, Y.; Eckerle, P.; Miyatake, T.; Kainosho, M.; Ono, A.; Ikariya, T.; Noyori, R. *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 12035-12044.
- <sup>17</sup> Zhan, X.; Yang, M. *Eur. Polym. J.* **2001**, *37*, 1649-1654
- <sup>18</sup> Dong, Z.; Ye, Z. *Macromolecules* **2012**, *45*, 5020-5031
- <sup>19</sup> Hanková, V.; Slováková, E.; Zedník, J.; Vohlídal, J.; Sivkova, R.; Balcar, H.; Zukal, A.; Brus, J.; Sedláček, J. *Macromol. Rapid Commun.* **2012**, *33* (2), 158-163.

- <sup>20</sup> Bondarev, D.; Sivkova, R.; Šuly, P.; Polášková, M.; Krejčí, O.; Křikavová, R.; Trávníček, Z.; Zukal, A.; Kubů, M.; Sedláček, J. *Eur. Polym. J.* **2017**, *92*, 213-219.
- <sup>21</sup> Lavastre, O.; Cabioch, S.; Dixneuf, P. H.; Sedláček, J.; Vohlídal, J. *Macromolecules* **1999**, *32*, 4477-4481.
- <sup>22</sup> Pauly, A. C.; Theato, P. *Polym. Chem.* **2012**, *3*, 1769-1782.
- <sup>23</sup> Pauly, A. C.; Theato, P. *Macromol. Rapid Commun.* **2013**, *34*, 516-521.
- <sup>24</sup> Kiskan, B.; Yagci, Y. *Polymer* **2008**, *49*, 2455-2460.
- <sup>25</sup> Zhang, C.; Zhang, Y.; Zhang, H.; Hu, Y.; Zhang, X.; Masuda, T. *React. Funct. Polym.* **2015**, *87*, 46-52.
- <sup>26</sup> Sedláček, J.; Havelková, L.; Zedník, J.; Coufal, R.; Faulkner, T.; Balcar, H.; Brus, J. *Macromol. Rapid Commun.* **2017**, *38*, 1600792.
- <sup>27</sup> Vohlídal, J.; Julák, A.; Štulík, K. *Chemické a analytické tabulky*, Grada Publishing, Praha **1999**