

UNIVERZITA KARLOVA V PRAZE

Přírodovědecká fakulta

Studijní program: Makromolekulární chemie



FUNKCIONALIZOVANÉ MIKROPORÉZNÍ POLYMERNÍ
SÍTĚ PŘIPRAVENÉ Z ETHYNYLARENŮ

Functionalized microporous polymer networks prepared
from ethynylarenes

Disertační práce

Školitel: Doc. RNDr. Jan Sedláček, Dr.

Školitel-konzultant: RNDr. Hynek Balcar, CSc.

Praha 2016

Mgr. Sabina STAHLŮVÁ

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

Práce byla financována v rámci řešení následujících projektů: GA UK, č. p. 574612 B-CH, GA ČR č. p. P108/11/1661 a GA ČR č. p. 15-09637S.

PROHLÁŠENÍ

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

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

V Praze dne 29. července 2016

.....

podpis

ABSTRAKT

Byla popsána příprava nové skupiny funkcionalizovaných konjugovaných polymerních sítí využívající kvaternizační polymerizaci ethynylpyridinů s bis(brommethyl)areny. Připravené sítě sestávaly z polyacetylenových hlavních řetězců nesoucích pyridylové a pyridiniumylové postranní skupiny. Sítování bylo zajištěno propojením pyridiniumylových skupin spojkami $-\text{CH}_2(\text{arylen})\text{CH}_2-$. Změnou poměru monomeru a kvaternizačního činidla v násadě bylo možno řídit poměr obsahu pyridylových a pyridiniumylových skupin v sítích (pyridyl/pyridiniumyl = 0 až 1,32). Sítě nevykazovaly permanentní mikroporozitu prokazatelnou dusíkovou adsorpcí při 77 K. Nicméně, všechny sítě byly aktivní při záchytu CO_2 při 293 K. Byla vyslovena hypotéza, že záchyt CO_2 odráží tvorbu dočasné porézní textury sítí cestou konformačních změn segmentů sítí, které jsou umožněny pohyblivostí těchto segmentů za laboratorní teploty.

Byla popsána příprava vysoce funkcionalizovaných konjugovaných polymerních sítí s permanentní porozitou využívající řetězovou koordinační kopolymerizaci acetylenických monomerů. Jako vhodná se pro tyto účely ukázala kopolymerizace 1,4-diethynylbenzenu nebo 4,4'-diethynylbifenyly s mono a diethynylbenzeny funkcionalizovanými skupinami NO_2 nebo CH_2OH . Připravené sítě sestávaly z polyacetylenových hlavních řetězců propojených arylenovými spojkami, přičemž lineární monomerní jednotky sítí nesly v postranních substituentech heteroatomické skupiny, a to v množství až 3,9 mmol/g. Většina připravených sítí vykazovala permanentní mikro/mesoporozitu s hodnotou S_{BET} až 667 m^2/g . Sítě se skupinami NO_2 nebo CH_2OH vykazovaly až o 58 % vyšší kapacitu při adsorpci CO_2 než nefunkcionalizované sítě stejného typu, a to zřejmě díky zvýšení energie interakcí mezi molekulami CO_2 a povrchem sítí v důsledku funkcionalizace povrchu.

Byla připravena a charakterizována série převážně nových multiethynylovaných aromatických monomerů typu Schiffových bazí obsahujících ethynylovaná benzenová jádra propojená methaniminovými skupinami. Diethynylované monomery tohoto typu byly řetězově homopolymerizovány na vysoce funkcionalizované mikro/mesoporézní konjugované polyacetylenové sítě (S_{BET} až 803 m^2/g) s hlavními řetězci propojenými 1,4-fenylen-methaniminovými spojkami různé délky. Zastoupení mikro- a mesopórů v sítích bylo částečně ovlivňováno strukturou polymerizovaného monomeru.

ABSTRACT

The preparation of a new group of functionalized conjugated polymer networks has been described based on spontaneous quaternization polymerization of ethynylpyridines with bis(bromomethyl)arenes. The networks consisted of polyacetylene chains with pyridyl and pyridiniumyl pendants cross-linked with $-\text{CH}_2(\text{arylene})\text{CH}_2-$ links. The variation of the ratio of monomer and quaternization agent in the feed modified the ratio of pyridyl and pyridiniumyl groups in the networks (pyridyl/pyridiniumyl ratios from 0 to 1.32). The networks did not exhibit a permanent microporosity that could be confirmed by nitrogen adsorption at 77 K. Nevertheless, all networks were active in capture of CO_2 at 293 K (up to 0.73 mmol CO_2/g , 750 Torr). It has been hypothesized that CO_2 capture reflected formation of a temporary porous texture of the networks through conformational changes of the network segments enabled by the segments mobility at room temperature.

The preparation of functionalized conjugated polymer networks with permanent micro/mesoporosity (S_{BET} up to 667 m^2/g) has been described that was based on chain coordination copolymerization of acetylenic monomers. The copolymerization of 1,4-diethynylbenzene or 4,4'-diethynylbiphenyl with mono or diethynylbenzenes bearing NO_2 or CH_2OH groups has been demonstrated as particularly efficient. The networks consisted of polyacetylene chains interconnected by arylene links while linear units of the networks possessed pendants substituted with heteroatomic groups in the amount up to 3.9 mmol/g. The networks functionalized with NO_2 or CH_2OH groups exhibited up to 58 % higher adsorption capacity for CO_2 than the non-functionalized networks. Most probably, this was owing to an enhancement of the energy of interaction of CO_2 with the surface of the functionalized networks.

A series of mostly new monomers has been prepared and characterized. The monomers were of aromatic Schiff base type and contained two or three ethynylated benzene rings connected by methanimine groups. Diethynylated monomers were efficiently polymerized in a chain manner to highly functionalized micro/mesoporous (S_{BET} up to 803 m^2/g) conjugated polyacetylene networks with the main chains interconnected with 1,4-phenylene-methanimine links of various length. The relative contents of micro- and mesopores in the networks were partly controlled by the structure of the monomer used for the polymerization.

KLÍČOVÁ SLOVA

Mikroporézní organické polymery, polymerní sítě, konjugované polymery, polyacetyleny, řetězová koordinační polymerizace, spontánní polymerizace, kvaternizace, polycyklotrimerizace, ethynylareny, ethynylpyridin, 1,4-diethynylbenzen, 4,4'-diethynylbifenyl, Schiffovy báze, fotoluminiscence, adsorpce, mikroporozita, specifický povrch, dočasné póry, adsorpční kapacita pro CO₂, adsorpční izotermy.

KEYWORDS

Microporous organic polymers, polymer networks, conjugated polymers, polyacetylenes, chain coordination polymerization, spontaneous polymerization, quaternization, polycyclootrimerization, ethynylarenes, ethynylpyridine, 1,4-diethynylbenzene, 4,4'-diethynylbiphenyl, Schiff bases, photoluminescence, adsorption, microporosity, specific surface area, non-permanent pores, adsorption capacity of CO₂, adsorption isotherms.

PODĚKOVÁNÍ

Na prvním místě bych chtěla poděkovat svému školiteli Doc. RNDr. Janu Sedláčkovi, Dr., za odborné vedení mé disertační práce a také za jeho trpělivost, pozitivní přístup, neustálý zájem a ochotu pomoci mi nejen při jejím sepisování, ale i v průběhu celého Ph.D. studia. Děkuji také za mnoho cenných rad a užitečných informací, kterých se mi od něj v průběhu studia dostalo.

Děkuji také svému školiteli-konzultantovi RNDr. H. Balcarovi, CSc. (ÚFCH JH AV ČR) za pomoc při některých polymerizacích, Ing. A. Zukalovi, CSc., Ing. M. Kubů, Ph.D. a Mgr. J. Pastvovi (ÚFCH JH AV ČR) za změření adsorpčních izoterm, jejich vyhodnocení a za ochotu výsledky konzultovat. Dále děkuji Ing. J. Brusovi, Ph.D. (ÚMCH AV ČR) za změření NMR spekter, RNDr. D. Bondarevovi, Ph.D. a Ing. R. Moučkovi, Ph.D. (Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně) za měření dielektrické spektroskopie u některých mých vzorků, paní K. Langerové (PřF UK) za termogravimetrickou analýzu vzorků, RNDr. J. Svobodovi, Ph.D. (KFMCH PřF UK) za stanovení parametrů pomocí programu Gaussian 09, Mgr. M. Poláškoví, Ph.D. (ÚFCH JH AV ČR) za změření hmotnostních spekter monomerů a RNDr. J. Zedníkovi, Ph.D. (KFMCH PřF UK) za měření fluorescence a NMR spekter v roztoku.

Mé poděkování patří také všem členům KFMCH PřF UK, kteří mi poskytli pomoc a užitečné rady při mé práci.

Můj velký dík patří i členům mé rodiny, kteří mi studium umožnili a celou dobu mě podporovali.

OBSAH

1. LITERÁRNÍ PŘEHLED	9
1.1. Konjugované mikroporézní polymery (CMP)	9
1.2. Funkcionalizované polymery typu CMP	14
1.3. Substituované polyacetyleny	18
1.3.1. Příprava substituovaných polyacetylenů koordinačními polymerizacemi	19
1.3.2. Příprava substituovaných polyacetylenů kvaternizačními polymerizacemi	22
1.3.3. Architektura substituovaných polyacetylenů, mikroporézní polyacetylenové sítě	24
2. CÍLE DISERTAČNÍ PRÁCE	30
3. EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST	31
3.1. Použité chemikálie	31
3.2. Polymerizace	38
3.3. Techniky	40
4. VÝSLEDKY A DISKUZE	45
4.1. Konjugované sítě polyacetylenového typu připravené spontánní polymerizací ethynylpyridinů s bis(brommethyl)areny	45
4.1.1. Polymerizace ethynylpyridinů s 1,4-bis(brommethyl)benzenem	48
4.1.2. Polymerizace 4-ethynylpyridinu s různými bis(brommethyl)areny	55
4.1.3. Aktivita připravených sítí při zachytu N ₂ a CO ₂	57
4.1.4. UV/vis a fotoluminiscenční spektra připravených sítí	61
4.2. Funkcionalizované konjugované sítě polyacetylenového typu připravené kopolymerizací ethynylarenů katalyzovanou [Rh(nbd)acac]	63
4.2.1. Řetězová kopolymerizace mono- a diethynylarenů, složení a texturní parametry připravených sítí	63
4.2.2. Řetězová kopolymerizace diethynylarenů, složení a texturní parametry připravených sítí	73

4.2.3. Aktivita připravených sítí při adsorpci CO ₂	77
4.2.4. Termická stabilita připravených sítí.....	79
4.2.5. UV/vis spektra připravených sítí.....	80
4.3. Nové multiethynylareny s methaniminovými skupinami a jejich katalytická polymerizace.....	82
4.3.1. Syntéza a charakterizace nových aromatických Schiffových bazí násobně substituovaných ethynylovými skupinami.....	82
4.3.2. Katalytická polymerizace aromatických Schiffových bazí násobně substituovaných ethynylovými skupinami.....	92
4.3.2.1. Polycyklotrimerizace <i>N</i> ,1-bis(4-ethynylfenyl)methaniminu.....	92
4.3.2.2. Řetězová polymerizace diethynylovaných Schiffových bazí, složení, texturní parametry a vlastnosti připravených sítí.....	98
5. ZÁVĚR	118
6. REFERENCE.....	121
7. SEZNAM POUŽITÝCH ZKRATEK	128
8. SEZNAM PUBLIKACÍ	132
9. PŘÍLOHY	133

1. LITERÁRNÍ PŘEHLED

1.1. Konjugované mikroporézní polymery (CMP)

V posledním zhruba desetiletí byla oblast výzkumu zabývající se studiem mikro- a mesopórních materiálů obohacena o novou skupinu materiálů tohoto typu, označovaných nejčastěji jako „mikroporézní organické polymery“ (MOP) [1–5]. MOP jsou uhlovodíkové polymery (obsahující někdy i heteroatomické skupiny na bázi atomů O, N, F, S, Cl), u kterých je propojení atomů a skupin realizováno (až na výjimky) kovalentními vazbami. MOP obsahují ve své struktuře velké množství mikropórů, tj. pórů s průměrem do 2 nm, které bývají někdy doprovázeny mesopóry (průměr od 2 do 50 nm), díky čemuž MOP vykazují vysoký specifický povrch v řádu stovek až několika tisíc m²/g. Porézní textura MOP je permanentní a nemění se při kontaktu MOP s rozpouštědlem, jinými slovy MOP jsou nebotnající porézní polymery. V tomto ohledu se MOP zásadně liší od skupiny botnajících porézních polymerů [např. poly(styren-co-divinylbenzen), polybenzimidazol] [6–9], u kterých jsou póry (většinou v oblasti velikostí makro a mesopórů) generovány v důsledku botnání polymeru ve vhodném rozpouštědle, přičemž polymer v suchém stavu je buď neporézní, nebo pouze s nevýraznou porozitou.

Obdobně jako anorganické porézní materiály jsou MOP vyvíjeny a studovány s ohledem na aplikace v oblastech separací, čištění a skladování plynů a par [10–17], záchytu složek (polutantů) z kapalných systémů [18,19] a v oblasti katalýzy [20–24], kde byl dokonce nedávno zaveden pro katalyzátory na bázi MOP speciální termín „porézní polymerní katalyzátory“ (PPC) [25]. Výhody MOP proti anorganickým porézním materiálům spočívají především v jejich nižší hustotě a vyšší chemické odolnosti a v širší variabilitě jejich chemických vlastností, struktury a texturních parametrů. Nevýhodou MOP v porovnání s anorganickými porézními materiály je jejich nižší tepelná odolnost.

S ohledem na rychlý rozvoj výzkumu v oblasti MOP není terminologie tohoto oboru zatím zcela ustálená, materiály MOP jsou někdy označovány i jako „nanoporézní organické polymery“ [17,26] ve snaze zdůraznit, že se průměry pórů v těchto polymerech pohybují často kolem jednoho nanometru. MOP obsahující současně mikro i mesopóry by zřejmě bylo vhodnější označovat adjektivem „mikro/mesoporézní“, častěji se však i pro tuto skupinu MOP používá označení zkrácené, tedy „mikroporézní“. Zbývá dodat, že čistě mesoporézní MOP nebyly v literatuře popsány.

Naprostá většina popsaných MOP má kovalentní strukturu polymerních sítí složených z rigidních segmentů, které jsou v sítích hustě propojeny [1–5]. Tato struktura zabraňuje segmentům sítí zaujmout těsnější uspořádání, v důsledku čehož mezi segmenty vznikají permanentní mikropóry. Případná tvorba mesopórů v MOP (probíhající bez templátování) je vysvětlována mechanismem kovalentního propojování drobných částecek mikroporézního polymeru v průběhu polymerizace za účasti molekul monomeru, přičemž mesopóry vznikají mezi těmito propojenými částčkami [27,28]. Pro tvorbu mesopórů je zřejmě důležitá fázová separace dostatečně malých částecek mikroporézního polymeru s dostatečným počtem a reaktivitou povrchových funkčních skupin. Pro úplnost je třeba doplnit, že vedle početné skupiny MOP se strukturou polymerních sítí existuje ještě menší speciální skupina MOP označovaných jako „polymery s vnitřní mikroporozitou“. Tyto polymery jsou často lineární (a dokonce rozpustné) a obsahují jako hlavní jednotky řetězců „geometricky neskladné“ segmenty odvozené např. od hexafenylbenzenu nebo spirobifluorenu, které zabraňují těsnějšímu upořádání polymerních řetězců v pevné fázi, díky čemuž jsou v polymerech generovány mikropóry a mesopóry [12,29–31]. Polymerům s vnitřní mikroporozitou se však tato práce nebude dále věnovat.

MOP s architekturou polymerních sítí popisované v literatuře se většinou připravují neřetězovou (stupňovitou) polymerizací z monomerů obsahujících v průměru více než dvě polymerizovatelné skupiny na jednu molekulu [1–5,23,32–35]. V řadě případů obsahují připravené MOP rozsáhlé π -konjugované segmenty, jejichž konjugace je jednak dána původní konjugací polymerizovaných monomerů a jednak odráží propojení těchto monomerů do polymerní sítě. Tyto polymery jsou označovány jako „**konjugované mikroporézní polymery**“ (CMP) [36,37]. Právě CMP jsou nejintenzivněji studovanou skupinou MOP. Společným rysem kovalentní struktury CMP je vysoký obsah atomů uhlíku s hybridizací sp^2 nebo sp a naopak nízký (často nulový) obsah atomů uhlíku s hybridizací sp^3 . Segmenty CMP jsou tvořeny aromatickými jádry, která jsou propojena vazbou aren-aren nebo pomocí spojek $-\text{CH}=\text{CH}-$, $-\text{C}\equiv\text{C}-$, $-\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}\equiv\text{C}-$, triazoldiyl, $-\text{N}=\text{N}-$ a dalších. Tyto spojky jsou vytvořeny v průběhu polymerizace [36–38], část z nich však může být již přítomna v polymerizovaných monomerech [35,37,39]. V oblasti materiálového výzkumu jsou různé, většinou rozpustné konjugované materiály intenzivně studovány s ohledem na funkční aplikace (například v oblasti optoelektroniky) využívající zejména delokalizaci elektronů nebo možnost transportu náboje v konjugované látce [40]. V případě CMP je využití konjugace materiálu poněkud prostší. Primárně je totiž při

návrzích a konstrukci CMP využívána především rigidita konjugovaných segmentů, která zajišťuje (spolu s rozsáhlým síťováním) mikroporézní texturu CMP. Je nicméně pravda, že v některých případech byly popsány CMP s dalšími zajímavými vlastnostmi (kromě porézní textury) resultujícími z konjugovaného charakteru těchto polymerů (např. luminiscence), které mohou být aplikačně zajímavé, například pro konstrukci senzorů [41–46].

Při syntéze CMP neřetězovými polymerizacemi se využívají spojovací, cyklotrimerizační a „click“ reakce. Používané monomery obsahují centrální aromatickou část (izolovaná nebo kondenzovaná aromatická jádra), která je násobně substituována funkčními skupinami vhodnými pro polymerizaci [B(OH)₂, B(OR)₂, Br, I, N₃, C≡CH, CN] [36,37]. Oblíbenými monomery pro syntézu CMP jsou monomery nesoucí na aromatickém centru několik terminálních ethynylových skupin. Transformace těchto monomerů, označovaných jako multiethynylareny, na CMP pak probíhá buď jako jejich homopolymerizace nebo kopolymerizace s aromatickými komonomery násobně substituovanými komplementárními skupinami (Br, I, N₃). Možné spojovací a „click“ polymerizace multiethynylarenů na CMP jsou na příkladech polymerizací tetrakis(4-ethynylfenyl)methanu uvedeny ve Schématu 1 spolu s hodnotami specifických povrchů připravených polymerů, S_{BET} , určenými z adsorpčních izoterem N₂ (77 K) podle Brunaera, Emmetta a Telleri [47]. Polymerizace A ve Schématu 1 využívá Sonogashirův crosscoupling mezi ethynylovanými a jodovanými komonomery, polymerizace B představuje oxidativní homocoupling (obě reakce jsou katalyzovány sloučeninami Pd). Polymerizace C probíhá cestou alkyn-azidové „click“ reakce katalyzované sloučeninami Cu. Schéma 1 zachycuje polymerizace, které proběhly v módu C₄ + C₄, tedy polymerizace, při kterých každý z dvojice (ko)polymerizovaných monomerů nesl čtyři polymerizovatelné skupiny [47–49]. Polymerizace probíhající cestou Sonogashirova crosscouplingu byly nicméně provedeny i v módech C₃ + C₃, C₂ + C₃, C₂ + C₄, C₂ + C₆, C₃ + C₄, C₃ + C₆ a C₄ + C₆ [37]. Jako příklad polymerizace probíhající v méně běžném módu je možno uvést C₂ + C₆ polymerizaci 1,4-diethynylbenzenu a hexakis(4-bromfenyl)benzenu na CMP s hodnotou $S_{\text{BET}} = 740 \text{ m}^2/\text{g}$ [50]. Specifický povrch CMP připravených spojovacími reakcemi často (ne však vždy) narůstal s počtem polymerizovaných funkčních skupin připadajících na molekulu monomeru. U CMP připravených z různých monomerů stejné funkcionality pak specifický povrch klesal s narůstající délkou spojek mezi uzly sítě. Například síť s benzen-1,3,5-triyllovými uzly

vykazovala hodnotu $S_{\text{BET}} = 1018 \text{ m}^2/\text{g}$ v případě, že uzly byly propojeny krátkou spojkou $-\text{Ph}'\text{C}\equiv\text{C}-$ a hodnotu $S_{\text{BET}} = 512 \text{ m}^2/\text{g}$ v případě, že byly uzly propojeny delší spojkou $-\text{Ph}'\text{C}\equiv\text{C}-\text{Ph}'\text{Ph}'\text{C}\equiv\text{CPh}'-$ (Ph' je 1,4-fenylen) [51].

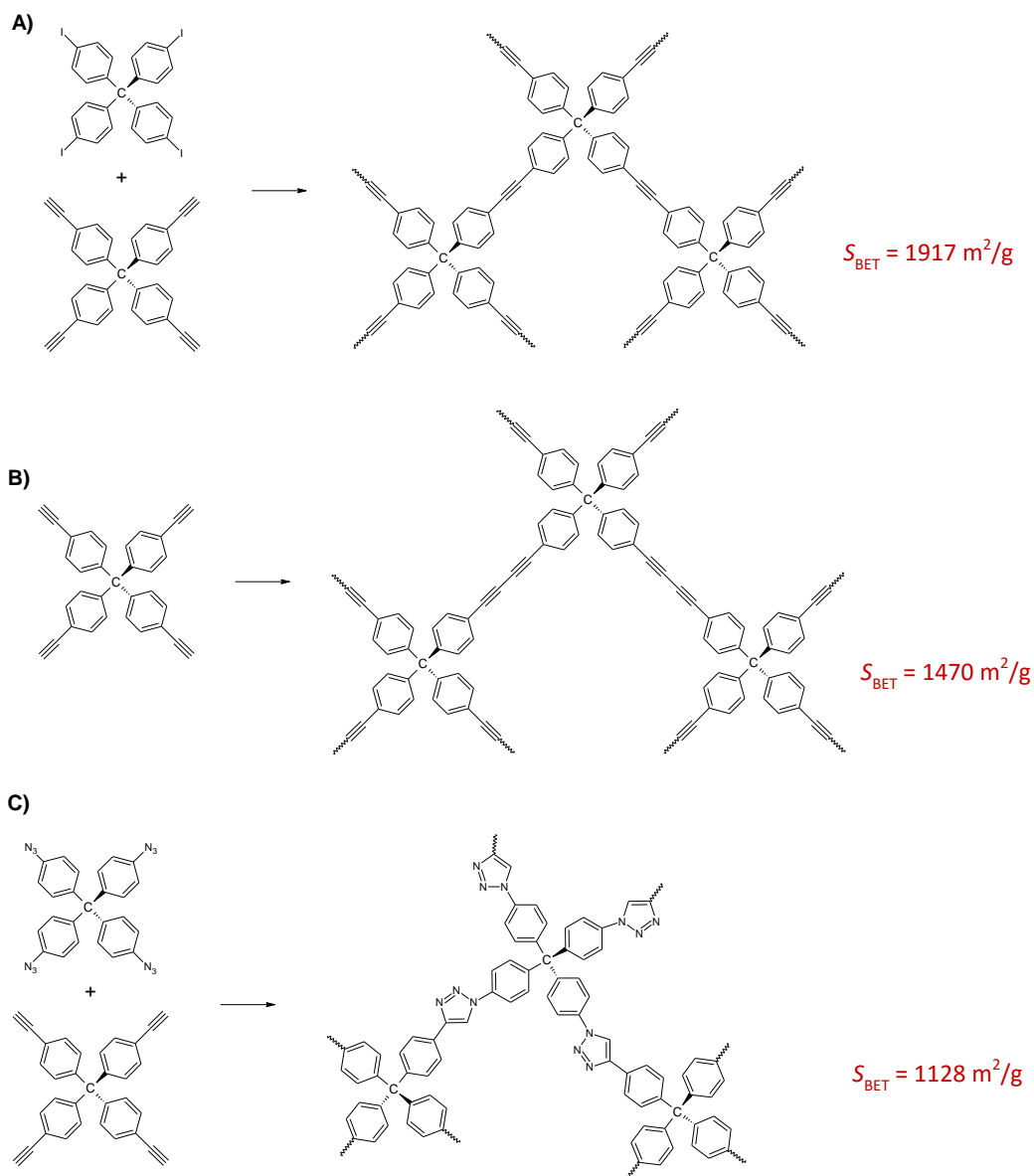


Schéma 1 Vznik CMP neřetězovou polymerizací s použitím reakcí: A - Sonogashirův crosscoupling, B - oxidativní homocoupling, C - alkyne-azid „click“ reakce.

Další možnost transformace multiethynylarenů na CMP představuje jejich polycyklotrimerizace. Jak je známo, cyklotrimerizací monoethynylarenů vzniká směs 1,3,5- a 1,2,4-triarylbenzenů. Zvýšíme-li počet ethynylových skupin v molekule cyklotrimerizovaného substrátu například na dvě, může cyklotrimerizace probíhat v polymerizačním módu jako tzv. polycyklotrimerizace. Schéma 2 ukazuje počáteční fázi

polycyklotrimerizace diethynylovaného monomeru, konkrétně 1,4-diethynylbenzenu. Oligomer (nonamer) ve Schématu 2 vznikl postupným propojování molekul monomeru nebo nižších oligomerů, přičemž při dílčích cyklotrimerizačních krocích vždy reagovaly (tři) ethynylové skupiny z nezávislých molekul monomeru a/nebo oligomerů. Z pohledu polymerní architektury tento nonamer představuje intenzivně větvený (hyper-branched) polymer [52,53]. U polycyklotrimeru této architektury však nelze očekávat mikro/mesoporézní texturu s vysokým specifickým povrchem. Pro tvorbu mikroporů v polycyklotrimerrech je totiž důležité, aby na tvorbě produktu participovala též tzv. intramolekulární cyklotrimerizace. To znamená, že některé dílčí cyklotrimerizační kroky musí proběhnout tak, že spolu zreagují dvě ethynylové skupiny z téže rostoucí makromolekuly a jedna ethynylová skupina pocházející například z molekuly monomeru. Symbolem IC jsou ve Schématu 2 označeny dvě ethynylové skupiny oligomeru, které jsou v dostatečné blízkosti a mohly by tedy podlehnout intramolekulární cyklotrimerizaci. K intramolekulárnímu sesíťování vede samozřejmě i vzájemná cyklotrimerizační reakce tří ethynylových skupin téže makromolekuly. Tato reakce je však méně pravděpodobná.

Úspěšnou polycyklotrimerizaci multiethynylarenů na CMP popsal Liu a spolupracovníci, kteří s použitím $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ jako katalyzátoru za zvýšené teploty polycyklotrimerizovali 1,4-diethynylbenzen, 4,4'-diethynylbifenyl, 1,3,5-triethynylbenzen, 1,2,4,5-tetraethynylbenzen a 3,5,3',5'-tetraethynylbifenyl na CMP s hodnotami S_{BET} v intervalu 1000 až 1250 m^2/g [54]. Ukázalo se, že počet ethynylových skupin konvertovaných v jedné molekule monomeru v průběhu polycyklotrimerizace ovlivnil částečně distribuci velikostí mikroporů, jejíž maximum se s počtem konvertovaných ethynylových skupin posouvalo k nižším hodnotám. Stejný syntetický postup byl použit i při přípravě CMP, ve kterých benzotriylové spojky propojovaly aromatické segmenty typu spirobifluorenu nebo 1,1'-binaftylu [55,56]. V roce 2013 publikovala naše skupina studii zabývající se polycyklotrimerizací 1,4-diethynylbenzenu, 2,6-diethynylnaftalenu a 2,6-diethynylantracenu, tedy diethynylarenů s různým počtem kondenzovaných jader v aromatické části molekuly. Monomery byly polycyklotrimerizovány za laboratorní teploty s použitím katalyzátoru na bázi TaCl_5 [57]. Specifický povrch připravených polycyklotrimerů výrazně závisel na počtu kondenzovaných jader v aromatické části polymerizovaných monomerů: zatímco polycyklotrimer připravený z 1,4-diethynylbenzenu vykazoval hodnotu $S_{\text{BET}} = 1300 \text{ m}^2/\text{g}$, u polycyklotrimeru připraveného z 2,6-diethynylantracenu byl určen marginální specifický povrch okolo

9 m²/g. Ukázalo se, že pokles specifického povrchu odrážel pokles rozsahu intramolekulárně probíhajících cyklotrimerizací (tedy síťování), neboť s narůstající velikostí aromatického centra monomeru se tyto reakce stávaly stericky komplikovanější.

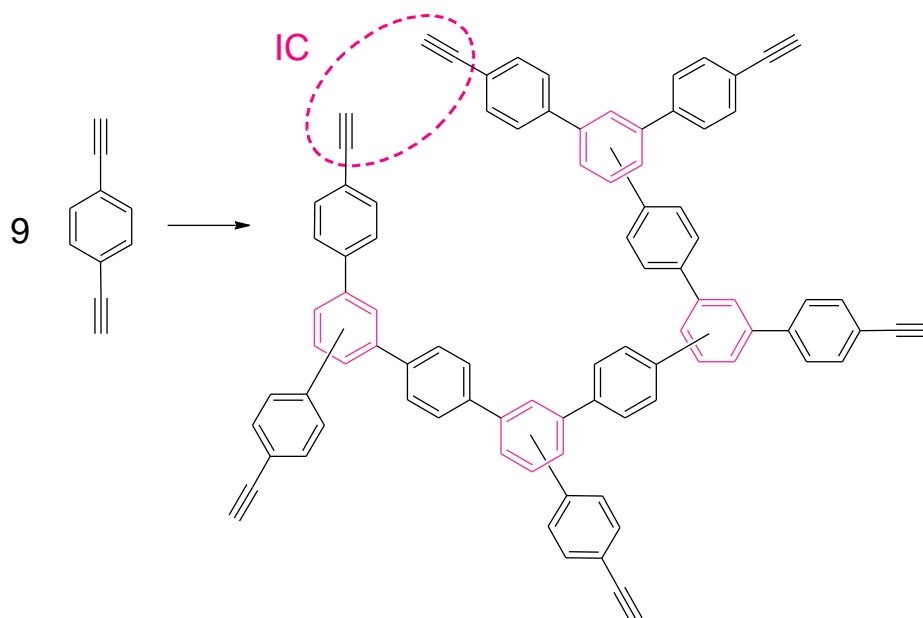


Schéma 2 Počáteční fáze polycyklotrimerizace 1,4-diethynylbenzenu. Barevně jsou označena benzenová jádra vzniklá cyklotrimerizací z ethynylových skupin. IC značí místo na makromolekule, kde může následně dojít k intramolekulárnímu cyklotrimerizačnímu kroku.

1.2. Funkcionalizované polymery typu CMP

V přecházející kapitole byl popsán koncept CMP připravovaných z multiethynylarenů neřetězovými polymerizacemi a popsány příklady nejdůležitějších strukturních typů těchto CMP. Jako příklady byly většinou diskutovány čistě uhlovodíkové polymery. Uhlovodíkové (nefunkcionalizované) CMP vykazují většinou vysoký specifický povrch a jsou zajímavé zejména pro adsorpci vodíku. Primárním parametrem ovlivňujícím kapacitu záchytu H₂ na různých polymerních sorbentech je totiž velikost specifického povrchu sorbentu a optimální průměr mikropórů (0,6 - 0,8 nm) [16,58]. V případě CMP je energie interakcí vodíku s povrchem navíc mírně pozitivně ovlivňována přítomností velkého počtu aromatických segmentů s delokalizovanými elektrony v těchto sorbentech [54]. Vysoká hydrofobicita uhlovodíkových CMP je samozřejmě výhodná i pro záchyt methanu a molekul nepolárních rozpouštědel [59,60]. Pro řadu jiných aplikací,

zejména pro adsorpci CO₂ a pro veškeré katalytické aplikace, jsou však výhodnější funkcionalizované CMP. Vhodná funkcionalizace heteroatomickými skupinami může zvýšit energii interakce povrchu CMP s adsorbovanou látkou, a tím zvýšit adsorpční kapacitu [14,15,39,61] nebo zavést do CMP požadovanou katalytickou aktivitu [25].

Při syntéze CMP jsou někdy heteroatomické funkční skupiny generovány jako spojky mezi monomerními jednotkami. Příkladem je polymerizace tetrakis(4-ethynylfenyl)methanu s tetrakis(4-azidofenyl)methanem, kdy se mezi aromatickými segmenty polymeru generovaly triazoldiylové spojky (Schéma 1C). Ukázalo se, že síť s těmito spojkami znázorněná ve Schématu 1 vykazovala o 60 % vyšší kapacitu záchytu CO₂ než podobná čistě uhlovodíková síť se spojkami $-C\equiv CPh'C\equiv C-$ a podobným specifickým povrchem [15].

Při cílené funkcionalizaci CMP se většinou postupuje metodou přímého zavádění funkčních skupin, při které jsou polymerizovány vhodně funkcionalizované monomery. Tato metoda může být kombinována s postpolymerizační modifikací zavedených funkčních skupin. Na druhou stranu, zavedení funkčních skupin pomocí postpolymerizační modifikace čistě uhlovodíkových CMP je neschůdné vzhledem k nízké reaktivitě uhlovodíkových segmentů CMP. Přímá polymerizace cíleně funkcionalizovaných monomerů může narážet na dva problémy. Prvním je kompatibilita funkčních skupin s katalyzátorem použitým pro polymerizaci. Tento problém lze někdy řešit vhodným chráněním funkčních skupin, například reaktivní skupiny $-OH$ se mohou zavádět do CMP v acetylované formě ($-OOCCH_3$). Skupiny $-OH$ se pak v síti regenerují hydrolyzou skupin $-OOCCH_3$ [42]. Druhý problém je možno označit jako problém sterický. Jak již bylo řečeno, při spojovacích a cyklotrimerizačních polymerizacích multiethynylarenů je třeba, aby monomery obsahovaly dostatečný počet polymerizovatelných skupin, které budou přeměněny na spojky sítě. Další substituce těchto monomerů nepolymerizujícími funkčními skupinami proto může být obtížná z důvodu „nedostatku místa“ pro vhodné umístění těchto skupin. Například další rozsáhlá substituce tetragonálních monomerů ze Schématu 1 při zachování jejich polymerizovatelnosti by zřejmě nebyla úspěšná. Pokud je záměrem funkcionalizace modifikovat adsorpční chování CMP cestou obohacení CMP o některé heteroatomy, je možno navrhnout monomery, u kterých budou heteroatomické skupiny v centru molekuly a nebudou tak bránit transformaci polymerizovatelných skupin, které se budou nacházet na okrajích molekuly [62,63]. Nejjednodušším příkladem takového monomeru je snadno polymerizovatelný tris(4-ethynylfenyl)amin [63]. Při

přípravě funkcionalizovaných CMP s konkrétními skupinami se často používají spojovací polymerizace v módu C2 + C3, přičemž monomer C3 nese pouze tři polymerizovatelné skupiny, monomer C2 pak obsahuje dvě polymerizovatelné skupiny a další nepolymerizovatelnou skupinu nebo skupiny. Detailně se těmito polymerizacemi zabýval Cooper a spolupracovníci [64], kteří publikovali srovnávací studii kopolymerizace 1,3,5-triethynylbenzenu se sérií celkem 22 dibromarenů s dalšími substituenty odvozenými od benzenu, bifenyly, naftalenu, anthracenu, karbazolu a pyridinu. Schéma 3 ukazuje průběh této polymerizace a příklady použitých monomerů typu C2. Většina z připravených sítí vykazovala mikro/mesoporézní texturu s hodnotami S_{BET} 140 – 880 m^2/g . V závislosti na povaze substituentů pak tyto CMP vykazovaly různou afinitu k polárním prostředí a schopnost adsorbovat modelové látky z roztoku.

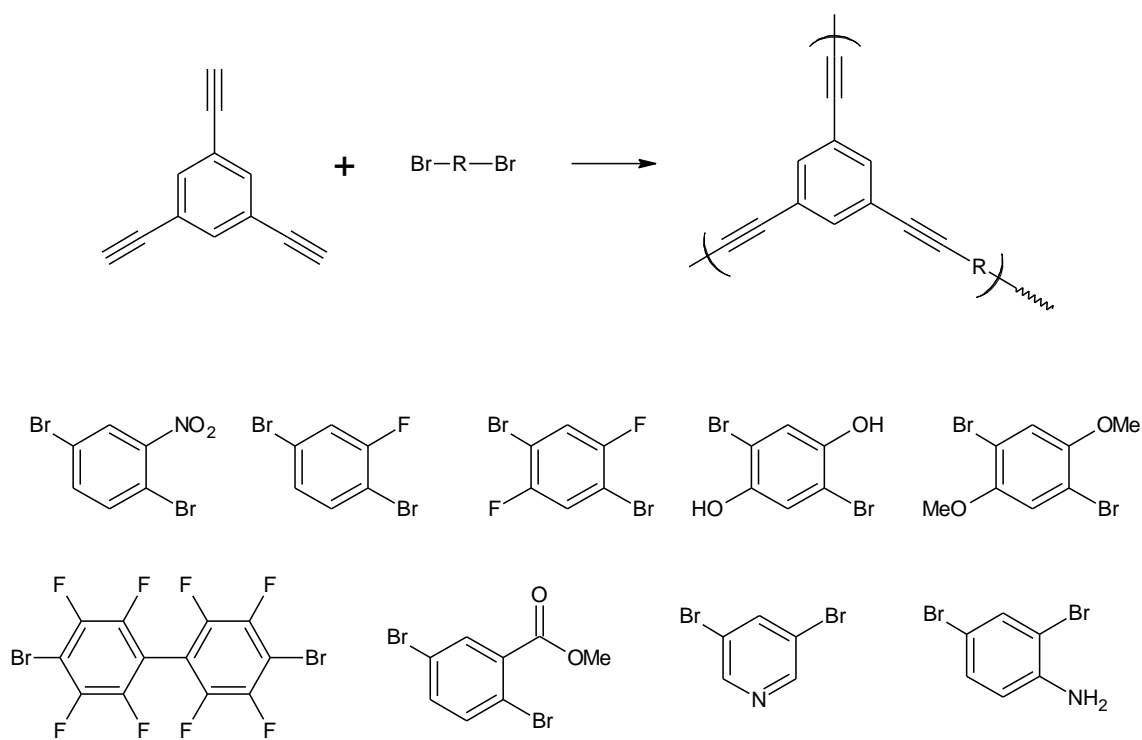
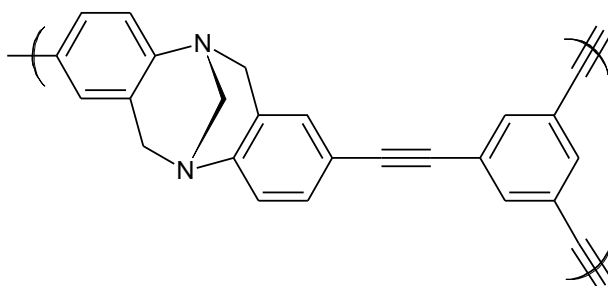


Schéma 3 Spojovací polymerizace C2 + C3 poskytující funkcionalizované CPM. převzato ve zjednodušené formě [64].

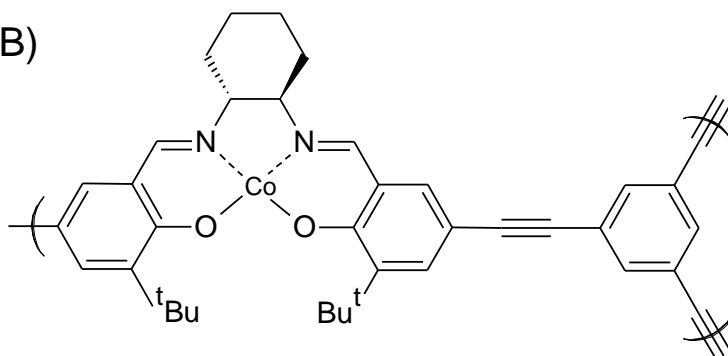
Kopolymerizace 1,3,5-triethynylbenzenu s dibromovaným benzaldehydem byla použita Eddaoudim a spolupracovníky pro přípravu CMP s aldehydickými skupinami ($S_{\text{BET}} \sim 600 \text{ m}^2/\text{g}$), které byly následně modifikovány na skupiny iminové reakcí s primárním aminem [65]. Připravené CMP byly studovány při adsorpci CO_2 . Cestou kopolymerizace C2 + C3 byly připraveny též funkcionalizované CMP aktivní jako heterogenní

katalyzátory. Dva příklady těchto polymerů jsou na Obrázku 1: CMP na Obrázku 1A obsahující bicycklý segment se dvěma atomy dusíku ($S_{\text{BET}} = 750 \text{ m}^2/\text{g}$) byl aktivní jako bazický organokatalyzátor [66]. CMP na Obrázku 2A obsahující substituovaný *N,N'*-ethylenbis(salicylimin)ový segment s koordinovaným iontem Co^{2+} ($S_{\text{BET}} = 965 \text{ m}^2/\text{g}$) fungoval jako organometalický katalyzátor například při transformaci propylenoxidu [27].

A)



B)



Obrázek 1 Katalycky aktivní CMP připravené kopolymerizacemi C2 + C3.

1.3. Substituované polyacetyleny

Jako substituované polyacetyleny jsou tradičně označovány polymery s hlavními řetězci, ve kterých se mezi atomy uhlíku pravidelně střídají jednoduché a dvojně vazby [67–73]. V případě disubstituovaných polyacetylenů jsou oba vinylenové uhlíky monomerní jednotky polyacetyleny substituovány, polymer má tedy obecný vzorec $[-R_1C=CR_2-]_n$. V případě monosubstituovaných polyacetylenů (obecný vzorec $[-HC=CR-]_n$) je substituován pouze jeden z těchto uhlíků. Dvojně vazby hlavního polyacetylenového řetězce se dostávají do částečné vzájemné konjugace, která omezuje rotaci kolem jednoduchých vazeb hlavního řetězce a způsobuje částečnou rigiditu tohoto řetězce. Míra konjugace substituovaných polyacetylenů závisí na konfiguraci hlavního řetězce, větší měrou však na velikosti a typu substituentu(ů), což jsou parametry nejvíce ovlivňující míru stočení rovin sousedních dvojných vazeb, a tím i míru překryvu π orbitalů dvojných vazeb. Obecně platí, že disubstituované polyacetyleny jsou méně konjugované než polyacetyleny monosubstituované. V obou skupinách polymerů vykazují většinou poly(arylacetylen)y vyšší míru konjugace než poly(alkylacetylen)y, zejména pokud jsou substituovány objemným alkylem (*t*-butyl, trimethylsilyl, dlouhý *n*-alkyl). Vyšší míra konjugace poly(arylacetylen)ů je většinou dána částečným propojením konjugace arylových substituentů a hlavních polyacetylenových řetězců.

Z pohledu klasifikace patří substituované polyacetyleny mezi π -konjugované polymery, a to konkrétně do podskupiny polymerů, které je možno připravit polymerizací substituovaných acetylenů. Zde je vhodné zdůraznit, že substituované acetyleny jsou ideálními monomery pro přípravu širšího spektra konjugovaných polymerů. Kromě substituovaných polyacetylenů mohou vhodné acetylenické monomery poskytnout zejména lineární, větvené nebo sesíťované poly(arylenethynylen)y a poly(arylenbutadiynylen)y. Tyto polymery konkrétně s architekturou polymerních sítí byly zmíněny v Kapitole 1.1., Schéma 1A a 1B. Substituované polyacetyleny jsou nejdéle studovanou skupinou konjugovaných polymerů odvozených od acetylenů. Výzkum zaměřený na tyto polymery a na jejich vlastnosti se dokonce již dočkal Nobelovy ceny, kterou v roce 2000 obdrželi H. Shirakawa, A. J. MacDiarmid a A. G. Heeger [74].

Substituované polyacetyleny jsou připravovány prakticky výhradně polymerizací příslušných substituovaných acetylenů. Ostatní způsoby, například polymerizace cestou otevírání kruhů substituovaných cyklooktatetraenů [75], jsou používány okrajově.

Polymerizace substituovaných acetylenů na substituované polyacetyleny probíhají jako řetězové polymerizace. V tomto ohledu se substituované polyacetyleny zásadně liší od většiny ostatních π -konjugovaných polymerů, které jsou připravovány polymerizacemi neřetězovými. Řetězový charakter přípravy substituovaných polyacetylenů je vhodné diskutovat z pohledu nízkých nároků kladených na počet polymerizovatelných skupin na molekule monomeru: nejběžnější lineární polyacetyleny jsou připravovány polymerizacemi monomerů, které nesou pouze jednu polymerizovatelnou ethynylovou skupinu. Oproti tomu, například neřetězová transformace acetylenických monomerů na lineární poly(arylenbutadiynylen)y vyžaduje přítomnost dvou polymerizovatelných ethynylových skupin v jedné molekule monomeru [52].

1.3.1. Příprava substituovaných polyacetylenů koordinačními polymerizacemi

Pro přípravu většiny substituovaných polyacetylenů je používána koordinační polymerizace příslušných acetylenů katalyzovaná sloučeninami a komplexy zejména Rh, Mo, W, Ta a Nb v menší míře pak i Fe, Pd a Ni. Při koordinační polymerizaci je rostoucí polymerní řetězec jedním z ligandů (L) organometalické koordinační částice, MtL_n . V rámci propagačního kroku se k MtL_n koordinuje molekula monomeru (M) a vzniká nestabilní komplex $M-MtL_n$. V důsledku následné redistribuce elektronů v tomto komplexu se koordinovaná molekula monomeru zabuduje jako nová monomerní jednotka do koordinovaného polymerního řetězce (jednotka nejbližší k MtL_n), přičemž dojde k regeneraci komplexu MtL_n , který se pak může účastnit dalšího propagačního kroku. Koordinační polymerizace acetylenů může probíhat dvěma odlišnými mechanismy: (i) jako polymerizace metathesní a (ii) jako polymerizace inzertní. Při metathesním průběhu polymerizace katalyzátor štěpí dvě π vazby v molekule monomeru, mezi původně acetylenickými uhlíky monomeru tak zůstává vazba jednoduchá a mezi monomerními jednotkami v polymeru jsou vazby dvojné [76]. Při inzertní polymerizaci se štěpí pouze jedna π vazba v molekule monomeru, mezi původně acetylenickými uhlíky monomeru tak zůstává vazba dvojná a mezi monomerními jednotkami v polymeru jsou vazby jednoduché [77,78]. Rozdíl mezi polyacetylenem připraveným metathesní a inzertní polymerizací ukazuje Schéma 4.

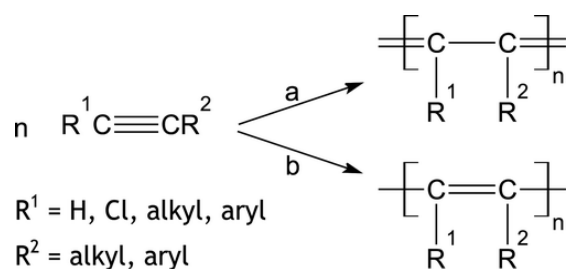
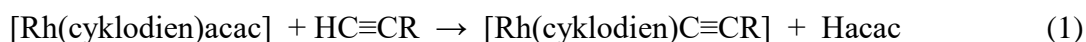


Schéma 4 Polymerizace substituovaných acetylenů probíhající metathesním (a) a inzertním (b) způsobem.

Jako katalyzátory metathesních polymerizací acetylenů se používají sloučeniny a komplexy W, Mo, Ta a Nb [76,79]. Katalyzátory na bázi W a Mo jsou vhodné pro polymerizace monosubstituovaných acetylenů, při polymerizacích disubstituovaných monomerů jsou však málo účinné. Katalyzátory na bázi Ta a Nb naopak polymerizují pouze disubstituované acetyleny. Ve vztahu k monosubstituovaným acetylenům se katalyzátory na bázi Ta a Nb chovají jako cyklotrimerizační katalyzátory a selektivně modifikují tyto monomery na 1,3,5- a 1,2,4-trisubstituované benzeny [52]. Metathesní polymerizace acetylenů probíhá dobře potvrzeným metallacyklobutenovým mechanismem, přičemž vlastními aktivními centry polymerizace jsou metallakarbonové komplexy příslušného přechodného kovu [71,80]. Katalyzátory metathesních polymerizací mají buď přímo strukturu metallakarbonových komplexů [81], nebo jsou příslušné metallakarbony vytvořeny z nekarbonového katalyzátoru v průběhu iniciace reakcí katalyzátoru s kokatalyzátorem nebo se substrátem [82,83]. Metathesní katalyzátory jsou velmi aktivní při polymerizaci uhlovodíkových monomerů a monomerů substituovaných halogeny. Polymerizace monomerů s reaktivnějšími kyslíkatými a dusíkatými skupinami však bývají neúspěšné, neboť funkční skupiny monomerů snadno deaktivují katalyzátor.

Inzertní polymerizace acetylenů jsou nejčastěji katalyzovány neutrálními komplexy Rh, ve kterých je Rh ve formálním oxidačním stavu +I, a které obsahují bidentátně π -koordinované cyklodienové ligandy a další labilněji vázané ligandy [73]. Aktivními katalyzátory jsou především bijaderné komplexy s můstkovými ligandy typu $[\text{Rh}(\text{cyklodien})\text{X}]_2$, ve kterých cyklodien představuje nejčastěji cycloookta-1,5-diene nebo norborna-2,5-dien. Jako můstkové ligandy těchto komplexů mohou fungovat skupiny Cl, OH, OCH_3 a OOCR. Obdobnou aktivitu jako bijaderné komplexy vykazují též monojaderné komplexy typu $[\text{Rh}(\text{cyklodien})\text{acac}]$ obsahující kromě cyklodienového ligandu též bidentátně vázaný acetylacetonátový ligand. Katalyzátory na bázi komplexů Rh

polymerizují pouze monosubstituované acetyleny, neboť pro průběh polymerizace či minimálně pro její iniciační fázi je důležitá přítomnost (dostatečně kyselého) acetylenického vodíku v molekule monomeru. Například transformace katalyzátorů $[\text{Rh}(\text{cyklodien})\text{acac}]$ na prekursory aktivních center polymerizace probíhá za účasti molekuly monomeru podle Rovnice (1).



Při této reakci je předán acetylenický proton ligandu acac (acac je deprotonovaná forma acetylacetonu), přičemž (i) se uvolní acetylaceton označený v Rovnici 1 jako Hacac a (ii) acetylidová částice $-\text{C}\equiv\text{CR}$ se naváže σ -vazbou k centrálnímu atomu komplexu jako nový ligand [84]. V případě iniciační fáze polymerizace $\text{HC}\equiv\text{CR}$ katalyzované např. $[\text{Rh}(\text{cyklodien})\text{Cl}]_2$ je situace obdobná s tím, že acetylenický proton vytvoří s odstupujícím ligandem Cl molekulu HCl [85]. Další reakční kroky a následná propagace polymerizace na Rh katalyzátorech jsou však objasněny méně. Kishimoto a spolupracovníci [86] uvažují, že částice $[\text{Rh}(\text{cyklodien})\text{C}\equiv\text{CR}]$ reaguje s další molekulou $\text{HC}\equiv\text{CR}$ za vzniku částice s hydridovým ligandem $[(\text{cyklodien})\text{Rh}-\text{H}]$ a 1,4-disubstituovaného butadiynu $\text{RC}\equiv\text{C}-\text{C}\equiv\text{CR}$ s tím, že vlastní propagace je zahájena inzercí molekuly monomeru do vazby Rh-H. Poněkud odlišný pohled na propagaci polymerizace monosubstituovaných acetylenů poskytuje mechanismus navržený Ogawou a spolupracovníky [87], který předpokládá, že rostoucí polyacetylenový řetězec je po celou dobu propagace pouze π -koordinován k centrálnímu atomu Rh, a že při každém propagačním kroku dochází k přenosu acetylenického vodíku z monomeru na poslední monomerní jednotku rostoucího řetězce (Schéma 5).

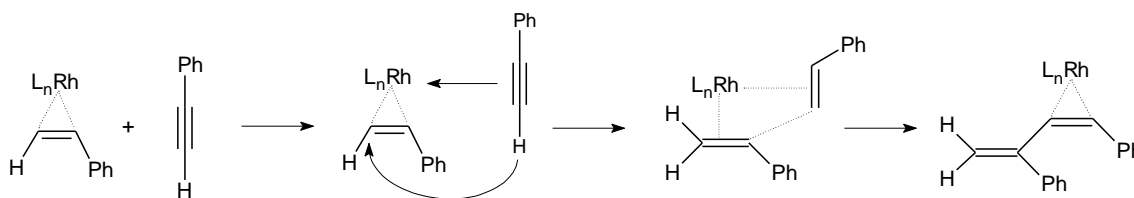


Schéma 5 Mechanismus propagace při polymerizaci monosubstituovaných acetylenů na Rh katalyzátorech navržený Ogawou a spolupracovníky a prezentovaný pro případ polymerizace fenylacetylenů.

Na rozdíl od metathesních katalyzátorů vykazují inertní katalyzátory na bázi komplexů rhodia značnou toleranci k řadě funkčních skupin molekul monomerů, což

umožňuje přípravu polyacetylenů s následujícími heteroatomickými skupinami v postranních substituentech: -F, -Cl, -Br, -I, -NO₂, -NR₂, -CN, -OH, -OR, -COOH, -COOR, -N=N-, -N=CH- [73,88]. Nicméně, katalyzátory na bázi komplexů Rh nejsou většinou kompatibilní s monomery nesoucími skupiny -NH₂, -NHR, -CHO, pyridyl a některé další.

1.3.2. Příprava substituovaných polyacetylenů kvaternizačními polymerizacemi

Acetyleny s pyridylovými substituenty jsou monomery, které pouze neochotně polymerizují cestou koordinační polymerizace s katalyzátory na bázi komplexů přechodných kovů, neboť pyridylové skupiny tyto katalyzátory zřejmě zčásti deaktivují [89,90]. Nicméně, některé z těchto monomerů lze účinně polymerizovat pomocí nekatalyzované spontánní kvaternizační polymerizace zahrnující aktivaci monomeru kvaternizačními činidly (QA) nejčastěji typu alkylbromidů nebo alkyljodidů (RX). Příklad popisující kvaternizační polymerizaci 2-ethynylpyridinu s alkylhalogenidem za vzniku poly(*N*-alkyl-2-ethynylpyridinium halogenid)u ukazuje Schéma 6.

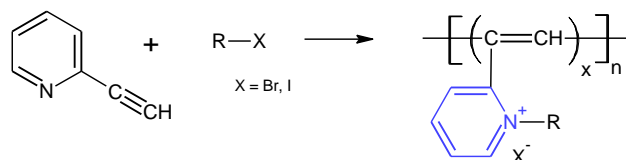


Schéma 6 Spontánní kvaternizační polymerizace 2-ethynylpyridinu.

Kvaternizační polymerizaci acetylenů s pyridylovými substituenty zavedl do polyacetylenové chemie Blumstein a spolupracovníci [91], kteří v práci z roku 1991 popsali polymerizaci 2-ethynylpyridinu, 4-ethynylpyridinu, a 1,2-bis(4-pyridyl)acetyleny v přítomnosti ekvimolárního množství QA a vzniklým produktům přiřadili strukturu iontových polyacetylenů s *N*-alkylpyridiniumylovými substituenty. Publikace navazující na tuto práci se pak většinou věnovaly pouze polymerizaci 2-ethynylpyridinu, pro kterou byla použita velmi široká škála QA, pomocí kterých byly modifikovány vlastnosti připravených polymerů. Kromě kvaternizačních činidel typu alkylhalogenidů se jako vhodná ukázala činidla typu acyl chloridů, a taktéž kyselina chlorovodíková a brom [92–94].

Schéma 7 ukazuje návrh mechanismu kvaternizační polymerizace ethynylpyridinu aktivovaného alkyhalogenidem [92,95]. První krok tohoto mechanismu uvažuje kvaternizaci monomeru. Důsledkem kvaternizace je změna rozložení elektronové hustoty na ethynylové skupině *N*-alkyl-2-ethynylpyridinium halogenidu, díky které nese α uhlík ethynylové skupiny parciální kladný náboj. Na tento α uhlík se v dalším kroku přesouvá nukleofil přítomný v systému, tedy buď (i) nekvaternizovaná molekula monomeru s nukleofilním atomem dusíku, která se naváže vazbou N-C, nebo (ii) halogenidový anion X^- z QA. V každém případě vzniká karbanion se záporným nábojem lokalizovaným na β uhlíku původní ethynylové skupiny. Tato částice je považována za primární aktivní centrum polymerizace, která v propagačních krocích probíhá jako řetězová aniontová polymerizace aktivovaných (kvaternizovaných) molekul 2-ethynylpyridinu.

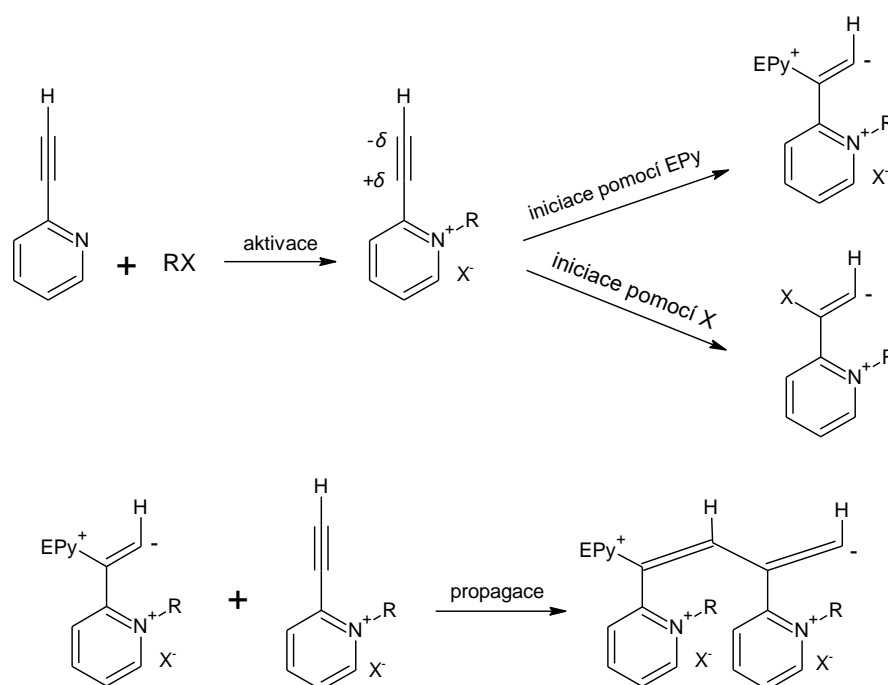


Schéma 7 Návrh mechanismu polymerizace 2-ethynylpyridinu aktivovaného alkyhalogenidem.

Mechanismus uvedený ve Schématu 7 uvažuje, že 2-ethynylpyridin je v průběhu propagace zabudován do polymerního řetězce pouze po své předchozí kvaternizaci. Některé studie však ukazují, že polymery vzniklé kvaternizační polymerizací ethynylpyridinů obsahují vedle kvaternizovaných monomerních jednotek též jednotky nekvaternizované, tedy, že některé takto připravené polyacetyleny mohou mít kovalentní strukturu lineárních polyacetylenů s jednotkami substituovanými jak pyridiniumylovými

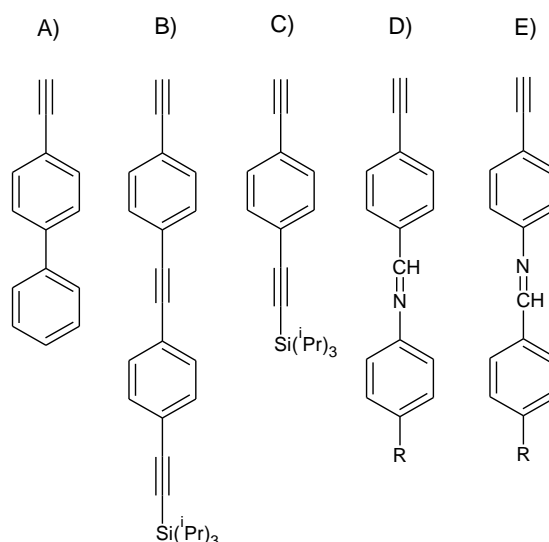
tak pyridylovými substituenty [93,96,97]. Mezním příkladem je polymer 2-ethynylpyridinu připravený s použitím velmi objemného kvaternizačního činidla typu benzyl bromidu nesoucího v polohách 3 a 5 na jádře skupiny $-OCH_2-$ s navázanými 3,5-bis(benzyloxy)fenylovými substituenty [98]. Pro tento polymer udávají autoři molární poměr kvaternizovaných a nekvaternizovaných monomerních jednotek rovný pouze 1/9.

1.3.3. Architektura substituovaných polyacetylenů, mikroporézní polyacetylenové sítě

Lineární polyacetyleny

Naprostá většina substituovaných polyacetylenů popsaných v literatuře je složena z makromolekul s lineární architekturou, a to jak v případě polyacetylenů získaných koordinačními polymerizacemi, tak v případě polyacetylenů vzniklých kvaternizačními polymerizacemi ethynylpyridinů. Lineární polyacetyleny byly připraveny polymerizacemi monomerů obsahujících jednu polymerizovatelnou ethynylovou skupinu, v případě kvaternizačně vzniklých polymerů pak za účasti QA s jednou kvaternizující skupinou. V literatuře bylo až dosud popsáno několik set lineárních polyacetylenů připravených koordinačními polymerizacemi a několik desítek polyacetylenů vzniklých kvaternizačně. Velkou skupinu polyacetylenů tvoří monosubstituované polyacetyleny připravené koordinačně s použitím katalyzátorů na bázi komplexu Rh [67–71,73,76,99]. Katalyzátor ze skupiny rhodiových komplexů byl vybrán i pro řešení zadání této disertační práce. Katalyzátory na bázi komplexů Rh dobře polymerizují především následující skupiny monomerů: (i) arylacetyleny a jejich deriváty se substituentem/substituenty na jádře (ii) *N*-propargylamidy a propargyl estery karboxylových kyselin a (iii) estery propiolové kyseliny. Obrázek 2 ukazuje několik arylacetylenických monomerů s rigidními substituenty, které byly úspěšně polymerizovány na Katedře fyzikální a makromolekulární chemie PřF UK v Praze [84,100–104] a zkušenosti z těchto polymerizací byly využity při plánování experimentů této disertační práce. Monomery (B) a (C) z Obrázku 2 obsahují kromě jedné koncové ethynylové skupiny i jednu nebo dvě ethynylové skupiny vnitřní. Při polymerizacích katalyzovaných komplexy Rh byly transformovány pouze koncové ethynylové skupiny monomerů za vzniku lineárních polymerů obsahujících v postranních substituentech nezměněné vnitřní ethynylové skupiny podílející se na zvýšení konjugace těchto substituentů [100,101]. S použitím rhodiových katalyzátorů též ochotně

polymerizovaly monomery typu monoethynylovaných *N*-benzylidenanilinů se substituenty R tvořenými jak alkylovými tak heteroatomickými skupinami [Obrázek 2, monomery (D) a (E)], přičemž ve vzniklých lineárních polymerech zůstávala zachována postranní methaniminová skupina, -CH=N- [102–104].



Obrázek 2 Monosubstituované polyacetyleny úspěšně koordinačně polymerizované ve skupině speciálních polymerů na PřF UK (katalýza – komplexy Rh).

V případě polyacetylenů připravených kvaternizační technikou byl ve většině případů použit jako monomer 2-ethynylpyridin a složení (lineárního) polymeru bylo modifikováno volbou vhodného kvaternizačního činidla. Z pohledu zadání této disertační práce jsou zajímavé polymerizace využívající QA s aromatickými segmenty typu X-(CH₂)_n-Ar nebo X-(CH₂)_n-O-Ar (X = Br, I, Ar = aren). Příkladem těchto QA je Br-(CH₂)₂-Ph'-OH [105] nebo Br-(CH₂)₆-O-Ph'-N=N-Ph'-CN (Ph' je 1,4-fenylen) [106], které byly úspěšně použity Galem a spolupracovníky.

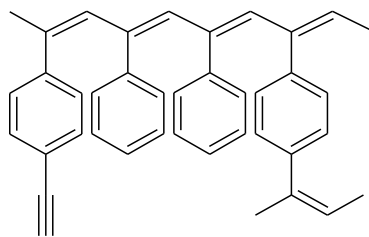
Lineární polyacetyleny jsou většinou dobře rozpustné polymery, ze kterých lze připravit tenké filmy nebo membrány cestou nanášení z roztoků. Tyto polymery jsou studovány především s ohledem na možné aplikace v elektronice, fotoelektronice, při konstrukci senzorů a v oblastech chirálních a membránových separací [67–72,76,96,107].

Rozvětvené a sesíťované polyacetyleny

Paralelně s výzkumem zaměřeným na vývoj lineárních polyacetylenů byla též věnována pozornost přípravě a charakterizaci polyacetylenů s rozvětvenou nebo sesíťovanou architekturou makromolekul. Počet publikací věnovaných těmto polymerům je však o jeden až dva řády nižší než počet publikací zabývajících se lineárními polyacetyleny. Systematické studie zabývající se rozvětvenými a sesíťovanými polyacetyleny se pak věnují výhradně polymerům připravovaným koordinačními polymerizacemi.

Lineární polyacetyleny je možno transformovat zejména na sesíťované polymery různými postpolymerizačními reakcemi postranních funkčních skupin. Například lineární polyacetylen připravený z monomeru (C) z Obrázku 2 byl postpolymerizačně desilylován za vzniku lineárního poly[(4-ethynylfenyl)acetylen]u, který byl následně termicky sesíťován vzájemnými reakcemi (cyklotrimerizace a/nebo oxidativní coupling) volných ethynylových skupin nacházejících se v poloze 4 na postranních fenylech. Vzniklá síť byla spektrálně charakterizována, avšak nebyly sledovány její funkční vlastnosti [101]. Postpolymerizační síťování lineárních polyacetylenů reakcemi postranních funkčních skupin popsali například též Pauly a Theato [108,109] a Masuda a spolupracovníci [110].

Pro přímou přípravu rozvětvených a sesíťovaných polyacetylenů se jako nejvhodnější ukázalo použití (ko)polymerizačních násad s průměrným počtem polymerizovatelných ethynylových skupin na molekulu monomeru vyšším než jedna. Yang a spolupracovníci [111–114], a taktéž Ye a spolupracovníci [115] použili směs fenylacetyleny a diethynylbenzenu (izomer 1,4- nebo 1,3-) a připravili rozvětvené poly(fenylacetylen)y, jejichž kovalentní struktura je ukázána na Obrázku 3. Pro polymerizace byly cíleně zvoleny katalyzátory na bázi komplexů Ni a Pd, které vykazovaly nižší aktivitu k postranním ethynylovým skupinám na lineárních jednotkách vzniklých z diethynylbenzenu, čímž bylo zabráněno sesíťování produktu a byly připraveny pouze rozvětvené polymery s vysokým obsahem nezreagovaných postranních ethynylových skupin. Yang a spolupracovníci testovali tyto polymery jako součást chemických senzorů [112,116], Ye a spolupracovníci použili větvené poly(fenylacetylen)y jako prekursorů pro přípravu nosičů heterogenních katalyzátorů [117].



Obrázek 3 Rozvětvený poly(fenylacetylen) připravený kopolymerizací fenylacetylenu a 1,4-diethynylbenzenu.

Dvojici monomerů, fenylacetylen a 1,4-diethynylbenzen, a rhodiový katalyzátor iniciující živou koordinační polymerizaci použili též Masuda a spolupracovníci pro přípravu rozpustného hvězdicovitého poly(fenylacetylen)u. Při této syntéze byl nejprve zpolymerizován fenylacetylen na lineární řetězce zhruba stejné délky nesoucí na svých koncích aktivní centra koordinační polymerizace. Do polymerizační směsi bylo následně přidáno malé množství 1,4-diethynylbenzenu, jehož molekuly se jako monomerní jednotky začaly připojovat na aktivní konce poly(fenylacetylen)ových řetězců a současně způsobily propojení těchto řetězců v místech jejich konců za vzniku polymeru s architekturou polymerní hvězdice [118]. První homopolymerizaci diethynylovaného arenu zřejmě popsali Masuda a spolupracovníci, kteří polymerizovali 1,2-diethynylbenzen s použitím komplexu $[\text{Rh}(\text{nbd})\text{Cl}]_2$ jako katalyzátoru [119]. Produktem polymerizace byla nerozpustná polymerní síť, ve které byly polyacetylenové řetězce propojeny 1,2-fenylenovými spojkami, nicméně produkt obsahoval též segmenty indenového typu, které vznikly intramolekulární cyklizací 1,2-diethynylbenzenu. Polymerní síť obsahovala nezreagované postranní ethynylové skupiny na lineárních jednotkách. Na základě infračervených spekter polymeru bylo zastoupení lineárních jednotek odhadnuto na 70 %. Funkční vlastnosti poly(1,2-diethynylbenzen)u nebyly studovány.

V roce 2012 popsala naše skupina homopolymerizace 1,3-diethynylbenzenu, 1,4-diethynylbenzenu a 4,4'-diethynylbifenyly katalyzované komplexy $[\text{Rh}(\text{nbd})\text{acac}]$, $[\text{Rh}(\text{cod})\text{acac}]$ a $[\text{Rh}(\text{nbd})\text{Cl}]_2$ v prostředí dichlormethanu [120]. Produktem těchto polymerizací byly nerozpustné polymerní sítě polyacetylenového typu, ve kterých byly polyacetylenové řetězce propojeny příslušnými arylenovými spojkami. Všechny sítě obsahovaly též lineární monomerní jednotky nesoucí nezreagované ethynylové skupiny. Obsah lineárních jednotek se v závislosti na typu polymerizovaného monomeru a reakčních podmínkách pohyboval v intervalu 36 až 70 % [28,120]. Strukturu polymerní sítě připravené z 1,4-diethynylbenzenu ukazuje Schéma 8. Zásadním zjištěním byla

skutečnost, že všechny polyacetylenové sítě připravené za výše uvedených podmínek vykazovaly charakter CMP s mikroporézní nebo mikro/mesoporézní texturou a s hodnotami S_{BET} nejčastěji v rozmezí 500 až 1400 m²/g. Specifický povrch polyacetylenových sítí a obsah mesoporů v sítích většinou narůstaly s narůstajícím rozsahem sesíťování. Hodnoty specifických povrchů polyacetylenových sítí byly blízké hodnotám specifických povrchů CMP připravených z multiethynylarenů pomocí neřetězových polymerizací (Kapitola 1.1.). Porovnání neřetězových polymerizací multiethynylarenů diskutovaných v Kapitole 1.1. a řetězové polymerizace diethynylarenů prezentované ve Schématu 8 vede k jasnému závěru: oba typy reakcí poskytují polymery typu CMP, nicméně neřetězové polymerizace většinou vyžadují použití monomerů s vyšším průměrným počtem polymerizovatelných skupin, než je tomu u polymerizací řetězových. I u polyacetylenových sítí bylo samozřejmě žádoucí dosáhnout vysokého stupně sesíťování, nicméně reakce nemusely být vedeny ke stoprocentní konverzi ethynylových skupin jako v případě CMP připravených neřetězovými polymerizacemi na bázi spojovacích reakcí. Určité množství nezreagovaných ethynylových skupin v polyacetylenových sítích je dokonce výhodou těchto sítí, neboť tyto skupiny představují reaktivní centra polyacetylenových sítí vhodná pro modifikace cestou postpolymerizačních reakcí [121]. Relativně nízká náročnost na počet polymerizačně transformovaných ethynylových skupin při syntéze CMP typu polyacetylenových sítí je však též zajímavá z pohledu potenciální funkcionalizace těchto sítí cestou přímé polymerizace. Z této úvahy vyšlo zadání předkládané disertační práce.

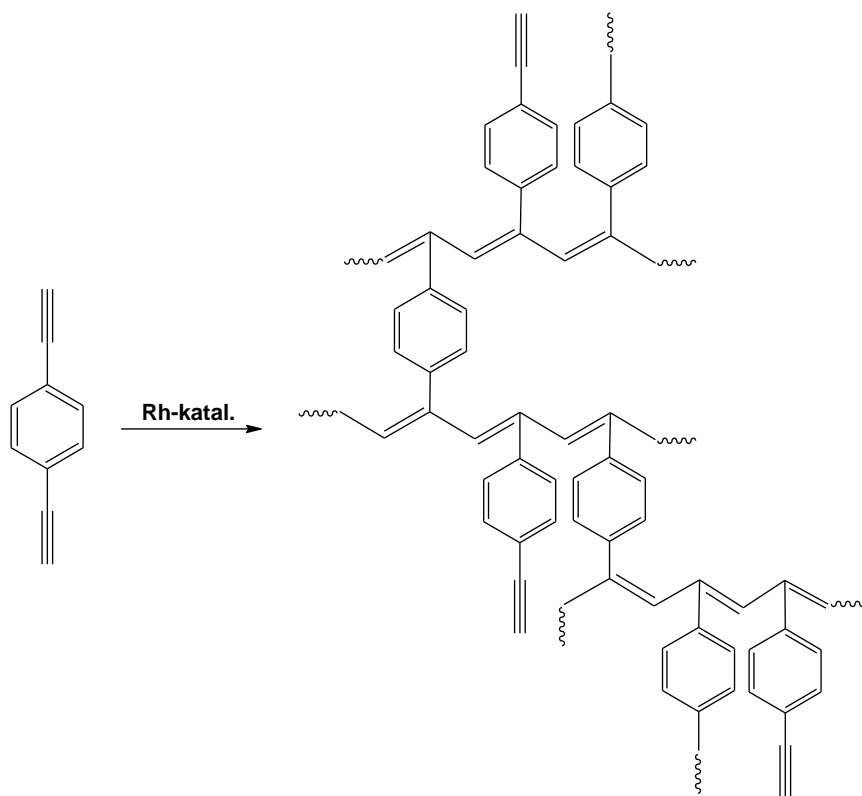


Schéma 8 Polymerizace 1,4-diethynylbenzenu katalyzovaná komplexy Rh na polyacetylenovou síť.

2. CÍLE DISERTAČNÍ PRÁCE

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

- ❖ Prostudovat možnost přípravy nového, dosud nepopsaného typu polymerních sítí s polyacetylenovými řetězci substituovanými kvaternizovanými pyridiniumylovými skupinami, u kterých bude sesíťování realizováno propojením pyridiniumylových skupin pomocí bifunkčních kvaternizačních činidel. Jako metodu přípravy těchto sítí použít spontánní polymerizaci jednotlivých izomerů ethynylpyridinu s kvaternizačními činidly typu bis(brommethyl)arenů. Prostudovat kovalentní strukturu a texturní parametry připravených sítí v závislosti na podmínkách přípravy a prostudovat aktivitu sítí při záchytu oxidu uhličitého.
- ❖ Prostudovat možnost přípravy funkcionalizovaných mikroporézních polyacetylenových sítí cestou řetězové koordinační kopolymerizace funkcionalizovaných a nefunkcionalizovaných ethynylbenzenů. Prostudovat vliv složení a architektury monomerů včetně vlivu objemnosti heteroatomických funkčních skupin na průběh kopolymerizace, kovalentní strukturu a texturní parametry připravených sítí. U sítí s dostatečným specifickým povrchem prostudovat vliv funkcionalizace na jejich kapacitu při záchytu oxidu uhličitého.
- ❖ Připravit a charakterizovat sérii nových arylacetylenů typu aromatických Schiffových bazí s ethynylovanými benzenovými jádry navzájem propojenými methaniminovými skupinami. Prostudovat možnost transformace těchto monomerů na polyacetylenové a polycyklotrimerní sítě při současném zachování methaniminových skupin. Prostudovat vliv složení a architektury monomerů na průběh polymerizace, kovalentní strukturu a texturní parametry připravených sítí.

3. EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

3.1. Použité chemikálie

- **Monomery a další reaktanty**

- 2-Ethynylpyridin (2EPy) (Sigma-Aldrich, 98%)
- 4-Ethynylpyridin (4EPy) (TCI Europe, >98%)
- 3-Ethynylpyridin (3EPy) (Sigma-Aldrich, 98%)
- 1,4-Bis(brommethyl)benzen (α,α' -dibromo-*p*-xylen) (QA1) (Sigma-Aldrich, 97%)
- 2,6-Bis(brommethyl)naftalen (QA2) (Sigma-Aldrich, 95%)
- 4,4'-Bis(brommethyl)-1,1'-bifenyl (QA3) (Sigma-Aldrich, $\geq 97\%$)
- 2,2'-Bis(brommethyl)-1,1'-bifenyl (QA4) (Sigma-Aldrich, 99%)
- (*R*)-2,2'-Bis(brommethyl)-1,1'-binaftyl (QA5) (Sigma-Aldrich, 97%)
- Pyridin (Sigma-Aldrich, 99,8%)
- 4-Vinylpyridin (Sigma-Aldrich, 95%)
- Benzyl bromid (Sigma-Aldrich, 98%)
- N*-Benzylpyridinium bromid (byl připraven kvaternizací pyridinu s benzyl bromidem)
- 1,4-Diethynylbenzen (DEB) (Sigma-Aldrich, 96%), byl přečištěn vakuovou sublimací
- 4,4'-Diethynylbifenyl (DEBPh) (TCI Europe, >98%)
- 1-Ethynyl-4-nitrobenzen (M1) (Sigma-Aldrich, 97%)
- 1-Ethynyl-4-(hydroxymethyl)benzen (M2) (Sigma-Aldrich, 97%)
- 1-Ethynyl-4-(difenylamino)benzen (4-ethynyltrifenylamin) (M3) (TCI Europe, >98%)
- 1,3-Diethynyl-5-nitrobenzen (M4) (Spectra Group Limited, Inc., $\geq 98\%$)
- 4-Ethynylanilin (Sigma-Aldrich, 97%)
- 3-Ethynylanilin (Sigma-Aldrich, >98%)
- 4-Ethynylbenzaldehyd (Sigma-Aldrich, 97%)
- 3-Ethynylbenzaldehyd (Sigma-Aldrich, 97%)
- Tereftalaldehyd (Sigma-Aldrich, 99%)
- 1,4-Diaminobenzen (*p*-fenylendiamin) (Sigma-Aldrich)
- 3,5-Diethynylbenzaldehyd (Spectra Group Limited, Inc., $\geq 98\%$)
- 5-Ethynyl-1,3-benzendicarboxaldehyd (Spectra Group Limited, Inc., $\geq 98\%$)
- 1-hexyn (Sigma-Aldrich), před použitím predestilován z CaH₂

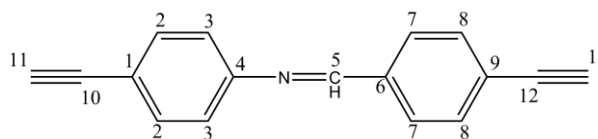
Multiethynylareny s methaniminovými skupinami (monomery typu Schiffových bazí)

Monomery se dvěma benzenovými jádry (označené jako dimery, D): *N*,1-bis(4-ethynylfenyl)methanimin (D1), *N*-(3-ethynylfenyl)-1-(4-ethynylfenyl)methanimin (D2), 1-(3,5-diethynylfenyl)-*N*-(4-ethynylfenyl)methanimin (D3), 1-(3-ethynylfenyl)-*N*-(4-ethynylfenyl)methanimin (D4) a *N*,1-Bis(3-ethynylfenyl)methanimin (D5) byly připraveny kondenzací příslušného ethynylbenzaldehydu (2 mmol) s příslušným ethynylanilinem (2 mmol) v minimálním množství methanolu.

Monomery se třemi benzenovými jádry (označené jako trimery, T): 1,1'-(1,4-fenylen)bis[*N*-(4-ethynylfenyl)methanimin] (T1) a 1,1'-(5-ethynyl-1,3-fenylen)bis[*N*-(4-ethynylfenyl)methanimin] (T3) byly připraveny kondenzací příslušného (ethynyl)benzencarboxaldehydu (1 mmol) se 4-ethynylanilinem (2,4 mmol). Trimery *N,N'*-(1,4-fenylen)bis(1-(4-ethynylfenyl)methanimin) (T2) a *N,N'*-(1,4-fenylen)bis[1-(3,5-diethynylfenyl)methanimin] (T4) byly připraveny reakcí příslušného ethynylbenzaldehydu (2,4 mmol) s *p*-fenylendiaminem (1 mmol) v minimálním množství methanolu.

V průběhu reakce produkt krystalizoval z reakční směsi, po 3 hodinách byl odfiltrován a promyt od nezreagovaných výchozích látek chlazeným methanolem. Pokud produkt během 3 h nevykrystaloval, byla krystalizace indukována ochlazením reakční směsi na teplotu -5 °C. Produkt byl následně sušen ve vakuové sušárně za laboratorní teploty do konstantní hmotnosti a poté byl stanoven výtěžek reakce. Výtěžky jsou uvedeny v následujícím přehledu spolu se základními charakteristikami látek získanými spektroskopii ¹H a ¹³C NMR, IR a Raman a metodou HRMS. Hodnoty výtěžků u jednotlivých monomerů jsou v rámci experimentální chyby dobře reprodukovatelné.

***N*,1-Bis(4-ethynylfenyl)methanimin (D1)**



Výtěžek: 80 %,

^1H NMR (400 MHz, CD_2Cl_2) δ : 8,45 (s, 1H^5); 7,88 (d, $J = 8,3$ Hz, 2H^7); 7,60 (d, $J = 8,3$ Hz, 2H^2); 7,53 (d, $J = 8,5$ Hz, 2H^8); 7,18 (d, $J = 8,6$ Hz, 2H^3); 3,30 (s, 1H^{13}); 3,17 (s, H^{11});

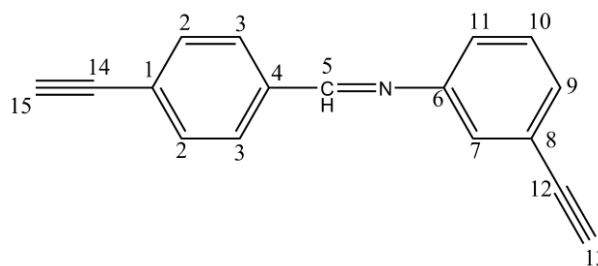
^{13}C NMR (400 MHz, CD_2Cl_2) δ : 160,3 C^5 ; 152,7 C^{arom} ; 136,5 C^{arom} ; 133,6 C^{arom} ; 133,0 C^{arom} ; 129,3 C^{arom} ; 125,7 C^{arom} ; 121,5 C^{arom} ; 120,3 C^{arom} ; 83,9 C^{10} ; 83,6 C^{12} ; 80,0 C^{13} ; 77,9 C^{11} ;

IR (DRIFT, cm^{-1}): 552 s, 636 m, 710 m, 845 vs, 1105 vw, 1165 w, 1365 w, 1502 w, 1556 w, 1587 w, 1622 w, 2102 w, 2881w, 3269 vs;

Ramanský posun (780 nm, 15 mW, cm^{-1}): 1166 s, 1190 w, 1556 m, 1587 s, 2099 s;

HRMS: naměřeno 229,0892; teoreticky 229,0891; $\text{C}_{17}\text{H}_{11}\text{N}$.

***N*-(3-Ethynylfenyl)-1-(4-ethynylfenyl)methanimin (D2)**



Výtěžek: 74 %,

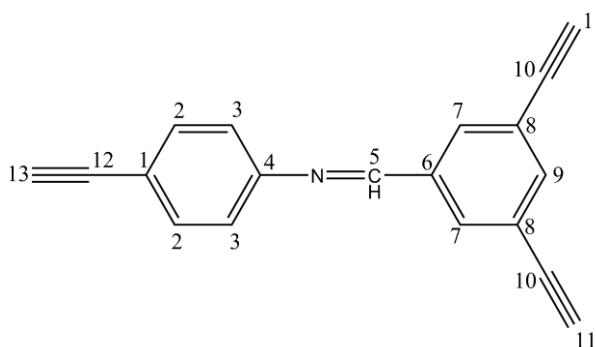
^1H NMR (400 MHz, CD_2Cl_2) δ 8,45 (s, 1H^5); 7,88 (d, $J = 8,3$ Hz, 2H^3); 7,60 (d, $J = 8,3$ Hz, 2H^2); 7,37 (m, $2\text{H}^{9,11}$); 7,33 (bs, 1H^7); 7,25 – 7,19 (m, 1H^{10}); 3,30 (s, 1H^{15}); 3,17 (s, 1H^{13});

^{13}C NMR (101 MHz, CD_2Cl_2) δ 160,6 C^5 ; 152,4 C^{arom} ; 136,8 C^{arom} ; 133,0 C^{arom} ; 130,0 C^{arom} ; 129,9 C^{arom} ; 129,3 C^{arom} ; 125,7 C^{arom} ; 124,8 C^{arom} ; 123,5 C^{arom} ; 122,4 C^{arom} ; 83,7 C^{14} ; 83,6 C^{12} ; 80,0 C^{15} ; 77,9 C^{13} ; IR (DRIFT, cm^{-1}): 419 m, 535 m, 559 m, 654 s, 677 vs, 685 vs, 767 m, 794 m, 838 s, 888 s, 940 s, 1145 m, 1174 m, 1211 m, 1284 m, 1307 m, 1414 m, 1476 m, 1558 m, 1575 m, 1584 m, 1602 m, 1619 s, 2102 w, 2895 w, 3221 s, 3263 vs;

Ramanský posun (780 nm, 15 mW, cm^{-1}): 1144 w, 1175 m, 1211 w, 1557 w, 1574 m, 1602 s, 1621 s, 2013 s;

HRMS: naměřeno 229,0899; teoreticky 229,0891; $\text{C}_{17}\text{H}_{11}\text{N}$.

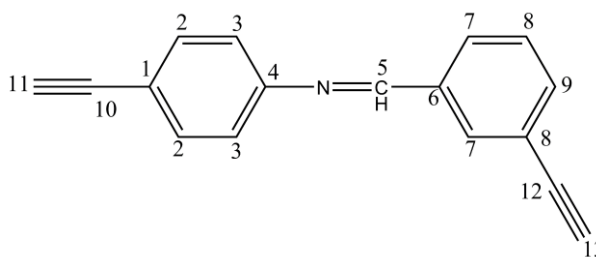
1-(3,5-Diethynylfenyl)-*N*-(4-ethynylfenyl)methanimin (D3)



Výtěžek: 64 %,

^1H NMR (400 MHz, CD_2Cl_2) δ 8,39 (s, 1H^5); 8,00 (d, $J = 1,5$ Hz, 2H^7); 7,71 (t, $J = 1,5$ Hz, 1H^9); 7,53 (d, $J = 8,5$ Hz, 2H^2); 7,18 (d, $J = 8,5$ Hz, 2H^3); 3,23 (s, 2H^{11}); 3,18 (s, 1H^{13}); ^{13}C NMR (101 MHz, CD_2Cl_2) δ 159,1 C^5 ; 152,3 C^{arom} ; 138,4 C^{arom} ; 137,3 C^{arom} ; 133,8 C^{arom} ; 133,0 C^{arom} ; 123,8 C^{arom} ; 121,5 C^{arom} ; 120,6 C^{arom} ; 83,8 C^{12} ; 82,2 C^{13} ; 79,2 C^{11} ; 78,0 C^{10} . IR (DRIFT, cm^{-1}): 634 s, 673 s, 726 w, 839 s, 856 m, 886 s, 1501 m, 1580 m, 1593 m, 1624 m, 2104 w, 2888 vw, 3212 vs, 3282 vs; Ramanský posun (780 nm, 15 mW, cm^{-1}): 1144 w, 1167 w, 1211 w, 1580s, 1594 m, 1624 m, 2105 s; HRMS: naměřeno 253,0887; teoreticky 253,0891; $\text{C}_{19}\text{H}_{11}\text{N}$.

1-(3-Ethynylfenyl)-*N*-(4-ethynylfenyl)methanimin (D4)



Výtěžek: 62 %,

^1H NMR (400 MHz, CD_2Cl_2) δ 8,43 (s, 1H^5); 8,03 (m, 1H^{11}); 7,91 (dt, $J_1 = 7,8$ Hz, $J_2 = 1,4$ Hz, 1H^7); 7,62 (dt, $J_1 = 7,7$ Hz, $J_2 = 1,4$ Hz, 2H^9); 7,54 (dm, $J = 2,2$ Hz, 2H^2); 7,47 (t, $J = 7,7$ Hz, 1H^8); 7,17 (dm, $J = 8,6$ Hz, 2H^3); 3,20 (s, 1H^{15}); 3,17 (s, 1H^{13});

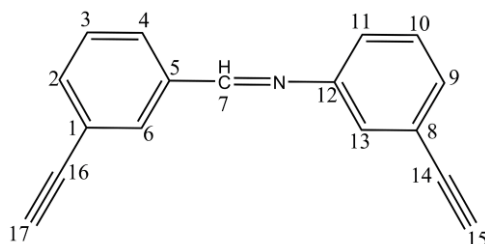
^{13}C NMR (101 MHz, CD_2Cl_2) δ 160,3 C^5 ; 152,6 C^{arom} ; 136,9 C^{arom} ; 135,4 C^{arom} ; 133,7 C^{arom} ; 132,9 C^{arom} ; 129,6 C^{arom} ; 129,5 C^{arom} ; 123,4 C^{arom} ; 5 C^{arom} ; 120,3 C^{arom} ; 83,9 C^{12} ; 83,2 C^{10} ; 78,4 C^{13} ; 77,9 C^{11} ;

IR (DRIFT, cm^{-1}): 419 m, 535 m, 559 m, 654 s, 677 vs, 685 vs, 767 m, 794 m, 838 s, 888 s, 940 s, 1145 m, 1174 m, 1211 m, 1284 m, 1307 m, 1414 m, 1476 m, 1558 m, 1575 m, 1584 m, 1602 m, 1619 s, 2102 w, 2895 w, 3221 s, 3263 vs;

Ramanský posun (780 nm, 15 mW, cm^{-1}): 972 w, 999 w, 1140 m, 1168 w, 1365 w, 1590 s, 1631 m, 2107 m;

HRMS: naměřeno 229,0888; teoreticky 229,0891; $\text{C}_{17}\text{H}_{11}\text{N}$.

N,1-Bis(3-ethynylfenyl)methanimin (D5)



Výtěžek: 62 %,

^1H NMR (400 MHz, CD_2Cl_2): δ 8,43 (s, 1H^7); 8,02 (t, $J = 1,6$ Hz, 1H^6); 7,91 (dt, $J = 7,8, 1,4$ Hz, 1H^{arom}); 7,62 (dt, $J = 7,7, 1,4$ Hz, 1H^{arom}); 7,47 (t, $J = 7,7$ Hz, 1H^{arom}); 7,41 – 7,35 (m, 2H^{arom}); 7,33 (dt, $J = 2,0, 1,0$ Hz, 1H^{13}); 7,25 – 7,19 (m, 1H); 3,20 s (s, 1H^{17}); 3,17 (s, H^{15});

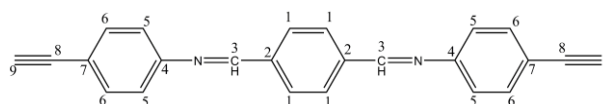
^{13}C NMR (101 MHz, CD_2Cl_2) δ 160,5 C^7 ; 152,4 C^{arom} ; 136,9 C^{arom} ; 135,4 C^{arom} ; 132,9 C^{arom} ; 130,2 C^{arom} ; 129,9 C^{arom} ; 129,6 C^{arom} ; 129,5 C^{arom} ; 124,7 C^{arom} ; 123,5 C^{arom} ; 123,3 C^{arom} ; 122,4 C^{arom} ; 83,6 C^{14} ; 83,2 C^{16} ; 78,5 C^{17} ; 77,9 C^{15} ;

IR (DRIFT, cm^{-1}): 434 m, 539 m, 615 s, 637 s, 689 vs, 766 s, 804 vs, 896 s, 910 m, 987 m, 1091 m, 1134 s, 1224 m, 1269 s, 1368 s, 1476 s, 1567 s, 1589 s, 1629 s, 2103 m, 2918 w, 3004 w, 3060 m, 3213 s, 3280 s;

Ramanský posun (780 nm, 15 mW, cm^{-1}): 998 s, 1136 s, 1224 s, 1432 w, 1568 s, 1590 s, 1628 s, 2103 s;

HRMS: naměřeno 229,0883; teoreticky 229,0891; $\text{C}_{17}\text{H}_{11}\text{N}$.

1,1'-(1,4-Fenylen)bis[*N*-(4-ethynylfenyl)methanimin] (T1)



Výtěžek: 65 %,

^1H NMR (400 MHz, CD_2Cl_2) δ 8,52 (s, 2H^3); 8,03 (s, 4H^1); 7,55 (d, $J = 8,5$ Hz, 4H^6); 7,21 (d, $J = 8,5$ Hz, 4H^5); 3,18 (s, 2H^9);

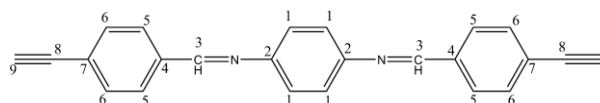
^{13}C NMR (101 MHz, CD_2Cl_2) δ 160,1 C^3 ; 152,7 C^{arom} ; 139,1 C^{arom} ; 133,6 C^{arom} ; 129,6 C^{arom} ; 121,6 C^{arom} ; 120,4 C^{arom} ; 83,8 C^8 ; 78,0 C^9 ;

IR (DRIFT, cm^{-1}): 561 m, 852 s, 1617 w, 2104 vw, 2875 w, 3284 s;

Ramanský posun (780 nm, 15 mW, cm^{-1}): 1160 s, 1190 w, 1556 s, 1585 s, 1624 w, 2103 m;

HRMS: naměřeno 332,1311; teoreticky 332,1313; $\text{C}_{24}\text{H}_{16}\text{N}_2$.

N,N'-(1,4-Fenylen)bis(1-(4-ethynylfenyl)methanimin) (T2)



Výtěžek: 83 %,

^1H NMR (400 MHz, CD_2Cl_2) δ 8,53 (s, 2H³); 7,90 (d, $J = 8,3$ Hz, 4H⁶); 7,61 (d, $J = 8,2$ Hz, 4H⁵); 7,30 (s, 4H¹); 3,29 (s, 2H);

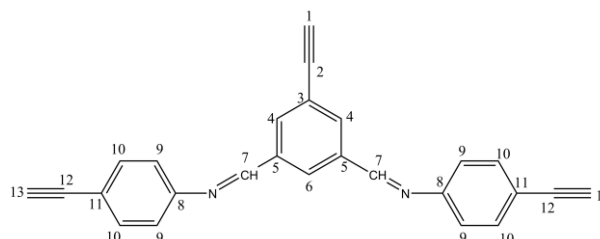
^{13}C NMR (101 MHz, CD_2Cl_2) δ 159,1 C³; 150,5 C^{arom}; 137,4 C^{arom}; 133,1; 128,9; 122,3; 125,3; 83,7 C⁸; 79,9 C⁹;

IR (DRIFT, cm^{-1}): 567 m, 625 m, 652 m, 831 m, 850 s, 1107 w, 1363 m, 1616 m, 2103 vw, 2879 w, 3288 s;

Ramanský posun (780 nm, 15 mW, cm^{-1}): 1156 m, 1171 w, 1191 w, 1554 m, 1578 s, 1604 w, 2106 m;

HRMS: naměřeno 332,1320; teoreticky 332,1313; $\text{C}_{24}\text{H}_{16}\text{N}_2$.

1,1'-(5-Ethynyl-1,3-fenylen)bis[*N*-(4-ethynylfenyl)methanimin] (T3)



Výtěžek: 68 %,

^1H NMR (400 MHz, CD_2Cl_2) δ 8,50 (s, 2H⁷); 8,43 (s, 1H⁶); 8,15 (s, 2H⁴); 7,55 (d, $J = 8,5$ Hz, 4H¹⁰); 7,21 (d, $J = 8,6$ Hz, 4H⁹); 3,27 (s, 1H¹); 3,18 (s, 2H¹³);

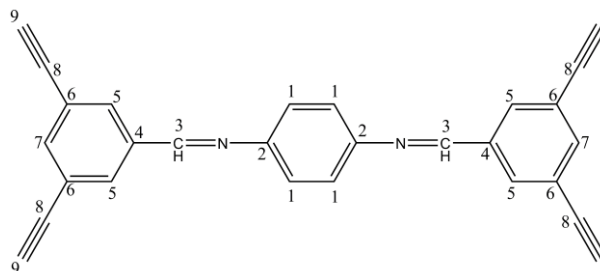
^{13}C NMR (101 MHz, CD_2Cl_2) δ 159,5 C⁷; 152,2 C^{arom}; 137,6 C^{arom}; 135,3 C^{arom}; 133,7 C^{arom}; 129,6 C^{arom}; 124,0 C^{arom}; 121,6 C^{arom}; 120,7 C^{arom}; 83,8 C¹²; 82,5 C²; 79,2 C¹; 78,1 C¹³;

IR (DRIFT, cm^{-1}): 544 m, 627 m, 646 s, 668 s, 684 m, 729 m, 838 vs, 856 m, 864 m, 887 m, 972 m, 1108 w, 1143 m, 1157 m, 1405 m, 1499 s, 1582 s, 1596 m, 1627 s, 2101 w, 2900 w, 3205 s, 3280 s;

Ramanský posun (780 nm, 15 mW, cm^{-1}): 1141 w, 1157 w, 1169 w, 1209 w, 1308 w, 1585 s, 1624 m, 2097 m;

HRMS: naměřeno 356,1294; teoreticky 356,1313; $\text{C}_{26}\text{H}_{16}\text{N}_2$.

N,N'-(1,4-Fenyl)bis[1-(3,5-diethynylfenyl)methanimin] (T4)



Výtěžek: 90 %,

^1H NMR (400 MHz, CD_2Cl_2): 8,48 (s, 2 H^3); 8,02 (s, 4 H^5); 7,70 (s, 2 H^7); 7,30 (s, 4 H^1); 3,23 (s, 4 H^9);

^{13}C NMR (101 MHz, CD_2Cl_2) δ : 157,9 C^3 ; 150,2 C^{arom} ; 138,2 C^{arom} ; 137,5 C^{arom} ; 132,8 C^{arom} ; 123,7 C^{arom} ; 122,5 C^{arom} ; 82,3 C^8 ; 79,1 C^9 ;

IR (DRIFT, cm^{-1}): 628 s, 655 m, 680 s, 846 s, 880 s, 1498 s, 1584 m, 1624 s, 2104 w, 2885 w, 3221 s, 3280 s;

Ramanský posun (780 nm, 15 mW, cm^{-1}): 1143 w, 1162 w, 1215 w, 1288 w, 1578 s, 1596 m, 1628 m, 2109 w;

HRMS: naměřeno 380,1322; teoreticky 380,1313; $\text{C}_{28}\text{H}_{16}\text{N}_2$.

- **Katalyzátory** (použity bez dalšího čištění)

Acetylacetonato(norborna-2,5-dien)rhodium(I) [$\text{Rh}(\text{nbd})\text{acac}$] (Sigma-Aldrich)

Pentachlorid tantalu (TaCl_5) (Sigma-Aldrich)

- **Rozpouštědla**

N,N-Dimethylformamid (DMF) (Sigma-Aldrich, bezvodý, 99,8%), byl použit jako polymerizační rozpouštědlo bez dalšího čištění

Tetrahydrofuran (THF) (Sigma-Aldrich, $\geq 99,9\%$) byl použit jako eluční činidlo SEC chromatografie

Methanol (Sigma-Aldrich, $\geq 99,9\%$), byl použit jako rozpouštědlo bez dalšího čištění

Dichloromethan (Lachema, Czech Republic), použit jako polymerizační rozpouštědlo, předestilován z P_2O_5

Toluen (Lach-Ner, Česká Republika), použit jako polymerizační rozpouštědlo, před použitím předestilován ze systému sodík/acetofenon pod dusíkem

- **Další chemikálie**

Diethyl ether (Lach-Ner, Česká Republika), používán bez dalšího čištění

Tetrafenylstannan (tetrafenylcín, Ph₄Sn) (Sigma-Aldrich), použit bez dalšího čištění

3.2. Polymerizace

- **Kvaternizační polymerizace**

Tyto polymerizace byly cíleny na přípravu nerozpustných polymerních sítí. Výchozími látkami byly izomery ethynylpyridinu: 2-ethynylpyridin (2EPy), 3-ethynylpyridin (3EPy) a 4-ethynylpyridin (4EPy), které byly polymerizovány aktivací bifunkčními kvaternizačními činidly (QA) bis(brommethyl)arenového typu: 1,4-bis(brommethyl)benzenem (QA1), 2,6-bis(brommethyl)naftalenem (QA2), 4,4'-bis(brommethyl)-1,1'-bifenylem (QA3), 2,2'-bis(brommethyl)-1,1'-bifenylem (QA4) nebo (*R*)-2,2'-bis(brommethyl)-1,1'-binaftylem (QA5) v prostředí rozpouštědla. Polymerizace popisované v této práci byly provedeny v prostředí DMF při teplotě 70 °C, přičemž reakční doba byla 3 dny. Tyto podmínky byly zvoleny na základě předběžných experimentů. Typická polymerizace probíhala tak, že izomer ethynylpyridinu (0,5 g, 4,82 mmol) v DMF (1,5 ml) a vybrané kvaternizační činidlo (QA) (1,205 mmol) v DMF (1,5 ml) byly smíchány v silnostěnné skleněné ampuli, ampule byla zatavena pod argonem a umístěna do termostátované lázně. Po skončení reakce byla ampule otevřena, pevný produkt byl izolován, mechanicky rozmělněn a promýván na fritě methanolem do bezbarvého filtrátu. Po vysušení promytého produktu ve vakuové sušárně (za laboratorní teploty) byl gravimetricky stanoven výtěžek.

- **Katalytická polymerizace**

- 1) **Homopolymerizace a kopolymerizace katalyzovaná komplexem [Rh(nbd)acac]**

Produkty řetězových polymerizací katalyzovaných komplexem [Rh(nbd)acac] byly nerozpustné polymerní sítě. Tyto reakce byly prováděny v prostředí destilovaného dichlormethanu, za laboratorní teploty a reakční čas byl 3 hodiny. Počáteční koncentrace katalyzátoru v reakční směsi byla vždy 18 mmol/l.

Výchozími monomery homopolymerizací byly 1,4-diethynylbenzen (DEB), 4,4'-diethynylbifenyl (DEBPh) a 1,3-diethynyl-5-nitrobenzen (M4) (počáteční koncentrace v reakční směsi = 0,6 mol/l). Výchozími násadami kopolymerizací byly vždy ekvimolární směsi obsahující jako jednu složku buď DEB nebo DEBPh a jako druhou složku jeden z následujících monomerů: 1-ethynyl-4-nitrobenzen (M1), 1-ethynyl-4-(hydroxymethyl)benzen (M2), 1-ethynyl-4-(difenylamino)benzen (M3), 1,3-diethynyl-5-nitrobenzen (M4). Celková počáteční koncentrace komonomerů v reakční směsi byla 0,6 mol/l. Průběh typické kopolymerizace byl následující: komonomer M1 (221 mg, 1,5 mmol) a komonomer DEB (189 mg, 1,5 mmol) byly rozpuštěny ve 4 ml CH₂Cl₂ ve víálce s magnetickým míchadlem. Poté byl za intenzivního míchání přidán roztok [Rh(nbd)acac] (26 mg, 0,09 mmol) v 1 ml CH₂Cl₂, čímž byla kopolymerizace zahájena. Po 3 hodinách byl vysrážený produkt izolován, důkladně promyt CH₂Cl₂ a sušen ve vakuové sušárně za laboratorní teploty. Výtěžek byl stanoven gravimetricky.

Obdobným způsobem byly homopolymerizovány i monomery typu Schiffových bazí. Počáteční koncentrace monomerů D1, D2, a D4 v reakční směsi byly 0,6 mol/l nebo 0,04 mol/l, počáteční koncentrace monomerů T1 a T2 byly 0,25 mol/l nebo 0,04 mol/l. Koncentrace katalyzátoru byla buď 18 mmol/l nebo 4 mmol/l. Polymerizace byly prováděny buď za laboratorní teploty ve šroubovacích víálkách nebo za teploty 75 °C v zatavených silnostěnných ampulích.

Výtěžky polymerů se pohybovaly od 60 do 100 % a byly v rámci experimentální chyby dobře reprodukovatelné.

2) Polycyklotrimerizace katalyzovaná TaCl₅/Ph₄Sn

Polycyklotrimerizace katalyzované systémem TaCl₅/Ph₄Sn (molární poměr 1:1) byly provedeny v prostředí toluenu při 50 °C v dusíkové atmosféře v dryboxu v kombinaci s klasickou Schlenkovou technikou. Reakční doba byla 24 hodin. Reakce byly spuštěny přidáním rozpuštěného monomeru/ů ke katalytickému systému TaCl₅/Ph₄Sn, který předtím zrál po dobu 15 min v toluenu při teplotě 50 °C.

Pro homopolycyklotrimerizaci monomeru *N*,1-bis(4-ethynylfenyl)methaniminu (D1) byly použity: koncentrace katalyzátoru, [kat]₀ = 0,015 mol/l a počáteční koncentrace monomeru [D1]₀ = 0,6 mol/l. Polycyklotrimerizace probíhala jako srážecí reakce, produkt byl po skončení reakce izolován, promýván toluenem a sušen ve vakuové sušárně za laboratorní teploty. Výtěžek reakce byl stanoven gravimetricky.

Při kopolycyklotrimerizaci monomeru *N*,1-bis(4-ethynylfenyl)methaniminu (D1) s 1-hexynem byly počáteční koncentrace v reakční směsi následující: [kat]₀ = 0,015 mol/l, [D1]₀ = 0,1 mol/l a [1-hexyn]₀ = 0,2 mmol/l. Reakcí vznikl produkt rozpustný v toluenu, který byl po ukončení reakce vysrážen převedením reakční směsi do nadbytku methanolu. Sraženina byla izolována a promývána methanolem, sušena ve vakuové sušárně při laboratorní teplotě a její výtěžek byl stanoven gravimetricky.

3.3. Techniky

• Nukleární magnetická rezonance (NMR) v roztoku

¹H NMR a ¹³C NMR analýzy v roztoku byly provedeny na spektrometru Varian Unity Inova 400. Chemické posuny signálů ve spektru byly referencovány na signály rozpouštědla. Vzorky byly většinou rozpuštěny a měřeny v CD₂Cl₂ (¹H NMR (CD₂Cl₂, 400 MHz): δ = 5,32 ppm; ¹³C NMR (CD₂Cl₂, 101 MHz): δ = 54 ppm). ¹H a ¹³C NMR spektra *N*-benzylpyridinium bromidu a 4-vinylpyridinu byla měřena v CDCl₃. (¹H NMR, CDCl₃, 400 MHz: δ = 7,26 ppm; ¹³C NMR, CDCl₃, 101 MHz: δ = 77 ppm). Měření provedl RNDr. Jiří Zedník, Ph.D. (KFMCH PřF UK).

- **Nukleární magnetická rezonance v pevné fázi (¹³C CP/MAS NMR)**

Všechna ¹³C CP/MAS (Cross-Polarization Magic Angle Spinning) NMR spektra vzorků v pevné fázi byla měřena na spektrometru Bruke Advance 500 WB/US NMR s použitím sondy o průměru 3,2 mm. Frekvence rotace byla většinou 20 kHz, což zajistilo, že ve sledované oblasti chemických posunů (20 - 200 ppm) nebyly přítomny tzv. rotační signály, které by komplikovaly vyhodnocení spektra. Spektra byla měřena Dr. Jiřím Brusem, ÚMCH AV ČR v Praze.

- **Infračervená spektroskopie**

Monomery i syntetizované polymery byly analyzovány pomocí infračervené spektroskopie na přístroji Nicolet Magna IR 760. Vzorky byly měřeny metodou difúzní reflexe - DRIFTS (Diffuse Reflectance Infrared Fourier Transform Spectroscopy) a před samotným měřením byly ředěny KBr.

- **Ramanova spektroskopie**

Ramanova spektra monomerů typu Schiffových bází byla měřena bez ředění vzorku na mikroskopu DXR Raman (Thermo Scientific) s excitací při 780 nm.

- **UV/vis spektroskopie v roztoku**

UV/vis spektra rozpustných monomerů byla měřena v roztoku dichlormethanu (koncentrace 10⁻⁵ mol/dm³) na spektrometru Shimadzu PC-2401.

- **DR UV/vis spektroskopie v pevné fázi**

UV/vis spektra nerozpustných polymerů byla měřena na spektrometru Perkin-Elmer Lambda 950 vybaveném integrační sférou Spectralon. Práškový vzorek (rozetřený v achátové misce) byl zředěn BaSO₄ (v poměru 1/10 w/w) a byl umístěn v křemenné kyvetě.

- **Fluorescenční spektroskopie**

Měření fotoluminiscenčních emisních spekter v roztoku proběhlo na fluorescenčním spektrometru Spex 3 Jobin Yvon.

Měření časově rozlišené fluorescence bylo provedeno na stejném přístroji s použitím laserové diody ($\lambda = 378 \text{ nm}$) jako zdroje excitačního záření. Emisní monochromátor byl nastaven na luminiscenční maximum podle emisního spektra ustáleného stavu příslušného vzorku. Měření fotoluminiscenčních emisních spekter pevných polymerů proběhlo na přístroji Horiba Jobin Yvon Fluorolog 3 s použitím držáku pevných vzorků nastaveným do úhlu $22,5^\circ$. Vzorky na měření byly připraveny tak, že 10 mg polymeru ve formě jemného prášku bylo smícháno se třemi kapkami pojiva (Entellan PB 5265, Euromex Microscopes, Holland). Směs byla umístěna na povrchu pyrolytického grafitu (NT-MDT comp.) předem upevněného na podložní sklíčko. Takto připravený vzorek byl po dobu 15 minut zahříván při teplotě 50°C . Měření provedl RNDr. Jiří Zedník, Ph.D. (KFMCH PŘF UK).

- **Adsorpční/desorpční izotermy dusíku**

Adsorpční/desorpční izotermy dusíku na polymerních sítích byly měřeny při teplotě 77 K pomocí analyzátorů povrchu (i) Gemini II 2370 (Micromeritics) nebo (ii) ASAP 2020 (Micromeritics). V případě použití přístroje Gemini II 2370 byly vzorky před měřením odplyněny v proudu helia při teplotě 383 K po dobu 8 hodin na přístroji Micromeritics FlowPrep 060. V případě použití přístroje ASAP 2020 byly vzorky odplyněny při teplotě 353 K až 383 K pomocí turbomolekulární vakuové pumpy.

Adsorpční izotermy dusíku v rozsahu relativních tlaků $p/p_0 = 0,05 - 0,25$ byly zpracovány metodou Brunauer, Emmett, Teller - BET. Metoda BET představuje způsob vyhodnocení závislosti množství adsorbovaného plynu na povrchu pevného materiálu na tlaku tohoto plynu v aparatuře při konstantní teplotě. Tímto způsobem byly stanoveny hodnoty specifického povrchu polymerů označené jako S_{BET} . Při určení hodnoty S_{BET} se z adsorpční izotermy vybere ta část, která odpovídá postupnému zaplňování povrchu až do dosažení pokrytí materiálu právě jednou vrstvou adsorbovaného dusíku. Množství dusíku potřebné k vytvoření jedné adsorpční vrstvy a znalost velikosti jedné molekuly adsorbujícího se dusíku pak umožní určit hodnotu S_{BET} .

Z adsorpčních izoterem dusíku byly dále získány další texturní parametry: (i) celkový objem pórů (V_{T}), který byl určen na základě hmotnosti dusíku zachyceného při relativním tlaku $p/p_0 = 0,95$ a (ii) objem mikropórů, tj. pórů s průměrem do 2 nm , ($V_{0,1}$). Objem mikropórů byl určen z hmotnosti dusíku zachyceného při relativním tlaku

$p/p_0 = 0,10$. Toto stanovení vychází ze skutečnosti, že v porézním materiálu se dusíkem jako první zaplňují právě mikropóry a z experimentální zkušenosti, že při relativním tlaku $p/p_0 = 0,10$ jsou již všechny mikropóry přítomné v materiálu zaplněné dusíkem. Jelikož adsorpční měření probíhá při teplotě 77 K, která odpovídá teplotě varu dusíku, nachází se v plně zaplněných pórech porézního materiálu dusík v kapalné fázi. Pro výpočet hodnot V_T a $V_{0,1}$ z hmotnosti zachyceného dusíku je pak možno použít tabelovanou hodnotu hustoty kapalného dusíku při teplotě 77 K, která činí $0,806 \text{ g/cm}^3$.

Většinu měření adsorpčních/desorpčních izoterem dusíku provedli Ing. Arnošt Zukal, CSc., Ing. Martin Kubů, Ph.D. nebo Mgr. Jakub Pastva na Ústavu fyzikální chemie J. Heyrovského, AV ČR v Praze.

- **Adsorpční izotermy oxidu uhličitého**

Adsorpční/desorpční izotermy oxidu uhličitého byly měřeny při teplotě 273 K, 293 K, 313 K a 333 K na přístroji ASAP 2020 (Micromeritics, Norcross, Georgia, US). Před samotným měřením byly vzorky odplyněny při teplotě 383 K za pomoci turbomolekulární vývěvy. Jelikož adsorpční izotermy CO_2 na organických polymerech mohou záviset na době ekvilibrace při každém jednotlivém rovnovážném tlaku CO_2 , byly všechny body všech izoterem CO_2 měřeny s použitím stejného ekvilibračního času 5 s. Teplota měřeného vzorku byla udržována s odchylkou $\pm 0,01 \text{ K}$ pomocí termostatu Iso-Term (e-Lab Services, Česká Republika). Měření provedl Ing. Arnošt Zukal, CSc. na Ústavu fyzikální chemie J. Heyrovského, AV ČR v Praze.

- **Elementární analýza**

Elementární analýza polymerů byla provedena na Ústavu makromolekulární chemie, AV ČR v Praze.

- **Termogravimetrická analýza (TGA)**

Termogravimetrická analýza vzorků byla provedena na přístroji TGA Q500 pod dusíkovou atmosférou s rychlostí ohřevu $10 \text{ }^\circ\text{C/min}$. Měření probíhalo v rozmezí od $40 \text{ }^\circ\text{C}$ do $800 \text{ }^\circ\text{C}$. Před samotnou analýzou byly vzorky vystaveny proudu dusíku při $100 \text{ }^\circ\text{C}$ po dobu 60 min pro odstranění vzdušné vlhkosti. Měření provedla p. Kamila Langerová (PřF UK).

- **HRMS**

Hmotnostní spektra nových monomerů byla měřena na hmotnostním spektrometru ZAB2-SEQ (Ústav fyzikální chemie J. Heyrovského, AV ČR v Praze) za podmínek vysokého rozlišení. Výstupem měření bylo elementární složení monomerů. Měření provedl Mgr. M. Polášek, Ph.D.

- **Size exclusion chromatography (SEC)**

SEC aparatura byla složena z vysokotlaké pumpy (Agilent Technologies 1100 Series), UV/vis detektoru s diodovým polem (Daode Array Detector, zkratka DAD), šesticestného dávkovacího ventilu (Rheodyne) a tří kolon Mixed B, Mixed C, Mixed E se styragelovou náplní (Polymer Laboratories Bristol, UK) v sériovém uspořádání. Chromatogramy byly snímány při vlnové délce detektoru rovné 254 nm. Jako mobilní fáze byl použit THF s průtokovou rychlostí 0,7 ml/min. Na kolony bylo pomocí mikrostříkačky Hamilton injektováno 20 μ l analyzovaného vzorku rozpuštěného v THF (koncentrace 0,5 mg/ml). Sledovaným výstupem byla zdánlivá (vztaženo na polystyren) číselná střední molekulová hmotnost M_n a hmotnostně střední molekulová hmotnost M_w .

- **Výpočty**

Geometrie základního stavu molekul nově připravených monomerů a energie HOMO-LUMO přechodů byla spočtena s použitím programu Gaussian [122], báze 6-31G(2d,p) a dříve optimalizovaných parametrů [123]. Výpočty byly provedeny díky přístupu do české Národní gridové infrastruktury „MetaCentrum“ v rámci projektu LM2010005.

4. VÝSLEDKY A DISKUZE

4.1. Konjugované sítě polyacetylenového typu připravené spontánní polymerizací ethynylpyridinů s bis(brommethyl)areny

Na základě výsledků uvedených v této kapitole byl publikován článek:

S. Petrášová, A. Zukal, J. Brus, H. Balcar, J. Pastva, J. Zedník, J. Sedláček; New hyper-crosslinked partly conjugated networks with tunable composition by spontaneous polymerization of ethynylpyridines with bis(bromomethyl)arenes: synthesis, spectral properties, and activity in CO₂ capture; *Macromolecular Chemistry and Physics*, **2013**, 214, 2856-2866.

Spontánní kvaternizační polymerizace ethynylpyridinů (EPy) aktivovaných monofunkčními kvaternizačními činidly (QA) typu alkylhalogenidů (R-X) jsou z literatury velmi dobře známé [91–94]. Tyto reakce poskytují příslušné poly(*N*-alkyl-ethynylpyridinium halogenid)y s **lineární architekturou** polymerních řetězců, jak je zřejmé ze zjednodušené polymerizační rovnice uvedené ve Schématu 9. Nejdůležitější literární poznatky o těchto polymerizacích včetně návrhu reakčního mechanismu jsou uvedeny v Kapitole 1.3.2. této disertační práce.

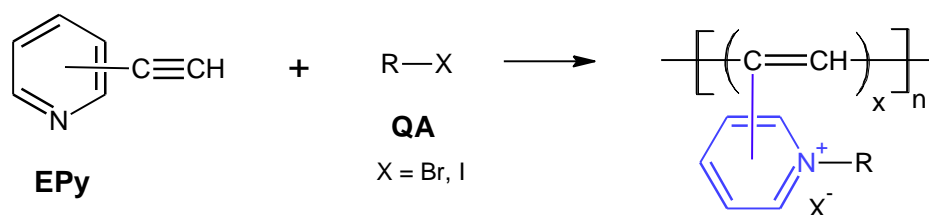
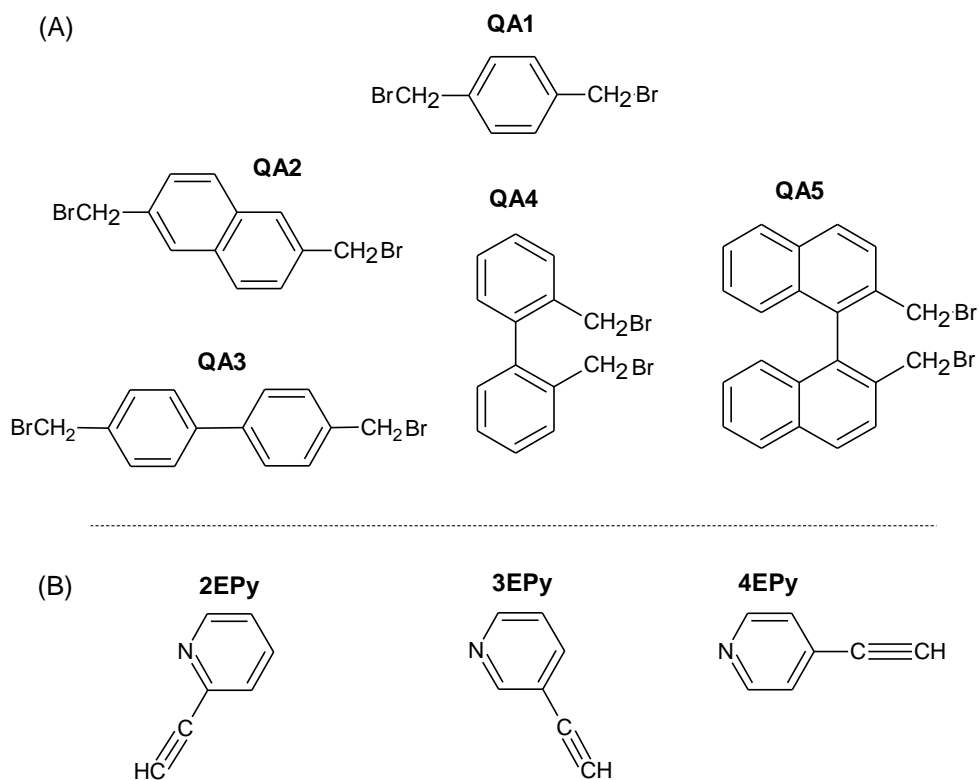


Schéma 9 Kvaternizační polymerizace EPy s monofunkčním kvaternizačním činidlem typu R-X vedoucí ke vzniku lineárního poly(*N*-alkyl-ethynylpyridinium halogenid)u.

V zadání disertační práce byl formulován úkol modifikovat kvaternizační polymerizace EPy tak, aby vzniklými produkty byly hustě propojené **polymerní sítě** s co nejvyšší rigiditou segmentů, které by potenciálně mohly vykazovat porézní texturu. Tvorba

lineárních poly(*N*-alkyl-ethynylpyridinium halogenidů) (Schéma 9) probíhá jako řetězová polymerizace monoethynylovaného pyridinu aktivovaného QA nesoucím jednu alkyhalogenidovou skupinu. Tvorba poly(*N*-alkyl-ethynylpyridinium halogenidů) s architekturou polymerní sítě je teoreticky realizovatelná zvýšením počtu funkčních skupin podílejících se na polymerizaci, a to na jedné nebo na obou složkách reakčního systému. V rámci této disertační práce jsme se rozhodli postupovat cestou zvýšení počtu alkyhalogenidových skupin QA z hodnoty 1 na hodnotu 2 při zachování monoethynylovaného charakteru monomerů typu EPy. Tato varianta je výhodná především s ohledem na široké spektrum použitelných bifunkčních QA. Výběr konkrétních QA byl motivován snahou o co nejvyšší rigiditu segmentů v potenciálně vzniklých polymerních sítích. S ohledem na tento požadavek byla vybrána kvaternizační činidla typu bis(brommethyl)arenů. Tyto látky obsahují rigidní aromatické segmenty, ke kterým jsou Br substituenty vázány přes methylenové skupiny, tedy přes nejkratší možné alifatické spojky (sloučeniny s Br substituenty vázanými přímo na aromatické jádro nejsou při kvaternizaci pyridinu aktivní). Bis(brommethyl)areny byly upřednostněny před analogickými bis(jodmethyl)areny s ohledem na nižší molární hmotnost bromu v porovnání s jodem. Série bis(brommethyl)arenů použitých jako QA pro studii popisovanou v této kapitole je uvedena na Obrázku 4 A. Jako vlastní monomery polymerizace byly použity všechny tři polohové isomery ethynylpyridinu: 2-ethynylpyridin (2EPy), 3-ethynylpyridin (3EPy) a 4-ethynylpyridin (4EPy) (Obrázek 4 B). Předpokládali jsme, že při polymerizaci EPy s bis(brommethyl)areny bude docházet k sesíťování polyacetylenových řetězců s pyridiniumylovými (a případně též pyridylovými) substituenty přes bis(methylen)arenové spojky, jak je uvedeno ve Schématu 10.



Obrázek 4 (A) Kvaternizační činidla typu bis(brommethyl)arenů: 1,4-bis(brommethyl)benzen (QA1), 2,6-bis(brommethyl)naftalen (QA2), 4,4'-bis(brommethyl)-1,1'-bifenyl (QA3), 2,2'-bis(brommethyl)-1,1'-bifenyl (QA4) a (*R*)-2,2'-bis(brommethyl)-1,1'-binaftyl (QA5). (B) polymerizované monomery: 2-ethynylpyridin (2EPy), 3-ethynylpyridin (3EPy) a 4-ethynylpyridin (4EPy).

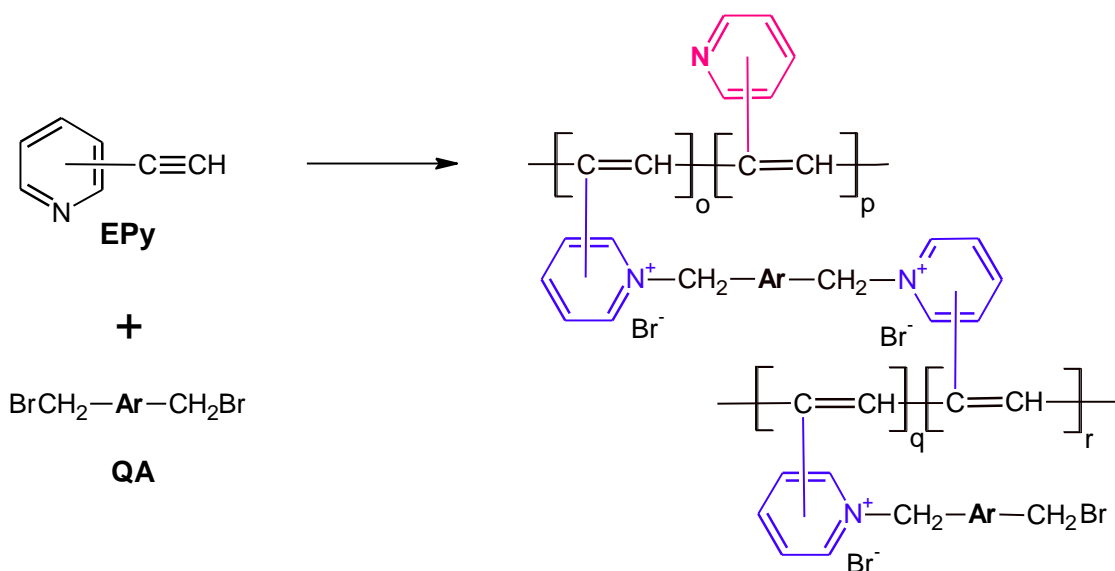


Schéma 10 Kvaternizační polymerizace EPy s bifunkčním kvaternizačním činidlem (QA) vedoucí ke vzniku sesíťovaného polymeru (Ar = arylen).

4.1.1. Polymerizace ethynylpyridinů s 1,4-bis(brommethyl)benzenem

V úvodní části této studie byla zkoumána kvaternizační polymerizace monomerů 2EPy, 3EPy a 4EPy aktivovaných 1,4-bis(brommethyl)benzenem (QA1), který představuje strukturně nejjednodušší QA ze souboru uvedeného na Obrázku 4A. Záměrem bylo zjistit, zda reakce bude probíhat podle Schématu 10 a posoudit použitelnost jednotlivých polohových isomerů EPy pro tuto polymerizaci. Polymerizace byly provedeny v prostředí *N,N*-dimethylformamidu (DMF) při 70 °C s počáteční koncentrací monomeru $[EPy]_0 = 1,6$ mol/l a reakční dobou 3 dny. Tyto podmínky byly zvoleny jednak na základě předběžných optimalizačních experimentů a jednak na základě dřívějších prací zabývajících se kvaternizační polymerizací 2EPy s monofunkčními kvaternizačními činidly. Pro úvodní sérii experimentů byl zvolen molární poměr monomeru a QA1, EPy:QA1 = 4:1, což odpovídá molárnímu poměru pyridinového dusíku a bromu kvaternizačního činidla N:Br = 2:1. Nadbytek EPy nad skupinami CH₂Br kvaternizačního činidla byl zvolen s cílem podpořit konverzi obou CH₂Br skupin molekuly QA1 (pouze konverze obou těchto skupin na jedné molekule QA1 zajistí propojení polyacetylenových řetězců, Schéma 10). Hlavními sledovanými parametry studie byly (i) výtěžek nerozpustného (sesíťovaného) polymeru a (ii) jeho kovalentní struktura odvozená na základě výsledků spektrální charakterizace a elementární analýzy (Tabulka 1).

Polymerizace 2EPy a 4EPy s QA1 probíhaly jako srážecí reakce (tvorba sraženiny byla pozorovatelná zhruba po dvou hodinách od zahájení polymerizace). Po 72 h poskytly tyto reakce polymery ve výtěžku 61 % (EPyNet1 vzniklý z 2EPy a QA1) a 82 % (EPyNet4 vzniklý ze 4EPy a QA1). Výtěžek představuje hmotnost vyváženého polymeru vztaženou na součet hmotností monomeru a QA1 v násadě. EPyNet1 a EPyNet4 byly totálně nerozpustné v následujících testovaných rozpouštědlech: toluen, chloroform, THF, methanol, DMF, DMSO a voda, což bylo v souladu s jejich předpokládanou síťovanou architekturou. Polymerizace 3EPy s QA1 neposkytla ani po 72 h žádný produkt, který by byl nerozpustný v reakční směsi. Případné rozpustné, tj. nesíťované produkty této reakce nebyly analyzovány a zkoumány. Rozdílná reaktivita 2EPy a 4EPy na straně jedné a 3EPy na straně druhé zřejmě odrážela různé působení mezomerního efektu pyridinového dusíku na ethynylové skupiny jednotlivých monomerů.

Tabulka 1 Výsledky polymerizace monomerů EPy s 1,4-bis(brommethyl)benzenem (QA1). Molární poměr v násadě N:Br = 2:1, rozpouštědlo DMF, [EPy]₀ = 1,6 mol/l, reakční doba 72 h, reakční teplota 70 °C. *Y* je výtěžek nerozpustného polymeru, (N:Br)_p je molární poměr N:Br v polymeru.

Kód polymeru	Monomer	<i>Y</i> (%)	Monomerní jednotky ^{a)}	(N:Br) _p
EPyNet1	2EPy	61	A, B, D	1,52:1
	3EPy	0	-	-
EPyNet4	4EPy	82	A, D	1,61:1

^{a)}Typ monomerních jednotek (Schéma 11) převládajících v polymeru

Teoretický rozbor kovalentní struktury polymerů vzniklých z EPy a QA s dvěma CH₂Br skupinami vede k závěru, že tyto polymery mohou obsahovat celkem 4 typy monomerních jednotek. Struktura těchto jednotek a jejich označení (A, B, C a D) jsou uvedeny ve Schématu 11 na příkladu polymeru vzniklého ze 4EPy a obecného kvaternizačního činidla BrCH₂(Ar)CH₂Br (Ar značí arylen). Jednotka **A** ve Schématu 11 reprezentuje větvičí jednotku, ve které jsou dvě postranní pyridylové skupiny hlavních řetězců kvaternizovány jednou molekulou QA, čímž dochází k jejich propojení přes bis(methylen)arenovou spojku. V případě lineární jednotky **B** se do kvaternizace zapojila pouze jedna CH₂Br skupina QA a druhá zůstala nezreagovaná. Jednotka **C** je lineární jednotka, ve které se do kvaternizace zapojily obě CH₂Br skupiny, ovšem jedna z nich kvaternizovala molekulu EPy, která nebyla následně začleněna do hlavního polymerního řetězce. Jednotka **D** představuje lineární (pyridylovou) jednotku, která se do hlavního řetězce zapojila v nekvaternizované formě. Existenci určitého množství jednotek tohoto typu připouští i studie Blumsteina a kol. zabývající se polymerizací 2EPy s monofunkčním QA, mechanismus zapojení těchto nekvaternizovaných jednotek do řetězce však nebyl Blumsteinem navržen [93,96,97].

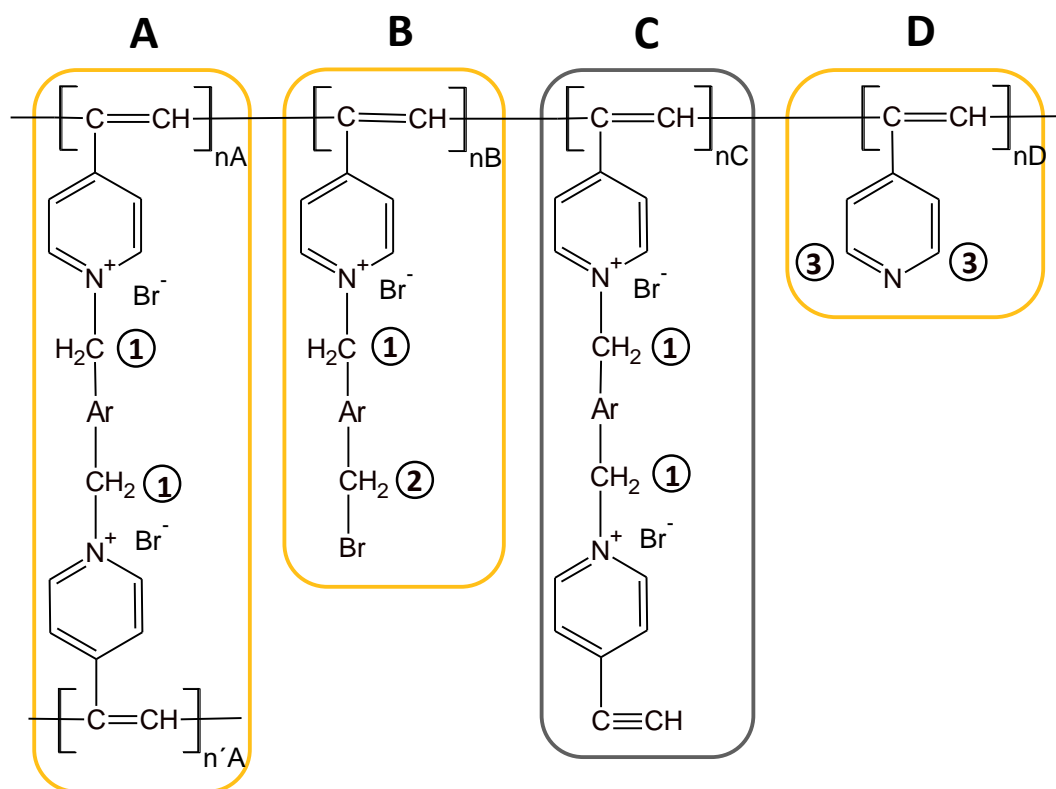
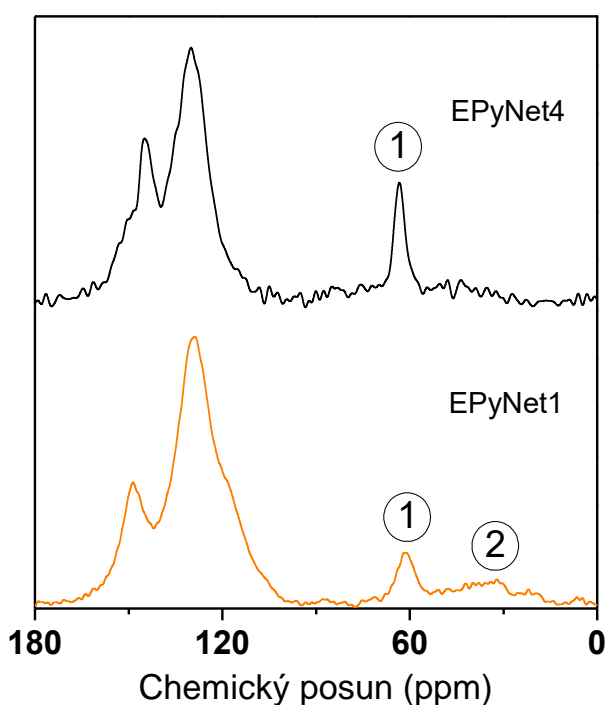


Schéma 11 Možné typy monomerních jednotek v polymerní síti připravené ze 4EPy a QA typu $\text{BrCH}_2(\text{Ar})\text{CH}_2\text{Br}$. Ar značí arylen.

Přítomnost nebo absence jednotlivých typů monomerních jednotek v polymerech EPyNet1 a EPyNet4 byla posouzena na základě výsledků elementární analýzy (EA) a spektrálních charakteristik (^{13}C CP/MAS NMR a FTIR) těchto polymerů. ^{13}C CP/MAS NMR spektra EPyNet1 a EPyNet4 (Obrázek 5) obsahují široký signál v oblasti 100-160 ppm, který odpovídá rezonanci sp^2 uhlíků aromatických segmentů QA1 a EPy, a také rezonanci sp^2 uhlíků polyacetylenového hlavního řetězce. Signál okolo 62 ppm odpovídá rezonanci uhlíků CH_2 skupin QA1, které se podílejí na kvaternizaci (uhlíky CH_2 skupin v segmentech $\text{N}^+-\text{CH}_2-\text{Ar}$). Na rozdíl od spektra EPyNet4 obsahuje spektrum polymeru EPyNet1 ještě široký signál v oblasti 30-45 ppm, který připisujeme rezonanci uhlíků CH_2 skupin, které se nezapojily do kvaternizace (uhlíky CH_2 skupin v segmentech $\text{Ar}-\text{CH}_2-\text{Br}$). Toto zjištění vede k dílčímu závěru: EPyNet1 obsahoval určité množství monomerních jednotek typu B, na druhé straně, v polymeru EPyNet4 nebyly jednotky typu B (v detekovatelném množství) přítomné. Přítomnost monomerních jednotek typu B v EPyNet1 je možné vysvětlit sterickou náročností reakce, při které má segment $(\text{Ar})\text{CH}_2\text{Br}$ (vázaný na polymeru) kvaternizovat dusík monomeru 2EPy, který je stericky

bráněný skupinou $-C\equiv CH$ na sousedním uhlíku. Tento proces může být naopak stericky snazší v případě reakčního systému obsahujícího monomer 4EPy, jehož ethynylová skupina je v *para* pozici vůči atomu N pyridinového kruhu. ^{13}C CP/MAS NMR spektra EPyNet1 i EPyNet4 neobsahovala signály v oblasti 75-90 ppm, které by bylo možno přisoudit uhlíkům nezreagovaných ethynylových skupin [28,120,121]. Absence těchto skupin v polymerech byla potvrzena též FTIR spektroskopií [124]. Je tedy možno konstatovat, že jak EPyNet1 tak EPyNet4 neobsahovaly detekovatelné množství monomerních jednotek typu C. Elementární analýza EPyNet1 a EPyNet4 poskytla hodnoty $(N:Br)_p$, které představují molární poměry N:Br v polymerech (Tabulka 1, detailnější informace jsou uvedeny v [124]). Poměry $(N:Br)_p$ byly 1,52:1 v případě EPyNet1 a 1,61:1 v případě EPyNet4. Skutečnost, že poměry $(N:Br)_p$ byly v případě obou polymerů výrazně vyšší než 1 ukazuje, že oba polymery obsahovaly nezanedbatelné množství lineárních nekvaternizovaných jednotek typu D.



Obrázek 5 ^{13}C CP/MAS NMR spektra polymerních sítí EPyNet1 a EPyNet4. Kódy vzorků jsou uvedeny v Tabulce 1, značení funkčních skupin je vysvětleno ve Schématu 11.

Rozbor kovalentní struktury EPyNet1 a EPyNet4 je možno ukončit konstatováním, že oba nově připravené polymery jsou polymerní sítě polyacetylenového typu, v nichž polyacetylenové hlavní řetězce nesou pyridylové a pyridiniumylové postranní skupiny. Síťování je zajištěno spojením pyridiniumylových skupin pomocí spojek $-\text{CH}_2(\text{fenylen})\text{CH}_2-$, což odpovídá navrženému reakčnímu Schématu 10. Jednotlivé typy monomerních jednotek přítomných v EPyNet1 a v EPyNet4 jsou pro přehlednost uvedeny v Tabulce 1. Ukázalo se tedy, že zvýšení počtu $-\text{CH}_2\text{Br}$ skupin v molekule QA z hodnoty 1 na hodnotu 2 úspěšně modifikovalo kvaternizační polymerizaci 2EPy a 4EPy poskytující lineární polymery (Schéma 9) na polymerizaci vedoucí k sesítovaným produktům (Schéma 10).

Polymerní síť EPyNet4 (odvozená od 4EPy) vznikala v mírně vyšším výtěžku než analogická síť EPyNet1 (odvozená od 2EPy). Dále pak, síť EPyNet4 neobsahovala lineární jednotky typu B, které byly naopak přítomné v síti EPyNet1. Ukazuje se tedy, že monomer 4EPy je pro tvorbu sítí podle Schématu 10 vhodnější než monomer 2EPy. Monomer 4EPy byl proto vybrán pro další studii, v rámci které byl sledován vliv molárního poměru EPy:QA1 v násadě (vyjadřovaný jako poměr N:Br v násadě) na výsledek polymerizace. Studovaný poměr N:Br v násadě se pohyboval od hodnoty 1:1 do hodnoty 4:1. Výsledky, reakční podmínky a kódy připravených polymerních sítí jsou uvedeny v Tabulce 2.

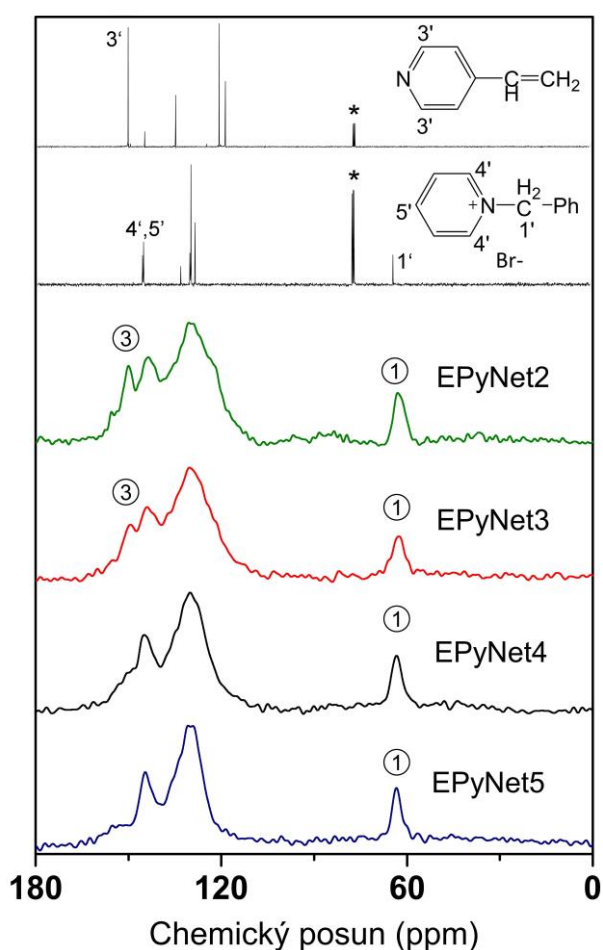
Tabulka 2 Výsledky polymerizace 4-ethynylpyridinu (4EPy) s 1,4-bis(brommethyl)-benzenem (QA1) při různých molárních poměrech N:Br v monomerní násadě. Rozpouštědlo DMF, $[\text{EPy}]_0 = 1,6 \text{ mol/l}$, reakční doba 72 h, teplota 70 °C. Y je výtěžek polymeru, $(\text{N:Br})_p$ je molární poměr N:Br ve vzniklém polymeru, $(\text{N:N}^+)_p$ je molární poměr nekvaternizovaných a kvaternizovaných atomů dusíku v polymeru, c_{N^+} je obsah kvaternizovaných pyridinových skupin v polymeru, c_{N} je obsah nekvaternizovaných pyridinových skupin v polymeru.

Kód polymeru	N:Br (násada)	Y (%)	Monomerní jednotky ^{a)}	$(\text{N:Br})_p$	$(\text{N:N}^+)_p$	c_{N^+} (mmol/g)	c_{N} (mmol/g)
EPyNet2	4:1	48	A, D	2,32:1	1,32:1	2,36	3,12
EPyNet3	3:1	50	A, D	1,85:1	0,85:1	2,76	2,35
EPyNet4	2:1	82	A, D	1,61:1	0,61:1	2,92	1,80
EPyNet5	1:1	79	A	0,98:1	0:1	3,11	0

^{a)}Typ monomerní jednotky (Schéma 11) převládající v polymeru

Z Tabulky 2 je patrné, že nejvyššího výtěžku polymerní sítě (okolo 80 %) bylo dosaženo při použití polymerizačních násad se složením N:Br = 1:1 a 2:1. V případě použití násad s molárním poměrem N:Br vyšším než 2:1 byl výtěžek polymerních sítí pouze okolo 50 %. Rozbor ^{13}C CP/MAS NMR spekter (Obrázek 6) a výsledků EA polymerních sítí z Tabulky 2 ukázal, že sítě připravené z násad s poměrem N:Br > 1 (EPyNet2, EPyNet3 a EPyNet4) obsahovaly monomerní jednotky typu A a D (Schéma 11). Polymerní síť EPyNet5 obsahovala pouze monomerní jednotky typu A. Elementární analýza sítí z Tabulky 2 poskytla hodnoty $(\text{N:Br})_p$, které se v sérii sítí EPyNet2 až EPyNet5 pohybovaly od hodnoty 2,32:1 k hodnotě 0,98:1. ^{13}C CP/MAS NMR spektra (Obrázek 6) ukazují, že sítě z Tabulky 2 neobsahovaly monomerní jednotky typu B (případně byly tyto jednotky přítomny v sítích pouze v nízkém, metodou ^{13}C CP/MAS NMR nedetekovatelném množství). Tento fakt vede k závěru, že se každá (či téměř každá) skupina Br v polymerní síti musela podílet na kvaternizaci tím, že kvaternizovala atom dusíku na jednom pyridinovém cyklu. Na základě poměrů $(\text{N:Br})_p$ je tedy možno určit zastoupení kvaternizovaných a nekvaternizovaných atomů dusíku v polymerních sítích z Tabulky 2. Toto zastoupení je například možné vyjádřit molárním poměrem $(\text{N:N}^+)_p$, kde N značí počet atomů nekvaternizovaného dusíku a N^+ počet atomů kvaternizovaného dusíku v sítích. Jak je uvedeno v Tabulce 2, poměry $(\text{N:N}^+)_p$ se v sérii sítí EPyNet2 až EPyNet5 pohybovaly od 1,32:1 do 0:1. **Ukazuje se tedy, že volbou složení polymerizační násady je možno výrazně ovlivnit rozsah kvaternizace v sítích odvozených od 4EPy: v uspokojivém výtěžku je možno připravit jak síť obsahující prakticky výhradně kvaternizované pyridinové cykly (EPyNet5), tak síť, ve které zůstává 57 % pyridinových cyklů nekvaternizováno (EPyNet2).** Obsah kvaternizovaných a nekvaternizovaných atomů dusíku v jednotlivých sítích, c_{N^+} a c_{N} , je uveden v Tabulce 2. Různý rozsah kvaternizace jednotlivých sítí z Tabulky 2 se projevil i v charakteru ^{13}C CP/MAS NMR spekter těchto materiálů, a to v oblasti 140 – 160 ppm. Spektra všech sítí obsahují dobře rozlišený signál s hodnotou $\delta = 144$ ppm. Za tento signál je (minimálně zčásti) zodpovědná rezonance atomů uhlíku pyridiniumového cyklu, které se nacházejí v sousedství kvaternizovaného atomu dusíku [$\text{N}^+\text{-CH}(\text{arom. kruh})$]. Toto přiřazení bylo podpořeno srovnáním s ^{13}C NMR spektrem (v CDCl_3) benzyropyridinium bromidu (Obrázek 6): signály aromatických uhlíků CH sousedících s N^+ mají ve spektru benzyropyridinium bromidu hodnotu $\delta = 145$ ppm spolu se signálem CH v *para* poloze vůči N^+ (nesubstituovaný CH uhlík v *para* poloze vůči N^+ se však v sítích odvozených od 4EPy

nenachází). ^{13}C CP/MAS NMR spektra sítí s vyšším obsahem nekvaternizovaného N (zejména EPyNet2) obsahují rozlišený signál $\delta = 150$ ppm označený v Obrázku 6 symbolem ③. Tento signál jsme přiřadili rezonanci aromatického CH sousedícího s nekvaternizovaným atomem dusíku (Schéma 11). Přiřazení bylo podpořeno srovnáním s ^{13}C NMR spektrem (v CDCl_3) komerčního 4-vinylpyridinu (Obrázek 6). S klesajícím obsahem nekvaternizovaného N v sítích intenzita ^{13}C CP/MAS NMR signálu $\delta = 150$ ppm klesala v řadě od EPyNet2 k EPyNet5 (Obrázek 6). Různý rozsah kvaternizace sítí z Tabulky 2 bylo možno kvalitativně sledovat i na základě FTIR spekter těchto polymerů, jak je uvedeno v naší publikaci [124].



Obrázek 6 ^{13}C CP/MAS NMR spektra polymerních sítí z Tabulky 2 a ^{13}C NMR spektra komerčního 4-vinylpyridinu a benzylpyridinium bromidu (Kapitola 3.3.) měřená v CDCl_3 , kódy vzorků jsou uvedeny v Tabulce 2 a značení funkčních skupin je vysvětleno ve Schématu 11.

4.1.2. Polymerizace 4-ethynylpyridinu s různými bis(brommethyl)areny

V návaznosti na studii diskutovanou v Kapitole 4.1.1. byla provedena série polymerizací monomeru 4EPy s různými QA bis(brommethyl)arenového typu. Vzorce použitých QA jsou uvedeny na Obrázku 4A. Kvaternizační činidla QA1 [1,4-bis(brommethyl)benzen], QA3 [4,4'-bis(brommethyl)-1,1'-bifeny] a QA4 [2,2'-bis(brommethyl)-1,1'-bifeny] obsahovaly aromatický segment s izolovanými aromatickými jádry. Kvaternizační činidla QA2 [2,6-bis(brommethyl)naftalen] a QA5 [(*R*)-2,2'-bis(brommethyl)-1,1'-binaftyl] obsahovaly v aromatickém segmentu kondenzovaná aromatická jádra. Pro polymerizace byl zvolen molární poměr složek v násadě odpovídající poměru N:Br = 2:1. Výsledky polymerizací jsou uvedeny v Tabulce 3. Při všech polymerizacích byl získán nerozpustný polymer, a to v uspokojivých výtěžcích 72 až 82 %. Rozbor výsledků elementární analýzy a spekter ^{13}C CP/MAS NMR ukázal, že všechny polymery z Tabulky 3 obsahovaly pouze větvící monomerní jednotky typu A a nekvaternizované lineární jednotky typu D. FTIR a ^{13}C CP/MAS NMR spektra polymerů z Tabulky 3 jsou uvedena v [124] spolu s výsledky elementární analýzy. ^{13}C CP/MAS NMR spektra zejména potvrdila (i) přítomnost nekvaternizovaných pyridylových skupin (signál $\delta = 150$ ppm) a (ii) absenci ethynylových skupin a nekvaternizujících skupin CH_2Br ve všech polymerech z Tabulky 3. Molární poměry $(\text{N}:\text{Br})_p$ v připravených polymerech se pohybovaly v intervalu od 1,60:1 do 1,98:1. Odpovídající poměry $(\text{N}:\text{N}^+)_p$ pak byly v intervalu 0,60 až 0,98. Výsledky rozboru kovalentní struktury polymerů z Tabulky 3 ukazují na zajímavou skutečnost. Polymery neobsahovaly (v detekovatelném množství) volné CH_2Br skupiny, tzn. při zabudování QA do polymerů došlo k transformaci **obou** brommethylových skupin QA na skupiny kvaternizující dusík pyridinového kruhu. Tento výsledek byl pozorován i při použití QA, jejichž CH_2Br skupiny jsou stericky bráněné jako v případě QA4 a QA5. Zřejmě poté, co byla první CH_2Br skupina QA transformována, docházelo ve vzniklém segmentu $\text{N}^+-\text{CH}_2(\text{Ar})\text{CH}_2\text{Br}$ ke změně rozložení elektronové hustoty, což zvýšilo aktivitu zbývající CH_2Br skupiny při kvaternizaci dusíku pyridinového cyklu. Typ QA pouze mírně ovlivňoval rozsah kvaternizace vzniklých polymerních sítí. Při použití QA se stericky nebráněnými skupinami CH_2Br oddělenými kratší aromatickou spojkou (QA1 a QA2) vznikaly sítě s nižším obsahem nekvaternizovaných atomů dusíku (EPyNet4, EPyNet6, $(\text{N}:\text{N}^+)_p \sim 0,6$). Při použití QA, jejichž CH_2Br skupiny byly buď stericky bráněné (QA4 a QA5), nebo oddělené delší aromatickou spojkou (QA3), vznikaly

polymerní sítě s mírně vyšším obsahem nekvaternizovaných atomů dusíku (EPyNet7, EPyNet8, EPyNet9, $(N:N^+)_{\text{p}} = 0,93$ až $0,98$).

Tabulka 3 Výsledky polymerizace 4EPy s různými QA: 1,4-bis(brommethyl)benzen (QA1), 2,6-bis(brommethyl)naftalen (QA2), 4,4'-bis(brommethyl)-1,1'-bifenyl (QA3), 2,2'-bis(brommethyl)-1,1'-bifenyl (QA4) a (*R*)-2,2'-bis(brommethyl)-1,1'-binaftyl (QA5). Molární poměr N:Br v násadě = 2:1, $[4\text{EPy}]_0 = 1,6$ mol/l, rozpouštědlo DMF, reakční doba 72 h, teplota 70 °C. *Y* je výtěžek polymeru, $(N:Br)_{\text{p}}$ je molární poměr N:Br ve vzniklém polymeru, $(N:N^+)_{\text{p}}$ je molární poměr nekvaternizovaných a kvaternizovaných atomů dusíku v polymeru, c_{N^+} je obsah kvaternizovaných pyridinových skupin v polymeru, c_{N} je obsah nekvaternizovaných pyridinových skupin v polymeru.

Kód polymeru	QA	<i>Y</i> (%)	Monomerní jednotky ^{a)}	$(N:Br)_{\text{p}}$	$(N:N^+)_{\text{p}}$	c_{N^+} (mmol/g)	c_{N} (mmol/g)
EPyNet4	QA1	82	A, D	1,61:1	0,61:1	2,92	1,80
EPyNet6	QA2	81	A, D	1,60:1	0,60:1	2,68	1,61
EPyNet7	QA3	81	A, D	1,93:1	0,93:1	2,55	2,37
EPyNet8	QA4	72	A, D	1,97:1	0,97:1	2,50	2,43
EPyNet9	QA5	76	A, D	1,98:1	0,98:1	2,26	2,21

^{a)} Typ monomerní jednotky (Schéma 11) převládající v polymeru

Závěrem této kapitoly je možno konstatovat, že pro kvaternizační polymerizace 4EPy na polyacetylenové sítě lze použít širší spektrum QA bis(brommethyl)arenového typu včetně QA se stericky bráněnými skupinami CH₂Br. Při použití polymerizační násady s poměrem N:Br = 2:1 má použité QA pouze malý vliv na zastoupení jednotlivých typů monomerních jednotek v polymerních sítích.

4.1.3. Aktivita připravených sítí při zachytu N₂ a CO₂

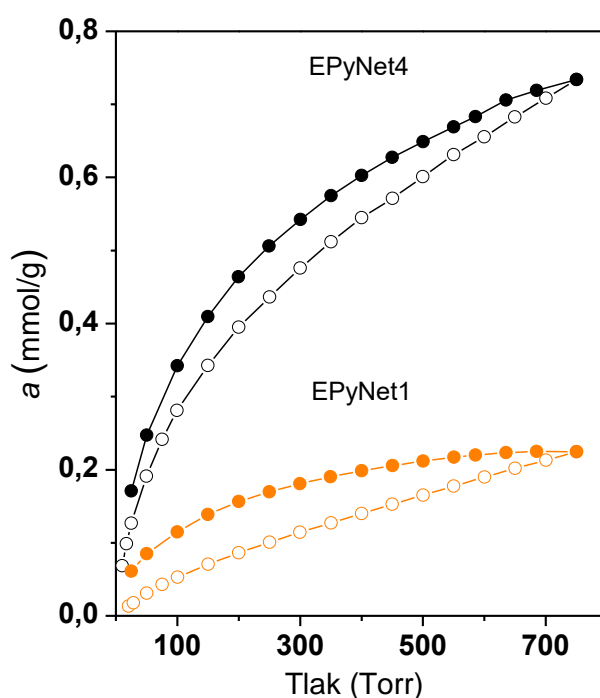
Polymerní sítě EPyNet1 až EPyNet9, jejichž příprava je popsána v Kapitolách 4.1.1. a 4.1.2, byly charakterizovány standardní metodou adsorpčních izoterem dusíku při 77 K. Žádný z analyzovaných vzorků však při této teplotě neadsorboval dusík v množství, které by nasvědčovalo mikro- nebo mesoporézní textuře vzorku. Na základě výsledků dusíkové adsorpční analýzy je tedy nutno konstatovat absenci permanentní mikro/mesoporozity ve vzorcích EPyNet1 až EPyNet9, a to navzdory skutečnosti, že tyto polymery (i) jsou rozsáhle sesíťované a (ii) obsahují vysoké množství rigidních segmentů (polyenové řetězce, aromatické substituenty a části spojek). Právě vysoký stupeň sesíťování a rigidita segmentů polymerních sítí jsou v literatuře často udávány jako strukturální faktory podmiňující vznik permanentní mikroporézní textury v polymerních sítích [37]. I přes skutečnost, že sítě EPyNet1 až EPyNet9 vykazovaly pouze neměřitelně nízkou adsorpci N₂ při 77 K, jsme se rozhodli prostudovat aktivitu těchto sítí při zachytu CO₂, a to při teplotě 293 K. Teplota 293 K, a též teploty 273 K a 298 K jsou nejčastěji používané teploty při studiu zachytu CO₂ na pevných materiálech [14,65]. Poměrně překvapivým výsledkem naší studie bylo zjištění, že všechny polymery ze série EPyNet1 až EPyNet9 vykazovaly jistou velmi dobře měřitelnou a reprodukovatelnou aktivitu při zachytu CO₂. Množství zachyceného CO₂ na jednotlivých vzorcích při rovnovážném tlaku CO₂ 750 Torr a teplotě 293 K jsou uvedena v Tabulce 4.

Tabulka 4 Látkové množství CO₂, $a_{\text{CO}_2,750\text{Torr}}$, zachyceného v 1 g polymerní sítě při teplotě 293 K a rovnovážném tlaku CO₂ = 750 Torr. c_{N} je obsah nekvaternizovaných pyridinových skupin v polymerní síti.

Kód polymeru	c_{N} (mmol/g)	$a_{\text{CO}_2,750\text{Torr}}$ (mmol/g)
EPyNet1	neurčeno	0,22
EPyNet2	3,12	0,44
EPyNet3	2,35	0,53
EPyNet4	1,80	0,73
EPyNet5	0	0,46
EPyNet6	1,61	0,55
EPyNet7	2,37	0,64
EPyNet8	2,43	0,21
EPyNet9	2,21	0,32

Kapacita mikroporézních polymerů při záchytu CO_2 je (s ohledem na možné praktické využití) jednou z nejintenzivněji studovaných vlastností těchto materiálů. Přehledový článek Coopera a spolupracovníků [14] porovnává aktivitu několika desítek různých mikroporézních polymerů při záchytu CO_2 za různých podmínek, přičemž pro podmínky srovnatelné s podmínkami naší studie (konkrétně 298 K a rovnovážný tlak $\text{CO}_2 = 1 \text{ bar}$) udává nejvyšší dosažené hodnoty kapacit záchytu CO_2 pohybující se v intervalu 1,8 – 2,2 mmol/g. Je tedy zřejmé, že hodnoty $a_{\text{CO}_2,750\text{Torr}}$ určené pro EPyNet1 až EPyNet9 patří z pohledu této přehledové publikace [14] spíše k hodnotám nižším až průměrným (EPyNet4). Překvapující je však to, že tyto kapacity byly zjištěny pro polymerní sítě nevykazující na základě dusíkové adsorpční analýzy permanentní mikroporozitu. Domníváme se, že různé adsorpční chování EPyNet1 až EPyNet9 při teplotě 77 K a 293 K může odrážet částečnou konformační flexibilitu EPyNet1 až EPyNet9 způsobenou přítomností CH_2 skupin v těchto sítích. Jak je zřejmé ze Schématu 11, CH_2 skupiny propojují v sítích aromatická jádra bis(brommethyl)arenových segmentů a monomerní jednotky hlavních polyacetylenových řetězců. Budeme-li uvažovat jistou míru volné rotace kolem vazeb propojujících skupinu CH_2 se sousedními segmenty sítě, je možné, že segmenty sítě mohou v závislosti na teplotě zaujímat různou konformaci. Domníváme se, že při nízké teplotě (77 K) zaujmají EPyNet1 až EPyNet9 kompaktní neporézní konformaci, a to díky vzájemným interakcím mezi segmenty sítě. Při vyšší (laboratorní) teplotě však může být tato konformace rozvolněna (v důsledku částečné rotace kolem vazeb CH_2 skupin) a v síti mohou vzniknout mikropóry umožňující například pronikání molekul CO_2 . Adsorpce CO_2 na povrchu mikropórů vzniklých v důsledku konformačních změn sítě však nemusí být jedinou příčinou pozorovaného záchytu CO_2 . Při svém pronikání póry sítě může CO_2 dále (i) zpřístupňovat (otvírat) ústí špatně dostupných pórů přítomných v síti a/nebo (ii) pronikat i do neporézních částí sítě, kde může být zachycen v dočasně vytvořených pórech. Hypotéza o spoluúčasti méně běžných modů záchytu CO_2 na EPyNet1 až EPyNet9 byla podpořena ireversibilním charakterem adsorpčních a desorpčních izoterm CO_2 na těchto polymerech. Příklad je uveden na Obrázku 7, ze kterého je zřejmá výrazná hystereze na adsorpčních/desorpčních izotermách CO_2 pokrývající prakticky celý rozsah studovaných rovnovážných tlaků. Obdobné hystereze na adsorpčních/desorpčních izotermách CO_2 byly zjištěny i pro ostatní vzorky z Tabulky 4. V případě, že by k záchytu CO_2 docházelo pouze v důsledku povrchové adsorpce a k uvolňování pouze v důsledku desorpce, měly by adsorpční

a desorpční izotermy CO_2 na daném vzorku stejný průběh. Nestejný průběh těchto izoterm na EPyNet1 až EPyNet9 ukazuje na částečně rozdílný mechanismus zachytu a uvolňování CO_2 z těchto polymerů. Je například možné, že je uvolňování CO_2 z dočasných pórů nebo z pórů s omezeným přístupem náročnější (tj. vyžaduje nižší okolní tlak CO_2), než zaplňování těchto pórů. Participace neadsorpčních módů zachytu na celkovém zachytu plynu v polymerech byla již v literatuře několikrát popsána [57,125]. Vždy se však jednalo o případy, kdy polymery vykazovaly permanentních mikroporozitu potvrzenou dusíkovou adsorpční analýzou při 77 K.



Obrázek 7 Adsorpční (prázdné symboly) a desorpční (plné symboly) izotermy CO_2 (293 K) na EPyNet1 a EPyNet4.

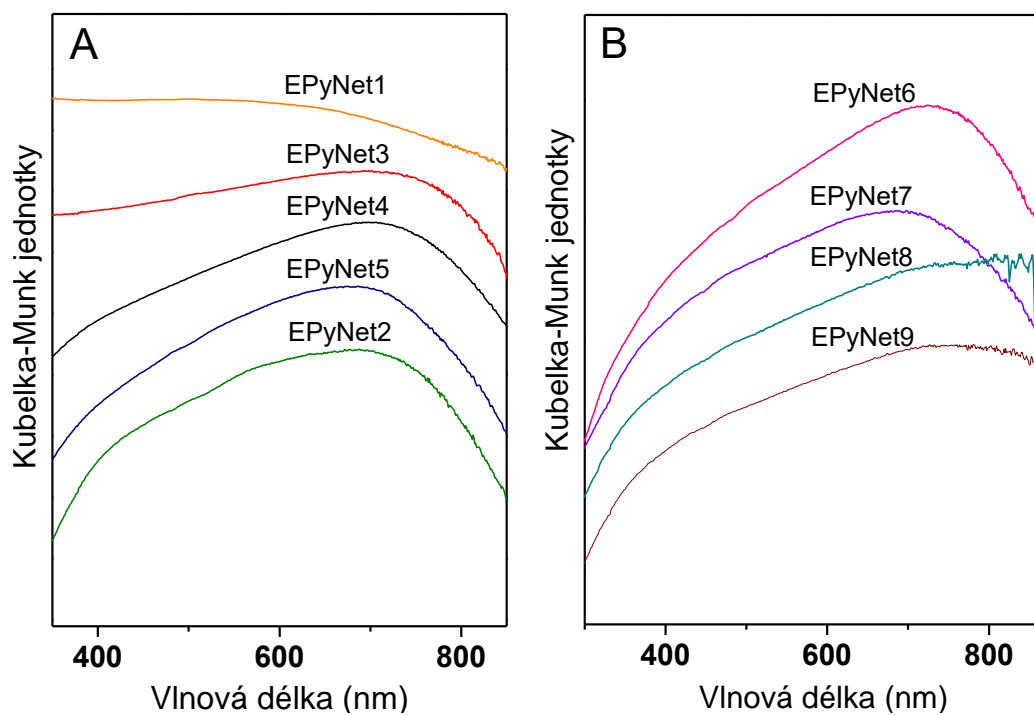
Kapacita zachytu CO_2 se u sítí z Tabulky 4 pohybovala od hodnoty 0,21 mmol/g pro EPyNet8 k hodnotě 0,73 mmol/g pro EPyNet4. Z Obrázku 7 je patrný výrazný rozdíl v účinnosti zachytu CO_2 u dvojice polymerů EPyNet1 a EPyNet4. Jak je uvedeno v Tabulce 1, obsahoval EPyNet1 (připravený z 2EPy a QA1) kromě monomerních jednotek typu A a D též lineární jednotky typu B (Schéma 11) a byl tedy méně sesíťovaný než EPyNet4 (připravený z 4EPy a QA1), který lineární jednotky typu B neobsahoval. Rozdílný rozsah sesíťování pak zřejmě vedl k rozdílné kapacitě zachytu CO_2 pozorované u těchto dvou polymerů. Polymerní síť série EPyNet2, EPyNet3, EPyNet4 a EPyNet5 byly připraveny z 4EPy a QA1 a lišily se (i) rozsahem sesíťování, který v řadě od EPyNet2

k EPyNet5 narůstal a (ii) obsahem nekvaternizových pyridylových jader, který v řadě od EPyNet2 k EPyNet5 naopak klesal. Z literatury je známo, že adsorpční kapacitu mikroporézních sítí pro CO₂ lze často zvýšit zavedením aminických skupin do těchto sítí. Toto zvýšení kapacity odráží interakce mezi molekulami sorbovaného CO₂ a dusíkem aminických skupin, jejichž energie je vyšší než energie interakcí CO₂ s uhlovodíkovými segmenty sítí [14]. Z tohoto úhlu pohledu by v rámci série polymerů EPyNet2, EPyNet3, EPyNet4 a EPyNet5 měl být při zachytu CO₂ nejúčinnější EPyNet2, který má nejvyšší obsah nekvaternizovaného dusíku. EPyNet2 však v rámci sledované série současně vykazoval nejnižší rozsah setí'ování, což zřejmě snížilo jeho schopnost zachytu CO₂ (Tabulka 4). Uvážíme-li, že kapacita zachytu CO₂ zřejmě u diskutované série polymerů závisela jak na obsahu nekvaternizovaného dusíku, který klesal v řadě od EPyNet2 k EPyNet5, tak na rozsahu sesí'ování (narůstajícím od EPyNet2 k EPyNet5), není překvapivé, že hodnota $a_{\text{CO}_2,750\text{torr}}$ procházela v řadě od EPyNet2 k EPyNet5 přes maximum. Maximální hodnota $a_{\text{CO}_2,750\text{torr}}$ byla zjištěna pro EPyNet4, který v rámci studované skupiny polymerů zřejmě vykazoval optimální kombinaci rozsahu sí'ování a obsahu nekvaternizovaného dusíku.

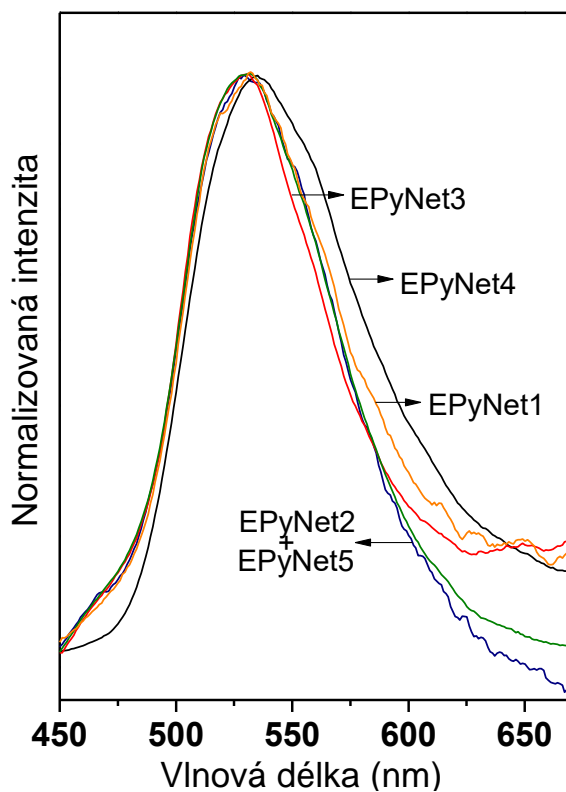
Rozdíly hodnot $a_{\text{CO}_2,750\text{torr}}$ byly pozorovány v i v rámci série sítí EPyNet4, EPyNet6, EPyNet7, EPyNet8 a EPyNet9, které byly připraveny z 4EP a různých kvaternizačních činidel. Polymery vykazovaly podobný obsah nekvaternizovaného dusíku a podobný rozsah sí'ování. Polymerní síť EPyNet4, EPyNet6 a EPyNet7 obsahující segmenty vzniklé z kvaternizačních činidel QA1, QA2 a QA3 vyznačujících se stericky nebráněným umístěním skupin CH₂ (Obrázek 4) vykazovaly hodnoty $a_{\text{CO}_2,750\text{torr}}$ v intervalu 0,55 až 0,73 mmol/g. Nižší hodnoty $a_{\text{CO}_2,750\text{torr}}$ byly určeny pro síť EPyNet8 (0,21 mmol/g) a EPyNet9 (0,32 mmol/g), které obsahovaly segmenty se stericky bráněnými skupinami CH₂ vzniklé z QA4 (CH₂ skupiny umístěné v polohách 2,2' na 1,1'-bifenyly) a QA5 (CH₂ skupiny umístěné v polohách 2,2' na 1,1'-binaftyly) (Obrázek 4). Domníváme se, že u těchto sítí byla potlačena možnost konformačních změn segmentů sítě vedoucí k tvorbě nebo modifikaci mikropórů, a to v důsledku sterického omezení rotace podél vazeb propojujících skupiny CH₂ se sousedními segmenty.

4.1.4. UV/vis a fotoluminiscenční spektra připravených sítí

Řada publikací zabývajících se lineárními rozpustnými poly(*N*-alkyl-ethynylpyridinium halogenid)y připravenými z ethynylpyridinů a monohalogenovaných kvaternizačních činitel uvádí, že tyto polymery vykazují výraznou absorpci ve viditelné oblasti a některé z nich též fotoluminiscenci [126–128]. Stejně vlastnosti jsme prokázaly i u hustě propojených polymerních sítí EPyNet1 až EPyNet9, jejichž příprava je popsána v Kapitolách 4.1.1. a 4.1.2. Obrázek 8 ukazuje DR vis absorpční spektra EPyNet1 až EPyNet9. Všechna spektra obsahují jeden široký absorpční pás pokrývající celou vis oblast, ve spektrech některých vzorků bylo pak možno na tomto pásu najít široké absorpční maximum u vlnových délek 700 - 720 nm. Polymerní sítě EPyNet1 až EPyNet9 vykazovaly též slabou fotoluminiscenci s emisními maximy v intervalu 529-535 nm (excitační vlnová délka = 420 nm). Ukázka emisních luminiscenčních spekter polymerů (vzorky EPyNet1 až EPyNet5) je uvedena na Obrázku 9. DR vis absorpční spektra, ale i prokázaná fotoluminiscence EPyNet1 až EPyNet9, jsou v souladu s představou vysokého rozsahu konjugace nenasycených segmentů v připravených sítích. Ačkoliv se kovalentní struktura sítí EPyNet1 až EPyNet9 navzájem značně lišila (různá kvaternizační činidla, různá polohová izomerie monomerů a různý rozsah kvaternizace), neovlivňovaly tyto rozdíly výrazněji charakter absorpčních a luminiscenčních spekter těchto sítí.



Obrázek 8 DR vis spektra polymerních sítí EPyNet1 až EPyNet9.



Obrázek 9 Fotoluminiscenční spektra sítí EPyNet1 až EPyNet5. Excitační vlnová délka: 420 nm.

4.2. Funkcionalizované konjugované sítě polyacetylenového typu připravené kopolymerizací ethynylarenů katalyzovanou [Rh(nbd)acac]

Na základě výsledků uvedených v této kapitole byl publikován článek:

S. Stahlová, E. Slováková, P. Vaňkátová, A. Zukal, M. Kubů, J. Brus, D. Bondarev, R. Moučka, J. Sedláček; Chain-growth copolymerization of functionalized ethynylarenes with 1,4-diethynylbenzene and 4,4'-diethynylbiphenyl into conjugated porous networks; *European Polymer Journal*, **2015**, 67, 252-263.

4.2.1. Řetězová kopolymerizace mono- a diethynylarenů, složení a texturní parametry připravených sítí

Řetězová homopolymerizace diethynylarenů, konkrétně 1,4-diethynylbenzenu, 1,3-diethynylbenzenu a 4,4'-diethynylbifenylu vedoucí ke vzniku čistě uhlovodíkových konjugovaných mikroporézních polymerních sítí je metoda, která byla v literatuře nedávno popsána členy naší skupiny [28,120,121]. Jedná se o metodu, při které jsou tyto monomery efektivně transformovány do sítí polyacetylenového typu za pomoci katalyzátoru na bázi komplexů Rh, zejména komplexu [Rh(nbd)acac] (nbd = norborna-2,5-diene, acac = acetonato) viz. Schéma 12. Bylo prokázáno, že vhodnou volbou reakčních podmínek (reakční teploty a času) je možné získat sítě s různou distribucí velikosti pórů, což je výhodné pro následné potenciální aplikace. Připravené homopolymerní sítě sestávaly z polyacetylenových řetězců propojených arylenovými spojkami větvících monomerních jednotek (větvící jednotka je ve Schématu 12 označena symbolem B). Kromě těchto větvících jednotek obsahovaly sítě též lineární jednotky nesoucí jednu nezreagovanou ethynylovou skupinu (Schéma 12 – označeno symbolem L). Obsah lineárních jednotek (nepřispívajících k síťování) byl důležitým parametrem ovlivňujícím specifický povrch homopolymerních polyacetylenových sítí. Například síť připravená z 1,4-diethynylbenzenu a obsahující pouze 36 % lineárních monomerních jednotek vykazovala specifický povrch 1469 m²/g. Nárůst obsahu lineárních monomerních jednotek pak vedl k poklesu specifického povrchu. Nicméně, i poly(1,4-diethynylbenzen)ové sítě s obsahem lineárních monomerních jednotek zhruba 70 % (obsah větvících jednotek pouze

30 %) vykazovaly specifický povrch okolo 800 m²/g. Tato skutečnost nás vedla k myšlence připravit sítě, ve kterých by lineární jednotky (nesoucí ethynylové skupiny) byly zčásti nahrazeny lineárními jednotkami s jinými (nejlépe heteroatomickými) funkčními skupinami, a to při zachování mikroporozity sítí. Uvažovali jsme, že v případě sítí se skupinami obsahujícími heteroatomy s volnými elektronovými páry by mohlo dojít k pozitivnímu ovlivnění adsorpčních schopností těchto sítí.

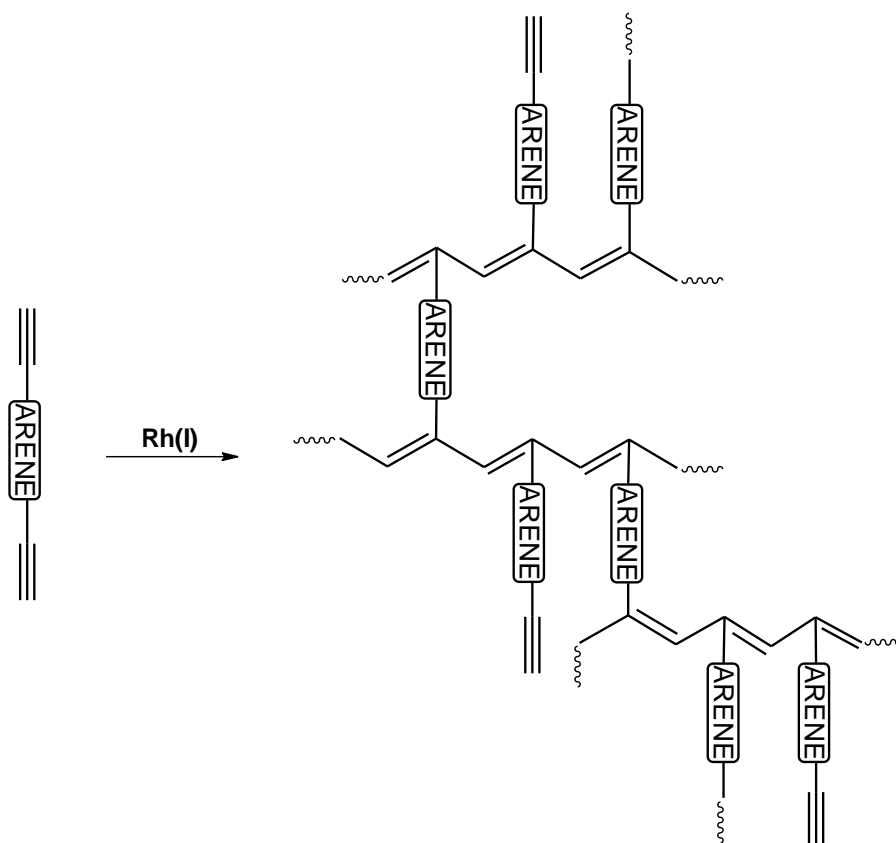
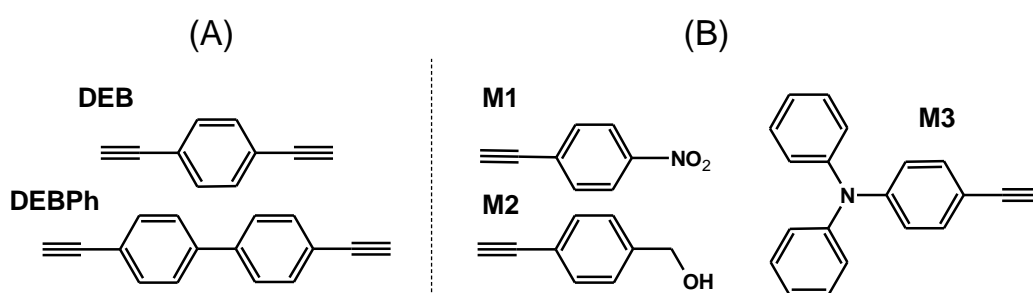


Schéma 12 Čistě uhlovodíková polyacetylenová síť připravená řetězovou homopolymerizací diethynylarenů katalyzovanou [Rh(nbd)acac] (symbolem B je označena větvičí monomerní jednotka, symbolem L je označena lineární monomerní jednotka).

Rozhodli jsme se tedy prostudovat možnost přípravy těchto sítí. Jako syntetická cesta byla zvolena řetězová kopolymerizace ekvimolárních násad obsahujících vždy (i) uhlovodíkový diethynylaren a (ii) heteroatomicky funkcionalizovaný monoethynylaren. Uvažovali jsme, že při optimálním průběhu kopolymerizací by mohly vznikat kopolymerní sítě s mikroporézní texturou obsahující (i) až 50 % větvičích monomerních jednotek (za předpokladu úplné konverze ethynylových skupin diethynylarenových monomerů) a (ii) až 50 % heteroatomicky funkcionalizovaných lineárních monomerních jednotek

(za předpokladu kvantitativního zabudování funkcionalizovaných monoethynylovaných monomerů do sítí). Pro kopolymerizace byly jako komonomery vybrány (i) uhlovodíkové diethynylareny s různou délkou spojky mezi ethynylovými skupinami: 1,4-diethynylbenzen (DEB) a 4,4'-diethynylbifenyl (DEBPh) (Obrázek 10 (A)) a (ii) tři *para*-substituované fenylacetyleny s různými funkčními skupinami (Obrázek 10 (B)). Jako substituenty monomerů M1 a M2 byly zvoleny relativně málo objemné skupiny NO₂ a CH₂OH, substituent monomeru M3 (Ph₂N) byl naopak výrazně objemnější. Tento výběr substituentů byl motivován záměrem posoudit vliv jejich objemnosti na průběh kopolymerizace a na texturu připravených kopolymerů.



Obrázek 10 Komonomery: (A) diethynylareny: 1,4-diethynylbenzen (DEB) a 4,4'-diethynylbifenyl (DEBPh), (B) funkcionalizované monoethynylareny: 1-ethynyl-4-nitrobenzen (M1), 1-ethynyl-4-(hydroxymethyl)benzen (M2) a 1-ethynyl-4-(difenylamino)benzen (M3).

Všechny kopolymerizace byly prováděny za již dříve optimalizovaných podmínek, tj. v prostředí CH₂Cl₂ a za katalýzy komplexem [Rh(nbd)acac], reakční čas byl 3 h a teplota byla zvolena laboratorní s ohledem na snahu o potlačení případné nežádoucí transformace skupiny CH₂OH obsažené v monomeru M2. Jak již bylo řečeno, kopolymerizace byly prováděny s použitím ekvimolárních násad mono a diethynylovaných monomerů. Z toho také vyplývá, že průměrný počet ethynylových skupin na molekulu monomeru v komonomerní násadě byl 1,5. Kromě již zmíněných kopolymerizací byly za stejných reakčních podmínek provedeny i homopolymerizace DEB a DEBPh, a to s cílem porovnat texturní parametry připravených kopolymerů a homopolymerů. Výsledky všech polymerizací jsou spolu s kódy vzniklých polymerů uvedeny v Tabulce 5. Všechny připravené polymery z této tabulky byly nerozpustné v testovaných rozpouštědlech (THF,

CH₂Cl₂, CHCl₃, benzen, DMF a DMSO) a byly získány v poměrně vysokých výtěžcích s dobrou reprodukovatelností.

Schéma 13 ukazuje předpokládané složení a kovalentní strukturu vzniklých kopolymerních sítí. Jak je vidět, vzniklá síť může být tvořena (i) větvícími nefunkcionalizovanými jednotkami (označené zkratkou BN) odvozenými od DEB nebo DEBPh, (ii) lineárními nefunkcionalizovanými jednotkami (označené zkratkou LN) odvozenými taktéž od DEB nebo DEBPh a (iii) lineárními funkcionalizovanými jednotkami (označené zkratkou LF) odvozenými od příslušného funkcionalizovaného monoethynylarenu.

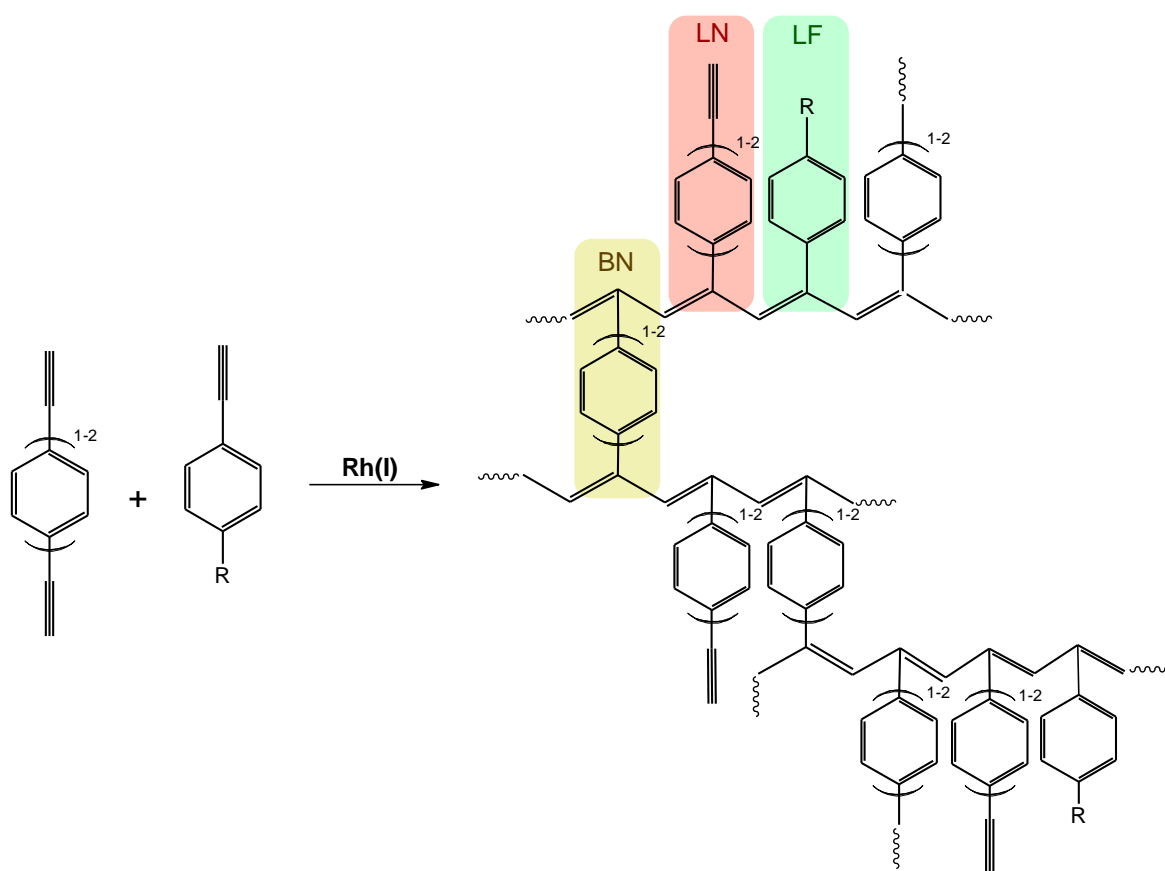
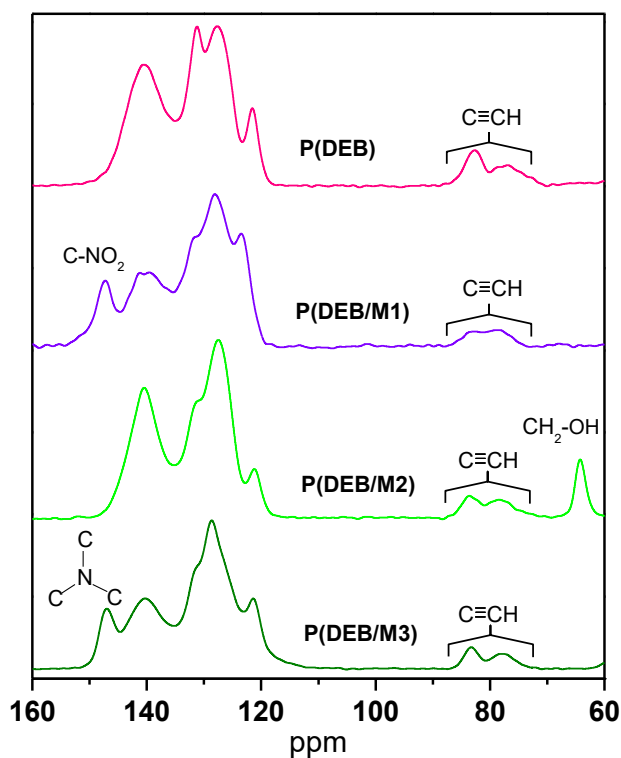


Schéma 13 Funkcionalizovaná polyacetylenová síť připravená řetězovou kopolymerizací diethynylareňů s funkcionalizovanými monoethynylareny.

Tabulka 5 Kopolymerizace funkcionalizovaných fenylacetylenů (M1, M2, M3) s DEB nebo DEBPh a homopolymerizace DEB a DEBPh. Y je výtěžek polymeru, ζ je stupeň konverze postranních ethynylových skupin monomerních jednotek odvozených od DEB nebo DEBPh, x_{BN} , x_{LN} a x_{LF} jsou molární frakce monomerních jednotek ze Schématu 13, $c_{(FG)}$ je obsah heteroatomických funkčních skupin v kopolymeru v mmol/g. S_{BET} je specifický povrch, V_T je celkový objem pórů při $p/p_0 = 0,95$ a $V_{0,1}$ objem mikropórů určený na základě množství dusíku adsorbovaného při $p/p_0 = 0,10$ (vše získáno z N_2 adsorpčních izoterem).

Kód polymeru	Monomery	Y (%)	ζ	x_{LF}	x_{LN}	x_{BN}	$c_{(FG)}$ (mmol/g)	S_{BET} (m^2/g)	$V_{0,1}$ (cm^3/g)	V_T (cm^3/g)
P(DEB)	DEB	96	0,36	0,00	0,64	0,36	0	882	0,32	0,78
P(DEB/M1)	DEB + M1	69	0,54	0,50	0,23	0,27	3,7	141	0,05	0,16
P(DEB/M2)	DEB + M2	77	0,36	0,50	0,32	0,18	3,9	239	0,09	0,35
P(DEB/M3)	DEB + M3	66	0,08	0,36	0,60	~0,05	2,0	2	-	-
P(DEBPh)	DEBPh	92	0,61	0,00	0,39	0,61	0	604	0,23	0,47
P(DEBPh/M1)	DEBPh + M1	90	0,64	0,45	0,20	0,35	2,5	429	0,17	0,42
P(DEBPh/M2)	DEBPh + M2	85	0,50	0,50	0,25	0,25	3,0	459	0,17	0,58
P(DEBPh/M3)	DEBPh + M3	92	0,62	0,50	0,19	0,31	2,1	1	-	-

Na Obrázku 11 je ukázáno ^{13}C CP/MAS NMR spektrum polymeru získaného homopolymerizací DEB spolu se spektry kopolymerů připravených z DEB a příslušného funkcionalizovaného monoethynylarenu. Jak je patrné, všechna spektra obsahují signály typické pro resonanci sp uhlíků nezreagovaných ethynylových skupin ($\delta = 83$ ppm a $\delta = 76$ ppm) monomerních jednotek odvozených od DEB, a také široký signál v oblasti 115 – 150 ppm náležící resonanci sp^2 uhlíků aromatických kruhů a hlavních polyacetylenických řetězců polymeru. Spektrum P(DEB/M2) obsahuje dále dobře rozlišený signál při 64 ppm, který je typický pro sp^3 uhlíky skupin CH_2OH . Ve spektrech polymerů P(DEB/M1) a P(DEB/M3) je patrný částečně rozlišený signál okolo 147 ppm, který náleží kvarternímu aromatickému uhlíku vázanému na dusík nitro (M1) nebo amino (M3) skupiny. Kvalitativně stejné závěry bylo možno učinit z ^{13}C CP/MAS NMR spekter série vzorků obsahujících větvící jednotky odvozené od DEBPh [vzorky P(DEBPh), P(DEBPh/M1), P(DEBPh/M2) a P(DEBPh/M3) z Tabulky 5]. ^{13}C CP/MAS NMR spektra těchto vzorků jsou uvedena v naší publikaci [129].



Obrázek 11 ^{13}C CP/MAS NMR spektra homo a kopolymerů DEB, kódy jsou uvedeny v Tabulce 5.

Kvantitativní zpracování ^{13}C CP/MAS NMR spekter vzorků z Tabulky 5 spolu s hodnotami obsahu dusíku (elementární analýza) umožnilo určit zastoupení jednotlivých typů monomerních jednotek (LF, LN a BN) v připravených sítích. Toto zastoupení vyjádřené jako molární frakce příslušných jednotek (x_{LF} , x_{LN} a x_{BN}) je uvedeno v Tabulce 5. Hodnoty x_{LF} , které jsou s výjimkou vzorku P(DEB/M3) blízké hodnotě 0,5 ukazují, že komonomerní složení kopolymeru zhruba odpovídalo komonomernímu složení polymerizační násady. Ukazuje se tedy, že zabudování funkcionalizovaných monomerních jednotek do polymerní sítě proběhlo většinou velmi účinně, a to navzdory faktu, že kopolymerizované funkcionalizované monomery obsahovaly pouze jednu polymerizovatelnou ethynylovou skupinu ve srovnání s monomery DEB a DEBPh, které obsahovaly dvě polymerizovatelné ethynylové skupiny. Jedinou již zmíněnou výjimkou byl kopolymer P(DEB/M3), který obsahoval pouze 36 % jednotek vzniklých z M3. Příčinou byla zřejmě sterická nekompatibilita monomerů M3 a DEB daná jednak velkou objemností substituentu na M3, a jednak nedostatečnou délkou spojky (1,4-fenylen) v monomeru DEB. V této souvislosti je třeba zmínit, že kopolymerizace M3 s DEBPh již poskytla kopolymer obsahující 50 % jednotek vzniklých z M3. Evidentně, náhrada krátké

1,4-fenylenové spojky diethynylovaného monomeru za delší spojku 4,4'-bifenyldiyllovou (přítomnou v DEBPh) výrazně usnadnila zapojení objemného M3 do kopolymerní sítě.

Zabudovávání molekul diethynylovaných monomerů (DEB a DEBPh) do homo nebo kopolymerních sítí probíhá velmi pravděpodobně ve dvou krocích. V počáteční fázi reakce jsou původně diethynylované molekuly monomeru začleněny do řetězce jako lineární (nefunkcionalizované) monomerní jednotky (LN). Volné ethynylové skupiny některých těchto jednotek se následně zapojují do polymerizace a z lineárních monomerních jednotek se stávají monomerní jednotky větvící (BN), které dodávají vznikajícímu polymeru charakter sítě. Tento popis je shodný s popisem řetězové polymerizační transformace monomerů divinylového typu na polymerní síť [130,131]. Sledujme nyní jednu konkrétní molekulu diethynylovaného monomeru v polymerizační zásadě. Z pohledu konverze ethynylových skupin této molekuly mohou nastat celkem tři případy. (i) Na molekule nebude konvertována žádná ethynylová skupina, a tedy nedojde k zapojení této molekuly do polymeru. (ii) Molekula monomeru se zapojí do polymeru tak, že dojde ke konverzi právě jedné ethynylové skupiny. Jak již bylo řečeno, takto zapojená molekula vytvoří lineární monomerní jednotku. (iii) Molekula monomeru se zapojí do polymeru tak, že kromě konverze první ethynylové skupiny dojde i ke konverzi druhé ethynylové skupiny molekuly monomeru. Takto zapojená molekula monomeru je větvící monomerní jednotkou. Pro posouzení rozsahu sesíťování polyacetylenové sítě připravené s použitím diethynylovaných monomerů je nejvhodnější primárně sledovat právě stupeň konverze těchto „druhých“ ethynylových skupin monomeru, nebo, vyjádřeno jinak, **stupeň konverze postranních ethynylových skupin** na monomerních jednotkách vzniklých z diethynylovaných monomerů. Stupeň konverze postranních ethynylových skupin, ζ , na monomerních jednotkách vzniklých z DEB nebo DEBPh v polymerech z Tabulky 5 můžeme definovat následovně:

$$\zeta = x_{BN} / (x_{BN} + x_{LN}) \quad (2)$$

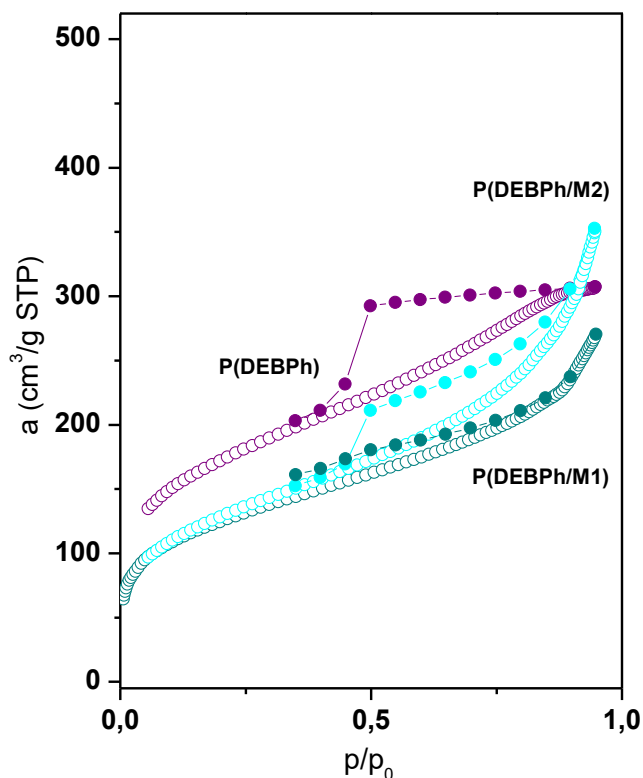
Hodnoty ζ pro jednotlivé homo a kopolymery určené kvantitativním vyhodnocením ^{13}C CP/MAS NMR spekter jsou uvedeny v Tabulce 5. Z tabulky je patrné, že s výjimkou vzorku P(DEB/M3) vzniklého z dvojice stericky nekompatibilních monomerů vykazovaly všechny ostatní kopolymery podobnou hodnotu ζ jako příslušné homopolymery P(DEB) a P(DEBPh). Hodnoty ζ jednotlivých kopolymerů se pohybovaly v intervalu od 0,36 do 0,64, přičemž vyšších hodnot bylo dosahováno u kopolymerů obsahujících větvící

jednotky vzniklé z DEBPh. Je tedy možno konstatovat, že ve většině případů nebránila přítomnost funkcionalizovaných monomerních jednotek (LF) v řetězcích kopolymerů transformaci postranních ethynylových skupin na jednotkách vzniklých z monomerů DEB a DEBPh. Současně však je třeba konstatovat, že u žádného z kopolymerů se konverze postranních ethynylových skupin neblížila limitní hodnotě $\zeta = 1$. V případě homopolymerů P(DEB) a P(DEBPh) se hodnoty ζ rovnají hodnotám x_{BN} . Pro kopolymer z Tabulky 5. však platí, že $\zeta > x_{BN}$. Tuto nerovnost lze vysvětlit tím, že vedle monomerních jednotek (BN a LN) odvozených od bifunkčních monomerů (DEB nebo DEBPh) jsou v kopolymerech přítomny i jednotky odvozené od monofunkčního monomeru (LF), které svou přítomností snižují relativní zastoupení větvících jednotek v kopolymeru. Vlastní rozsah sesítování homo a kopolymerů z Tabulky 5 je možno považovat za úměrný frakci větvících jednotek v polymeru, x_{BN} , i když ne každá větvící jednotka musí nutně propojovat dva lineární polymerní řetězce. V návaznosti na tuto úvahu je možno konstatovat, že všechny připravené kopolymer z Tabulky 5 vykazovaly nižší rozsah sesítování než příslušné homopolymery P(DEB) a P(DEBPh). Toto zjištění primárně odráží skutečnost, že v kopolymerech byly monomerní jednotky, které mohou přispívat k síťování (tj. jednotky vzniklé z molekul diethynylovaných monomerů) „zředěny“ jednotkami vzniklými z molekul monoethynylovaných monomerů, které principiálně k síťování přispívat nemohou. Nižší rozsah síťování kopolymerů je však dán též skutečností, že ne všechny monomerní jednotky odvozené od diethynylovaných monomerů byly pro síťování „využity“, jak je zřejmé z faktu, že pro konverze postranních ethynylových skupin na těchto jednotkách vždy platilo $\zeta < 1$ (Tabulka 5). Skutečnost, že se v případě žádného kopolymeru konverze postranních ethynylových skupin nepřibližovala maximální možné hodnotě ($\zeta = 1$) je zřejmě dána tím, že s klesajícím obsahem postranních ethynylových skupin v kopolymeru výrazně klesala pravděpodobnost jejich polymerizační transformace.

V případě homopolymerů P(DEB) a P(DEBPh) připravených za různých podmínek byla již dříve prokázána jejich permanentní mikro/mesoporézní textura s vysokými hodnotami specifických povrchů stanovenými na základě adsorpčních/desorpčních izoterem dusíku měřených při 77 K [120,121]. Stejným způsobem byly charakterizovány i homo a kopolymer popísané v rámci této kapitoly. Jako výstupy zpracování adsorpčních/desorpčních izoterem jsou pro tyto polymery v Tabulce 5 uvedeny hodnoty specifického povrchu S_{BET} , celkového objemu pórů V_T a objemu mikropórů $V_{0,1}$. Hodnoty

V_T byly určeny na základě množství N_2 zachyceného na vzorku při relativním tlaku $p/p_0 = 0,95$. Objemy mikropórů, $V_{0,1}$, byly určeny na základě množství dusíku adsorbovaného na vzorku při $p/p_0 = 0,10$. Při tomto relativním tlaku se uvažuje úplné zaplnění všech mikropórů v porézním vzorku dusíkem. Výsledky texturní charakterizace polymerů z Tabulky 5 prokázaly mikro/mesoporézní charakter všech vzorků s výjimkou kopolymerů P(DEB/M3) a P(DEBPh/M3). Oba tyto kopolymery obsahovaly jednotky typu LF nesoucí na fenylovém jádře objemnou skupinu Ph_2N . V případě P(DEB/M3) tato objemná skupina zřejmě zabránila dostatečnému sesíťování kopolymeru (dosažená hodnota x_{BN} činila pouze 0,05). Absenci mikroporézní textury P(DEB/M3) je pak možno připsat výrazně nedostatečnému rozsahu sesíťování tohoto kopolymeru. V případě P(DEBPh/M3) bylo dosaženo uspokojivého rozsahu sesíťování ($x_{BN} = 0,31$), a to v důsledku prodloužené spojky mezi ethynylovými skupinami diethynylovaného komonomeru DEBPh. Přesto ani P(DEBPh/M3) nevykazoval mikroporézní texturu. Domníváme se, že v tomto případě objemné skupiny Ph_2N zaplnily prostor potenciálních mikropórů, resultujících v důsledku sesíťování kopolymeru. Texturní charakteristiky uvedené v Tabulce 5 ukazují, že porézní kopolymery P(DEB/M1) a P(DEB/M2) vykazovaly výrazně nižší hodnoty specifického povrchu a objemu pórů než příslušný homopolymer P(DEB). Příčin tohoto stavu může být několik: (i) nižší rozsah sesíťování kopolymerů v porovnání s homopolymerem P(DEB), (ii) částečné zaplnění potenciálních pórů heteroatomickými skupinami navázanými na postranní fenyle jednotek LF a (iii) vzájemné slabé interakce těchto heteroatomických skupin vedoucí v důsledku k těsnějšímu uspořádání monomerních jednotek v kopolymeru. V případě kopolymeru P(DEB/M2) připadají v úvahu např. vodíkové vazby mezi skupinami CH_2OH přítomné na jednotkách LF. Rozbor texturních charakteristik porézních vzorků P(DEBPh/M1), P(DEBPh/M2) a P(DEBPh) ukazuje, že i v této skupině měly kopolymery nižší specifický povrch než příslušný homopolymer. Pokles hodnot S_{BET} kopolymerů v porovnání s hodnotou S_{BET} homopolymeru P(DEBPh) byl však poměrně malý (do 30 %) a oba kopolymery P(DEBPh/M1) a P(DEBPh/M2) vykazovaly specifický povrch mírně převyšující hodnotu $400 \text{ m}^2/\text{g}$ (Tabulka 5). Z porovnání kopolymerů P(DEB/M1) a P(DEB/M2) s dvojicí kopolymerů P(DEBPh/M1) a P(DEBPh/M2) je tedy zřejmé, že prodloužení spojky mezi ethynylovými skupinami diethynylovaných komonomerů (tj. přechod od spojky 1,4-fenylenové k spojce 4,4'-bifenyldiylové) mělo výrazně pozitivní vliv na nárůst specifického povrchu kopolymerů. Obrázek 12 ukazuje adsorpční a desorpční izotermy N_2

na vzorcích P(DEBPh/M1), P(DEBPh/M2) a P(DEBPh). Všechny vzorky vykazovaly strmý nárůst množství adsorbovaného dusíku při nízkých relativních tlacích (do $p/p_0 = 0,10$), což potvrzuje přítomnost mikropórů ve vzorcích. Adsorpční – desorpční hystereze pozorované u všech vzorků naznačují, že polymery kromě mikropórů obsahovaly též mesopóry (tj. póry s průměrem v intervalu 2 – 50 nm). Adsorpční izotermy naměřené na obou kopolymerech vykazovaly při relativních tlacích $p/p_0 > 0,75$ strmější nárůst množství zachyceného dusíku, než tomu bylo v případě homopolymery P(DEBPh). Dá se tedy usuzovat, že v případě kopolymerů P(DEBPh/M1) a P(DEBPh/M2) mesopóry přispívaly k celkové porositě vzorků významněji než v případě homopolymery P(DEBPh).



Obrázek 12 Adsorpční (prázdné symboly) a desorpční (plné symboly) izotermy dusíku (77 K) na polymerech P(DEBPh/M1), P(DEBPh/M2) a P(DEBPh).

4.2.2. Řetězová kopolymerizace diethynylarenů, složení a texturní parametry připravených sítí

Výsledky Kapitoly 4.2.1. ukázaly, že pro dosažení mikroporézní textury funkcionalizovaných polyacetylenových sítí byl důležitý dostatečně velký rozsah vzájemného propojení segmentů těchto sítí. Při přípravě sítí z kopolymerizačních násad s průměrným počtem ethynylových skupin na molekulu monomeru rovným hodnotě 1,5 (Kapitola. 4.2.1.) však zřejmě nebylo v některých případech dosaženo rozsahu sesíťování dostatečného pro tvorbu vysokého specifického povrchu. Rozhodly jsme se proto prostudovat též možnost přípravy funkcionalizovaných kopolymerních polyacetylenových sítí cestou řetězové polymerizace násad s průměrným počtem ethynylových skupin na molekulu monomeru rovným hodnotě 2,0, a to s cílem připravit sítě a vyšším rozsahem sesíťování, a tedy s potenciálně vyšším specifickým povrchem. K tomuto účelu byl kromě uhlovodíkových diethynylarenů (DEB a DEBPh) vybrán jako funkcionalizovaný komonomer 1,3-diethynyl-5-nitrobenzen (M4), tj. komonomer, který ve své struktuře obsahuje jak heteroatomickou, tak i dvě ethynylové skupiny. Pro kopolymerizace byly vždy použity ekvimolární násady uhlovodíkového diethynylarenu a monomeru M4, ostatní reakční podmínky byly stejné jako u kopolymerizací popsaných v Kapitola. 4.2.1. Kromě již zmíněných kopolymerizací byla za stejných reakčních podmínek pro možnost následného porovnání provedena i homopolymerizace samotného monomeru M4. Struktura monomeru M4 a předpokládaný průběh kopolymerizací jsou uvedeny ve Schématu 14. Výsledky všech reakcí jsou spolu s kódy vzniklých polymerů uvedeny v Tabulce 6. Všechny připravené polymery z této tabulky byly nerozpustné v testovaných rozpouštědlech (THF, CH₂Cl₂, CHCl₃, benzen, DMF a DMSO) a byly získány v poměrně vysokých výtěžcích s dobrou reprodukovatelností.

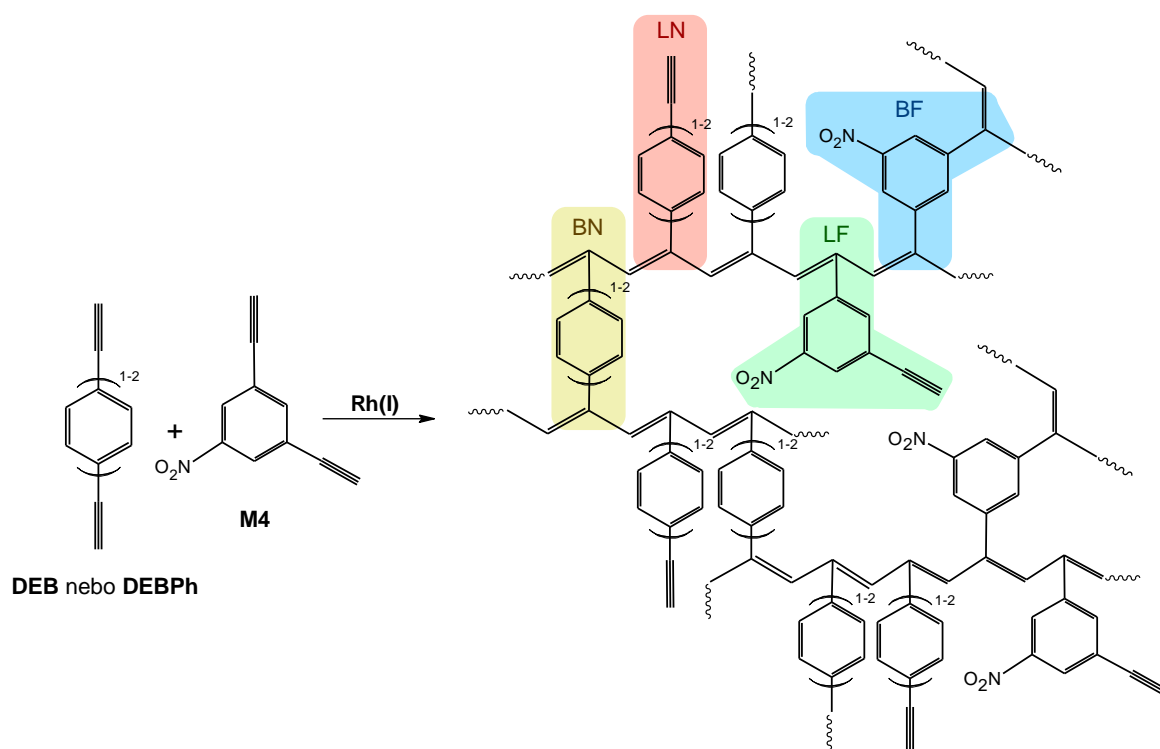


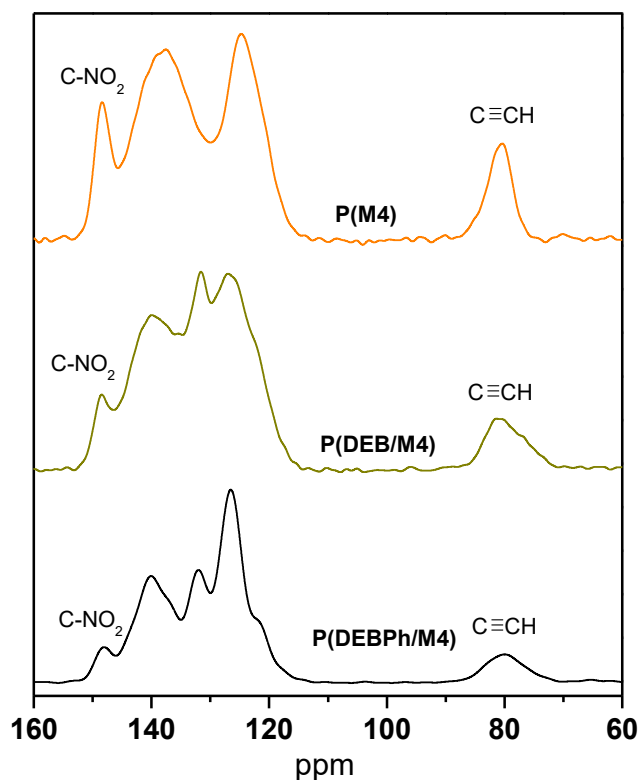
Schéma 14 Funkcionalizovaná polyacetylenová síť připravená řetězovou kopolymerizací diethynylarenů DEB nebo DEBPh s 1,3-diethynyl-5-nitrobenzenem (M4).

Tabulka 6 Homo a kopolymerizace M4. Y je výtěžek polymeru, $(x_{LF} + x_{BF})$ je celková molární frakce monomerních jednotek nesoucích nitro skupinu, $(x_{BN} + x_{BF})$ je celková frakce větvičích monomerních jednotek, $c_{(FG)}$ je obsah NO₂ skupin v sítích v mmol/g. S_{BET} je specifický povrch, V_T je celkový objem pórů při $p/p_0 = 0,95$ a $V_{0,1}$ je objem mikropórů určený na základě množství dusíku adsorbovaného při $p/p_0 = 0,10$ (vše získáno z N₂ adsorpčních izoterem).

Kód polymeru	Monomery	Y (%)	$x_{LF} + x_{BF}$	$x_{BN} + x_{BF}$	$c_{(FG)}$ (mmol/g)	S_{BET} (m ² /g)	$V_{0,1}$ (cm ³ /g)	V_T (cm ³ /g)
P(M4)	M4	85	1,00	0,48	6,5	16	-	0,02
P(DEB/M4)	DEB + M4	88	0,45	0,55	3,1	667	0,27	0,70
P(DEBPh/M4)	DEBPh + M4	90	0,45	0,49	2,4	413	0,17	0,29

Na Obrázku 13 je ukázáno ¹³C CP/MAS NMR spektrum homopolymeru P(M4) spolu se spektry kopolymerů P(DEB/M4) a P(DEBPh/M4). Ve všech spektrech je viditelný signál typický pro resonanci sp uhlíků nezreagovaných ethynylových skupin monomerních jednotek (v oblasti 75 - 85 ppm) a široký strukturovaný signál v oblasti 115 – 150 ppm náležící resonanci sp² uhlíků aromatického kruhu a hlavního řetězce polymeru. V rámci

tohoto širokého signálu je dobře patrný signál okolo 147 ppm, který náleží aromatickému uhlíku vázanému na dusík nitro skupiny.

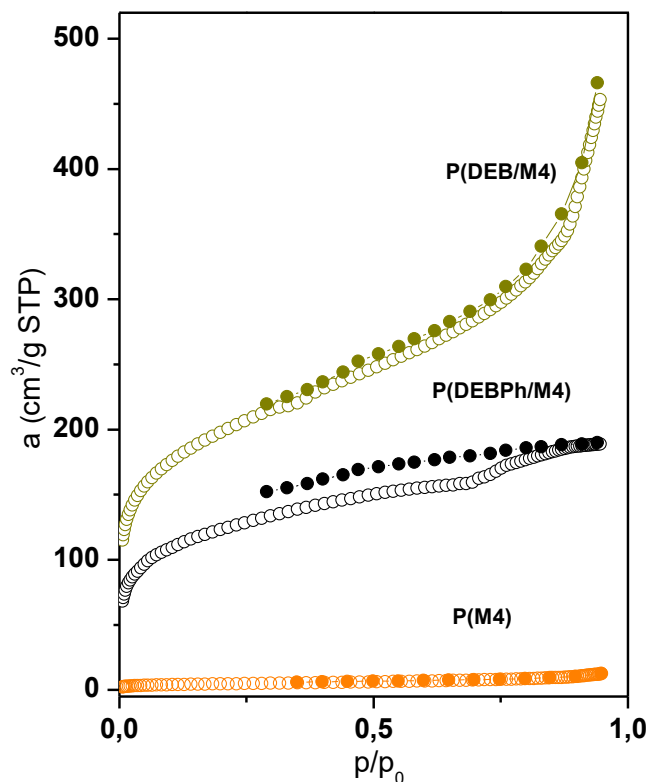


Obrázek 13 ^{13}C CP/MAS NMR spektra polymerů z Tabulky 6.

Rozbor předpokládané kovalentní struktury kopolymerů ze Schématu 14 ukazuje, že kopolymery mohou obsahovat celkem čtyři typy monomerních jednotek: (i) větvičí nefunkcionalizované jednotky (označené zkratkou BN) odvozené od DEB nebo DEBPh, (ii) lineární nefunkcionalizované jednotky (označené zkratkou LN) odvozenými taktéž od DEB nebo DEBPh, (iii) větvičí funkcionalizované jednotky (označené zkratkou BF) odvozené od M4 a (iv) lineární funkcionalizované jednotky odvozené taktéž od M4 a označené LF. Kvantitativní zpracování ^{13}C CP/MAS NMR spekter spolu s hodnotami obsahu dusíku (elementární analýza) poskytlo pro kopolymery z Tabulky 6 pouze celkovou molární frakci jednotek obsahujících nitro skupinu ($x_{\text{LF}} + x_{\text{BF}}$) a celkovou molární frakci větvičích jednotek ($x_{\text{BN}} + x_{\text{BF}}$). Jak v případě P(DEB/M4), tak i v případě P(DEBPh/M4) se komonomerní složení blížilo složení násady ($x_{\text{LF}} + x_{\text{BF}} = 0,45$, molární frakce M4 v násadě = 0,5). Celková frakce větvičích jednotek v těchto kopolymerech byla okolo 0,5, což je vyšší hodnota než v případě nitro-substituovaných kopolymerů

připravených z méně ethynylovaných násad: P(DEB/M1), $x_{\text{BN}} = 0,27$ a P(DEBPh/M1), $x_{\text{BN}} = 0,36$ (Tabulka 5, Kapitola 4.2.1.). Zvýšení průměrného počtu ethynylových skupin na molekulu monomeru v kopolymerizační násadě z hodnoty 1,5 na hodnotu 2,0 tedy pozitivně ovlivnilo rozsah síťování vzniklých nitro-substituovaných kopolymerů. Taktéž homopolymerizací monomeru M4 byla ve vysokém výtěžku získána nerozpustná vysoce propojená polymerní síť ($x_{\text{BF}} = 0,48$), která obsahovala NO_2 skupinu v každé ze svých monomerních jednotek ($x_{\text{LF}} + x_{\text{BF}} = 1,00$).

Texturní charakterizace polymerů z Tabulky 6 pomocí adsorpčních/desorpčních izoterem N_2 (Obrázek 14) prokázala mikro/mesoporézní texturu obou kopolymerů s hodnotou $S_{\text{BET}} = 667 \text{ m}^2/\text{g}$ v případě P(DEB/M4) a $413 \text{ m}^2/\text{g}$ v případě P(DEBPh/M4). Z porovnání specifických povrchů nitro-substituovaných kopolymerů P(DEB/M1) ($S_{\text{BET}} = 141 \text{ m}^2/\text{g}$, $x_{\text{BN}} = 0,27$) a P(DEB/M4) ($S_{\text{BET}} = 667 \text{ m}^2/\text{g}$, $x_{\text{BN}} + x_{\text{BF}} = 0,55$) je možno usuzovat, že nárůst stupně sesíťování kopolymeru měl výrazně pozitivní vliv na hodnotu specifického povrchu. V případě dvojice kopolymerů P(DEBPh/M1) ($x_{\text{BN}} = 0,35$) a P(DEBPh/M4) ($x_{\text{BN}} + x_{\text{BF}} = 0,49$) však stejný závěr nelze učinit, neboť oba kopolymeru měly velmi podobný specifický povrch (S_{BET} mírně nad $400 \text{ m}^2/\text{g}$). Na rozdíl od kopolymerů z Tabulky 6 vykazoval nitro-substituovaný homopolymer P(M4) pouze velmi nízký specifický povrch ($S_{\text{BET}} = 16 \text{ m}^2/\text{g}$), a to i přes vysoký rozsah sesíťování ($x_{\text{BF}} = 0,48$). V porovnání s kopolymeru P(DEB/M4) a P(DEBPh/M4) však obsahuje homopolymer P(M4) více jak dvojnásobné množství NO_2 skupin ($c_{(\text{FG})} = 6,5 \text{ mmol}(\text{NO}_2)/\text{g}$). Domníváme se, že absence výraznější mikroporozity v P(M4) souvisí s tímto vysokým obsahem heteroatomických funkčních skupin. Je možné, že interakce těchto skupin např. s uhlovodíkovými segmenty P(M4) mohly vést k těsnějšímu uspořádání segmentů polymeru a k potlačení tvorby mikropórů.

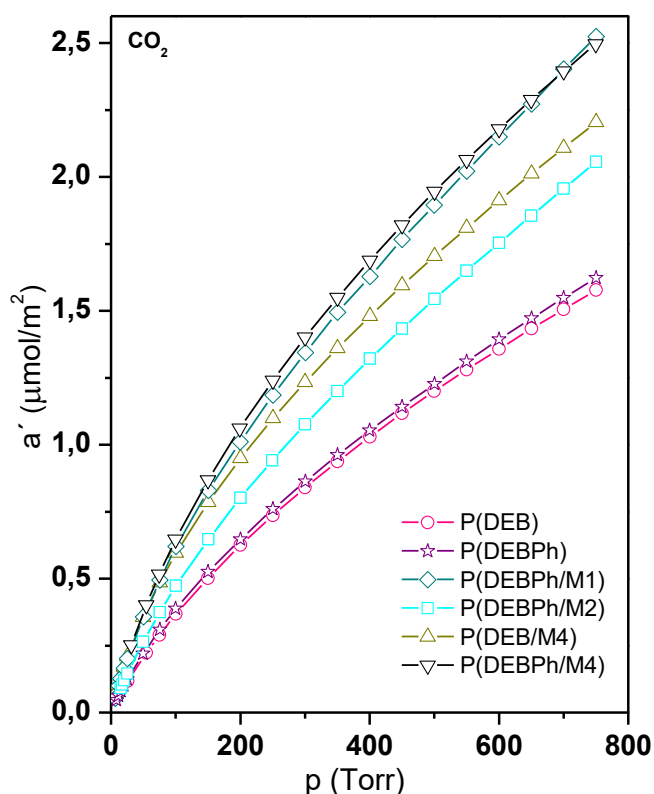


Obrázek 14 Adsorpční (prázdné symboly) a desorpční (plné symboly) izotermy dusíku (77 K) na polymerech P(DEB/M4), P(DEBPh/M4) a P(M4).

4.2.3. Aktivita připravených sítí při adsorpci CO₂

Kopolymerní a homopolymerní polyacetylenové sítě z Tabulek 5 a 6, které vykazovaly $S_{\text{BET}} > 400 \text{ m}^2/\text{g}$, byly dále studovány s cílem posoudit jejich účinnost při záchytu CO₂ při teplotě 273 K. Adsorpční izotermy CO₂ při této teplotě jsou uvedeny na Obrázku 15. Jelikož jednotlivé studované polymery vykazovaly různý specifický povrch, bylo porovnání jejich účinnosti při adsorpci CO₂ provedeno na základě hodnot látkového množství adsorbovaného CO₂ vztaženého na 1 m² povrchu vyjádřených v jednotkách $\mu\text{mol}/\text{m}^2$. Adsorpční kapacity obou nefunkcionalizovaných homopolymerů P(DEB) a P(DEBPh) při rovnovážném tlaku CO₂ 750 Torr dosáhly hodnot 1,60 $\mu\text{mol}/\text{m}^2$. Stejně definované adsorpční kapacity pro CO₂ byly v případě všech testovaných funkcionalizovaných sítí vyšší. Pro kopolymer P(DEBPh/M2) nesoucí CH₂OH skupiny byla určena kapacita 2,05 $\mu\text{mol}/\text{m}^2$. Kopolymery s NO₂ skupinami, P(DEB/M4), P(DEBPh/M4) a P(DEBPh/M1), vykazovaly adsorpční kapacity pro CO₂ v rozmezí 2,21 až 2,52 $\mu\text{mol}/\text{m}^2$. Domníváme se, že nárůst adsorpčních kapacit sítí pro CO₂ v důsledku

jejich funkcionalizace odráží nárůst energie interakce mezi molekulou sorbovaného CO_2 a povrchem sítě. K tomuto nárůstu mohlo dojít v důsledku: (i) (slabé) Lewisovské bazicity kyslíkových atomů ve skupinách OH a NO_2 a/nebo (ii) v důsledku (částečné) polarizace benzenových segmentů sítě nesoucích skupiny OH nebo NO_2 . Z Obrázku 15 je zřejmé, že NO_2 skupiny zvýšily adsorpční kapacitu sítě pro CO_2 účinněji než skupiny CH_2OH přítomné v síti v podobném množství (Tabulka 5 a 6). Toto zjištění dobře koreluje s faktem, že nitro skupina ovlivňuje více dipólový moment molekuly, ve které je přítomná, než skupin CH_2OH , jak je zřejmé například z porovnání dipólových momentů nitrobenzenu (4,42 D) a (hydroxymethyl)benzenu (1,71 D).



Obrázek 15 Adsorpční izotermy CO_2 na vybraných polymerech z Tabulky 5 a 6 při teplotě 273 K. Izotermy představují adsorbované látkové množství CO_2 na 1 m^2 plochy polymeru v závislosti na rovnovážném tlaku CO_2 .

4.2.4. Termická stabilita připravených sítí

S cílem posoudit vliv zavedení funkčních skupin do polyacetylenových sítí na jejich termickou stabilitu byly vzorky z Tabulek 5 a 6 charakterizovány metodou termogravimetrické analýzy (TGA). Křivky TGA pro jednotlivé vzorky jsou obsaženy v publikaci [129]. V Tabulce 7 jsou uvedeny parametry, které jsme vybrali pro vzájemné porovnání stability jednotlivých vzorků: (i) teplota, po jejímž dosažení byl hmotnostní úbytek zahřívaného polymeru (v dusíkové atmosféře) 5% ($t_{95\%}$) a (ii) procentuální hmotnostní úbytek polymeru při teplotě 800 °C (Δw).

Tabulka 7 Teplota, při které byl hmotnostní úbytek polymeru (zahříváním v dusíkové atmosféře) 5 %, $t_{95\%}$, hmotnostní úbytek při 800 °C, Δw , polymerů z Tabulky 5 a 6. Obsah funkčních skupin v polymeru, $c_{(FG)}$.

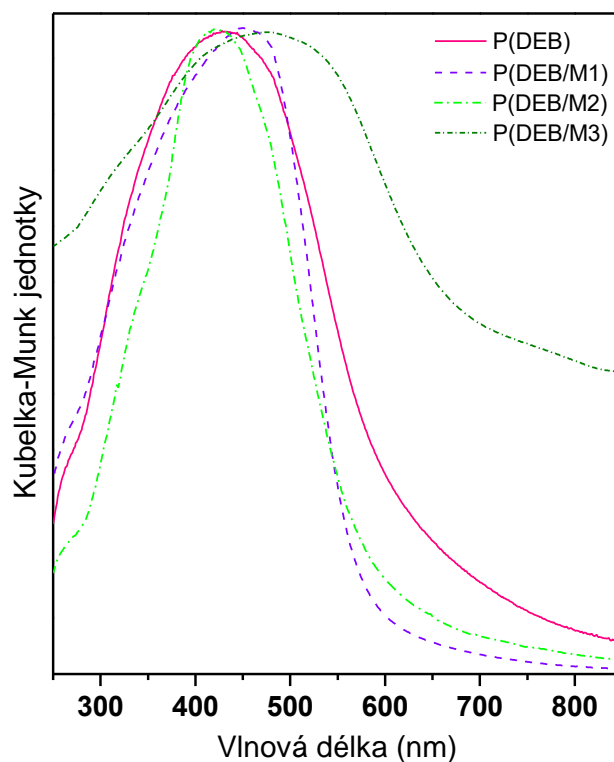
Kód polymeru	Funkční skupina	$c_{(FG)}$ (mmol/g)	$t_{95\%}$ (°C)	Δw (%); 800 °C
P(M4)	NO ₂	6,5	291	65,3
P(DEB/M1)	NO ₂	3,7	320	38,7
P(DEB/M4)	NO ₂	3,1	317	32,2
P(DEBPh/M1)	NO ₂	2,5	317	25,5
P(DEBPh/M4)	NO ₂	2,4	357	22,1
P(DEBPh)	žádná	0	397	18,4
P(DEB)	žádná	0	381	20,0
P(DEB/M2)	CH ₂ OH	3,9	375	35,9
P(DEBPh/M2)	CH ₂ OH	3,0	408	26,4
P(DEBPh/M3)	Ph ₂ N	2,1	448	20,6
P(DEB/M3)	Ph ₂ N	2,0	419	27,2

Z výsledků $t_{95\%}$ vyplynulo, že teplotně nejstabilnější byly polymerní sítě obsahující ve své struktuře funkční skupinu Ph₂N. Dále pak stabilita sítí klesala přes sítě s CH₂OH skupinami a sítě bez funkčních skupin (srovnatelné výsledky) až k sítím obsahujícím NO₂ skupiny. Podíváme-li se na hodnoty Δw , je patrné, že nejnižší hmotnostní úbytky vykazovaly čistě uhlovodíkové sítě bez funkčních skupin. Vyšší hodnoty Δw byly naopak zjištěny pro sítě se skupinami CH₂OH a NO₂, přičemž u sítí se skupinami NO₂ byl dobře

patrný nárůst hodnot Δw s narůstajícím obsahem nitro skupin v sítích ($C_{(FG)}$). Je tedy možno konstatovat, že zavedení skupin CH_2OH a NO_2 do polyacetylenových sítí mírně snížilo termickou stabilitu těchto sítí v porovnání s termickou stabilitou sítí nefunkcionalizovaných.

4.2.5. UV/vis spektra připravených sítí

Připravené polymerní sítě byly taktéž charakterizovány metodou DR UV/vis spektroskopie. Na Obrázku 16 jsou ukázána DR UV/vis spektra série homo a kopolymerních sítí z Tabulky 5 obsahujících jednotky vzniklé z DEB. Jak je z obrázku patrné, spektra všech polymerů vykazují široký absorpční pás zasahující do UV i viditelné oblasti, který odpovídá $\pi - \pi^*$ elektronovým přechodům částečně konjugovaných polyenových hlavních řetězců. Obdobný charakter UV/vis spekter byl zjištěn i u ostatních polymerních sítí z této kapitoly (UV/vis spektra těchto vzorků jsou dostupná v publikaci [129]). Polymerní sítě s NO_2 a CH_2OH skupinami a nefunkcionalizované sítě vykazovaly UV/vis absorpční maxima v intervalu vlnových délek 390 – 460 nm. U polymerních sítí substituovaných skupinami Ph_2N byl pozorován mírný červený posun absorpčního maxima k vlnové délce 475 nm. Polymerní sítě diskutované v Kapitole 4.2. nevykazovaly fotoluminiscenci.



Obrázek 16 DR UV/vis spektra vzorků P(DEB), P(DEB/M1), P(DEB/M2) a P(DEB/M3) z Tabulky 5.

Závěrem této kapitoly je možno konstatovat, že řetězová kopolymerizace diethynylarenů s mono nebo diethynylovanými benzeny nesoucími heteroatomickou funkční skupinu představuje perspektivní cestu pro přípravu funkcionalizovaných mikroporézních polyacetylenových sítí. Pro získání funkcionalizovaných sítí s dostatečným specifickým povrchem ($400 - 600 \text{ m}^2/\text{g}$) se jako zásadním jeví zajištění dostatečného stupně propojení segmentů těchto sítí, kterého lze dosáhnout vhodnou kombinací komonomerů použitých pro syntézu. Ukazuje se zejména, že heteroatomická skupina funkcionalizovaného komonomeru nesmí být příliš objemná, a že rozsah síťování je dále pozitivně ovlivněn prodloužením spojky mezi ethynylovými skupinami nefunkcionalizovaného komonomeru.

Bylo prokázáno, že funkcionalizace polyacetylenových sítí heteroatomickými skupinami NO_2 a CH_2OH pozitivně ovlivnila kapacitu těchto sítí při adsorpci oxidu uhličitého, a to velmi pravděpodobně díky nárůstu energie interakce mezi adsorbovanými molekulami CO_2 a povrchem sítí.

4.3. Nové multiethynylareny s methaniminovými skupinami a jejich katalytická polymerizace

Na základě části výsledků uvedených v této kapitole byl publikován článek:

S. Stahlová, J. Sedláček, J. Svoboda, M. Polášek, J. Zedník; 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.

4.3.1. Syntéza a charakterizace nových aromatických Schiffových bází násobně substituovaných ethynylovými skupinami

Jako multiethynylareny nazýváme látky, ve kterých je centrální, převážně aromatická část molekuly substituována několika ethynylovými skupinami (počet ethynylových skupin se nejčastěji pohybuje v rozmezí od 2 do 4). Multiethynylareny jsou výbornými výchozími látkami pro syntézu konjugovaných polymerů a oligomerů. Existuje řada polymerizačních postupů, kterými mohou být z multiethynylarenů připraveny konjugované polymery a oligomery [36,53,67,69,132]. Volba konkrétních postupů, a stejně tak i volba výchozích multiethynylarenových monomerů je motivována funkčními vlastnostmi, kterých chceme u připravených polymerů/oligomerů dosáhnout.

Obsahují-li multiethynylareny kromě ethynylových skupin ještě jiné (heteroatomické) skupiny, hovoříme zjednodušeně o substituovaných multiethynylarenech. Příkladem substituovaného multiethynylarenu je 1,3-diethynyl-5-nitrobenzen, jehož použití pro syntézu polyacetylenových sítí bylo popsáno v předcházející Kapitole 4.2.2. Z pohledu architektury představoval 1,3-diethynyl-5-nitrobenzen monomer, na jehož centrálním benzenovém jádře byly v polohách 1, 3 a 5 rozmístěny dvě ethynylové a jedna heteroatomická skupina. Formálně byl 1,3-diethynyl-5-nitrobenzen odvozen od 1,3-diethynylbenzenu zavedením heteroatomické skupiny. Heteroatomická skupina byla pouze skupinou postranní a jejím úkolem bylo modifikovat adsorpční vlastnosti připravených polyacetylenových sítí. Jiný, v rámci této práce navržený způsob zabudování heteroatomických skupin do molekul multiethynylarenů představuje použití vhodných heteroatomických skupin jako spojek mezi aromatickými jádry vícejaderných

multiethynylarenů. Formálně můžeme například funkcionalizovat 4,4'-diethynylbifenyl (Kapitola 4.2.) tak, že propojíme jeho benzenová jádra heteroatomickou spojkou, např. eterického (-O-), esterického (-COOCH₂-), amidického (-COONH-) nebo methaniminového (-CH=N-) typu. Tento postup funkcionalizace můžeme samozřejmě formálně aplikovat i na komplikovanější monomery, například na monomery typu multiethynylovaných terfenylů. V polymerních sítích vzniklých z takto funkcionalizovaných monomerů by pak heteroatomická skupina jednak ovlivňovala funkční vlastnosti polymeru a jednak přispívala (jako součást spojky) k sesíťované architektuře polymeru. V rámci této disertační práce jsme se rozhodli jako heteroatomickou spojkou aromatických jader multiethynylarenů použít methaniminovou (azomethinovou) skupinu -CH=N- s tím, že připravené a posléze polymerizačně aplikované monomery budou mít charakter multiethynylovaných aromatických Schiffových bazí. Toto rozhodnutí vycházelo ze zkušeností našeho pracoviště s přípravou jednoduchých monoethynylovaných aromatických Schiffových bazí typu substituovaných *N*-benzylidenanilinů ($R-Ph'-CH=N-Ph'C\equiv CH$ a $R-Ph'-N=HC-Ph'C\equiv CH$, Ph' je 1,4-fenylen, R je alkyl nebo heteroatomický substituent) [133]. Monoethynylované *N*-benzylidenaniliny navíc ochotně řetězově polymerizovaly koordinačním způsobem na příslušné lineární polyacetyleny se zachovanými methaniminovými skupinami v postranních substituentech [102–104]. Další motivací pro použití právě methaniminové spojky pro konstrukci monomerních prekurzorů polymerních sítí byla potenciální možnost modifikovat složení a strukturu připravených sítí reakcemi na methaniminové skupině. Je nutno poznamenat, že postpolymerizační modifikace sítí připravených z multiethynylovaných aromatických Schiffových bazí již nebyla předmětem této disertační práce a není tudíž v této práci diskutována.

Byla tedy připravena série převážně nových multiethynylarenů obsahujících 2 až 4 ethynylové skupiny, jejichž benzenová jádra byla spojena methaniminovou skupinou/skupinami. Struktury všech těchto monomerů jsou uvedeny ve Schématu 15. Monomery, které mají dvě benzenová jádra spojená methaniminovou skupinou, jsou ve Schématu 15 označeny jako dimery (D). Monomery obsahující tři benzenová jádra spojená dvěma methaniminovými skupinami jsou označeny jako trimery (T). Monomery D1, D2, D4 a D5 obsahují dvě ethynylové skupiny umístěné v různých polohách (*para*- nebo *meta*- vůči skupině CH=N) na opačných jádrech *N*-benzylidenanilinu. Dimer D3 obsahuje tři ethynylové skupiny rozmístěné na obě jádra *N*-benzylidenanilinu. Trimery T1, T2 nesoucí

dvě ethynylové skupiny a T4 nesoucí čtyři ethynylové skupiny mají tyto ethynylové skupiny pouze na koncových benzenových jádrech. V případě triethynylovaného trimeru T3 nese každé z jeho tří benzenových jader jednu ethynylovou skupinu.

Syntéza monomerů typu D a T (konkretizovaná v Kapitole 3.1.) probíhala jako kondenzace příslušných aminů s příslušnými aldehydy v přítomnosti co nejmenšího možného množství methanolu za laboratorní teploty. Syntéza monomerů typu D vycházela z ekvimolární směsi aldehydu a aminu. V případě syntézy monomerů typu T bylo vždy použito mírně nadstechiometrické množství reaktantu zabudovávajícího se na konce molekul produktů oproti reaktantu, který se zabudovává jako centrální jádro produktu: (i) při přípravě T1 a T3 byl počáteční molární poměr 4-ethynylanilinu a příslušného benzendicarboxaldehydu roven 2,4:1, při přípravě T2 a T4 byl počáteční molární poměr příslušného ethynylovaného benzaldehydu a *p*-fenylendiaminu roven taktéž 2,4:1. Použití pouze minimálního nezbytného množství methanolu mělo pro syntézu významnou roli, podporovalo totiž krystalizaci produktu, který byl v methanolu méně rozpustný než výchozí aldehydy a aminy. Krystalizaci produktu pak docházelo k posunu kondenzační rovnováhy ve prospěch produktů. Výtěžky monomerů se pohybovaly v rozmezí od 60 do 90 %. Výtěžky jednotlivých monomerů mohly být ovlivněny ztrátami při promývání produktu od výchozích látek (použit byl vychlazený methanol).

Syntéza monomerů typu D vycházela z dřívějších prací naší skupiny popisujících přípravu monoethynylovaných *N*-benzylidenanilinů s dalšími substituenty na jádrech cestou kondenzace substituovaných anilinů a benzaldehydů [133]. Výsledky této disertační práce nicméně ukazují, že tato „srážecí“ metoda kondenzace se dá použít i pro syntézu monomerů typu T. Při syntéze jedné molekuly těchto monomerů však musí dojít ke dvěma kondenzacím aminových a aldehydových skupin a dalo by se tedy usuzovat, že syntézu může komplikovat srážení meziprojektu obsahujícího pouze jednu methaniminovou skupinu (např. při syntéze T1 by tímto meziprojektom byl *N*-benzylidenanilin nesoucí na opačných jádrech jednu ethynylovou a jednu aldehydickou skupinu). Na základě experimentů této práce je nicméně možno konstatovat pozitivní zjištění, že uvažované srážení *N*-benzylidenanilinového meziprojektu zřejmě neprobíhá v rozsahu, který by komplikoval syntézu monomerů typu T. Je možné, že *N*-benzylidenanilinové meziprojektom syntézy jsou díky přítomnosti skupin CH=O nebo NH₂ dostatečně rozpustné v methanolu, což umožní jejich následnou konverzi na konečný produkt. Je též možné, že průběh kondenzace za účasti molekuly meziprojektom může být usnadněn částečným

zapojením elektronů kondenzující skupiny (CH=O nebo NH₂) meziprojektu do konjugace s *N*-benzylidenanilinovou částí molekuly.

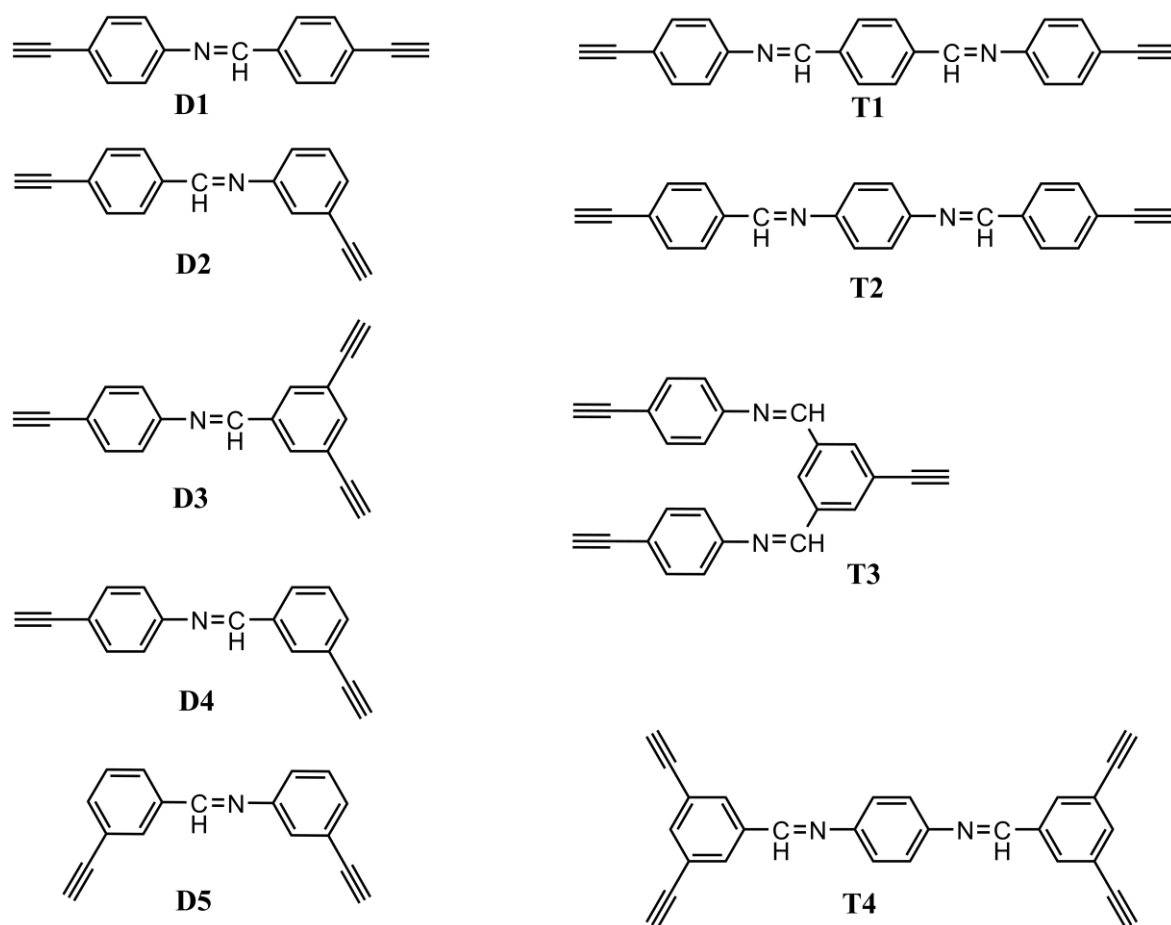


Schéma 15 Struktura a označení připravených multiethynylarenů.

Všechny připravené monomery ze Schématu 15 jsou nažloutlé mikrokrystalické látky a jsou rozpustné v testovaných rozpouštědlech (CH₂Cl₂, THF a toluen). Detailněji byla studována jejich rozpustnost za laboratorní teploty v CH₂Cl₂, přičemž bylo zjištěno, že všechny dimery jsou rozpustné v CH₂Cl₂ na koncentraci 1 mol/l. Trimery vykazovaly rozpustnost v koncentracích: 0,6 mol/l (T3), 0,3 mol/l (T1 a T2) a 0,1 mol/l (T4). Připravené monomery byly charakterizovány metodami HRMS (hmotnostní spektrometrie s vysokým rozlišením), ¹H a ¹³C NMR, IR a Ramanskou spektroskopií. Výsledky HRMS a výpisy spekter jsou uvedeny v Kapitole 3.1.

Přítomnost methaniminové skupiny v monomerech byla prokázána metodami ¹H a ¹³C NMR. Signály ¹H NMR pro *CH*=N se nacházely v úzkém intervalu $\delta = 8,39 - 8,50$ ppm a signály ¹³C NMR pro *CH*=N byly nalezeny v intervalu $\delta = 157,9 - 160,6$ ppm

u všech připravených monomerů bez ohledu na jejich složení a strukturu (Tabulka 8). Pro srovnání, signály methaniminové skupiny u nesubstituovaného *N*-benzylidenanilinu jsou (^1H NMR) $\delta = 8,43$ ppm a (^{13}C NMR) $\delta = 160,34$ ppm (jak uvádí Neuvonen a kol. ve své publikaci [134]). V uvedené publikaci se autoři zabývali vlivem různých substituentů v *para*- poloze na ^{13}C NMR chemický posun signálu methaniminové skupiny *N*-benzylidenanilinu a odhalili, že nejdůležitějším faktorem ovlivňující hodnotu posunu je indukční efekt substituentů. Jelikož má však ethynylová skupina pouze nízký (elektron-odčerpávající) indukční efekt, jsou hodnoty chemických posunů signálů methaniminových skupin určené pro námi připravené monomery typu D a T velmi podobné těm pro nesubstituovaný *N*-benzylidenanilin. Tabulka 8 dále umožňuje u připravených monomerů vzájemné porovnání hodnot ^{13}C NMR chemických posunů koncových uhlíků ethynylových skupin ($\text{C}\equiv\text{CH}$), a též vzájemné porovnání hodnot ^1H NMR chemických posunů vodíků ethynylových skupin ($\text{C}\equiv\text{CH}$). Pokud mezi sebou porovnááme ^1H NMR posuny vodíků skupin $\text{C}\equiv\text{CH}$ patřících anilinové části monomeru a tytéž posuny vodíků skupin $\text{C}\equiv\text{CH}$ na benzylidenové části daného monomeru vidíme, že se signály vodíků skupin $\text{C}\equiv\text{CH}$ na benzylidenové části molekuly nacházejí u mírně vyšších hodnot chemických posunů. Stejně zjištění platí i v případě porovnání hodnot ^{13}C NMR chemických posunů koncových uhlíků skupin $\text{C}\equiv\text{CH}$ nacházejících se jednak na benzylidenové části, a jednak na anilinové části jednotlivých monomerů.

Z Tabulky 8 je taktéž patrné, že pozice, ve které jsou ethynylové skupiny navázané na jádro anilinové část molekuly monomeru (*meta*- nebo *para*- pozice vůči příslušné methaniminové skupině) neovlivňovala hodnoty ^{13}C NMR a ^1H NMR chemických posunů sledovaných atomů ethynylových skupin ($\text{C}\equiv\text{CH}$ a $\text{C}\equiv\text{CH}$). Naopak, v případě ethynylových skupin navázaných na benzylidenové části molekul monomerů se poziční izomerie do výsledků odrážela: ^{13}C NMR a ^1H NMR signály sledovaných atomů ethynylových skupin ($\text{C}\equiv\text{CH}$ a $\text{C}\equiv\text{CH}$) umístěných v *para* poloze se nacházely u vyšších hodnot chemických posunů než stejné signály ethynylových skupin umístěných v polohách *meta*. Toto zjištění naznačuje, že ethynylové skupiny umístěné v *para* poloze byly více konjugované s benzylidenovou částí molekuly než ethynylové skupiny umístěné v poloze *meta*, což mohl být důsledek propojení mezomerního efektu ethynylových a methaniminových skupin.

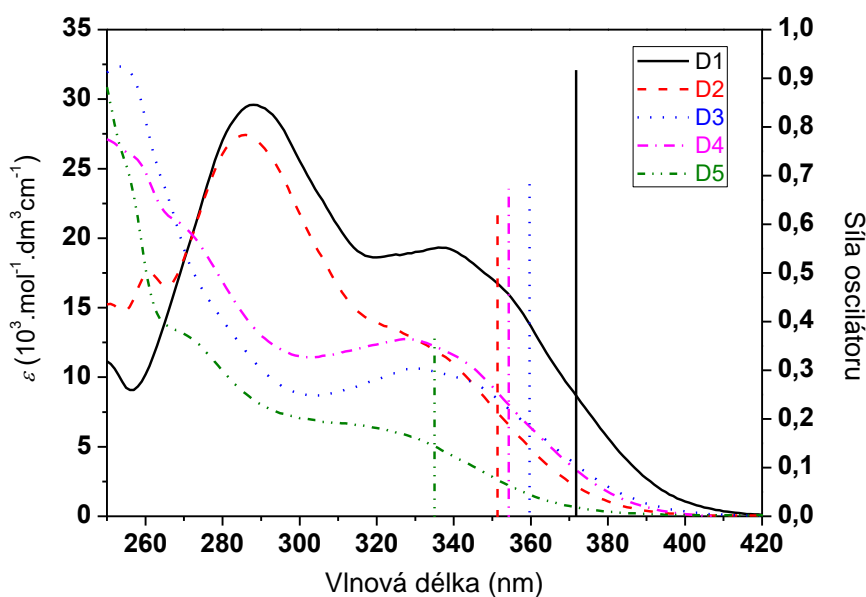
Tabulka 8 ^{13}C NMR posuny (v ppm) $\text{CH}=\text{N}$ a $\text{C}\equiv\text{CH}$ uhlíků a ^1H NMR posuny (v ppm) $\text{CH}=\text{N}$ a $\text{C}\equiv\text{CH}$ vodíků v monomerech (měřeno v CD_2Cl_2 a referencováno na signály rozpouštědla).

Monomer	^{13}C NMR posun $\text{CH}=\text{N}$	^1H NMR posun $\text{CH}=\text{N}$	^{13}C NMR posun $\text{C}\equiv\text{CH}$ anilinové části	^{13}C NMR posun $\text{C}\equiv\text{CH}$ benzylidenové části	^1H NMR posun $\text{C}\equiv\text{CH}$ anilinové části	^1H NMR posun $\text{C}\equiv\text{CH}$ benzylidenové části
D1	160,3	8,45	77,9	80,0	3,17	3,30
D2	160,6	8,45	77,9	80,0	3,17	3,30
D3	159,1	8,39	78,0	79,2	3,18	3,23
D4	160,3	8,43	77,9	78,4	3,17	3,20
D5	160,4	8,43	77,9	78,5	3,17	3,20
T1	160,1	8,52	78,0	-	3,18	-
T2	159,1	8,53	-	79,9	-	3,29
T3	160,5	8,50	78,1	79,2	3,18	3,27
T4	157,9	8,48	-	79,1	-	3,23

K charakterizaci nově připravených monomerů byly taktéž použity infračervená (IR) a Ramanova spektroskopie. V IR a Ramanových spektrech všech monomerů byly zřetelné pásy okolo 1620 cm^{-1} odpovídající vibraci vazby $\text{C}=\text{N}$. Vibrace vazby NC-H se projevila v IR spektrech jako pás v rozmezí vlnočtů $2880 - 2900\text{ cm}^{-1}$. Pás odpovídající vibraci vazby $\text{C}\equiv\text{C}$ byl v IR spektrech pouze obtížně rozpoznatelný, zatímco v Ramanových spektrech byl jasně viditelný, a to u 2100 cm^{-1} . Pás náležící vibraci vazby $\equiv\text{C-H}$ byl pozorován pouze v IR spektrech ($3205 - 3293\text{ cm}^{-1}$).

Na Obrázcích 17 a 18 jsou vyobrazena UV-vis spektra všech připravených multiethynylarenů. V dalších odstavcích budou diskutovány pouze absorpční pásy s nejnižší energií, které odpovídají přechodům HOMO–LUMO. Spektrální data pro tuto diskusi jsou shromážděna v Tabulce 9, kde jsou dále doplněna o výsledky rezultující z DFT (Density Functional Theory) výpočtů pro optimalizovanou geometrii izolovaných molekul monomerů (ve vakuu). Výpočty DFT poskytly vlnovou délku odpovídající teoretické energii HOMO-LUMO přechodu (λ_{DFT}), a tzv. relativní sílu oscilátoru, kterou lze interpretovat jako míru pravděpodobnosti HOMO-LUMO přechodu. Při porovnání

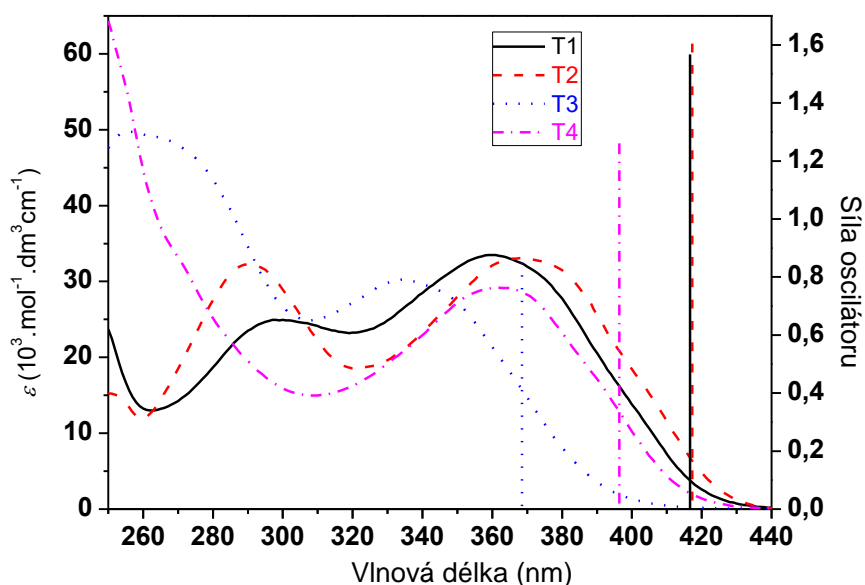
spektrálních dat predikovaných z DFT a skutečných experimentálních spektrálních dat bývá síla oscilátoru porovnávána s hodnotou molárního absorpčního koeficientu.



Obrázek 17 UV-vis spektra monomerů typu D. Vypočtené vlnové délky HOMO-LUMO přechodů jsou uvedeny jako kolmice na osu vlnové délky. Délka kolmice odpovídá relativní síle oscilátoru.

Z Obrázku 17 a z Tabulky 9 je patrné, že hodnoty λ_{max} , λ_{edge} a ϵ_{max} , které náleží jednotlivým dimerům, klesají v pořadí D1 > D3 ~ D4 ~ D2 > D5. Vlnové délky HOMO – LUMO přechodů a příslušné síly oscilátorů zjištěné výpočtem DFT vykazují stejný trend. Celková konjugace dimerů je tedy ovlivněna polohou ethynylových skupin na jádrech *N*-benzylidenanilinu. Monomer se všemi ethynylovými skupinami v poloze *meta* vůči methaniminové skupině (D5) má UV-vis spektrum téměř shodné se spektrem nesubstituovaného *N*-benzylidenanilinu ($\lambda_{\text{max}} = 315$ nm, $\lambda_{\text{edge}} = 370$ nm a $\lambda_{\text{DFT}} = 331$ nm). Z toho vyplývá, že ethynylové skupiny v poloze *meta* jen velmi mírně zvyšují konjugaci *N*-benzylidenanilinu. Naopak přítomnost ethynylové skupiny v poloze *para* vede k výraznému červenému posuvu v UV-vis spektru v porovnání se spektrem nesubstituovaného *N*-benzylidenanilinu, což svědčí o výrazném pozitivním vlivu tohoto typu substituce na celkovou konjugaci. Dimer D1, který má obě ethynylové skupiny v poloze *para*, vykazuje na základě porovnání hodnot λ_{max} červený posuv 18 nm oproti dimeru D5 a hodnotu ϵ_{max} třikrát vyšší než v případě dimeru D5. Zjištění, že monomer D1

je nejrozsáhleji konjugovaný monomer ze série dimerů, souvisí i s tvarem orbitalů HOMO a LUMO znázorněným na Obrázku 19. Jediný D1 má totiž HOMO a LUMO delokalizovány přes celou molekulu (včetně obou ethylylových skupin).



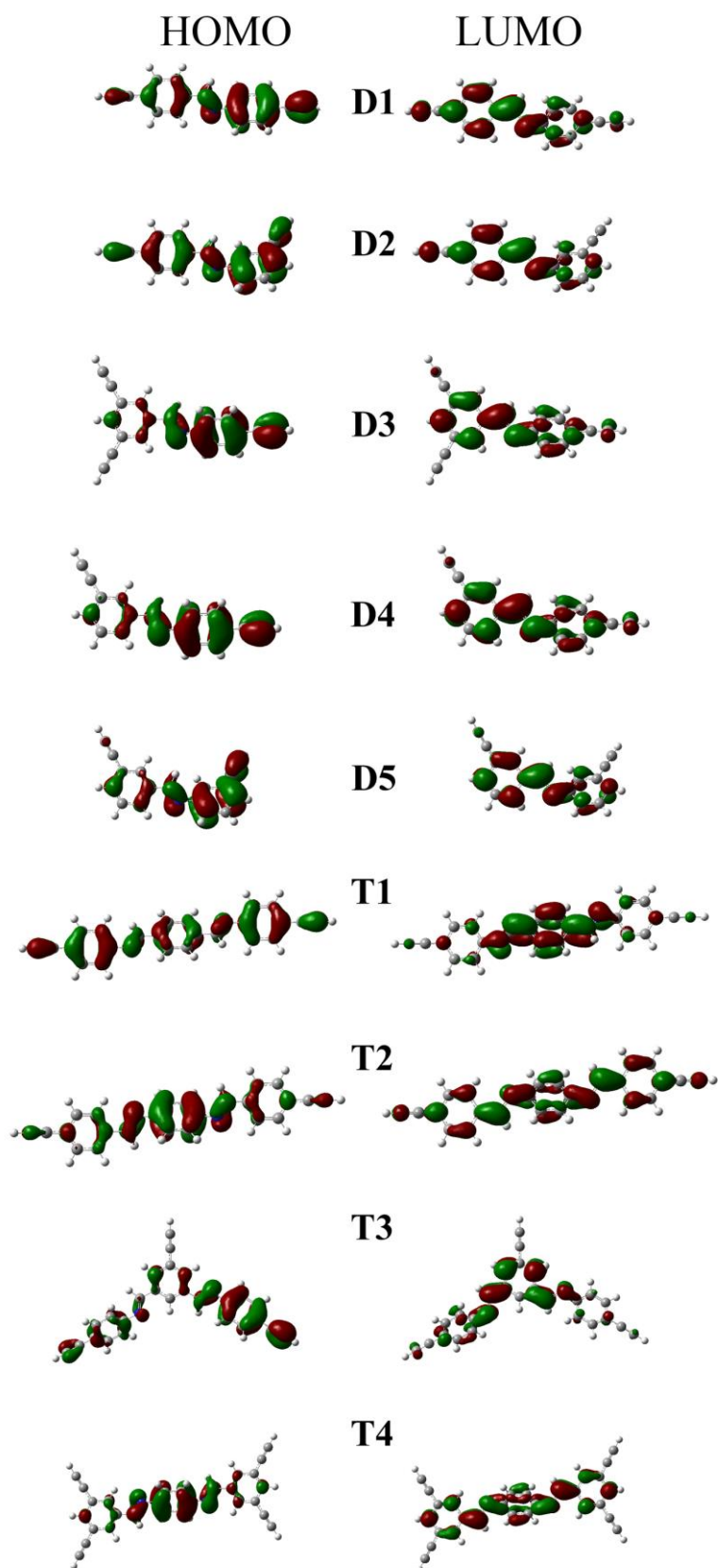
Obrázek 18 UV-vis spektra monomerů typu T. Vypočtené vlnové délky HOMO-LUMO přechodů jsou uvedeny jako kolmice na osu vlnové délky. Délka kolmice odpovídá relativní síle oscilátoru.

Tabulka 9 Charakteristiky HOMO-LUMO přechodů v monomerech získané z UV-vis spektroskopie a DFT výpočtu. λ_{\max} je absorpční maximum pásu s nejnižší energií určené UV-vis spektroskopii (připisované HOMO-LUMO přechodu), λ_{DFT} je vlnová délka HOMO-LUMO přechodu získaná pomocí DFT výpočtu, ϵ_{\max} je molární absorpční koeficient při vlnové délce λ_{\max} , λ_{edge} značí hranu absorpčního pásu s nejnižší energií.

Monomer	λ_{\max} (nm)	$10^3 \cdot \epsilon_{\max}$ (mol ⁻¹ dm ³ cm ⁻¹)	λ_{edge} (nm)	λ_{DFT} (nm)	Síla oscilátoru
D1	338	19	408	371	0,917
D2	329	12	389	351	0,622
D3	331	11	395	360	0,684
D4	330	13	391	354	0,674
D5	320	6,3	366	335	0,379
T1	361	33	432	416	1,567
T2	371	33	438	417	1,625
T3	335	30	408	368	0,886
T4	364	29	428	396	1,274

Trimery T1, T2 a T4 (monomery s 1,4-fenylenem jako centrálním segmentem molekuly) mají vzhledem k dimerům své HOMO-LUMO přechody posunuté k nižším energiím, tj. k vyšším vlnovým délkám (Obrázek 18). Z pohledu struktury monomerů znamenal přechod od dimerů D k trimerům T1, T2 a T4 prodloužení molekul o centrální 1,4-fenylenový segment a jednu methaniminovou skupinu. Toto prodloužení mělo evidentně pozitivní vliv na rozsah konjugace molekul T1, T2 a T4. Při porovnání UV-vis spektrálních charakteristik T1 a T2 je vidět pouze nepatrný rozdíl hodnot (Tabulka 9), z čehož vyplývá, že orientace azomethinové spojky mezi 1,4-fenylenovými jádry měla pouze minimální vliv na rozsah konjugace. Porovnání hodnot pro T2 a T4 dále ukazuje, že rozsah konjugace byl pouze málo ovlivněn pozicí ethynylových skupin (*meta* nebo *para*) na koncových jádrech monomerů. V tomto ohledu se trimery T1, T2 a T4 výrazně lišily od monomerů typu D. Zřejmě v případě trimerů vytvářela tři benzenová jádra propojená CH=N skupinami základní příspěvek k celkové konjugaci, který pak již nebyl výrazně ovlivněn umístěním ethynylových skupin na koncových jádrech molekuly. Trimer T3 obsahující 1,3-fenylen jako centrální segment molekuly vykazoval na základě porovnání hodnot λ_{\max} výrazně nižší míru konjugace než trimery T1, T2 a T4. Toto zjištění je v souladu s modely elektronových hustot uvedenými na Obrázku 19: v případě trimeru T3 došlo na centrálním 1,3-fenylenu molekuly k přerušení delokalizace elektronů jak v HOMO tak LUMO orbitalech. Syntéza trimeru T3 byla motivována snahou zavést (stericky nebráněnou) ethynylovou skupinu i na centrální jádro trimeru. Tento záměr se při použití 5-ethynyl-1,3-benzendicarboxaldehydu jako prekurzoru centrálního jádra T3 podařilo uskutečnit, bohužel však za cenu poklesu celkové konjugace připraveného monomeru.

Analýza připravených monomerů typu D a T pomocí fluorescenční spektroskopie ukázala, že dva z připravených monomerů (D1 a D2) vykazovaly při excitaci zářením o vlnové délce 340 nm fotoluminiscenci. Vlnové délky fotoluminiscenčního emisního maxima byly 428 nm (D1) a 419 nm (D2).



Obrázek 19 Modely elektronových hustot HOMO a LUMO pro jednotlivé monomery. Modely vychází z DFT výpočtů.

4.3.2. Katalytická polymerizace aromatických Schiffových bází násobně substituovaných ethynylovými skupinami

Monomery, jejichž syntéza je popsána v Kap. 4.3.1., byly připraveny pro potřeby několika různých výzkumných úkolů řešených skupinou speciálních polymerů PŘF UK. V rámci této disertační práce byla studována možnost katalytické polymerizace vybraných diethynylovaných monomerů ze série uvedené ve Schématu 15 především na mikropororézní polymerní síť.

4.3.2.1. Polycyklotrimerizace *N*,1-bis(4-ethynylfenyl)methaniminu

Tato kapitola shrnuje výsledky studia transformace (fluorescenčně aktivního) diethynylovaného dimeru D1 (*N*,1-bis(4-ethynylfenyl)methanimin) na polymerní produkty pomocí polycyklotrimerizace. Monomer D1 byl jednak homopolycyklotrimerizován (Schéma 16) na polycyklotrimer Pc(D1), a jednak kopolycyklotrimerizován s 1-hexynem (Schéma 17) za vzniku polycyklotrimeru Pc(D1/hexyn). Obě reakce probíhaly v toluenu za katalýzy $\text{TaCl}_5/\text{Ph}_4\text{Sn}$ (Kapitola 3.2.). V případě kopolycyklotrimerizace byl molární poměr komonomerů v zásadě $\text{D1}/1\text{-hexyn} = 0,5$ [135].

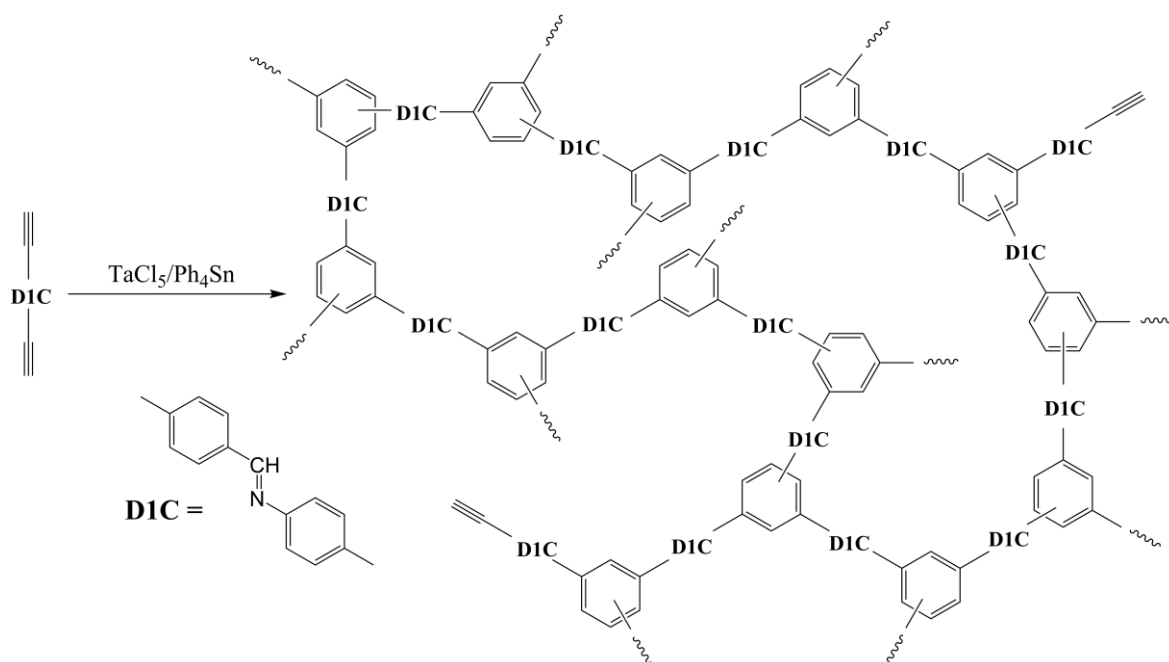


Schéma 16 Homopolycyklotrimerizace monomeru D1.

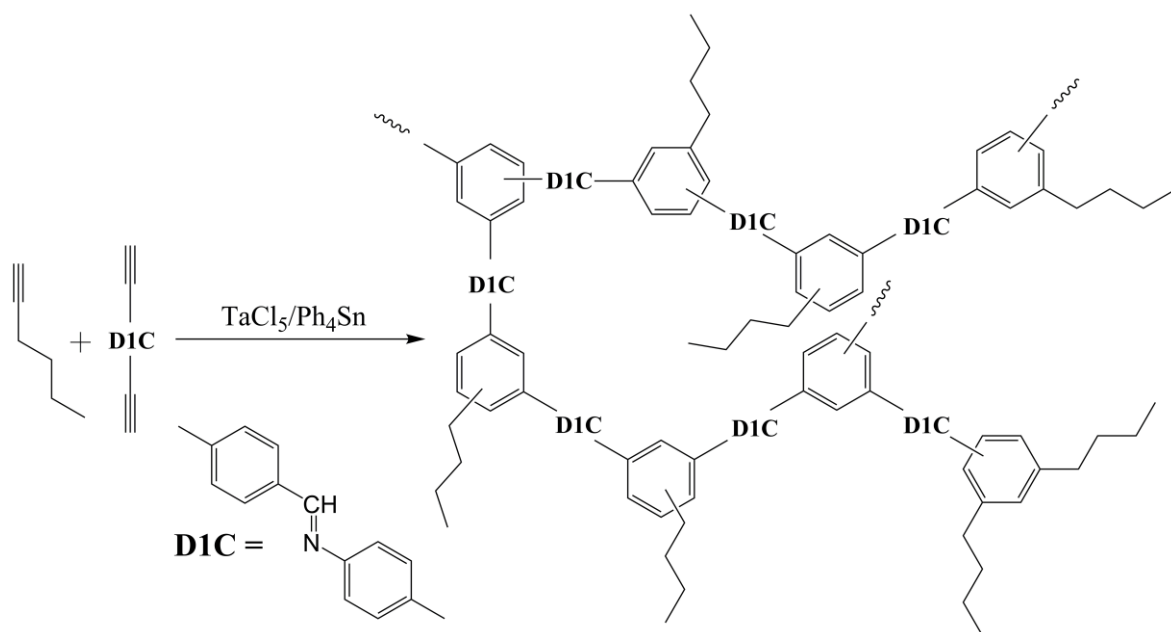


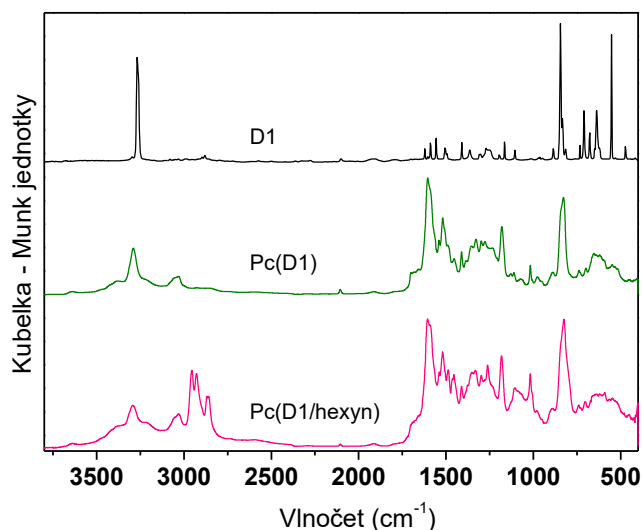
Schéma 17 Kopolycyclotrimerizace monomeru D1 s 1-hexynem.

Homopolycyclotrimerizací monomeru D1 vznikl totálně nerozpustný (toluen, CH_2Cl_2 , THF) $\text{Pc}(\text{D1})$, a to ve výtěžku 68 %. Molární poměr C/N v $\text{Pc}(\text{D1})$ (18,1) získaný elementární analýzou byl velmi blízký molárnímu poměru těchto prvků v molekule monomeru D1 ($\text{C/N} = 17,0$). Na základě literárních poznatků o polycyclotrimerizaci diethynylarenů [53] předpokládáme, že $\text{Pc}(\text{D1})$ vznikl propojováním *N*,1-bis(fenyl)methaniminových jader monomeru D1 pomocí benzen-1,3,5-triylových a benzen-1,2,4-triylových spojek vytvořených cyclotrimerizací ethynylových skupin. Dále předpokládáme, že primárně touto cestou vznikal intenzivně větvený polycyclotrimer, který byl následně sesíťován intramolekulárně probíhající cyclotrimerizací [54].

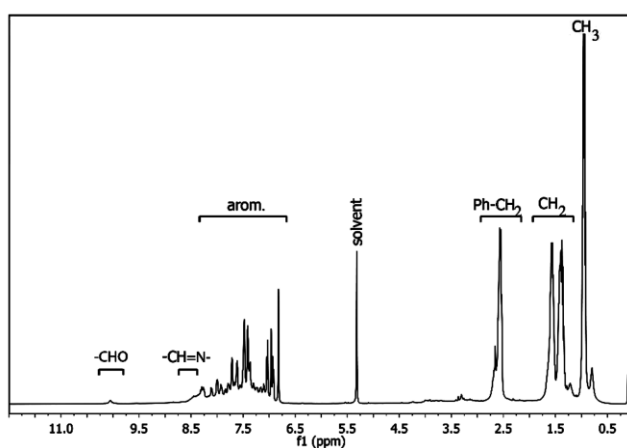
Kopolycyclotrimerizace D1 s 1-hexynem poskytla produkt $\text{Pc}(\text{D1}/\text{hexyn})$ s molárním poměrem komonomerních jednotek $(\text{D1})_{\text{MJ}}/(\text{1-hexyn})_{\text{MJ}} = 1,13$, a to ve výtěžku 62 % (vůči D1). Molární poměr komonomerních jednotek v kopolymeru se značně lišil od molárního poměru komonomerů v násadě ($\text{D1}/\text{1-hexyn} = 0,5$). Evidentně se monomer D1 obsahující dvě ethynylové skupiny zabudovával do kopolymeru ochotněji než 1-hexyn obsahující pouze jednu ethynylovou skupinu. Na rozdíl od $\text{Pc}(\text{D1})$ byl $\text{Pc}(\text{D1}/\text{hexyn})$ rozpustný v toluenu, CH_2Cl_2 a THF (stárnutím kopolymeru se však jeho rozpustnost zhoršovala). Předpokládáme, že $\text{Pc}(\text{D1}/\text{hexyn})$ vznikl kopolycyclotrimerizací podle Schématu 17, přičemž participace (monoethynylovaného) 1-hexynu na reakci potlačila tvorbu příliš velkých makromolekul, čímž zabránila následnému intramolekulárnímu síťování.

Z pohledu polymerní architektury je tedy možno považovat Pc(D1/hexyn) za intenzivně větvený nikoliv však sesíťovaný polymer. Analýzou čerstvě připraveného Pc(D1/hexyn) metodou SEC byly získány zdánlivé hodnoty středů molekulových hmotností, $M_w = 2000$ a $M_n = 1600$. S ohledem na intenzivní větvení Pc(D1/hexyn) je však třeba usuzovat, že oproti zdánlivým hodnotám (určeny na základě kalibrace SEC kolon lineárními polystyrenovými standardy) jsou absolutní hodnoty středů molekulových hmotností vyšší. Tang a kol. uvádí pro podobný případ kopolyklotrimerů uhlovodíkových diethynylarenů a 1-alkynů několikanásobně vyšší absolutní hodnoty M_w v porovnání se zdánlivými hodnotami M_w určenými na základě polystyrenové kalibrace [53].

Na Obrázku 20 jsou ukázána FT-IR spektra monomeru D1 a polycyklotrimerů Pc(D1) a Pc(D1/hexyn). Ve spektrech obou polycyklotrimerů je viditelný pás v oblasti 1607 cm^{-1} , který odpovídá vibraci vazby C=N. U obou polymerů jsou patrné i signály v oblasti 2106 cm^{-1} a 3295 cm^{-1} dokazující přítomnost určitého množství nezreagovaných ethynylových skupin (signály náležejí vibračním vazeb $\text{C}\equiv\text{C}$ a $\equiv\text{C-H}$). V případě Pc(D1/hexyn) mohla být přítomnost nezreagovaných ethynylových skupin důvodem pozdějšího snížení rozpustnosti polymeru v důsledku pomalé spontánní reakce těchto skupin vedoucí k částečnému sesíťování polymeru. U rozpustného polymeru Pc(D1/hexyn) byla provedena ^1H NMR charakterizace, příslušné spektrum je uvedeno na Obrázku 21. ^1H NMR spektrum Pc(D1/hexyn)u obsahuje výrazné signály (i) vodíků butylových substituentů (interval $0,7 - 2,7\text{ ppm}$, konkrétní přiřazení uvedeno na Obrázku 21), a (ii) vodíků na aromatických jádrech monomerních jednotek vzniklých z D1 a na benzentriylových spojkách ($6,3 - 8,3\text{ ppm}$). Slabý signál u $3,3\text{ ppm}$ je možno přiřadit vodíkům nezreagovaných ethynylových skupin. Přítomnost methaniminové skupiny v Pc(D1/hexyn) je v ^1H NMR spektru manifestována signálem v oblasti $8,4 - 8,7\text{ ppm}$. V ^1H NMR spektru Pc(D1/hexyn) je však přítomný i slabý signál (okolo 10 ppm) náležící s největší pravděpodobností aldehydové skupině vázané na aromatické jádro. Tato skupina mohla vzniknout v důsledku hydrolýzy některých azomethinových skupin Pc(D1/hexyn) např. při jeho izolaci kdy hydrolýzu mohl podpořit rozkládající se polymeriční katalyzátor v kombinaci se vzdušnou vlhkostí. Na základě intenzit ^1H NMR signálů skupin CH=N a CH=O byl odhadnut stupeň hydrolýzy CH=N skupin v Pc(D1/hexyn) na 25-35 %.



Obrázek 20 FT-IR spektra monomeru D1 a polycyklotrimerů Pc(D1) a Pc(D1/hexyn).



Obrázek 21 ^1H NMR (CD_2Cl_2 , 400 MHz) spektrum polycyklotrimeru Pc(D1/hexyn).

Homopolycyklotrimer Pc(D1) byl charakterizován pomocí adsorpce N_2 při 77 K. Z výsledku analýzy vyplynulo, že vzorek měl mikroporézní texturu s hodnotou specifického povrchu $S_{\text{BET}} = 65 \text{ m}^2/\text{g}$. V porovnání s hodnotami S_{BET} pro mikroporézní čistě uhlovodíkové polycyklotrimery ($\sim 1000 \text{ m}^2/\text{g}$) je hodnota S_{BET} určená pro Pc(D1) nízká. Je možno očekávat, že funkcionalizace polymerní sítě skupinami $\text{CH}=\text{N}$, která by mohla pozitivně ovlivnit adsorpční chování Pc(D1), nevyváží výrazný pokles specifického povrchu Pc(D1) v porovnání s nefunkcionalizovanými polycyklotrimery.

Rozpustný kopolycyklotrimer Pc(D1/hexyn) byl charakterizován UV-vis a fluorescenční spektroskopii v roztoku. Získaná data jsou uvedena v Tabulce 10, kde jsou porovnávána s daty pro monomer D1. Absorpční charakteristiky λ_{\max} a λ_{edge} pro Pc(D1/hexyn) byly pouze mírně posunuty k vyšším vlnovým délkám v porovnání s hodnotami λ_{\max} a λ_{edge} monomeru D1. Polycyklotrimer Pc(D1/hexyn) vykazoval stejně tak jako monomer D1 fotoluminiscenci po excitaci zářením vlnové délky 350 nm. Fotoluminiscenční spektra D1 a Pc(D1/hexyn) jsou ukázána na Obrázku 22, ze kterého je zřejmý výrazný červený posun fotoluminiscenčního pásu Pc(D1/hexyn) v porovnání s fotoluminiscenčním pásem D1. Z polohy maxim fotoluminiscenčních pásů byly pro Pc(D1/hexyn) a D1 určeny hodnoty Stokesova posunu (rozdíl vlnových délek excitujícího a emitovaného záření, Tabulka 10). Stokesův posun Pc(D1/hexyn) činil 140 nm. Tato hodnota patří k nejvyšším hodnotám dosahovaným u polycyklotrimerů aromatických diethynylarenů [136]. U vzorků D1 a Pc(D1/hexyn) bylo dále proměřeno vyhasínání fluorescence (vlnová délka excitačního pulzu 378 nm). Experimentální křivka vyhasínání byla proložena triexponenciální závislostí, ze které byly odečteny formální doby života fluorescence τ_1 , τ_2 a τ_3 a jejich příspěvky k celkovému vyhasínání (Tabulka 10). Výsledky jednoznačně ukázaly prodloužení doby života excitovaných stavů polymeru Pc(D1/hexyn) v porovnání s dobou života excitovaných stavů monomeru D1. Toto zjištění je spolu s výše popsaným červeným posunem fotoluminiscenčního pásu Pc(D1/hexyn) (oproti fotoluminiscenčnímu pásmu D1) možno připsat propojení fotoluminiscenčně aktivního *N*-benzylidenanilinového segmentu se sousedními benzentriylovými spojkami ve struktuře Pc(D1/hexyn).

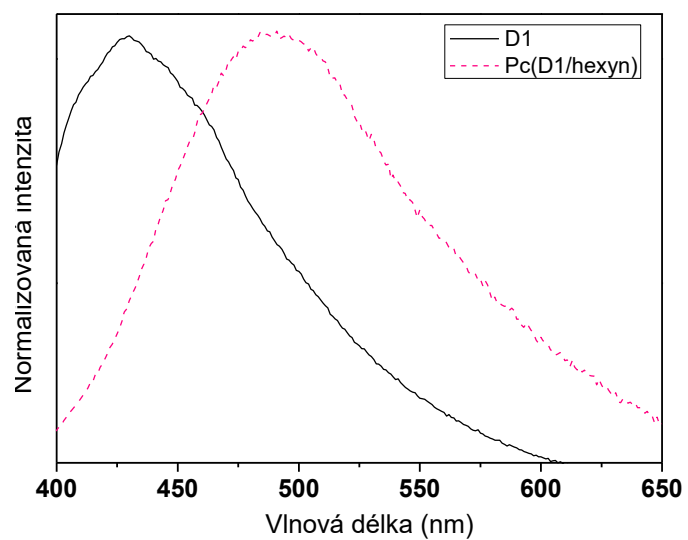
Tabulka 10 Absorpční a fotoluminiscenční charakteristiky monomeru D1 a Pc(D1/hexyn) (měřeno v CH₂Cl₂) λ_{\max} a λ_{edge} značí vlnové délky maxima a hrany absorpčního pásu s nejnižší energií. λ_{PL} je vlnová délka fotoluminiscenčního emisního maxima. τ_1 , τ_2 a τ_3 jsou doby života excitovaných stavů, přičemž v závorce je uveden jejich příspěvek k vyhasínání fotoluminiscence.

Vzorek	λ_{\max} (nm)	λ_{edge} (nm)	λ_{PL} (nm)	Stokesův posun (nm)	τ_1 (ns) ^{c)}	τ_2 (ns) ^{c)}	τ_3 (ns) ^{c)}
D1	338	408	428 ^{a)}	88	3,2 (10 %)	1,1 (52 %)	0,06 (38 %)
Pc(D1/hexyn)	350	420	490 ^{b)}	140	7,5 (46 %)	2,9 (44 %)	0,5 (10 %)

^{a)}excitační vlnová délka 340 nm

^{b)}excitační vlnová délka 350 nm

^{c)}excitační vlnová délka 378 nm



Obrázek 22 Normalizovaná fotoluminiscenční emisní spektra monomeru D1 (excitační vlnová délka 340 nm) a polycyklotrimeru Pc(D1/hexyn) (excitační vlnová délka 350 nm).

4.3.2.2. Řetězová polymerizace diethynylovaných Schiffových bazí, složení, texturní parametry a vlastnosti připravených sítí

V této kapitole jsou obsaženy výsledky získané při studiu řetězové koordinační homopolymerizace vybraných monomerů ze Schématu 15 na mikro/mesopórní polymerní síť polyacetylenového typu. Jako monomery polymerizací byly zvoleny diethynylované Schiffovy báze D1, D2, D4, T1 a T3. Polymerizace byly stejně jako v případě polymerizací popsaných v Kapitole 4.2. katalyzovány komplexem [Rh(nbd)acac] v prostředí CH₂Cl₂, přičemž byl sledován vliv struktury monomeru a reakčních podmínek na výtěžek polymeru, jeho kovalentní strukturu a texturní charakteristiky. Metodika a techniky použité pro charakterizaci polymerů byly stejné nebo obdobné jako v případě studie popsané v Kapitole 4.2. Všechny provedené polymerizace poskytly jako jediný produkt nerozpustnou (toluen, CH₂Cl₂, THF) polymerní síť. Všechny připravené síť vykazovaly na základě adsorpčních/desorpčních izoterm N₂ při 77 K permanentní mikro/mesopórní texturu.

Řetězová polymerizace D1, D2 a D4, složení, struktura a textura vzniklých sítí

Tabulka 11 sumarizuje výsledky polymerizací monomerů D1, D2 a D4 provedených za laboratorní teploty při použití reakčního času 3 h a počátečních koncentracích monomeru 0,3 mol/l a katalyzátoru 18 mmol/l (Schéma 18). Diethynylované monomery D1, D2 a D4 obsahovaly na každém jádře *N*-benzylidenanilinu jednu ethynylovou skupinu a lišily se pozicí těchto ethynylových skupin: v případě D1 byly obě ethynylové skupiny v *para* polohách (vůči skupině CH=N), u D2 a D4 byla vždy jedna skupina v poloze *para* a druhá v poloze *meta* (Schéma 15). Všechny monomery poskytly polymerní síť, P(D1)1, P(D2) a P(D3), ve vysokých výtěžcích (73 – 90 %). Specifický povrch S_{BET} sítí P(D1)1, P(D2) dosahoval hodnot okolo 200 m²/g, v případě P(D3) činila hodnota S_{BET} pouze 85 m²/g. Obrázek 23 ukazuje ¹³C CP/MAS NMR spektra P(D1)1, P(D2) a P(D4). ¹³C CP/MAS NMR spektrům všech polymerů dominoval široký částečně strukturovaný signál v oblasti 110 – 170 ppm příslušející uhlíkům aromatických jader, polyenových řetězců a methaniminových skupin. Uhlíky CH=N tvořily v rámci tohoto širokého signálu částečně rozlišený signál u hodnoty $\delta \sim 160$ ppm. Spektra všech polymerů obsahovala dále slabé signály přiřaditelné uhlíkům nezreagovaných ethynylových skupin (oblast 70 – 85 ppm). Je tedy možno usuzovat, že kovalentní struktura P(D1)1, P(D2) a P(D4) odpovídá

strukturu navržené ve Schématu 18, tedy, že polymerní síť P(D1)1, P(D2) a P(D4) jsou tvořeny polyacetylenovými řetězci sesíťovanými *N*-benzylidenanilinovými spojkami vycházejícími z větvících monomerních jednotek (symbol B ve Schématu 18), přičemž část monomerních jednotek sítě má lineární charakter (symbol L ve Schématu 18) a nese *N*-benzylidenanilinový substituent s nezreagovanou ethynylovou skupinou. Na základě kvantifikace ¹³C CP/MAS NMR signálů příslušejících nezreagovaným ethynylovým skupinám byl určen stupeň konverze postranních ethynylových skupin na monomerních jednotkách sítě, ζ , který byl již diskutován v Kapitole 4.2.1. V případě sítě P(D1)1, P(D2) a P(D4) byly hodnoty ζ shodné s molárními frakcemi větvících jednotek, x_B v těchto sítích (diskuse v Kapitole 4.2.1.). Pro molární frakce lineárních jednotek, x_L , v P(D1)1, P(D2) a P(D4) pak platilo $x_L = (1 - x_B)$. Hodnoty x_B se pohybovaly v intervalu 0,52 až 0,67 (Tabulka 11) a nevykazovaly systematickou závislost na architektuře monomeru použitého pro syntézu sítě. Hodnoty x_B též nevykazovaly korelaci s hodnotami specifických povrchů sítě: P(D4) s nízkou hodnotou S_{BET} vykazoval hodnotu x_B (0,59) srovnatelnou s hodnotami x_B sítě P(D1)1, P(D2), u kterých byl nicméně určen více jak dvojnásobný specifický povrch.

Výrazné vzájemné rozdíly hodnot $V_{0,1}$ a V_T určených pro jednotlivé síť ukazují, že na porozitě P(D1)1, P(D2) a P(D4) se vedle mikropórů podílely i mesopóry. Na základě velikostí podílů $V_{0,1}/V_T$ je možno konstatovat, že příspěvek mesopórů k celkové porozitě byl vyšší v případě P(D1)1 než v případě P(D2) a P(D4). Pro tvorbu mesopórů v polyacetylenových sítích byl navržen mechanismus uvažující kovalentní propojování drobných mikroporézních částec polymeru do větších celků, kdy mesopóry vznikají mezi propojenými drobnými částicemi polymeru. Navržený mechanismus dále uvažuje, že k tomuto propojování dochází v důsledku reakce ethynylových skupin na povrchu drobných částec polymeru za případného přispění molekul monomeru [27,28]. Z pohledu tohoto mechanismu lze rozdílnou účinnost tvorby mesopórů v jednotlivých sítích z Tabulky 11 vysvětlit různou sterickou dostupností nezreagovaných ethynylových skupin nacházejících se na povrchu drobných mikroporézních částec vznikajících polymerů. Jelikož D1 obsahuje obě ethynylové skupiny v *para* polohách vůči skupině CH=N, měly by se volné ethynylové skupiny povrchových lineárních jednotek P(D1)1 nacházet v nejvyšší možné vzdálenosti od příslušných vinylenových skupin hlavního řetězce, což by mělo usnadňovat propojování částec P(D1)1 za vzniku mesopórů. Monomery D2 a D4 obsahují jednu ethynylovou skupinou v pozici *meta* vůči CH=N.

Volné ethylové skupiny povrchových lineárních jednotek P(D2) a P(D4) by tedy měly být blíže k příslušným vinylenovým skupinám hlavních řetězců, což by mělo propojování částec polymeru a tvorbu mesopóru znesnadňovat. Důsledky, které by měly plynout z této úvahy, jsou v souladu s trendem, který vykazují hodnoty $V_{0,1}/V_T$ v závislosti na architektuře polymerizovaných monomerů D1, D2 a D4 (Tabulka 11).

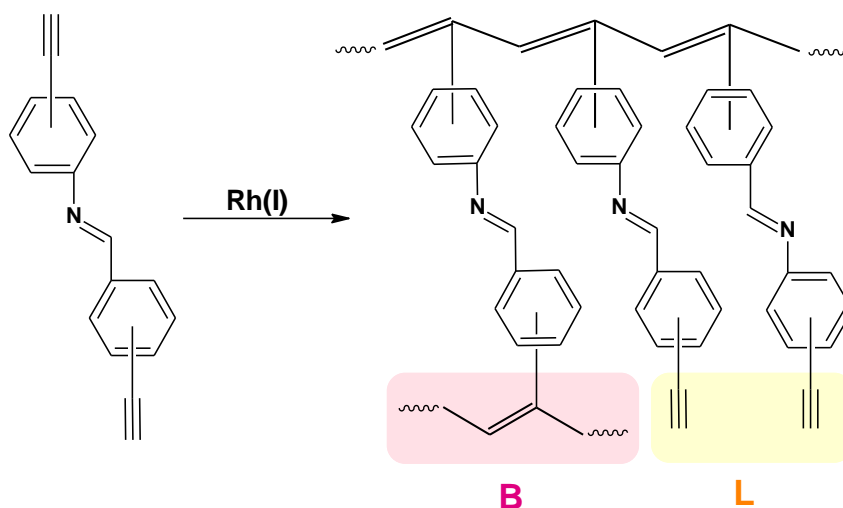
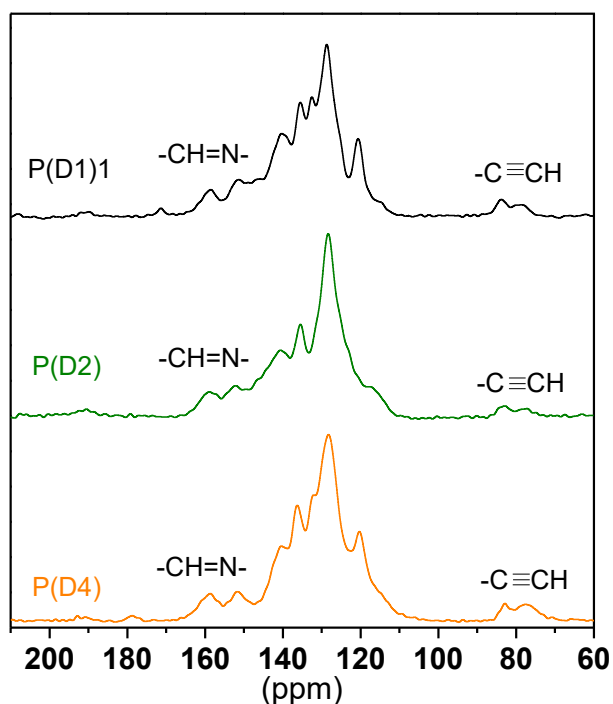


Schéma 18 Funkcionalizované polyacetylenové síť připravené řetězovou polymerizací monomerů D1, D2 a D4.

Tabulka 11 Polymerizace monomerů D1, D2 a D4 katalyzovaná $[Rh(nbd)acac]$ v prostředí CH_2Cl_2 . Počáteční koncentrace monomeru = 0,3 mol/l, počáteční koncentrace katalyzátoru 18 mmol/l, reakční doba 3 h, laboratorní teplota. Y je výtěžek polymeru, ζ je stupeň konverze postranních ethylových skupin na monomerních jednotkách, x_B je molární frakce větvicích monomerních jednotek (z ^{13}C CP/MAS NMR), S_{BET} je specifický povrch, V_T je celkový objem pórů při $p/p_0 = 0,95$ a $V_{0,1}$ je objem mikropórů určený na základě množství dusíku adsorbovaného při $p/p_0 = 0,10$ (vše získáno z N_2 adsorpčních izoterem).

Kód polymeru	Monomer	Y (%)	ζ	x_B	S_{BET} (m^2/g)	$V_{0,1}$ (cm^3/g)	V_T (cm^3/g)	$V_{0,1}/V_T$
P(D1)1		73	0,52	0,52	206	0,049	0,24	0,20
P(D2)		90	0,67	0,67	198	0,066	0,15	0,44
P(D4)		90	0,59	0,59	85	0,033	0,077	0,43



Obrázek 23 ^{13}C CP/MAS NMR spektra polymerů P(D1)1, P(D2) a P(D4).

V navazující části studie byl sledován vliv polymerizační teploty a reakční doby na kovalentní strukturu a texturu polymerů připravených polymerizací monomeru D1. Výsledky jsou shrnuty v Tabulce 12. Ukázalo se, že zvýšení teploty z teploty laboratorní na $75\text{ }^{\circ}\text{C}$ a/nebo prodloužení doby reakce z 3 h na 168 h vedlo k (očekávanému) zvýšení výtěžku polymerních sítí typu P(D1) na hodnotu $> 90\%$. Obrázek 24 umožňuje porovnání ^{13}C CP/MAS NMR spekter jednotlivých polymerů z Tabulky 12 připravených za různých podmínek. Z Obrázku 24 je patrný pokles intenzit signálů příslušejících nezreagovaným ethynylovým skupinám polymerů, a to jak v důsledku prodloužení reakční doby při konstantní polymerizační teplotě tak (v menší míře) i v důsledku zvýšení reakční teploty při konstantní reakční době. Vliv reakční doby je patrný z porovnání spekter dvojice polymerů P(D1)1 a P(D1)3 a dvojice polymerů P(D1)2 a P(D1)4. Vliv reakční teploty je zřejmý zejména z porovnání spekter dvojice polymerů P(D1)3 a P(D1)4. V ^{13}C CP/MAS NMR spektru P(D1)4 byl (kromě signálů diskutovaných výše) dobře patrný též signál u $\delta = 192\text{ ppm}$, který jsme připsali uhlíkům aldehydické skupiny na aromatickém jádře. Na základě přítomnosti tohoto signálu ve spektru P(D1)4 usuzujeme, že při syntéze tohoto polymeru (probíhající při $75\text{ }^{\circ}\text{C}$ po dobu 168 h) došlo k rozštěpení vazby $\text{CH}=\text{N}$ v části methaniminových skupin, a to zřejmě působením zbytkové vlhkosti v reakčním systému

(uvolněné např. i ze stěn zatavené reakční ampule). Nicméně, i přes toto částečné štěpení, zůstala větší část skupin CH=N v P(D1)4 zachována (výrazný signál u $\delta = 160$ ppm v ^{13}C CP/MAS NMR spektru) a P(D1)4 tedy měl stále architekturu hustě propojené polymerní sítě. S ohledem na štěpení části vazeb CH=N je nicméně třeba upřesnit představu o kovalentní struktuře lineárních jednotek sítě P(D1)4. Vyjdeme-li ze struktury sítě uvedené ve Schématu 18, můžeme konstatovat, že P(D1)4 neobsahoval lineární jednotky s postranními skupinami $-\text{Ph}'-(\text{CH}=\text{N})-\text{Ph}'-\text{C}\equiv\text{CH}$ a $-\text{Ph}'-(\text{N}=\text{CH})-\text{Ph}'-\text{C}\equiv\text{CH}$ (absence signálů uhlíků $-\text{C}\equiv\text{CH}$ v ^{13}C CP/MAS NMR spektru). P(D1)4 nicméně zřejmě obsahoval lineární jednotky s postranními skupinami $\text{Ph}'-\text{CH}=\text{O}$ a $\text{Ph}'-\text{NH}_2$. Je třeba zmínit, že přítomnost jednotek se skupinami $\text{Ph}'-\text{NH}_2$ nebylo možné metodou ^{13}C CP/MAS NMR sledovat s ohledem na překryv signálů uhlíků této skupiny se signály ostatních sp^2 uhlíků sítě.

Tabulka 12 Polymerizace monomeru D1 katalyzovaná $[\text{Rh}(\text{nbd})\text{acac}]$ v prostředí CH_2Cl_2 pro různou teplotu, T , a reakční čas, t . Počáteční koncentrace monomeru = 0,3 mol/l, počáteční koncentrace katalyzátoru 18 mmol/l. Y je výtěžek polymeru, ξ je stupeň konverze postranních ethynylových skupin na monomerních jednotkách, x_B je molární frakce větvících monomerních jednotek (z ^{13}C CP/MAS NMR), S_{BET} je specifický povrch, V_T je celkový objem pórů při $p/p_0 = 0,95$ a $V_{0,1}$ je objem mikropórů určený na základě množství dusíku adsorbovaného při $p/p_0 = 0,10$ (vše získáno z N_2 adsorpčních izoterem).

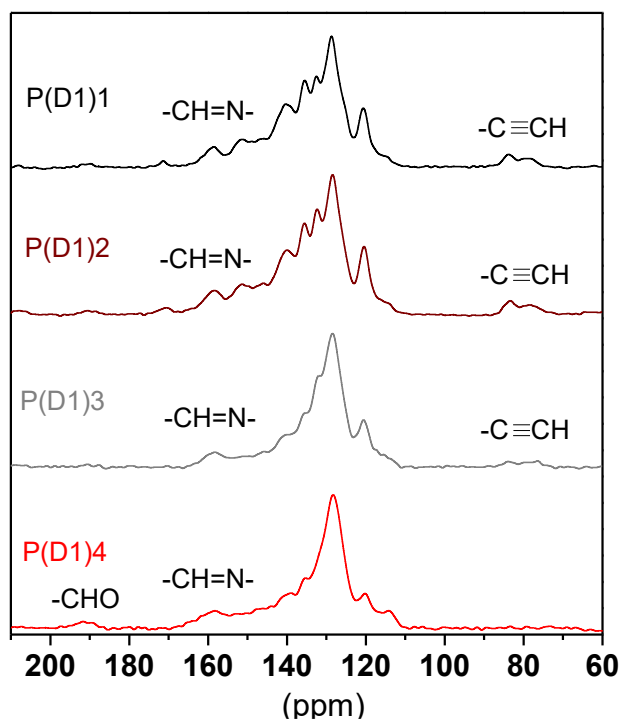
Č	Kód polymeru	t (h)	T	Y (%)	ξ	x_B	S_{BET} (m^2/g)	$V_{0,1}$ (cm^3/g)	V_T (cm^3/g)	$V_{0,1}/V_T$
1	P(D1)1	3	laboratorní	73	0,52	0,52	206	0,049	0,24	0,20
2	P(D1)2	3	75 °C	92	0,66	0,66	354	0,13	0,44	0,30
3	P(D1)3	168	laboratorní	98	0,89	0,89	653	0,24	0,86	0,28
4	P(D1)4	168	75 °C	98	~1	ns ^{a)}	748	0,27	1,45	0,19

^{a)}nelze stanovit s ohledem na štěpení vazeb části methaniminových spojek

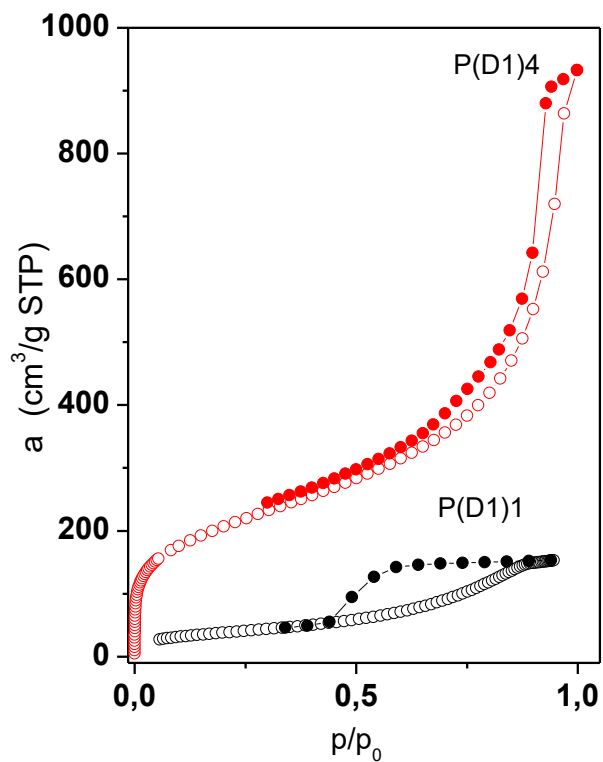
Z Tabulky 12 je zřejmé, že zvýšení reakční doby ze 3 h na 168 h mělo pro polymery P(D1) připravené za laboratorní teploty zásadní vliv na jejich specifický povrch, který narostl z hodnoty 206 m^2/g (P(D1)1, reakční doba 3 h) na hodnotu 653 m^2/g (P(D1)3, reakční doba 168 h). Při přípravě obou polymerů nedošlo k významnějšímu štěpení methaniminových skupin v polymerech, tedy stupeň sesítování P(D1)1 a P(D1)3 by měl záviset pouze na frakci větvících jednotek, x_B , v těchto polymerech. Jak je zřejmé z Tabulky 12, hodnota x_B v důsledku prodloužení reakční doby při polymerizaci

za laboratorní teploty narostla. Významný nárůst specifického povrchu P(D1)3 oproti P(D1)1 pozorovaný v důsledku prodloužení doby syntézy lze tedy interpretovat jako důsledek hustšího sesíťování P(D1)3 v porovnání s P(D1)1. Obdobně pozitivní, i když méně významný vliv na hodnotu specifického povrchu polymerů P(D1) mělo i zvýšení polymerizační teploty z hodnoty laboratorní na 75 °C, jak je zřejmé ze srovnání hodnot S_{BET} v rámci (i) dvojice polymerů P(D1)1, P(D1)2 a (ii) dvojice polymerů P(D1)3, P(D1)4. Porovnání kovalentní struktury dvojice polymerů P(D1)3 a P(D1)4 vedlo ke zjištění, že zvýšení reakční teploty mělo za následek (i) pokles obsahu nezreagovaných ethynylových skupin, nicméně i (ii) částečné rozštěpení vazeb methaniminových skupin. Uvažujeme, že pokles obsahu ethynylových skupin vedl k rozsáhlejšímu sesíťování polymeru, a že naopak částečné rozštěpení skupin CH=N snižovalo rozsah tohoto sesíťování. Uvažujeme dále, že rozsah sesíťování je nejdůležitějším parametrem ovlivňujícím specifický povrch polyacetylenových sítí připravených z D1. Skutečnost, že zvýšení reakční teploty vedlo k nárůstu hodnot S_{BET} polymerů P(D1) pak naznačuje, že negativní příspěvek k rozsahu síťování polymerů daný štěpením vazeb skupin CH=N byl převážen pozitivním příspěvkem k síťování v důsledku rozsáhlejšího zabudování postranních ethynylových skupin monomerních jednotek do struktury polymerní sítě.

Na porozitě polymerů z Tabulky 12 se vedle mikropórů podílely i mesopóry, jak naznačuje rozdíl hodnot $V_{0,1}$ a V_{T} určených pro jednotlivé polymery. Podíly $V_{0,1}/V_{\text{T}}$ se pohybovaly v intervalu 0,19 – 0,30 a nevykazovaly systematickou závislost na studovaných parametrech syntézy (reakční doba a teplota). Obrázek 25 umožňuje porovnání adsorpčních/desorpčních izoterem N_2 pro vzorek s nejnižším a nejvyšším specifickým povrchem (P(D1)1 a P(D1)4) v rámci vzorků z Tabulky 12. Izotermy obou vzorků vykazovaly obdobnou uzavřenou hysterezi v oblasti hodnot $p/p_0 = 0,4$ až 0,95 potvrzující přítomnost mesopórů v analyzovaných vzorcích. Adsorpční/desorpční izotermy dusíku určené pro ostatní vzorky z Tabulky 12 měly kvalitativně shodný průběh.



Obrázek 24 ^{13}C CP/MAS NMR spektra polymerů P(D1)1, P(D1)2, P(D1)3 a P(D1).



Obrázek 25 Adsorpční (prázdné symboly) a desorpční (plné symboly) izotermy dusíku (77 K) na polymerech P(D1)1 a P(D1)4.

Tabulka 13 porovnává výsledky polymerizací monomeru D1 (podmínky: 75 °C, 168 h), které byly provedeny jednak s počátečními koncentracemi: monomer = 0,3 mol/l, katalyzátor = 18 mmol/l (pokus Č. 1 Tabulka 13), a jednak ve výrazně naředěném reakčním systému: monomer = 0,04 mol/l, katalyzátor = 4 mmol/l (pokus Č. 2 Tabulka 13). Cílem těchto pokusů bylo posoudit případný vliv koncentrace monomeru na kovalentní a texturní charakteristiky vzniklých P(D1).

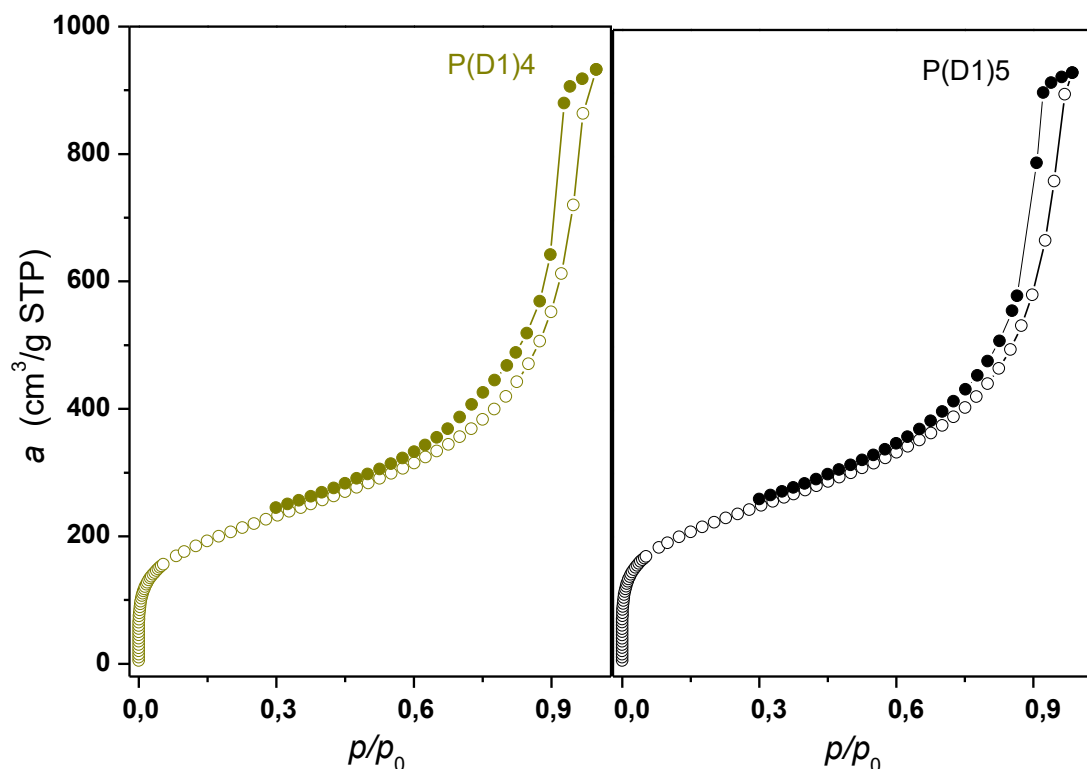
Tabulka 13 Polymerizace monomeru D1 katalyzovaná [Rh(nbd)acac] v prostředí CH₂Cl₂ (75 °C, 168 h) při různých počátečních koncentracích monomeru, [D1]₀, a katalyzátoru, [kat]₀. *Y* je výtěžek polymeru, ξ je stupeň konverze postranních ethynylových skupin na monomerních jednotkách (z ¹³C CP/MAS NMR), *S*_{BET} je specifický povrch polymeru, *V*_T je celkový objem pórů při *p/p*₀ = 0,95 a *V*_{0,1} je objem mikropórů určený na základě množství dusíku adsorbovaného při *p/p*₀ = 0,10 (vše získáno z N₂ adsorpčních izoterem).

Č.	Kód polymeru	[D1] ₀ (mol/l)	[kat] ₀ (mmol/l)	<i>Y</i> (%)	ξ	<i>S</i> _{BET} (m ² /g)	<i>V</i> _{0,1} (cm ³ /g)	<i>V</i> _T (cm ³ /g)	<i>V</i> _{0,1} / <i>V</i> _T
1	P(D1)4	0,3	18	98	~1	748	0,27	1,45	0,19
2	P(D1)5	0,04	4	97	~1	803	0,30	1,45	0,21

Oba pokusy z Tabulky 13 poskytly téměř kvantitativní výtěžek nerozpustných polymerních sítí (P(D1)4, P(D1)5). ¹³C CP/MAS NMR charakterizace ukázala, že jak P(D1)4 tak P(D1)5 neobsahovaly volné ethynylové skupiny, nicméně u obou vzorků došlo k částečnému štěpení vazeb methaniminových skupin. Texturní charakterizace potvrdila mikro/mesoporézní charakter obou vzorků: vzorky vykazovaly podobný specifický povrch i poměr *V*_{0,1}/*V*_T. Adsorpční/desorpční izotermy N₂ (77 K) na vzorcích P(D1)4 a P(D1)5 je možno porovnat na základě Obrázku 26. Ukázalo se tedy, že polymerizace D1 poskytly bez ohledu na různé zředění reakčního systému (ve sledovaném rozsahu) vysoké výtěžky polymerních sítí s velmi podobnou texturou. Možnost účinně polymerizovat diethynylovanou Schiffovu bázi i při použití velmi nízké počáteční koncentrace monomeru může být zajímavá při polymerizacích monomerů s nízkou rozpustností v polymerizačním rozpouštědle.

Odhlédneme-li od částečného štěpení skupin CH=N probíhajícího při syntéze P(D1)4 a P(D1)5, je možno postupný vznik těchto sítí popsat následujícím způsobem. Molekuly D1 se primárně zabudovávají do polymerních řetězců jako monomerní jednotky nesoucí postranní ethynylovou skupinu. Posléze jsou ethynylové skupiny na polymerních řetězcích

transformovány, čímž dochází k větvení a síťování polymeru. Transformace může probíhat následujícími způsoby: (i) postranní ethynylová skupina může reagovat s aktivním koncem řetězce, ke kterému je připojena za tvorby polymerních smyček (intramolekulární cyklizace), (ii) postranní ethynylová skupina může reagovat s aktivním koncem jiného polymerního řetězce a být do tohoto řetězce (jako skupina vinylenová) zařazena, což povede k intermolekulárnímu propojení dvou původně nezávislých řetězců, (iii) postranní ethynylová skupina může být transformována (např. cestou iniciace při reakci s molekulou katalyzátoru) na aktivní centrum polymerizace, ze kterého bude vyrůstat postranní polymerní řetězec [130,131]. Podíl jednotlivých módů na konverzi postranních ethynylových skupin nelze na základě ^{13}C CP/MAS NMR analýzy vzniklých polymerů odhadnout (^{13}C CP/MAS NMR poskytne pouze představu o celkové konverzi postranních ethynylových skupin). Při návrhu experimentů popsaných v Tabulce 13 jsme uvažovali, že nařazení polymerizačního systému (přechod od polymerizace Č. 1 k polymerizaci Č. 2 v Tabulce 13) by mohlo podpořit intramolekulárně cyklizační mód transformace postranních ethynylových skupin monomerních jednotek. V nařazeném reakčním systému by totiž mělo dojít ke snížení možnosti interakce postranní ethylové skupiny jak s aktivním koncem jiného nezávislého polymerního řetězce, tak s volnou molekulou katalyzátoru. Na druhou stranu, možnost interakce postranní ethylové skupiny s aktivním koncem řetězce, ke kterému je tato skupina navázána, by neměla být nařazením polymerizačního systému ovlivněna. Uvažovali jsme dále, že by různý podíl jednotlivých reakčních módů na větvení a síťování mohl ovlivnit i texturní charakteristiky připravených P(D1). Výsledky experimentů z Tabulky 13 (výrazná podobnost texturních dat vzorků P(D1) připravených v různě nařazených reakčních systémech) však nepotvrdily náš předpoklad. Buď různé nařazení polymerizačních systémů (ve studovaném rozsahu) ovlivnilo jen málo módy větvení a síťování polymerů, nebo naopak k ovlivnění došlo avšak bez výrazného vlivu na texturní charakteristiky P(D1)4 a P(D1)5.



Obrázek 26 Adsorpční (prázdné symboly) a desorpční (plné symboly) izotermy dusíku (77 K) na polymerech P(D1)4 a P(D1)5.

Řetězová polymerizace T1 a T2, složení, struktura a textura vzniklých sítí

Tabulka 14 shrnuje výsledky polymerizací monomerů T1 a T2 provedených za různých podmínek (Schéma 19). Diethynylované monomery T1 a T2 obsahovaly ethynylové skupiny v *para* polohách vůči methaniminovým skupinám a lišily se orientací methaniminových skupin (CH=N nebo N=HC) vůči koncovým skupinám ethynylovým. Úvodní polymerizační experimenty této studie (pokus Č. 1 a Č. 2 z Tabulky 14) byly provedeny za laboratorní teploty (reakční doba 3 h) a při použití koncentrace monomeru 0,25 mol/l a koncentrace katalyzátoru 18 mmol/l, tedy za podmínek blízkých podmínkám polymerizací monomerů D1, D2 a D4 (Tabulka 11). Polymerizační koncentrace T1 a T2 byly při těchto pokusech blízké nasycené koncentraci T1 a T2 v CH₂Cl₂ (0,3 mol/l). Další polymerizace (pokusy Č. 3 – Č. 6, Tabulka 14) byly provedeny s použitím zředěných reakčních systémů, (koncentrace monomeru 0,04 mol/l a koncentrace katalyzátoru 4 mmol/l), přičemž byla prodloužena doba reakce a reakce byly provedeny jednak za teploty laboratorní, a jednak při 75 °C. Z hodnot výtěžků polymerů v Tabulce 14 je patrné,

že monomer T1 vykazoval za laboratorní teploty mírně nižší polymerizovatelnost než monomer T2. Toto zjištění by mohlo souviset se zřejmě nižší kyselostí acetylenických vodíků monomeru T1 v porovnání s monomerem T2, jak lze usuzovat z hodnot chemických posunů těchto vodíků v ^1H NMR spektrech T1 a T2 (Tabulka 8).

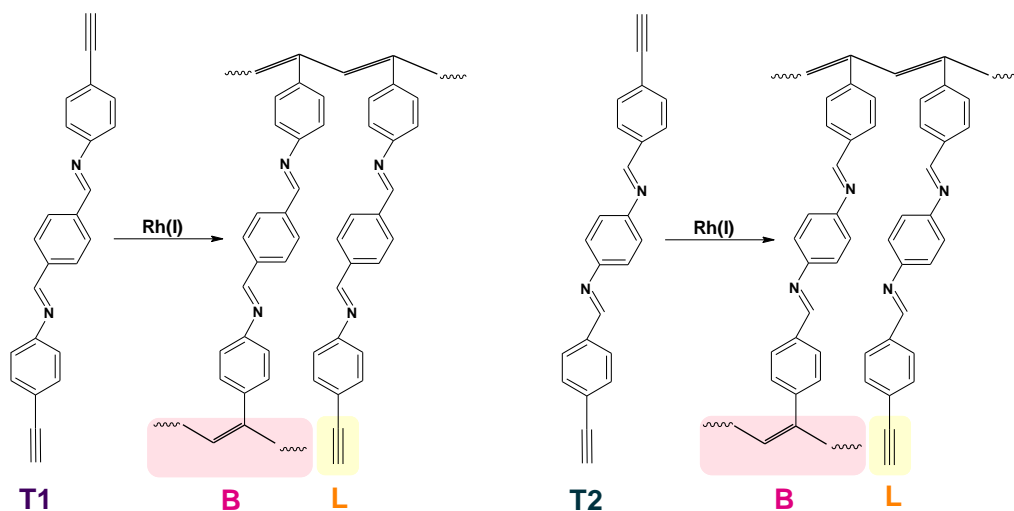


Schéma 19 Funkcionalizované polyacetylenové sítě připravené řetězovou polymerizací monomerů T1 a T2.

Tabulka 14 Polymerizace monomerů T1 a T2 katalyzovaná $[\text{Rh}(\text{nbd})\text{acac}]$ v prostředí CH_2Cl_2 pro různou teplotu, T , a reakční čas, t . Y je výtěžek polymeru, ξ je stupeň konverze postranních ethynylových skupin na monomerních jednotkách (z ^{13}C CP/MAS NMR), S_{BET} je specifický povrch, V_{T} je celkový objem pórů při $p/p_0 = 0,95$ a $V_{0,1}$ je objem mikropórů určený na základě množství dusíku adsorbovaného při $p/p_0 = 0,10$ (vše získáno z N_2 adsorpčních izoterem).

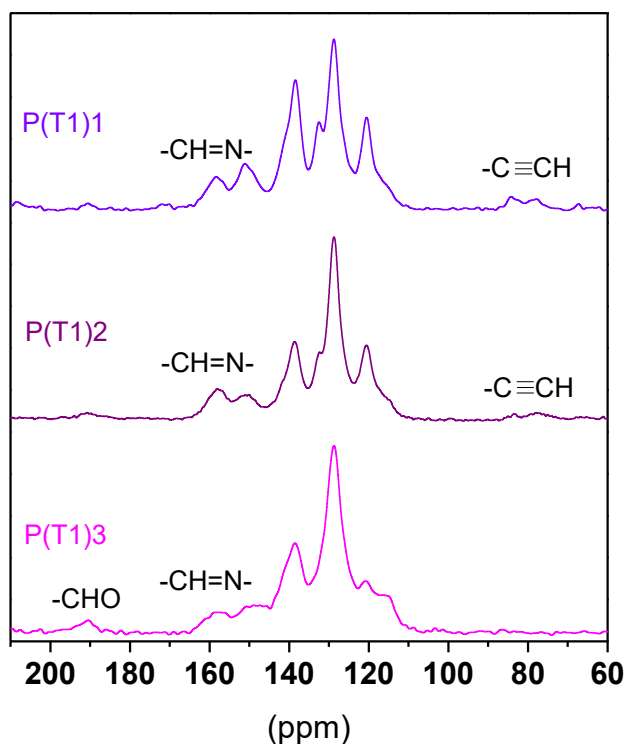
Č	Kód polymeru	Monomer	t (h)	T	Y (%)	ξ	S_{BET} (m^2/g)	$V_{0,1}$ (cm^3/g)	V_{T} (cm^3/g)
1	P(T1)1 ^{a)}	T1	3	laboratorní	68	0,50	125	0,044	0,30
2	P(T2)1 ^{a)}	T2	3	laboratorní	95	0,44	195	0,040	0,42
3	P(T1)2 ^{b)}	T1	168	laboratorní	83	0,80	328	0,12	0,89
4	P(T2)2 ^{b)}	T2	168	laboratorní	99	0,72	369	0,13	0,93
5	P(T1)3 ^{b)}	T1	168	75 °C	100 ^{c)}	~1	514	0,19	1,07
6	P(T2)3 ^{b)}	T2	168	75 °C	100 ^{c)}	~1	470	0,17	1,01

^{a)}počáteční koncentrace monomeru 0,25 mol/l, koncentrace katalyzátoru 18 mmol/l

^{b)}počáteční koncentrace monomeru 0,04 mol/l, koncentrace katalyzátoru 4 mmol/l

^{c)}pozorované štěpení části methaniminových spojek

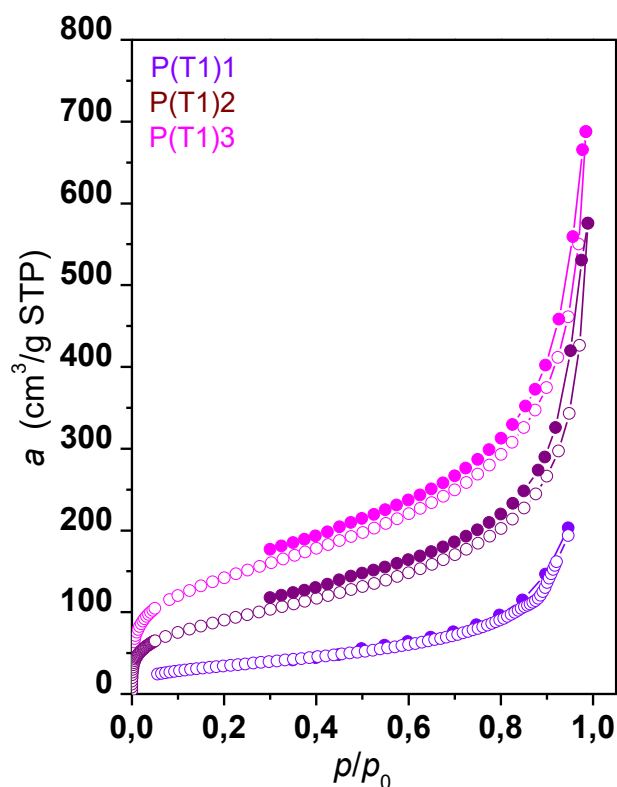
Obrázek 27 obsahuje ^{13}C CP/MAS NMR spektra polymerů P(T1)1, P(T1)2 a P(T1)3 spolu s přiřazením důležitých signálů. Ukazuje se, že s narůstající reakční dobou a s narůstající reakční teplotou klesal obsah nezreagovaných ethynylových skupin v polymerech, a to až k nulové hodnotě u P(T1)3 připraveného při teplotě 75 °C. V ^{13}C CP/MAS NMR spektru P(T1)3 připraveném při 75 °C byl dobře zřetelný signál aldehydických skupin ($\delta \sim 190$ ppm), což nasvědčuje hydrolytickému štěpení vazeb nezanedbatelné části skupin $\text{CH}=\text{N}$ v tomto polymeru. U polymerů připravených za laboratorní teploty, P(T1)1 a P(T1)2, byl rozsah štěpení vazeb $\text{CH}=\text{N}$ pouze marginální, jak je zřejmé z porovnání intenzit signálů u $\delta \sim 190$ ppm ($\text{CH}=\text{O}$) a $\delta \sim 160$ ppm ($\text{CH}=\text{N}$). Charakter ^{13}C CP/MAS NMR spekter polymerů P(T2)1, P(T2)2 a P(T2)3 vykazoval stejnou závislost na podmínkách polymerizace jako charakter ^{13}C CP/MAS NMR spekter polymerů připravených z monomeru T1.



Obrázek 27 ^{13}C CP/MAS NMR spektra polymerů P(T1)1, P(T1)2 a P(T1)3.

Všechny polymery z Tabulky 14 vykazovaly mikro/mesoporézní texturu se specifickým povrchem v intervalu 125 – 514 m^2/g . Hodnoty S_{BET} narůstaly s narůstající dobou polymerizace a s rostoucí reakční teplotou, přičemž tento nárůst zřejmě odrážel nárůst rozsahu síťování polymerů v důsledku narůstajícího množství postranních

ethynylových skupin, které byly zapojeny do tvorby polymerních sítí. Hodnoty S_{BET} naopak nevykazovaly systematickou závislost na typu trimeru (T1 nebo T2), ze kterého byly polymery připraveny. Obrázek 28 ukazuje adsorpční/desorpční izotermy dusíku (77 K) na polymerech P(T1)1, P(T1)2 a P(T1)3. Bez ohledu na různé podmínky přípravy polymerů vykazovaly izotermy kvalitativně shodný průběh typický pro mikro/mesoporézní sorbenty (strmý nárůst adsorbovaného množství dusíku při $p/p_0 > 0,75$ a uzavřená hystereze). Kvalitativně shodný průběh vykazovaly i adsorpční/desorpční izotermy N_2 určené pro polymery P(T2)1, P(T2)2 a P(T2)3. Hodnoty $V_{0,1}/V_T$ polymerů z Tabulky 14 se pohybovaly v úzkém intervalu 0,10 až 0,18 a nevykazovaly systematickou závislost na typu monomeru (T1 nebo T2) použitého pro přípravu polymerů ani na podmínkách polymerizace. Hodnoty $V_{0,1}/V_T$ polymerů připravených z T1 a T2 byly nicméně nižší než tytéž hodnoty určené pro polymery připravené z dimeru D1 ($V_{0,1}/V_T = 0,19$ až 0,30, Tabulka 12). Ukazuje se tedy, že prodloužení spojky mezi ethynylovými skupinami monomeru, tj. přechod od spojky $\text{Ph}'-(\text{CH}=\text{N})-\text{Ph}'$ ke spojce $\text{Ph}'-(\text{CH}=\text{N})-\text{Ph}'-(\text{CH}=\text{N})-\text{Ph}'$, mělo za následek částečnou změnu v celkové distribuci velikostí pórů v připravených polymerech, a to ve prospěch nárůstu relativního zastoupení mesopórů. Toto zjištění je v souladu s představou o působení sterických efektů při tvorbě mesopórů v polyacetylenových sítích. Jak již bylo řečeno, mechanismus tvorby mesopórů předpokládá kovalentní propojování drobných částíček mikroporézního polymeru za účasti povrchových ethynylových skupin na těchto částíčkách. Tento proces by měl být z pohledu sterického snazší v případě polymerizace T1 a T2, kdy jsou povrchové ethynylové skupiny vázány delší spojkou než v případě polymerizace D1, kdy ethynylové skupiny váže k povrchu částíček polymeru spojka kratší.



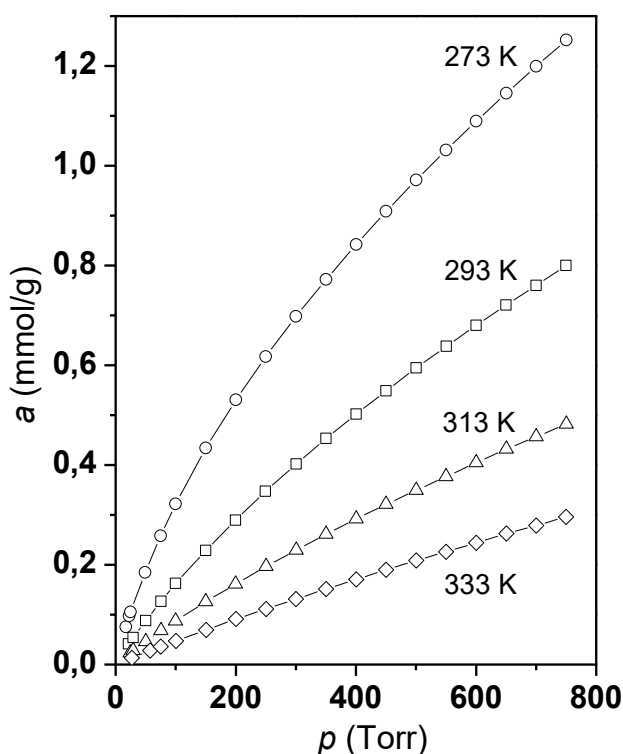
Obrázek 28 Adsorpční (prázdné symboly) a desorpční (plné symboly) izotermy dusíku (77 K) na polymerních sítích P(T1)1, P(T1)2 a P(T1)3.

Aktivita poly[N,1-bis(4-ethynylfenyl)methanimin]u při adsorpci CO₂

Polymer P(D1)3 z Tabulky 12 byl vybrán jako adsorpční materiál pro sledování záchytu CO₂. P(D1)3 vykazoval jeden z nejvyšších specifických povrchů dosažených na polymerech z Kapitoly 4.3 a současně neobsahoval výraznější množství rozštěpených spojek CH=N. Obrázek 29 ukazuje adsorpční izotermy CO₂ na P(D1)3 získané při teplotách: 273 K, 293 K, 313 K a 333 K. Z Obrázku 29 je patrný výrazný pokles adsorpční kapacity polymeru pro CO₂ s rostoucí teplotou. Takovýto pokles je běžný pro systémy adsorbent/plyn, u kterých je plyn k adsorbentu poután slabými interakcemi. Závislost adsorpčních izoterm na teplotě umožnila určit hodnoty tzv. isosterických adsorpčních tepel Q_{st} pro různé fáze záchytu CO₂ na P(D1)3. Označení „isosterický“ znamená, že se dané teplo vztahuje k různé úrovni pokrytí adsorbentu plynem; v případě systému P(D1)3/CO₂ vztahujeme Q_{st} k různému látkovému množství již zachyceného oxidu

uhličitého na P(D1)3. Hodnoty Q_{st} byly určeny s použitím rovnice (3), ve které p/p_0 značí relativní rovnovážný tlak oxidu uhličitého, T je teplota a R univerzální plynová konstanta.

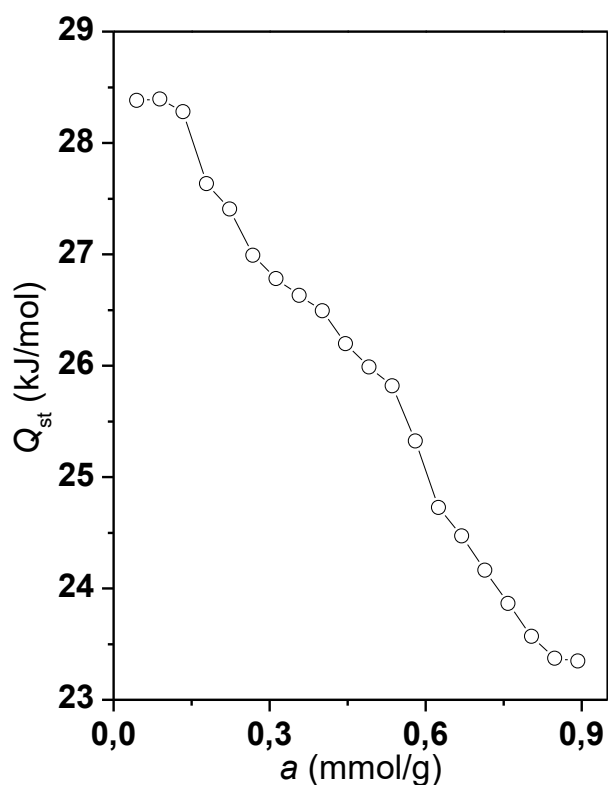
$$\frac{\partial \ln \frac{p}{p_0}}{\partial \frac{1}{T}} = - \frac{Q_{st}}{R} \quad (3)$$



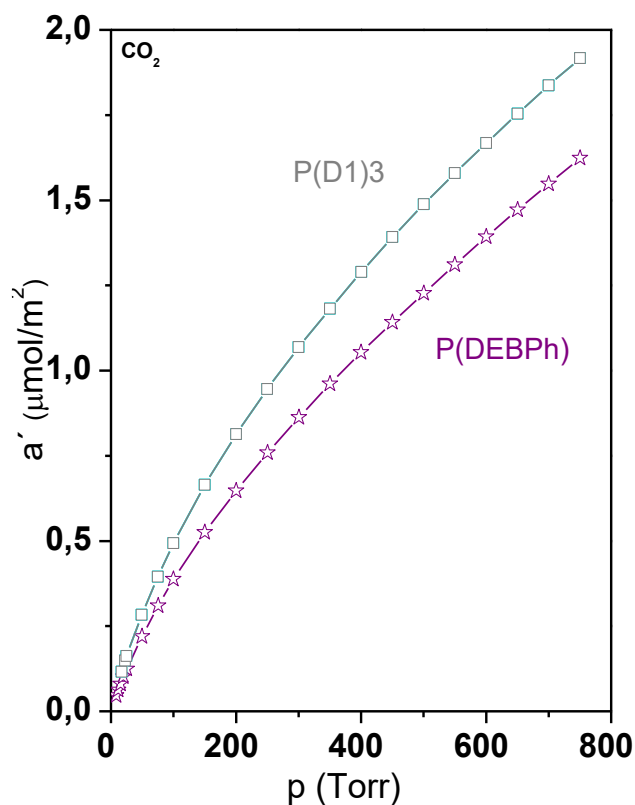
Obrázek 29 Adsorpční izotermy CO_2 na P(D1)3 při různých teplotách.

Závislost hodnot Q_{st} na množství adsorbovaného CO_2 ukazuje Obrázek 30. Počáteční hodnota Q_{st} pro systém P(D1)3/ CO_2 činila 28,4 kJ/mol a s postupujícím pokrytím sorbentu molekulami CO_2 klesla až na hodnotu 23,3 kJ/mol (pro adsorbované množství 0,9 mmol CO_2/g). U čistě uhlovodíkových sítí s fenylenovými skupinami, popisovaných v nedávné publikaci naší skupiny [57], byla počáteční hodnota Q_{st} při adsorpci CO_2 25,1 kJ/mol, s postupným pokrýváním sorbentu molekulami CO_2 tato hodnota klesala, nicméně pouze na 24,3 kJ/mol. Zavedení skupin $\text{CH}=\text{N}$ do uhlovodíkových sítí tedy zvýšilo počáteční hodnotu Q_{st} , což lze interpretovat jako zvýšení energie interakcí molekul CO_2 s povrchem polymerní sítě nejspíše v důsledku přítomnosti volného elektronového páru na atomu dusíku skupiny $\text{CH}=\text{N}$. S postupným pokrýváním sítě molekulami CO_2 samozřejmě energie

interakcí CO₂ – adsorbent klesala, neboť se molekuly CO₂ zachytávaly (ve větších pórech) již do vrstev vzdálenějších od vlastního povrchu sítě. Obrázek 31 ukazuje adsorpční izotermu CO₂ na P(D1)3 (273 K) vynesenu jako závislost adsorbovaného látkového množství CO₂ vztaženého na 1 m² plochy sítě proti rovnovážnému tlaku CO₂. Tato izoterma je v Obrázku 31 porovnávána s izotermou stejného typu pro polymerní síť P(DEBPh) popsanou v Kapitole 4.2.3. P(DEBPh) je možno považovat za čistě uhlovodíkovou síť strukturně podobnou P(D1)3, která však místo meziřetězcových spojek Ph'-(CH=N)-Ph' obsahuje spojky Ph'-Ph' (Ph' je 1,4-fenylen). Polymerní síť P(D1)3 vykazovala mírně vyšší účinnost adsorpce CO₂ než polymerní síť P(DEBPh), přičemž nárůst adsorpční kapacity při 750 Torr CO₂ činil 15 %. Vyšší účinnost adsorpce CO₂ na P(D1)3 korespondovala s již diskutovaným navýšením počáteční hodnoty Q_{st} v důsledku přítomnosti skupin CH=N v síti P(D1)3.



Obrázek 30 Isosterická tepla, Q_{st} , adsorpce CO₂ na P(D1)3 v závislosti na látkovém množství CO₂ zachyceném na P(D1)3.



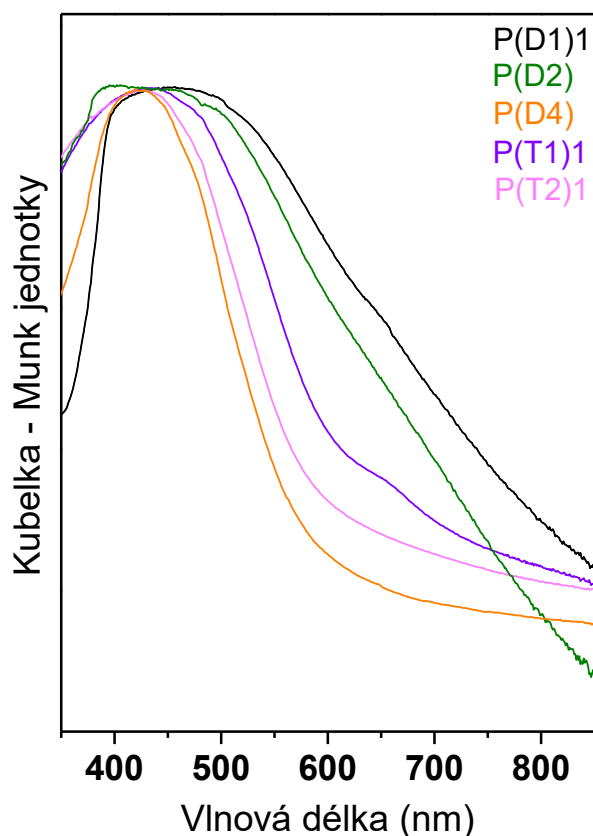
Obrázek 31 Adsorpční izotermy CO₂ na P(D1)3 a na uhlovodíkové síti P(DEBPh) (Kapitola 4.2.3. při teplotě 273 K. Izotermy představují adsorbované látkové množství CO₂ na 1 m² plochy sítě v závislosti na rovnovážném tlaku CO₂).

UV/vis a fotoluminiscenční spektra polymerů diethynylovaných Schiffových bází

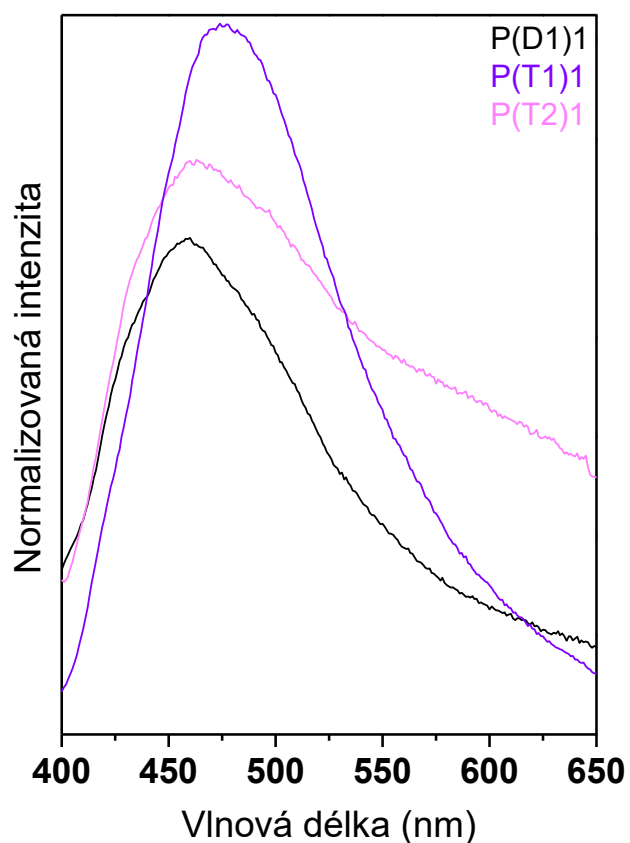
Obrázek 32 ukazuje DR UV/vis spektra vybraných polymerů připravených z D1, D2, D4, T1 a T2. Spektra všech polymerů vykazovala široký absorpční UV/vis pás s absorpčními maximy v intervalu 400 až 455 nm, který odpovídá $\pi - \pi^*$ elektronovým přechodům částečně konjugovaných polyenových hlavních řetězců.

Polymery P(D1)1, P(T1)1 a P(T2)1 (Tabulky 11 a 14) vykazovaly slabou fotoluminiscenci (měřeno v pevné fázi). Fotoluminiscenční spektra těchto polymerů jsou uvedena na Obrázku 33. Tabulka 15 pak shrnuje fotoluminiscenční charakteristiky P(D1)1, P(T1)1 a P(T2)1 a porovnává je s charakteristikami monomeru D1 (měřeno v roztoku), který jako jediný z trojice monomerů D1, T1 a T2 vykazoval fotoluminiscenci. Z dat v Tabulce 15 je zřejmé, že maxima fotoluminiscenční emise všech tří polymerů byla

posunuta k vyšším hodnotám vlnových délek v porovnání s maximem fotoluminiscenční emise D1. Hodnoty Stokesových posunů P(D1)1, P(T1)1 a P(T2)1 se naopak příliš nelišily od Stokesova posunu určeného pro D1. Fotoluminiscenční charakterizace polymerů připravených v rámci Kapitoly 4.3.2.2 ukázala, že fotoluminiscenci vykazovaly pouze polymery připravené z monomerů, u kterých byly ethynylové skupiny umístěny v *para* polohách vůči skupinám methaniminovým. Polymery P(D2) a P(D4) (připravené z monomerů nesoucích jednu *meta* umístěnou ethynylovou skupinu) fotoluminiscenci nevykazovaly. Domníváme se tedy, že luminoforem P(D1)1, P(T1)1 a P(T2)1 zřejmě byly spojky Ph'-(CH=N)-Ph' nebo Ph'-(CH=N)-Ph'-(CH=N)-Ph', které však pro dosažení fotoluminiscence musely být optimálním způsobem navázány na polyacetylenové řetězce.



Obrázek 32 DR UV/vis spektra polymerních sítí P(D1)1, P(D2), P(D4), P(T1)1 a P(T2)1.



Obrázek 33 Fotoluminiscenční spektra polymerních sítí P(D1)1, P(T1)1 a P(T2)1 (excitační vlnová délka 400 nm).

Tabulka 15 Fotoluminiscenční charakteristiky monomeru D1 a fotoluminiscenčních polymerů P(D1)1, P(T1)1 a P(T2)1. λ_{ex} je vlnová délka excitačního záření, λ_{PL} je vlnová délka maxima fotoluminiscenčního emisního pásu.

Vzorek	λ_{ex} (nm)	λ_{PL} (nm)	Stokesův posun (nm)
D1 ^{a)}	340	428	88
P(D1)1 ^{b)}	400	459	59
P(T1)1 ^{b)}	400	474	74
P(T2)1 ^{b)}	400	463	63

^{a)}měřeno v CH₂Cl₂

^{b)}měřeno v pevné fázi

Závěrem této kapitoly je možno konstatovat, že nové multiethynylarenové monomery typu ethynylovaných aromatických Schiffových bazí navržené v této kapitole jsou synteticky snadno dostupné cestou kondenzace příslušných aldehydických a aminických prekurzorů. Touto cestou mohou být připraveny monomery se širokým spektrem kovalentní struktury obsahující různý počet methaniminových spojek propojujících aromatická jádra a různý počet skupin ethynylových, které mohou být umístěny na aromatických jádrech v různých pozicích. Řetězová homopolymerizace těchto monomerů představuje zajímavou cestu pro přípravu funkcionalizovaných mikro/mesoporézních polyacetylenových sítí se specifickým povrchem až 800 m²/g, u kterých lze částečně ladit zastoupení mikro- a mesopórů volbou polymerizovaného monomeru. Velikost specifického povrchu závisí především na stupni sesítování polymerů. Připravené polyacetylenové sítě obsahují spojky CH=N, které se ukázaly jako částečně labilní. Dá se předpokládat, že cílenou postpolymerizační hydrolýzou by bylo možné tyto spojky ve vysokém rozsahu štěpit. Na základě tohoto zjištění a následné úvahy byl formulován další směr výzkumu v naší skupině, jehož podstatou je příprava kopolymerních polyacetylenových sítí obsahujících jednak permanentní (neštěpitelné) meziřetězcové spojky a jednak štěpitelné meziřetězcové spojky, například na bázi aromatických Schiffových bazí popsaných v této kapitole. Na základě poznatků z Kapitol 4.2. a 4.3. této disertační práce by k takové síti mohla vést řetězová kopolymerizace, např. Schiffovy báze HC≡CPh'CH=NPh'N=HCPh'C≡CH s uhlovodíkovým monomerem HC≡C(Ph')_nC≡CH. Následná hydrolytická modifikace sítě by s ohledem na přítomnost permanentních spojek v síti nemusela vést ke zborcení porézní struktury ale pouze k uvolnění fragmentů H₂NPh'NH₂ ze štěpitelných spojek, k modifikaci porézní textury a ke generaci aldehydických skupin v síti, které nelze přímou polymerizací do sítě zavést. Tento koncept vycházející ze zjištění předkládané disertace se dá samozřejmě rozšířit i na sítě obsahující jiné postpolymerizačně štěpitelné spojky.

5. ZÁVĚR

- Byla popsána příprava nového typu funkcionalizovaných polymerních sítí sestávajících z konjugovaných polyacetylenových hlavních řetězců substituovaných pyridylovými a pyridiniumylovými postranními skupinami, u kterých je síťování realizováno spojením pyridiniumylových skupin pomocí spojek typu methylen-arylen-methylen vzniklých z bifunkčních kvaternizačních činidel. Syntéza sítí spočívá v nekatalyzované spontánní polymerizaci 2-ethynylpyridinu nebo 4-ethynylpyridinu s kvaternizačními činidly typu bis(brommethyl)arenů. Pro přípravu hustě propojených sítí ve vysokém výtěžku se jako nejvhodnější monomer ukázal 4-ethynylpyridin v kombinaci s kvaternizačními činidly se stericky nebráněnými brommethylými skupinami, zejména s 1,4-bis(brommethyl)benzenem. V rámci detailní studie polymerizace 4-ethynylpyridinu s 1,4-bis(brommethyl)benzenem bylo prokázáno, že změnou poměru monomeru a kvaternizačního činidla v násadě je možno řídit poměr obsahu pyridylových a pyridiniumylových skupin v připravených sítích, a to v intervalu hodnot pyridyl/pyridiniumyl = 0 až 1,32.
- Polymerní sítě připravené z 2-ethynylpyridinu nebo 4-ethynylpyridinu a bis(brommethyl)arenových kvaternizačních činidel nevykazovaly permanentní mikroporézní texturu prokazatelnou metodou adsorpčních izoterm dusíku při 77 K. Všechny sítě však byly aktivní při záchytu oxidu uhličitého při teplotě 293 K, přičemž nejvyšší dosažená kapacita činila 0,73 mmol CO₂/g (750 Torr). Domníváme se, že prokázaný záchyt CO₂ v sítích byl umožněn změnami konformační struktury sítí za laboratorní teploty v důsledku částečné rotace kolem vazeb propojujících methylenové skupiny sítě se sousedními segmenty. Domníváme se dále, že v důsledku těchto konformačních změn docházelo ke tvorbě dočasné porézní textury v sítích umožňující záchyt CO₂ cestou povrchové adsorpce. Rozsáhlé hystereze na adsorpčních/desorpčních izotermách oxidu uhličitého však ukázaly na částečně rozdílný mechanismus záchytu a uvolňování CO₂ z připravených sítí. Domníváme se proto, že záchyt CO₂ v sítích probíhal vedle klasické reversibilní povrchové adsorpce i jinými ne zcela reversibilními módy zahrnujícími např. pronikáním CO₂ do neporézních segmentů sítí nebo zpřístupňování špatně dostupných pórů v sítích.

- Byla popsána příprava nových vysoce funkcionalizovaných konjugovaných polyacetylenových sítí, jejichž hlavní řetězce byly sesíťovány arylenovými spojkami, přičemž lineární (nesíťující) monomerní jednotky těchto řetězců nesly v postranních substituentech heteroatomické skupiny (NO_2 , CH_2OH a Ph_2N), a to v množství až 3,9 mmol/g. Pro přípravu sítí byla použita řetězová koordinační kopolymerizace násad obsahujících v průměru 1,5 polymerizovatelné ethynylové skupiny na molekulu komonomeru sestávajících z nefunkcionalizovaných monomerů typu diethynylarenů (1,4-diethynylbenzen nebo 4,4'-diethynylbifenyl) a funkcionalizovaných monomerů typu ethynylbenzenů nesoucích v poloze 4 heteroatomickou skupinu. Textura připravených sítí výrazně závisela na charakteru monomerních jednotek sítí odrážejícím složení a strukturu komonomerů použitých k přípravě. Pro dosažení mikro/mesoporézní textury a vysokého specifického povrchu funkcionalizovaných sítí se jako důležité ukázalo: (i) zabudování segmentů nesoucích pouze méně objemné heteroatomické substituenty, (ii) propojení (sesíťování) řetězců sítě delšími 4,4'-bifenyldiyllovými spojkami a (iii) vysoký stupeň sesíťování. Tyto podmínky byly nejlépe splněny v případě sítí připravených z 4,4'-diethynylbifenylu a ethynylbenzenů substituovaných skupinami NO_2 nebo CH_2OH , u kterých bylo dosaženo specifického povrchu až $459 \text{ m}^2/\text{g}$. Funkcionalizované konjugované polyacetylenové sítě s vyšším rozsahem sesíťování odrážejícím vyšší počet potenciálně polymerizovatelných ethynylových skupin na molekulu komonomeru v polymerizační násadě byly připraveny řetězovou koordinační kopolymerizací ekvimolárních směsí 1,4-diethynylbenzenu nebo 4,4'-diethynylbifenylu a 1,3-diethynyl-5-nitrobenzenu. Připravené sítě vykazovaly mikro/mesoporézní texturu se specifickým povrchem až $667 \text{ m}^2/\text{g}$.
- Mikro/mesoporézní polyacetylenové sítě se skupinami NO_2 vykazovaly až o 58 % vyšší kapacitu při adsorpci CO_2 (až $2,52 \text{ } \mu\text{mol CO}_2/\text{m}^2$) než nefunkcionalizované uhlovodíkové sítě stejného typu. V případě sítí nesoucích skupiny CH_2OH činilo toto zvýšení 28 %. Domníváme se, že toto zjištění odráží zvýšení energie interakcí mezi adsorbovanými molekulami CO_2 a povrchem funkcionalizovaných sítí, a to v důsledku (slabé) Lewisovské bazicity kyslíkových atomů ve skupinách OH a NO_2 a/nebo (částečné) polarizace benzenových segmentů sítí nesoucích skupiny OH nebo NO_2 .

- Byla navržena, připravena a charakterizována série většinou nových částečně konjugovaných multiethynylovaných aromatických monomerů typu Schiffových bazí obsahujících dvě nebo tři benzenová jádra navzájem propojená methaniminovými skupinami. Monomery obsahovaly dvě až čtyři ethynylové skupiny navázané na benzenová jádra v různých pozicích vůči skupinám methaniminovým. Rozsah konjugace multiethynylarenů s 1,4-fenylenovými segmenty narůstal s délkou molekuly monomeru. Zařazení 1,3-fenylenového segmentu do molekuly multiethynylarenu rozsah konjugace výrazně snižovalo.
- S použitím diethynylovaných aromatických Schiffových bazí jako monomerů řetězové homopolymerizace byla popsána příprava nových vysoce funkcionalizovaných konjugovaných polyacetylenových sítí, jejichž hlavní řetězce byly sesíťovány spojkami typu $\text{Ph}'(\text{CH}=\text{N})\text{Ph}'$ nebo $\text{Ph}'(\text{CH}=\text{N})\text{Ph}'(\text{N}=\text{HC})\text{Ph}'$ (Ph' je 1,4-fenylen). Obsah methaniminových skupin v sítích byl 4,4 mmol/g nebo 6,0 mol/g. Všechny připravené sítě vykazovaly mikro/mesoporézní texturu, specifický povrch sítí klesal s narůstající délkou spojky mezi řetězci a naopak narůstal s rostoucím rozsahem sesíťování, přičemž rozsah síťování byl ovlivnitelný především reakční dobou. Nejvyšší hodnota specifického povrchu dosažená u sítí připravených z diethynylovaných aromatických Schiffových bazí činila 803 m²/g. Relativní zastoupení mesopórů v sítích bylo závislé především na typu polymerizovaného monomeru. Z pohledu mechanismu tvorby mesopórů cestou kovalentního propojování drobných částecek mikroporézního polymeru je možno usuzovat, že tvorbu mesopórů usnadňovala sterická dostupnost volných ethynylových skupin na povrchu těchto částecek, která byla zřejmě zčásti strukturou polymerizovaného monomeru ovlivněna.
- Polyacetylenové sítě připravené z diethynylovaných aromatických Schiffových bazí obsahovaly jako součást spojek mezi řetězci skupiny $\text{CH}=\text{N}$, které se ukázaly jako částečně labilní. Tato skutečnost bude využita ve výzkumu, který navazuje na výsledky této disertační práce a je směřován na přípravu kopolymerních sítí obsahujících jednak pevné, a jednak postpolymerizačně rozebíratelné spojky mezi řetězci. Koncepcí tohoto výzkumu uvažuje postpolymerizační odstranění labilních spojek sítě za současné modifikace porézní textury (zajištěné pevnými spojkami) i chemického složení sítě.

6. REFERENCE

- [1] D. Wu, F. Xu, B. Sun, R. Fu, H. He, K. Matyjaszewski, *Chem. Rev.* 112 (2012) 3959–4015.
- [2] R. Dawson, A.I. Cooper, D.J. Adams, *Prog. Polym. Sci.* 37 (2012) 530–563.
- [3] S. Xu, Y. Luo, B. Tan, *Macromol. Rapid Commun.* 34 (2013) 471–484.
- [4] K. Schute, M. Rose, *ChemSusChem* 8 (2015) 3419–3423.
- [5] G. Chang, Z. Shang, T. Yu, L. Yang, *J. Mater. Chem. A* 4 (2016) 2517–2523.
- [6] S. Schlick, E. Bortel, K. Dyrek, *Acta Polym.* 47 (1996) 1–15.
- [7] B.M. Antunes, A.E. Rodrigues, Z. Lin, I. Portugal, C.M. Silva, *Fuel Process. Technol.* 138 (2015) 86–99.
- [8] J. Sedláček, M. Pacovská, D. Rádová, H. Balcar, A. Biffis, B. Corain, J. Vohlídal, *Chem. Eur. J.* 8 (2002) 366–371.
- [9] A.A.D. Archivio, L. Galantini, A. Biffis, K. Jeřábek, B. Corain, *Chem. Eur. J.* 6 (2000) 794–799.
- [10] J. Germain, J. Hradil, J.M.J. Fréchet, F. Svec, *Chem. Mater.* 18 (2006) 4430–4435.
- [11] J. Germain, J.M.J. Fréchet, F. Svec, *Small* 5 (2009) 1098–1111.
- [12] N.B. McKeown, P.M. Budd, D. Book, *Macromol. Rapid Commun.* 28 (2007) 995–1002.
- [13] W. Lu, D. Yuan, D. Zhao, C.I. Schilling, O. Plietzsch, T. Muller, S. Bräse, J. Guenther, J. Blümel, R. Krishna, Z. Li, H.-C. Zhou, *Chem. Mater.* 22 (2010) 5964–5972.
- [14] R. Dawson, A.I. Cooper, D.J. Adams, *Polym. Int.* 62 (2013) 345–352.
- [15] R. Dawson, E. Stöckel, J.R. Holst, D.J. Adams, A.I. Cooper, *Energy Environ. Sci.* 4 (2011) 4239–4245.
- [16] Z. Chang, D.-S. Zhang, Q. Chen, X.-H. Bu, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 15 (2013) 5430–5442.
- [17] S.N. Talapaneni, O. Buyukcakir, S.H. Je, S. Srinivasan, Y. Seo, K. Polychronopoulou, A. Coskun, *Chem. Mater* 27 (2015) 6818–6826.
- [18] R.-X. Yang, T.-T. Wang, W.-Q. Deng, *Sci. Rep.* 5 (2015) 10155.
- [19] C. Zheng, M. Du, F. Li, Y. Qi, J. Yi, *Sci. China Chem.* 58 (2015) 1227–1234.
- [20] H. Kim, M.C. Cha, H.W. Park, J.Y. Chang, *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.* 51 (2013) 5291–5297.

- [21] E. Merino, E. Verde-Sesto, E.M. Maya, A. Corma, M. Iglesias, F. Sánchez, *Appl. Catal. A Gen.* 469 (2014) 206–212.
- [22] J.-X. Jiang, C. Wang, A. Laybourn, T. Hasell, R. Clowes, Y.Z. Khimyak, J. Xiao, S.J. Higgins, D.J. Adams, A.I. Cooper, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 50 (2011) 1072–1075.
- [23] S.K. Kundu, A. Bhaumik, *RSC Adv.* 5 (2015) 32730–32739.
- [24] Z. Jia, K. Wang, T. Li, B. Tan, Y. Gu, *Catal. Sci. Technol.* 6 (2016) 4345–4355.
- [25] Q. Sun, Z. Dai, X. Meng, F. Xiao, *Chem. Soc. Rev.* 44 (2015) 6018–6034.
- [26] R. Dawson, D.J. Adams, A.I. Cooper, *Chem. Sci.* 2 (2011) 1173–1177.
- [27] Y. Xie, T.-T. Wang, X.-H. Liu, K. Zou, W.-Q. Deng, *Nat. Commun.* 4 (2013) 1960–1967.
- [28] E. Slováková, A. Zukal, J. Brus, H. Balcar, L. Brabec, D. Bondarev, J. Sedláček, *Macromol. Chem. Phys.* 215 (2014) 1855–1869.
- [29] S. Makhseed, J. Samuel, A. Bumajdad, M. Hassan, *J. Appl. Polym. Sci.* 109 (2008) 2591–2597.
- [30] M. Carta, P. Bernardo, G. Clarizia, J.C. Jansen, N.B. McKeown, *Macromolecules* 47 (2014) 8320–8327.
- [31] N.B. McKeown, P.M. Budd, *Chem. Soc. Rev.* 35 (2006) 675–683.
- [32] V.M. Suresh, S. Bonakala, H.S. Atreya, S. Balasubramanian, T.K. Maji, *ACS Appl. Mater. Interfaces* 6 (2014) 4630–4637.
- [33] C. Xu, N. Hedin, *Mater. Today* 17 (2014) 397–403.
- [34] Q. Shi, H. Sun, R. Yang, Z. Zhu, W. Liang, D. Tan, B. Yang, A. Li, W. Deng, *J. Mater. Sci.* 50 (2015) 6388–6394.
- [35] H. Lee, H.W. Park, J.Y. Chang, *Macromol. Res.* 21 (2013) 1274–1280.
- [36] A.I. Cooper, *Adv. Mater.* 21 (2009) 1291–1295.
- [37] Y. Xu, S. Jin, H. Xu, A. Nagai, D. Jiang, *Chem. Soc. Rev.* 42 (2013) 8012–8031.
- [38] A. Laybourn, R. Dawson, R. Clowes, T. Hasell, A.I. Cooper, Y.Z. Khimyak, D.J. Adams, *Polym. Chem.* 5 (2014) 6325–6333.
- [39] H.A. Patel, S.H. Je, J. Park, Y. Jung, A. Coskun, C.T. Yavuz, *Chem. Eur. J.* 20 (2014) 772–780.
- [40] X. Guo, M. Baumgarten, K. Müllen, *Prog. Polym. Sci.* 38 (2013) 1832–1908.
- [41] J. Brandt, J. Schmidt, A. Thomas, J.D. Epping, J. Weber, *Polym. Chem.* 2 (2011) 1950–1952.

- [42] J. Wei, X. Zhang, Y. Zhao, R. Li, *Macromol. Chem. Phys.* 214 (2013) 2232–2238.
- [43] S. Ren, R. Dawson, D.J. Adams, A.I. Cooper, *Polym. Chem.* 4 (2013) 5585–5590.
- [44] V.M. Suresh, S. Bonakala, S. Roy, S. Balasubramanian, T.K. Maji, *J. Phys. Chem. C* 118 (2014) 24369–24376.
- [45] T.-M. Geng, H. Zhu, W. Song, F. Zhu, Y. Wang, *J. Mater. Sci.* 51 (2016) 4104–4114.
- [46] T.-M. Geng, D.-K. Li, Z.-M. Zhu, Y.-B. Guan, Y. Wang, *Microporous Mesoporous Mater.* 231 (2016) 92–99.
- [47] J.R. Holst, E. Stöckel, D.J. Adams, A.I. Cooper, *Macromolecules* 43 (2010) 8531–8538.
- [48] E. Stöckel, X. Wu, A. Trewin, C.D. Wood, R. Clowes, N.L. Campbell, J.T.A. Jones, Y.Z. Khimiyak, D.J. Adams, A.I. Cooper, *Chem. Commun. (Camb)*. (2009) 212–214.
- [49] O. Plietzsch, C.I. Schilling, T. Grab, S.L. Grage, A.S. Ulrich, A. Comotti, P. Sozzani, T. Muller, S. Bräse, *New J. Chem.* 35 (2011) 1577–1581.
- [50] Q. Chen, M. Luo, T. Wang, J.-X. Wang, D. Zhou, Y. Han, C.-S. Zhang, C.-G. Yan, B.-H. Han, *Macromolecules* 44 (2011) 5573–5577.
- [51] J.-X. Jiang, F. Su, A. Trewin, C.D. Wood, H. Niu, J.T.A. Jones, Y.Z. Khimiyak, A.I. Cooper, *J. Am. Chem. Soc.* 130 (2008) 7710–7720.
- [52] J. Liu, J.W.Y. Lam, B.Z. Tang, *Chem. Rev.* 109 (2009) 5799–5867.
- [53] M. Häußler, A. Qin, B.Z. Tang, *Polymer (Guildf)*. 48 (2007) 6181–6204.
- [54] S. Yuan, B. Dorney, D. White, S. Kirklin, P. Zapol, L. Yu, D.-J. Liu, *Chem. Commun.* 46 (2010) 4547–4549.
- [55] S. Yuan, S. Kirklin, B. Dorney, D.-J. Liu, L. Yu, *Macromolecules* 42 (2009) 1554–1559.
- [56] L. Ma, M.M. Wanderley, W. Lin, *ACS Catal.* 1 (2011) 691–697.
- [57] A. Zukal, E. Slováková, H. Balcar, J. Sedláček, *Macromol. Chem. Phys.* 214 (2013) 2016–2026.
- [58] Q. Chen, J.-Xi. Wang, Q. Wang, N. Bian, Z.-H. Li, C.-G. Yan, B.-H. Han, *Macromolecules* 44 (2011) 7987–7993.
- [59] T.A. Makal, J.-R. Li, W. Lu, H.-C. Zhou, *Chem. Soc. Rev.* 41 (2012) 7761–7779.
- [60] A. Li, H.-X. Sun, D.-Z. Tan, W.-J. Fan, S.-H. Wen, X.-J. Qing, G.-X. Li, S.-Y. Li, W.-Q. Deng, *Energy Environ. Sci.* 4 (2011) 2062–2065.

- [61] C. Zhang, X. Yang, Y. Zhao, X. Wang, M. Yu, J.-X. Jiang, *Polymer (Guildf)*. 61 (2015) 36–41.
- [62] Z. Wang, S. Yuan, A. Mason, B. Repogle, D.-J. Liu, L. Yu, *Macromolecules* 45 (2012) 7413–7419.
- [63] S. Ren, R. Dawson, A. Laybourn, J.-X. Jiang, Y. Khimiyak, D.J. Adams, A.I. Cooper, *Polym. Chem.* 3 (2012) 928–934.
- [64] R. Dawson, A. Laybourn, R. Clowes, Y.Z. Khimiyak, D.J. Adams, A.I. Cooper, *Macromolecules* 42 (2009) 8809–8816.
- [65] V. Guillermin, Ł.J. Weseliński, M. Alkordi, M.I.H. Mohideen, Y. Belmabkhout, A.J. Cairns, M. Eddaoudi, *Chem. Commun.* 50 (2014) 1937–1940.
- [66] X. Du, Y. Sun, B. Tan, Q. Teng, X. Yao, C. Su, W. Wang, *Chem. Commun.* 46 (2010) 970–972.
- [67] T. Aoki, T. Kaneko, M. Teraguchi, *Polymer (Guildf)*. 47 (2006) 4867–4892.
- [68] J.W.Y. Lam, B.Z. Tang, *Acc.Chem.Res.* 38 (2005) 745–754.
- [69] M. Shiotsuki, F. Sanda, T. Masuda, *Polym. Chem.* 2 (2011) 1044–1058.
- [70] F. Freire, E. Quiñoá, R. Riguera, *Chem. Rev.* (2015) doi: 10.1021/acs.chemrev.5b00280.
- [71] M.G. Mayershofer, O. Nuyken, *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.* 43 (2005) 5723–5747.
- [72] M.A. Casado, A. Fazal, L.A. Oro, *Arab. J. Sci. Eng.* 38 (2013) 1631–1646.
- [73] J. Sedláček, H. Balcar, *Polym. Rev.* (2016) doi: 10.1080/15583724.2016.1144207.
- [74] H. Shirakawa, *Curr. Appl. Phys.* 1 (2001) 281–286.
- [75] C.B. Gorman, E.J. Ginsburg, M.J. Sailor, J.S. Moore, T.H. Jozefiak, N.S. Lewis, R.H. Grubbs, *Synth. Met.* 41 (1991) 1033–1038.
- [76] T. Masuda, *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.* 45 (2007) 165–180.
- [77] T.J. Katz, S.M. Hacker, R.D. Kendrick, C.S. Yannoni, *J. Am. Chem. Soc.* 107 (1985) 2182–2183.
- [78] Y. Kishimoto, P. Eckerle, T. Miyatake, T. Ikariya, R. Noyori, *J. Am. Chem. Soc.* 116 (1994) 12131–12132.
- [79] T. Masuda, F. Sanda, in: *Handb. Metathesis*, Wiley-VCH Verlag GmbH, 2003, pp. 375–406.
- [80] T. Masuda, N. Sasaki, T. Higashimura, *Macromolecules* 8 (1975) 717–721.
- [81] M. Buchmeiser, R.R. Schrock, *Macromolecules* 28 (1995) 6642–6649.

- [82] T.J. Katz, C.C. Han, *Organometallics* 1 (1982) 1093–1095.
- [83] K. Weiss, R. Goller, *J. Mol. Catal.* 36 (1986) 39–45.
- [84] O. Trhlíková, J. Zedník, H. Balcar, J. Brus, J. Sedláček, *J. Mol. Catal. A Chem.* 378 (2013) 57–66.
- [85] I. Saeed, M. Shiotsuki, T. Masuda, *Macromolecules* 39 (2006) 8977–8981.
- [86] Y. Kishimoto, P. Eckerle, T. Miyatake, M. Kainosho, A. Ono, T. Ikariya, R. Noyori, *J. Am. Chem. Soc.* 121 (1999) 12035–12044.
- [87] A. Escudero, R. Vilar, R. Salcedo, T. Ogawa, *Eur. Polym. J.* 31 (1995) 1135–1138.
- [88] J. Sedláček, J. Vohlídal, *Collect. Czechoslov. Chem. Commun.* 68 (2003) 1745–1790.
- [89] S. Leben, U. Osredkar, A. Šebenik, J. Koller, *Synth. Met.* 66 (1994) 55–60.
- [90] Y.-S. Gal, H.-N. Suh, W.-C. Lee, S.-H. Jin, J.-W. Park, W.S. Lyoo, S.-Y. Shim, K.T. Lim, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 491 (2008) 348–355.
- [91] S. Subramanyam, A. Blumstein, *Makromol. Chem., Rapid Commun.* 12 (1991) 23–30.
- [92] S. Subramanyam, A. Blumstein, K.-P. Li, *Macromolecules* 25 (1992) 2065–2069.
- [93] S. Subramanyam, A. Blumstein, *Macromolecules* 25 (1992) 4058–4064.
- [94] Y.-S. Gal, S.-H. Jin, J.-W. Park, K. Taek, *J. Ind. Eng. Chem.* 17 (2011) 282–286.
- [95] L. Balogh, A. Blumstein, *Macromolecules* 28 (1995) 25–33.
- [96] O. Dammer, B. Vlčková, M. Procházka, J. Sedláček, J. Vohlídal, J. Pflieger, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 11 (2009) 5455–5461.
- [97] R.P. Millen, M.L.A. Temperini, D.L.A. de Faria, D.N. Batchelder, *J. Raman Spectrosc.* 30 (1999) 1027–1033.
- [98] Y.-S. Gal, M.-R. Kim, K.-T. Lim, W.-C. Lee, W.S. Lyoo, Y. Il Park, J.-W. Park, S.C. Han, J.W. Lee, S.-H. Jin, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 520 (2010) 75/[351]–82/[358].
- [99] J. Sedláček, J. Vohlídal, *Collect. Czechoslov. Chem. Commun.* 68 (2003) 1745–1790.
- [100] J. Vohlídal, J. Sedláček, N. Patev, O. Lavastre, P.H. Dixneuf, S. Cabioch, H. Balcar, J. Pflieger, V. Blechta, *Macromolecules* 32 (1999) 6439–6449.
- [101] O. Lavastre, S. Cabioch, P.H. Dixneuf, J. Sedláček, J. Vohlídal, *Macromolecules* 32 (1999) 4477–4481.
- [102] H. Balcar, J. Sedláček, J. Svoboda, N. Žilková, J. Rathouský, J. Vohlídal, *Collect. Czechoslov. Chem. Commun.* 68 (2003) 1861–1876.

- [103] H. Balcar, J. Sedláček, J. Zedník, V. Blechta, P. Kubát, J. Vohlídal, *Polymer (Guildf)*. 42 (2001) 6709–6721.
- [104] H. Balcar, J. Sedláček, J. Vohlídal, J. Zedník, V. Blechta, *Macromol. Chem. Phys* 200 (1999) 2591–2596.
- [105] Y. Gal, S.-H. Jin, W. Lee, S.Y. Kim, *Macromol. Res.* 12 (2004) 407–412.
- [106] Y.-S. Gal, S.-H. Jin, K.T. Lim, S.-H. Kim, W.S. Lyoo, C.-J. Lee, J.-W. Park, S.Y. Kim, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 462 (2006) 189–195.
- [107] J. Vohlídal, J. Sedláček, P. Marta, O. Lavastre, P.H. Dixneuf, H. Balcar, J. Pflieger, *Polymer (Guildf)*. 38 (1997) 3359–3367.
- [108] A.C. Pauly, P. Theato, *Polym. Chem.* 3 (2012) 1769–1782.
- [109] A.C. Pauly, P. Theato, *Macromol. Rapid Commun.* 34 (2013) 516–521.
- [110] C. Zhang, Y. Zhang, H. Zhang, Y. Hu, X. Zhang, T. Masuda, *React. Funct. Polym.* 87 (2015) 46–52.
- [111] X. Zhan, M. Yang, *Eur. Polym. J.* 37 (2001) 1649–1654.
- [112] X. Zhan, M. Yang, Z. Lei, Y. Li, Y. Liu, G. Yu, D. Zhu, *Adv. Mater.* 12 (2000) 51–53.
- [113] G. Yu, Y. Liu, X. Zhan, H. Li, M. Yang, D. Zhu, *Thin Solid Films* 363 (2000) 126–129.
- [114] X. Zhan, M. Yang, *Macromol. Rapid Commun.* 21 (2000) 1263–1266.
- [115] Z. Dong, Z. Ye, *Macromolecules* 45 (2012) 5020–5031.
- [116] X. Zhan, M. Yang, G. Xu, X. Liu, P. Ye, *Macromol. Rapid Commun.* 22 (2001) 358–362.
- [117] Z. Dong, Z. Ye, *Appl. Catal. A Gen.* 489 (2015) 61–71.
- [118] K. Kanki, T. Masuda, *Macromolecules* 36 (2003) 1500–1504.
- [119] W. Zhang, M. Shiotsuki, T. Masuda, *Polymer (Guildf)*. 47 (2006) 2956–2961.
- [120] V. Hanková, E. Slováková, J. Zedník, J. Vohlídal, R. Sivkova, H. Balcar, A. Zukal, J. Brus, J. Sedláček, *Macromol. Rapid Commun.* 33 (2012) 158–163.
- [121] E. Slováková, M. Ješelnik, E. Žagar, J. Zedník, J. Sedláček, S. Kovačič, *Macromolecules* 47 (2014) 4864–4869.
- [122] M.J. Frisch, G.W. Trucks, H.B. Schlegel, G.E. Scuseria, M.A. Robb, J.R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, B. Mennucci, G.A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Caricato, X. Li, H.P. Hratchin, A.F. Izmaylov, J. Bloino, G. Zheng, J.L. Sonnenberg, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T.

- Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, J.A. Montgomery, J.E. Peralta, F. Ogliaro, M. Bearpark, J.J. Heyd, E. Brothers, K.N. Kudin, V.N. Staroverov, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. Rendell, J.C. Burant, S.S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, N. Rega, J.M. Millam, M. Klene, J.E. Knox, J.B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R.E. Stratmann, O. Yazyev, A.J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J.W. Ochterski, R.L. Martin, K. Morokuma, V.G. Zakrzewski, G.A. Voth, P. Salvador, J.J. Dannenberg, S. Dapprich, A.D. Daniels, O. Farkas, J.B. Foresman, J. V. Ortiz, J. Cioslowski, D.J. Fox, Gaussian 09, Revision D.01, Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2013.
- [123] R. Sivkova, J. Vohlídal, M. Bláha, J. Svoboda, J. Sedláček, J. Zedník, *Macromol. Chem. Phys.* 213 (2012) 411–424.
- [124] S. Petrášová, A. Zukal, J. Brus, H. Balcar, J. Pastva, J. Zedník, J. Sedláček, *Macromol. Chem. Phys.* 214 (2013) 2856–2866.
- [125] J. Jeromenok, J. Weber, *Langmuir* 29 (2013) 12982–12989.
- [126] Y.-S. Gal, S.-H. Jin, *J. Nanosci. Nanotechnol.* 14 (2014) 8028–8032.
- [127] Y.-S. Gal, S.-H. Jin, J.W. Park, *J. Nanosci. Nanotechnol.* 14 (2014) 6247–6250.
- [128] Y.-S. Gal, S.-H. Jin, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 579 (2013) 89–94.
- [129] S. Stahlová, E. Slováková, P. Vaňkátová, A. Zukal, M. Kubů, J. Brus, D. Bondarev, R. Moučka, J. Sedláček, *Eur. Polym. J.* 67 (2015) 252–263.
- [130] K. Dušek, M. Dušková-Smrčková, *Prog. Polym. Sci.* 25 (2000) 1215–1260.
- [131] S. Hamzehlou, Y. Reyes, J.R. Leiza, *Macromolecules* 46 (2013) 9064–9073.
- [132] U.H.F. Bunz, K. Seehafer, F.L. Geyer, M. Bender, I. Braun, E. Smarsly, J. Freudenberg, *Macromol. Rapid Commun.* 35 (2014) 1466–1496.
- [133] H. Balcar, J. Čejka, J. Kubišta, L. Petrusová, P. Kubát, V. Blechta, *Collect. Czech. Chem. Commun.* 65 (2000) 203–215.
- [134] H. Neuvonen, K. Neuvonen, F. Fülöp, *J. Org. Chem.* 71 (2006) 3141–3148.
- [135] S. Stahlová, J. Sedláček, J. Svoboda, M. Polášek, J.J. Zedník, *Aust. J. Chem.* 68 (2015) 1237–1248.
- [136] H. Peng, J.W.Y. Lam, B.Z. Tang, *Polymer (Guildf)*. 46 (2005) 5746–5751.

7. SEZNAM POUŽITÝCH ZKRATEK

[D1] ₀	počáteční koncentrace monomeru D1 (mol/l)
[EPy] ₀	počáteční koncentrace ethynylpyridinu (mol/l)
[kat] ₀	počáteční koncentrace katalyzátoru (mmol/l)
[Rh(cyklodien)acac]	monojaderný komplex Rh s cyklodienovým a acetylacetonátovým ligandem
[Rh(cyklodien)X] ₂	bijaderný komplex Rh s cyklodienovými a můstkovými ligandy X
[Rh(cod)acac]	acetylacetonato(cycloookta-1,5-dien)rhodium
[Rh(nbd)acac]	acetylacetonato(norborna-2,5-dien)rhodium
[1-hexyn] ₀	počáteční koncentrace 1-hexynu (mol/l)
2EPy	2-ethynylpyridin
3EPy	3-ethynylpyridin
4EPy	4-ethynylpyridin
<i>a</i>	celkové látkové množství plynu zachyceného jedním gramem adsorbentu (cm ³ /g STP) při definované teplotě
<i>a</i> _{CO₂,750Torr}	látkové množství CO ₂ , (750 Torr) zachycené na 1 g polymeru (mmol/g) při definované teplotě
<i>a</i> '	látkové množství CO ₂ , (750 Torr) zachycené na 1 m ² povrchu polymeru (μmol/m ²) při definované teplotě
acac	acetylacetonato
Ar	arylen
BET	Brunauer, Emmett a Teller
BN	větvící nefunkcionalizovaná jednotka
<i>c</i> _(FG)	obsah heteroatomických funkčních skupin v kopolymeru v mmol/g
CMP	konjugované mikroporézní polymery
<i>c</i> _{N+}	obsah kvaternizovaných pyridinových skupin v polymeru (mmol/g)

$^{\text{CN}}$	obsah nekvaternizovaných pyridinových skupin v polymeru (mmol/g)
CP/MAS NMR	cross-polarization magic-angle spinning NMR
D	dimer (monomer se dvěma benzenovými jádry)
D1	<i>N</i> ,1-Bis(4-ethynylfenyl)methanimin
D2	<i>N</i> -(3-ethynylfenyl)-1-(4-ethynylfenyl)methanimin
D3	1-(3,5-diethynylfenyl)- <i>N</i> -(4-ethynylfenyl)methanimin
D4	1-(3-ethynylfenyl)- <i>N</i> -(4-ethynylfenyl)methanimin
D5	<i>N</i> ,1-Bis-(3-ethynylfenyl)methanimin
DEB	1,4-diethynylbenzen
DEBPh	4,4'-diethynylbifenyl
DFT	Density Functional Theory
DMF	<i>N,N</i> -dimethylformamid
DMSO	<i>N,N</i> -dimethylsulfoxid
DR UV-vis	Diffuse Reflectance UV-vis
DRIFTS	Diffuse Reflectance Infrared Fourier Transform Spectroscopy
EPyNet	polymerní síť vzniklá polymerizací EPy a příslušného QA
FTIR	Fourier Transform Infrared
HOMO	Highest Occupied Molecular Orbital
HRMS	High Resolution Mass Spectroscopy
IR	Infrared Spectroscopy
LF	lineární funkcionalizovaná jednotka
LN	lineární nefunkcionalizovaná jednotka
LUMO	Lowest Unoccupied Molecular Orbital
M1	1-ethynyl-4-nitrobenzen
M2	1-ethynyl-4-(hydroxymethyl)benzen
M3	1-ethynyl-4-(difenylamino)benzen
M4	1,3-diethynyl-5-nitrobenzen

MEA	multiethynylaren
M–MtL _n	komplex monomer-aktivní centrum
M_n	početní střed relativní molekulové hmotnosti
MOP	mikroporézní organické polymery
MtL _n	katalytické centrum
M_w	hmotnostní střed relativní molekulové hmotnosti
(N:Br) _p	molární poměr N:Br v polymeru
(N:N ⁺) _p	molární poměr nekvaternizovaných a kvaternizovaných atomů dusíku v polymeru
NMR	Nukleární magnetická rezonance
p/p_0	rovnovážný relativní tlak
P(DEB)	polymer vzniklý polymerizací DEB
P(DEBPh)	polymer vzniklý polymerizací DEBPh
Pc(D1)	polycyklotrimer vzniklý homopolycyklotrimerizací monomeru D1
Pc(D1/hexyn)	polycyklotrimer vzniklý kopolycyklotrimerizací D1 s 1-hexynem
Ph´	1,4-fenylen
Ph ₄ Sn	tetrafenylcín
PPC	porézní polymerní katalyzátory
QA1	1,4-bis(brommethyl)benzen
QA2	2,6-bis(brommethyl)naftalen
QA3	4,4´-bis(brommethyl)-1,1´-bifenyl
QA4	2,2´-bis(brommethyl)-1,1´-bifenyl
QA5	(<i>R</i>)-2,2´-Bis(brommethyl)-1,1´-binaftyl
Q_{st}	isosterické adsorpční teplo
R	alkyl
R-X	alkylhalogenidy
S_{BET}	specifický povrch určený metodou BET (m ² /g)

SEC	Size Exclusion Chromatography
t	reakční doba
$t_{95\%}$	teplota, při které byl hmotnostní úbytek polymeru (zahříváním v dusíkové atmosféře) 5 % (v °C)
T	trimer (monomer se třemi benzenovými jádry)
T1	1,1'-(1,4-fenylen)bis[<i>N</i> -(4-ethynylfenyl)methanimin]
T2	<i>N,N'</i> -(1,4-fenylen)bis(1-(4-ethynylfenyl)methanimin)
T3	1,1'-(5-ethynyl-1,3-fenylen)bis[<i>N</i> -(4-ethynylfenyl)methanimin]
T4	<i>N,N'</i> -(1,4-fenylen)bis[1-(3,5-diethynylfenyl)methanimin]
TGA	Termogravimetrická analýza
THF	tetrahydrofuran
$V_{0,1}$	objem mikropórů určený na základě množství dusíku adsorbovaného při $p/p_0 = 0,10$ (cm ³ /g)
V_T	celkový objem pórů při $p/p_0 = 0,95$ (cm ³ /g)
x_{BN}	molární frakce monomerních jednotek BN
x_{LN}	molární frakce monomerních jednotek LN
x_{LF}	molární frakce monomerních jednotek LF
Y	výtěžek polymeru (%)
Δt	ekvilibrační časová prodleva (s)
Δw	hmotnostní úbytek polymeru při zahřátí na 800 °C
ξ	stupeň konverze postranních ethynylových skupin monomerních jednotek zapojených do makromolekuly
ϵ_{\max}	molární absorpční koeficient při vlnové délce λ_{\max}
λ_{DFT}	vlnová délka HOMO-LUMO přechodu získaná pomocí DFT výpočtu
λ_{edge}	hrana absorpčního pásu s nejnižší energií.
λ_{\max}	absorpční maximum pásu s nejnižší energií určené UV-vis spektroskopií
τ	doba života excitovaného stavu (ns)

8. SEZNAM PUBLIKACÍ

Seznam publikací použitých v této práci

- S. Petrášová, A. Zukal, J. Brus, H. Balcar, J. Pastva, J. Zedník, J. Sedláček; New hyper-crosslinked partly conjugated networks with tunable composition by spontaneous polymerization of ethynylpyridines with bis(bromomethyl)arenes: synthesis, spectral properties, and activity in CO₂ capture; *Macromolecular Chemistry and Physics*, **2013**, 214, 2856-2866. Číslo reference: [124].
- S. Stahlová, E. Slováková, P. Vaňkátová, A. Zukal, M. Kubů, J. Brus, D. Bondarev, R. Moučka, J. Sedláček; Chain-growth copolymerization of functionalized ethynylarenes with 1,4-diethynylbenzene and 4,4'-diethynylbiphenyl into conjugated porous networks; *European Polymer Journal*, **2015**, 67, 252-263. Číslo reference: [129].
- S. Stahlová, J. Sedláček, J. Svoboda, M. Polášek, J. Zedník; 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. Číslo reference [135].

9. PŘÍLOHY

- I. S. Petrášová, A. Zukal, J. Brus, H. Balcar, J. Pastva, J. Zedník, J. Sedláček; New hyper-crosslinked partly conjugated networks with tunable composition by spontaneous polymerization of ethynylpyridines with bis(bromomethyl)arenes: synthesis, spectral properties, and activity in CO₂ capture; *Macromolecular Chemistry and Physics*, **2013**, 214, 2856-2866.
- II. S. Stahlová, E. Slováková, P. Vaňkátová, A. Zukal, M. Kubů, J. Brus, D. Bondarev, R. Moučka, J. Sedláček; Chain-growth copolymerization of functionalized ethynylarenes with 1,4-diethynylbenzene and 4,4'-diethynylbiphenyl into conjugated porous networks; *European Polymer Journal*, **2015**, 67, 252-263.
- III. S. Stahlová, J. Sedláček, J. Svoboda, M. Polášek, J. Zedník; 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.