

UNIVERZITA KARLOVA  
Přírodovědecká fakulta

---

Studijní program: Chemie  
Studijní obor: Analytická chemie



Bc. Alena Hašková

NOVÉ SELEKTIVNÍ ADSORBENTY A SENZORY TYPU  
MIKROPORÉZNÍCH POLYMERŮ S ROZLOŽITELNÝMI  
SPOJKAMI

New selective adsorbents and sensors based on microporous  
polymer with releasable links

Diplomová práce

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

Konzultant diplomové práce: RNDr. Jana Sobotníková, Ph.D.

Praha 2018

## Prohlášení

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

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

V Praze dne 16. května 2018.

**Klíčová slova:** Porézní organické polymery, polyacetyleny, řetězová polymerizace, koordinační polymerizace, Schiffovy báze, reverzibilní záchyt, fluorescenčně aktivní sítě, zhášení fluorescence, chemosenzor

**Keywords:** Porous organic polymer, polyacetylenes, chain polymerization, coordination polymerization, Schiff bases, reversible captures, fluorescence active network, fluorescence quenching, chemosensor

## Abstrakt

Byl realizován nový koncept porézních organických polymerů (POP) typu hustě propojených sítí, ve kterých byly hlavní (polyacetylenové) řetězce propojeny jednak permanentními (bifenylovými) a jednak rozložitelnými (*N*-benzylidenanilinovými) spojkami. Bylo prokázáno, že azomethinové skupiny *N*-benzylidenanilinových spojek sítí lze snadno s vysokou účinností štěpit buď hydrolyticky nebo transiminačně. Štěpení azomethinových skupin a s ním spojené rozložení spojek sítě vede ke změně kovalentní struktury a textury sítí. Složení sítí bylo optimalizováno tak, aby si sítě i po rozložení *N*-benzylidenanilinových spojek zachovaly porézní texturu.

Byly prostudovány dvě možnosti potenciálního využití nového typu POP pro aplikace v oblasti analytické chemie. Ukázalo se, že nově připravené POP vykazují vysokou kapacitu při selektivní a reversibilní chemisorpci primárních aromatických aminů a hydrazinů z roztoků. Sítě lze pro tyto účely použít opakovaně, přičemž chemisorpce probíhá při prvním použití cestou transiminace, při následných použitích cestou kondenzace aldehydové a aminové skupiny. Připravené POP by tedy potenciálně mohly sloužit pro extrakci primárních aromatických aminů ze složitějších směsí analytů. Dále bylo ukázáno, že na připravené POP lze cestou transiminace s vysokou účinností kovalentně navázat fluorescenčně aktivní molekuly s komplementárními reaktivními skupinami (3-amino-9-ethylkarbazol a dansyl hydrazin) za vzniku fluorescenčně aktivních POP. Ukázalo se, že intenzita emise fluorescenčně modifikovaných POP dispergovaných v různých rozpouštědlech byla účinně snižována přidávkem nitrobenzenu. Fluorescenčně modifikované POP by tedy mohly být vhodné pro detekci nitroaromátů v různých systémech.

## Abstract

A new concept of Porous Organic Polymers (POP) of the type of hyper-cross-linked networks was implemented, in which the main (polyacetylene) chains were cross-linked both by permanent (biphenylene-type) and releasable (*N*-benzylideneaniline-type) links. It has been shown that the azomethine groups of the *N*-benzylideneaniline links of the networks can be readily and efficiently dissociated by means of hydrolysis or transmination. The dissociation of the azomethine groups accompanied by links releasing leads to a change in the covalent structure and texture of the networks. The composition of the networks has been optimized to maintain porous texture after releasing the *N*-benzylideneaniline links.

Two possibilities of potential use of the new POP type for analytical chemistry applications have been studied. It has been shown that newly prepared POPs have a high capacity in the selective and reversible chemisorption of primary aromatic amines and hydrazines from solutions. The networks can be used repeatedly for these purposes, the chemisorption being carried out through transmination in the first use and through condensation of the aldehyde and amine groups in the subsequent uses. Thus, prepared POPs could potentially serve to extract primary aromatic amines from more complex mixtures of analytes. Furthermore, it has been shown that fluorescence-active molecules with complementary reactive groups (3-amino-9-ethylcarbazole and dansyl hydrazine) can be covalently anchored to POPs via highly efficient transmination under formation of fluorescently active POPs. It has been demonstrated that the intensity of emission of fluorescently modified POPs dispersed in various solvents was effectively decreased by the addition of nitrobenzene. Fluorescently modified POPs could therefore be useful for detecting nitroaromatic compounds in various systems.

## **Poděkování**

Ráda bych poděkovala svému školiteli doc. Janu Sedláčkovi, Dr., za odborné vedení mé práce, ochotu, trpělivost a cenné rady při vypracování této práce. Dále bych poděkovala členům KFMCH PřF UK, především RNDr. Tomáši Faulnerovi, Ph.D., za pomoc při realizaci a vyhodnocení experimentů. Rovněž děkuji RNDr. Janě Sobotníkové, Ph.D, za odborné rady a vstřícnost. Nemalé díky patří mé rodině a Míru Kašparovi.

# Obsah

SEZNAM POUŽITÝCH ZKRATEK.....	9
<b>1. ÚVOD.....</b>	<b>11</b>
<b>2. TEORETICKÁ ČÁST.....</b>	<b>13</b>
2.1 Porézní organické polymery (POP): nový typ materiálů s permanentní porozitou..	13
2.2 Příprava POP neřetězovými polymerizacemi .....	14
2.3 Příprava POP řetězovými polymerizacemi .....	18
2.3.1 POP připravené řetězovými polymerizacemi monomerů s vinylovými skupinami .....	18
2.3.2 POP připravené řetězovými polymerizacemi monomerů s ethynylovými skupinami ..	21
2.4 Funkcionalizace POP .....	24
2.5 Potenciální aplikace POP v analytické chemii.....	28
2.5.1 POP jako fyzisorbenty pro selektivní extrakci analytů z roztoku .....	29
2.5.2 POP jako fluorescenční chemosenzory.....	31
<b>3. CÍLE PRÁCE.....</b>	<b>33</b>
<b>4. EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST.....</b>	<b>34</b>
4.1 Použité chemikálie.....	34
4.2 Syntéza monomerů.....	35
4.3 Polymerizace .....	37
4.3.1 Homopolymerizace .....	37
4.3.2 Kopolymerizace .....	37
4.4 Kyselá hydrolyza polymerních sítí.....	38
4.5 Chemisorpce aromatických aminů a hydrazinů na polymerní síť.....	39
4.6 Chemisorpční izotermy .....	39
4.7 Zhášení fluorescence fluorescenčně aktivních polymerní sítí nitrobenzenem.....	41
4.8 Metody.....	41
4.8.1 Spektrální metody.....	41
4.8.2 Určení texturních charakteristik metodou adsorpce dusíku.....	42
<b>5. VÝSLEDKY A DISKUZE.....</b>	<b>44</b>
5.1 Syntéza a charakterizace polymerních sítí.....	44
5.2 Modifikace polymerních sítí cestou kyselá hydrolyzy.....	51
5.3 Transiminační chemisorpce na polymerních sítích.....	56

5.3.1	Transiminační chemisorpce jednoduchých aromatických aminů a hydrazinů na polymerních sítích .....	56
5.3.2	Transiminační chemisorpce 3-amino-9-ethylkarbazolu a dansyl hydrazinu na polymerních sítích .....	66
5.3.3	Fluorescenční studie polymerních sítí modifikovaných 3-amino-9-ethylkarbazolem a dansyl hydrazinem.....	75
<b>6.</b>	<b>ZÁVĚR .....</b>	<b>83</b>
<b>7.</b>	<b>LITERATURA .....</b>	<b>86</b>



## Seznam použitých zkratek

$^{13}\text{C}$ CP/MAS NMR	Nukleární magnetická rezonance měřená metodou „Cross Polarization Magic Angle Spinning“
$a$	Množství chemisorbovaného adsorptivu na polymerní síti [mg/g]
$a_{\text{max}}$	Limitní množství chemisorbovaného adsorptivu na polymerní síti [mg/g]
AK	3-Amino-9-ethylkarbazol
DEBPh	Monomer 4,4'-diethynylbifenylyl
DH	Dansyl hydrazin
HPLC	Vysokoúčinná kapalinová chromatografie
$I$	Intenzita emise
$I_0$	Počáteční intenzita emise
M1	Monomer <i>N</i> -(4-ethynylbenzyliden) (4-ethynylanilin)
M2	Monomer <i>N</i> -(3-ethynylbenzyliden) (3-ethynylanilin)
NMR	Nukleární magnetická rezonance
POP	Porézní organické polymery
[Rh(NBD)acac]	Acetylacetonato(norbornadien)rhodium
$S_{\text{BET}}$	Specifický povrch [ $\text{m}^2/\text{g}$ ]
$T$	Teplota
UV/VIS spektroskopie	Spektroskopie ve viditelné a ultrafialové oblasti
$V_{\text{mikro}}$	Objem mikropórů [ $\text{cm}^3$ ]

$V_{\text{tot}}$	Celkový objem pórů [cm <sup>3</sup> ]
$\delta$	Chemický posun [ppm]

# 1. Úvod

Porézní organické polymery (POP) s permanentní porézní texturou a velikostí pórů v oblasti mikro a mesopórů představují nový typ porézních materiálů, který je intenzivně studován v posledních zhruba deseti letech. V porovnání s klasickými anorganickými porézními materiály (např. zeolity) vykazují POP nižší hustotou a vyšší chemickou odolnost. Permanentní porézní textura POP je dána hustým sesíťováním a převažujícím rigidním charakterem segmentů polymeru. POP jsou připravovány polymerizacemi monomerů obsahujících více polymerizačně aktivních skupin, přičemž se využívají postupy jak neřetězové tak řetězové polymerizace.

Materiály typu POP byly zpočátku vyvíjeny především jako sorbenty pro reverzibilní fyzisorpci technických plynů ( $H_2$ ,  $CO_2$ ,  $CH_4$ ). Později se POP ukázaly zajímavé i pro další aplikace včetně aplikací v oblasti analytické chemie, např. jako sorbenty pro selektivní fyzisorpci látek z roztoků. Pro řadu aplikací jsou často testovány polyvinylové POP připravované řetězovou radikálovou polymerizací monomerů s několika vinylovými (ethenylovými) skupinami. Jistou nevýhodou polyvinylových sítí jsou jejich nasycené a tedy flexibilní hlavní řetězce, které nedostatečně přispívají k permanentní porézní textuře. Permanentní porozita pak musí být zajištěna vysokým rozsahem polymerizačního nebo i postpolymerizačního sesíťování. Skupina školitele ve spolupráci s kolegy z Ústavu fyzikální chemie J. H. AV ČR popsala nedávno analogické POP, ve kterých jsou však flexibilní nasycené hlavní řetězce sítě nahrazeny výrazně rigidnějšími nenasyčenými řetězci polyacetylenového (polyenového) typu. Permanentní porézní textura polyacetylenových sítí je generována i při výrazně nižším rozsahu sesíťování a bylo nadějně, že by tato textura mohla odolávat i změnám kovalentní struktury a architektury při aplikačním zatížení sítí. Polyacetylenové POP jsou připravovány řetězovou koordinační polymerizací ethynylovaných aromatických monomerů. Charakter polymerizace umožňuje připravit polyacetylenové POP se širokým spektrem heteroatomických funkčních skupin. Z těchto skutečností vyplynulo i zadání této diplomové práce zaměřené na vývoj polyacetylenové POP

obsahujících azomethinové skupiny a na posouzení analytické aplikovatelnosti těchto sítí při chemisorpci využívající reaktivitu azomethinových skupin.

Diplomová práce byla vypracována na Přírodovědecké fakultě Univerzity Karlovy za finanční podpory projektů GAČR 17-03474S a GAUK 88217. Charakterizace polymerů metodou  $^{13}\text{C}$  CP/MAS NMR byly provedeny na Ústavu makromolekulární chemie AV ČR.

## 2. Teoretická část

### 2.1 Porézní organické polymery (POP): nový typ materiálů s permanentní porozitou

Porézní organické polymery (POP) jsou novým typem porézních materiálů, který je v posledním desetiletí předmětem intenzivního výzkumu. POP vykazují texturu s permanentní porozitou, přičemž charakter textury POP nezávisí na prostředí (rozpouštědle), ve kterém se POP nacházejí. V tomto ohledu se POP zásadně liší od řady známých polymerů typu polymerních gelů (např. styragel) jejichž textura je zásadně ovlivňována rozpouštědlem, které tyto gely zbotnává. POP většinou vykazují vysoký specifický povrch v řádu stovek až dvou tisíc m<sup>2</sup>/g. Pokud se podíváme na distribuci velikosti pórů, POP vždy obsahují mikropóry, tedy póry s průměrem do 2 nm. V některých případech jsou mikropóry v POP kombinované s mesopóry, tj. s póry s průměrem od 2 do 50 nm. Výjimečně se v POP objevují i makropóry, tj. póry s průměrem nad 50 nm. POP se v řadě aspektů odlišují od anorganických porézních materiálů typu mikroporézních zeolitů nebo mesoporézních molekulových sít. Materiály typu POP jsou vždy amorfní a v porovnání s anorganickými materiály mívají širší distribuci velikosti pórů. S ohledem na převážně uhlovodíkový charakter POP mají tyto materiály nižší hustotu než anorganické porézní materiály. POP vykazují větší chemickou odolnost především v prostředí kyselin a bází než anorganické porézní materiály, na druhou stranu jsou však méně tepelně stabilní (většinou pouze do 250 až 300°C). Počátek výzkumu v oblasti POP byl motivován snahou o přípravu lehkým porézních materiálů účinných při fyzisorpci technických plynů zejména vodíku. Postupně se aplikační využití POP rozšířilo zejména do oblasti heterogenní katalýzy, fyzisorpčního zachytu složek z roztoků a vývoje optoaktivních materiálů a senzorů<sup>1-4</sup>.

POP mají v naprosté většině případů architekturu hustě propojené rigidní polymerní sítě. Rigidita segmentů sítě spolu s hustým sesíťováním pak zajišťuje tvorbu permanentních mikropórů POP. Mesopóry v POP vznikají většinou

v důsledku vzájemného kovalentního propojení v drobných mikroporézních částech POP<sup>5</sup>. Makropóry lze zavést do POP pomocí templátování<sup>6</sup>.

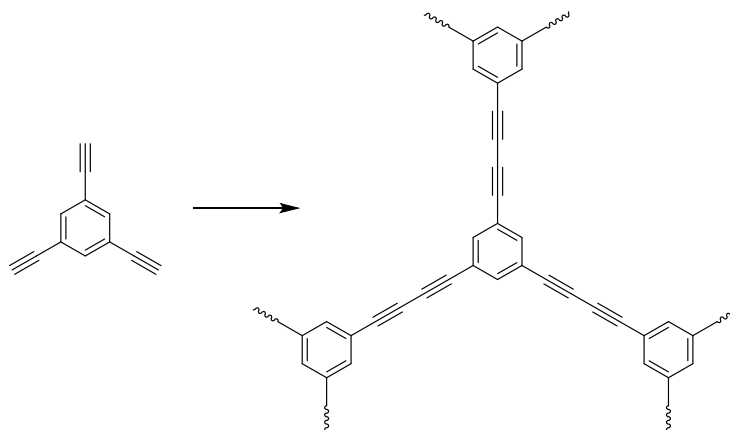
Z pohledu polymerní syntézy jsou POP připravovány jak neřetězovými tak řetězovými polymerizacemi monomerů obsahujících více polymerizační aktivních skupin v jedné molekule. O přípravě POP jednotlivými polymerizačními technikami pojednávají dvě následující kapitoly.

## 2.2 Příprava POP neřetězovými polymerizacemi

Neřetězová polymerizace (někdy nazývaná též stupňovitá) je jedna ze dvou základních polymerizačních technik používaná v polymerní syntéze. Při přípravě lineárního polymeru touto technikou spolu reagují vždy dvě polymerizačně aktivní skupiny různých molekul monomeru nebo oligomerů za vzniku výšemolekulárního produktu, který stále nese další polymerizačně aktivní skupiny a může tedy vstoupit do dalšího propagačního kroku. Polymerizační stupeň polymeru pak narůstá po různě velkých krocích např.: molekula pentameru může zreagovat s monomerem za vzniku hexameru, nicméně ta samá molekula pentameru může zreagovat s molekulou dekameru za vzniku pentadekameru. Při neřetězové syntéze lineárního polymeru musí každá molekula monomeru obsahovat právě dvě polymerizovatelné skupiny. Je-li počet funkčních skupin na molekulu monomeru  $> 2$ , vzniká neřetězovou polymerizací polymerní síť, neboť dochází k intermolekulárnímu propojování lineárních segmentů polymeru. Při syntéze POP se nejčastěji používají monomery s průměrným počtem polymerizačních skupin na molekulu v intervalu 3 – 4. Jádrem monomeru nesoucí tyto funkční skupiny je pak většinou tvořeno rigidní nejčastěji aromatickou molekulou. Několik příkladů syntéz POP neřetězovými polymerizacemi je uvedeno v následujícím přehledu.

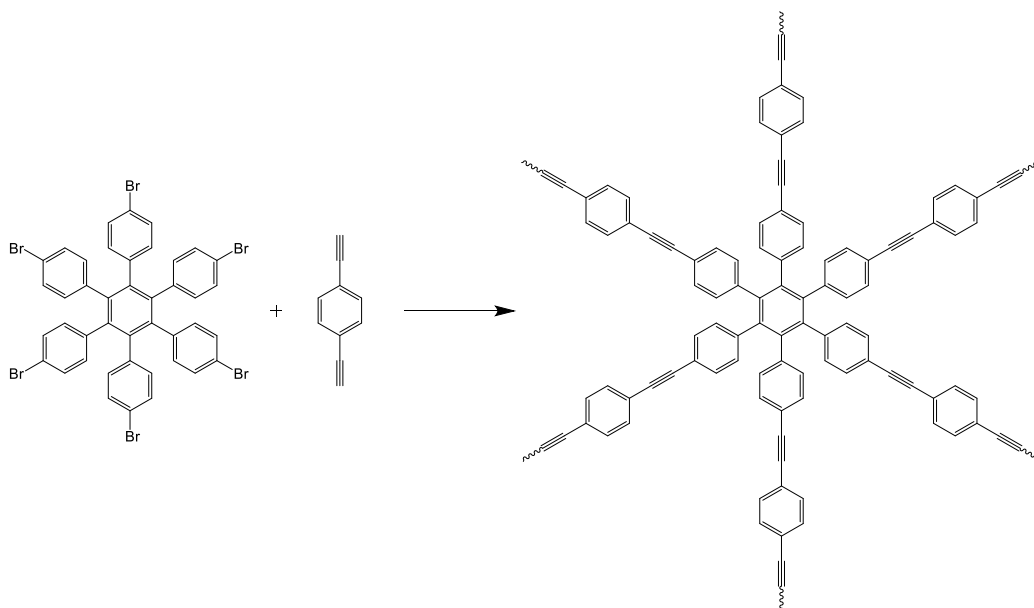
Skupina prof. Coopera popsala přípravu POP neřetězovou homopolymerizací 1,3,5-triethynylbenzenu pomocí oxidativního homocouplingu<sup>7</sup>. Produktem syntézy byla trojrozměrná síť, ve které byla benzen-triyllová jádra propojená butadiynylenovými spojkami. Síť vykazovala specifický povrch určený

metodou adsorpce  $N_2$  podle Brunauer, Emmetta a Teller,  $S_{BET} = 842 \text{ m}^2/\text{g}$ . Přípravu této sítě ukazuje Obr. 1

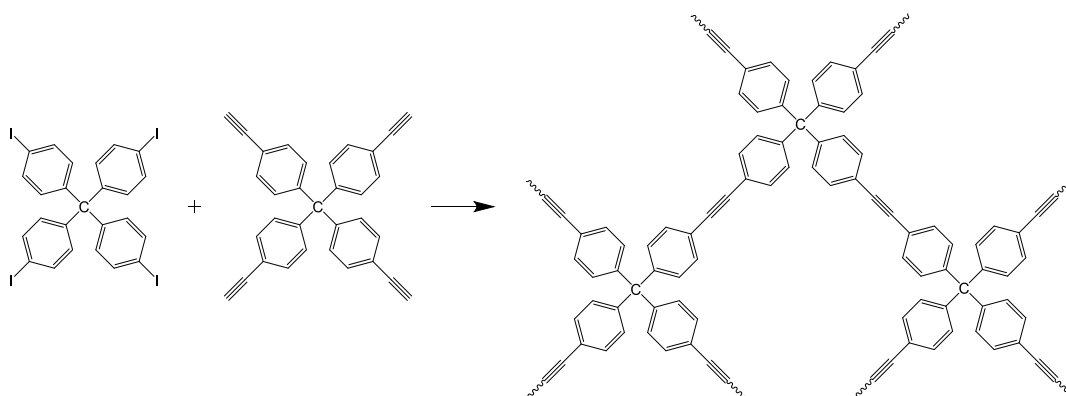


Obrázek 1: Příprava POP neřetězovou polymerizací 1,3,5-triethynylbenzenu.

Zajímavou neřetězovou syntézu POP popsal Chen a kol.<sup>8</sup>, kteří použili komonomer nesoucí dokonce 6 polymerizačně aktivních skupin na jednu molekulu. Syntéza spočívala v Sonogashirově couplingu 1,4-diethynylbenzenu s hexakis(4-bromfenyl)benzenem za vzniku polymerní sítě s hodnotou  $S_{BET} = 740 \text{ m}^2/\text{g}$ , ve které jsou hexafenylbenzenové jednotky propojeny ethynylen-fenylen-ethynylenovými spojkami (Obr. 2). Z pohledu hodnoty  $S_{BET}$  byla však zajímavější podobná syntéza popsaná Cooperem a kol.<sup>9</sup>, kteří použili dvojici komonomerů, z nichž každý nesl 4 polymerizačně aktivní funkční skupiny, a to konkrétně tetrakis(4-jodfenyl)methan a tetrakis(4-ethynylfenyl)methan. POP připravený z těchto monomerů (Obr. 3) vykazoval  $S_{BET} = 1917 \text{ m}^2/\text{g}$ .



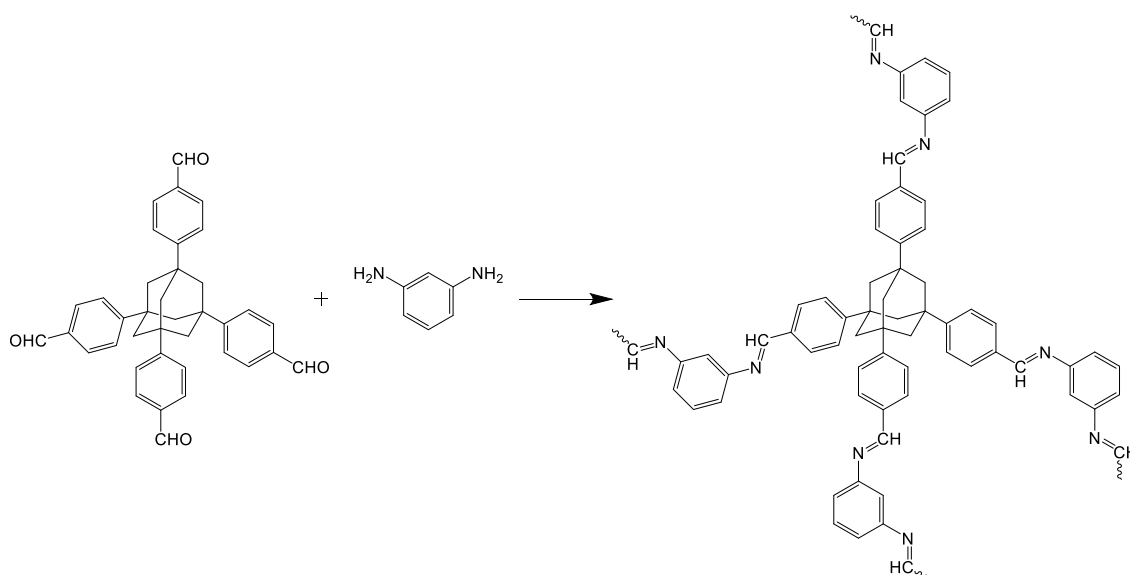
Obrázek 2: Příprava POP neřetězovou kopolymerizací 1,4-diethynylbenzenu s hexakis(4-bromfenyl)benzenem.



Obrázek 3: Příprava POP neřetězovou kopolymerizací tetrakis(4-jodfenyl)methanu a tetrakis(4-ethynylfenyl)methanu.

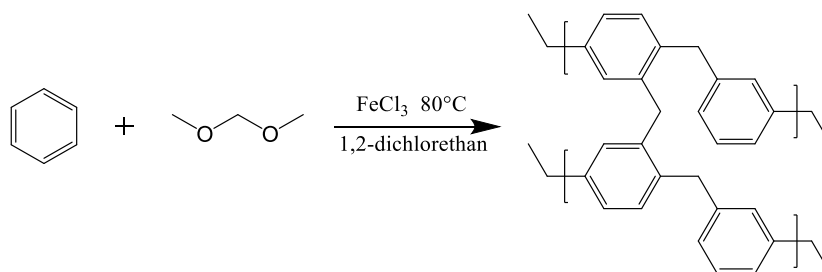
Monomery s ethynylovými skupinami nejsou zdaleka jedinými výchozími látkami pro neřetězovou polymerizacemi poskytující POP. Li a kol.<sup>10</sup> popsali syntézu POP založenou na kondenzační reakci mezi skupinami  $\text{NH}_2$  a  $\text{CHO}$  za vzniku skupin Schiffových bází (azomethinové skupiny  $\text{CH}=\text{N}$ ). Výchozími látkami byly fenylendiaminy (meta a para izomery) a tetrafunkční monomer 1,3,5,7-tetrakis(4-formylfenyl)adamantan (Obr. 4). Vzniklé sítě vykazovaly specifické povrchy v intervalu  $400 - 1000 \text{ m}^2/\text{g}$ .





Obrázek 4: Příprava POP neřetězovou kopolymerizací *m*-fenylendiaminu a 1,3,5,7-tetrakis(4-formylfenyl)adamantanu.

Jako neřetězová polymerizace probíhá též příprava POP pomocí takzvané „knitting“ polymerizace (pojmenování nemá zatím český ekvivalent). Při této polymerizaci jsou molekuly aromátů propojovány do polymerní sítě pomocí Fridelovy-Craftsovy reakce s využitím externích nebo interních propojovacích činidel. „Knitting“ polymerizace benzenu s použitím bis(methoxy)methanu (formaldehyd dimethyl acetalu) jako externího síťovače je ukázána na Obr. 5. Touto cestou byly připraveny POP s hodnotami  $S_{\text{BET}}$  až  $1391 \text{ m}^2/\text{g}$ , cit.<sup>11-12</sup>. Při „knitting“ polymerizaci využívající síťování pomocí interního síťovače jsou Friedelovou-Craftsovou reakcí polymerizovány aromáty substituované síťujícími skupinami, např. aromáty násobně substituované skupinami  $\text{ClCH}_2$ .

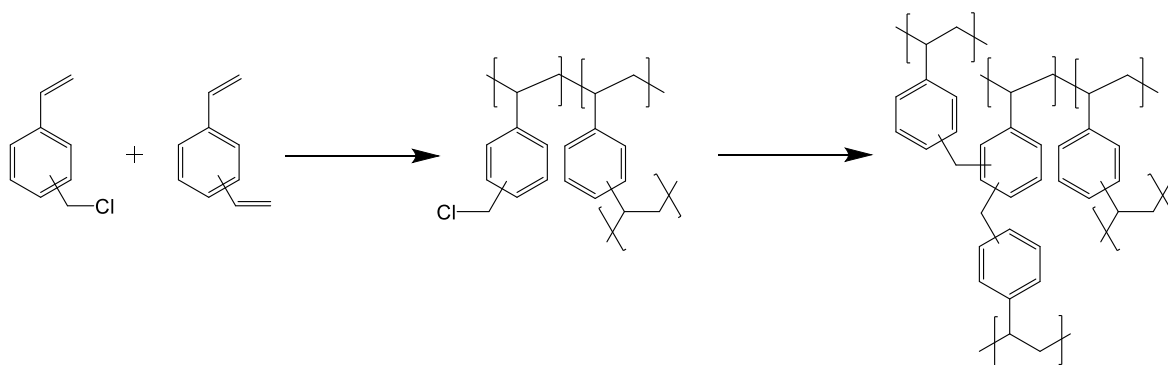


Obrázek 5: „Knitting“ polymerizace benzenu s bis(methoxy)methanem.

## 2.3 Příprava POP řetězovými polymerizacemi

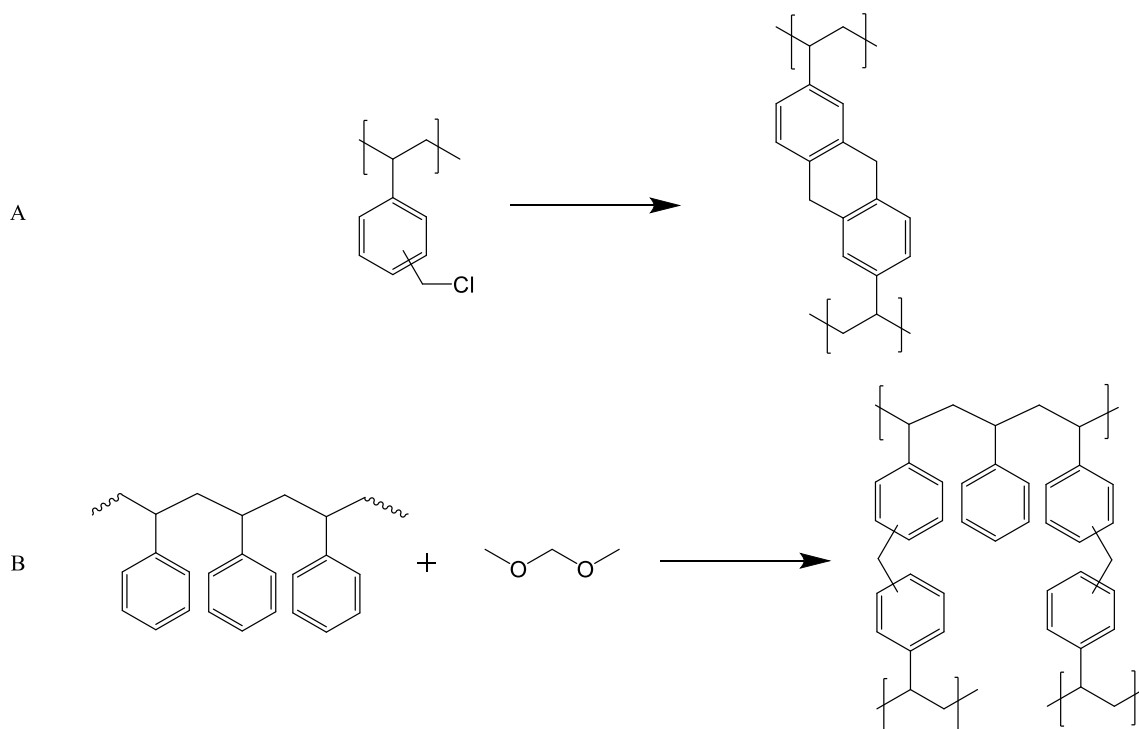
### 2.3.1 POP připravené řetězovými polymerizacemi monomerů s vinylovými skupinami

Řetězové polymerizace v naprosté většině případů formálně probíhají cestou adice rostoucího polymerního řetězce na násobnou vazbu molekuly monomeru. Pro vznik lineárního polymeru musí molekuly monomeru obsahovat právě jednu násobnou vazbu. Například styren ( $\text{PhCH}=\text{CH}_2$ ), který obsahuje jednu polymerizovatelnou vinylovou skupinu, je řetězově polymerizován na lineární polystyren  $[(-\text{PhCH}-\text{CH}_2-)_n]$ . Dílčí propagační krok řetězové polymerizace prodlouží polymerní řetězec vždy jen o jednu monomerní jednotku. Pokud zvýšíme průměrný počet polymerizovatelných (vinylových) skupin připadajících na molekulu monomeru nad hodnotu jedna, získáme jako produkt polymerizace nerozpustnou polymerní síť, neboť molekuly monomeru nesoucí dvě polymerizovatelné skupiny se při polymerizaci zapojí do dvou polymerních řetězců, čímž tyto řetězce navzájem propojí, neboli sesítují. Touto cestou je běžně připravován sesítovaný polystyren. Polymerizační násada je složena ze styrenu a několika procent divinylbenzenu (směs 1,3- a 1,4-divinylbenzenů v poměru zhruba 1:1). Vzniklý sesítovaný polystyren nazývaný často jako styragel nemá charakter POP: jednak v suchém stavu většinou nevykazuje výraznější specifický povrch a jednak v prostředí různých rozpouštědel intenzivně bobtná. Nicméně řetězová kopolymerizace vinylových monomerů přesto slouží jako úvodní krok dvoustupňové přípravy POP, která je podle svého autora nazývána Davankovova syntéza. V úvodním kroku je řetězovou radikálovou kopolymerizací divinylbenzenu a vinylbenzyl chloridu (směs *m* a *p* izomerů) připraven sesítovaný polystyren s chlormethylovými skupinami na benzenových jádrech. Tento polymer ještě nemá charakter POP. V následujícím kroku je primární polystyrenová síť dále (intenzivně) sesítována pomocí „knitting“ reakce, v rámci které reagují  $\text{ClCH}_2$  skupiny s benzenovými jádry jiných monomerních jednotek, jak je ukázáno na Obr. 6. Sekundárním sesítováním již vzniká polymerní síť s vlastnostmi POP a s hodnotami  $S_{\text{BET}}$  až  $2000 \text{ m}^2/\text{g}$ , cit.<sup>13-14</sup>.



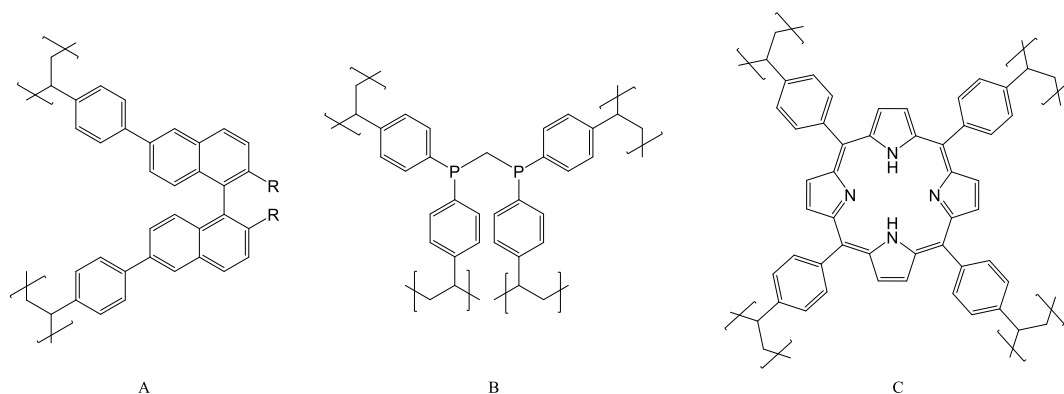
Obrázek 6: Dvoustupňová syntéza POP na bázi polystyrenu s využitím řetězové polymerizace.

Davankovova metoda má řadu modifikací. Cooper a kol.<sup>15</sup> homopolymerizovali vinylbenzyl chlorid za vzniku lineárního polystyrenu s chlormethylovými skupinami na benzenových jádrech, který posléze Friedelovou-Craftsovou reakcí převedli na hustě sesíťovaný polystyren, přičemž uvažují vysoký rozsah propojení postranních fenylů dvěma methylenovými můstky, jak ukazuje Obr. 7A. Připravený POP vykazoval  $S_{\text{BET}}$  až 1466 m<sup>2</sup>/g. Yang a kol.<sup>16</sup> použili k sesíťování lineárního nesubstituovaného polystyrenu bis(methoxy)methan jako externí síťovalo (Obr. 7B). Připravený POP vykazoval  $S_{\text{BET}}$  až 1125 m<sup>2</sup>/g.



Obrázek 7: Postpolymerizační sesíťování polymerů typu lineárních polystyrenů za vzniku POP popsané Cooperem a kol. (A) a Yangem a kol. (B)

V literatuře je popsáno též několik příkladů přípravy POP jednostupňovou řetězovou polymerizací monomerů s vinylovými skupinami, která nevyžadovala sekundární postpolymerizační síťování. Liu a kol.<sup>17</sup> popsali kopolymerizaci divinylbenzenu s různým množstvím para substituovaných styrenů (do 50 mol.%), za vzniku POP s hodnotami  $S_{\text{BET}}$  do 500 m<sup>2</sup>/g. Monomery se dvěma 4-vinylfenylovými (styrylovými) skupinami navázanými na substituovaný 1,1'-binaftyl byly úspěšně řetězově polymerizovány na POP s hodnotami  $S_{\text{BET}} = 545$  m<sup>2</sup>/g (Obr. 8, polymer A)<sup>18</sup>. Lepších výsledků bylo v této oblasti dosahováno, pokud byly jako monomery použity látky nesoucí více než dvě vinylové skupiny. Sun a kol.<sup>19</sup> popsali polymerizaci monomerů se čtyřmi vinylovými skupinami [např. tetraethenylovaný bis(difenylfosfino)methan] na POP s hodnotami  $S_{\text{BET}}$  až 950 m<sup>2</sup>/g (Obr. 8, polymer B). Obdobně úspěšná byla i řetězová polymerizace tetrafenylporfyrinu substituovaného na každém fenylovém jádře jednou vinylovou skupinou<sup>20</sup>. Připravený POP ( $S_{\text{BET}}$  až 755 m<sup>2</sup>/g) je ukázán na Obr. 8, polymer C.

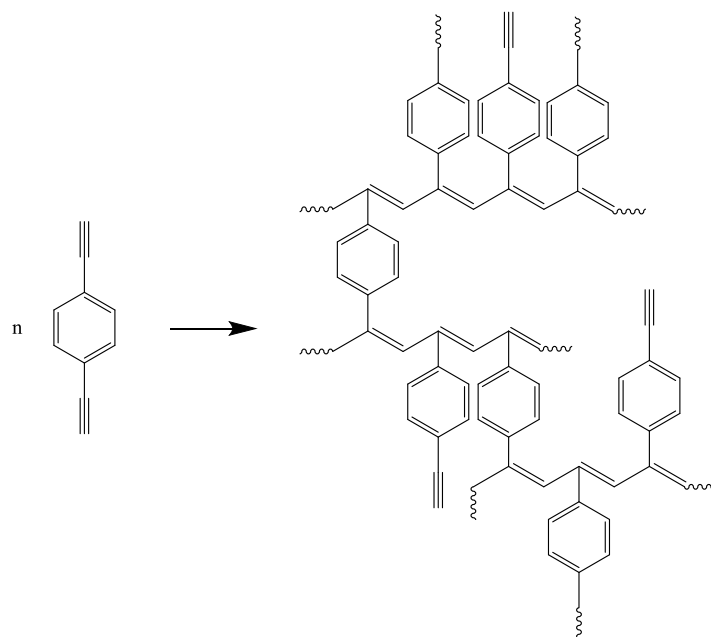


Obrázek 8: Příklady POP připravené jednostupňovou řetězovou homopolymerizací monomerů s vinylovými skupinami.

Výše uvedený rozbor ukazuje, že řetězové radikálové polymerizace monomerů s vinylovými skupinami mohou být použity pro přípravu POP. Vzniklé POP mají však jeden nedostatek a tím je nasycený charakter jejich hlavních řetězců. Hlavní řetězce mohou v rámci možností daných sesíťováním měnit díky rotaci kolem jednoduchých C-C vazeb částečně svojí konformaci a efektivněji se v pevné fázi poskládat. Tento proces nepřispívá ke tvorbě porézní textury. Jak je patrné z příkladů POP uvedených v této kapitole, autoři se snažili tento problém vyřešit zvyšováním rozsahu síťování. Pro polymerizace byly proto použity monomery s více než dvěma vinylovými skupinami nebo byla jako součást syntetického postupu zařazena operace sekundárního postpolymerizačního síťování primárních polymerů pomocí Friedelovy-Craftsovy reakce.

### 2.3.2 POP připravené řetězovými polymerizacemi monomerů s ethynylovými skupinami

V roce 2012 zavedla skupina Speciálních polymerů na PřF UK nový způsob přípravy POP pomocí řetězové polymerizace<sup>21</sup>. Nová syntéza je založena na koordinační řetězové polymerizaci aromatických monomerů nesoucích dvě koncové ethynylové skupiny. Produktem reakce je hustě propojená síť s polyacetylenovými hlavními řetězci propojenými arylenovými spojkami jak ukazuje Obr. 9 pro případ POP připraveného polymerizací 1,4-diethynylbenzenu.



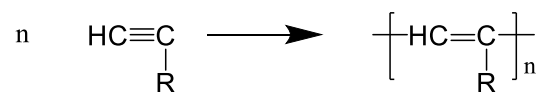
Obrázek 9: POP připravený řetězovou koordinační polymerizací 1,4-diethynylbenzenu.

POP ukázaný na Obr. 9 obsahuje polyacetylenové hlavní řetězce, ve kterých se střídají jednoduché a dvojné vazby, přičemž dvojné vazby se dostávají do částečné vzájemné konjugace. Nenasycený charakter hlavních řetězců výrazně omezuje možnosti změn konformací těchto řetězců, činí tyto řetězce rigidními a podporuje tak tvorbu porézní textury sítí. Rigidní charakter hlavních řetězců polyacetylenových POP je hlavním faktorem, který odlišuje tyto POP od architektonicky podobných POP připravených řetězovou polymerizací monomerů s vinylovými skupinami.

Příprava POP řetězovou polymerizací diethynylarenů byla dále optimalizována, polymerizovány byly kromě 1,4-diethynylbenzenu též 1,3-diethynylbenzen a 4,4'-diethynylbifenyl (DEBPh). Ukázalo se, že zvýšením reakční teploty z hodnoty laboratorní na 75 °C a/nebo prodloužením reakční doby je možno zvýšit rozsah síťování a tím i specifický povrch polyacetylenových POP. Nejvyšší dosahované hodnoty  $S_{\text{BET}}$  se pohybovaly okolo 1400 m<sup>2</sup>/g, cit.<sup>5</sup>. Distribuci velikostí pórů polyacetylenových POP bylo možno ovlivňovat volbou reakčních podmínek. Při použití krátkých reakčních časů rezultovaly převážně

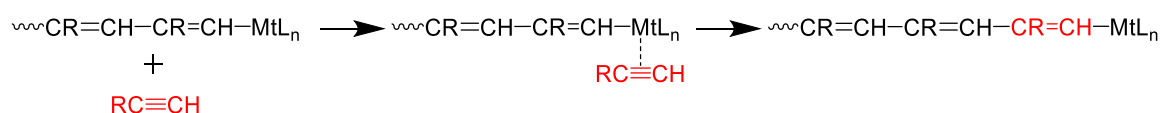
mikroporézní POP. Hierarchizované POP obsahující, jak mikropóry tak mesopóry bylo možno připravit použitím delšího reakčního času<sup>5</sup>. Mesopóry vznikaly v hierarchizovaných polyacetylenových POP v důsledku kovalentního propojování primárně vzniklých drobných částecek mikroporézní sítě v pozdějších fázích reakce. Málo běžné POP obsahující mikro a makropóry vznikaly při použití dvoufázových polymerizačních systémů obsahujících kromě nepolárních složek též vodu fungující jako templát makropórů<sup>22</sup>.

Popsaná příprava polyacetylenových POP navazuje a rozvádí známou syntézu lineárních substituovaných polyacetylenů intenzivně studovaných po několik desetiletí jako potenciální optoelektronické a elektronické funkční materiály<sup>23-24</sup>. Tyto polymery jsou připravovány polymerizací mono- nebo disubstituovaných monomerů nesoucích pouze jednu ethynylovou skupinu ( $\text{HC}\equiv\text{CR}$  nebo  $\text{R}_1\text{C}\equiv\text{CR}_2$ ). Polymerizace je katalyzována komplexy nebo sloučeninami přechodných kovů (Rh, W, Mo, Nb, Ta) a probíhá podle rovnice uvedené na Obr. 10.



Obrázek 10: Polymerizace monosubstituovaného acetylenu na lineární polyacetylen.

Obecný mechanismus propagace této koordinační polymerizace uvažuje rostoucí polymerní řetězec jako jeden z ligandů koordinační částice, ke které se koordinuje molekula monomeru, která je posléze zapojena jako nová monomerní jednotka do polymerního řetězce, jak ukazuje Obr. 11. U polymerizací katalyzovaných sloučeninami W a Mo je znám přesný mechanismus propagačního zapojení nové molekuly monomeru do řetězce<sup>25</sup>. U polymerizací katalyzovaných komplexy Rh (katalyzátory používané v této práci) není přesný mechanismus propagace zatím znám.



Obrázek 11: Obecný mechanismus propagace koordinační polymerizace monosubstituovaného acetylenů.

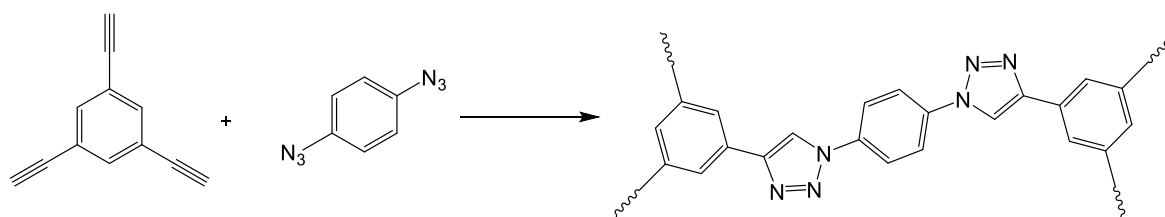
V průběhu výzkumu lineárních substituovaných polyacetylenů bylo polymerizováno několik set různých mono- a disubstituovaných acetylenů. Monomery nesly vždy jen jednu polymerizovatelnou ethynylovou skupinu a lišily se typem substituentu. Vzniklé polymery vždy vykazovaly lineární architekturu a byly velmi často dobře rozpustné. Zajímavou skupinou úspěšně polymerizovaných monomerů byly aromatické Schiffovy báze, většinou odvozené od *N*-benzylidenanilinu ( $\text{HC}\equiv\text{CPh}'\text{CH}=\text{NPh}'\text{R}$ ,  $\text{HC}\equiv\text{CPh}'\text{N}=\text{CHPh}'\text{R}$ ,  $\text{Ph}'$  je 1,4-fenylen) nebo *N*-benzylidenbenzylaminu [ $\text{HC}\equiv\text{CPh}'\text{CH}=\text{NCH}(\text{R})\text{Ph}$ ]<sup>26-28</sup>.

## 2.4 Funkcionalizace POP

Pro některé aplikace (např. adsorpce vodíku za nízkých teplot) se jako optimální ukazují POP, které jsou z pohledu kovalentní struktury čistě uhlovodíkovými polymerními sítěmi. Pro většinu ostatních aplikací je však výhodnější, pokud jsou POP substituovány vhodnými funkčními skupinami s heteroatomy. Funkční skupiny mohou v POP sloužit např. jako katalytická aktivní centra (pokud je POP použit jako heterogenní katalyzátor) nebo ovlivňovat sorpční účinnost a selektivitu (pokud je POP použit jako adsorbent). Pro zavedení funkčních skupin do POP je možno zvolit dva postupy: (i) prepolymizační funkcionizaci využívající při přípravě POP již funkcionizovaných monomerů, nebo (ii) postpolymerizační funkcionizaci spočívající v zavedení funkčních skupin na připravený POP. Výrazně častěji se používá cesta prepolymizační funkcionizace. V některých případech vznikají v POP specifické heteroatomické funkční skupiny jako spojky mezi nefunkcionizovanými segmenty POP. Příkladem je POP ukázaný již dříve na Obr. 4, ve kterém jsou adamantanové a benzenové segmenty propojené heteroatomickými azomethinovými spojkami, vzniklými kondenzací skupin CHO a NH<sub>2</sub>. Jiný příklad je ukázaný na Obr. 12

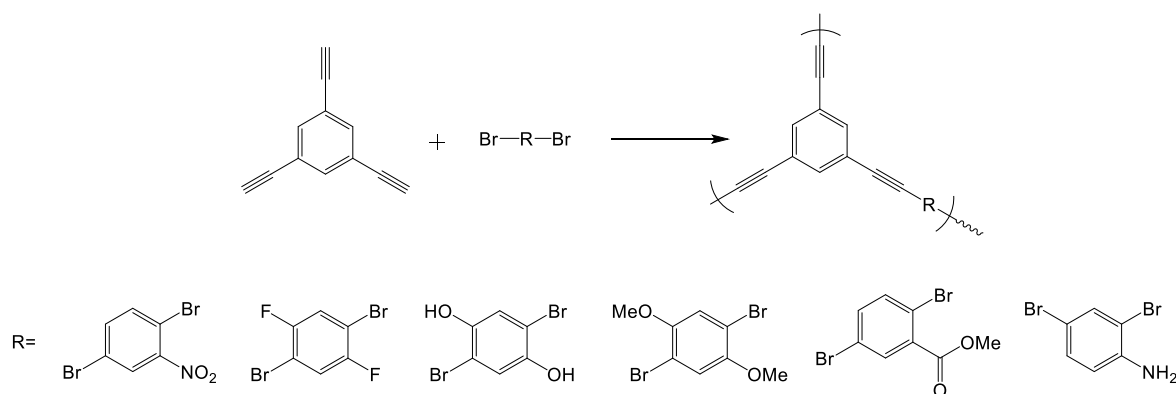


popisujícím přípravu POP neřetězovou polymerizací 1,3,5-triethynylbenzenu a 1,4-diazidobenzenu. Benzenové stavební bloky POP jsou v tomto případě propojeny triazolovými cykly<sup>9</sup>.



Obrázek 12: Příprava POP reakcí 1,3,5-triethynylbenzenu a 1,4-diazidobenzenu.

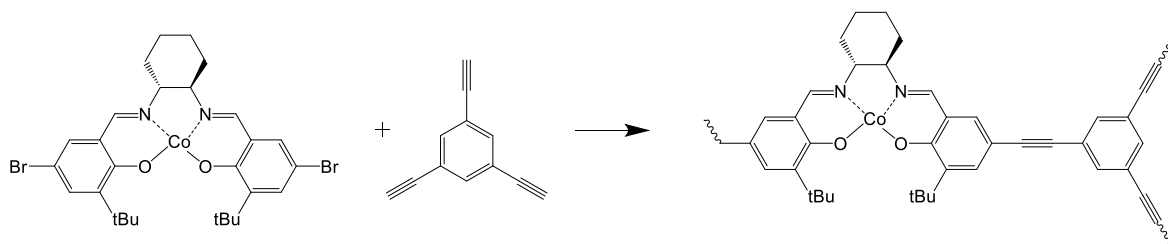
Cílené zavedení funkčních skupin do POP popsali např. Cooper a kol.<sup>29</sup>, kteří použili neřetězovou polymerizaci využívající Sonogashirův coupling. V rámci jejich studie bylo testováno 22 různých funkcionalizovaných dibromarenů, které byly kopolymerizovány s 1,3,5-triethynylbenzenem jak ukazuje Obr. 13, přičemž většina připravených sítí vykazovala charakter POP. Při polymerizaci docházelo k eliminaci Br substituentů (formálně jako HBr), nicméně ostatní funkční skupiny zůstávaly na jednotkách odvozených od dibromarenů zachovány.



Obrázek 13: Příprava funkcionalizovaných POP kopolymerizací 1,3,5-triethynylbenzenu s funkcionalizovanými dibromareny popsaná v práci<sup>29</sup>. V obrázku jsou uvedeny pouze vybrané dibromoareny.

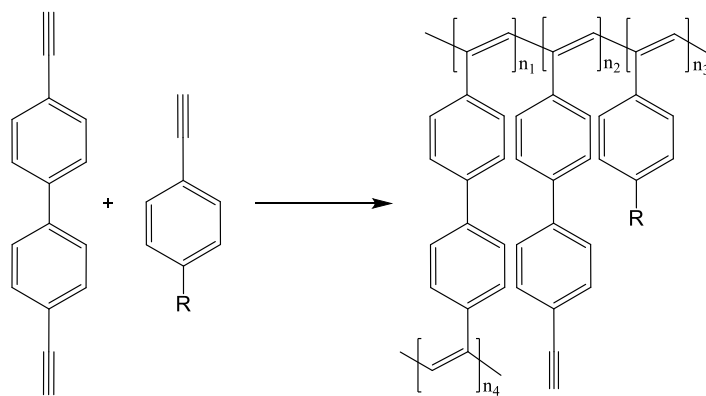
Do POP se cestou prepolymerizační funkcionalizace podařilo zavést dokonce i organometalické skupiny. Ukázka takovéto syntézy je uvedena na Obr. 14 popisujícím kopolymerizaci 1,3,5-triethynylbenzenu s dibromovaným

komplexem, ve kterém je  $\text{Co}^{2+}$  vázán ligandem typu salen (ligand salen byl připraven z 1,2-diaminocyklohexanu a substituovaného salicylaldehydu).

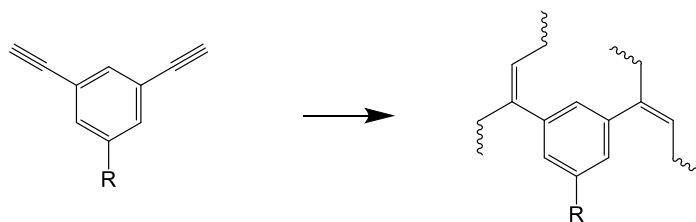


Obrázek 14: Příprava POP s organometalickými skupinami pomocí neřetězové kopolymerizace.

Naše skupina popsala dvě série funkcionalizovaných polyacetylenových POP připravených řetězovou polymerizací. První série obsahuje POP připravené kopolymerizací DEBPh a fenylacetylenu nesoucího v para poloze heteroatomickou funkční skupinu ( $\text{NO}_2$  a  $\text{CH}_2\text{OH}$ )<sup>30</sup>, jak ukazuje Obr. 15. Druhá série funkcionalizovaných polyacetylenových POP byla připravena homopolymerizací 1,3-diethynylbenzenů nesoucích v poloze 5 následující substituenty: F, Cl, Br,  $\text{CH}_2\text{OH}$ ,  $\text{NO}_2$ ,  $\text{COOCH}_3$ ) (Obr. 16)<sup>31</sup>.

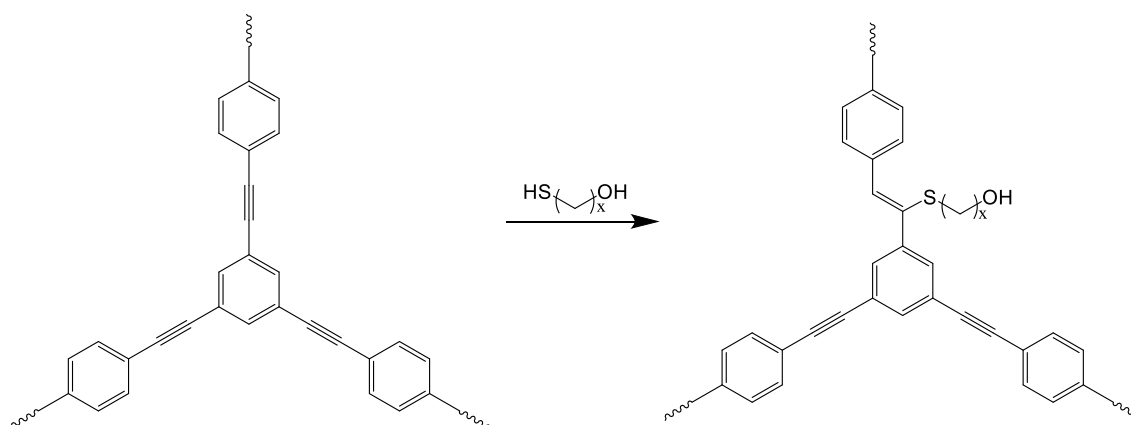


Obrázek 15: Příprava funkcionalizovaných POP řetězovou kopolymerizací DEBPh a funkcionalizovaných fenylacetylenů ( $\text{R} = \text{NO}_2$  a  $\text{CH}_2\text{OH}$ ).



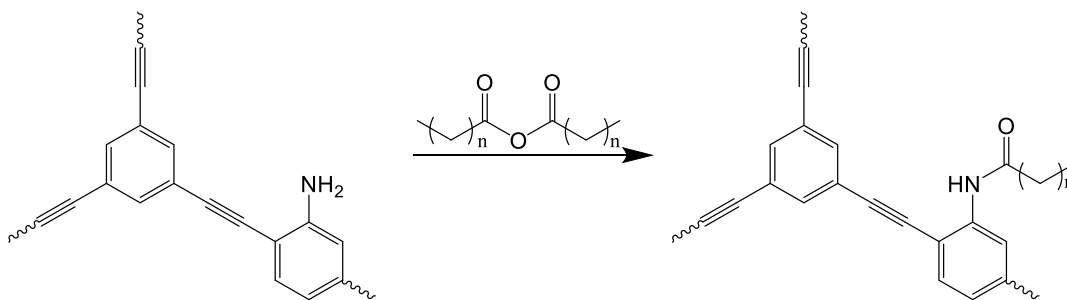
Obrázek 16: Příprava funkcionalizovaných POP řetězovou homolymerizací 1,3-diethynylbenzenů funkcionalizovaných v poloze 5 ( $R = F, Cl, Br, CH_2OH, NO_2, COOCH_3$ ).

Postpolymerizační funkcionalizaci čistě uhlovodíkového POP popsal Weber a kol.<sup>32</sup>, kteří modifikovali vnitřní ethynylové skupiny POP poly(arylenethynylen)ového typu reakcí s funkcionalizovanými thioley podle rovnice uvedené na Obr. 17. Autorům se však podařilo transformovat pouze 10 % ethynylových skupin polymeru, transformace byla nicméně doprovázena výrazným (padesátiprocentním) poklesem hodnoty  $S_{BET}$ .



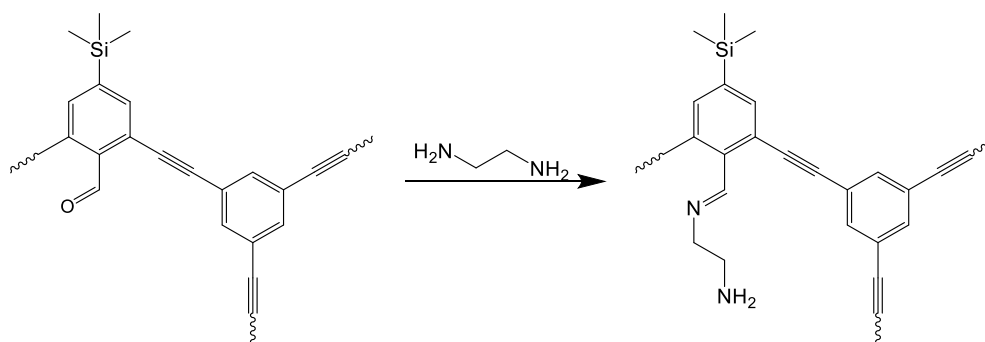
Obrázek 17: Postpolymerizační transformace poly(arylenethynylen)ového POP reakcí s funkcionalizovanými thioley.

Postpolymerizační kovalentní modifikaci primárně funkcionalizovaného POP popsali Cooper a kol.<sup>33</sup>, kteří vycházeli z poly(arylenethynylen)ového POP nesoucího  $NH_2$  skupiny, které následně modifikovali reakcí s anhydridy karboxylových kyselin za vzniku skupin typu *N*-substituovaných amidů kyselin (Obr. 18). V závislosti na rozsahu modifikace byl pozorován výrazný až řádový pokles hodnot  $S_{BET}$ .



Obrázek 18: Postpolymerizační modifikace POP využívající reakci skupin  $\text{NH}_2$  s anhydridy karboxylových kyselin.

Postpolymerizační kovalentní modifikaci POP nesoucího aldehydickou skupinu popsali Guillerm a kol.<sup>34</sup> (Obr. 19). Reakce aldehydické skupiny POP s ethylendiaminem proběhla kvantitativně a byla doprovázena pouze mírným poklesem hodnot  $S_{\text{BET}}$  (z hodnoty  $630 \text{ m}^2/\text{g}$  na  $485 \text{ m}^2/\text{g}$ ). Modifikovaný POP díky přítomnosti bazických  $\text{NH}_2$  skupin vykazoval zvýšenou kapacitu při fyzisorpci  $\text{CO}_2$ .



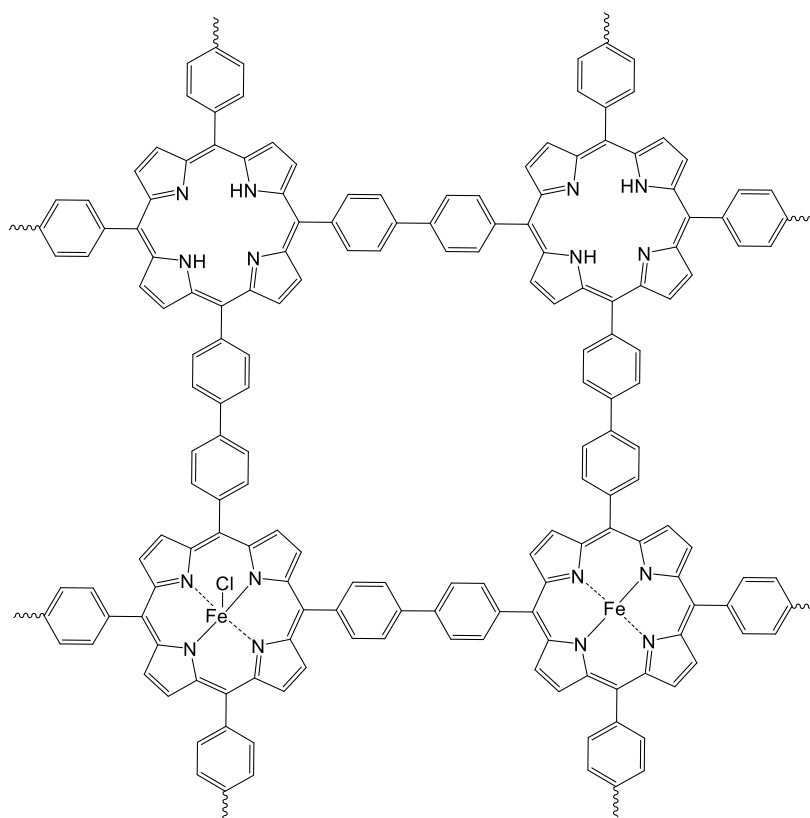
Obrázek 19: Postpolymerizační modifikace POP využívající reakci skupin  $\text{CHO}$  s ethylendiaminem.

## 2.5 Potenciální aplikace POP v analytické chemii

Počátek vývoje POP byl motivován zájmem o lehké adsorbenty s vysokou adsorpční kapacitou zejména pro technické plyny ( $\text{H}_2$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CH}_4$ )<sup>35-37</sup>. Později začaly být POP studovány jako materiály využitelné v heterogenní katalýze<sup>38-39</sup>. Materiály typu POP jsou však zajímavé i pro oblast analytické chemie.

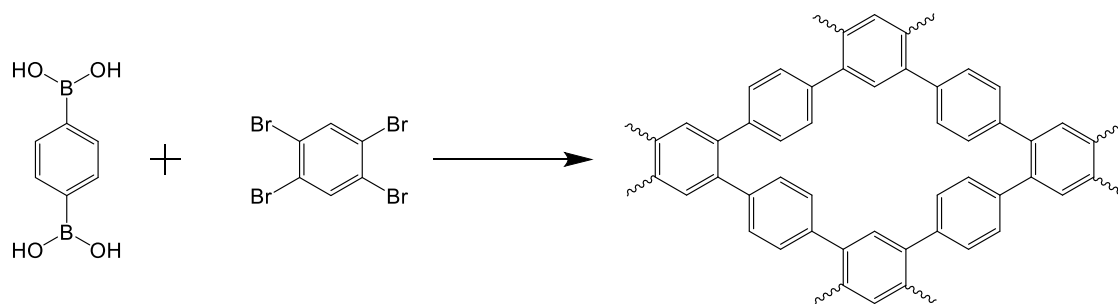
### 2.5.1 POP jako fyzisorbenty pro selektivní extrakci analytů z roztoku

V literatuře se stále častěji objevují studie popisující POP jako účinné reverzibilní fyzisorbenty vhodné pro prekoncentraci analytů před analýzou. Při této aplikaci je samozřejmě důležitý rozsah a charakter funkcionalizace POP pomocí heteroatomických skupin. Již v práci<sup>29</sup> z roku 2009 zabývající se přípravou různě funkcionalizovaných poly(arylenethynylen)ových POP (Obr. 13) je popsána účinná fyzisorpce methyloranže z roztoku (modelový adsorptiv) na POP funkcionalizovaný OH skupinami (kapacita až 250 mg/g). Detailněji byl proces fyzisorpce látek z roztoku studován v novějších pracích. Huang a kol.<sup>40</sup> popsali kompozit POP a magnetických nanočástic. Vlastní POP byl připraven kondenzací 4,4'-diaminobifenyly a 1,3,5-trihydroxybenzenu a vykazoval  $S_{\text{BET}} = 327 \text{ m}^2/\text{g}$ . Připravený kompozitní materiál byl vysoce aktivní při reverzibilní fyzisorpci methylenové modři z vodného roztoku (kapacita až 1153 mg/g). Methylenovou modř bylo možno z kompozitního sorbentu kvantitativně uvolnit pomocí HCl a sorbent použít opakovaně bez ztráty adsorpční kapacity. Při dispergování kompozitního sorbentu do vodného roztoku obsahujícího methylenovou modř spolu s methyloranží byla sorbentem selektivně zachytávána pouze methylenová modř, což autoři práce vysvětlují jako důsledek specifických interakcí atomů dusíku v aromatickém cyklu methylenové modři s povrchem sorbentu. Zavedení magnetických nanočástic do kompozitního POP usnadňovalo separaci pevné a kapalné fáze ve studovaných systémech. Fyzisorpčně aktivní kompozit magnetických nanočástic a POP byl popsán též v práci Wang a kol.<sup>41</sup>. Vlastní POP ( $S_{\text{BET}} = 310 \text{ m}^2/\text{g}$ ) byl na bázi sesíťovaného částečně metalovaného porfyriu, jak ukazuje Obr. 20. Připravený kompozitní materiál byl použit pro extrakci fenylmočovinových herbicidů ze zemědělských produktů. Metoda byla optimalizována především s ohledem na proces spolehlivého kvantitativního uvolnění herbicidů ze sorbentu (optimální rozpouštědlo – acetonitril). Extrakce se ukázala jako vhodná prekoncentrační metoda pro spolehlivou přípravu vzorků na následnou HPLC analýzu.



Obrázek 20: POP na bázi sesíťovaného porfyriu částečně metalovaného  $\text{Fe}^{2+}$  a  $\text{Fe}^{3+}$ , který byl použit pro extrakci fenyl-močovinových herbicidů.

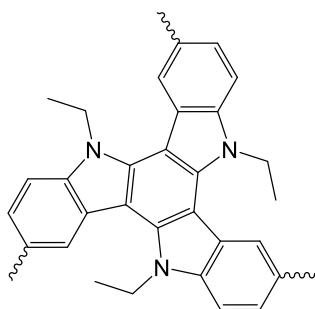
Zhou a kol.<sup>42</sup> popsali POP (opět v kombinaci s magnetickými nanočásticemi) vhodný pro selektivní extrakci hydroxylovaných polycyklických aromatických uhlovodíků z lidské moči před jejich analýzou metodou HPLC. POP (Obr. 21) byl připraven reakcí 1,2,4,5-tetrabrombenzenu a benzen-1,4-diboronové kyseliny a vykazoval  $S_{\text{BET}}$  až  $250 \text{ m}^2/\text{g}$ . Autoři optimalizovali podmínky extrakční prekoncentrace a ukázali, že postačuje 60 min extrakce následované vymytím zachycených analytů acetonem. Použitý POP se ukázal jako velmi odolný materiál, neboť ani po dvou stech použití nezměnil svoji texturu a extrakční vlastnosti.



Obrázek 21: POP připravený z 1,2,4,5-tetrabrombenzenu a benzen-1,4-diboronové kyseliny, který byl použit pro extrakci hydroxylovaných polycyklických aromatických uhlovodíků.

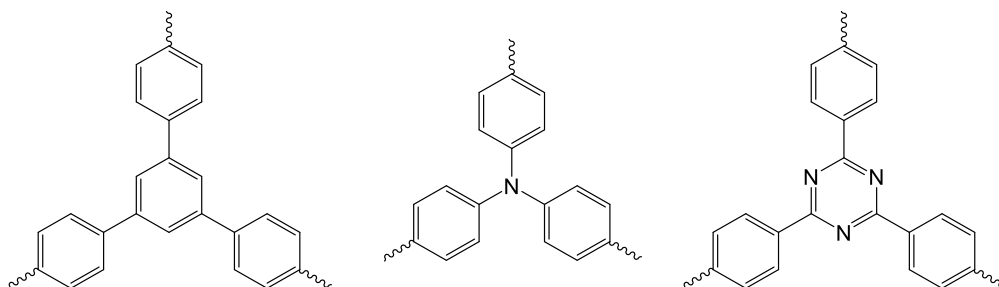
### 2.5.2 POP jako fluorescenční chemosenzory

Materiály typu POP obsahují často vysoce konjugované vzájemně propojené aromatické segmenty. Na propojení těchto segmentů se často podílejí skupiny s násobnými vazbami<sup>43</sup>. Není proto překvapivé, že některé z POP vykazují fluorescenci ve viditelné části spektra. Fluorescenčně aktivní nerozpustné materiály jsou (většinou po dispergování v kapalném prostředí) vhodné jako detektory indikující přítomnost sledovaných látek v systému na základě změny intenzity nebo charakteru fluorescence. Liu a kol.<sup>44</sup> popsali POP ( $S_{\text{BET}} = 1280 \text{ m}^2/\text{g}$ ) obsahující kondenzované karbazolové segmenty (Obr. 22), který vykazoval intenzivní modrou fluorescenci, která byla citlivá na přítomnost různě substituovaných benzenů. Benzeny s elektrondonačními substituenty (např. toluen) intenzitu fluorescence zvyšovaly. Naopak, benzeny s elektronakceptačními substituenty (např. nitrobenzen) intenzitu fluorescence snižovaly. Podle autorů různě elektronově bohaté adsorbované aromáty různým způsobem ovlivnily rozsah nežářivých přechodů excitovaného POP.



Obrázek 22: POP s kondenzovanými karbazolovými segmenty, jehož fluorescence je citlivá na přítomnost různě substituovaných benzenů.

Fluorescenčně chemosenzorické vlastnosti vykazovaly též aromatické POP uvedené na Obr. 23, které podle typu spojek mezi benzenovými jádry vykazovaly fluorescenci s maximy 413 – 490 nm a překvapivě vysoké hodnoty  $S_{\text{BET}}$  okolo 2000 m<sup>2</sup>/g, cit.<sup>45</sup>. Fluorescence těchto POP byla účinně zhasena přidávkem nitroaromátů zejména trinitrotoluenu a kyseliny pikrové a to dokonce ve velmi nízkých koncentracích (~1 ppm). Fluorescence POP byla též zhasena nitrobenzenem a 1,3-dinitrobenzenem (nejčastěji používané modelové nitroaromáty), účinnost zhasení fluorescence byla však o jeden až dva řády nižší.



Obrázek 23: POP s různě propojenými benzenovými jádry, jejichž fluorescence je citlivá na přítomnost nitroaromátů.



### 3. Cíle práce

- Připravit a kovalentně a texturně charakterizovat sérii mikroporézních polymerů typu polyacetylenových sítí obsahujících potenciálně rozložitelné *N*-benzylidenanilinové meziřetězcové spojky. Pro přípravu využít řetězovou koordinační homopolymerizaci různých polohových izomerů diethynylovaných *N*-benzylidenanilinů a kopolymerizaci těchto monomerů s 4,4'-diethynylbifenylem.
- Prostudovat možnosti postpolymerizačních modifikací kovalentní struktury a architektury připravených mikroporézních sítí pomocí hydrolytické a
- siminační disociace azomethinové skupiny *N*-benzylidenanilinových meziřetězcových spojek. Prostudovat vliv těchto modifikací na texturní charakteristiky sítí.
- Prostudovat možnosti potenciálního využití modifikovatelných sítí při reversibilním selektivním chemisorpčním záchytu analytů z roztoku.
- Prostudovat možnosti postpolymerizačního transiminačního zavedení fluorescenční aktivity do připravených sítí a následně prostudovat možnost využití modifikovaných sítí jako fluorescenčních senzorů.

## 4. Experimentální část

### 4.1 Použité chemikálie

#### Arylacetyleny

3-Ethynylbenzaldehyd (Aldrich 97 %)

3-Ethynylanilin (Aldrich  $\geq$  98 %)

4-Ethynylbenzaldehyd (Aldrich 97 %)

4-Ethynylanilin (Aldrich 97 %)

4,4'-Diethynylbifenyl (TCI Europe > 98 %)

#### Katalyzátor

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

#### Rozpouštědla

Dichlormethan ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ) (Aldrich), pro polymerizaci byl predestilován z  $\text{P}_2\text{O}_5$

Methanol ( $\text{CH}_3\text{OH}$ ) (Aldrich), použit bez přečištění

Deuterovaný dichlormethan ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ) (Armar Europa)

Deuterovaný methanol ( $\text{CD}_3\text{OD}$ ) (Armar Europa)

Dichlormethan pro UV/VIS ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ) (Merck Uvasol)

Methanol pro UV/VIS ( $\text{CH}_3\text{OH}$ ) (Merck Uvasol)

#### Modifikátory

*p*-Toluidin (Aldrich 99,7 %)

Benzylamin (Aldrich  $\geq$  99 %)

Benzylamin hydrochlorid (TCI Europe > 98 %)

(4-Methylfenyl)hydrazin (abcr 95 %)

*N*-Methylanilin (abcr 98 %)

Dansyl hydrazin (TCI Europe >97 %)

3-Amino-9-ethylkarbazol (Aldrich  $\geq$  95 %)

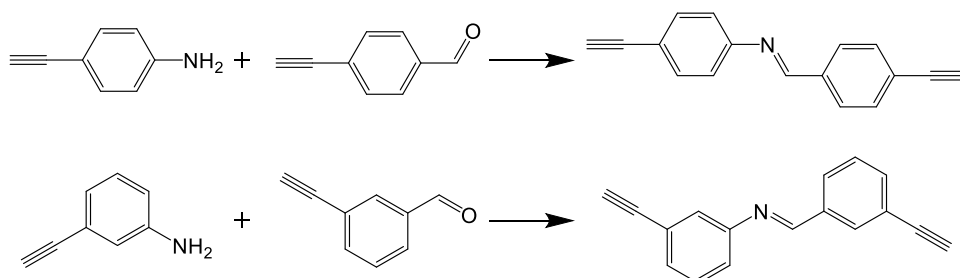
### Ostatní chemikálie

Kyselina chlorovodíková (36 % Lach-Ner)

Ethanol (100 % Penta )

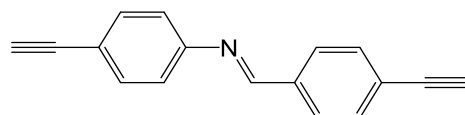
## 4.2 Syntéza monomerů

Monomery typu aromatických Schiffových bází se dvěma ethynylovými skupinami syntetizované autorkou práce byly připraveny podle rovnic uvedených na Obr. 24 s použitím publikované metody<sup>46</sup>. Syntéza probíhala kondenzací aromatického aldehydu s aromatickým aminem za vzniku příslušné Schiffovy báze s jednou azomethinovou spojkou v molekule. Syntéza probíhala v prostředí methanolu, který je dobrým rozpouštědlem pro výchozí látky a současně srážedlem pro produkty. Produkty reakce tedy vznikaly jako sraženina, tvorba sraženiny současně posouvala kondenzační rovnováhu ve prospěch produktu.



Obrázek 24: Syntéza monomerů připravených a použitých v této práci.

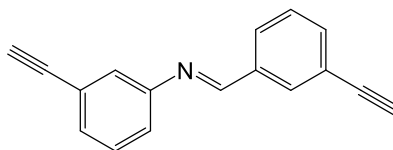
### Syntéza *N*-(4-ethynylbenziliden)(4-ethynylanilin)u



Obrázek 25: Monomer M1.

Syntéza *N*-(4-ethynylbenziliden)(4-ethynylanilin)u (M1, Obr. 25) proběhla následujícím způsobem: 2,0 g (15,4 mmol) 4-ethynylbenzaldehydu bylo rozpuštěno v minimálním množství methanolu a přefiltrováno. 1,8 g (15,4 mmol) 4-ethynylanilinu bylo rovněž rozpuštěno v minimálním množství methanolu a přefiltrováno. Reakce byla zahájena smícháním obou roztoků za laboratorní teploty a intenzivně míchána po dobu 3 hodin. V průběhu několika minut se začala tvořit sraženina *N*-(4-ethynylbenzyliden)(4-ethynylanilin)u. Po 3 hodinách reakce byla reakční směs dále uchována po dobu 30 minut při teplotě -25 °C za účelem podpořit srážení produktu. Sraženina byla oddělena filtrací na fritě a opakovaně promývána methanolem o teplotě přibližně -5 °C. Produkt byl sušen v digestoři a následně ještě dosušen ve vakuové sušárně při laboratorní teplotě. Výtěžek reakce byl 82 %. <sup>1</sup>H a <sup>13</sup>C NMR charakteristiky produktu byly v souladu s publikovanými daty<sup>47</sup>.

### Syntéza *N*-(3-ethynylbenziliden)(3-ethynylanilin)u

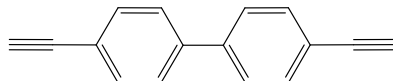


Obrázek 26: Monomer M2.

Syntéza *N*-(3-ethynylbenziliden)(3-ethynylanilin)u (M2 Obr. 26) proběhla následujícím způsobem: 2,0 g (15,4 mmol) 3-ethynylbenzaldehydu bylo rozpuštěno v minimální množství methanolu a přefiltrováno. 1,8 g (15,4 mmol) kapalného 3-ethynylanilinu bylo odměřeno a následně smícháno s roztokem 3-ethynylbenzaldehydu za intenzivního míchání. Reakce probíhala po dobu 4 hodin při laboratorní teplotě. Reakční směs byla poté po dobu 30 minut ponechána při teplotě -25 °C. Sraženina produktu byla oddělena filtrací a na fritě promyta chlazeným methanolem o teplotě přibližně -5 °C. Produkt byl předsušen v digestoři a následně dosušen ve vakuové sušárně při laboratorní teplotě. Výtěžek reakce byl 88 %. <sup>1</sup>H a <sup>13</sup>C NMR charakteristiky produktu byly v souladu s publikovanými daty<sup>47</sup>.

## Další monomer použitý v této práci

V práci byl dále použit komerčně dostupný monomer 4,4'-diethynylbifenylyl (DEBPh), jehož vzorec je uveden na Obr. 27. 4,4'-Diethynylbifenylyl byl použit při syntéze kopolymerních sítí.



Obrázek 27: Monomer 4,4'-diethynylbifenylyl (DEBPh).

## 4.3 Polymerizace

### 4.3.1 Homopolymerizace

Homopolymerizace monomerů M1 a M2 probíhaly v prostředí dichlormethanu při laboratorní teplotě a byly katalyzovány komplexem [Rh(NBD)acac]. Počáteční koncentrace byly vždy následující: monomer = 0,3 mol/l, katalyzátor 18 mmol/l. Homopolymerizace byly zahajovány smícháním roztoku katalyzátoru s roztokem monomeru za intenzivního míchání. Polymerizační směs byla po svém zgelovatění uložena na teplotně stabilní místo po dobu 7 dní. Homopolymerizace byly zakončeny kvantitativním převedením produktu na fritu, kde byl produkt rozmělněn a opakovaně promýván dichlormethanem, dokud nebyl filtrát bezbarvý. Produkt byl předsušen v digestoři a dále sušen za laboratorní teploty pod vakuem do konstantní hmotnosti. Výtěžek homopolymerní sítě byl stanoven gravimetricky. Homopolymerní síť byla nadrcena v achátové misce na jemný prach.

### 4.3.2 Kopolymerizace

Kopolymerizace komonomerů M1 nebo M2 s komonomerem 4,4'-diethynylbifenylylem probíhaly v prostředí dichlormethanu za laboratorní teploty a byly katalyzovány komplexem [Rh(NBD)acac]. Počáteční koncentrace každého z komonomerů byla 0,3 mol/l a počáteční koncentrace katalyzátoru byla

18 mmol/l. Oba komonomery byly zvlášť rozpuštěny a jejich roztoky následně smíchány. Kopolymerizace byly zahajovány smícháním roztoku katalyzátoru s roztokem komonomerů za intenzivního míchání. Po zgelovatění byla reakční směs uložena na teplotně stabilní místo po dobu 7 dní. Kopolymerizace byly zakončeny naředěním reakční směsi  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  a kvantitativním převedením na fritu. Produkt byl dále na fritě opakovaně promýván dichlormethanem, dokud nebyl protékající filtrát bezbarvý. Produkt byl předsušen v digestoři a následně sušen za laboratorní teploty pod vakuem do konstantní hmotnosti. Výtěžek kopolymerární sítě byl stanoven gravimetricky. Kopolymerární síť byla nadrcena v achátové misce na jemný prach.

#### **4.4 Kyselá hydrolyza polymerních sítí**

Homopolymerní i kopolymerární sítě s azomethinovými skupinami byly podrobeny kyselé hydrolyze cílené na disociaci těchto skupin. Při hydrolyze byl použit nadbytek kyseliny chlorovodíkové, tento nadbytek činil 5 ekvivalentů kyseliny na jeden ekvivalent skupin  $\text{CH}=\text{N}$ . Hydrolyza byla provedena takto: 130 mg polymerní sítě bylo dispergováno v 50 ml methanolu, za intenzivního míchání bylo přidáno odměřené množství 36% kyseliny chlorovodíkové. Reakční směs byla míchána po dobu 24 hodin. Nerozpustná hydrolyzovaná síť byla poté oddělena na fritě a promyta přibližně 100 ml methanolu a následně přibližně 100 ml destilované vody. Promytá síť byla posléze převedena do baňky a bylo k ní přidáno 50 ml vody a 200  $\mu\text{l}$  36% kyseliny chlorovodíkové. Směs byla opět míchána 24 hodin. Polymerní síť po druhém hydrolyzačním cyklu byla opět oddělena na fritě, kde byla promyta destilovanou vodou do neutrálního pH filtrátu. Hydrolyzovaná polymerní síť byla předsušena v digestoři a dosušena za laboratorní teploty pod vakuem do konstantní hmotnosti.

## 4.5 Chemisorpce aromatických aminů a hydrazinů na polymerní síť

Homopolymerní i kopolymerní sítě byly podrobeny transiminační modifikaci s aromatickými aminy a hydraziny, při které docházelo k chemisorpčnímu záchytu těchto látek. Při modifikacích byl vždy použit nadbytek modifikačního činidla (aminy, hydraziny). Tento nadbytek činil 5 ekvivalentů aminu nebo hydrazinu na jeden ekvivalent skupin  $\text{CH}=\text{N}$  v polymerní síti. Jako modifikační činidla byly použity tyto látky: *p*-toluidin, benzylamin, *N*-methylanilin, dansyl hydrazin a 3-amino-9-ethylkarbazol. V typickém modifikačním experimentu bylo 550 mg modifikátoru rozpuštěno v 10 ml methanolu a následně smícháno se 120 mg polymerní sítě a vzniklá směs byla dále intenzivně míchána po dobu 5 dní. Modifikovaná polymerní síť byla dále oddělena na fritě, kde byla posléze promývána přibližně 150 ml methanolu. Modifikovaná síť byla předsušena v digestoři a dosušena za laboratorní teploty pod vakuem do konstantní hmotnosti.

## 4.6 Chemisorpční izotermy

Chemisorpce 3-amino-9-ethylkarbazolu na polymerní síť byla taktéž studována metodou chemisorpčních izoterm při laboratorní teplotě. Při těchto experimentech bylo vždy 10 mg jemně namleté polymerní sítě dispergováno v 2,5 ml methanolu, který obsahoval 3-amino-9-ethylkarbazol v různých koncentracích a to konkrétně: 0,12; 0,4; 1,2; 2,4; 4,8; 7,2 a 9,6 mg/ml. Reakční směs byla intenzivně míchána přes noc. Po ukončení míchání byla nerozpustná polymerní síť ponechána sedimentovat, byl odebrán a přefiltrován vzorek kapalně fáze, ve kterém byla (po příslušném naředění) určena zbytková koncentrace 3-amino-9-ethylkarbazolu spektrofotometricky při vlnové délce 365 nm. Spektrofotometrické stanovení bylo pro každou odebranou kapalnou fází provedeno celkem čtyřikrát při použití různého ředění této kapalně fáze poskytující roztoky analytu s různou koncentrací. Roztoky analytu s různou koncentrací byly připraveny tímto způsobem: ke 2 ml čistého methanolu byly

postupně přidávány různé objemy odebrané kapalně fáze (přídavek 1 - přídavek 4) tak, jak je uvedeno pro jednotlivé adsorpční experimenty v Tab. 1. Hodnoty zbytkových koncentrací pro každý adsorpční experiment byly statisticky zpracovány a odlehlé hodnoty vyloučeny. Získaná průměrná hodnota byla poté použita pro výpočet množství 3-amino-9-ethylkarbazolu zachyceného na polymerní síti. Ze získaných hodnot byly posléze sestrojeny chemisorpční izotermy v proměnných (i) množství zachyceného 3-amino-9-ethylkarbazolu na gram sítě proti (ii) zbytkové (rovnovážné) koncentraci 3-amino-9-ethylkarbazolu v kapalně fázi. Získané křivky byly proloženy Langmuirovou izotermou.

Tabulka 1. Postup přípravy roztoků pro spektrofotometrické stanovení koncentrace nezachyceného 3-amino-9-ethylkarbazolu (adsorptivu) při chemisorpčních pokusech. Ke 2 ml čistého methanolu byly postupně přidávány různé objemy (přídavek 1 - přídavek 4) kapalně fáze systému z adsorpčních experimentů.

Adsorpční pokus č.	Počáteční koncentrace adsorptivu [mg/ml]	Příprava roztoků pro stanovení koncentrace nezachyceného adsorptivu			
		Přídavek 1 [μl]	Přídavek 2 [μl]	Přídavek 3 [μl]	Přídavek 4 [μl]
1	0,12	200	200	200	200
2	0,4	100	100	100	100
3	1,2	40	40	40	40
4	2,4	20	20	20	20
5	4,8	10	10	10	10
6	7,2	7,5	7,5	7,5	7,5
7	9,6	5	5	5	5



## **4.7 Zhášení fluorescence fluorescenčně aktivních polymerní sítí nitrobenzenem**

Fluorescenčně aktivní polymerní sítě s navázaným 3-amino-9-ethylkabazolem nebo dansyl hydrazinem byly podrobeny studiu zhášení fluorescence nitrobenzenem. Studované sítě byly při těchto experimentech dispergovány v methanolu nebo dichlormethanu. Primárně byly připraveny zásobní disperze sítí o koncentraci 1 mg sítě/1 ml rozpouštědla. Pro vlastní fluorescenční měření byly tyto disperze naředěny na koncentraci 0,013 mg/ml. Roztok nitrobenzenu přidávaný jako zhášedlo měl koncentraci 38,4 mg/ml. Při studiu zhášení fluorescence byl ke 3 ml disperze polymerní sítě (0,013 mg/ml) postupně přidáván roztok nitrobenzenu ve stejném rozpouštědle, v jakém byla dispergována síť. Byl zvolen gradientový přídavek roztoku nitrobenzenu v rozmezí 2,5 – 20  $\mu$ l. Po každém přídavku roztoku zhášedla bylo proměřeno emisní spektrum disperze (excitační vlnová délka 378 nm).

## **4.8 Metody**

### **4.8.1 Spektrální metody**

#### **$^1\text{H}$ NMR a $^{13}\text{C}$ NMR spektrometrie**

$^1\text{H}$  NMR a  $^{13}\text{C}$  NMR analýzy rozpustných vzorků byly prováděny v prostředí  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  nebo  $\text{CD}_3\text{OD}$  na spektrometru Varian NMR System 300 MHz. Koncentrace vzorku byla 10 – 15 mg/ml. Získaná spektra byla referencována na signál rozpouštědla.

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

Metodou  $^{13}\text{C}$  CP/MAS NMR byly prováděny analýzy nerozpustných polymerních sítí na spektrometru Bruker Avance III HD 500 US/WB na ÚMCH AV ČR. Analýzy provedl Ing. Jiří Brus, PhD. (ÚMCH AV ČR). Rotační frekvence při analýzách byla 20 kHz, tato frekvence je dostatečná k potlačení nežádoucích postranních signálů (side bands) v oblasti 0 – 200 ppm.

## **Spektrofotometrie ve viditelné a ultrafialové oblasti**

Pro spektrofotometrická stanovení používaná v rámci této práce byl použit přístroj UV - 2041 PC od výrobce Shimadzu. Pro měření byla použita křemenná kyveta o optické délce 10 nm. Měření byla prováděna v prostředí methanolu a dichlormethanu.

## **Fluorescenční emisní spektroskopie**

Fluorescenční analýzy dispergovaných polymerních sítí byly prováděny na přístroji Horiba Jobin Yvon Fluorolog 3. K měření byly použity křemenné kyvety o optické délce 10 mm. Detektor byl umístěn v úhlu 90° ke zdroji záření. Měřené polymerní sítě (modifikované 3-amino-9-ethylkarbazolem nebo dansyl hydrazinem) byly dispergovány v prostředí methanolu nebo dichlormethanu. Při měření emisních spekter, při studiu zhášení fluorescence a při studiu časově rozlišené fluorescence byla použita excitační vlnová délka 378 nm. Při studiu časově rozlišené fluorescence byla detekována emisní vlnová délka 416 nm v případě sítí modifikovaných 3-amino-9-ethylkarbazolem a 520 nm v případě sítí modifikovaných dansyl hydrazinem.

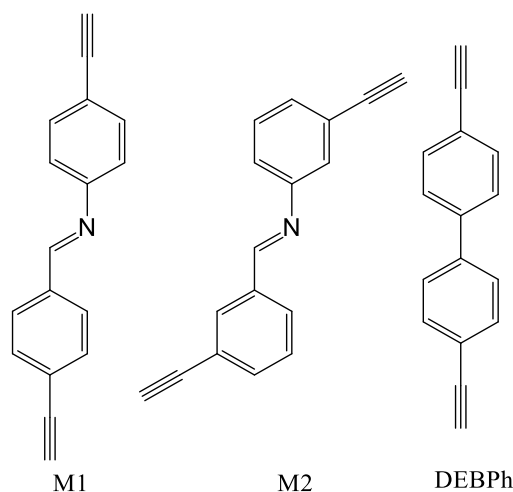
### **4.8.2 Určení texturních charakteristik metodou adsorpce dusíku**

Texturní charakteristiky polymerů byly určeny na základě měření adsorpčních a desorpčních izoterem dusíku při teplotě 77 K na přístroji ASAP 2020 od výrobce Micrometrics. V první fázi byly vzorky odplyněny ve vakuu při teplotě postupně rostoucí až k 353 K, tlak po odplynění nedosahoval vyšší hodnoty než 1 Pa. V druhé fázi byla změřena adsorpční a desorpční izoterma dusíku. Nejvyšší hodnota relativního tlaku dusíku činila:  $p/p_0 = 0,99$  ( $p_0 = 101325$  Pa). Adsorpční a desorpční izotermy  $N_2$  jsou prezentovány jako závislost množství adsorbovaného dusíku (v jednotkách  $cm^3$  při standardním tlaku a teplotě 20°C) na relativním rovnovážném tlaku dusíku,  $p/p_0$ . Ze získaných adsorpčních izoterem byly spočteny charakteristiky vzorků: (i) specifický povrch určený metodou Brunauera, Emmetta a Tellera,  $S_{BET}$  (ii) objem mikropórů,  $V_{mikro}$ , a (iii) celkový objem pórů,  $V_{tot}$ . Hodnoty  $S_{BET}$  pro polymerní sítě byly určeny

z adsorbovaného množství dusíku v intervalu  $p/p_0$  0,05 – 0,25. Hodnoty  $V_{\text{mikro}}$  byly určeny z adsorbovaného množství dusíku pro  $p/p_0 = 0,1$ . Hodnoty  $V_{\text{tot}}$  byly určeny z adsorbovaného množství dusíku pro  $p/p_0 = 0,99$ . Pro výpočet byla použita hustota kapalného dusíku pro teplotu 77 K,  $\rho = 0,806 \text{ g/cm}^3$ , převzata z tabulek<sup>48</sup>. Kvalitativní posouzení přítomnosti mesoporů v polymerních sítích bylo provedeno na základě posouzení tvaru desorpčních izoterem dusíku. Měření adsorpčních a desorpčních izoterem a matematické určení texturních parametrů provedl Ing. Martin Kubů, Ph.D. na ÚFCH JH AV ČR.

## 5. Výsledky a diskuze

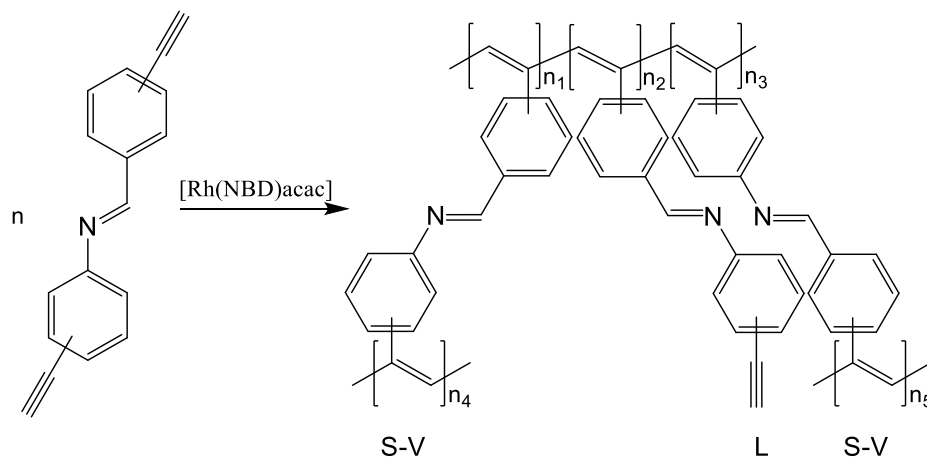
### 5.1 Syntéza a charakterizace polymerních sítí



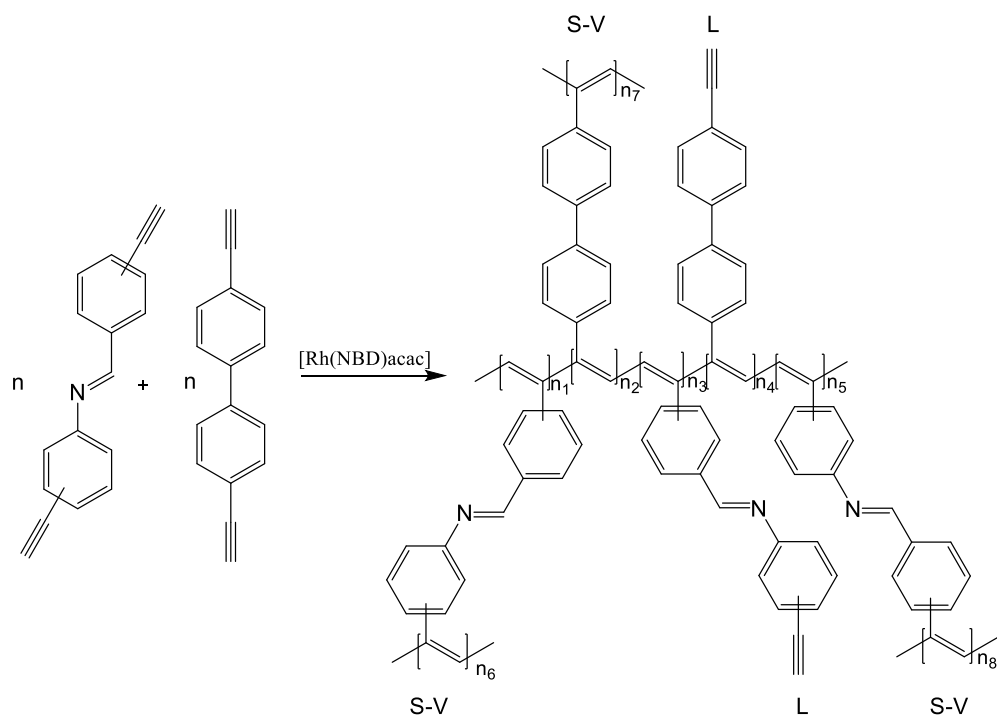
Obrázek 28: Acetylenové monomery použité pro syntézu polymerních sítí.

V této kapitole jsou shrnuty výsledky řetězových koordinačních homopolymerizací monomerů M1 a M2 a kopolymerizací monomerů M1 a M2 s komonomerem 4,4'-diethynylbifenylem (DEBPh, Obr. 28) katalyzované komplexem  $[\text{Rh}(\text{NBD})\text{acac}]$  v prostředí dichlormethanu. Použité monomery obsahují polymerizačně aktivní koncové ethynylové skupiny, jejichž transformací za katalýzy  $[\text{Rh}(\text{NBD})\text{acac}]$  vznikají polyacetylenové polymerní řetězce. Jelikož každý z monomerů obsahuje 2 polymerizovatelné ethynylové skupiny, očekávali jsme, že homo- i kopolymerizací výše uvedených monomerů budou vznikat polymerní sítě s potenciální porozitou danou rigidním charakterem polyacetylových řetězců i meziřetězcových spojek. Monomery M1 a M2 obsahují jednu azomethinovou skupinu propojující aromatická jádra, přičemž každé z těchto jader nese jednu ethynylovou skupinu. Monomery M1 a M2 se navzájem liší polohou ethynylových skupin vůči skupině azomethinové: monomer M1 [*N*-(4-ethynylbenzyliden)(4-ethynylanilin)] má ethynylové skupiny v para poloze vůči  $\text{CH}=\text{N}$ , monomer M2 [*N*-(3-ethynylbenzyliden)(3-ethynylanilin)] má ethynylové skupiny v meta poloze vůči  $\text{CH}=\text{N}$ . Monomer DEBPh je čistě uhlovodíkovým monomerem nesoucím dvě ethynylové skupiny v polohách 4,4'

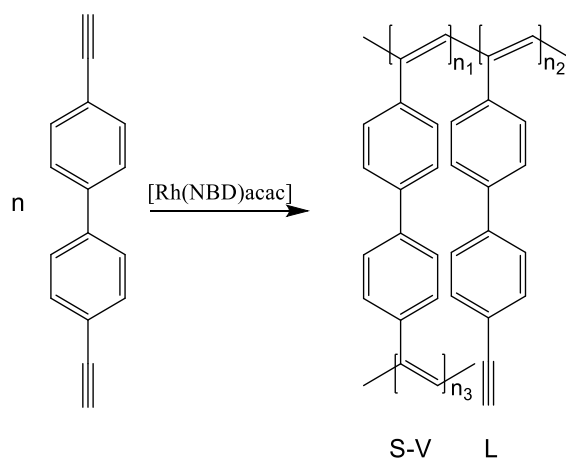
na centrálním bifenyly. Předpokládaný průběh homopolymerizace M1 a M2 je ukázán na Obr. 29: vzniklá polymerní síť je složena z polyacetylenových řetězců hustě propojených *N*-benzylideanilinovými spojkami. Předpokládaný průběh kopolymerizace M1 nebo M2 s DEBPh (molární poměr komonomerů v násadě = 1:1) je ukázán na Obr. 30: vzniklá polymerní síť je složena z polyacetylenových řetězců hustě propojených jednak *N*-benzylideanilinovými a jednak bifenylovými spojkami. Pro porovnání byla syntetizována též homopolymerní síť homopolymerizací DEBPh. Předpokládaný průběh homopolymerizace DEBPh je ukázán na Obr. 31: vzniklá polymerní síť je složena z polyacetylenových řetězců hustě propojených bifenylovými spojkami. Na základě řetězového charakteru studovaných polymerizací jsme předpokládali, že všechny sítě budou kromě monomerních jednotek přispívajících k síťování nebo větvení (jednotky, u kterých jsou obě ethynylové skupiny zreagovány) obsahovat též určité menší množství jednotek, u kterých je zreagována pouze jedna ethynylová skupina a které tedy k síťování nebo větvení nepřispívají. V Obr. 29 – 31 jsou síťující nebo větvicí jednotky označeny symbolem S-V, jednotky, které k síťování a větvení nepřispívají, tedy jednotky lineární, symbolem L.



Obrázek 29: Řetězová homopolymerizace monomerů M1 a M2 na polymerní síť P(M1) a P(M2). S-V – síťující nebo větvicí monomerní jednotky, L – lineární monomerní jednotky.



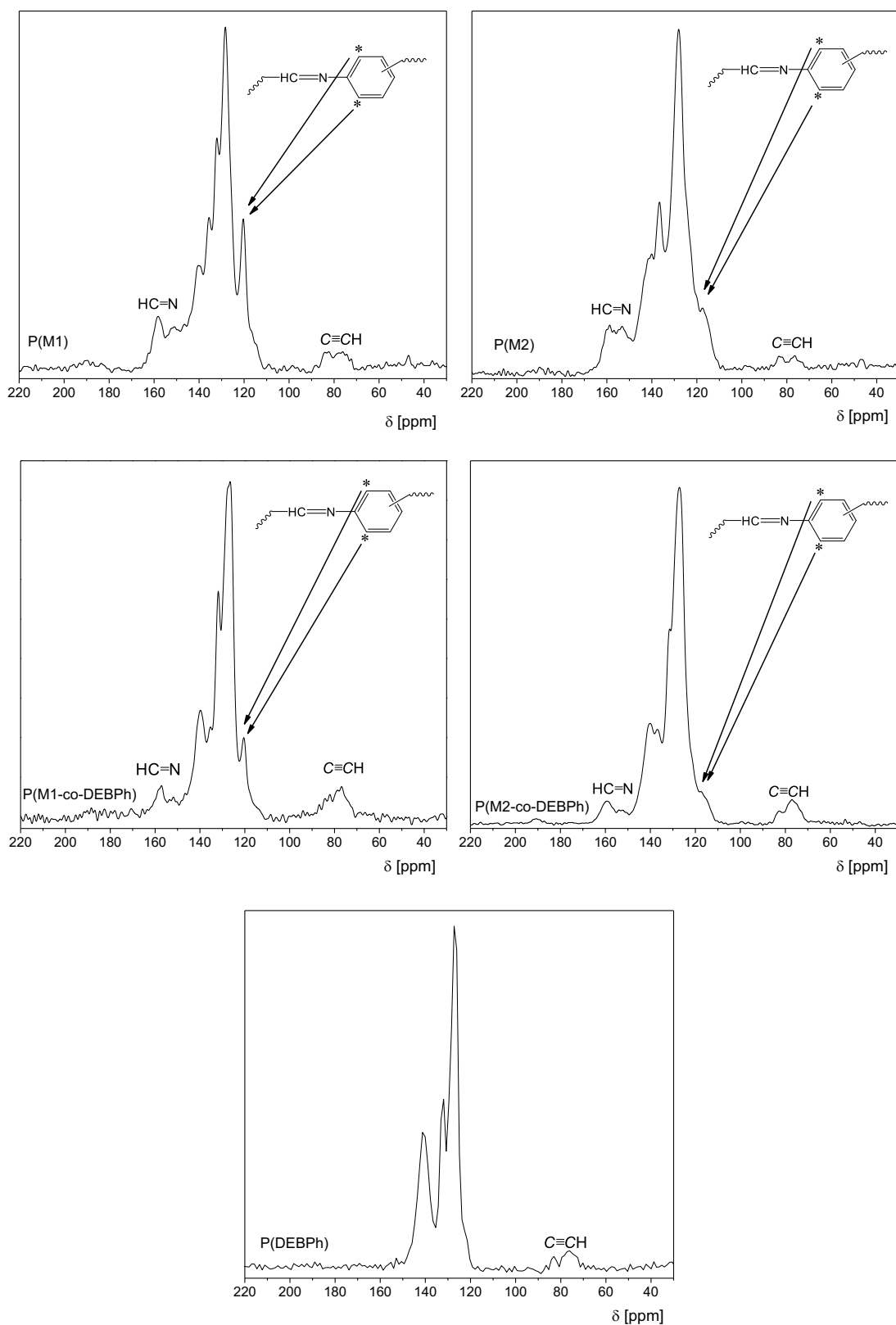
Obrázek 30: Řetězová kopolymerizace monomerů M1 a M2 s DEBPh na kopolymerní síť P(M1-co-DEBPh) a P(M2-co-DEBPh). S-V - síťující nebo větvcí monomerní jednotky, L - lineární monomerní jednotky.



Obrázek 31: Řetězová homopolymerizace monomeru DEBPh na P(DEBPh). S-V - síťující nebo větvcí monomerní jednotky, L - lineární jednotky.

V rámci této diplomové práce byly připraveny celkem tři homopolymerní a dvě kopolymerní polyacetylenové sítě. Homopolymerizací monomerů M1, M2 a DEBPh byly připraveny sítě označené kódy P(M1), P(M2) a P(DEBPh). Kopolymerizací monomerů M1 a M2 s monomerem DEBPh (molární složení násad M1:DEBPh = 1:1 a M2:DEBPh = 1:1) byly připraveny sítě označené kódy P(M1-co-DEBPh) a P(M2-co-DEBPh) (Tab. 2). Všechny sítě vznikly v kvantitativním výtěžku. Všechny připravené sítě byly oranžovohnědé pevné látky totálně nerozpustné ve studovaných rozpouštědlech: dichlormethan, methanol, tetrahydrofuran, toluen a voda. V těchto rozpouštědlech nedocházelo ani k pozorovatelnému botnání sítí.

Kovalentní struktura připravených sítí byla studována pomocí  $^{13}\text{C}$  CP/MAS NMR spektroskopie.  $^{13}\text{C}$  CP/MAS NMR spektra všech připravených sítí (Obr. 32) obsahovala široký strukturovaný signál v intervalu  $\delta = 110 - 150$  ppm: tento signál odpovídá uhlíkům benzenových jader a uhlíkům polyacetylenových řetězců. V případě spekter P(M1), P(M1-co-DEBPh), P(M2) a P(M2-co-DEBPh) byl součástí tohoto širokého strukturovaného signálu též zřetelný signál u  $\delta = 120$  ppm, který odpovídá aromatickým uhlíkům těsně sousedícím s aromatickým uhlíkem nesoucím dusík azomethinové skupiny (Obr. 32).  $^{13}\text{C}$  CP/MAS NMR spektra P(M1), P(M1-co-DEBPh), P(M2) a P(M2-co-DEBPh) obsahovala též dobře patrný signál odpovídající uhlíkům azomethinových skupin, a to u hodnoty  $\delta = 155$  ppm. Na druhé straně, spektra těchto polymerů prakticky neobsahovala signál u hodnoty  $\delta = 190$  ppm přiřaditelný uhlíkům aldehydických skupin. Výše diskutované signály u hodnot  $\delta = 120$  ppm a  $\delta = 155$  ppm spolu s absencí nebo marginální intenzitou signálu u hodnoty  $\delta = 190$  ppm svědčí o tom, že v průběhu polymerizací nedocházelo k výraznějšímu štěpení azomethinových skupin monomerů M1 a M2.  $^{13}\text{C}$  CP/MAS NMR spektra všech připravených sítí dále obsahovala méně výrazné signály v intervalu  $\delta = 70 - 90$  ppm, které lze přiřadit uhlíkům nezreagovaných ethynylových skupin lineárních jednotek polymerních sítí (Obr. 29 - 31).



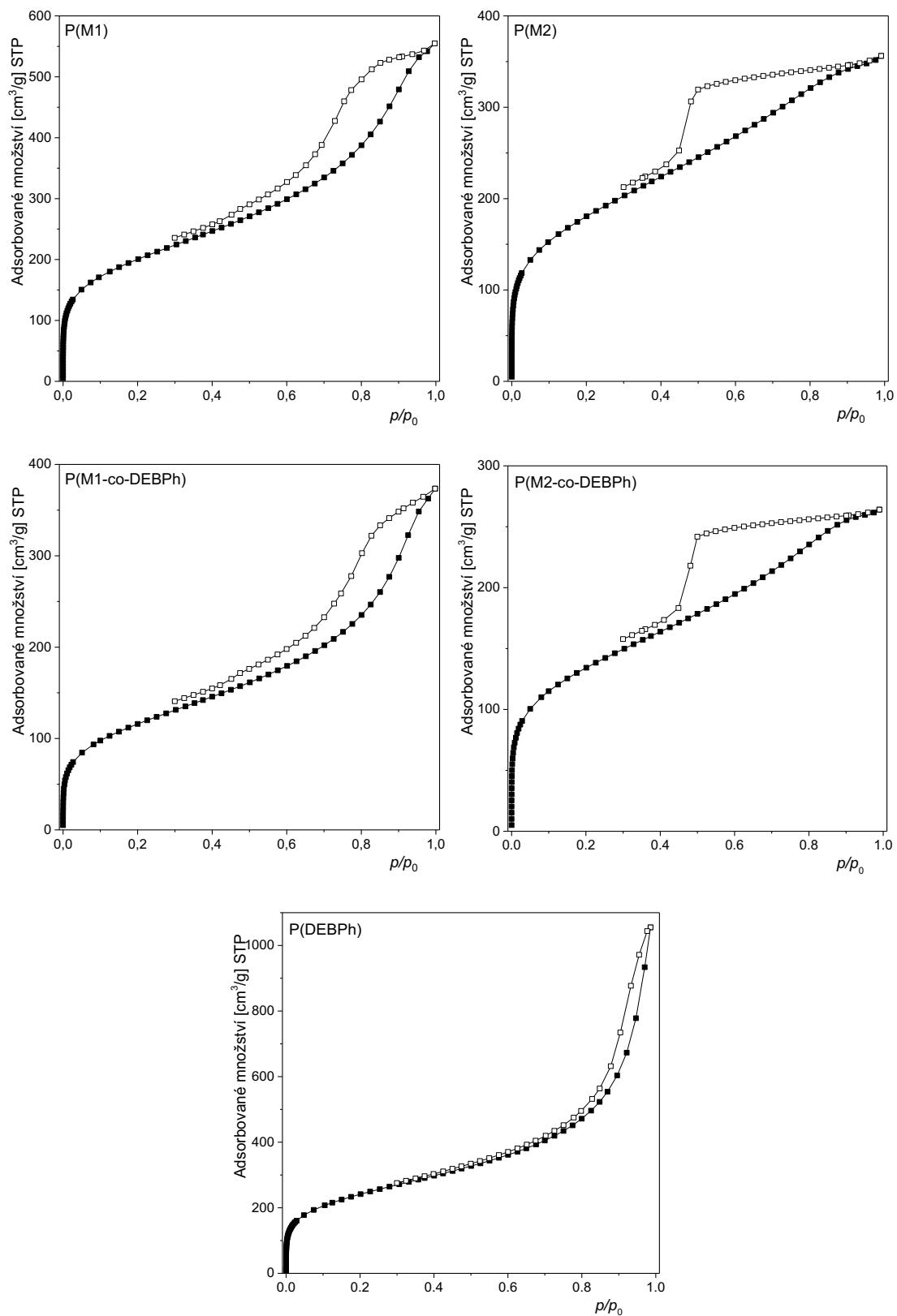
Obrázek 32:  $^{13}\text{C}$  CP/MAS NMR spektra polymerních sítí P(M1), P(M2), P(M1-co-DEBPh), P(M2-co-DEBPh) a P(DEBPh).



Texturní charakterizace polymerních sítí pomocí adsorpčních a desorpčních izoterem  $N_2$  (Kap. 4.8.3), ukázala, že všechny připravené polymerní sítě mají mikro/mesoporézní charakter a specifický povrch  $S_{BET}$  (určený metodou Brunauer, Emmett a Teller) v řádu stovek až jednoho tisíce  $m^2/g$ . Konkrétní hodnoty texturních charakteristik jsou uvedeny v Tab. 2. Nevyšší specifický povrch byl dosažen (podle očekávání) u P(DEBPh), tedy u sítě obsahující velmi rigidní bifenylové spojky. Nižší hodnoty specifický povrchů ( $655$  a  $723$   $m^2/g$ ) byly dosaženy v případě homopolymerních sítí obsahujících méně rigidní *N*-benzylideanilinové spojky. Nejnížší hodnoty  $S_{BET}$  ( $423$  a  $484$   $m^2/g$ ) byly naměřeny u kopolymerních sítí a to i přesto, že část jejich spojek byla tvořena rigidními bifenylyl-4,4'-diyly. Příčinou může být přítomnost spojek různé délky v polymerní síti. Kvalitativně stejný trend jako hodnoty  $S_{BET}$  vykazoval i objem mikropórů a celkový objem pórů ( $V_{mikro}$  a  $V_{tot}$ ). Jak je patrné z Tab. 2, texturní charakteristiky sítí P(M1), P(M1-co-DEBPh), P(M2) a P(M2-co-DEBPh) nebyly výrazně ovlivněny tím, zda byly polyacetylenové řetězce propojeny spojkami vzniklými z monomerů M1 nebo M2.

Tabulka 2. Texturní charakteristiky připravených polymerních sítí.  $S_{BET}$  značí specifický povrch,  $V_{mikro}$  a  $V_{tot}$  značí objem mikropórů a celkový objem pórů.

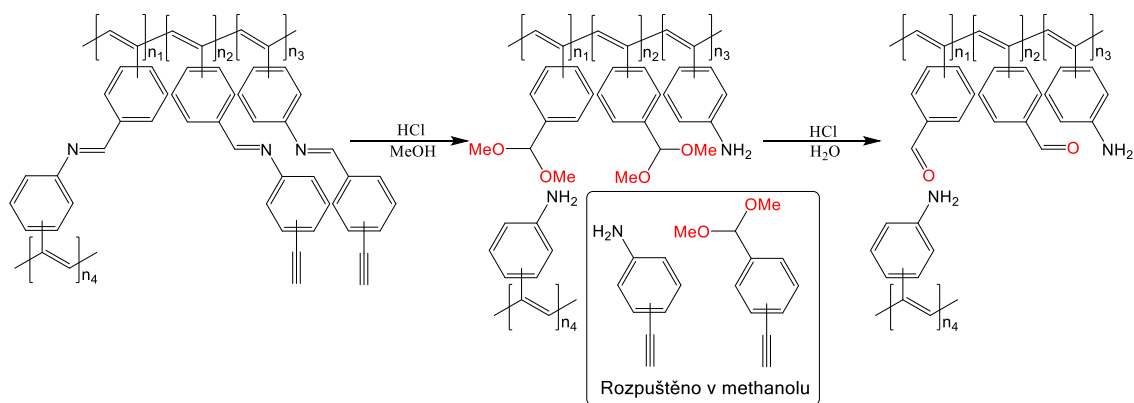
Kód polymerní sítě	$S_{BET}$ [ $m^2/g$ ]	$V_{mikro}$ [ $cm^3/g$ ]	$V_{tot}$ [ $cm^3/g$ ]
P(M1)	723	0,26	0,86
P(M1-co-DEBPh)	423	0,15	0,58
P(M2)	655	0,23	0,55
P(M2-co-DEBPh)	484	0,18	0,41
P(DEBPh)	1200	0,32	1,63



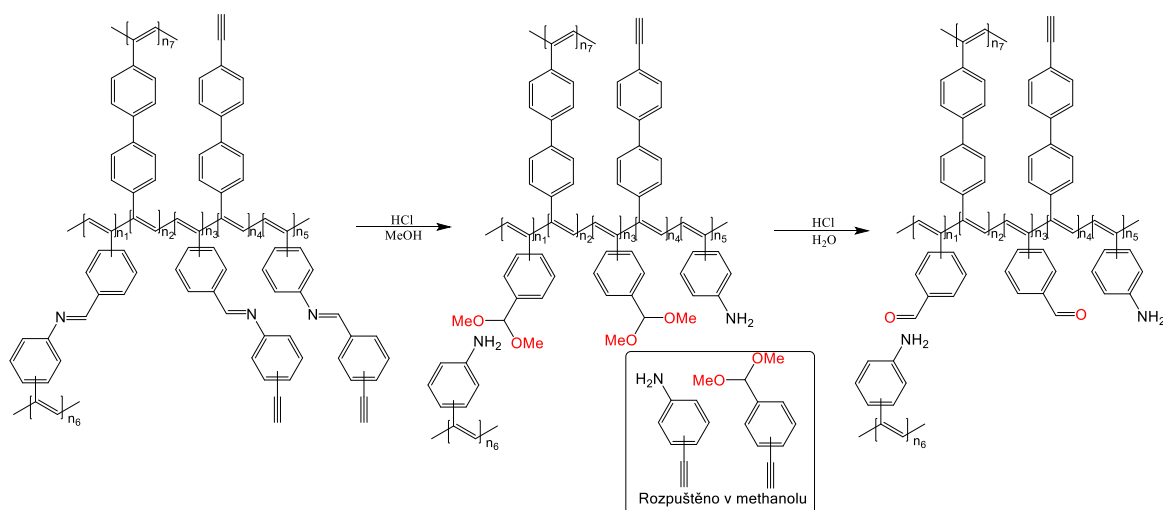
Obrázek 33: Adsorpční (plné symboly) a desorpční (prázdné symboly) izotermy  $N_2$  (77 K) na sítích P(M1), P(M2), P(M1-co-DEBPh), P(M2-co-DEBPh) a P(DEBPh).

## 5.2 Modifikace polymerních sítí cestou kyselá hydrolyzy

Polymerní sítě P(M1), P(M2), P(M1-co-DEBPh) a P(M2-co-DEBPh) obsahovaly spojky s potenciálně modifikovatelnými reaktivními azomethinovými skupinami (CH=N). V případě homopolymerních sítí P(M1) a P(M2) byly azomethin obsahující spojky jedinými spojkami v sítích. Řetězce kopolymerních sítí P(M1-co-DEBPh) a P(M2-co-DEBPh) byly kromě spojek s azomethinovými skupinami propojeny též nereaktivními bifenylovými spojkami. Azomethinové skupiny sítí představovaly reaktivní centra, která jsme chtěli využít pro potenciální zejména analytické aplikace sítí. V rámci této kapitoly byla studována nejjednodušší možnost transformace azomethinových skupin sítí pomocí kyselá hydrolyzy cílené na disociaci azomethin obsahujících spojek za vzniku aldehydových (CH=O) a aminických skupin (NH<sub>2</sub>) v polymerech. Při této modifikaci byly sítě dispergovány v methanolu, do kterého byla přidána HCl. Předběžné experimenty ukázaly, že touto cestou skutečně dochází k hydrolytickému štěpení spojek CH=N a ke vzniku skupin NH<sub>2</sub>, respektive NH<sub>3</sub><sup>+</sup>Cl<sup>-</sup>. Při hydrolyze se však kromě aldehydických skupin tvořily též skupiny dimethylacetalové [CH(OCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>], které vznikaly reakcí skupin aldehydových s methanolem v kyselém prostředí. S cílem převést dimethylacetalové skupiny na skupiny aldehydové byl za primární krok hydrolyzy zařazen krok sekundární, spočívající v reakci hydrolyzovaných sítí s destilovanou vodou v přítomnosti HCl. Tento krok byl pro transformaci dimethylacetalů účinný. Experimentální podmínky hydrolyzy sítí jsou uvedeny v Kap. 4.4. Průběh hydrolyzy sítí ukazují Obr. 34 (homopolymerní sítě) a Obr. 35 (kopolymerní sítě). Byla otestována též možnost jednostupňové hydrolyzy sítí přímo ve vodném roztoku kyseliny chlorovodíkové (tj. bez použití methanolu). Tento postup byl však neúčinný, neboť primární sítě (obsahující CH=N skupiny) nejsou vodou dostatečně smáčeny.



Obrázek 34: Kyselá hydrolyzá sítí P(M1) a P(M2).

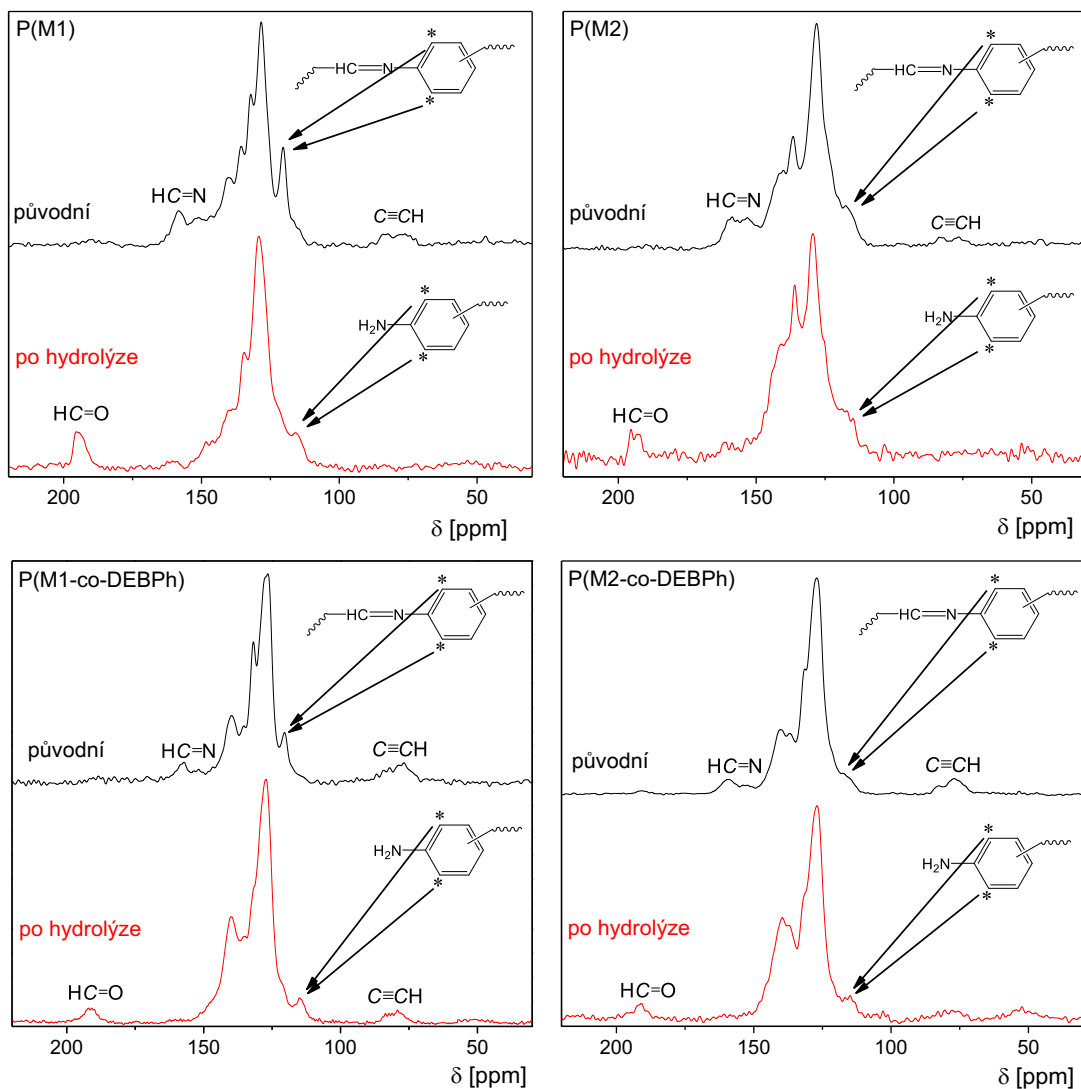


Obrázek 35: Kyselá hydrolyzá sítí P(M1-co-DEBPh) a P(M2-co-DEBPh).

Obr. 36 ukazuje <sup>13</sup>C CP/MAS NMR spektra původních a hydrolyzovaných polymerních sítí. Ve spektrech všech hydrolyzovaných sítí je patrný zřetelný signál u hodnoty  $\delta = 190$  ppm, který je charakteristický pro uhlík skupiny HC=O. Hydrolyzou též zaniká signál u hodnoty  $\delta = 155$  ppm (uhlík CH=N). Ve spektrech některých hydrolyzovaných polymerů je též dobře rozlišený nový signál u hodnoty  $\delta = 115$  ppm, který patří aromatickým uhlíkům sousedícím s aromatickým uhlíkem, na který je navázána NH<sub>2</sub> skupina. Naopak signál u  $\delta = 120$  ppm, který odpovídá aromatickým uhlíkům sousedícím s aromatickým uhlíkem nesoucím dusík azomethinové skupiny, je ve spektrech hydrolyzovaných polymerů nezřetelný. Skutečnost, že v <sup>13</sup>C CP/MAS NMR spektrech hydrolyzovaných sítí nebyl pozorován signál uhlíků CH=N, svědčí o vysokém

rozsahu hydrolýzy. Tato skutečnost je podpořena i faktem, že v případě hydrolýzy homopolymerních sítí P(M1) a P(M2) docházelo k částečnému rozpuštění polymeru během hydrolýzy, což svědčí o změně sesíťované architektury polymerů na architekturu lineární nebo větvenou. Z porovnání  $^{13}\text{C}$  CP/MAS NMR spekter na Obr. 36 je dále zřejmé, že v hydrolyzovaných polymerech jsou nepřítomné nebo pouze velmi málo zřetelné signály příslušející nezreagovaným ethynylovým skupinám. Tato skutečnost je snadno vysvětlitelná: v průběhu hydrolýzy byly ze sítě odštěpeny nízkomolekulární segmenty nesoucí nezreagované ethynylové skupiny (Obr. 34 - 35). Přítomnost ethynylů na odštěpených nízkomolekulárních segmentech byla prokázána metodou  $^1\text{H}$  NMR.

Texturní analýza hydrolyzovaných homopolymerních sítí P(M1) a P(M2) metodou adsorpčních a desorpčních izoterem  $\text{N}_2$  prokázala očekávaný výsledek, tj. totální ztrátu porozity v důsledku rozložení většiny mezireťezcových spojek sítě a následného kolapsu architektury zajišťující mikroporozitu. Podstatně zajímavější výsledky poskytla texturní analýza hydrolyzovaných kopolymerních sítí P(M1-co-DEBPh) a P(M2-co-DEBPh), neboť tyto sítě si i po disociaci azomethin obsahujících spojek udržely mikroporézní texturu. Evidentně permanentní nehydrolyzující bifenylové spojky přítomné v sítích dokázaly udržet architekturu zajišťující mikroporézní texturu a to i navzdory tomu, že většina rozložitelných spojek s azomethinovou skupinou přestala po hydrolýze tuto architekturu podporovat. Obr. 37 ukazuje adsorpční a desorpční izotermy  $\text{N}_2$  na původních a hydrolyzovaných kopolymerních sítích. Je zřejmé, že i po hydrolýze se sítě chovají jako mikro/mesoporézní materiály, i když jejich kapacita záhytu  $\text{N}_2$  je v porovnání kapacitou záhytu původních sítí částečně snižena. Tab. 3 shrnuje texturní parametry primárních a hydrolyzovaných sítí. Kopolymerní sítě si i po disociaci rozložitelných (azomethinových) spojek udržely uspokojivý specifický povrch okolo  $300 \text{ m}^2/\text{g}$ .

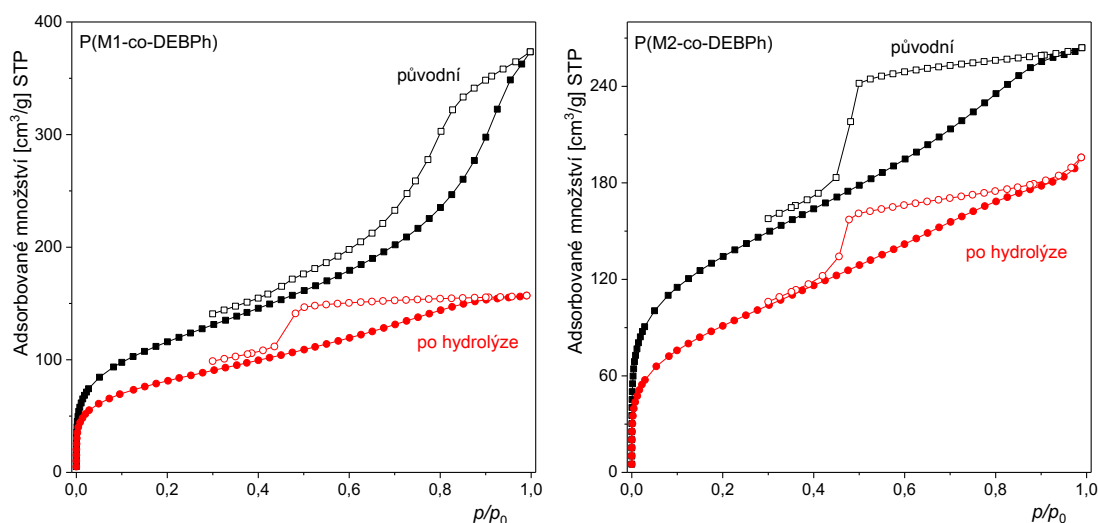


Obrázek 36:  $^{13}\text{C}$  CP/MAS NMR spektra původních a hydrolyzovaných polymerních sítí P(M1), P(M2), P(M1-co-DEBPh) a P(M2-co-DEBPh)

Tabulka 3. Texturní charakteristiky původních a hydrolyzovaných polymerních sítí,  $S_{\text{BET}}$ : specifický povrch,  $V_{\text{mikro}}$  a  $V_{\text{tot}}$ : objem miropórů a celkový objem pórů.

Kód polymerní sítě	Původní síť			Hydrolyzovaná síť		
	$S_{\text{BET}}$ [m <sup>2</sup> /g]	$V_{\text{mikro}}$ [cm <sup>3</sup> /g]	$V_{\text{tot}}$ [cm <sup>3</sup> /g]	$S_{\text{BET}}$ [m <sup>2</sup> /g]	$V_{\text{mikro}}$ [cm <sup>3</sup> /g]	$V_{\text{tot}}$ [cm <sup>3</sup> /g]
P(M1)	723	0,26	0,86	a)	a)	a)
P(M1-co-DEBPh)	423	0,15	0,58	293	0,11	0,24
P(M2)	655	0,23	0,55	a)	a)	a)
P(M2-co-DEBPh)	484	0,18	0,41	335	0,12	0,30

a) neporézní



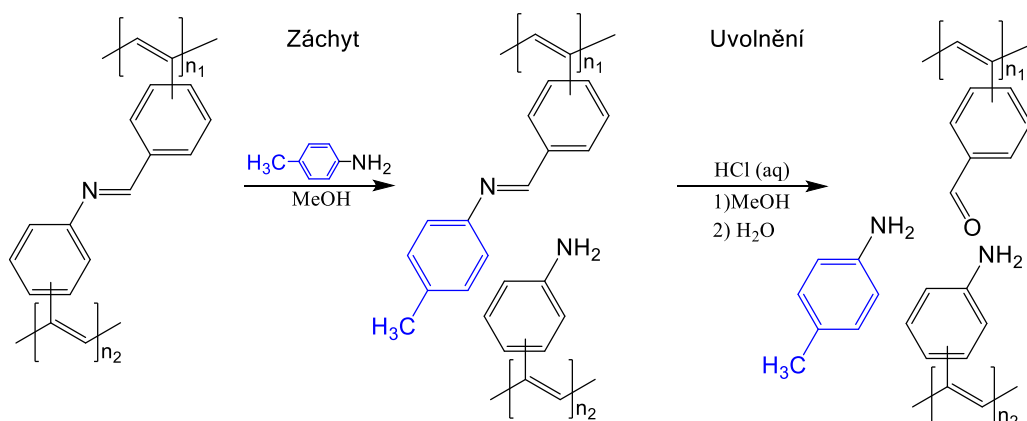
Obrázek 37: Adsorpční (plné symboly) a desorpční (prázdné symboly) izotermny N<sub>2</sub> (77 K) na původních a hydrolyzovaných sítích P(M1-co-DEBPh) a P(M2-co-DEBPh).

Závěrem této kapitoly je možno konstatovat, že azomethinové skupiny sítí se ukázaly jako dostatečně reaktivní při studované hydrolyze, což kromě jiného potvrzuje, že tyto skupiny jsou dobře dostupné pro molekuly hydrolyzujících činidel (nejsou tedy „pohřbeny“ ve stěnách pórů sítí). Hydrolytická transformace kopolymerních sítí ukázala, že i výrazná změna kovalentní struktury sítí může probíhat za současného udržení mikroporézní textury.

## 5.3 Transiminační chemisorpce na polymerních sítích

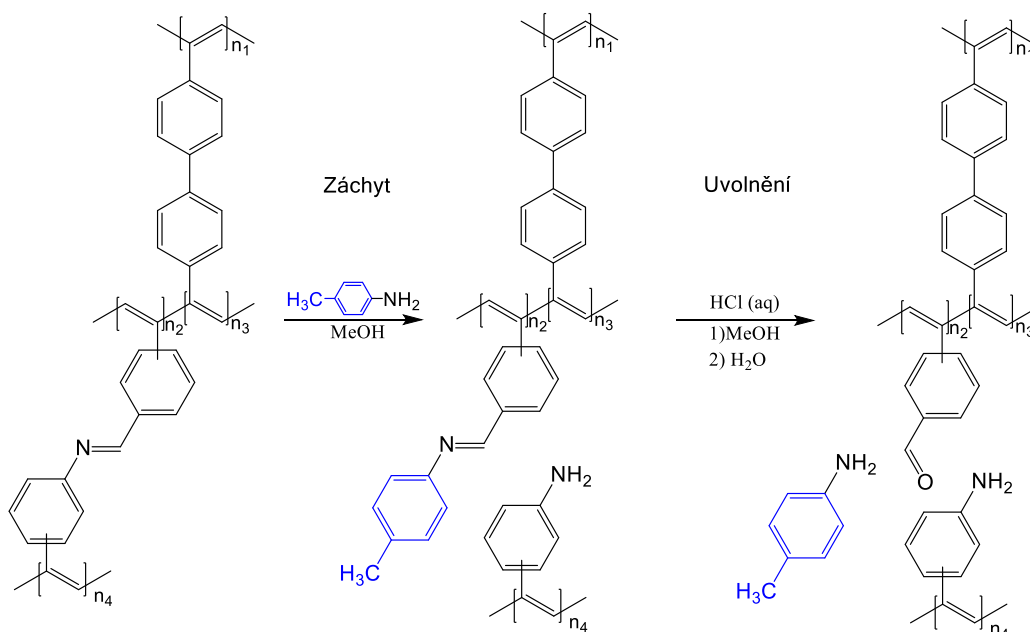
### 5.3.1 Transiminační chemisorpce jednoduchých aromatických aminů a hydrazinů na polymerních sítích

Kapitola 5.2 ukázala vysokou reaktivitu azomethinových spojek sítí při kyselé hydrolyze. Hydrolytické štěpení azomethinových spojek vedlo k jednoznačným změnám kovalentní struktury a textury polymerních sítí. Toto hydrolytické štěpení však nemá výraznější praktické využití. S cílem otestovat praktické využití disociovatelnosti azomethinových spojek sítě jsme se rozhodli prostudovat možnost štěpení těchto spojek cestou transiminace s nízkomolekulárními primárními aminy. Očekávali jsme, že v tomto případě bude štěpení spojek doprovázeno chemisorpčním záchytem těchto aminů na polymerní sítě (Obr. 38 - 39). Jako modelový amin byl pro tyto účely zvolen *p*-toluidin, jehož CH<sub>3</sub> skupina je dobře detekovatelná <sup>13</sup>C CP/MAS NMR spektroskopii.



Obrázek 38: Transiminační záchyt *p*-toluidinu na rozložitelné spojky homopolymerních sítí P(M1) a P(M2) a následné hydrolytické uvolnění *p*-toluidinu ze sítí.





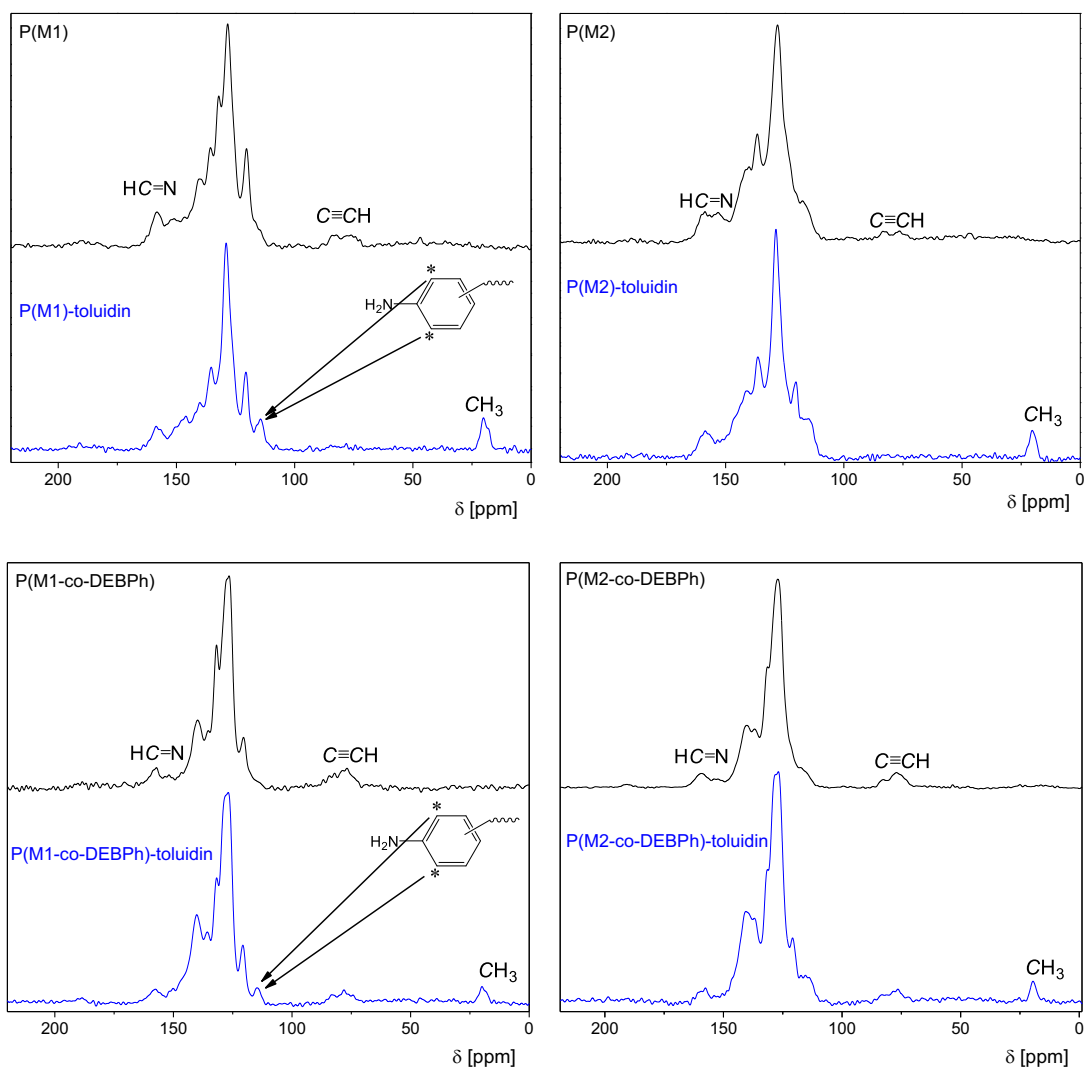
Obrázek 39: Transiminační záchyt *p*-toluidinu na rozložitelné spojky kopolymerních sítí P(M1-co-DEBPh) a P(M2-co-DEBPh) a následné hydrolytické uvolnění *p*-toluidinu ze sítí.

Při transiminačních pokusech bylo vždy odvážené množství polymerní sítě dispergováno v methanolu, ve kterém byl rozpuštěn *p*-toluidin v látkovém množství odpovídajícím pětinasobku látkového množství skupin CH=N v síti. Detailnější uspořádání experimentu je popsáno v Kap. 4.5. Doba kontaktu polymerní sítě s roztokem *p*-toluidinu (5 dní) byla na základě předběžných experimentů zvolena tak, aby došlo k maximální (limitní) konverzi azomethinových skupin sítě a k maximálnímu chemisorpčnímu záchytu *p*-toluidinu. Polymerní sítě byly po provedení chemisorpce izolovány a opakovaně promyty methanolem, aby byl ze sítí odstraněn *p*-toluidin zachycený případnou fyzisorpcí. Sítě s chemisorbovaným *p*-toluidinem byly následně charakterizovány <sup>13</sup>C CP/MAS NMR spektroskopii a metodou adsorpčních a desorpčních izoterm N<sub>2</sub>. Obr. 40 ukazuje <sup>13</sup>C CP/MAS NMR spektra jednak původních sítí a jednak sítí po chemisorpčním experimentu. Ukazuje se, že na všech testovaných sítích došlo k úspěšnému chemisorpčnímu záchytu *p*-toluidinu. Spektra všech sítí s chemisorbovaným *p*-toluidinem obsahovala zřetelný signál u  $\delta = 20$  ppm odpovídající CH<sub>3</sub> skupině *p*-toluidinu. Ve spektrech sítí P(M1) a P(M1-co-DEBPh)

byl dále velmi dobře patrný signál u  $\delta = 115$  ppm, který patří aromatickým uhlíkům sousedícím s aromatickým uhlíkem, na který je v rozložené spojení navázána  $\text{NH}_2$  skupina. Na základě  $^{13}\text{C}$  CP/MAS NMR spekter je možno konstatovat, že transiminační modifikace sítí doprovázená chemisorpčním zachytem *p*-toluidinu probíhá v souladu s Obr. 38 - 39 (první rovnice na těchto obrázcích). Azomethinové skupiny spojek jsou při tomto procesu disociovány, v sítích vznikají aminofenylové postranní skupiny a dochází k navázání *p*-toluidinu na methinovou část spojky. Na základě kvantifikace  $^{13}\text{C}$  CP/MAS NMR spekter bylo určeno množství chemisorbovaného *p*-toluidinu na síť (mg/g) a procentuální využití chemisorpčně aktivních  $\text{CH}=\text{N}$  skupin sítí. Tyto hodnoty jsou uvedeny v Tab. 4. Chemisorpční využití  $\text{CH}=\text{N}$  skupin sítí se pohybovalo od 61 % do 95 %, přičemž tyto hodnoty nevykazovaly systematickou závislost na typu polymerní sítě. V případě homopolymerních sítí byla kapacita zachytu *p*-toluidinu 290 - 440 mg/g, v případě kopolymerních sítí byla tato kapacita nižší (186 - 200 mg/g), což je pochopitelné, neboť kopolymerní síť obsahovaly nižší množství chemisorpčně aktivních  $\text{CH}=\text{N}$  skupin.

Tabulka 4. Hodnoty  $S_{\text{BET}}$ : (i) původních sítí, (ii) sítí po chemisorpčním navázání *p* toluidinu a (iii) sítí po opětovném uvolnění toluidinu. Množství chemisorbovaného *p*-toluidinu, *a*, vyjádřené v mg *p*-toluidinu zachyceného na 1 gram sítě a chemisorpční využití skupin  $\text{CH}=\text{N}$  (určeno  $^{13}\text{C}$  CP/MAS NMR).

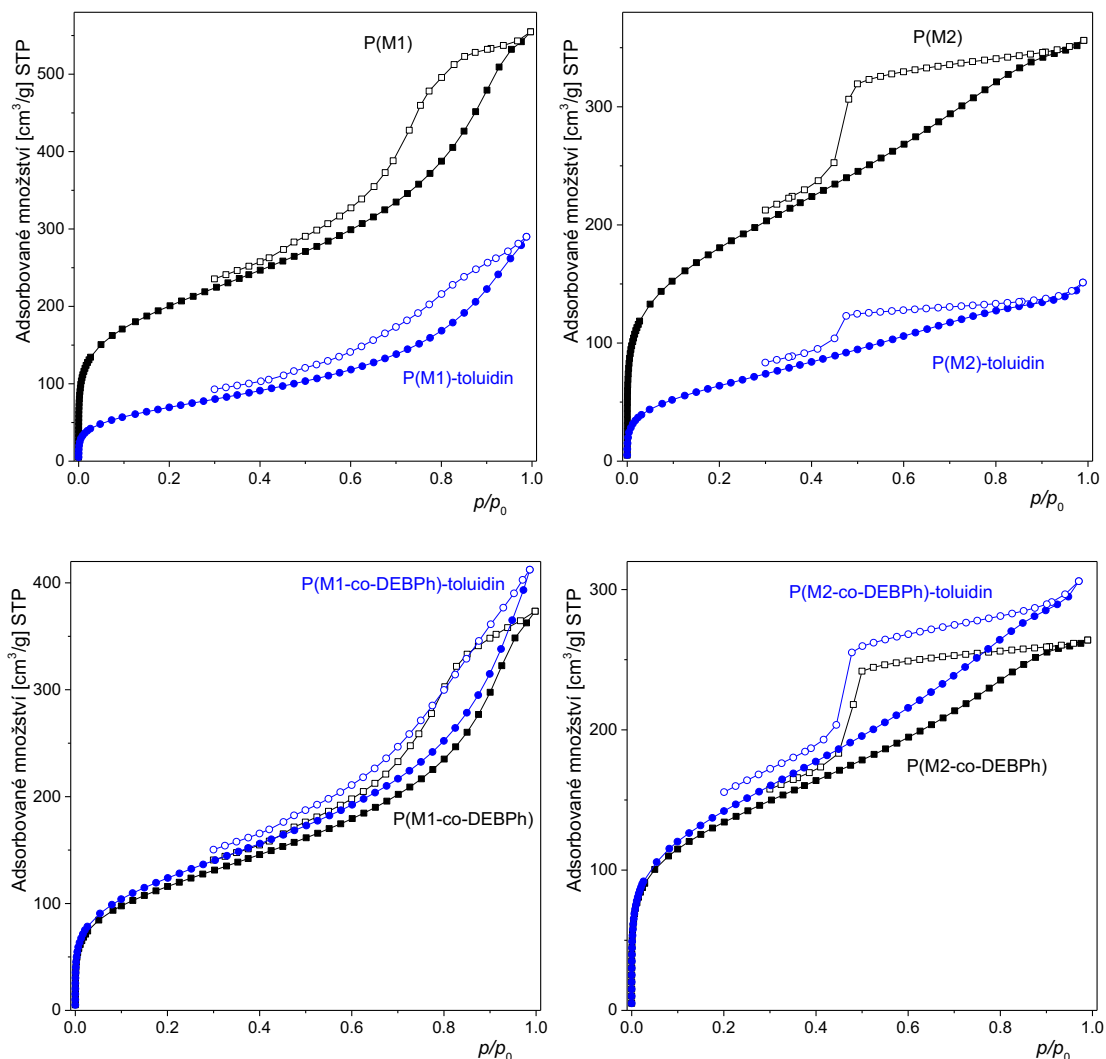
Kód polymerní sítě	$S_{\text{BET}}$ [m <sup>2</sup> /g] původní sítě	Chemisorpce toluidinu			$S_{\text{BET}}$ [m <sup>2</sup> /g] po uvolnění toluidinu
		<i>a</i> [mg/g]	Využití $\text{CH}=\text{N}$ skupin sítě [%]	$S_{\text{BET}}$ [m <sup>2</sup> /g]	
P(M1)	723	440	95	257	neporézní
P(M1-co-DEBPh)	423	186	75	453	353
P(M2)	655	290	61	237	neporézní
P(M2-co-DEBPh)	484	200	80	492	355



Obrázek 40:  $^{13}\text{C}$  CP/MAS NMR spektra polymerních sítí před a po chemisorpčním záchytu *p*-toluidinu.

Všechny sítě si po chemisorpčním záchytu *p*-toluidinu udržely mikroporézní texturu. V případě kopolymerních sítí s navázaným *p*-toluidinem byly naměřeny dokonce nepatrně vyšší hodnoty  $S_{\text{BET}}$  než pro kopolymerní sítě před chemisorpcí (Tab. 4). Zajímavým zjištěním je skutečnost, že mikroporozitu (byť s nižšími hodnotami  $S_{\text{BET}}$ ) si udržely i homopolymerní sítě s chemisorbovaným *p*-toluidinem, a to navzdory tomu, že při procesu transiminace došlo k disociaci většiny meziřetězcových spojek. Zřejmě molekuly *p*-toluidinu navázané na disociovanou síť zabránily úplnému kolapsu architektury zajišťující mikroporézní texturu, který byl pozorován při kyselé hydrolyze sítí

(Kap. 5.2). Adsorpční a desorpční izotermy  $N_2$  na původních sítích a sítích s chemisorbovaným *p*-toluidinem jsou ukázány na Obr. 41.



Obrázek 41: Adsorpční (plné symboly) a desorpční (prázdné symboly) izotermy  $N_2$  (77 K) na polymerních sítích před a po chemisorpčním záchytu *p*-toluidinu.

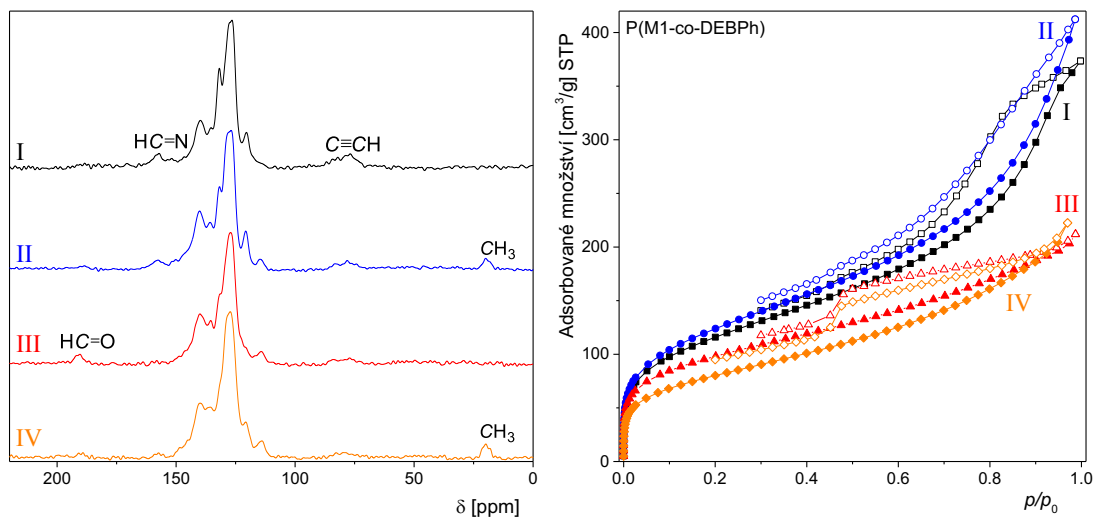
Z pohledu aplikačního využití je tedy možno konstatovat, že testované sítě P(M1), P(M2), P(M1-co-DEBPh) a P(M2-co-DEBPh), vykazují vysokou aktivitu při chemisorpčním záchytu *p*-toluidinu, přičemž dochází k vysokému rozsahu využití disociovatelných skupin  $CH=N$  v rozložitelných spojkách. Skupiny  $CH=N$  jsou tedy většinou dobře dostupné pro molekuly testovaného adsorptivu. Pro praktické využití je samozřejmě důležitá reverzibilita studovaného záchytu. Proto

byly všechny sítě s navázaným limitním množstvím *p*-toluidinu podrobeny kyselé hydrolyze cílené na opětné uvolnění *p*-toluidinu. Sítě se zachyceným *p*-toluidinem byly dispergovány v methanolu, ke kterému byla přidána HCl (36%) v množství odpovídajícím 5 ekvivalentům zachyceného *p*-toluidinu. Během tohoto procesu docházelo k hydrolyze a k uvolňování (desorpci) *p*-toluidinu (ve formě hydrochloridu – prokázáno <sup>1</sup>H NMR), jak je uvedeno na Obr. 38 - 39 (druhé reakce v těchto obrázcích). Množství desorbovaného *p*-toluidinu činilo 90 - 100 % množství *p*-toluidinu chemisorpčně zachyceného na sítích (určeno gravimetricky po odpaření methanolu z kapalných fází reakčních systémů). Sítě po uvolnění *p*-toluidinu byly podrobeny kyselé hydrolyze v H<sub>2</sub>O s cílem transformovat dimethylacetalové skupiny na skupiny aldehydové. Po této operaci byly sítě texturně charakterizovány metodou adsorpčních a desorpčních izoterem N<sub>2</sub>. Tato charakterizace prokázala ztrátu mikroporozity homopolymerních sítí P(M1) a P(M2). Oproti tomu kopolymerní sítě P(M1-co-DEBPh) a P(M2-co-DEBPh) si po desorpci *p*-toluidinu porézní texturu zachovávají, evidentně v důsledku přítomnosti pevných bifenylových spojek.

S použitím kopolymerní sítě P(M1-co-DEBPh) byla studována též možnost opakované chemisorpce a uvolnění *p*-toluidinu. Experiment měl následující tři fáze: chemisorpce *p*-toluidinu na původní síť, hydrolytické uvolnění *p*-toluidinu za současné regenerace sítě a opětovná chemisorpce *p*-toluidinu na regenerovanou síť. V každé fázi pokusu byla polymerní síť charakterizována metodami adsorpčních a desorpčních izoterem N<sub>2</sub> a <sup>13</sup>C CP/MAS NMR spektroskopie.

Výsledky jsou ukázány na Obr. 42 a v Tab. 5. Texturní charakterizace ukázala, že ve všech fázích experimentu si polymerní síť podržela mikro/mesoporézní texturu, i když uvolnění a opětná chemisorpce *p*-toluidinu byly doprovázeny určitým poklesem hodnot S<sub>BET</sub>. Chemisorpce *p*-toluidinu je v <sup>13</sup>C CP/MAS NMR spektrech sítí v různých fázích experimentu dobře patrná zejména na základě signálu u  $\delta = 20$  ppm, který odpovídá uhlíkům skupiny CH<sub>3</sub>. Desorpce *p*-toluidinu je pak manifestována zejména vymizením signálu  $\delta = 20$  ppm. Z <sup>13</sup>C CP/MAS NMR spekter je dále patrné, že první záchyt

*p*-toluidinu probíhal cestou transiminace skupin CH=N. Opakovaný (druhý) záchyt *p*-toluidinu probíhal cestou kondenzace, při které spolu reagovaly skupiny CH=O ( $\delta = 190$  ppm) a NH<sub>2</sub> za vzniku azomethinových skupin a uvolnění vody.



Obrázek 42: <sup>13</sup>C CP/MAS NMR spektra a adsorpční (plné symboly) a desorpční (prázdné symboly) izotermy N<sub>2</sub> (77 K) dokumentující průběh opakovaného chemisorpčního záchytu a uvolnění *p*-toluidinu na síti P(M1-co-DEBPh). Původní síť (I), síť po prvním záchytu *p*-toluidinu (II), síť po následném uvolnění *p*-toluidinu (III), síť po druhém záchytu *p*-toluidinu (IV).

Tabulka 5. Texturní charakteristiky sítě P(M1-co-DEBPh) dokumentující průběh opakovaného záchytu a uvolnění *p*-toluidinu: původní síť (I), síť po prvním záchytu *p*-toluidinu (II), síť po následném uvolnění *p*-toluidinu (III), síť po druhém záchytu *p*-toluidinu (IV).

Fáze	$S_{\text{BET}}$ [m <sup>2</sup> /g]	$V_{\text{mikro}}$ [cm <sup>3</sup> /g]	$V_{\text{tot}}$ [cm <sup>3</sup> /g]
I	423	0,15	0,58
II	453	0,16	0,64
III	353	0,13	0,33
IV	290	0,10	0,34

V návaznosti na pozitivní výsledky získané při chemisorpci *p*-toluidinu (modelový adsorptiv) na polymerní sítě jsme otestovali možnost záchytu širšího spektra adsorptivů. Jako adsorptivy byly kromě *p*-toluidinu použity: benzylamin, (4-methylfenyl)hydrazin a *N*-methylanilin. Chemisorpce byla studována při použití kopolymerní sítě P(M1-co-DEBPh). Výsledky této studie jsou uvedeny v Tab. 6 a na Obr. 43. Ukázalo se, že obdobně jako *p*-toluidin jsou na P(M1-co-DEBPh) účinně chemisorbovány i benzylamin a (4-methylfenyl)hydrazin. Rozsah využití azomethinových skupin při chemisorpci mírně narůstá v řadě *p*-toluidin < (4-methylfenyl)hydrazin ~ benzylamin. Vyšší účinnost záchytu benzylaminu v porovnání s *p*-toluidinem zřejmě odráží rozdíl v bazicitě těchto dvou aminů (benzylamin je bazičtější než *p*-toluidin). Vysoká účinnost záchytu (4-methylfenyl)hydrazinu je zřejmě dána vysokou reaktivitou arylhydrazinové skupiny. Chemisorpční transiminační záchyt *p*-toluidinu, benzylaminu a (4-methylfenyl)hydrazinu na P(M1-co-DEBPh) je v <sup>13</sup>C CP/MAS NMR spektrech (Obr. 42) patrný na základě signálu u  $\delta = 115$  ppm, který patří aromatickým uhlíkům sousedícím s aromatickým uhlíkem, na který je v rozložené spojení navázána NH<sub>2</sub> skupina. V <sup>13</sup>C CP/MAS NMR spektrech P(M1-co-DEBPh) s navázaným *p*-toluidinem a (4-methylfenyl)hydrazinem je dále dobře patrný signál u  $\delta = 20$  ppm, který přísluší uhlíkům methylových skupin navázaných adsorptivů. Ve spektru P(M1-co-DEBPh) s navázaným benzylaminem je méně

patrný signál u  $\delta = 60$  ppm, který přísluší uhlíkům methylenových skupin (-CH<sub>2</sub>-) benzylaminu navázaného na síť. Síť P(M1-co-DEBPh) ( $S_{\text{BET}} = 423$  m<sup>2</sup>/g) si po navázání *p*-toluidinu, benzylaminu a (4-methylfenyl)hydrazinu podržela mikroporézní texturu. V případě P(M1-co-DEBPh) s navázaným *p*-toluidinem nedošlo k poklesu specifického povrchu v porovnání s hodnotou pro původní síť. V případě P(M1-co-DEBPh) s navázaným benzylaminem a (4-methylfenyl)hydrazinem došlo k poklesu specifického povrchu, a to na hodnotu okolo 250 m<sup>2</sup>/g. Rozdíl v textuře P(M1-co-DEBPh) po navázání různých adsorptivů je vysvětlitelný rozdílnou rigiditou molekul adsorptivů. Po navázání *p*-toluidinu vznikají v síti rigidní postranní skupiny -Ph'-C=N-Ph'-CH<sub>3</sub> (Ph' je fenylen), které zřejmě přispívají k udržení mikroporézní textury. Po navázání benzylaminu a (4-methylfenyl)hydrazinu vznikají v síti postranní skupiny -Ph'-C=N-CH<sub>2</sub>-Ph a -Ph'-C=N-NH-Ph'-CH<sub>3</sub>, které jsou méně rigidní v důsledku přítomnosti CH<sub>2</sub> nebo NH segmentů uprostřed skupiny. Nižší rigidita těchto postranních skupin a tím i jejich větší pohyblivost působí zřejmě proti zachování mikroporézní textury sítě. Čtvrtým adsorptivem testovaným v této studii byl *N*-methylanilin. V souladu s předpokladem nedocházelo k chemisorpci této látky, neboť tento sekundární amin nemohl transiminovat skupinu CH=N.

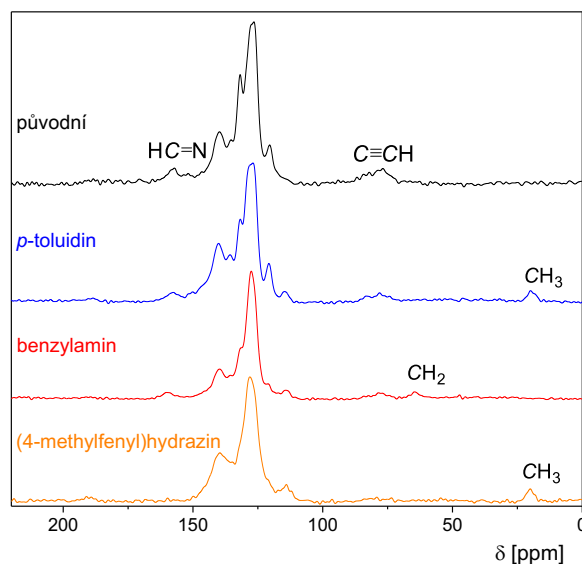
Výsledky uvedené v této kapitole ukazují, že sítě P(M1), P(M2), P(M1-co-DEBPh) a P(M2-co-DEBPh) by mohly najít chemisorpční uplatnění v oblasti analytické chemie. Síť by bylo možné využít např. při prekoncentraci primárních aromatických aminů a hydrazinů nebo při selektivní preanalytické izolaci primárních aromatických aminů a hydrazinů ze složitější matrice. Možné je i opačné využití spočívající v odstranění primárních aromatických aminů a hydrazinů z komplikovanější směsi před její analýzou. V této souvislosti je vhodné zopakovat, že testované homopolymerní sítě by byly pro výše popsané analytické aplikace použitelné pouze jednorázově s ohledem na ztrátu mikroporozity sítí po desorpci aminů a hydrazinů. Naopak, síť kopolymerní by bylo možné použít opakovaně. Je samozřejmé, že konkrétní analytická aplikace by vyžadovala další optimalizaci chemisorpčního záchytu především s ohledem na množství použité sítě a dobu chemisorpce a desorpce.



Tabulka 6. Množství chemisorbovaných aminů a hydrazinů vyjádřené v mg adsorptivu zachyceného na 1 gram sítě,  $a$ , a chemisorpční využití skupin CH=N (určeno  $^{13}\text{C}$  CP/MAS NMR). Specifický povrch,  $S_{\text{BET}}$ , po zachycení adsorptivu.

Adsorptiv	$a$ [mg/g]	Využití CH=N skupin sítě [%]	$S_{\text{BET}}$ [m <sup>2</sup> /g]
<i>p</i> -toluidin	186	75	453
benzylamin	244	98	254
(4-methylfenyl)hydrazin	270	95	247
<i>N</i> -methylanilin	0	0	a)

a) nebylo měřeno

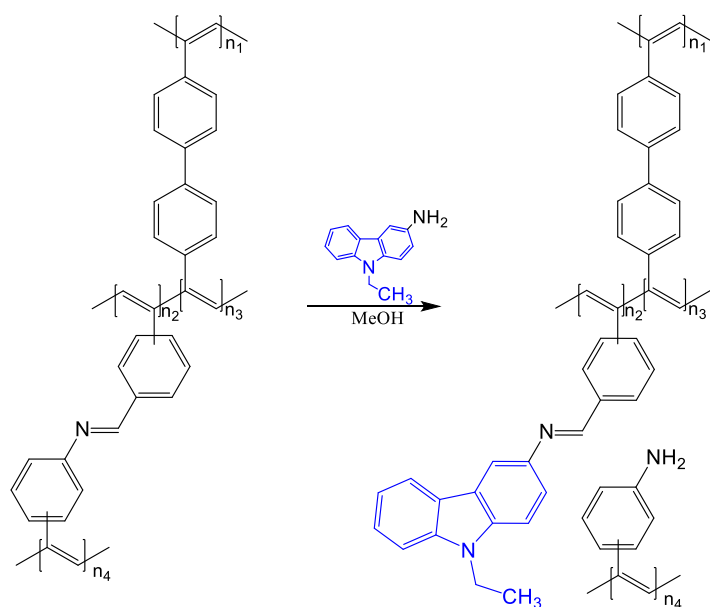


Obrázek 43:  $^{13}\text{C}$  CP/MAS NMR spektra původní sítě P(M1-co-DEBPh) a P(M1-co-DEBPh) s chemisorbovaným *p*-toluidinem, benzylaminem a (4-methylfenyl)hydrazinem.

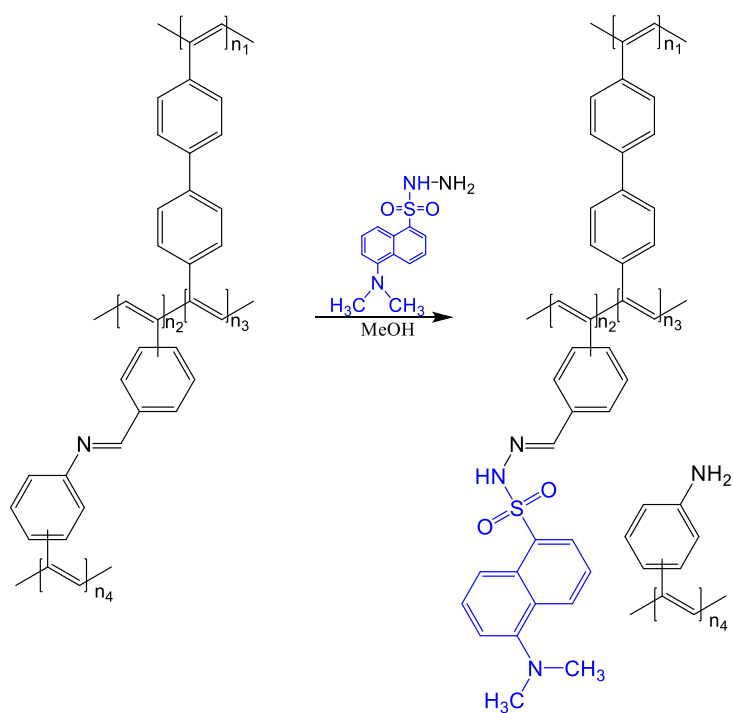
### 5.3.2 Transiminační chemisorpce 3-amino-9-ethylkarbazolu a dansyl hydrazinu na polymerních sítích

V předcházející Kap. 5.3.1 byl prostudován reverzibilní transiminační chemisorpční záchyt jednoduchých aromatických aminů a hydrazinů. Při této aplikaci fungovaly sítě jako selektivní chemisorbent zachycující a posléze uvolňující molekuly adsorptivu. Cestou transiminace je však též možno transformovat primární polymerní sítě na materiály s novými funkčními vlastnostmi, jak je ukázáno v této kapitole.

3-Amino-9-ethylkarbazol a dansyl hydrazin jsou fluorescenčně aktivní aromáty využívané často v biologických a biochemických studiích. V rámci této diplomové práce jsme se rozhodli prostudovat možnost kovalentního záchytu těchto fluoroforů na námi připravené sítě s cílem transformovat tyto sítě na fluorescenčně aktivní porézní materiály. Pro fluorofory jsou v textu použity zkratky: AK = 3-amino-9-ethylkarbazol a DH = dansyl hydrazin. Vlastní záchyt probíhal cestou transiminace s využitím skupin  $-NH_2$  nebo  $-NHNH_2$  přítomných v molekulách fluoroforů. Příklad záchytu fluoroforů je pro případ kopolymerních sítí ukázán na Obr. 44 - 45. Při transiminačních chemisorpčních pokusech bylo vždy odvážené množství polymerní sítě dispergováno v methanolu, ve kterém byl rozpuštěn AK nebo DH v látkovém množství odpovídajícím pětinasobku látkového množství skupin  $CH=N$  v síti. Detailnější uspořádání experimentu je popsáno v Kap. 4.5. Polymerní sítě byly po provedení chemisorpce izolovány a opakovaně promyty methanolem, aby byl ze sítí odstraněn AK nebo DH zachycený případnou fyzisorpcí.



Obrázek 44: Transiminační záchyt AK na rozložitelné spojky kopolymerních sítí P(M1-co-DEBPh) a P(M2-co-DEBPh).

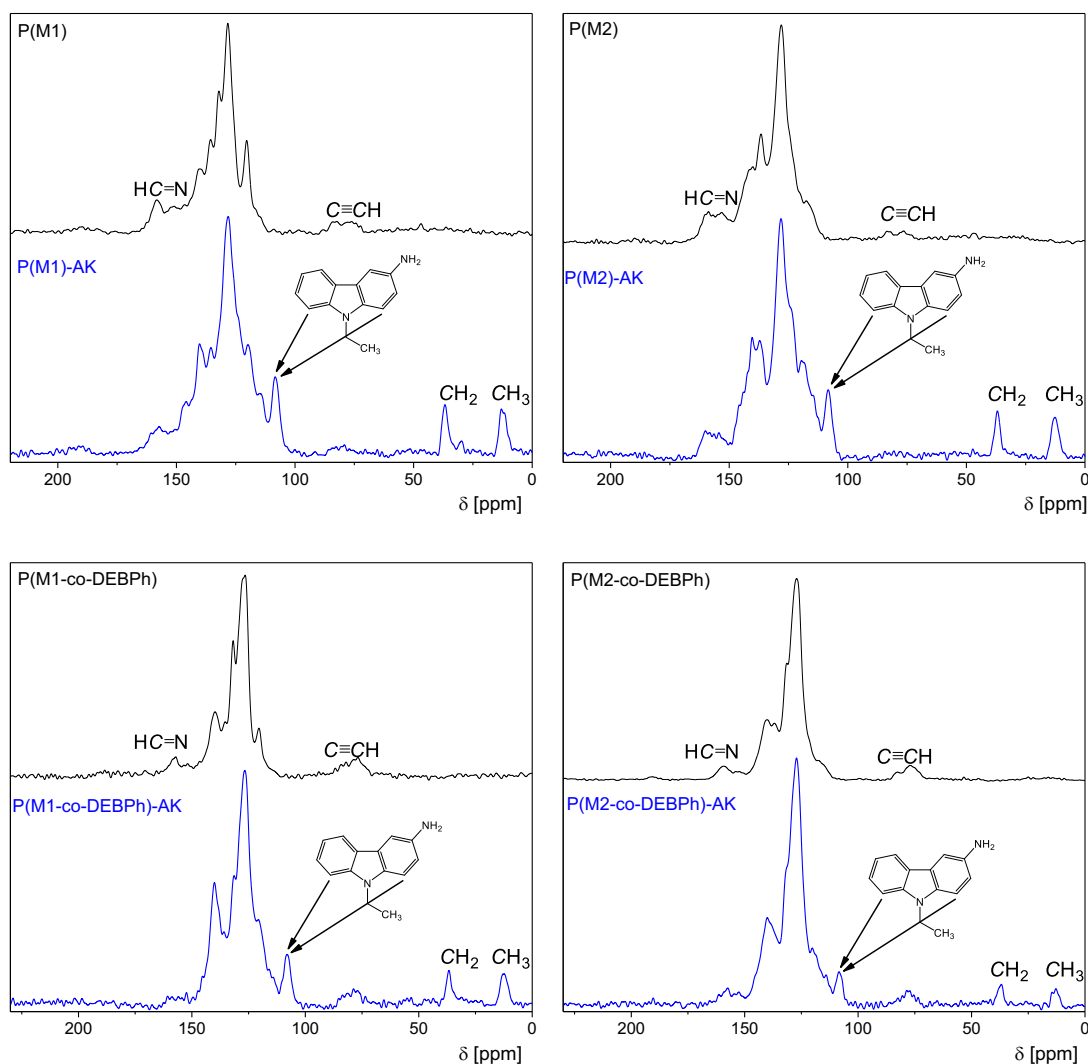


Obrázek 45: Transiminační záchyt DH na rozložitelné spojky kopolymerních sítí P(M1-co-DEBPh) a P(M2-co-DEBPh).

Sítě s chemisorbovaným AK nebo DH byly následně charakterizovány  $^{13}\text{C}$  CP/MAS NMR spektroskopii a metodou adsorpčních a desorpčních izoterem  $\text{N}_2$ . Obr. 46 - 47 ukazují  $^{13}\text{C}$  CP/MAS NMR spektra jednak původních sítí a jednak sítí po chemisorpčních experimentech. Úspěšný chemisorpční záchyt AK je v  $^{13}\text{C}$  CP/MAS NMR spektrech modifikovaných sítí manifestován následujícími signály: (i)  $\delta = 13$  ppm a 37 ppm, které přísluší skupinám  $\text{CH}_3$  a  $\text{CH}_2$  ethylového substituentu chemisorbovaného 3-amino-9-ethylkarbazolu, (ii)  $\delta = 108$  ppm, který odpovídá aromatickým uhlíkům karbazolu podle označení uvedeného na Obr. 46 a (iii)  $\delta = 115$  ppm (špatně rozlišený signál), který patří aromatickým uhlíkům sousedícím s aromatickým uhlíkem, na který je v rozložené spojce navázána  $\text{NH}_2$  skupina. Úspěšný chemisorpční záchyt DH je v  $^{13}\text{C}$  CP/MAS NMR spektrech modifikovaných sítí manifestován následujícími signály:  $\delta = 44$  ppm, který přísluší skupinám  $\text{CH}_3$  methylových substituentů chemisorbovaného dansyl hydrazinu a  $\delta = 115$  ppm, který patří aromatickým uhlíkům sousedícím s aromatickým uhlíkem, na který je v rozložené spojce navázána  $\text{NH}_2$  skupina. Na základě kvantifikace  $^{13}\text{C}$  CP/MAS NMR spekter bylo určeno množství chemisorpčně navázaného AK a DH na jednotlivé sítě (mg/g) a procentuální využití chemisorpčně aktivních  $\text{CH}=\text{N}$  skupin sítě. Tyto hodnoty jsou uvedeny v Tab. 7 a 8. Chemisorpční využití skupin  $\text{CH}=\text{N}$  se pohybovalo od 63 % do 100 %.

Tabulka 7. Hodnoty  $S_{\text{BET}}$ : původních sítí a sítí po chemisorpci limitního množství 3-amino-9-ethylkarbazolu. Množství chemisorbovaného adsorptivu,  $a$ , a chemisorpční využití skupin  $\text{CH}=\text{N}$  bylo určeno metodou  $^{13}\text{C}$  CP/MAS NMR.

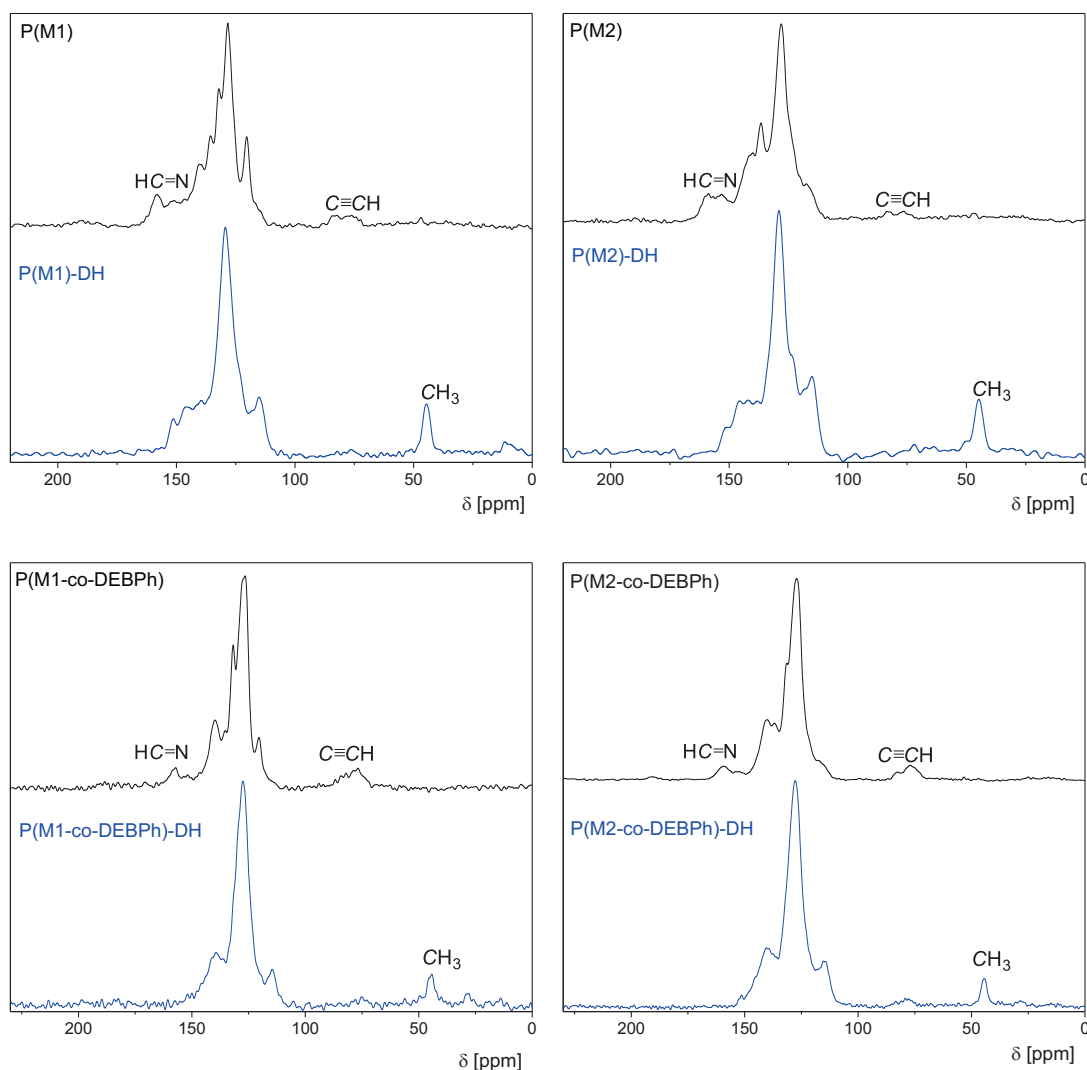
Kód polymerní sítě	$S_{\text{BET}}$ [ $\text{m}^2/\text{g}$ ] Původní síť	Chemisorpce AK		
		$a$ [ $\text{mg}/\text{g}$ ]	Využití $\text{CH}=\text{N}$ skupin sítě [%]	$S_{\text{BET}}$ [ $\text{m}^2/\text{g}$ ]
P(M1)	723	480	100	124
P(M1-co-DEBPh)	423	330	100	231
P(M2)	655	430	83	218
P(M2-co-DEBPh)	484	230	63	260



Obrázek 46:  $^{13}\text{C}$  CP/MAS NMR spektra sítí před a po chemisorpčním záchytu AK.

Tabulka 8. Hodnoty  $S_{\text{BET}}$ : původních sítí a sítí po chemisorpci limitního množství dansyl hydrazinu. Množství chemisorbovaného adsorptivu,  $a$ , a chemisorpční využití skupin  $\text{CH}=\text{N}$  bylo určeno metodou  $^{13}\text{C}$  CP/MAS NMR.

Kód polymerní sítě	$S_{\text{BET}}$ [ $\text{m}^2/\text{g}$ ] Původní síť	Chemisorpce DH		
		$a$ [ $\text{mg}/\text{g}$ ]	Využití $\text{CH}=\text{N}$ skupin sítě [%]	$S_{\text{BET}}$ [ $\text{m}^2/\text{g}$ ]
P(M1)	723	510	88	113
P(M1-co-DEBPh)	423	380	100	160
P(M2)	655	540	100	91
P(M2-co-DEBPh)	484	330	79	80



Obrázek 47:  $^{13}\text{C}$  CP/MAS NMR spektra sítě před a po chemisorpčním záchytu DH.

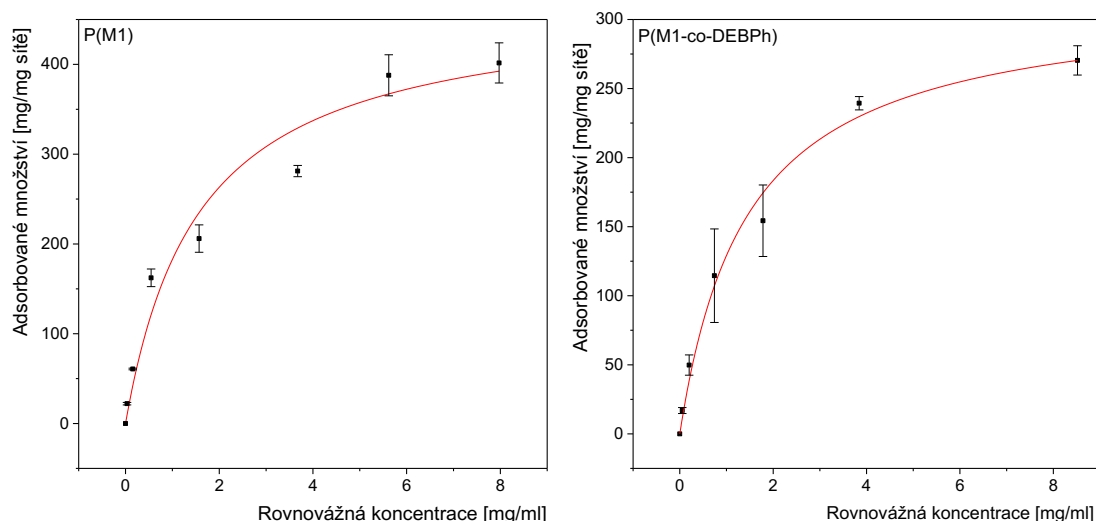
Účinnost chemisorpčního záchytu AK z methanolvého roztoku na polymerní sítě P(M1) a P(M1-co-DEBPh) byla studována též metodou adsorpčních izoterm při laboratorní teplotě. Experimentální uspořádání pokusu je detailně popsáno v Kap. 4.6. Adsorpční izotermy vynesené v proměnných (i) množství zachyceného AK na gram sítě proti (ii) zbytkové (rovnovážné) koncentraci AK v kapalně fázi jsou uvedeny na Obr. 48. Experimentální body adsorpčních závislostí byly proloženy Langmuirovou izotermnou ve tvaru:

$$a = \frac{a_{\max} \cdot k \cdot c}{1 + k \cdot c} \quad (1)$$

kde  $a$  (mg/g) značí adsorbované množství AK při rovnovážné koncentraci AK v roztoku,  $c$  (mg/ml),  $a_{\max}$  je maximální adsorbované množství,  $k$  (ml/mg) je rovnovážná konstanta adsorpce/desorpce. Langmuirovo zpracování poskytlo hodnoty  $a_{\max}$ , které byly ve velmi dobré shodě s hodnotami  $a$  určenými pomocí  $^{13}\text{C}$  CP/MAS NMR. Je tedy možno konstatovat, že při jednorázové chemisorpci, kterou jsme sledovali metodou  $^{13}\text{C}$  CP/MAS NMR a pro kterou byla použita vysoká koncentrace adsorptivu v roztoku ( $\sim 50$  mg/ml), bylo na polymerní síti chemisorbováno limitní množství adsorptivu. Současně je možno konstatovat, že metoda  $^{13}\text{C}$  CP/MAS NMR je spolehlivá pro stanovení (vysokého) množství chemisorpčně zakotveného adsorptivu. Z adsorpčních izoterem na Obr. 48 je dále zřejmé, že k vysokému zachytu AK dochází i při relativně nízkých koncentracích AK v roztoku (např. rovnovážné koncentraci 2 mg AK/ml odpovídá obsah AK v sítích okolo 200 mg/g).

Tabulka 9. Množství chemisorbovaného AK,  $a$  určené  $^{13}\text{C}$  CP/MAS NMR a limitní množství chemisorbovaného AK,  $a_{\max}$  určené z Langmuirovy izotermy (LI).

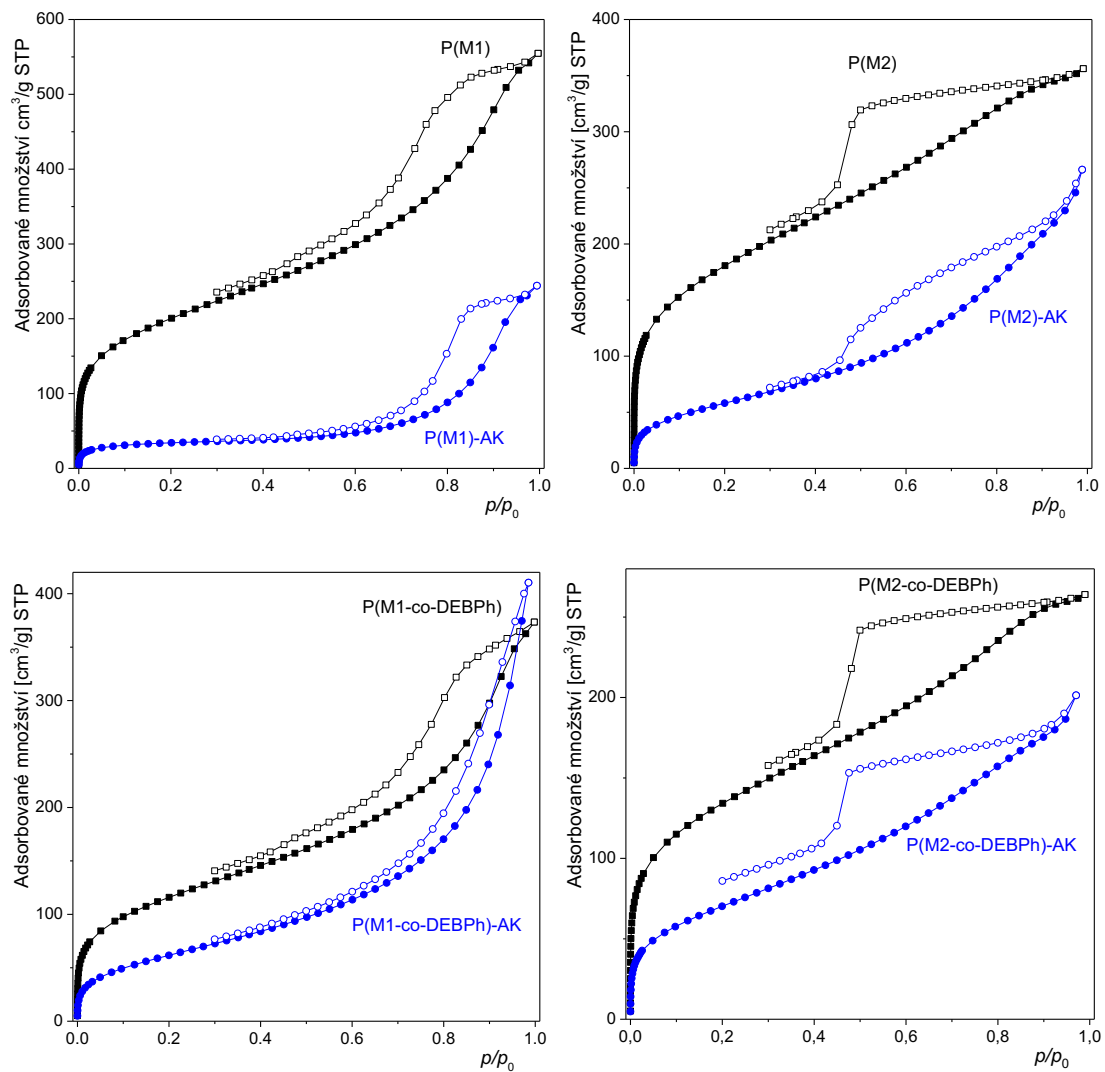
Kód polymerní sítě	$a$ [mg/g] ( $^{13}\text{C}$ CP/MAS NMR)	$a_{\max}$ [mg/g] (LI)
P(M1)	480	470
P(M1-co-DEBPh)	330	316



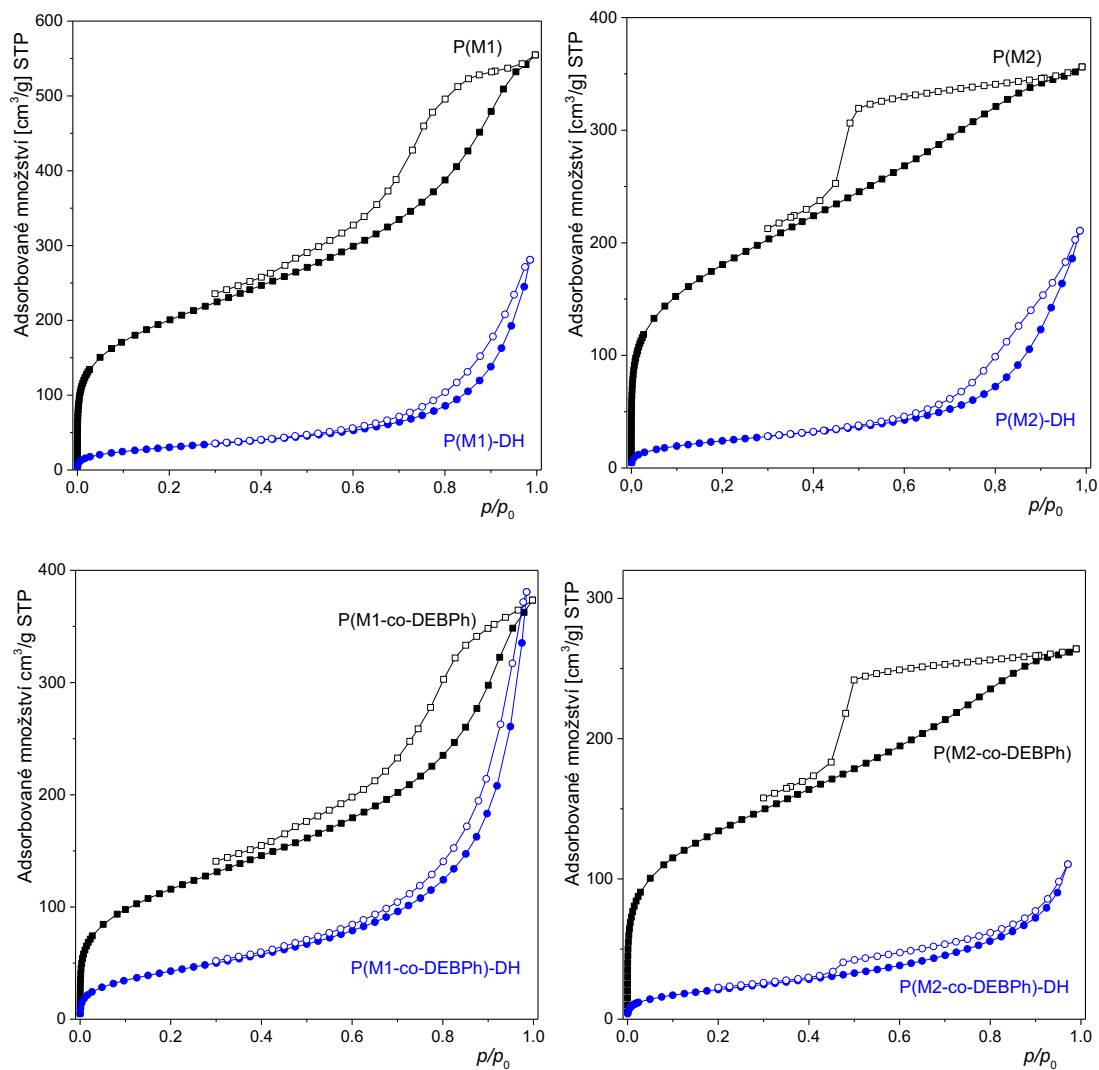
Obrázek 48: Adsorpční izotermy AK na P(M1) a P(M1-co-DEBPh) vynesené jako závislost (i) množství zachyceného AK na gram sítě proti (ii) zbytkové (rovnovážné) koncentraci AK v kapalně fázi. Rozpouštědlo methanol, laboratorní teplota, doba ustavování rovnováhy ~ 12 hod.

Jak je uvedeno v Tab. 7 a 8, testované sítě si po chemisorpčním záchytu AK a DH udržely mikroporézní texturu. Nicméně ve všech případech docházelo k poklesu hodnot  $S_{BET}$ . Výraznější pokles byl pozorován u sítí modifikovaných DH ( $S_{BET}$  od 80 do 160 m<sup>2</sup>/g). Tento pokles zřejmě odráží nižší rigiditu navázaného dansyl hydrazinu, který obsahuje ve své spojnici -C=N-NH- skupinu NH, která umožňuje zvýšenou rotaci. Adsorpční a desorpční izotermy N<sub>2</sub> na sítích modifikovaných AK a DH jsou spolu s izotermami pro nemodifikované sítě uvedeny na Obr. 49 - 50.





Obrázek 49: Adsorpční (plné symboly) a desorpční (prázdné symboly) izotermy N<sub>2</sub> (77 K) na polymerních sítích před a po chemisorpčním záchytu AK.



Obrázek 50: Adsorpční (plné symboly) a desorpční (prázdné symboly) izotermy N<sub>2</sub> (77 K) na polymerních sítích před a po chemisorpčním záchyty DH.

### 5.3.3 Fluorescenční studie polymerních sítí modifikovaných 3-amino-9-ethylkarbazolem a dansyl hydrazinem

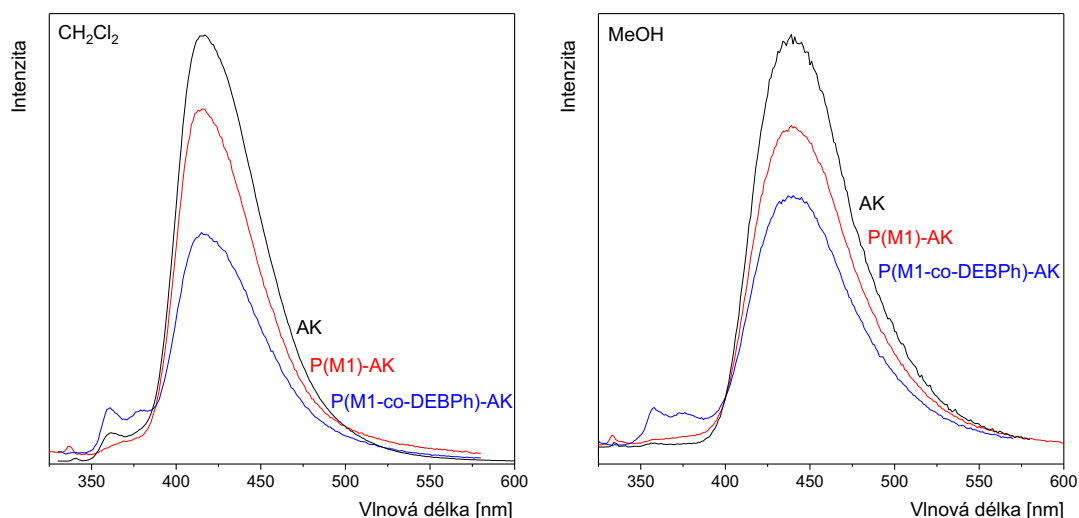
3-Amino-9-ethylkarbazol i dansyl hydrazin si po navázání na všechny testované sítě udržely fluorescenční aktivitu. Sítě s kovalentně navázanými fluorofory dispergované jednak v methanolu a jednak v dichlormethanu vykazovaly intenzivní fluorescenci ve viditelné oblasti po excitaci UV zářením ( $\lambda_{\text{ex}} = 310 \text{ nm}$  a  $378 \text{ nm}$ ). Vlnové délky maxim emisních spekter jsou pro samotné fluorofory a sítě s navázanými fluorofory uvedeny v Tab. 10 a 11. Emisní spektra všech sítí kovalentně modifikovaných AK byla shodná s emisními spektry samotného AK. Pozice emisních maxim nezávisela na excitační vlnové délce ( $310 \text{ nm}$  a  $378 \text{ nm}$ ), lišila se však v závislosti na rozpouštědle použitým na dispergování modifikovaných sítí, respektive rozpuštění AK. V prostředí  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  byla vlnová délka emisního maxima  $415 \text{ nm}$  a v prostředí methanolu  $440 \text{ nm}$ . Posun vlnové délky emise k vyšším hodnotám s narůstající polaritou rozpouštědla je známým jevem, který souvisí s vyšší energetickou náročností změn dipólových momentů molekul polárního rozpouštědla solvatujících fluorescenční molekuly v excitovaném stavu. Sítě modifikované dansyl hydrazinem dispergované v dichlormethanu vykazovaly po excitaci vlnovými délkami  $310 \text{ nm}$  nebo  $378 \text{ nm}$  emisi s maximem  $520 \text{ nm}$ , které bylo stejné jako v případě volného DH rozpuštěného v dichlormethanu. V prostředí methanolu byla emisní spektra sítí modifikovaných DH komplikovanější. Po excitaci vlnovými  $310 \text{ nm}$  i  $378 \text{ nm}$  vykazovaly sítě modifikované DH emisi s vlnovou délkou maxima výrazně nižší než v případě volného dansyl hydrazinu rozpuštěného v methanolu jak je patrné z Tab. 11. Ukázka emisních spekter sítí P(M1) a P(M1-co-DEBPh) modifikovaných AK a DH jsou uvedeny na Obr. 51 - 52.

Tabulka 10. Vlnové délky emisních maxim 3-amino-9-ethylkarbazolu (AK) a polymerních sítí modifikovaných AK v prostředí dichlormethanu a methanolu při použití různých excitačních vlnových délek.

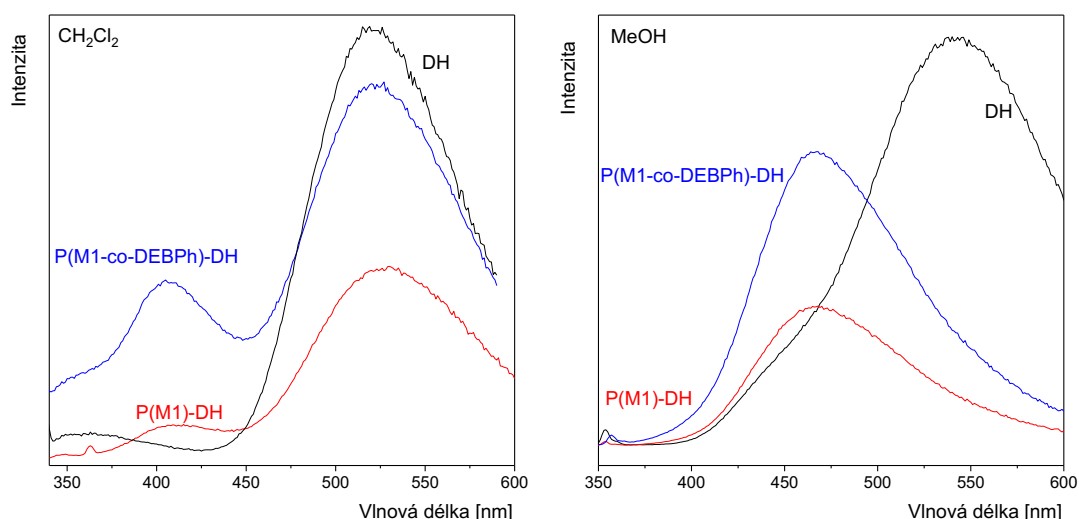
Látka	$\lambda_{\text{ex}} = 310 \text{ nm}$		$\lambda_{\text{ex}} = 378 \text{ nm}$	
	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	MeOH	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	MeOH
AK	415	440	415	440
P(M1)-AK P(M1-co-DEBPh)-AK P(M2)-AK P(M2-co-DEBPh)-AK	415	440	415	440

Tabulka 11. Vlnové délky emisních maxim dansyl hydrazinu (DH) a polymerních sítí modifikovaných DH v prostředí dichlormethanu a methanolu při použití různých excitačních vlnových délek.

Látka	$\lambda_{\text{ex}} = 310 \text{ nm}$		$\lambda_{\text{ex}} = 378 \text{ nm}$	
	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	MeOH	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	MeOH
DH	520	545	520	545
P(M1)-DH P(M1-co-DEBPh)-DH P(M2)-DH P(M2-co-DEBPh)-DH	520	465	520	490
	520	465	520	495
	520	465	520	510
	520	465	520	520



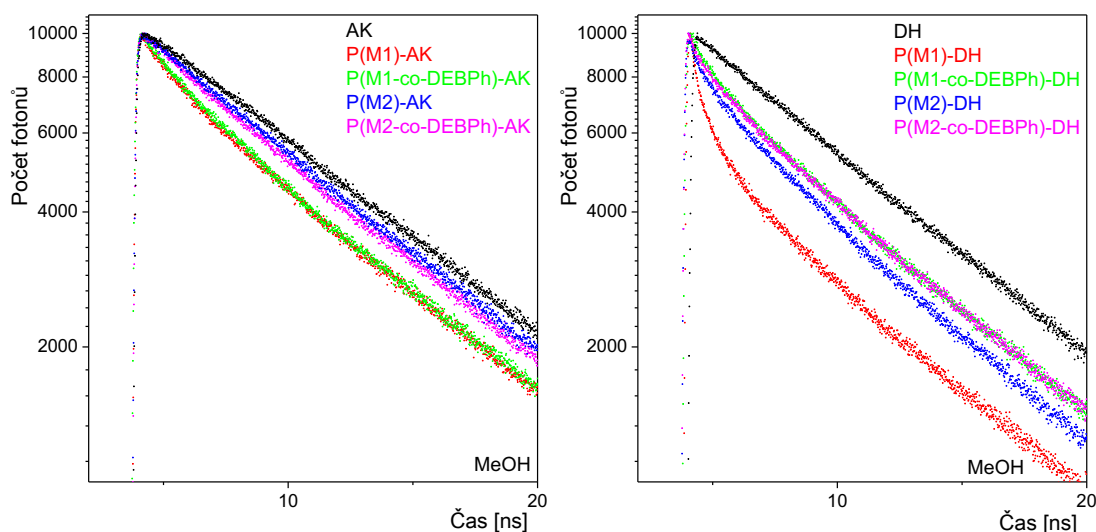
Obrázek 51: Emisní spektra AK a polymerních sítí modifikovaných AK excitovaných UV zářením 310 nm v prostředí dichlormethanu a methanolu.



Obrázek 52: Emisní spektra DH a polymerních sítí modifikovaných DH excitovaných UV zářením 310 nm v prostředí dichlormethanu a methanolu.

Obr. 53 ukazuje počáteční fázi vyhasínání fluorescence volných AK a DH a sítí modifikovaných těmito fluorofory. Vyhasínání bylo měřeno v prostředí methanolu při použití excitační vlnové délky 378 nm. V případě AK a sítí s chemisorbovaným AK bylo vyhasínání sledováno na emisní vlnové délce 440 nm. V případě DH a sítí modifikovaných DH činila sledovaná emisní vlnová

délka 520 nm. Z Obr. 53 je zřejmé, že vyhasínání fluorescence sítí s navázanými fluorofory je rychlejší než vyhasínání samotných fluoroforů rozpuštěných v methanolu. Pro toto zjištění může být navrženo vysvětlení: fluorescenčně aktivní AK a DH chemisorbované na polymerní síť se v excitovaném stavu snadněji zbavují přebytku energie nezářivými přenosy než je tomu v případě volných molekul AK a DH rozpuštěných v roztoku. Při nezářivé deexcitaci AK a DH kovalentně navázaných na povrch sítě může být energie předána dalším (nefluorescenčním) segmentům sítě. V případě volných AK a DH se při nezářivé deexcitaci energie předává koordinovaným (avšak kovalentně nevázaným) molekulám rozpouštědla.



Obrázek 53: Počáteční fáze vyhasínání fluorescence (i) AK a sítí s chemisorbovaným AK a (ii) DH a sítí s chemisorbovaným DH v prostředí methanolu. Excitační vlnová délka 378 nm.

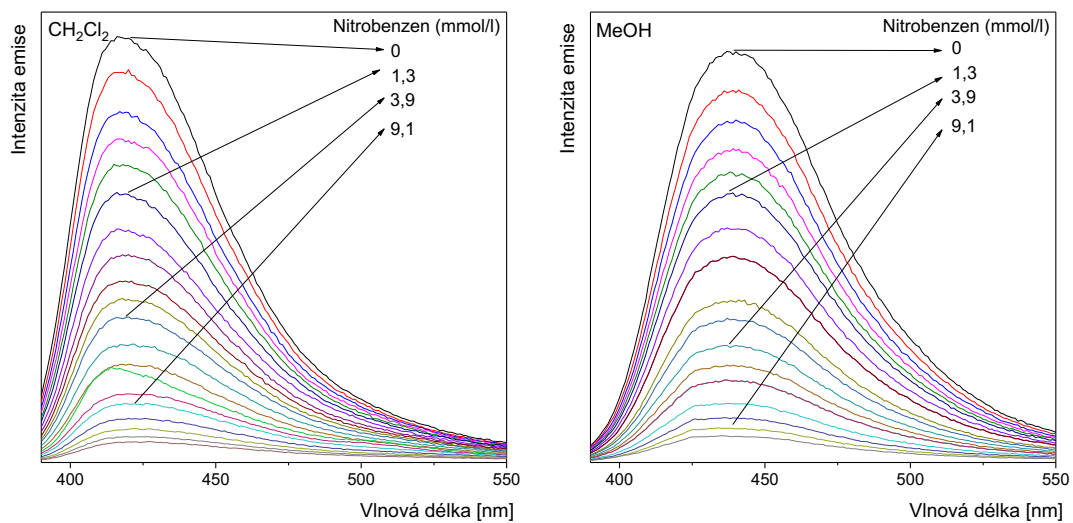
Fluorescenčně aktivní látky bývají často používány nebo testovány jako fluorescenční senzory pro detekci přítomnosti některých (zejména potenciálně nebezpečných) chemikálií v různých systémech. Detekované chemikálie musí mít schopnost snižovat intenzitu fluorescence fluorescenčně aktivních látek. Látky, které tyto schopnosti mají, se nazývají zhašedly fluorescence. Zhášení spočívá ve změně způsobu deexcitace molekuly excitovaného fluoroforu: místo zářivé

deexcitace začne převažovat nezářivá deexcitace. Zhášení fluorescence může být dvojího druhu: dynamické a statické. Při dynamickém zhášení fluorescence předává excitovaný fluorofor svojí energii molekule zhášedla při vzájemné srážce. Při statickém zhášení fluorescence dochází k tvorbě fluorescenčně neaktivního komplexu mezi molekulou fluoroforu a molekulou zhášedla.

Jednou ze skupin látek, jejichž přítomnost je v různých systémech monitorována, jsou nitroaromáty, a to proto, že některé z těchto látek (násobně nitrované aromáty) jsou výbušné. V modelových studiích se používá jako zástupce nitroaromátů nejjednodušší látka, a sice nitrobenzen. Nitrobenzen byl použit jako modelové zhášedlo i v rámci této diplomové práce. Experimentální uspořádání pokusů sledujících zhášení fluorescence je uvedeno v Kap. 4.7.

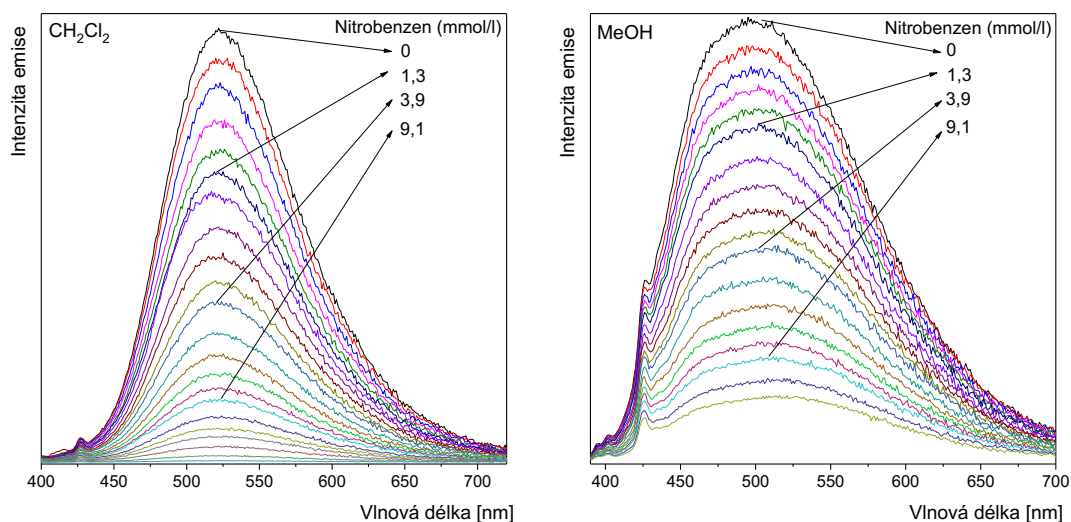
Obr. 54 - 55 ukazují vybrané výsledky získané při studiu zhášení fluorescence modifikovaných sítí P(M1-co-DEBPh)-AK a P(M1-co-DEBPh)-DH. Obrázky ukazují, že fluorescence obou sítí byla účinně zhášena pomocí nitrobenzenu a to jak v prostředí dichlormethanu tak methanolu. Charakter emisních spekter dispergovaných sítí P(M1-co-DEBPh)-AK a P(M1-co-DEBPh)-DH po přidání nitrobenzenu zůstává zachován, s narůstajícím přídatkem nitrobenzenu však klesá intenzita emise. Obr. 56 - 57 ukazují závislost  $I_0/I$  na koncentraci zhášedla v systémech obsahujících jednak P(M1-co-DEBPh)-AK nebo P(M1-co-DEBPh)-DH a jednak samotné fluorofory AK nebo DH v prostředí dichlormethanu. Hodnota  $I_0$  značí intenzitu fluorescence v prostředí bez zhášedla,  $I$  je intenzita fluorescence v prostředí obsahující zhášedlo s danou koncentrací. Strmost této závislosti je úměrná citlivosti fluorescenčního systému na přídatvek zhášedla. Závislosti na Obr. 56 - 57 ukazují, že AK a DH si po chemisorpčním zakotvení na P(M1-co-DEBPh) udržely citlivost vůči nitrobenzenu obdobnou, jakou vykazovaly při molekulárním rozpuštění v roztoku. Při detailnějším rozboru závislostí na Obr. 56 - 57 je možné dokonce konstatovat mírně vyšší fluorescenční citlivost P(M1-co-DEBPh)-AK a P(M1-co-DEBPh)-DH vůči nitrobenzenu v porovnání s citlivostí nezakotvených molekulárně rozpuštěných fluoroforů AK a DH. Toto zjištění může odrážet vysokou afinitu polymerní sítě

P(M1-co-DEBPh) k molekulám nitrobenzenu.

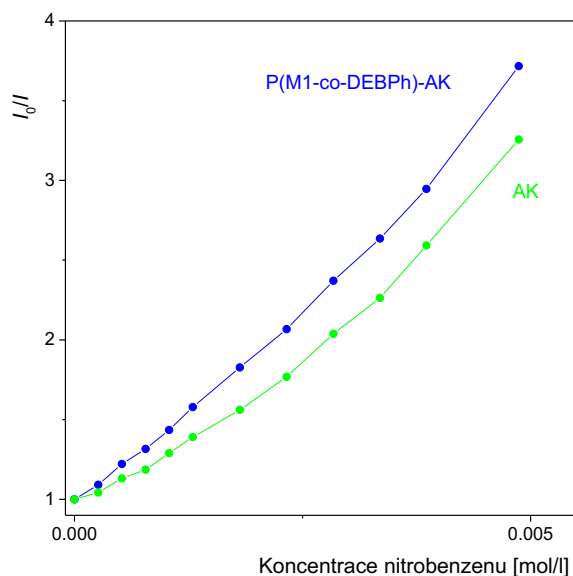


Obrázek 54: Zhášení fluorescence nitrobenzenem pro modifikovanou síť P(M1-co-DEBPh)-AK. 0,039 mg P(M1-co-DEBPh)-AK dispergováno ve 3 ml dichlormethanu nebo methanolu. Vybrané koncentrace nitrobenzenu jsou uvedeny v obrázcích. Excitační vlnová délka 378 nm.

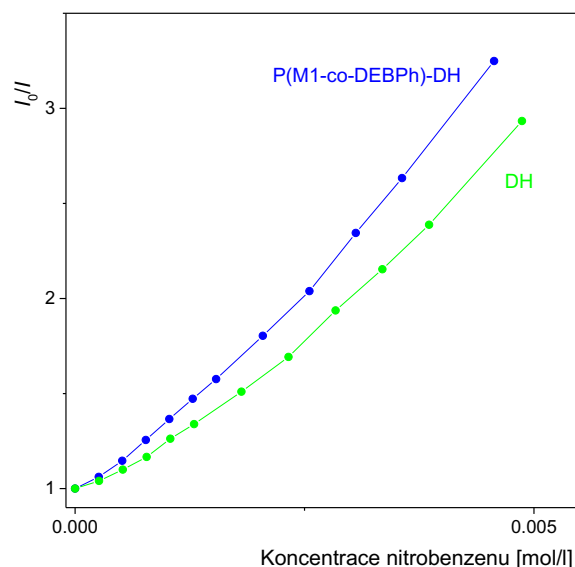




Obrázek 55: Zhášení fluorescence nitrobenzenem pro modifikovanou síť P(M1-co-DEBPh)-DH. 0,039 mg P(M1-co-DEBPh)-DH dispergováno ve 3 ml dichlormethanu nebo methanolu. Vybrané koncentrace nitrobenzenu jsou uvedeny v obrázcích. Excitační vlnová délka 378 nm.



Obrázek 56: Závislost  $I_0/I$  pro modifikovanou síť P(M1-co-DEBPh)-AK na koncentraci zhášedla (nitrobenzen) v prostředí dichlormethanu. Excitační vlnová délka 378 nm.



Obrázek 57: Závislost  $I_0/I$  pro modifikovanou síť P(M1-co-DEBPh)-DH na koncentraci zhášedla (nitrobenzen) v prostředí dichlormethanu. Excitační vlnová délka 378 nm.

Závěrem této kapitoly je možno konstatovat vysokou účinnost chemisorpční modifikovanosti původních sítí pomocí fluorescenčních modifikátorů 3-amino-9-ethylkarbazolu a dansyl hydrazinu. Modifikace probíhá cestou kovalentního navázání těchto fluorescenčně aktivních látek, přičemž zůstává zachována mikroporézní textura sítí byť s nižšími hodnotami  $S_{BET}$ . 3-Amino-9-ethylkarbazol a dansyl hydrazin si i po kovalentním navázání na polymerní sítě zachovávají svoji fluorescenční aktivitu. Kovalentní navázáním 3-amino-9-ethylkarbazolu a dansyl hydrazinu na studované sítě je tedy možno připravit mikroporézní fluorescenčně aktivní materiály. Charakter emisních spekter sítí s navázaným 3-amino-9-ethylkarbazolem je stejný jako charakter spekter samotného fluoroforu. Emisní spektra sítí s navázaným dansyl hydrazinem vykazují v závislosti na použitém rozpouštědle modrý posun v porovnání s emisním spektrem samotného dansyl hydrazinu. Fluorescenční citlivost sítí s navázanými fluorofory na přídavek nitrobenzenu jako modelového nitroaromátu je stejná nebo dokonce mírně vyšší než citlivost samotných molekulárně rozpuštěných fluoroforů.

## 6. Závěr

- Řetězovými koordinačními homopolymerizacemi *N*-(4-ethynylbenzyliden)(4-ethynylanilin)u a *N*-(3-ethynylbenzyliden)(3-ethynylanilin)u a kopolymerizacemi těchto monomerů s 4,4'-diethynylbifenylem byla připravena série mikro/mesoporézních polyacetylenových sítí se specifickým povrchem 423 – 723 m<sup>2</sup>/g. Hlavní řetězce připravených homopolymerních sítí byly propojeny rozložitelnými benzylidenanilinovými spojkami obsahujícími disociovatelnou azomethinovou skupinu. Hlavní řetězce připravených kopolymerních sítí byly propojeny kromě rozložitelných benzylidenanilinových spojek též pevnými (nerozložitelnými) bifenyl-4,4'-diylovými spojkami.
- Bylo prokázáno, že v kyselém prostředí lze s vysokou účinností hydrolyticky štěpit azomethinové spojky sítí za současné změny kovalentní struktury a architektury sítí. Vysoká (téměř stoprocentní) účinnost tohoto procesu svědčí o dobré dostupnosti azomethinových skupin v sítích. Rozložení spojek homopolymerních sítí vedlo ke ztrátě porézní textury sítí. V případě sítí kopolymerních zůstala mikro/mesoporézní textura sítí zachována (byť s nižšími hodnotami specifických povrchů) i po hydrolytickém rozložení benzylidenanilinových spojek: pevné bifenyl-4,4'-diylové meziřetězcové spojky přítomné v kopolymerních sítích tedy dokázaly zabránit zborcení architektury zajišťující porozitu sítí.
- Bylo prokázáno, že k účinnému rozložení azomethinových spojek sítí dochází i cestou transiminace s následujícími primárními aminy a hydraziny: *p*-toluidin, benzylamin, (4-methylfenyl)hydrazin, 3-amino-9-ethylkarbazol a dansyl hydrazin. Rozklad azomethinových spojek byl doprovázen účinnou chemisorpcí aminů a hydrazinů za vzniku nové kovalentní CH=N vazby mezi azomethinovým uhlíkem sítě a dusíkem aminové nebo hydrazinové skupiny chemisorbované molekuly. Při chemisorpci byla zachována porézní textura polymerních sítí byť s nižšími hodnotami specifických povrchů. Detailní studie chemisorpce a desorpce

*p*-toluidinu (modelový adsorptiv) prokázala možnost opětového uvolnění chemisorbovaného adsorptivu ze všech testovaných polymerních sítí. Kopolymerní sítě obsahující pevné spojky zabraňující zborcení architektury umožňovaly navíc opakovanou chemisorpci a uvolnění *p*-toluidinu. S ohledem na mechanismus tvorby nové CH=N skupiny při chemisorpci se mohou na sítě chemisorbovat pouze primární aminy a hydraziny s nesubstituovanou NH<sub>2</sub> skupinou. Sekundární a terciární aminy a hydraziny se substituenty na obou atomech dusíku se naopak na sítě chemisorbovat nemohou.

- Transiminační chemisorpcí reaktivních fluoroforů, 3-amino-9-ethylkarbazolu a dansyl hydrazinu, na *N*-benzylidenanilinové spojky sítí, která probíhala s vysokou účinností, byla do sítí zavedena fluorescenční aktivita, a to při současném zachování mikroporézní textury. Chemisorpčně modifikované sítě dispergované v prostředí methanolu nebo dichlormethanu vykazovaly po excitaci UV zářením (310 a 378 nm) intenzivní fluorescenci ve viditelné oblasti spektra. Charakter emisních spekter sítí s navázaným 3-amino-9-ethylkarbazolem byl stejný jako charakter spekter samotného 3-amino-9-ethylkarbazolu. Emisní spektra sítí s navázaným dansyl hydrazinem vykazovala modrý posun v porovnání s emisním spektrem samotného dansyl hydrazinu. Fluorescenčně aktivní mikroporézní sítě vykazovaly zhášení fluorescence po přidavku nitromenzenu. Fluorescenční citlivost sítí s navázanými fluorofory na nitrobenzen byla stejná nebo dokonce mírně vyšší než citlivost samotných molekulárně rozpuštěných fluoroforů.
- Mikro/mesoporezní sítě s proměnnou architekturou a texturou danou přítomností reaktivních azomethinových skupin by mohly najít uplatnění v analytické chemii. Podle typu sesíťování by tyto sítě mohly fungovat jako jednorázové nebo opakovaně použitelné sorbenty pro chemisorpční prekoncentraci primárních aminů a hydrazinů nebo pro preseparační selektivní izolaci těchto látek ze složitějších směsí. Možné by bylo i opačné využití spočívající v odstranění primárních aminů ze složitějších směsí před

jejich analýzou. Mikro/mesoporezní sítě kovalentně modifikované fluorescenčně aktivními látkami by mohly být využity jako heterogenní fluoresceční detektory citlivé na nitroaromáty.

## 7. Literatura

1. Xu, S.; Luo, Y.; Tan, B., Recent development of hypercrosslinked microporous organic polymers. *Macromolecul Rapid Communications* **2013**, *34* (6), 471-484.
2. Wu, D.; Xu, F.; Sun, B.; Fu, R.; He, H.; Matyjaszewski, K., Design and preparation of porous polymers. *Chemical Reviews* **2012**, *112* (7), 3959-4015.
3. Chaoui, N.; Trunk, M.; Dawson, R.; Schmidt, J.; Thomas, A., Trends and challenges for microporous polymers. *Chemical Society Reviews* **2017**, *46* (11), 3302-3321.
4. Dawson, R.; Cooper, A. I.; Adams, D. J., Nanoporous organic polymer networks. *Progress in Polymer Science* **2012**, *37* (4), 530-563.
5. Slováková, E.; Zukal, A.; Brus, J.; Balcar, H.; Brabec, L.; Bondarev, D.; Sedláček, J., Transition-Metal-Catalyzed Chain-Growth Polymerization of 1,4-Diethynylbenzene into Microporous Crosslinked Poly(phenylacetylene)s: the Effect of Reaction Conditions. *Macromolecular Chemistry and Physics* **2014**, *215* (19), 1855-1869.
6. Gao, H.; Pan, J.; Han, D.; Zhang, Y.; Shi, W.; Zeng, J.; Peng, Y.; Yan, Y., Facile synthesis of microcellular foam catalysts with adjustable hierarchical porous structure, acid-base strength and wettability for biomass energy conversion. *Journal of Materials Chemistry A* **2015**, *3* (25), 13507-13518.
7. Jiang, J. X.; Su, F.; Niu, H.; Wood, C. D.; Campbell, N. L.; Khimyak, Y. Z.; Cooper, A. I., Conjugated microporous poly(phenylene butadiynylene)s. *Chemical Communications (Camb)* **2008**, (4), 486-488.
8. Chen, Q.; Luo, M.; Wang, T.; Wang, J. X.; Zhou, D.; Han, Y.; Zhang, C. S.; Yan, C. G.; Han, B. H., Porous Organic Polymers Based on Propeller-Like Hexaphenylbenzene Building Units. *Macromolecules* **2011**, *44* (14), 5573-5577.
9. Holst, J. R.; Stöckel, E.; Adams, D. J.; Cooper, A. I., High Surface Area Networks from Tetrahedral Monomers: Metal-Catalyzed Coupling, Thermal Polymerization, and "Click" Chemistry. *Macromolecules* **2010**, *43* (20), 8531-8538.
10. Li, G.; Zhang, B.; Yan, J.; Wang, Z., The directing effect of linking units on building microporous architecture in tetraphenyladamantane-based poly(Schiff base) networks. *Chemical Communications (Camb)* **2014**, *50* (15), 1897-1899.
11. Li, B.; Gong, R.; Wang, W.; Huang, X.; Zhang, W.; Li, H.; Hu, C.; Tan, B., A New Strategy to Microporous Polymers: Knitting Rigid Aromatic Building Blocks by External Cross-Linker. *Macromolecules* **2011**, *44* (8), 2410-2414.
12. Tan, L.; Tan, B., Hypercrosslinked porous polymer materials: design, synthesis, and applications. *Chemical Society Reviews* **2017**, *46* (11), 3322-3356.
13. Germain, J.; Hradil, J.; Fréchet, J. M. J.; Svec, F., High Surface Area Nanoporous Polymers for Reversible Hydrogen Storage. *Chemistry of Materials* **2006**, *18* (18), 4430-4435.

14. Li, B.; Gong, R.; Luo, Y.; Tan, B., Tailoring the pore size of hypercrosslinked polymers. *Soft Matter* **2011**, 7 (22), 10910-10916.
15. Lee, J.-Y.; Wood, C. D.; Bradshaw, D.; Rosseinsky, M. J.; Cooper, A. I., Hydrogen adsorption in microporous hypercrosslinked polymers. *Chemical Communications* **2006**, (25), 2670-2672.
16. Yang, Y.; Tan, B.; Wood, C. D., Solution-processable hypercrosslinked polymers by low cost strategies: a promising platform for gas storage and separation. *Journal of Materials Chemistry A* **2016**, 4 (39), 15072-15080.
17. Liu, F.; Kong, W.; Qi, C.; Zhu, L.; Xiao, F.-S., Design and Synthesis of Mesoporous Polymer-Based Solid Acid Catalysts with Excellent Hydrophobicity and Extraordinary Catalytic Activity. *ACS Catalysis* **2012**, 2 (4), 565-572.
18. Sun, Q.; Dai, Z.; Meng, X.; Xiao, F.-S., Homochiral Porous Framework as a Platform for Durability Enhancement of Molecular Catalysts. *Chemistry of Materials* **2017**, 29 (13), 5720-5726.
19. Sun, Q.; Dai, Z.; Liu, X.; Sheng, N.; Deng, F.; Meng, X.; Xiao, F.-S., Highly Efficient Heterogeneous Hydroformylation over Rh-Metalated Porous Organic Polymers: Synergistic Effect of High Ligand Concentration and Flexible Framework. *Journal of the American Chemical Society* **2015**, 137 (15), 5204-5209.
20. Dai, Z.; Sun, Q.; Liu, X.; Bian, C.; Wu, Q.; Pan, S.; Wang, L.; Meng, X.; Deng, F.; Xiao, F.-S., Metalated porous porphyrin polymers as efficient heterogeneous catalysts for cycloaddition of epoxides with CO<sub>2</sub> under ambient conditions. *Journal of Catalysis* **2016**, 338, 202-209.
21. Hanková, V.; Slováková, E.; Zedník, J.; Vohlídal, J.; Sivkova, R.; Balcar, H.; Zukal, A.; Brus, J.; Sedláček, J., Polyacetylene-type networks prepared by coordination polymerization of diethynylarenes: new type of microporous organic polymers. *Macromolecular Rapid Communications* **2012**, 33 (2), 158-163.
22. Slováková, E.; Ješelník, M.; Žagar, E.; Zedník, J.; Sedláček, J.; Kovačič, S., Chain-Growth Insertion Polymerization of 1,3-Diethynylbenzene High Internal Phase Emulsions into Reactive  $\pi$ -Conjugated Foams. *Macromolecules* **2014**, 47 (15), 4864-4869.
23. Masuda, T., Substituted Polyacetylenes: Synthesis, Properties, and Functions. *Polymer Reviews* **2017**, 57 (1), 1-14.
24. Sedláček, J.; Balcar, H., Substituted Polyacetylenes Prepared with Rh Catalysts: From Linear to Network-Type Conjugated Polymers. *Polymer Reviews* **2017**, 57 (1), 31-51.
25. Ivin, K. J., Mol, J. C., *Olefin Metathesis and Metathesis Polymerization*. Academic Press: **1997**.
26. Zhang, Y.; Gao, K.; Zhao, Z.; Yue, D.; Hu, Y.; Masuda, T., Helical poly(phenylacetylene)s containing schiff-base and amino groups: Synthesis, secondary structures, and responsiveness to benzoic acid. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry* **2013**, 51 (24), 5248-5256.

27. Balcar, H.; Sedláček, J.; Vohlídal, J.; Zedník, J.; Blechta, V., New polyacetylenes with aromatic Schiff's base pendant groups by polymerization of benzylidene-ring-substituted N-benzylidene-4-ethynylanilines with Rh-based catalysts. *Macromolecular Chemistry and Physics* **1999**, *200* (12), 2591-2596.
28. Balcar, H.; Sedláček, J.; Zedník, J.; Blechta, V.; Kubát, P.; Vohlídal, J., Polymerization of isomeric N-(4-substituted benzylidene)-4-ethynylanilines and 4-substituted N-(4-ethynylbenzylidene)anilines by transition metal catalysts: preparation and characterization of new substituted polyacetylenes with aromatic Schiff base type pendant groups. *Polymer* **2001**, *42* (16), 6709-6721.
29. Dawson, R.; Laybourn, A.; Clowes, R.; Khimyak, Y. Z.; Adams, D. J.; Cooper, A. I., Functionalized Conjugated Microporous Polymers. *Macromolecules* **2009**, *42* (22), 8809-8816.
30. Stahlová, S.; Slováková, E.; Vaňkátová, P.; Zukal, A.; Kubů, M.; Brus, J.; Bondarev, D.; Moučka, R.; Sedláček, J., 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.
31. Havelková, L. Příprava funkcionalizovaných lineárních a sesíťovaných polyacetylenů. Bakalářská práce, Univerzita Karlova, Praha, **2016**.
32. Kiskan, B.; Weber, J., Versatile Postmodification of Conjugated Microporous Polymers Using Thiol-yne Chemistry. *ACS Macro Letters* **2012**, *1* (1), 37-40.
33. Ratvijitvech, T.; Dawson, R.; Laybourn, A.; Khimyak, Y. Z.; Adams, D. J.; Cooper, A. I., Post-synthetic modification of conjugated microporous polymers. *Polymer* **2014**, *55* (1), 321-325.
34. Guillerm, V.; Weselinski, L. J.; Alkordi, M.; Mohideen, M. I. H.; Belmabkhout, Y.; Cairns, A. J.; Eddaoudi, M., Porous organic polymers with anchored aldehydes: a new platform for post-synthetic amine functionalization en route for enhanced CO<sub>2</sub> adsorption properties. *Chemical Communications* **2014**, *50* (16), 1937-1940.
35. Wood, C. D.; Tan, B.; Trewin, A.; Niu, H.; Bradshaw, D.; Rosseinsky, M. J.; Khimyak, Y. Z.; Campbell, N. L.; Kirk, R.; Stöckel, E.; Cooper, A. I., Hydrogen Storage in Microporous Hypercrosslinked Organic Polymer Networks. *Chemistry of Materials* **2007**, *19* (8), 2034-2048.
36. Drage, T. C.; Snape, C. E.; Stevens, L. A.; Wood, J.; Wang, J.; Cooper, A. I.; Dawson, R.; Guo, X.; Satterley, C.; Irons, R., Materials challenges for the development of solid sorbents for post-combustion carbon capture. *Journal of Materials Chemistry* **2012**, *22* (7), 2815-2823.
37. Dawson, R.; Cooper Andrew, I.; Adams Dave, J., Chemical functionalization strategies for carbon dioxide capture in microporous organic polymers. *Polymer International* **2013**, *62* (3), 345-352.
38. Zhang, Y.; Riduan, S. N., Functional porous organic polymers for



- heterogeneous catalysis. *Chemical Society Reviews* **2012**, 41 (6), 2083-2094.
39. Dong, K.; Sun, Q.; Meng, X.; Xiao, F.-S., Strategies for the design of porous polymers as efficient heterogeneous catalysts: from co-polymerization to self-polymerization. *Catalysis Science & Technology* **2017**, 7 (5), 1028-1039.
  40. Huang, L.; He, M.; Chen, B.; Cheng, Q.; Hu, B., Facile Green Synthesis of Magnetic Porous Organic Polymers for Rapid Removal and Separation of Methylene Blue. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering* **2017**, 5 (5), 4050-4055.
  41. Wang, J.; Li, M.; Jiao, C.; Song, Y.; Wang, C.; Wu, Q.; Wang, Z., Preparation of a magnetic porous organic polymer for the efficient extraction of phenylurea herbicides. *Journal of Chromatography A* **2017**, 1519, 19-27.
  42. Zhou, L.; Hu, Y.; Li, G., Conjugated Microporous Polymers with Built-In Magnetic Nanoparticles for Excellent Enrichment of Trace Hydroxylated Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Human Urine. *Analytical Chemistry* **2016**, 88 (13), 6930-6938.
  43. Xu, Y.; Jin, S.; Xu, H.; Nagai, A.; Jiang, D., Conjugated microporous polymers: design, synthesis and application. *Chemical Society Reviews* **2013**, 42 (20), 8012-8031.
  44. Liu, X.; Xu, Y.; Jiang, D., Conjugated Microporous Polymers as Molecular Sensing Devices: Microporous Architecture Enables Rapid Response and Enhances Sensitivity in Fluorescence-On and Fluorescence-Off Sensing. *Journal of the American Chemical Society* **2012**, 134 (21), 8738-8741.
  45. Xiang, Z.; Cao, D., Synthesis of Luminescent Covalent-Organic Polymers for Detecting Nitroaromatic Explosives and Small Organic Molecules. *Macromolecular Rapid Communications* **2012**, 33 (14), 1184-1190.
  46. Balcar, H.; Cejka, J.; Kubista, J.; Petrusova, L.; Kubat, P.; Blechta, V., Preparation and properties of isomeric N-(4-substituted benzylidene)-4-ethynylanilines and 4-substituted N-(4-ethynylbenzylidene)anilines. *Collection of Czechoslovak Chemical Communications* **2000**, 65 (2), 203-215.
  47. Stahlová, S.; Sedláček, J.; Svoboda, J.; Polášek, M.; Zedník, J., Aromatic Schiff Bases Multiply Substituted with Terminal Ethynyl Groups: Potential Building Blocks for Conjugated Polymers and Oligomers. *Australian Journal of Chemistry* **2015**, 68 (8), 1237-1248.
  48. Vohlídal, J., Julák, A., Štulík, K., *Chemické a analytické tabulky*. Grada Publishing: Praha, **1999**.