

UNIVERZITA KARLOVA

Přírodovědecká fakulta

Studijní program: Makromolekulární chemie



Porézní polymerní sítě pro katalytické aplikace

Porous Polymer Networks for Catalytic Applications

Disertační práce

Školitel: doc. RNDr. Jan Sedláček, Dr.

Praha 2024

Mgr. David Šorm

Prohlášení

Prohlašuji, že předložená disertační práce je mým původním dílem, které jsem vypracoval samostatně. Veškerou literaturu a další zdroje, z nichž jsem při zpracování čerpal, v práci řádně cituji a jsou uvedeny v seznamu použité literatury. Tato práce ani její podstatná část nebyla předložena k získání jiného nebo stejného akademického titulu.

V Praze dne 22. července 2024

David Šorm

Poděkování

Tato disertační práce vznikla za podpory několika spolupracovníků. Na prvním místě bych rád vyzdvihl mého školitele doc. RNDr. Jana Sedláčka, Dr., jehož zápal a oddanost vědě mě vždy inspirovaly a motivovaly. Děkuji mému školiteli za rady, diskuze, trpělivost a pohotovost při plánování experimentů a vyhodnocování výsledků. Děkuji také za zajištění bezvadných pracovních podmínek.

Děkuji Bogdaně Bashta, Ph.D. z naší skupiny na KFMCH PřF UK za měření a vyhodnocování adsorpčních izoterm. Děkuji Ing. Jiřímu Brusovi, Dr. z ÚMCH AV ČR za měření ^{13}C CP/MAS NMR spekter nemetalovaných polymerních sítí. Děkuji RNDr. Olze Kočkové, Ph.D. z ÚMCH AV ČR za stanovování obsahů kovů v připravených materiálech. Děkuji RNDr. Ivaně Císařové, CSc. z KACH PřF UK za měření a vyhodnocování monokrystalových rentgenových difrakcí. Děkuji RNDr. Martinovi Štíchovi, Ph.D. z KOCH PřF UK za měření HR-MS spekter. Děkuji Ing. Iryně Danylo z VŠCHT Praha za pořizování snímků pomocí SEM.

Speciální poděkování patří RNDr. Janu Blahutovi, Ph.D. z ÚOCHB AV ČR za měření NMR spekter paramagnetických látek, za vyhodnocování těchto spekter a za provádění výpočtů potřebných pro interpretaci výsledků. Naše vzájemná spolupráce mi pomohla posunout můj výzkum na vyšší úroveň.

Tato práce by nebyla kompletní bez aplikačního testování připravených polymerních sítí v heterogenní katalýze. Za to patří obrovský dík kolegyním z VŠCHT Praha Ing. Ladě Dolejšové Sekerové, Ph.D., Ing. Evě Zapletalové Vrbkové, Ph.D. a doc. Ing. Elišce Vyskočilové, Ph.D., které zároveň děkuji za naměření spekter CD.

Mnohokrát děkuji doc. Dr. Sebastijanu Kovačičovi z Národního chemického institutu v Lublani ve Slovinsku, že jsem mohl strávit několik měsíců v jeho laboratoři, že mě naučil techniku HIPE templátování a uvedl mě do základů fotokatalýzy.

Děkuji všem členům KFMCH PřF UK, speciálně pak členům naší výzkumné skupiny za výbornou spolupráci a příjemné pracovní prostředí. Na závěr neskonale děkuji mé rodině a blízkým za neutuchající podporu a nepředstíraný zájem o mou vědeckou činnost.

Obsah

Abstrakt	6
Abstract	7
Klíčová slova / Keywords	8
Seznam použitých zkratk	9
Úvod	13
1 Literární přehled	15
1.1 Porézní organické polymery – POP	15
1.2 Organometalické POP	23
1.3 Tvorba porézní textury POP	33
2 Cíle disertační práce	39
3 Experimentální část	40
3.1 Použité chemikálie	40
3.2 Syntéza ligandů/monomerů	41
3.3 Syntéza měďnatých komplexů	44
3.4 Polymerizace organometalických komplexů	46
3.5 Homopolymerizace monoethynylovaných ligandů/monomerů	46
3.6 Kopolymerizace monoethynylovaných ligandů/monomerů	47
3.7 Post-polymerizační metalace primárních sítí	47
3.8 Polymerizace s kombinací HIPE templátovací techniky	47
3.9 Testování (foto)katalytické aktivity	48
3.10 Techniky	49
4 Výsledky a diskuze	54
4.1 Vývoj, příprava a aplikace organometalických polymerních sítí obsahujících segmenty typu [Cu(<i>N</i> -salicylidenanilin) ₂]	54
4.1.1 Syntéza a charakterizace komplexu [Cu(SALANI) ₂]	55
4.1.2 Polymerizace komplexu [Cu(SALANI) ₂]	58
4.1.3 Post-polymerizační metalace primárních polymerních sítí	62

4.1.4	Testování katalytické aktivity organometalických sítí při oxidaci linaloolu	65
4.2	Vývoj, příprava a aplikace lineárních a sesíťovaných polymerů s chirálními segmenty typu <i>N</i> -salicylidenamin a [Cu(<i>N</i> -salicylidenamin) ₂]	67
4.2.1	Homopolymerizace ligandů/monomerů	68
4.2.2	Syntéza a charakterizace komplexů [Cu(SALPEA) ₂], [Cu(SALMBA) ₂] a [Cu(SALNEA) ₂]	73
4.2.3	Polymerizace komplexů [Cu(SALPEA) ₂], [Cu(SALMBA) ₂] a [Cu(SALNEA) ₂]	75
4.2.4	Post-polymerizační metalace primární polymerní sítě	81
4.2.5	Testování katalytické aktivity organometalických sítí při oxidaci styrenu	83
4.3	Vývoj, pokročilá charakterizace a aplikace organometalických polymerních sítí obsahujících segmenty typu [Cu(<i>N,N'</i> -bis(salicyliden)-1,2-diaminocyklohexan)]	85
4.3.1	Syntéza a charakterizace komplexů typu [Cu(SALDAC)]	87
4.3.2	Polymerizace komplexů typu [Cu(SALDAC)]	92
4.3.3	Příprava a post-polymerizační metalace primárních sítí obsahujících SALDAC segmenty	97
4.3.4	Testování katalytické aktivity a opakovatelné použitelnosti organometalických sítí při oxidaci styrenu	100
4.4	Vývoj a aplikace polymerních sítí s hierarchizovanou mikro/meso/makroporézní texturou připravených pomocí HIPE templátování	102
4.4.1	Syntéza polyacetylenových sítí s použitím HIPE templátování	103
4.4.2	Aktivita polyacetylenových sítí s hierarchizovanou texturou při adsorpčním a fotokatalytickým odstraňování bisfenolu A z vody	109
	Závěr	112
	Seznam použité literatury	115
	Seznam publikací	123
	Přílohy	124

Abstrakt

V rámci této disertační práce byly jako prekurzory porézních polymerních sítí připraveny nové ethynylované (i) achirální a chirální bidentátní a tetradentátní ligandy typu Schiffových bází a (ii) organometalické komplexy, ve kterých tyto ligandy koordinovaly ionty Cu^{2+} . Jednotlivé komplexy se od sebe lišily velikostí, tvarem nebo chirálním charakterem. Organometalické komplexy byly detailně charakterizovány, včetně charakterizace metodami polarimetrie a spektroskopie UV/Vis a CD v případě komplexů chirálních. Vybrané komplexy byly studovány monokrystalovou rentgenovou difrakcí kombinovanou s pokročilými technikami NMR umožňujícími charakterizaci těchto komplexů navzdory jejich paramagnetické povaze.

Připravené ligandy a organometalické komplexy byly využity pro konstrukci série mikro/mesoporézních organometalických polyacetylenových sítí, přičemž základním syntetickým nástrojem byla řetězová koordinační polymerizace ethynylových skupin těchto stavebních bloků. Sítě byly připraveny buď přímou (ko)polymerizací komplexů obsahujících ionty Cu^{2+} nebo post-polymerizační metalací primárních nemetalovaných sítí pomocí iontů Cu^{2+} . Těmito způsoby byly syntetizovány organometalické polyacetylenové sítě s vysokými obsahy iontů Cu^{2+} (až 13 hm.%) a vysokými specifickými povrchy (až 709 m^2/g). Připravené organometalické sítě aplikované jako heterogenní katalyzátory byly účinné při oxidaci linaloolu (konverze substrátu až 48 %) a styrenu (konverze substrátu až 91 %). Katalytická aktivita těchto sítí byla porovnána s katalytickou aktivitou příslušných monomerních komplexů. Z výsledků byl patrný pozitivní efekt zabudování katalyticky aktivních organometalických center do struktury polymerních sítí, přičemž došlo především k nárůstu selektivity k žádaným produktům.

Pomocí kombinace řetězové koordinační polymerizace a HIPE templátovací techniky byly připraveny nemetalované polyacetylenové sítě funkcionalizované skupinami $-\text{OH}$, $-\text{NH}_2$ a $-\text{HC}=\text{N}-$. Sítě vykazovaly hierarchizovanou (mikro/meso/makroporézní) texturu se specifickými povrchy až 1 055 m^2/g a byly úspěšně testovány jako adsorpčně-fotodegradační materiály pro odstraňování bisfenolu A z vody. V některých případech se pomocí kombinace adsorpce a fotoinicované degradace podařilo odstranit bisfenol A s téměř 100% účinností.

Abstract

In this dissertation thesis, new ethynylated (i) achiral and chiral bidentate and tetradentate ligands of the Schiff base-type and (ii) organometallic complexes in which these ligands coordinated Cu^{2+} ions were prepared as precursors of porous polymer networks. Individual complexes differed in size, shape or chiral character. Organometallic complexes were characterized in detail, including characterization by polarimetry and UV/Vis and CD spectroscopy in the case of chiral complexes. Selected complexes were studied by single crystal X-ray diffraction combined with advanced NMR techniques allowing the characterization of these complexes despite their paramagnetic nature.

The prepared ligands and organometallic complexes were used for the construction of a series of micro/mesoporous organometallic polyacetylene networks, while the main synthetic tool was the chain-growth coordination polymerization of the ethynyl groups of these building blocks. The networks were prepared either by direct (co)polymerization of complexes containing Cu^{2+} ions or by post-polymerization metalation of primary non-metalated networks by Cu^{2+} ions. Organometallic polyacetylene networks with high contents of Cu^{2+} ions (up to 13 wt.%) and high specific surface areas (up to 709 m^2/g) were synthesized by these methods. The prepared organometallic networks applied as heterogeneous catalysts were effective in the oxidation of linalool (substrate conversion up to 48 %) and styrene (substrate conversion up to 91 %). The catalytic activity of these networks was compared with the catalytic activity of the respective monomeric complexes. The results showed a positive effect of the incorporation of catalytically active organometallic centers into the structure of polymer networks, manifested mainly by the enhanced selectivity to the desired products.

Using a combination of chain-growth coordination polymerization and HIPE templating technique, non-metalated polyacetylene networks functionalized with -OH, - NH_2 and -HC=N- groups were prepared. The networks exhibited a hierarchical (micro/meso/macroporous) texture with specific surface areas up to 1 055 m^2/g and were successfully tested as adsorptive-photocatalytic materials for removing bisphenol A from water. In some cases, using a combination of adsorption and photoinitiated degradation, it was possible to remove bisphenol A with almost 100% efficiency.

Klíčová slova / Keywords

- ❖ Polymerizace, konjugované polymery, polyacetyleny, polymerní sítě, mikroporézní polymery, organometalické polymery, textura, heterogenní katalýza, porézní polymerní katalyzátory, HIPE templátování.
- ❖ Polymerization, Conjugated Polymers, Polyacetylenes, Polymer Networks, Microporous Polymers, Organometallic Polymers, Texture, Heterogeneous Catalysts, Porous Polymer Catalysts, HIPE Templating.

Seznam použitých zkratk

AAS	Atomová absorpční spektroskopie
acac	Acetylacetonátový ligand
AIBN	Azobisisobutyronitril
BET	Brunauer, Emmett a Teller
BPA	Bisfenol A
^{13}C CP/MAS NMR	Nukleární magnetická rezonance měřená metodou „Cross-Polarization Magic-Angle Spinning“
CD	Cirkulární dichroismus
DEB	1,4-Diethynylbenzen (kap. 4.1), 1,3-diethynylbenzen (kap. 4.4)
DEBPh	4,4'-Diethynylbifenyl
DFT	Density functional theory (výpočty na základě teorie funkcionálu hustoty)
DRIFTS	Infračervená spektroskopie s kombinací difúzní reflexe a Fourierovo transformace
DR-UV/Vis	UV/Vis spektroskopie s využitím difúzní reflektance
FTIR	Infračervená spektroskopie s použitím Fourierovy transformace
GPC	Gelová permeační chromatografie
GC-FID	Plynová chromatografie s plamenově ionizačním detektorem
GC-MS	Plynová chromatografie s hmotnostním spektrometrem
HIPE	High internal phase emulsion (emulze s vysokým obsahem vnitřní fáze)
HPLC	Vysokoúčinná kapalinová chromatografie
HR-MS	Vysokorozlišitelná hmotnostní spektrometrie

HSQC-TEDOR	„Heteronuclear single quantum coherence spectroscopy“ kombinovaná s „Transferred-Echo DOuble Resonance sequence“ – metoda měření NMR spekter paramagnetických látek
nbd	Norbornadienový ligand
NMR	Nukleární magnetická rezonance
MAS	Magic angle spinning (rotace pod „kouzelným“ úhlem)
POP	Porézní organické polymery
ROS	Reactive oxygen species (reaktivní formy kyslíku)
S_{BET}	Specifický povrch určený metodou BET
SEM	Skenovací elektronová mikroskopie
TEB	1,3,5-Triethynylbenzen

Kódové názvy v kapitole 4.1:

SALANIH	<i>N</i> -Salicyliden(3-ethynylanilin)
SALANI	Deprotonovaná forma SALANIH
[Cu(SALANI) ₂]	{Cu[<i>N</i> -salicyliden(3-ethynylanilin)] ₂ }
NET-1	Poly[Cu(SALANI) ₂]
NET-2	Poly{[Cu(SALANI) ₂]- <i>co</i> -DEBPh} molární poměr komonomerů 1:1
NET-3	Poly{[Cu(SALANI) ₂]- <i>co</i> -DEB} molární poměr komonomerů 1:1
NET-4	Poly{[Cu(SALANI) ₂]- <i>co</i> -DEBPh} molární poměr komonomerů 1:4
NET-5	Poly{[Cu(SALANI) ₂]- <i>co</i> -DEB} molární poměr komonomerů 1:4
NET-6	Poly{[Cu(SALANI) ₂]- <i>co</i> -DEBPh} připravený post-polymerizační metalací

NET-7 Poly{[Cu(SALANI)₂]-*co*-DEB} připravený post-polymerizační metalací

Kódové názvy v kapitole 4.2:

SALPEAH (R)-N-(5-Ethynylsalicyliden)-1-fenylethylamin
SALMBAH (R)-N-(5-Ethynylsalicyliden)-3-methylbutan-2-amin
SALNEAH (R)-N-(5-Ethynylsalicyliden)-1-(1-naftyl)ethylamin
SALPEA Deprotonovaná forma SALPEAH
SALMBA Deprotonovaná forma SALMBAH
SALNEA Deprotonovaná forma SALNEAH
[Cu(SALPEA)₂] {Cu[(R)-N-(5-ethynylsalicyliden)-1-fenylethylamin]₂}
[Cu(SALMBA)₂] {Cu[(R)-N-(5-ethynylsalicyliden)-3-methylbutan-2-amin]₂}
[Cu(SALNEA)₂] {Cu[(R)-N-(5-ethynylsalicyliden)-1-(1-naftyl)ethylamin]₂}
NET-A Poly[Cu(SALPEA)₂]
NET-B Poly{[Cu(SALPEA)₂]-*co*-DEBPh}
NET-C Poly{[Cu(SALMBA)₂]-*co*-DEBPh}
NET-D Poly{[Cu(SALNEA)₂]-*co*-DEBPh}
NET-E Poly{[Cu(SALPEA)₂]-*co*-DEBPh} připravený post-polymerizační metalací

Kódové názvy v kapitole 4.3:

SALDAC *N,N'*-bis(5-Ethynylsalicyliden)-1,2-diaminocyklohexan
L1 (1*S*,2*S*)-*N,N'*-bis(5-Ethynylsalicyliden)-1,2-diaminocyklohexan
L2 *trans*-*N,N'*-bis(5-Ethynylsalicyliden)-1,2-diaminocyklohexan
L3 *cis*-*N,N'*-bis(5-Ethynylsalicyliden)-1,2-diaminocyklohexan
Cu-L1 {Cu[(1*S*,2*S*)-*N,N'*-bis(5-ethynylsalicyliden)-1,2-diaminocyklohexan]}

Cu-L2	{Cu[<i>trans-N,N'</i> -bis(5-ethynylsalicyliden)-1,2-diaminocyklohexan]}
Cu-L3	{Cu[<i>cis-N,N'</i> -bis(5-ethynylsalicyliden)-1,2-diaminocyklohexan]}
P-Cu-L1	Poly{Cu[(1 <i>S</i> ,2 <i>S</i>)- <i>N,N'</i> -bis(5-ethynylsalicyliden)-1,2-diaminocyklohexan]}
P-Cu-L2	Poly{Cu[<i>trans-N,N'</i> -bis(5-ethynylsalicyliden)-1,2-diaminocyklohexan]}
P-Cu-L3	Poly{Cu[<i>cis-N,N'</i> -bis(5-ethynylsalicyliden)-1,2-diaminocyklohexan]}

Kódové názvy v kapitole 4.4:

PA-OH	Poly(3-ethynylfenol- <i>co</i> -1,3,5-triethynylbenzen) připravený metodou HIPE templátování
PA-NH ₂	Poly(3-ethynylanilin- <i>co</i> -1,3,5-triethynylbenzen) připravený metodou HIPE templátování
PA-SAL	Poly(<i>N</i> -salicyliden(3-ethynylanilin)- <i>co</i> -1,3,5-triethynylbenzen) připravený metodou HIPE templátování
PA-TEB	Poly(1,3,5-triethynylbenzen) připravený metodou HIPE templátování
PA-DEB	Poly(1,3-diethynylbenzen) připravený metodou HIPE templátování

Úvod

Tato disertační práce je dílem pojednávajícím o mém výzkumu v oblasti vývoje, přípravy, charakterizace a funkčního testování organometalických a texturně hierarchizovaných porézních organických polymerů (POP). V práci prezentované výsledky byly získány a publikovány během mého studia doktorského programu makromolekulární chemie v letech 2019 – 2024 pod vedením školitele doc. RNDr. Jana Sedláčka, Dr. na katedře fyzikální a makromolekulární chemie Přírodovědecké fakulty Univerzity Karlovy. Nabyté teoretické znalosti a rozhled v problematice porézních organických a organometalických polymerů je rozveden v kapitole „Literární přehled“. Následující kapitoly „Experimentální část“ a „Výsledky a diskuze“ přímo shrnují výsledky mého bádání. Těchto výsledků jsem často dosáhl díky spolupracím s kolegy z Ústavu makromolekulární chemie AV ČR, Ústavu organické chemie a biochemie AV ČR, Vysoké školy chemicko-technologické, Národního chemického institutu ve slovinské Lublani a samozřejmě díky spolupráci s kolegy z katedry fyzikální a makromolekulární chemie na naší fakultě.

Kapitola „Výsledky a diskuze“ je členěna do čtyř částí. První tři části se věnují vývoji, přípravě, charakterizaci a funkčnímu testování organometalických mikro/mesoporézních polyacetylenových sítí. Zabudováním různých organometalických komplexů s ionty Cu^{2+} do polymerních sítí bylo možné ladit texturní parametry a aplikační užití těchto sítí. Samotné syntéze a důkladné charakterizaci použitých komplexů je věnována nemalá část mé disertační práce. Výsledné organometalické porézní polyacetylenové sítě byly s vysokou účinností testovány jako heterogenní katalyzátory oxidačních reakcí. Čtvrtá část kapitoly „Výsledky a diskuze“ se zabývá vývojem, přípravou, charakterizací a funkčním testováním texturně hierarchizovaných (tj. mikro/meso/makroporézních) funkcionalizovaných polyacetylenových sítí připravených metodou HIPE templátování. Výsledné sítě byly schopné efektivně (pomocí kombinace adsorpce a fotoiniciované degradace) odstraňovat bisfenol A z kontaminované vody. Samotné experimenty k této části disertační práce jsem prováděl během mé zahraniční stáže na Národním chemickém institutu v Lublani ve Slovinsku, kde jsem pod vedením doc. Dr. Sebastijana Kovačiče na přelomu let 2022/2023 pracoval po dobu čtyř měsíců.

Výsledky sepsané v mé disertační práci jsem aktivně prezentoval a diskutoval, formou přednášek nebo posterových sdělení, na patnácti mezinárodních konferencích. Na

mezinárodní konferenci „European Polymer Federation Congress“ v roce 2022 byl můj poster pojednávající o organometalických porézních polyacetylenových sítích oceněn v soutěži o „Best Poster Award“. Výsledky obsažené v mé disertační práci tvoří základ tří publikací v prestižních impaktovaných časopisech.

Během práce na mých doktorských projektech byla zásadní finanční podpora získaná díky projektům GAUK 210119, GAUK 193223, START SCI/081, GAČR 17-03474S, GAČR 20-01233S a GAČR 21-02183S.

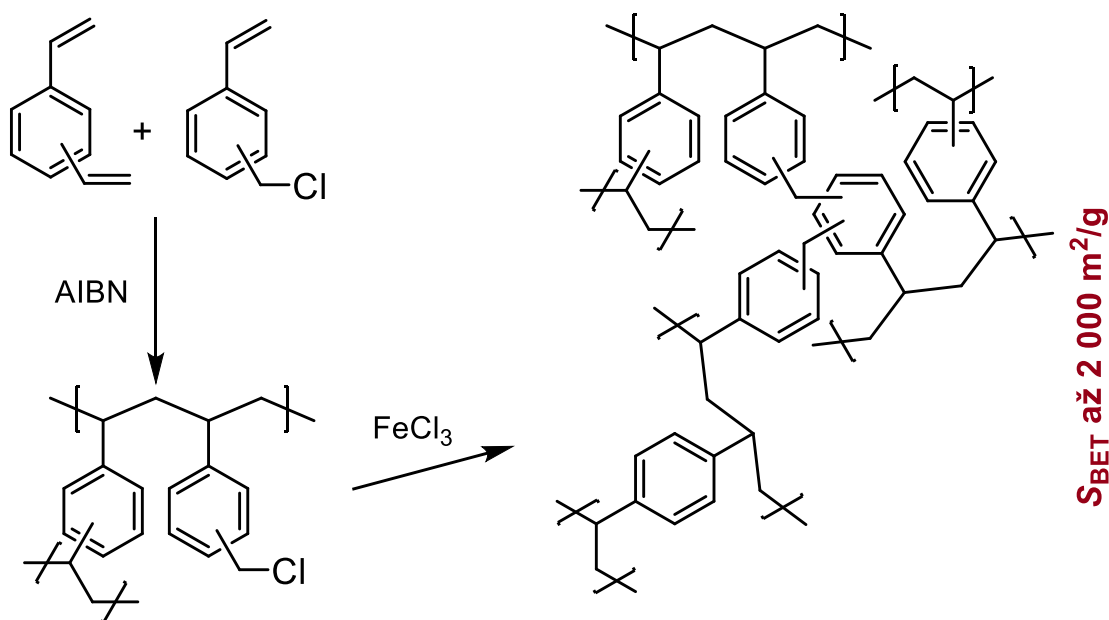
1 Literární přehled

U řady technických materiálů, používaných zejména pro konstrukční účely, je kladen důraz na co nejméně narušenou texturu. Tvorba pórů je považována za defekt daného materiálu a je proto nežádoucí.¹ Někdy je ovšem tvorba pórů a vznik porézní textury potřebným a klíčovým faktorem pro konkrétní aplikace – v takovém případě mluvíme o porézních materiálech. Tyto materiály mají využití zejména při filtracích, sorpcích, separacích, uskladnění plynných látek nebo při heterogenní (foto)katalýze.² Porézní materiály mohou mít anorganický nebo organický charakter. Typickými anorganickými porézními materiály jsou zeolity, molekulová síta na bázi oxidu křemičitého, mikroporézní fosfáty, porézní oxidy kovů aj.³ Na pomezí anorganické a organické chemie pak stojí materiály typu MOF (Metal Organic Frameworks).⁴ Čistě organickými porézními materiály jsou například COF (Covalent Organic Frameworks),⁵ CTF (Covalent Triazine Frameworks),⁶ PAF (Porous Aromatic Frameworks),⁷ polymery s vnitřní porozitou,⁸ konjugované porézní polymery⁹ nebo hypersesíťované porézní polymery.¹⁰ Především poslední dva zmíněné spadají do kategorie (amorfních) porézních organických polymerů (POP), kterým se od počátku 21. století věnuje řada špičkových světových laboratoří. Následující části této kapitoly tvoří stručný vhled do problematiky přípravy a funkčního testování POP, následuje rozbor prací popisujících organometalické POP a literární přehled uzavírá souhrn o možnostech texturní modifikace POP pomocí templátovacích technik. Jedním z nejsledovanějších parametrů (mikro)porézních látek je jejich specifický povrch. V této práci jsou uváděny výhradně velikosti specifického povrchu určené metodou Brunauera, Emmetta a Tellera (BET) z adsorpčních izoterm dusíku měřených při 77 K, S_{BET} .

1.1 Porézní organické polymery – POP

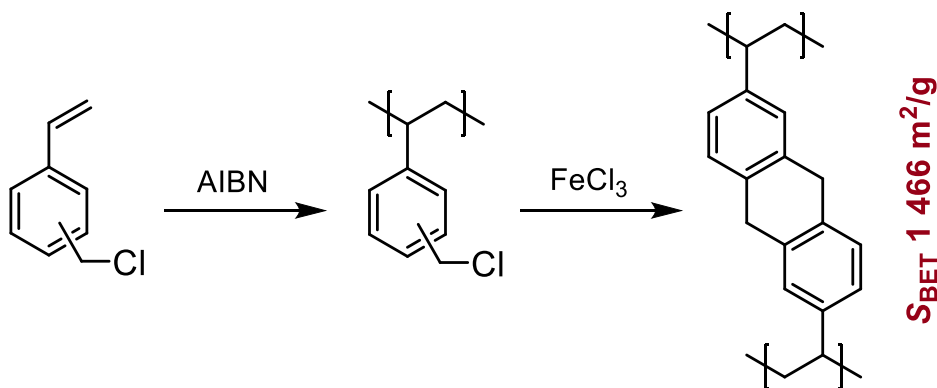
Pro drtivou většinu POP platí, že se jedná o nerozpustné, hustě sesíťované polymerní systémy s vysokými specifickými povrchy, nízkými hustotami a vysokými chemickými stabilitami.¹¹ Někdy u nich můžeme pozorovat bobtnání ve vhodných rozpouštědlech, zejména při nižším rozsahu sesíťování. Této vlastnosti využili V. A. Davankov a jeho spolupracovníci, když popsali přípravu prvního hypersesíťovaného polystyrenu.^{10,12} Po zbobtnání resinových prekurzorů typu poly(vinylbenzylchlorid-co-divinylbenzen)u v 1,2-dichlorethanu bylo pomocí Friedelovy-Craftsovy alkylace provedeno tzv. „knitting“ dosíťování (**Obr. 1**). Touto elektrofilní aromatickou substitucí

byla propojena benzenová jádra resinových prekurzorů pomocí methylenových vzpěr a po odstranění zbytkového rozpouštědla mohly výsledné hypersesíťované polymery dosahovat specifických povrchů až 2 000 m²/g, přičemž jejich porozita byla permanentní.^{13–15}



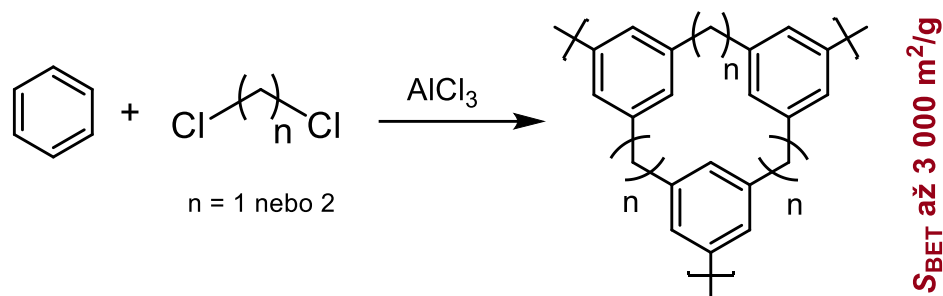
Obr. 1: Příprava hypersesíťovaného polystyrenu Davankova typu.^{10,12–15}

Skupina A. I. Coopera se zaměřila na post-polymerizační „knitting“ síťování poly(vinylbenzylchlorid)u připraveného suspenzní polymerizací (**Obr. 2**). Tímto způsobem docházelo k tvorbě dvojitého propojení mezi dvěma benzenovými jádry. Mimo to, že výsledný hypersesíťovaný porézní polymer vykazoval vysokou hodnotu specifického povrchu (1 466 m²/g), byl navíc vysoce aktivní při sorpci vodíku. Při teplotě 77 K a tlaku 15 barů bylo adsorbováno 3,04 hm.% vodíku.¹⁶



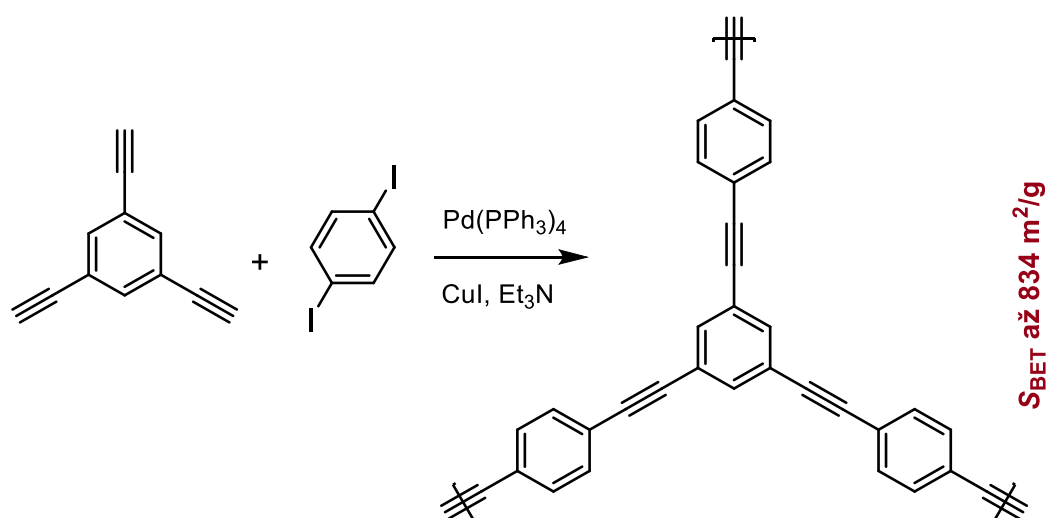
Obr. 2: Síťování dvojitém propojením pomocí “knitting” reakce.¹⁶

„Knitting“ polymerizaci použili také B. Tan a jeho spolupracovníci. Nízkomolekulární aromatické molekuly (benzen, bifenylyl nebo 1,3,5-trifenylylbenzen) byly síťovány Friedelovou-Craftsovou alkyací pomocí dichloralkanů (dichlormethan, 1,2-dichlorethan). Tímto způsobem se podařilo připravit vrstvené hypersesíťované POP s vysokými specifickými povrchy, a to až 3 000 m²/g (**Obr. 3**).¹⁷



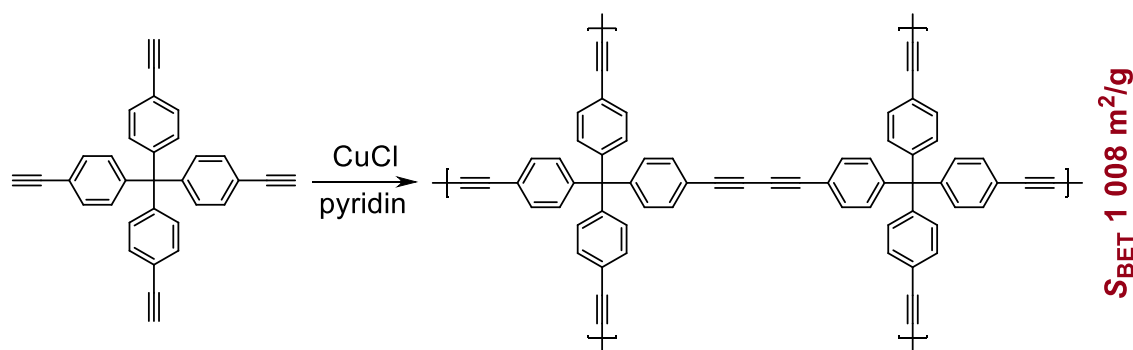
Obr. 3: „Knitting“ polymerizace nízkomolekulárních aromatických monomerů pomocí dichlormethanu nebo 1,2-dichlorethanu.¹⁷

Později se pozornost upřela na metody syntézy POP za použití přechodných kovů jako katalyzátorů pro spojovací reakce mezi dvěma atomy uhlíku (C-C coupling).¹⁸ Průkopníkem v této oblasti byl A. I. Cooper. Pomocí Sonogashirovy-Higaharovy spojovací reakce propojoval 1,4-disubstituovaná a 1,3,5-trisubstituovaná benzenová jádra nesoucí buď ethylylové nebo halogenové substituenty (**Obr. 4**). Variabilitou velikostí těchto monomerů bylo možné ladit výsledné texturní vlastnosti připravených sítí, a to zejména velikost specifického povrchu (522 – 834 m²/g) a distribuce velikostí pórů. POP připravené Sonogashirovou-Hagiharovou spojovací reakcí byly propojené ethylylenovými spojkami.¹⁹



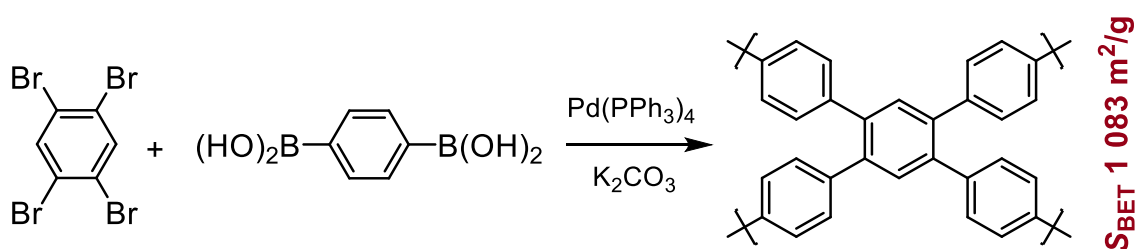
Obr. 4: POP připravený Sonogashirovou-Hagiharovou spojovací reakcí.¹⁹

Propojení dvou terminálních ethynylových skupin za vzniku butadiynylenových spojek je možné provést pomocí Glaserova couplingu. Toho využil kolektiv autorů kolem L. Chena. Homopolymerizací tetrakis(4-ethynylfenyl)methanu pomocí chloridem měďným katalyzovaného Glaserova couplingu byl připraven POP se specifickým povrchem 1 008 m²/g (**Obr. 5**), který byl aktivní při sorpci oxidu uhličitého (3,78 mmol/g, 273 K, 1 bar) a methanu (0,95 mmol/g, 273 K, 1,2 bar).²⁰



Obr. 5: POP připravený Glaserovým couplingem.²⁰

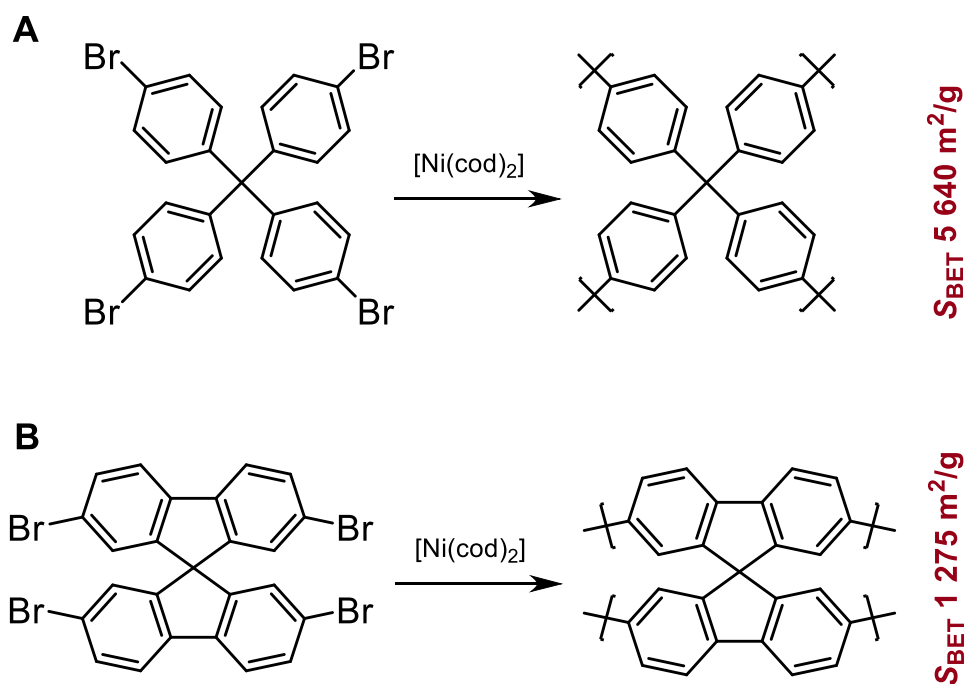
Suzukiho-Miyauraova couplingu využili D. Jiang a kolektiv. Reakcí mezi 1,2,4,5-tetrabrombenzenem a 1,4-benzen-diboronovou kyselinou katalyzovanou komplexem paladia byl připraven polyfenylenový POP se specifickým povrchem 1 083 m²/g. (**Obr. 6**). Do pórů tohoto polymeru byl posléze nasorbován kumarin 6, [3-(2-benzothiazolyl)-7-(diethylamino)kumarin]. POP naplněný kumarinem 6 poté fungoval jako světlosběrná anténa sloužící pro elektronické funkce (přenos energie ze světla apod.).²¹



Obr. 6: POP připravený Suzukiho-Miyauraovou spojovací reakcí.²¹

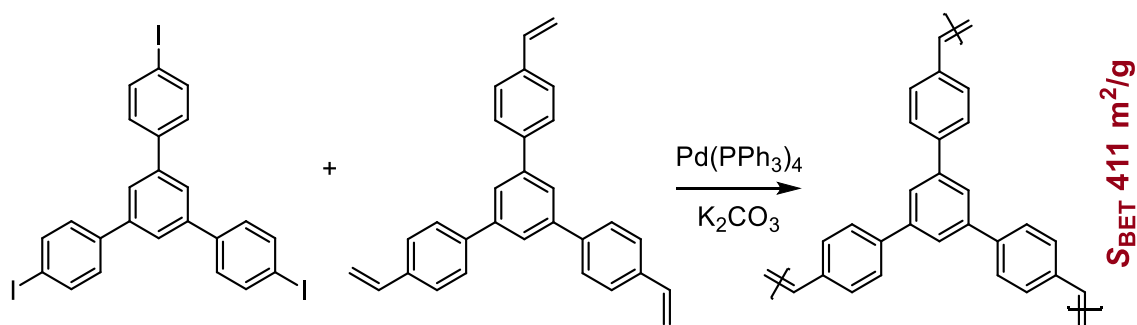
Další významnou C-C spojovací reakcí pro přípravu POP je Yamamotoův coupling. Jedná se o reakci mezi dvěma aromatickými uhlíky nesoucími halogenový substituent (nejčastěji brom) katalyzovanou [Ni(cod)₂]. S. Qiu, Z. Zhu a jejich kolegové popsali přípravu POP pomocí Yamamotova couplingu mezi molekulami tetrakis(4-bromfenyl)methanu (**Obr. 7A**). Výsledný POP s neobvykle vysokým specifickým povrchem 5 640 m²/g byl aktivní při sorpcích plynného vodíku a oxidu uhličitého nebo

při sorpcích par benzenu a toluenu.²² Stejně spojovací reakce využili A. Thomas a kolektiv při přípravě POP z 2,2',7,7'-tetrabrom-9,9'-spirobifluorenu. Homopolymerizací této spiro sloučeniny byl připraven POP se specifickým povrchem 1 275 m²/g (**Obr. 7B**). Autoři dále zkoumali vliv kopolymerizace spiro sloučeniny s 1,4-dibrombenzenem v různém molárním poměru. Ukázalo se, že s vyšším množstvím 1,4-dibrombenzenu, a tedy s delšími lineárními segmenty sítě, docházelo k poklesu specifického povrchu, a to až na hodnotu 156 m²/g při molárním poměru komonomerů 1:4 (ve prospěch 1,4-dibrombenzenu).²³



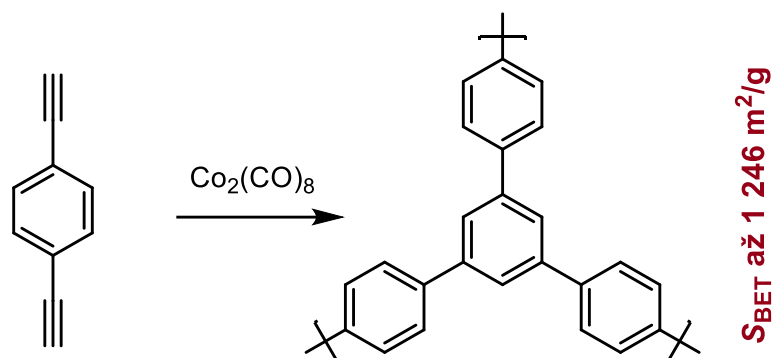
Obr. 7: POP připravené Yamamotovou spojovací reakcí.^{22,23}

Použití Heckova couplingu pro přípravu POP zkoumala skupina R. Xua. Halogenované monomery reagují s monomery obsahujícími terminální vinylové skupiny a výsledné polymerní sítě jsou propojeny vinylenovými spojkami. Kopolymerizací 1,3,5-tris(4-jodfenyl)benzenu s 1,3,5-tris(4-ethenylfenyl)benzenem vznikl POP se specifickým povrchem 411 m²/g (**Obr. 8**).²⁴ Kombinací různých velikostí a geometrií monomerů nesoucích buď halogenové nebo vinylové substituenty se těmto autorům podařilo připravit POP se specifickými povrchy v rozmezí 318 – 791 m²/g. Všechny tyto polymerní sítě vykazovaly luminiscenční vlastnosti.^{24,25}



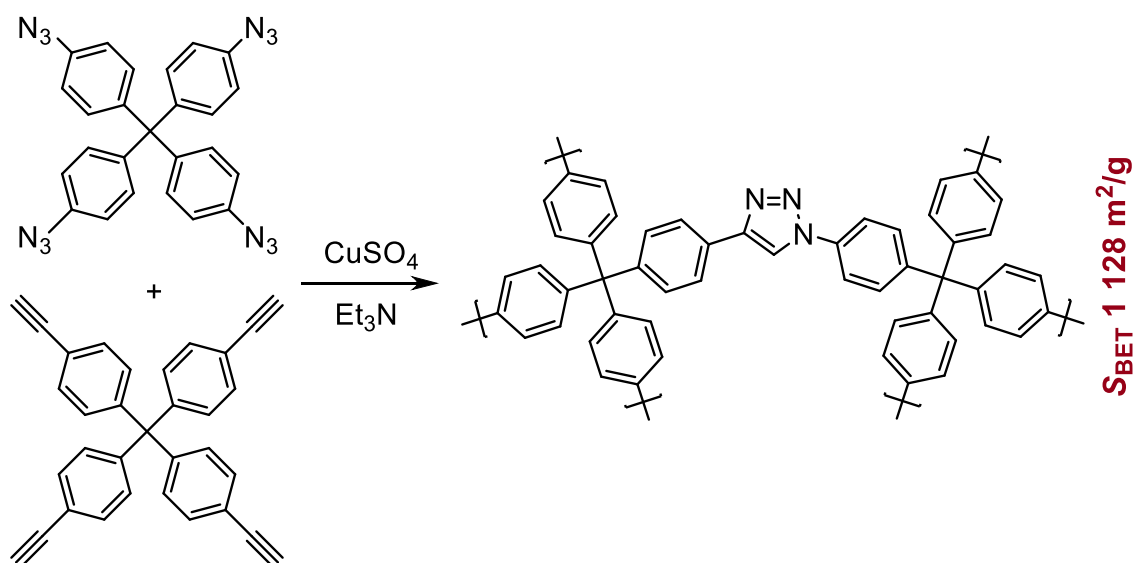
Obr. 8: POP připravený Heckovou spojovací reakcí.²⁴

Propojování stavebních bloků pomocí polycyklotrimerizace je dalším typem neřetězové polymerizace vedoucí k POP. Jednou z prvních ukázek použití této techniky je práce D.-J. Liua a jeho spolupracovníků. Oktakarbonylem dikobaltu katalyzovaná reakce vedla k trimerizaci terminálních ethynylových skupin monomerů za vzniku benzen-triylových síťujících jednotek. Homopolycyklotrimerizací 1,4-diethynylbenzenu, 4,4'-diethynylbifenyly, 1,3,5-triethynylbenzenu a 1,2,4,5-tetraethynylbenzenu byly připraveny POP se specifickými povrchy v rozmezí 1 013 – 1 246 m^2/g . Nejvyšší specifický povrch vykazoval POP připravený z 1,3,5-triethynylbenzenu (**Obr. 9**). Použití různých monomerů mělo také vliv na velikosti pórů, což dále ovlivňovalo schopnost dané sítě adsorbovat molekuly vodíku.²⁶ Polycyklotrimerizacím multiethynylovaných monomerů se v minulosti věnovala i naše skupina pod vedením doc. J. Sedláčka. Nejprve byla připravena série POP pomocí homopolycyklotrimerizace 1,4-diethynylbenzenu, 2,6-diethynylnaftalenu a 2,6-diethynylantracenu se specifickými povrchy 1 299, 418 a 9 m^2/g . Tyto sítě byly poté testovány při sorpci oxidu uhličitého a vodíku, přičemž nejaktivnější byla síť připravená z 1,4-diethynylbenzenu (2,45 mmol/g CO_2 při 273 K a 100 kPa; 1.26 hm.% H_2 při 77 K a 100 kPa).²⁷ Později byla studována polycyklotrimerizace monomerů s vnitřními ethynylovými skupinami. Homopolycyklotrimerizací 1,4-bis(fenylethynyl)benzenu, 4-(fenylethynyl)-fenylacetyleny a 4,4'-bis(fenylethynyl)bifenyly byly připraveny POP s nepříliš vysokými hodnotami specifických povrchů (maximálně 159 m^2/g), nicméně všechny sítě byly fotoluminiscenčně aktivní.²⁸



Obr. 9: POP připravený homopolyklotrimerizací.²⁶

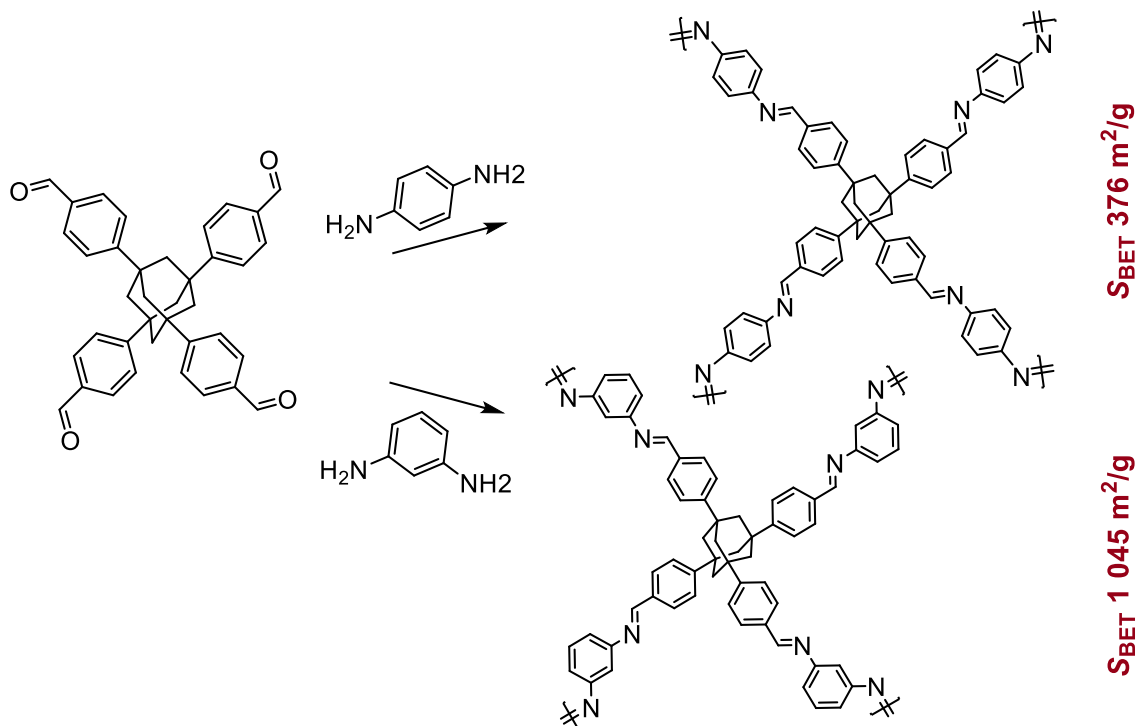
Takzvaná azid-alkyn „click“ reakce je velmi oblíbeným nástrojem v organické syntéze. Použití této reakce pro spojování chemických bloků s cílem připravit POP studovali A. I. Cooper a jeho spolupracovníci. Reakcí tetrakis(4-azidofenyl)methanu s tetrakis(4-ethynylfenyl)methanem byla připravena polymerní síť obsahující 1,2,3-triazoldiylové spojky (**Obr. 10**). Touto cestou se podařilo připravit POP se specifickým povrchem 1 128 m²/g.²⁹



Obr. 10: POP připravený azid-alkyn „click“ reakcí.²⁹

Dalším nástrojem pro přípravu POP jsou neřetězové polymerizace, při kterých nevzniká vazba mezi dvěma atomy uhlíku, ale dochází k propojení monomerních jednotek pomocí heteroatomických funkčních skupin. Výhodou tohoto přístupu je právě zavedení funkčních skupin do struktury POP, naopak nevýhodou může být nižší chemická stabilita těchto skupin. Pravděpodobně nejčtenějším zástupcem této skupiny jsou POP připravené kondenzací aldehydů s aminy za vzniku Schiffových bází. Za

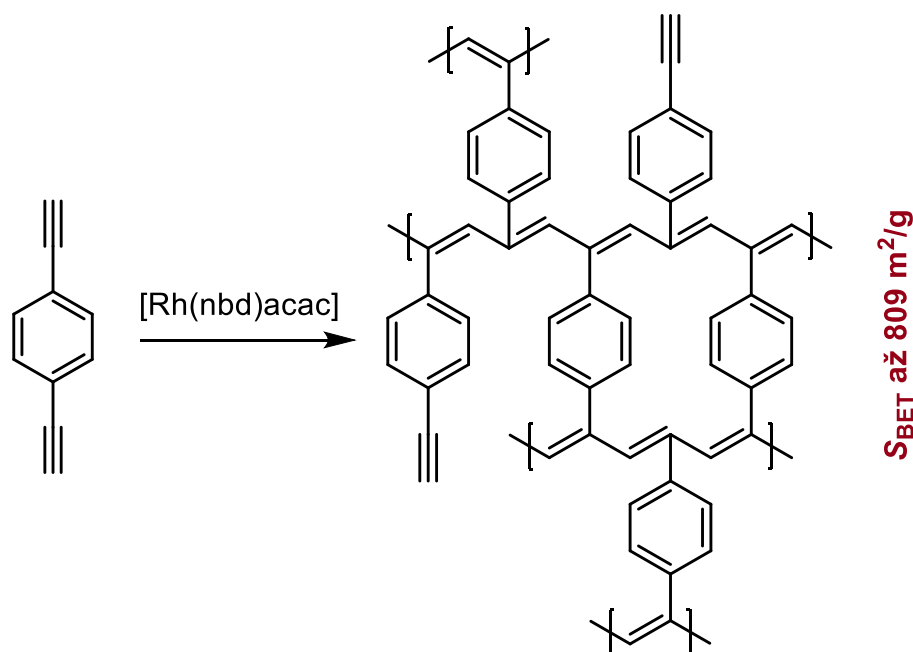
zmínku stojí práce skupiny spoluautorů okolo Z. Wanga, kteří kondenzačně kopolymerizovali 1,3,5,7-tetrakis(4-formylfenyl)adamantan s 1,3-fenylendiaminem a 1,4-fenylendiaminem (**Obr. 11**). Ukázalo se, že geometrie zvoleného fenylendiaminu má zásadní vliv na texturní vlastnosti připravených POP. Síť obsahující „zalomený“ 1,3-fenylendiamin měla specifický povrch 1 045 m²/g a průměr pórů 0,7 nm, zatímco síť připravená z „rovného“ 1,4-fenylendiaminu vykázala specifický povrch pouhých 376 m²/g a průměr pórů 2,2 nm.³⁰



Obr. 11: POP připravené polykondenzací.³⁰

Z předchozích odstavců je patrné, že acetylenické monomery jsou velmi často používanými stavebními bloky pro syntézu POP. Tyto monomery lze do struktur POP zabudovat pomocí řady neřetězových polymerizačních postupů, zejména cestou Sonogashirova-Hagiharova couplingu,¹⁹ Glaserova couplingu,²⁰ polycyklotrimerizace²⁶ či azid-alkyn „click“ reakce.²⁹ Zabudováním acetylenických monomerů do struktur POP se zabývá i naše skupina pod vedením doc. J. Sedláčka na katedře fyzikální a makromolekulární chemie na PřF UK. V našem případě jsme pro syntézu POP z acetylenických monomerů využili řetězovou polymerizaci. Výchozí prací je publikace naší skupiny z roku 2012, popisující komplexy rhodia katalyzovanou řetězovou koordinační homopolymerizaci 1,3-diethynylbenzenu, 1,4-diethynylbenzenu a 4,4'-diethynylbifenyly za vzniku nebodtnajících konjugovaných polymerních sítí na

bázi substituovaných polyacetylenů se specifickými povrchy až 809 m²/g (**Obr. 12**).³¹ V dalších letech byla v naší skupině připravena a popsána široká škála funkcionalizovaných polyacetylenových sítí typu POP, jež byly úspěšně testovány pro různé sorpční a katalytické aplikace: (i) síť obsahující kyselé nezreagované ethynylové skupiny byly aktivní při jako heterogenní katalyzátory acetalizací a esterifikací,³² (ii) síť nesoucí -NH₂ a -CHO skupiny sloužily při reverzibilních fyzi- a chemisorpcích,³³ (iii) síť obsahující -SO₃H skupiny fungovaly jako kyselé heterogenní katalyzátory,³⁴ (iv) síť obsahující pyridinové skupiny byly schopné reverzibilně adsorbovat vodní páru a oxid uhličitý³⁵ a (v) síť obsahující širší škálu funkčních skupiny (-F, -Cl, -Br, -NO₂, -COOCH₃, -CH₂OH a -COOH) byly aktivní při sorpcích vodní páry a par benzenu.³⁶



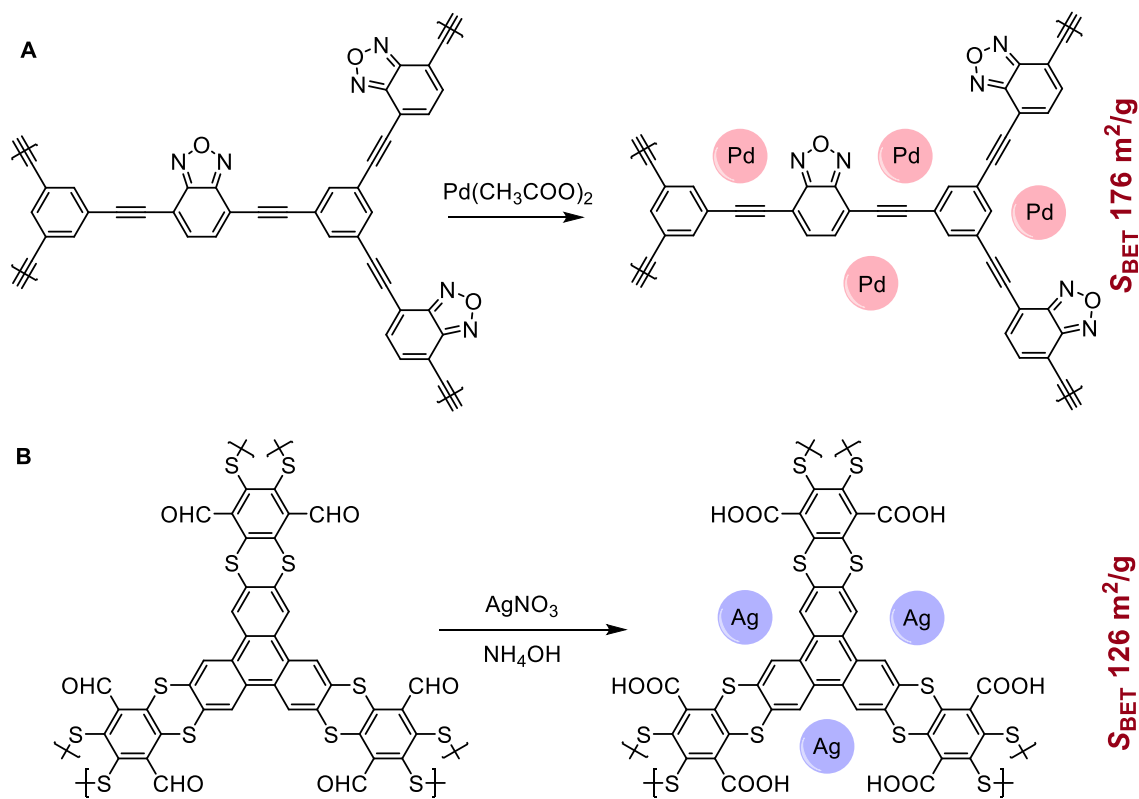
Obr. 12: POP připravené řetězovou koordinační polymerizací acetylenických monomerů.³¹

1.2 Organometalické POP

Zavádění kovů do POP významně ovlivňuje jejich chemické a fyzikální vlastnosti, rozšiřuje aplikovatelnost těchto materiálů v oblastech heterogenní katalýzy a může vést ke zlepšení elektrické vodivosti nebo absorpce/emise záření. Podle A. I. Coopera lze o organometalických POP hovořit jako o druhé generaci porézních materiálů³⁷ a jedná se o poměrně nové vědecké téma. Nejprve bylo publikováno několik málo prací zabývajících se zavedením kovových nanočástic do struktur POP.^{38–40} První práce

o organometalických POP s kovalentně (koordinčně-kovalentně) vázanými ionty kovů byly publikovány až od roku 2010.^{37,41–43} Opravdu velké pozornosti se organometalickým POP dostávalo až v přibližně posledních pěti letech.

Jak již bylo uvedeno výše, kovy lze do POP zavést buď cestou geneze kovových nanočástic v připraveném materiálu nebo cestou kovalentního zabudování organometalických komplexů do struktur polymerních sítí. POP s kovovými nanočásticemi dnes tvoří minoritní podíl v této oblasti. Jejich příprava je sice obvykle snazší, nicméně zastoupení a distribuci nanočástic v porézním materiálu lze jen těžko (nebo vůbec) ovlivňovat. Kolektiv autorů kolem K. A. I. Zhanga popsal tvorbu paladiových nanočástic v polymerní síti připravené Sonogashirovým couplingem (**Obr. 13A**). V důsledku tvorby nanočástic došlo k poklesu specifického povrchu z 612 m²/g na 176 m²/g.⁴⁴

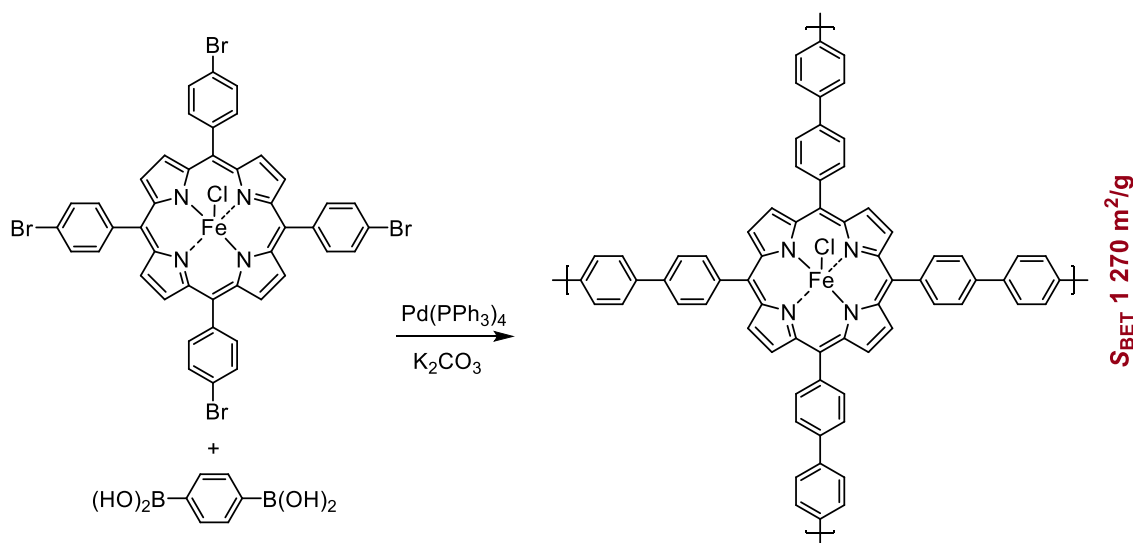


Obr. 13: POP s kovovými nanočásticemi.^{44,45}

POP s postranními aldehydovými skupinami připravili F. Vilela, Z. Xu a kolektiv. Následnou modifikací Tollensovým činidlem došlo k vytvoření nanočástic stříbra, což bylo doprovázeno oxidací aldehydových skupin (**Obr. 13B**). I v tomto případě došlo

k výraznému poklesu specifického povrchu po zavedení nanočástic – z 686 m²/g na 126 m²/g.⁴⁵

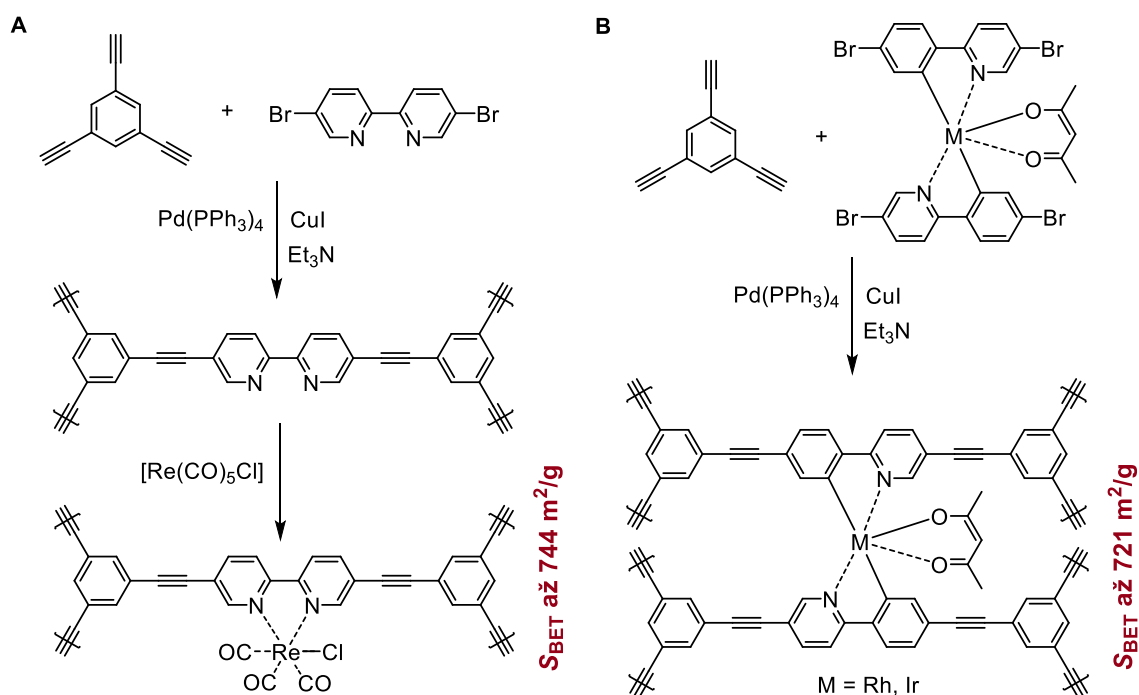
Mnohem častěji je studována možnost kovalentního zabudování organometalických segmentů do struktur POP. Ve své podstatě existují dva způsoby, jak lze organometalické POP připravovat: (i) přímou homo- či kopolymerizací organometalických komplexů nebo (ii) post-polymerizační metalací POP s komplexačně aktivními ligandy ve struktuře POP. První práci popisující kovalentně zabudované organometalické komplexy do struktury POP publikovali v roce 2010 D. Jiang a spoluautoři, když pomocí Suzukiho-Miyauraova couplingu tetra-bromovaného železitého porfyriu s 1,4-fenylendiboronovou kyselinou připravili síť se specifickým povrchem 1 270 m²/g (**Obr. 14**). Síť připravená metodou přímé kopolymerizace organometalického komplexu byla aktivní jako heterogenní katalyzátor oxidace thioanisolu (konverze až 98 %) s více než 99% selektivitou k produktu sulfoxidového typu.⁴¹ Tito autoři později použili stejný POP pro katalýzu epoxidace *trans*-stilbenu (konverze až 99 %, selektivita k *trans*-stilben oxidu až 97 %).⁴⁶



Obr. 14: Organometalický POP obsahující železitý porfyrin připravený Suzukiho-Miyauraovou spojovací reakcí.⁴¹

Krátce poté se do studia organometalických POP pustila i skupina A. I. Coopera. Ve své práci se zabývali organometalickými POP připravenými jak post-polymerizační metalací primárních POP, tak přímou kopolymerizací organometalických komplexů. Nejprve připravili sérii bipyridinem funkcionalizovaných primárních sítí pomocí Sonogashirova-Hagiharova couplingu a následně je modifikovali komplexací

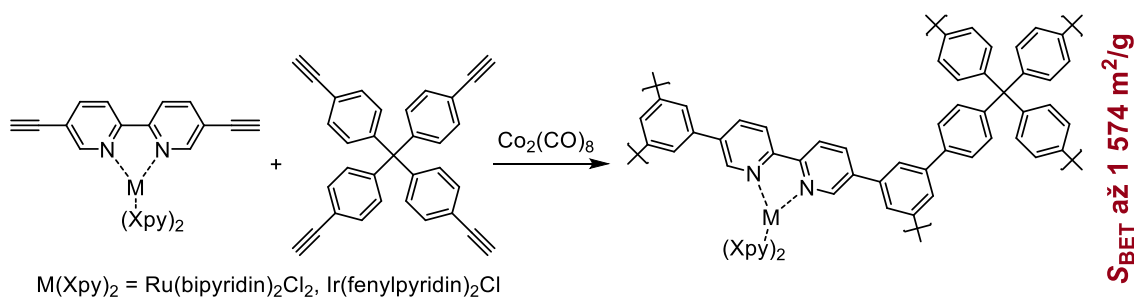
s rheniovými ionty (**Obr. 15A**). Jednotlivé sítě se od sebe lišily obsahem komplexačně aktivních bipyridinových skupin (10, 20 a 50 mol.%), což mělo vliv na velikost specifického povrchu jak primárních nemetalovaných, tak finálních organometalických sítí. Ve všech případech došlo k mírnému poklesu specifického povrchu v důsledku metalace (z 822 na 744 m²/g, z 859 na 664 m²/g a z 652 na 328 m²/g pro sítě s 10, 20 a 50 mol.% bipyridinových skupin). Tímto způsobem se podařilo připravit organometalické POP obsahující 12,2 – 15,3 hm.% kovalentně zabudovaných iontů rhenia. V druhé části studie byla popsána příprava organometalických POP metodou přímé kopolymerizace komplexů kovů. Tetrabromované bis(fenylpyridinové) komplexy rhodia a iridia byly kopolymerizovány s 1,3,5-triethnylbenzenem a 1,4-diethnylbenzenem, opět pomocí Sonogashirova-Hagiharova couplingu. Tímto způsobem bylo připraveno několik organometalických POP se specifickými povrchy v rozmezí 423 – 721 m²/g (**Obr. 15B**). Zajímavostí bylo, že v tomto případě sloužily kovové ionty jako uzly polymerních sítí.³⁷



Obr. 15: Organometalické POP připravené (A) post-polymerizační metalací primární sítě a (B) přímou kopolymerizací organometalického komplexu.³⁷

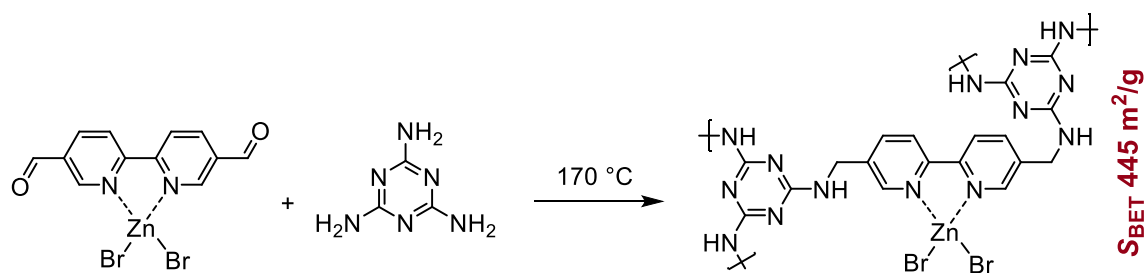
Kopolycyclotrimerizací ethnylovaných bipyridinových komplexů ruthenia a iridia s tetrakis(4-ethnylphenyl)methanem připravili autoři kolem W. Lina dva organometalické POP (**Obr. 16**). Síť obsahující ruthenium (2,2 hm.%) měla na poměry organometalických POP velmi vysoký specifický povrch (1 348 m²/g), ještě vyšší hodnotu specifického

povrchu vykazovala síť obsahující iridium (4,5 hm.%, 1 574 m²/g). Autoři dále uvedli, že připravené materiály měly velmi vysokou chemickou (v prostředí řady organických rozpouštědel a koncentrované kyseliny chlorovodíkové) a tepelnou (až do 350 °C dle termogravimetrické analýzy) stabilitu. Tyto organometalické sítě byly testovány jako heterogenní fotokatalyzátory širšího spektra aza-Henryho reakcí, přičemž bylo často dosaženo konverzí substrátů přes 90 %.⁴³

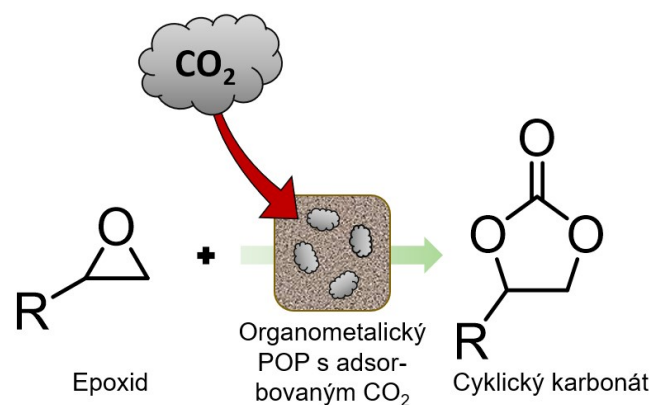


Obr. 16: Organometalické POP připravené kopolyklotrimerizací.⁴³

Další zajímavé zabudování komplexů s bipyridinovými ligandy do organometalických POP popsali Q. Yang a kolektiv. Zinečnatý komplex nesoucí aldehydové skupiny byl polykondenzován s melaminem za vzniku sítě se specifickým povrchem 445 m²/g a spíše nízkým obsahem zinečnatých iontů (1,9 hm.%) (**Obr. 17**). Následné testování na záchyt oxidu uhličitého také nevykázalo příliš vysoké hodnoty (1,19 mmol/g, 0 °C, 1 bar), přesto byl tento organometalický POP vysoce aktivní při transformaci epoxidů na cyklické karbonáty pomocí zachyceného CO₂ (**Obr. 18**) s až 99% konverzí substrátu.⁴⁷

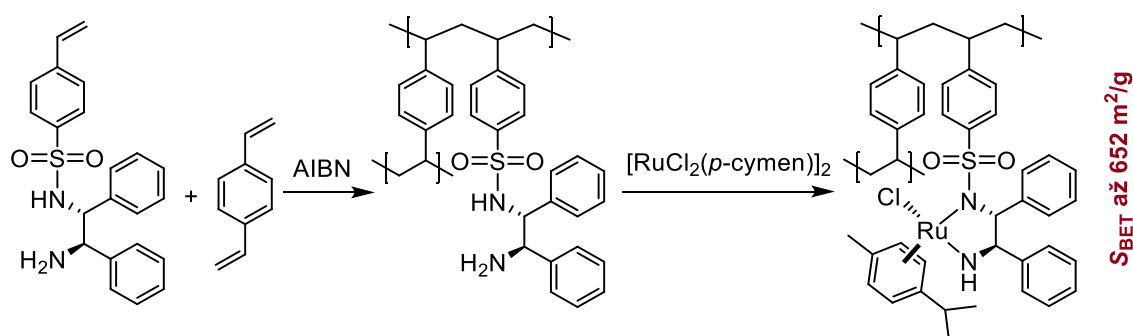


Obr. 17: Organometalický POP připravený polykondenzací.⁴⁷



Obr. 18: Záchyt a následná transformace oxidu uhličitého na cyklický karbonát pomocí organometalického POP.

Primární POP připravené radikálovou řetězovou kopolymerizací *N*-(4-styrensulfonyl)-1,2-difenylethylendiaminu s 1,4-divinylbenzenem při použití různých molárních poměrů komonomerů studovali X. Meng, F.-S. Xiao a jejich spolupracovníci. Post-polymerizační metalací primárních polymerních sítí pomocí komplexu ruthenia byly připraveny organometalické POP se specifickými povrchy v rozmezí 266 – 652 m²/g (**Obr. 19**). Autoři bohužel neuvádí stanovené obsahy ruthenia v připravených materiálech. Připravené organometalické POP obsahující chirální postranní skupiny byly testovány jako heterogenní katalyzátory symetrických přenosových hydrogenací široké škály substrátů, přičemž bylo dosahováno téměř 100% konverzí a velmi vysokých enantioselektivit (více než 90 %).⁴⁸

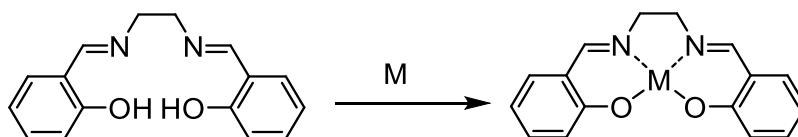


Obr. 19: Post-polymerizační metalace primárního POP připraveného řetězovou radikálovou polymerizací.⁴⁸

V literatuře bylo popsáno mnoho dalších typů komplexů kovů zabudovaných do POP. Za zmínku stojí například tetraethynlované binaftylové komplexy titanu, které byly polycyklotrimerizovány do organometalických POP,⁴² binaftylové komplexy ruthenia byly síťovány „knitting“ polymerizací,⁴⁹ stejným typem polymerizace byly

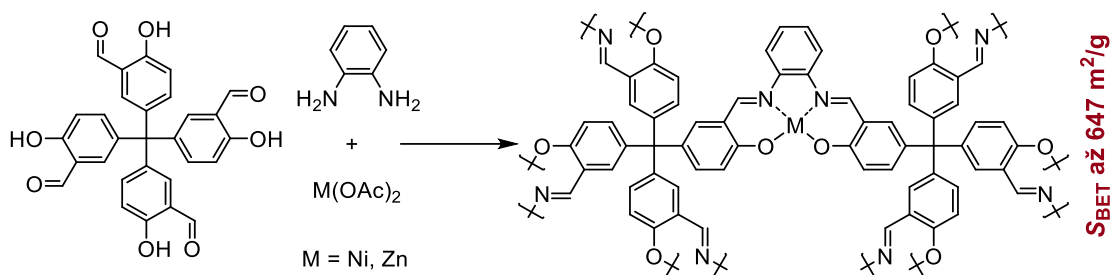
připraveny organometalické POP obsahující iridiové, paladiové či rutheniové komplexy *N*-heterocyklických karbenů,⁵⁰ kondenzací mezi aldehydovými a amino skupinami byl připraven organometalický POP obsahující manganoporfyrinové komplexy.⁵¹ Všechny vyjmenované příklady sloužily jako vysoce aktivní heterogenní katalyzátory širokého spektra organických reakcí. Výčet těchto příkladů z literatury není zdaleka kompletní (což dokazuje rozsáhlost disciplíny organometalických POP), měl by ovšem vystihovat zásadní směry bádání v této oblasti.⁵²

Speciální, velmi obsáhlou a v tomto textu dosud nediskutovanou kategorií jsou organometalické POP nesoucí kovové komplexy s ligandy typu Schiffových bází. Obecně jsou komplexy Schiffových bází považovány za velmi univerzální skupinu katalyticky aktivních látek. Mohou obsahovat širokou škálu přechodných i nepřechodných kovů v různém oxidačním stavu (nejčastěji +I až +IV) a rozsáhlá je i chemická variabilita ligandů. Obvykle se jedná o ligandy kombinující přítomnost azomethinových skupin (-HC=N-) a hydroxy skupin (-OH) jako komplexačně aktivních center.^{53–55} Zdaleka nejčetnějším zástupcem této kategorie jsou komplexy odvozené od ligandů typu salen, tedy bis(salicyliden)-1,2-ethylendiamin (**Obr. 20**). Ligandy salenového typu mohou být různým způsobem modifikovány na benzenových jádrech salicylidenových částí nebo mohou obsahovat různé centrální segmenty diaminického typu (obvykle 1,2-ethylendiamin, 1,2-cyklohexandiamin, 1,2-fenylendiamin aj.).⁵⁶



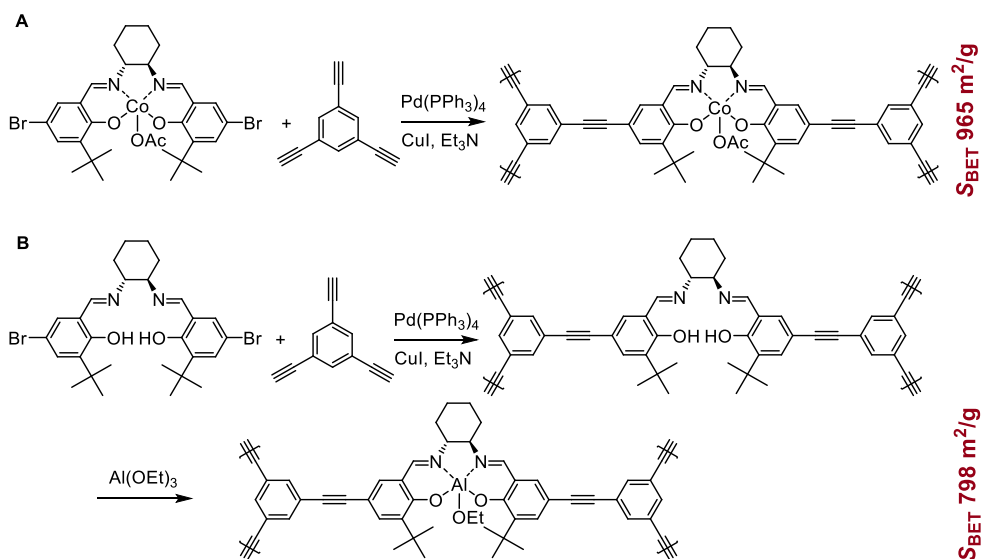
Obr. 20: Salenový ligand a jeho organometalický komplex.

Zabudováním těchto komplexů do struktur POP se věnovali již v roce 2011 M. Mastalerz a jeho spolupracovníci. Jednokrokovou reakcí tří komponent, tetrakis(3-formyl-4-hydroxyfenyl)methanu, 1,2-fenylendiaminu a octanu dvoumocného kovového iontu (niklu nebo zinku), byly připraveny organometalické POP, přičemž k tvorbě komplexačně aktivního ligandu docházelo až v průběhu polykondenzační reakce s následnou komplexací kovového iontu (**Obr. 21**). Hodnoty specifických povrchů byly stanoveny na 647 m²/g pro síť obsahující nikelnaté ionty a 630 m²/g pro síť obsahující zinečnaté ionty. Obě sítě byly aktivní při sorpcích vodíku (až 0,9 hm.%, 77 K, 1 bar), oxidu uhličitého (až 9,8 hm.%, 273 K, 1 bar) a methanu (až 0,98 hm.%, 273 K, 1 bar).⁵⁷



Obr. 21: Organometalické POP připravené jednokrokovou kondenzační syntézou.⁵⁷

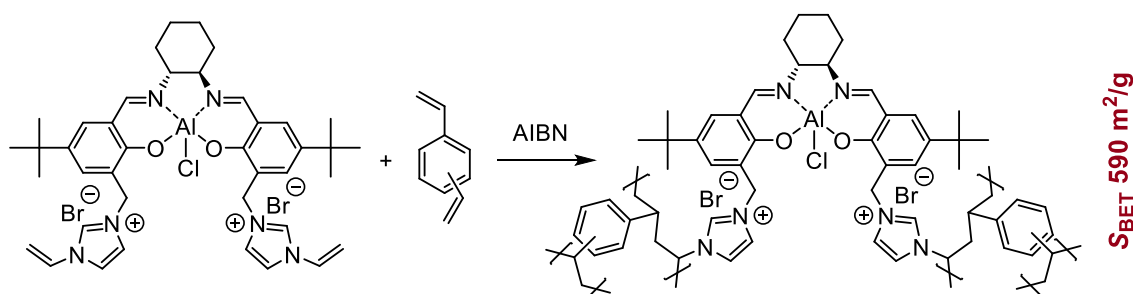
Zásadní práci publikoval kolektiv autorů kolem W.-Q. Denga. Nejprve pomocí Sonogashirova-Hagiharova couplingu 1,3,5-triethynylbenzenu s dibromovaným komplexem kobaltu na bázi salenu připravili organometalický POP metodou přímé kopolymerizace komplexu (**Obr. 22A**). Druhou cestou byla post-polymerizační metalace primárního POP pomocí hliníku (**Obr. 22B**). Vyšší hodnotu specifického povrchu vykazala síť obsahující ionty kobaltu (965 m²/g, obsah kovu 7,19 hm.%) oproti síti s hliníkovými ionty (798 m²/g, obsah kovu 3,46 hm.%). Oba organometalické POP vykazovaly vysokou aktivitu při sorpci oxidu uhličitého (až 79,3 mg/g), což předurčilo jejich další aplikační uplatnění jako heterogenních katalyzátorů transformace oxidu uhličitého na cyklické karbonáty (**Obr. 18**). Autoři uvádí vysoké výtěžky (až 99 %) této katalyzované reakce.⁵⁸



Obr. 22: Organometalické POP obsahující komplexy typu salen připravené pomocí (A) přímé kopolymerizace organometalického komplexu a (B) post-polymerizační metalace primární sítě.⁵⁸

Stejní autoři později publikovali navazující práci. Tentokrát vyměnili ionty Co a Al za ionty zinečnaté, čímž se podařilo ještě více zvýšit sorpční a katalytickou aktivitu sítě při transformaci oxidu uhličitého.⁵⁹ Podobný salen obsahující organometalický POP připravili metodou přímé kopolymerizace komplexu pomocí Sonogashirova-Hagiharova couplingu také X. Liu, Y. Mu a jejich kolegové. V tomto případě síť obsahovala koordinované ionty paladia (5,01 hm.%), měla specifický povrch 554 m²/g a byla aktivní při heterogenní katalýze Suzukiho-Miyauraovy spojovací reakce s výtěžky až 99 %.⁶⁰

Zajímavou kombinaci organometalických komplexů salenového typu a kvarterních imidazoliových solí popsali H. Ji a kolektiv. Nejprve byl syntetizován hlinitý komplex, ke kterému byly přes kvartérní imidazoliové sole připojené vinylové skupiny. Následná radikálová kopolymerizace těchto vinylových skupin s divinylbenzenem vedla k tvorbě organometalického POP (**Obr. 23**) se specifickým povrchem 590 m²/g a obsahem hlinitých iontů 1,18 hm.%. Autoři dále uvedli, že tato síť vykazovala širokou distribuci velikosti pórů, což se mělo pozitivně projevit při sorpci oxidu uhličitého. Při teplotě 273 K a tlaku 1 atm se podařilo nasorbovat 50,4 mg/g oxidu uhličitého. I v tomto případě byla testována následná konverze oxidu uhličitého na cyklické karbonáty (**Obr. 18**), přičemž bylo dosaženo až 99% výtěžku a až 99% selektivity ke kýženým produktům.⁶¹ Kombinaci kvartérních imidazoliových solí a salenového komplexu, tentokrát s ionty kobaltu, studovala také skupina autorů kolem J. Lia a J. Zhua. Tito autoři použili „knitting“ polymerizační techniku, pomocí které připravili sérii iontových organometalických POP se specifickými povrchy v rozmezí 255 – 663 m²/g a s obsahem iontů kobaltu až 5,5 hm.%. Při adsorpčním záchytu oxidu uhličitého a jeho následné transformaci na cyklické karbonáty se podařilo dosáhnout nejvyššího výtěžku 95 % při 99% selektivitě.⁶²



Obr. 23: Organometalický POP obsahující kombinaci hlinitého komplexu typu salen a imidazoliových kvartérních solí.⁶¹

Vysoká produkce oxidu uhličitého způsobená lidskou činností má negativní vliv na životní prostředí a významným podílem přispívá k aktuální klimatické krizi.⁶³ Z toho důvodu je záchyt oxidu uhličitého a jeho následná transformace na hodnotné produkty, jako jsou cyklické karbonáty, velmi zajímavou a často studovanou aplikací (viz předchozí odstavce) přispívající k řešení této krizové situace. Cyklické karbonáty jsou častými prekurzory pro syntézu léčiv, agrochemikálií, polymerů nebo maziv.⁶⁴ Nicméně, organometalické POP nesoucí komplexy salenového typu byly testovány jako heterogenní katalyzátory mnoha dalších reakcí. Kolektiv autorů kolem T. Lia a D. Zhua pomocí „knitting“ polymerizace tří monomerů (salen, benzen, dimethoxymethan) připravili primární POP, do něhož byly následnou post-polymerizační metalací zabudovány ionty paladia a připravený organometalický POP byl úspěšně testován jako heterogenní katalyzátor C-H halogenací různých substrátů.⁶⁵ Q. Su, Q. Wu a kolektiv polykondenzovali pyrol s měďnatým salenovým komplexem nesoucím aldehydové skupiny za vzniku organometalického POP se specifickým povrchem 252 m²/g, který byl následně testován jako heterogenní katalyzátor Henryho reakce (až 96% konverze substrátu při 90% selektivitě).⁶⁶ Primární POP připravený polykondenzací 1,3,5-tris(3'-*tert*-butyl-4'-hydroxy-5'-formylfenyl)benzenu s *meso*-1,2-difenylethylendiaminem a jeho následnou post-polymerizační metalací pomocí iontů kobaltu studovali J. Chen, Q. Yang a jejich spoluautoři. Zajímavostí bylo, že z původně málo porézní sítě (14 m²/g) se metalací podařilo získat síť se specifickým povrchem 582 m²/g. Takto připravený organometalický POP vykazoval vysokou aktivitu při heterogenně katalyzované hydrataci epoxidů a alkynů (až 99% výtěžky s často 100% selektivitou).⁶⁷

Salenové komplexy jsou prakticky jedinými komplexy typu Schiffových bází, které byly v literatuře použity pro konstrukci organometalických POP. Skupina T. Masudy publikovala práci popisující přípravu lineárního polyacetyleny, který měl v postranních skupinách *N*-salicyliden(1-fenylethylamin)ové skupiny. Následnou post-polymerizační metalací ionty Cu²⁺ došlo k vytvoření organometalických komplexů typu Schiffových bází s obecným vzorcem L₂M, čímž byl zároveň původně lineární polymer sesíťován. Nicméně, takto připravená organometalická polymerní síť nebyla porézní.⁶⁸

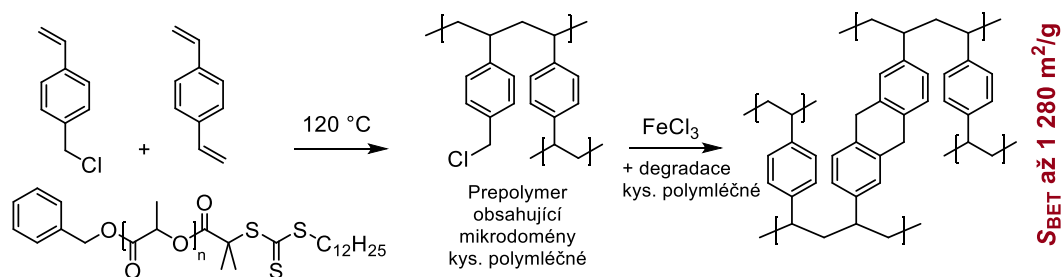
1.3 Tvorba porézní textury POP

V dosavadním textu zatím nebyl rozváděn mechanismus vzniku pórů v POP a jejich klasifikace na základě velikostí. Podle IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry)⁶⁹ lze póry v porézních materiálech rozdělit do tří základních skupin, a to na:

- Mikropóry → póry s průměrem < 2 nm
- Mesopóry → póry s průměrem 2 – 50 nm
- Makropóry → póry s průměrem > 50 nm

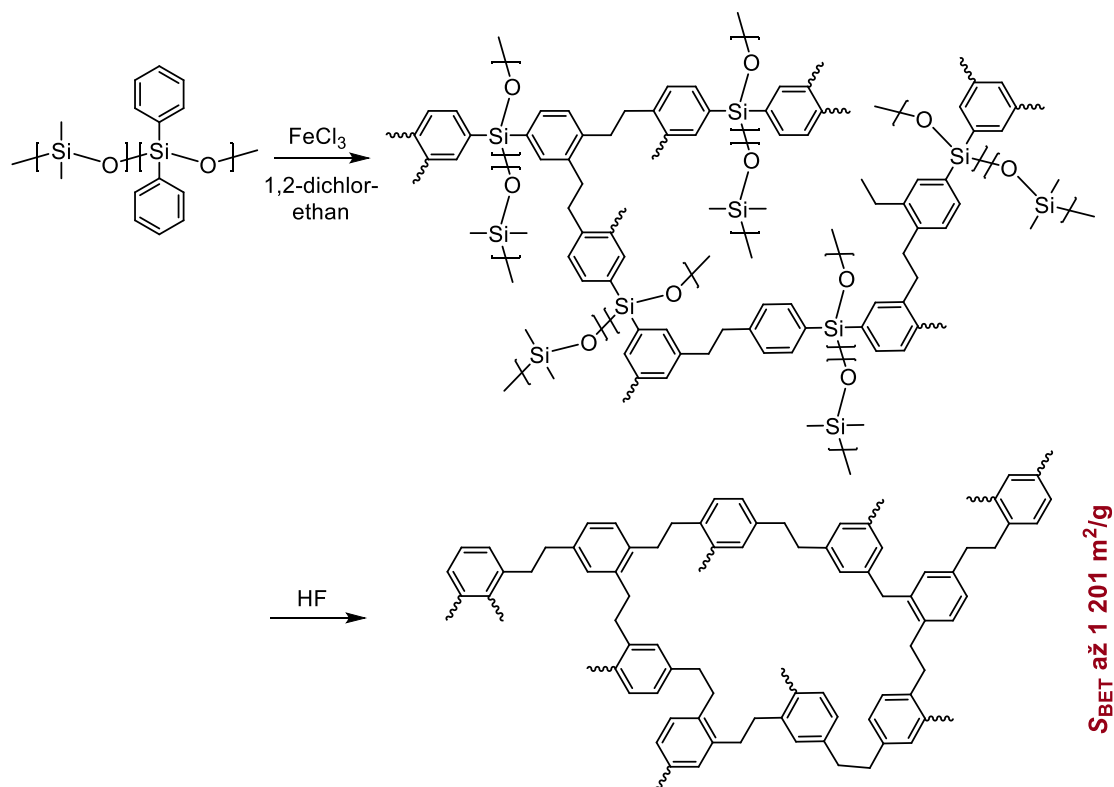
Ke vzniku mikropórů dochází u POP obvykle již v průběhu vlastní polymerizace. Rigidní segmenty s určitou objemností nemohou být v polymerní síti poskládány těsně vedle sebe, čímž mezi nimi vznikají velmi malé prostorové vakance tvořící permanentní mikroporézní texturu. Použitím stericky různě objemných monomerů lze v některých případech částečně ovlivňovat finální distribuci velikostí mikropórů, viz výše diskutované práce A. I. Coopera (**Obr. 4**)¹⁹ nebo Z. Wanga (**Obr. 11**).³⁰

Striktně mikroporézní textura vede k vysokým hodnotám specifických povrchů POP, avšak může být limitujícím faktorem pro snadnou difúzi adsorptivů a substrátů s objemnějšími molekulami.⁷⁰ Zavedení mesopórů do POP obvykle difúzi zlepšuje. Mikro/mesoporézní textury POP může být v některých případech za optimalizovaných podmínek dosaženo přímou polymerizací monomerů. Vznik mesopórů je pak v těchto případech připisován kovalentnímu propojování nebo agregaci malých částic mikroporézních sítí.^{71,72} Další možností pro přípravu mikro/mesoporézních POP je použití kombinace polymerizace a templátování. M. Seo a jeho spolupracovníci publikovali práci zabývající se přípravou mikro/mesoporézních POP pomocí nekovalentního templátování za použití kyseliny polymléčné. Nejprve byl radikálově kopolymerizován 4-vinylbenzylchlorid s *para*-divinylbenzenem v přítomnosti modifikované kyseliny polymléčné, sloužící současně jako přenosové činidlo polymerizace. Vznikající polymerní síť rostla okolo mikrodomén kyseliny polymléčné, následným „knitting“ dosítováním pomocí FeCl₃ došlo k vytvoření mikroporézní textury, přičemž FeCl₃ zároveň degradoval kyselinu polymléčnou, čímž došlo ke vzniku mesopórů (**Obr. 24**). Navíc bylo možné velikost mesopórů kontrolovat molární hmotností použité kyseliny polymléčné. Autorům se tímto způsobem podařilo připravit sérii mikro/mesoporézních POP s velikostmi mesopórů 5,8 – 15,4 nm a specifickými povrchy 940 – 1 280 m²/g.⁷³



Obr. 24: Syntéza mikro/mesoporézních POP za použití templátování pomocí kyseliny polymléčné.⁷³

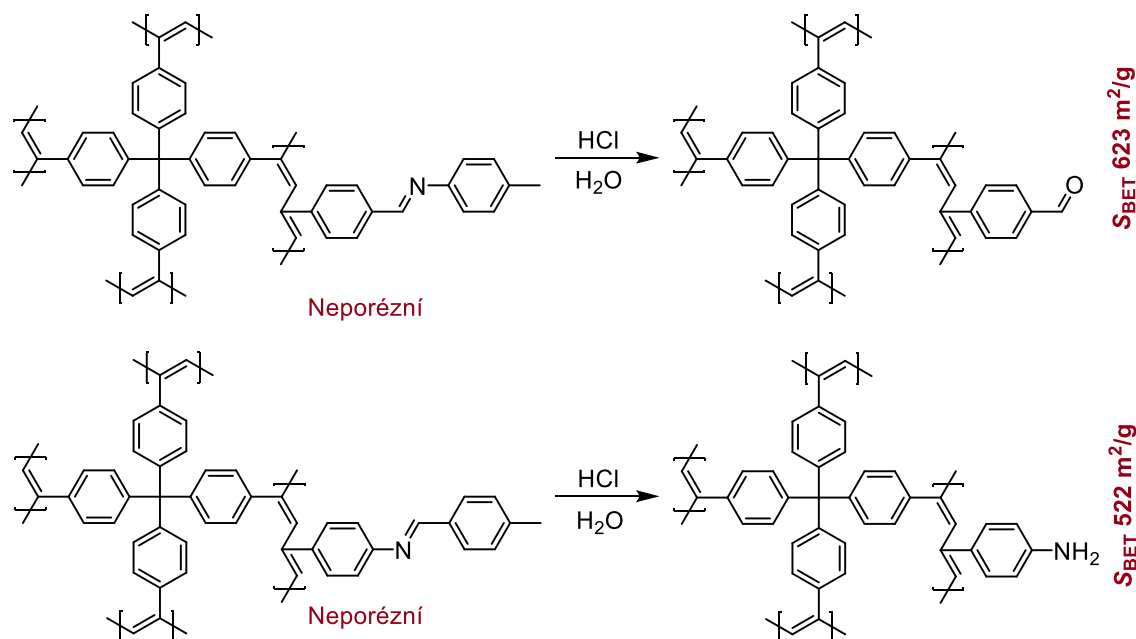
V jiných případech bylo zavedení mesoporů provedeno odstraněním kovalentně vázaných molekulárních segmentů různé velikosti. V takovém případě mluvíme o kovalentním templátování. Kolektiv autorů kolem L. Lia použil fenylnmethylsilikon jako výchozí materiál. Nejprve byla benzenová jádra tohoto polymeru propojena „knitting“ síťováním, což vedlo k hypersesítovaným polymerům se specifickými povrchy 323 – 463 m²/g (v závislosti na množství použitého síťujícího činidla). Tyto polymerní sítě byly následně modifikovány působením kyseliny fluorovodíkové, čímž došlo k narušení vazeb Si-O a Si-C a odstranění původního hlavního polymerního řetězce ze struktur polymerních sítí (**Obr. 25**).⁷⁴



Obr. 25: Mikro/mesoporézní POP připravený pomocí kovalentního templátování silikonovým polymerním řetězcem.⁷⁴

Odstraněním hlavních řetězců byl iniciován vznik mikro/mesoporézní textury, a navíc došlo k nárůstu specifických povrchů (746 – 1 201 m²/g). Texturně modifikované sítě vykazovaly výrazně vyšší aktivitu při sorpci oxidu uhličitého (až 15,31 hm.%, 273 K, 1 bar) oproti primárním sítím (maximálně 5,35 hm.%, 273 K, 1 bar).⁷⁴

Kovalentnímu templátování s cílem modifikovat texturní parametry POP se věnuje i naše skupina pod vedením doc. J. Sedláčka. Byla připravena série neporézních polyacetylenových sítí se substituenty typu Schiffových bází v postranních skupinách. Post-polymerizační hydrolýza Schiffových bází doprovázená odštěpováním malých molekulárních segmentů typu substituovaných benzaldehydů a anilinů vedla ke vzniku porézní textury (až 623 m²/g) a zavedení funkčních skupin (-CHO nebo -NH₂) do struktur polymerních sítí (**Obr. 26**). Takto kovalentně a texturně modifikované POP byly aktivní při sorpcích oxidu uhličitého (až 1,73 mmol/g, 273 K, 1 atm) a jódu (až 6,53 mmol/g, 298 K, rovnovážný tlak par jódu 41 Pa).⁷⁵ Další práce naší skupiny v této oblasti se zaměřily na templátování pomocí příčných spojek v sítích⁷⁶ a na templátování pomocí labilně vázaných acetalových skupin.⁷⁷

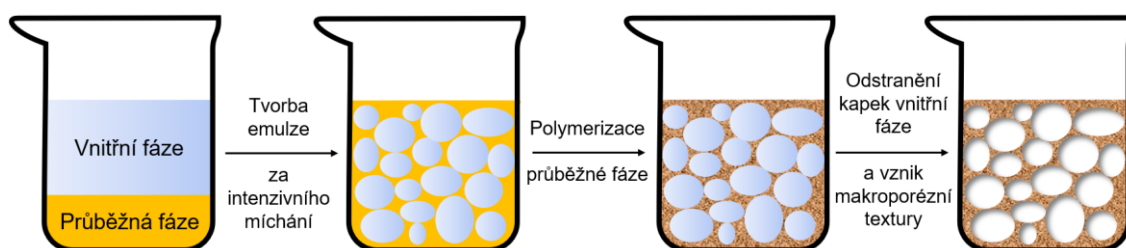


Obr. 26: Vznik porézní textury a zavedení funkčních skupin do polyacetylenových POP pomocí hydrolýzy Schiffových bází.⁷⁵

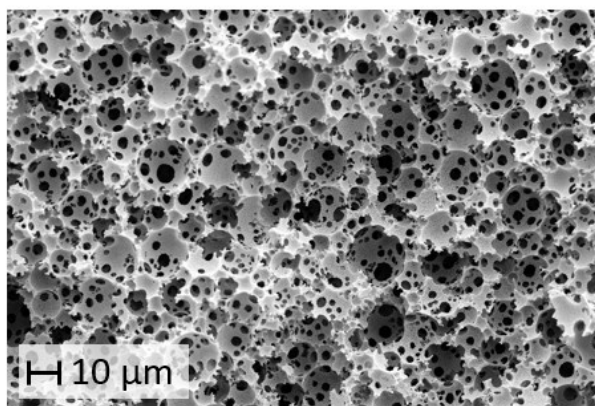
Zlepšení difúze adsorptivů a substrátů mikroporézními POP lze dosáhnout též zavedením makropórů do těchto materiálů. Zatímco ke vzniku mikropórů a mesopórů může dojít již samotnou kombinací použitých monomerů a polymerizační techniky bez

nutnosti použití templátů, k zavedení makropórů do POP je vždy nutné použít templátovací techniky. Jako porogenní templáty pro zavedení makropórů do POP mohou sloužit lineární oligomerní nebo polymerní řetězce jako například poly(methylmethakrylát),⁷⁸ polystyren,⁷⁹ poly(ethylenoxid),⁸⁰ nebo poly(dimethylsiloxan).⁸⁰ Makropórů může být dosaženo i použitím pevných látek jako porogenu. Příkladem je použití pevných částic uhličitanu vápenatého.⁸¹ Ve všech případech se jedná o nekovalentní templátovací techniku, při níž slouží relativně velká makromolekula/částice (s obvyklou velikostí v řádu stovek až tisíců nanometrů) jako porogenní templát, okolo kterého roste polymerní síť. Následným odstraněním templátu dojde k uvolnění prostoru a vzniku makropórů. Ovšem odstranění takto velkých templátů z obvykle hustě sesíťovaného polymeru bývá komplikované a často ho nelze provést kvantitativně.⁸²

K přípravě makroporézních POP se nejčastěji používá templátovací technika HIPE (z angličtiny „*High Internal Phase Emulsion*“ = emulze s vysokým obsahem vnitřní fáze). Při této metodě je připravena emulze dvou kapalných nemísitelných fází (obvykle voda a olej). První fáze se nazývá *průběžná*, prostupuje celým systémem a obsahuje rozpuštěné monomery, polymerizační iniciátor a surfaktant, který je nezbytný pro stabilitu emulze. V průběžné fázi probíhá vlastní polymerizace. Druhou fází je *vnitřní* fáze, která v emulzi slouží jako templát, kolem kterého narůstá polymer (**Obr. 27**). Pro dosažení podmínek odpovídajících systému HIPE, musí být obsah vnitřní fáze minimálně 74 obj.%. V takovém případě jsou kapky vnitřní fáze v těsném uspořádání, jsou mírně deformovány a odděleny tenkým filmem průběžné fáze.^{83,84} Po odstranění vnitřní fáze (obvykle odpařením rozpouštědla) je textura polymerního skeletu tvořena velkými propojenými makropóry, jejichž stěny navíc mohou mít mikro- nebo mikro/mesoporézní charakter (**Obr. 28**). V takovém případě mluvíme o hierarchizovaných mikro/meso/makroporézních POP.

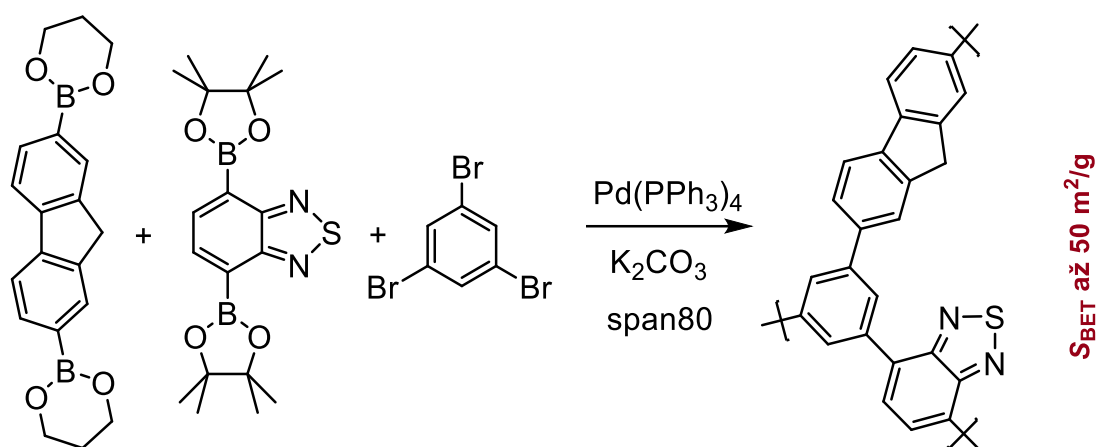


Obr. 27: Schématické znázornění přípravy makroporézních polymerů pomocí metody HIPE templátování.



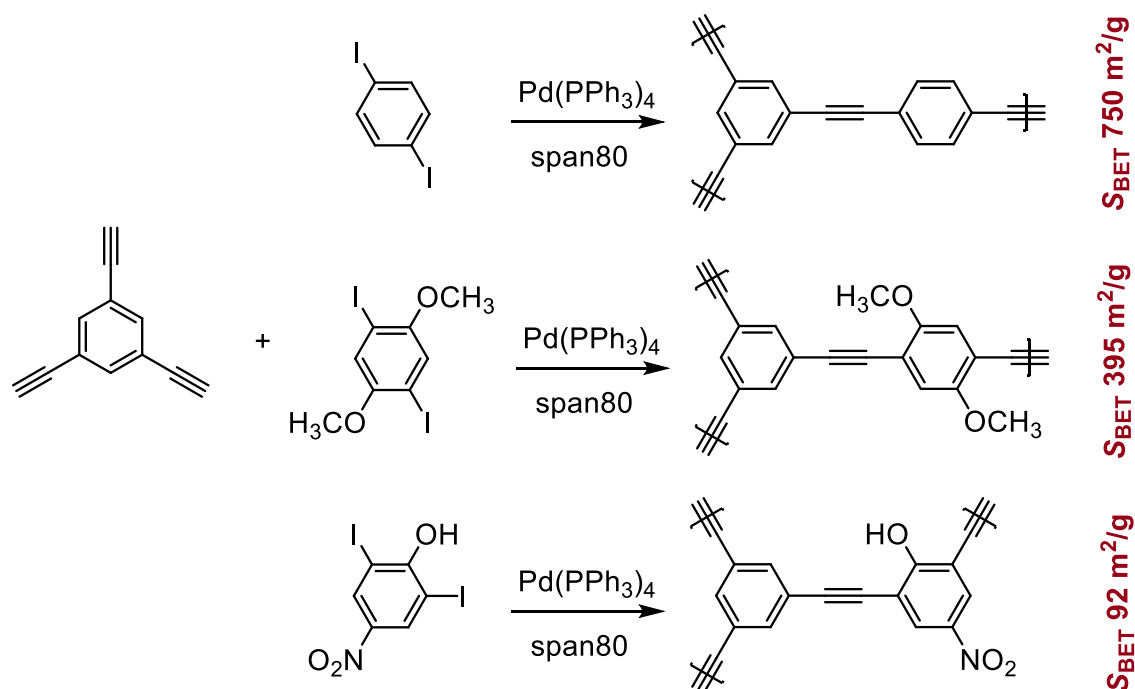
Obr. 28: Snímek ze skenovacího elektronového mikroskopu ukazující typickou „polyHIPE” makroporézní texturu.

V literatuře bylo popsáno velké množství POP připravených pomocí HIPE templátování (často označovaných jako polyHIPE).^{85,86} Zajímavou podkategorií tvoří π -konjugované polyHIPE systémy. Kombinací hierarchizované textury (mikro/makroporézní nebo mikro/meso/makroporézní) a konjugovaného charakteru skeletu lze dosáhnout porézních materiálů se zajímavými např. optoelektronickými vlastnostmi. F. Vilela a jeho spolupracovníci připravili sérii π -konjugovaných polyHIPE POP pomocí Suzukiho-Miyauraova couplingu bromovaných monomerů (benzenu, fluorenu a benzothiadiazolu) (**Obr. 29**). Síť byly připravené v emulzi toluen/voda (10/90 obj.%) za použití surfaktantu span80 (sorbitan monooleát), vykazovaly typickou makroporézní texturu a dosahovaly specifických povrchů až 50 m²/g. Síť byly vysoce aktivní při heterogenně fotokatalyzované oxidaci α -terpinenu, když docházelo k až 100% konverzím substrátu.⁸⁷



Obr. 29: Příprava π -konjugovaných polyHIPE POP pomocí Suzukiho-Miyauraova couplingu.⁸⁷

Přípravě a studiu vlastností π -konjugovaných polyHIPE se věnuje také skupina S. Kovačiče. Pomocí Sonogashirovy-Hagiharovy spojovací reakce a emulzního systému toluen/voda (15/85 obj.%) se surfaktantem span80 byly připraveny tři sítě lišící se substituenty na benzenových jádrech (**Obr. 30**). Všechny sítě měly typickou makroporézní texturu, tentokrát navíc doprovobenou vysokými specifickými povrchy (až 750 m²/g), dle čehož bylo možné usoudit, že se jedná o hierarchizované mikro/makroporézní POP. Všechny tři sítě byly aktivní při fotodegradaci bisfenolu A.⁸⁸



Obr. 30: π -Konjugované polyHIPE POP připravené pomocí Sonogashirova-Hagiharova couplingu.⁸⁸

Spolupráce mezi skupinou S. Kovačiče a naší skupinou pod vedením doc. J. Sedláčka vedla k publikaci práce zabývající se přípravou POP s hierarchizovanou texturou pomocí rhodium katalyzované řetězové koordinační polymerizace 1,3-diethynylbenzenu v emulzním systému toluen/voda a se surfaktantem span80, přičemž byly testovány různé poměry fází (10/90 a 20/80 obj.%) a bylo dosaženo specifického povrchu až 109 m²/g doprovázeného typickou makroporézní texturou. Sítě byly následně podrobeny dodatečnému termickému síťování při 280 °C, v jehož důsledku došlo k nárůstu specifických povrchů až na hodnotu 387 m²/g, za současného zachování makroporézní textury.⁸⁹

2 Cíle disertační práce

Zadání disertační práce vycházelo z tematiky řešené ve skupině Porézních polymerů na Katedře fyzikální a makromolekulární chemie Přírodovědecké fakulty Univerzity Karlovy, která se věnuje vývoji, přípravě a funkčně aplikačnímu studiu polymerů s permanentní porézní texturou. Zadáním disertační práce byl vývoj, příprava, charakterizace a katalytické testování porézních polyacetylenových sítí jednak organometalického typu a jednak texturně hierarchizovaného typu. Cíle vyplývající ze zadání lze shrnout do následujících bodů:

- ❖ Navrhnout a syntetizovat vhodné ethynylované ligandy/monomery typu Schiffových bází a použít je pro syntézu měďnatých organometalických komplexů. Pomocí spektrálních, (chir)optických a difrakčních metod tyto komplexy důkladně charakterizovat.
- ❖ Navrhnout a optimalizovat přípravu organometalických polyacetylenových sítí s vysokými obsahy iontů Cu^{2+} a s vysokými specifickými povrchy. Organometalické segmenty s ligandy typu Schiffových bází měly tvořit síťující stavební jednotky přímo přispívající k tvorbě porézní textury těchto sítí. Prostudovat a optimalizovat metody zavedení organometalických segmentů do sítí, a to jak cestou přímé řetězové koordinační (ko)polymerizace organometalických komplexů, tak cestou post-polymerizační metalace primárních nemetalovaných sítí. Studovat vliv charakteru, velikosti a geometrie organometalických segmentů na texturní a funkční parametry polymerních sítí.
- ❖ Otestovat aplikační potenciál připravených porézních organometalických polyacetylenových sítí jako heterogenních katalyzátorů oxidačních reakcí a porovnat katalytickou aktivitu těchto sítí s katalytickou aktivitou příslušných nízkomolekulárních organometalických komplexů.
- ❖ Zkombinovat metody řetězové koordinační polymerizace monomerů s terminálními ethynylovými skupinami a HIPE templátovací techniky za účelem přípravy mikro/meso/makroporézních texturně hierarchizovaných polyacetylenových sítí funkcionalizovaných heteroatomickými skupinami. Prostudovat schopnost těchto sítí odstraňovat bisfenol A z kontaminované vody pomocí adsorpce a/nebo fotokatalyticky iniciované degradace.

3 Experimentální část

3.1 Použité chemikálie

Prekurzory ligandů/monomerů:

- Salicylaldehyd (≥ 99 %, Merck)
- *N*-Salicylidenanilin (> 98 %, TCI)
- 3-Ethynylanilin (> 98 %, TCI)
- 5-Ethynylsalicylaldehyd (97 %, AChemBlock)
- (1*S*,2*S*)-1,2-Diaminocyklohexan (> 98 %, TCI)
- *trans*-1,2-Diaminocyklohexan (> 97 %, TCI)
- *cis*-1,2-Diaminocyklohexan (> 97 %, TCI)
- (*R*)-1-Fenylethylamin (> 99 %, TCI)
- (*R*)-2-Amino-3-methylbutan (≥ 97 %, Merck)
- (*R*)-1-(1-Naftyl)ethylamin (> 99 %, TCI)

Zdroj měďnatých iontů pro komplexaci:

- Octan měďnatý, bezvodý (98 %, Merck)

Ostatní ethynylované monomery:

- 3-Ethynylfenol (> 98 %, TCI)
- 1,3-Diethynylbenzen, DEB (kap. 4.4, > 96 %, TCI)
- 1,4-Diethynylbenzen, DEB (kap. 4.1, > 98 %, TCI)
- 4,4'-Diethynylbifenyl, DEBPh (> 98 %, TCI)
- 1,3,5-Triethynylbenzen, TEB (> 98 %, TCI)

Polymerizační katalyzátor:

- (Acetylacetonato)(norbornadien)rhodium(I), [Rh(nbd)acac] (> 98 %, TCI)

Chemikálie pro stabilizaci emulzí:

- Span80 (sorbitan monooleát, MW = 428 g/mol, Merck)
- Chlorid vápenatý, dihydrát (99 %, Merck)

Rozpouštědla:

- Dichlormethan (bezvodý, max. 0,001 % vody, uzavřen pod septem, VWR chemicals)
- *N,N*-Dimethylformamid (99,8 %, VWR chemicals)
- Ethanol (99,8 %, VWR chemicals)
- Methanol (≥ 99 %, VWR chemicals)
- Tetrahydrofuran (≥ 99 %, VWR chemicals)
- Toluén (Merck) pro polymerizace sušen molekulovými síty

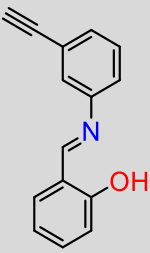
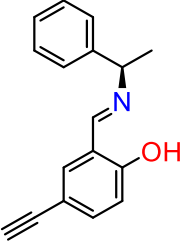
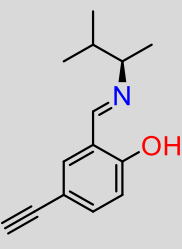
Chemikálie pro (foto)katalytické testy:

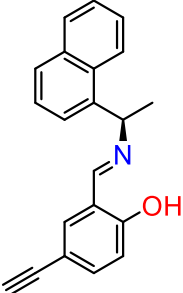
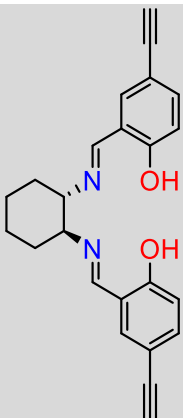
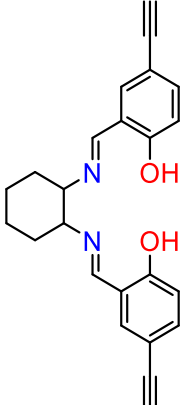
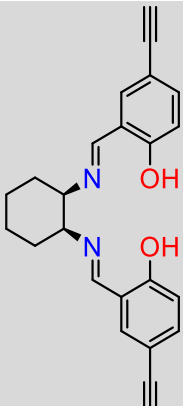
- Bisfenol A (≥ 99 %, Merck)
- *tert*-Butylhydroperoxid (70% vodný roztok, Merck)
- Kumarin (98 %, Thermo Scientific)
- Linalool (> 95 %, Aroma Praha)
- Styren (≥ 99 %, Merck)

3.2 Syntéza ligandů/monomerů

Ligandy/monomery byly připraveny kondenzací buď (i) 1 mmolu salicylaldehydu nebo 5-ethynylsalicylaldehydu s 1 mmolem příslušného monoaminu za vzniku monoethynylovaných ligandů/monomerů nebo (ii) 2,4 mmolu 5-ethynylsalicylaldehydu s 1 mmolem příslušného diaminu za vzniku diethynylovaných ligandů/monomerů. Reakce probíhaly ve skleněné šroubovací vialce v minimálním množství methanolu (obvykle 3 mmoly reaktantů na 10 ml methanolu) za stálého míchání při laboratorní teplotě. Reakční směs byla míchána 1,5 až 24 hodin, během kterých došlo k vysrážení produktu. Produkt byl čištěn rekrystalizací ve směsi ethanol/voda (2:1 *V/V*), vzniklé krystaly byly odděleny filtrací, promyty směsí ethanol/voda (2:1 *V/V*) a sušeny ve vakuové sušárně. Tímto způsobem bylo připraveno sedm ligandů/monomerů jejichž názvy, strukturní vzorce, výtěžky a strukturní charakterizace shrnuje **Tab. 1**.

Tab. 1: Strukturní vzorce ligandů/monomerů, jejich výtěžek (*Y*) a strukturální charakterizace:

Strukturní vzorec	Strukturní charakterizace
<p style="text-align: center;">SALANIH</p> 	<p><i>N</i>-Salicyliden(3-ethynylanilin)</p> <p><i>Y</i> = 69 %</p> <p>¹H NMR (400 MHz, CD₂Cl₂) δ 12,99 (s, 1H), 8,65 (s, 1H), 7,48 – 7,36 (m, 4H), 7,35 – 7,27 (m, 2H), 7,02 – 6,93 (m, 2H), 3,20 (s, 1H).</p> <p>¹³C NMR (101 MHz, CD₂Cl₂) δ 164,05, 161,33, 148,88, 133,74, 132,91, 130,63, 129,83, 124,84, 123,37, 122,40, 119,44, 119,31, 117,31, 83,03, 78,04.</p> <p>HR-MS ESI, experimentální (vypočtená) m/z aduktu M+H: 222,091502 (222,091340), C₁₅H₁₂NO.</p>
<p style="text-align: center;">SALPEAH</p> 	<p>(<i>R</i>)-<i>N</i>-(5-Ethynylsalicylidene)-1-phenylethylamin</p> <p><i>Y</i> = 87 %, [<i>α</i>]_D = -25° (<i>c</i> = 1 mg/ml, CH₂Cl₂, 20 °C)</p> <p>¹H NMR (400 MHz, CD₂Cl₂) δ 13,80 (s, 1H), 8,39 (s, 1H), 7,46 – 7,36 (m, 1H), 7,40 – 7,32 (m, 1H), 7,32 – 7,23 (m, 5H), 6,89 (d, <i>J</i> = 8,3 Hz, 1H), 4,59 (q, <i>J</i> = 6,7 Hz, 1H), 3,04 (s, 1H), 1,63 (d, <i>J</i> = 6,7 Hz, 3H).</p> <p>¹³C NMR (101 MHz, CD₂Cl₂) δ 163,25, 162,22, 144,03, 136,21, 135,77, 129,07, 127,74, 126,82, 119,20, 117,68, 112,50, 83,35, 75,92, 68,78, 24,82.</p> <p>HR-MS ESI, experimentální (vypočtená) m/z aduktu M+H: 250,122319 (250,122641), C₁₇H₁₆NO</p>
<p style="text-align: center;">SALMBAH</p> 	<p>(<i>R</i>)-<i>N</i>-(5-Ethynylsalicylidene)-3-methylbutan-2-amin</p> <p><i>Y</i> = 66 %, [<i>α</i>]_D = -72° (<i>c</i> = 1 mg/ml, CH₂Cl₂, 20 °C)</p> <p>¹H NMR (400 MHz, CD₂Cl₂) δ 14,07 (s, 1H), 8,28 (s, 1H), 7,45 – 7,36 (m, 2H), 6,86 (d, <i>J</i> = 8,5 Hz, 1H), 3,14 (p, <i>J</i> = 6,3 Hz, 1H), 3,03 (s, 1H), 1,87 – 1,74 (m, 1H), 1,25 (d, <i>J</i> = 6,5 Hz, 3H), 0,92 (dd, <i>J</i> = 9,7, 6,8 Hz, 6H).</p> <p>¹³C NMR (101 MHz, CD₂Cl₂) δ 162,88, 162,64, 135,96, 135,56, 119,07, 117,79, 112,04, 83,51, 75,73, 70,79, 34,37, 19,76, 18,64.</p> <p>HR-MS ESI, experimentální (vypočtená) m/z aduktu M+H: 216,138189 (216,138291), C₁₄H₁₈NO.</p>

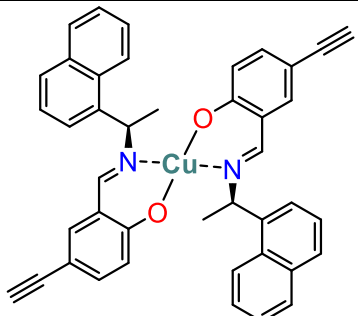
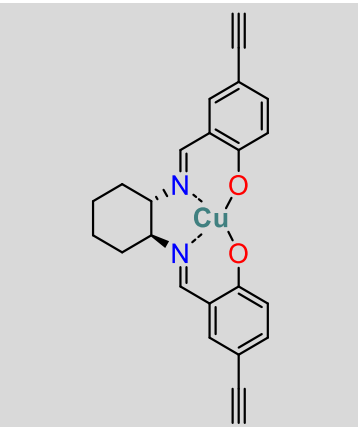
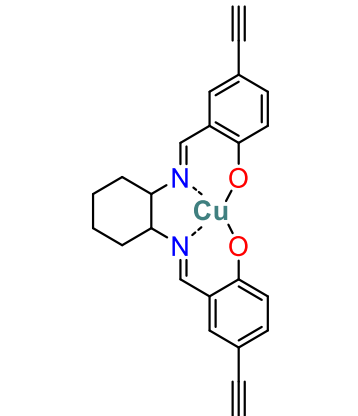
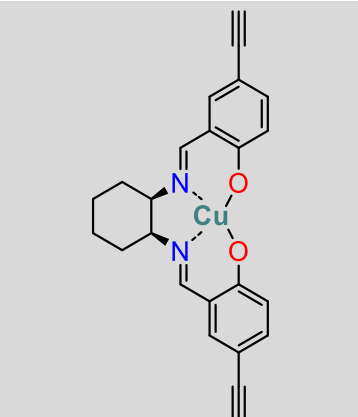
<p>SALNEAH</p> 	<p>(R)-N-(5-Ethynylsalicyliden)-1-(1-naftyl)ethylamin</p> <p>$Y = 63 \%$, $[\alpha]_D = -246^\circ$ ($c = 1 \text{ mg/ml}$, CH_2Cl_2, 20°C)</p> <p>$^1\text{H NMR}$ (400 MHz, CD_2Cl_2) δ 13,95 (s, 1H), 8,43 (s, 1H), 8,15 (d, $J = 8,4 \text{ Hz}$, 2H), 7,91 (dd, $J = 8,1, 1,6 \text{ Hz}$, 1H), 7,81 (d, $J = 8,2 \text{ Hz}$, 1H), 7,64 (dd, $J = 7,3, 1,3 \text{ Hz}$, 1H), 7,61 – 7,45 (m, 2H), 7,45 – 7,37 (m, 1H), 6,91 (d, $J = 8,4 \text{ Hz}$, 2H), 5,45 (q, $J = 6,7 \text{ Hz}$, 1H), 3,02 (s, 1H), 1,79 (d, $J = 6,7 \text{ Hz}$, 3H).</p> <p>$^{13}\text{C NMR}$ (101 MHz, CD_2Cl_2) δ 163,65, 162,25, 139,55, 136,25, 135,88, 134,45, 130,86, 129,43, 128,30, 126,64, 126,04, 126,01, 124,25, 123,45, 119,24, 117,69, 112,51, 83,31, 75,91, 64,17, 24,20.</p> <p>HR-MS ESI, experimentální (vypočtená) m/z aduktu M+H: 300,138393 (300,138291), $\text{C}_{21}\text{H}_{18}\text{NO}$.</p>
<p>L1</p> 	<p>(1S,2S)-N,N'-bis(5-Ethynylsalicyliden)-1,2-diaminocyklohexan</p> <p>$Y = 92 \%$, $[\alpha]_D = +19^\circ$ ($c = 1 \text{ mg/ml}$, CH_2Cl_2, 20°C)</p> <p>$^1\text{H NMR}$ (400 MHz, CD_2Cl_2) δ 13,52 (s, 2H), 8,25 (s, 2H), 7,37 (d, $J = 2,1 \text{ Hz}$, 2H), 7,34 (s, 2H), 6,82 (d, $J = 8,7 \text{ Hz}$, 2H), 3,38 – 3,29 (m, 2H), 3,00 (s, 2H), 2,00 – 1,81 (m, 2H), 1,79 – 1,65 (m, 2H), 1,57 – 1,43 (m, 4H).</p> <p>$^{13}\text{C NMR}$ (101 MHz, CD_2Cl_2) δ 164,36, 162,08, 136,13, 135,73, 118,95, 117,57, 112,46, 83,27, 75,88, 72,86, 33,30, 24,52.</p> <p>HR-MS ESI, experimentální (vypočtená) m/z aduktu M+H: 371,174411 (371,175404), $\text{C}_{24}\text{H}_{23}\text{N}_2\text{O}_2$.</p>
<p>L2</p> 	<p>trans-N,N'-bis(5-Ethynylsalicyliden)-1,2-diaminocyklohexan</p> <p>$Y = 81 \%$</p> <p>$^1\text{H NMR}$ (400 MHz, CD_2Cl_2) δ 13,52 (s, 2H), 8,25 (s, 2H), 7,37 (d, $J = 2,1 \text{ Hz}$, 2H), 7,34 (s, 2H), 6,82 (d, $J = 8,8 \text{ Hz}$, 2H), 3,40 – 3,33 (m, 2H), 3,00 (s, 2H), 1,98 – 1,85 (m, 2H), 1,79 – 1,65 (m, 2H), 1,56 – 1,44 (m, 4H).</p> <p>$^{13}\text{C NMR}$ (101 MHz, CD_2Cl_2) δ 164,36, 162,08, 136,13, 135,73, 118,95, 117,57, 112,46, 83,27, 75,88, 72,85, 33,30, 24,52.</p> <p>HR-MS ESI, experimentální (vypočtená) m/z aduktu M+H: 371,174846 (371,175404), $\text{C}_{24}\text{H}_{23}\text{N}_2\text{O}_2$.</p>
<p>L3</p> 	<p>cis-N,N'-bis(5-Ethynylsalicyliden)-1,2-diaminocyklohexan</p> <p>$Y = 73 \%$</p> <p>$^1\text{H NMR}$ (400 MHz, CD_2Cl_2) δ 13,76 (s, 2H), 8,33 (s, 2H), 7,46 – 7,37 (m, 4H), 6,86 (d, $J = 8,4 \text{ Hz}$, 2H), 3,66 – 3,58 (m, 2H), 3,03 (s, 2H), 2,02 – 1,73 (m, 4H), 1,67 – 1,51 (m, 4H).</p> <p>$^{13}\text{C NMR}$ (101 MHz, CD_2Cl_2) δ 164,00, 162,40, 136,23, 135,74, 119,10, 117,77, 112,37, 83,38, 75,88, 69,76, 31,10, 22,74.</p> <p>HR-MS ESI, experimentální (vypočtená) m/z aduktu M+H: 371,174930 (371,175404), $\text{C}_{24}\text{H}_{23}\text{N}_2\text{O}_2$.</p>

3.3 Syntéza měďnatých komplexů

Všechny připravené ligandy byly metalovány ionty Cu^{2+} za vzniku diethynylovaných organometalických komplexů. Monoethynylované ligandy s jedním párem azomethinových a hydroxy skupin tvořily komplexy obecného vzorce ML_2 , diethynylované ligandy se dvěma páry azomethinových a hydroxy skupin tvořily komplexy obecného vzorce ML . Pro přípravu komplexů ML_2 byly 2 mmoly daného ligandu rozpuštěny v 15 ml methanolu a 1 mmol bezvodého octanu měďnatého v 5 ml deionizované vody. Oba roztoky byly smíchány ve šroubovací vialce a míchány 2 – 5 dní (dle zvoleného ligandu) při laboratorní teplotě, přičemž došlo k vytvoření sraženiny. Sraženina byla izolována pomocí filtrace, promyta směsí methanol/voda (6/1 *V/V*) a sušena ve vakuové sušárně. Komplexy ML byly připraveny stejným způsobem, ovšem za použití 1 mmolu ligandu a 1 mmolu bezvodého octanu měďnatého. Tímto způsobem bylo připraveno sedm měďnatých komplexů jejichž názvy, strukturní vzorce, výtěžky a další charakteristiky shrnuje **Tab. 2**.

Tab. 2: Strukturní vzorce připravených měďnatých komplexů, jejich výtěžek (*Y*) a základní charakterizace:

	Strukturní vzorec	Charakterizace
$[\text{Cu}(\text{SALANI})_2]$		<p>$\{\text{Cu}[\text{N-salicylidene}(3\text{-ethynylanilin})]_2\}$</p> <p>$Y = 92 \%$</p> <p>Obsah iontů Cu^{2+} experimentální (vypočtený): 12,9 (12,6) hm. %.</p>
$[\text{Cu}(\text{SALPEA})_2]$		<p>$\{\text{Cu}[(R)\text{-N-(5-ethynylsalicylidene)-1-phenylethylamin}]_2\}$</p> <p>$Y = 83 \%$</p> <p>Obsah iontů Cu^{2+} experimentální (vypočtený): 11,5 (11,3) hm. %.</p> <p>$[\alpha]_D = -163^\circ$ ($c = 0,2$ mg/ml, CH_2Cl_2, 20°C)</p>
$[\text{Cu}(\text{SALMBA})_2]$		<p>$\{\text{Cu}[(R)\text{-N-(5-ethynylsalicylidene)-3-methylbutan-2-amin}]_2\}$</p> <p>$Y = 89 \%$</p> <p>Obsah iontů Cu^{2+} experimentální (vypočtený): 13,5 (12,9) hm. %.</p> <p>$[\alpha]_D = -880^\circ$ ($c = 0,2$ mg/ml, CH_2Cl_2, 20°C)</p>

[Cu(SALNEA) ₂]		<p>{Cu[(<i>R</i>)-<i>N</i>-(5-ethynylsalicyliden)-1-(1-naftyl)ethylamin]}₂</p> <p><i>Y</i> = 88 %</p> <p>Obsah iontů Cu²⁺ experimentální (vypočtený): 9,7 (9,6) hm. %.</p> <p>[α]_D = +1048° (<i>c</i> = 0,2 mg/ml, CH₂Cl₂, 20 °C)</p>
Cu-L1		<p>{Cu[(1<i>S</i>,2<i>S</i>)-<i>N,N'</i>-bis(5-ethynylsalicyliden)-1,2-diaminocyklohexan]}₂</p> <p><i>Y</i> = 93 %</p> <p>Obsah iontů Cu²⁺ experimentální (vypočtený): 14,7 (14,7) hm. %.</p> <p>[α]_D = +632° (<i>c</i> = 0,2 mg/ml, CH₂Cl₂, 20 °C)</p>
Cu-L2		<p>{Cu[<i>trans</i>-<i>N,N'</i>-bis(5-ethynylsalicyliden)-1,2-diaminocyklohexan]}₂</p> <p><i>Y</i> = 98 %</p> <p>Obsah iontů Cu²⁺ experimentální (vypočtený): 14,0 (14,7) hm. %.</p>
Cu-L3		<p>{Cu[<i>cis</i>-<i>N,N'</i>-bis(5-ethynylsalicyliden)-1,2-diaminocyklohexan]}₂</p> <p><i>Y</i> = 96 %</p> <p>Obsah iontů Cu²⁺ experimentální (vypočtený): 14,5 (14,7) hm. %.</p>

Krystaly pro monokrystalovou rentgenovou difrakci byly pěstovány pomalým odpařováním koncentrovaných roztoků komplexů (i) v dichlormethanu při teplotě ~ 5 °C nebo (ii) v dimethylformamidu při laboratorní teplotě.

3.4 Polymerizace organometalických komplexů

Připravené měďnaté komplexy byly homopolymerizovány nebo kopolymerizovány s (i) 4,4'-diethynylbifenylem (DEBPh) a s (ii) 1,4-diethynylbenzenem (DEB) při molárním poměru komonomerů 1:1 nebo 1:4 (ve prospěch DEBPh a DEB). Polymerizačním katalyzátorem byl komplex [Rh(nbd)acac] a všechny polymerizace probíhaly v prostředí bezvodého dichlormethanu. Celková koncentrace (ko)monomerů byla $0,3 \text{ mol/dm}^3$ a koncentrace polymerizačního katalyzátoru byla $0,025 \text{ mol/dm}^3$ (u polymerizací komplexů se segmenty typu *N,N'*-bis(5-ethynylsalicyliden)-1,2-diaminocyklohexanu byla koncentrace monomerů $0,05 \text{ mol/dm}^3$ a koncentrace polymerizačního katalyzátoru $0,007 \text{ mol/dm}^3$). Roztok (ko)monomerů byl smíchán s roztokem katalyzátoru v krimpovací vialce a uzavřen pod argonem. Reakce probíhala 7 dní při $75 \text{ }^\circ\text{C}$. Během této doby vznikal produkt v podobě gelovité sraženiny. Produkt byl izolován, důkladně promyt dichlormethanem a sušen ve vakuové sušárně. Tímto způsobem byla připravena široká škála organometalických polymerních sítí, přičemž všechny byly připraveny v kvantitativních výtěžcích.

3.5 Homopolymerizace monoethynylovaných ligandů/monomerů

Homopolymerizací monoethynylovaných ligandů/monomerů vznikaly lineární rozpustné polymery typu substituovaných polyacetylenů. Polymerizačním katalyzátorem byl komplex [Rh(nbd)acac] a všechny homopolymerizace probíhaly v prostředí bezvodého dichlormethanu. Koncentrace monoethynylovaných ligandů/monomerů byla $0,3 \text{ mol/dm}^3$ a koncentrace katalyzátoru byla $0,015 \text{ mol/dm}^3$. Roztoky monomeru a katalyzátoru byly smíchány v krimpovací vialce a uzavřeny pod argonem. Vialka byla umístěna do vyhřívaného bloku ($75 \text{ }^\circ\text{C}$) na magnetické míchačce a reakční směs byla míchána 4 hodiny. Poté byl polymerizační roztok převeden do nadbytku methanolu, čímž došlo k vysrážení polymeru. Polymer zůstal v methanolu dalších zhruba 16 hodin, aby došlo k důkladnému sbalení a vysrážení co největšího množství polymerních řetězců. Sraženina byla izolována, důkladně promyta methanolem a sušena ve vakuové sušárně. Lineární rozpustné polymery byly připraveny ve výtěžcích 63 – 75 %.

3.6 Kopolymerizace monoethynylovaných ligandů/monomerů

Monoethynylované ligandy/monomery byly kopolymerizovány s (i) DEBPh a (ii) DEB při molárním poměru komonomerů 1:1. Celková koncentrace komonomerů byla $0,3 \text{ mol/dm}^3$. Polymerizačním katalyzátorem byl komplex $[\text{Rh}(\text{nbd})\text{acac}]$, jehož koncentrace v polymerizační směsi byla $0,025 \text{ mol/dm}^3$. Všechny komponenty polymerizace byly rozpuštěny v bezvodém dichlormethanu. Reakce probíhaly v krimpovacích vialkách v argonové atmosféře po dobu 7 dní při $75 \text{ }^\circ\text{C}$. Během této doby došlo ke vzniku gelovité sraženiny, která byla po otevření vialky oddělena filtrací, důkladně promyta dichlormethanem a sušena ve vakuové sušárně. Tímto způsobem byly v kvantitativních výtěžcích připraveny primární nemetalované polymerní sítě.

3.7 Post-polymerizační metalace primárních sítí

Primární polymerní sítě byly post-polymerizačně metalovány ionty Cu^{2+} za vzniku organometalických POP. Síť obsahující $0,2 \text{ mmol}$ komplexačně aktivních ligandů byla dispergována v 1 ml tetrahydrofuranu. Následně bylo rozpuštěno $0,1 \text{ mmol}$ bezvodého octanu měďnatého v 1 ml tetrahydrofuranu a tento roztok byl přidán k disperzi primární sítě. Reakce probíhala za občasného míchání 10 dní při laboratorní teplotě. Poté byl pevný produkt oddělen filtrací, důkladně promyt tetrahydrofuranem a sušen ve vakuu.

3.8 Polymerizace s kombinací HIPE templátovací techniky

Sítě s mikro/meso/makroporézní texturou byly připraveny (ko)polymerizací ethynylovaných (ko)monomerů za použití HIPE templátovací techniky. (Ko)monomery, v celkové koncentraci $1,7 \text{ mol/dm}^3$, byly rozpuštěny v suchém toluenu. K tomuto roztoku bylo přidáno $15 \text{ hm.}\%$ surfaktantu span80 (sorbitan monooleát, $\text{MW} = 428 \text{ g/mol}$). Následně byl za intenzivního míchání na magnetické míchačce po kapkách přidáván vodný roztok chloridu vápenatého o koncentraci $1 \text{ hm.}\%$, čímž došlo k vytvoření dvoufázové emulze. Emulze byla míchána ještě dalších 20 minut pro zvýšení její uniformity a poté bylo odebráno magnetické míchadlo. Roztok polymerizačního katalyzátoru $[\text{Rh}(\text{nbd})\text{acac}]$ v toluenu byl přidán do emulze a okamžitě byla emulze důkladně, ale krátce protřepána, pro dosažení co nejvíce uniformní distribuce katalyzátoru v průběžné fázi emulze. Množství použitého katalyzátoru se odvíjelo od průměrného počtu ethynylových skupin obsažených v jednom (ko)monomeru ($0,03 \text{ mol}$ katalyzátoru na 1 mol ethynylových skupin). Polymerizace probíhala výhradně

v toluenové fázi při 75 °C po dobu 48 hodin. Během této doby došlo k vzniku monolitických produktů. Monolity byly izolovány filtrací a promývány difúzí tetrahydrofuranu po dobu 48 hodin, přičemž byl tetrahydrofuran pravidelně měněn za čistý. Monolity byly sušeny na vzduchu při laboratorní teplotě. Tímto způsobem bylo připraveno pět polymerních sítí s hierarchizovanou mikro/meso/makroporézní texturou.

3.9 Testování (foto)katalytické aktivity

Oxidace Linaloolu

Polymerní sítě nesoucí organometalické komplexy s ligandy typu *N*-salicyliden(3-ethynylanilin)u (SALANI) byly testovány jako heterogenní katalyzátory oxidace linaloolu. Ve 25ml baňce s chladičem bylo dispergováno 10 mg polymerní sítě ve 3 ml dichlormethanu. Baňka byla umístěna do olejové lázně s teplotou 60 °C a míchána pomocí magnetické míchačky. Následně bylo do reakční směsi přidáno 100 mg linaloolu a *tert*-butylhydroperoxid v molárním poměru 3:1 vůči linaloolu. Reakce probíhala 24 hodin. Následně byla reakční směs analyzována pomocí plynové chromatografie s plamenovým ionizačním detektorem (GC-FID).

Oxidace Styrenu

Polymerní sítě obsahující organometalické komplexy s ligandy typu (*R*)-*N*-(5-ethynylsalicyliden)-1-fenylethylaminu (SALPEA) a *N,N'*-bis(5-ethynylsalicyliden)-1,2-diaminocyklohexanu (SALDAC) byly testovány jako heterogenní katalyzátory oxidace styrenu. Ve skleněné vialce bylo dispergováno 10 mg polymerní sítě ve 3 ml dichlormethanu. K této disperzi byly přidány 3 mmoly roztoku *tert*-butylhydroperoxidu a 1 mmol styrenu. Vialka byla uzavřena septem a umístěna na magnetickou míchačku s topným blokem nastaveným na 60 °C. Reakce probíhala 6 hodin. Reakční směs byla analyzována pomocí plynové chromatografie spojené s hmotnostní spektrometrií (GC-MS).

Fotodegradace bisfenolu A

Polymerní sítě s hierarchizovanou mikro/meso/makroporézní texturou, připravené pomocí HIPE templátovací techniky, byly testovány jako heterogenní fotokatalyzátory degradace bisfenolu A (BPA). Fotokatalytické experimenty byly prováděny v 250ml reaktoru. Do 100 ml vodného roztoku BPA o koncentraci 10 mg/l bylo přidáno 12,5 mg

polymerní síť. Nejprve byla po dobu 16 hodin v temné fázi sledována adsorpce BPA na polymerních sítích, poté byla rozsvícena vertikálně umístěná lampa ($\lambda_{\text{max}} = 520 \text{ nm}$, „cut-off“ filtr s $\lambda < 410 \text{ nm}$) a po dobu 5 hodin byla sledována fotodegradace BPA. Reakční směs byla analyzována pomocí vysokoúčinné kapalinové chromatografie (HPLC) s UV/Vis detektorem.

3.10 Techniky

N₂ adsorpce/desorpce

Měřeními N₂ adsorpčních/desorpčních izoterm při 77 K byly zkoumány texturní parametry připravených sítí. Samotnému měření předcházelo odplynění vzorků (6 h s teplotním programem do 383 K) pomocí přístroje Micromeritics SmartVacPrep. Následné měření izoterm bylo provedeno pomocí přístroje Triflex V4.02 (Micromeritics). Adsorpční a desorpční izotermy byly měřeny v rozsahu $p/p_0 = 0$ až $p/p_0 = 0,99$ ($p_0 = 101\,325 \text{ Pa}$). Pro získání hodnoty specifického povrchu, S_{BET} , byla použita metoda Brunauera, Emmetta a Tellera. K výpočtu bylo uvažováno množství adsorbovaného dusíku v rozsahu p/p_0 od 0,05 do 0,20. Objem mikropórů, V_{mi} , byl stanoven z adsorbovaného množství dusíku při $p/p_0 = 0,1$ a celkový objem pórů, V_{tot} , byl stanoven z adsorbovaného množství dusíku při $p/p_0 \sim 0,99$. Distribuce velikostí pórů byla stanovena buď (i) pomocí Horvathovy-Kawazoeovy metody nebo (ii) metodou N₂-DFT (výpočet pomocí teorie funkcionálu hustoty). Hustota kapalného dusíku při 77 K uvažovaná pro výpočet byla $\rho = 0,806 \text{ g/cm}^3$. Měření byla provedena ve spolupráci s Bogdanou Bashta, Ph.D. z KFMCh PřF UK. Adsorpční/desorpční izotermy N₂ pro síť typu HIPE byly naměřeny stejným způsobem na přístroji Micromeritics TriStar II 3020.

Roztoková ¹H a ¹³C NMR spektroskopie

Měření ¹H a ¹³C NMR spekter rozpustných diamagnetických látek bylo provedeno spektrometrem Bruker Avance III 400 MHz (NMR laboratoř PřF UK). Spektra byla měřena v roztoku CD₂Cl₂ ($c = 10 \text{ mg/ml}$). Signál rozpouštědla (¹H $\delta = 5,32 \text{ ppm}$, ¹³C $\delta = 54 \text{ ppm}$) byl použit jako reference chemických posunů.

¹³C CP/MAS NMR spektroskopie z pevné fáze

Spektra nerozpustných diamagnetických látek byla měřena metodou ¹³C CP/MAS NMR spektroskopie pomocí spektrometru Bruker Avance NEO 700 SB s 3,2mm sondou.

MAS frekvence byla nastavena na 18 – 20 kHz a CP kontaktní doba byla 2 ms. Při každém měření bylo provedeno 256 – 4 000 skenů pro dosažení optimálního poměru signálu k šumu. Spektra byla referencována na krystalický gama-glycin (^{13}C δ = 176,03 ppm). Měření provedl Ing. Jiří Brus, Dr. z ÚMCH AV ČR.

NMR spektroskopie paramagnetických látek

Paramagnetické látky (v této práci všechny komplexy a polymerní sítě obsahující kovalentně vázané ionty Cu^{2+}) podléhají při NMR spektroskopii rychlým paramagneticky indukovaným relaxacím projevujícím se širokým rozsahem paramagneticky indukovaných posunů. Pro získání NMR spekter paramagnetických látek je proto třeba použít speciální metody. Roztoková ^1H a ^{13}C NMR spektra komplexů byla měřena na přístroji Bruker Avance III 600 MHz s použitím přímé excitace a detekcí spinového echa s referencemi na signál rozpouštědla. Spektra komplexů a organometalických polymerních sítí měřených z pevné fáze byla získána na přístroji JEOL ECZ 600 MHz s použitím 3,2mm a 1mm HX MAS sond pro pomalé a rychlé MAS frekvence. Chemické posuny byly referencovány na CH_2 signál adamantanu (37,8 ppm). 1D spektra byla získána za použití přímé excitace s detekcí spinového echa, 2D ^1H - ^{13}C korelační spektra byla získána za použití HSQC-TEDOR experimentu.⁹⁰ K výpočtům predikcí chemických posunů byl použit software Turbomole 7.1.⁹¹ Měření a výpočty provedl RNDr. Jan Blahut, Ph.D. z ÚOCHB AV ČR.

FTIR spektroskopie

K měření infračervených spekter byl použit spektrometr Nicolet Magna IR 760 a metoda DRIFTS (kombinace difúzní reflexe a Fourierovo transformace). Spektra byla měřena z pevné fáze s použitím KBr jako pozadí.

HR-MS spektrometrie

Vysokorozlišitelná hmotnostní spektrometrie (HR-MS) byla použita pro přesné stanovení molárních hmotností připravených látek. Spektra byla naměřena pomocí přístroje Bruker Q-TOF Compact RNDr. Martinem Štíchou, Ph.D. z laboratoře hmotnostní spektrometrie PŘF UK.

Atomová absorpční spektrometrie

Pro stanovení obsahu Cu^{2+} iontů byla použita atomová absorpční spektrometrie (AAS). Před měřením byl vzorek nejprve kompletně rozložen v mikrovlnném reaktoru Biotage Initiator v prostředí HNO_3 nebo $\text{HNO}_3/\text{HClO}_4$. Mineralizovaný vzorek byl poté analyzován na přístroji Perkin Elmer Model 3110 RNDr. Olgou Kočkovou, Ph.D. z ÚMCH AV ČR.

Polarimetrie

Specifické optické rotace chirálních vzorků byly měřeny pomocí přístroje Anton Paar MCP 5100 při teplotě $20\text{ }^\circ\text{C}$ a vlnové délce 589 nm v roztoku dichlormethanu. Koncentrace měřených vzorků se pohybovala od $0,2$ do 1 mg/ml .

UV/Vis a CD spektroskopie

Spektra UV/Vis a CD (cirkulární dichroismus) byla měřena na přístroji Jasco J-810 za použití 1 mm kyvety v prostředí dichlormethanu v rozsahu $250 - 750\text{ nm}$. Měření provedla doc. Ing. Eliška Vyskočilová, Ph.D. z VŠCHT Praha.

DR-UV/Vis spektroskopie

UV/Vis spektra mikro/meso/makroporézních polymerních sítí připravených s použitím HIPE templátovací techniky byla měřena pomocí metody DR-UV/Vis („diffuse-reflectance“) spektroskopie. Spektra byla naměřena na přístroji Perkin Elmer Lambda 35 vybaveném nástavcem RSA-PE-19 M pro měření vzorků z pevné fáze. Jako pozadí byl použit bílý standard odrazivosti Spectralon© (rozsah $200-700\text{ nm}$). Hodnoty optického „band-gapu“ byly stanoveny pomocí přepočtu podle Kubelky a Munka a za použití Taucova grafu.⁹²

Fotoluminiscence

Fotoluminiscenční spektra byla měřena pomocí UV/Vis fluorescenčního spektrofotometru Perkin Elmer LS 55. Rychlost skenování byla nastavena na 200 nm/min , excitační a emisní štěrbinu byla nastavena na 10 nm a excitační vlnová délka byla $\lambda = 338\text{ nm}$.

Monokrystalová rentgenová difrakce

Struktura měďnatých komplexů byla studována pomocí monokrystalové rentgenové difrakce za použití přístroje Bruker D8 VENTURE Kappa Duo PHOTONIII pomocí I μ S utěsněné trubice s mikrofokusem CuK α ($\lambda = 1,54178 \text{ \AA}$) při teplotě 120 K. Struktury byly řešeny pomocí přímých⁹³ a celomaticových⁹⁴ metod. Měření a vyhodnocení difraktogramů provedla RNDr. Ivana Čísařová, CSc. z katedry anorganické chemie PřF UK.

Skenovací elektronová mikroskopie

Morfologie mikro/meso/makroporézních polymerních sítí připravených s použitím HIPE templátovací techniky byla studována pomocí skenovací elektronové mikroskopie (SEM) na mikroskopu JEOL JWS-7515. Vzorky byly připevněny na uhlíkovou pásku a následně pokoveny tenkou vrstvou paladia. Snímky byly pořízeny při 5000násobném zvětšení, při pracovní vzdálenosti 7 mm, za použití urychlovacího napětí 10 – 20 kV. Měření provedl doc. Dr. Sebastijan Kovačič z Národního Chemického Institutu v Lublani. Stejným způsobem byly pořízeny snímky organometalických polymerních sítí. Měření provedla Ing. Iryna Danylo z VŠCHT Praha na přístroji Tescan Lyra3.

Gelová permeační chromatografie

Molekulové hmotnosti lineárních rozpustných polymerů byly stanoveny metodou gelové permeační chromatografie (GPC) na chromatografu Agilent 1260 Infinity se třemi kolonami v sériovém zapojení se styragelovou náplní Mixed B 10 μm , Mixed C 5 μm a Mixed D 5 μm (Polymer Laboratories). Mobilní fází byl tetrahydrofuran a rychlost průtoku byla nastavena na 0,7 ml/min. Použitým detektorem byl UV/Vis DAD („diode array detector“). Pro vyhodnocení byly použity chromatogramy zaznamenané při vlnové délce 254 nm. Kalibrace kolon byla provedena pomocí série lineárních polystyrenových standardů (Polymer Laboratories) s hodnotami $M_p = 374 - 2\,057\,000$.

GC-FID

Pro vyhodnocování složení reakčních směsí při studiu katalyzované oxidace linaloolu byla použita metoda plynové chromatografie (GC) ve spojení s plamenovým ionizačním detektorem (FID). K charakterizaci vzorků byl použit chromatograf Shimadzu GC 17-A s nepolárními kolonami ZB-5 (60 m, 0.32 mm i. d., 0.25 μm s. f.). Měření provedla Ing. Lada Dolejšová Sekerová, Ph.D. z VŠCHT Praha.

GC-MS

Pro vyhodnocování složení reakčních směsí při studiu katalyzované oxidace styrenu byla použita metoda plynové chromatografie (GC) ve spojení s hmotnostní spektrometrií (MS). Vzorke z reakčních směsí byly analyzovány na chromatografu Shimadzu GCMS-QP 2010 Ultra s nepolárními kolonami DB-5MS (35 m, 0.2 μm i. d., 0.33 μm d.f.). Měření provedla Ing. Eva Zapletalová, Ph.D. z VŠCHT Praha.

HPLC

Pro vyhodnocování studia fotokatalyzované degradace BPA byla použita metoda vysokoučinné kapalinové chromatografie (HPLC). Analýza obsahu BPA ve vodném roztoku byla provedena na přístroji HPLC Spectra Thermo Scientific. K provádění HPLC měření byl použit izokratický analytický režim využívající 100 mm x 4,6 mm kolonu BDS Hypersil C18 2,4 μm termostatovanou na 30 °C. Průtok mobilní fáze (70 % methanol a 30 % ultračistá voda) byl 0,5 ml/min a UV detekce byla prováděna při vlnové délce 210 nm.

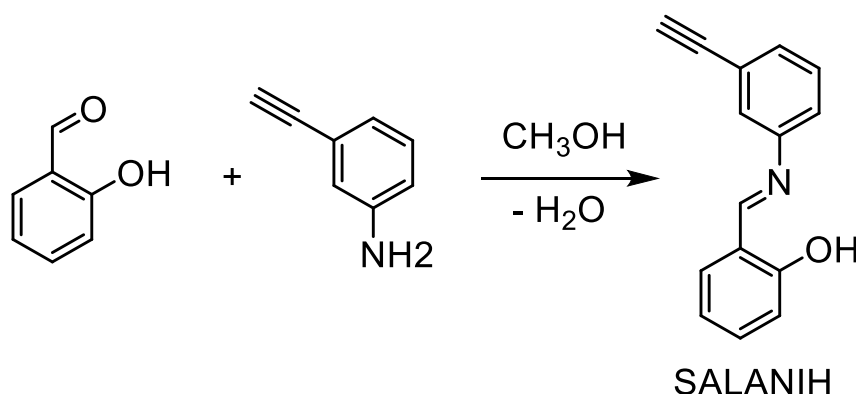
4 Výsledky a diskuze

4.1 Vývoj, příprava a aplikace organometalických polymerních sítí obsahujících segmenty typu [Cu(*N*-salicylidenanilin)₂]

Tato kapitola shrnuje výsledky publikované v:

- ❖ **David Šorm**, Bogdana Bashta, Jan Blahut, Ivana Císařová, Lada Dolejšová Sekerová, Eliška Vyskočilová, Jan Sedláček, Porous Polymer Networks Cross-Linked by Novel Copper Schiff Base Complex: From Synthesis to Catalytic Activity, *European Polymer Journal*, 184, **2023**, 111772.
(IF: 5,8; CiteScore 9,9; 2023, Scopus) Ref.⁹⁵

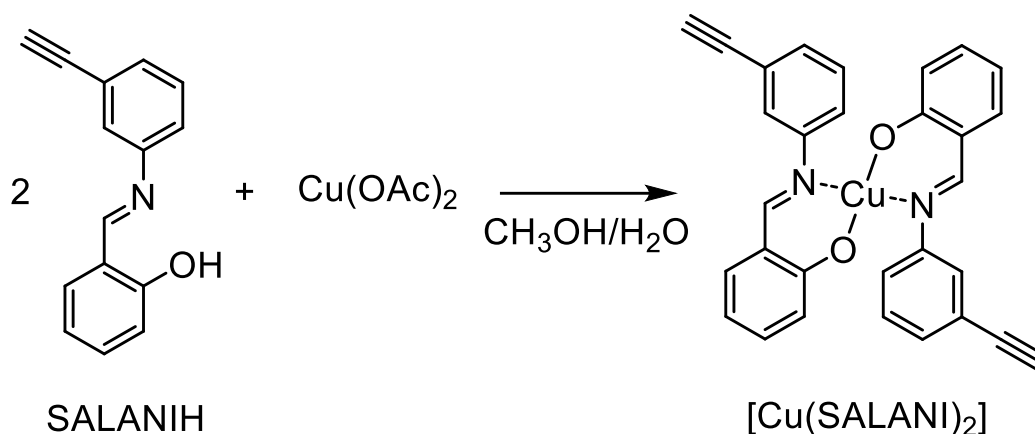
Cílem mé úvodní studie v oblasti organometalických polymerních sítí na bázi polyacetylenů bylo důkladné prostudování a optimalizování syntetických postupů se záměrem připravit materiály s dostatečně vysokým specifickým povrchem a vysokým množstvím kovalentně zabudovaných iontů Cu²⁺. Kondenzací salicylaldehydu a 3-ethynylanilinu v methanolu při laboratorní teplotě byl připraven *N*-salicyliden(3-ethynylanilin), SALANIH (**Obr. 31**). Tato sloučenina má dvojí funkčnost: (i) jako bidentátní ligand pro tvorbu měďnatého komplexu díky kombinaci azomethinové (-HC=N-) a hydroxylové (-OH) skupiny a (ii) jako monomer pro syntézu polyacetylenových polymerů díky přítomnosti terminální ethynylové skupiny. SALANIH byl připraven ve výtěžku 69 % a jeho předpokládaná struktura byla potvrzena pomocí ¹H a ¹³C NMR spektroskopie a HR-MS spektrometrie (viz kap. 3.2).



Obr. 31: Syntéza ligandu/monomeru SALANIH.

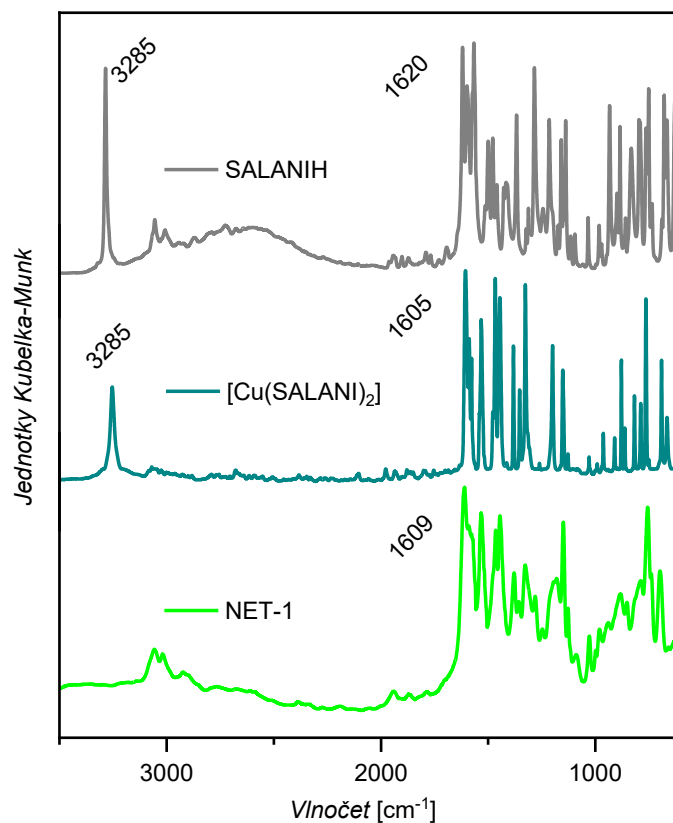
4.1.1 Syntéza a charakterizace komplexu [Cu(SALANI)₂]

Nejprve byl SALANIH použit jako ligand pro tvorbu měďnatého komplexu. Reakcí dvou molekul SALANIH s jednou molekulou bezvodého octanu měďnatého v prostředí methanol/voda (3/1 *V/V*) byl připraven organometalický komplex [Cu(SALANI)₂] (**Obr. 32**). V tomto neutrálním komplexu dvě molekuly deprotonovaného ligandu SALANI váží a současně nábojově kompenzují jeden iont Cu²⁺. Reakce probíhala za laboratorní teploty s výtěžkem 92 %. Výsledky atomové absorpční spektrometrie mineralizovaného vzorku komplexu ukázaly, že vzorek obsahoval 12,9 hm.% iontů Cu²⁺, což bylo v dobré shodě s teoretickou hodnotou činící 12,6 hm.%.



Obr. 32: Syntéza komplexu [Cu(SALANI)₂].

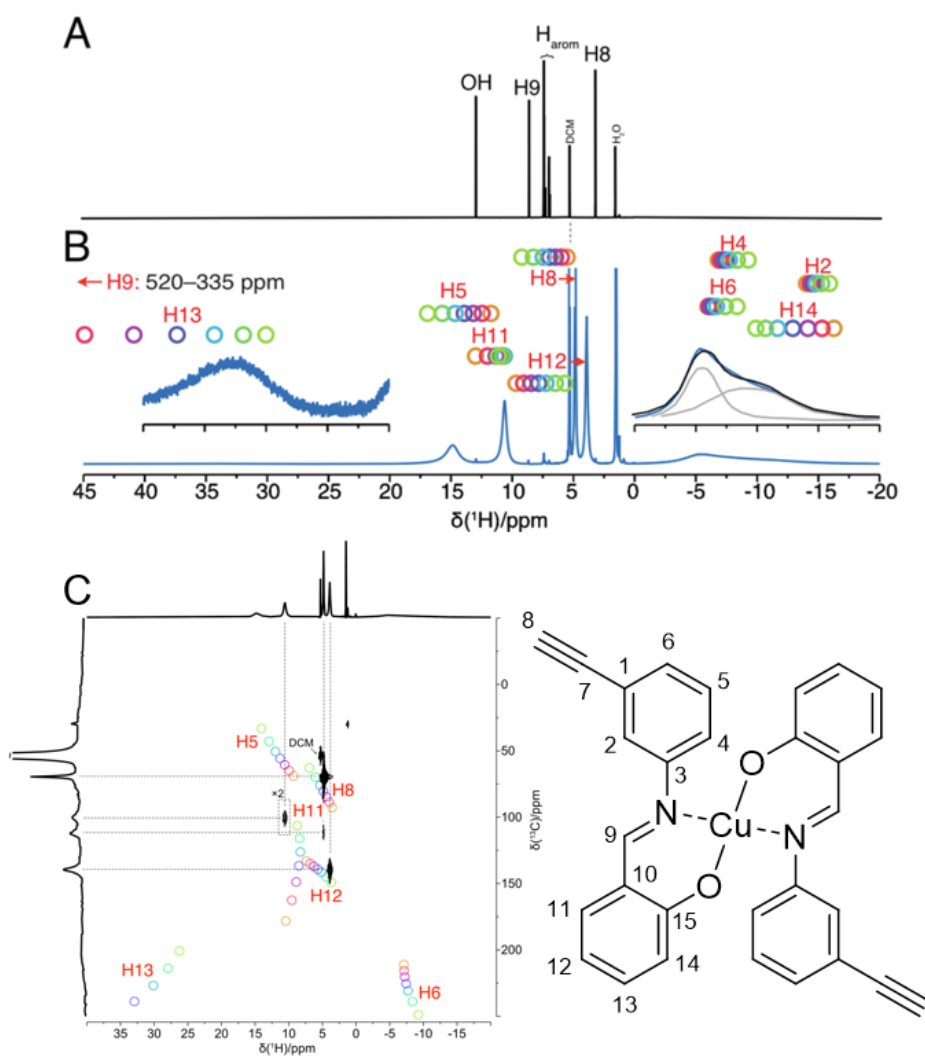
Další potvrzení úspěšné metalace bylo získáno z FTIR spekter (**Obr. 33**). Pás u 1 620 cm⁻¹ ve spektru ligandu SALANIH, patřící vibraci skupiny -HC=N-, byl v důsledku metalace ve spektru komplexu [Cu(SALANI)₂] posunut k nižším vlnočtům na 1 605 cm⁻¹. Podobné spektroskopické chování ligandů a jejich kovových komplexů popisují W.-K. Dong a kolektiv.⁹⁶ Na druhou stranu, pás u 3 285 cm⁻¹, patřící vibraci skupiny ≡C-H, přítomný ve spektru ligandu, zůstal zachován i ve spektru [Cu(SALANI)₂], a to v podobné intenzitě. Z toho lze usuzovat, že terminální ethynylové skupiny, potřebné pro následnou polymerizaci, nebyly v důsledku metalace modifikovány.



Obr. 33: FTIR spektra ligandu SALANIH, komplexu $[\text{Cu}(\text{SALANI})_2]$ a sítě **NET-1**.

Komplex $[\text{Cu}(\text{SALANI})_2]$ obsahuje paramagnetické ionty Cu^{2+} . Kvůli rychlým paramagneticky indukovaným relaxacím, širokému rozsahu paramagneticky indukovaných chemických posunů a jejich anizotropii v NMR spektroskopii, bylo třeba pro získání NMR spekter $[\text{Cu}(\text{SALANI})_2]$ použít speciálních experimentálních metod.⁹⁷ ^1H NMR spektrum komplexu $[\text{Cu}(\text{SALANI})_2]$ obsahovalo signály s rozsahem chemických posunů -15 až cca 520 ppm (**Obr. 34**). Pro správné přiřazení signálů jednotlivým jádrům ^1H byly použity teoretické výpočty metodou DFT.^{90,98} Pro vodíková jádra H^2 , H^4 , H^6 a H^{14} byl pozorován záporný chemický posun. Tato vodíková jádra jsou vázána na uhlíkové atomy ležící v *ortho* a *para* polohách vůči uhlíkům nesoucím komplexačně aktivní atomy (O, N). Vodík H^{12} , ležící v *para* poloze vůči uhlíku nesoucímu komplexačně aktivní atom kyslíku, měl chemický posun blízký nule. Oproti tomu výrazně kladné hodnoty chemických posunů vykazovaly vodíkové atomy vázané v *meta* polohách vzhledem k atomům uhlíku nesoucím komplexačně aktivní atomy (H^5 , H^{11} a H^{13}). Velmi výrazně paramagneticky indukovaný chemický posun (335 až 520 ppm) byl predikován pro vodík azomethinové skupiny H^9 . Nicméně jeho signál nebyl z důvodu relaxačních efektů ve spektru pozorován. Vodíkový atom ethynylové skupiny,

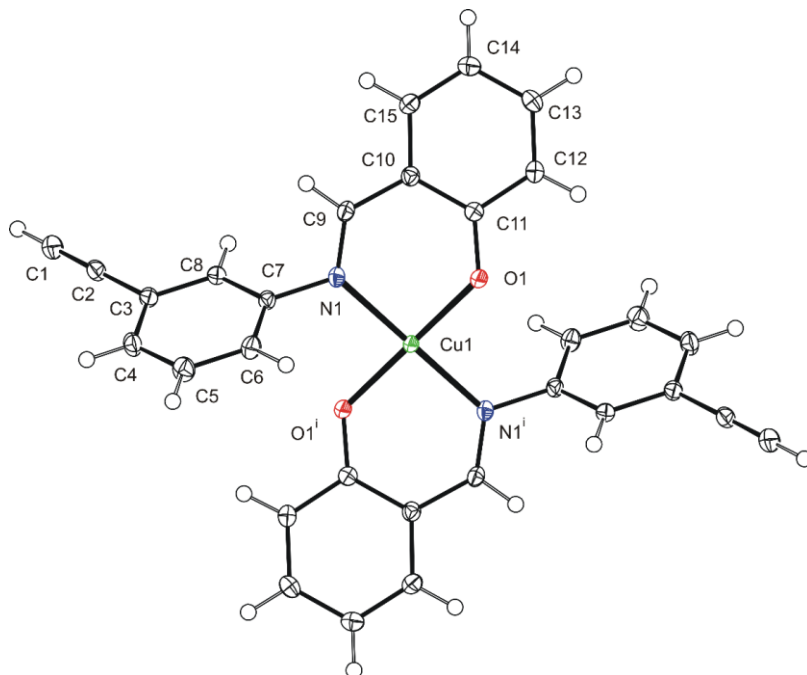
H⁸, byl nejvíce vzdálený od koordinovaného iontu Cu²⁺ a ve spektru se projevil úzkým signálem s relativně standardním chemickým posunem ($\delta = 4,85$ ppm). Pro potvrzení správnosti přiřazení signálů jednotlivým jádrům vodíků byla ještě změřena 2D ¹H-¹³C HSQC NMR spektra (**Obr. 34**). Duhově zbarvené kruhy v NMR spektrech představují hodnoty chemických posunů predikované pro jednotlivá jádra s použitím různých Hartree-Fockových parametrů DFT výpočtů.



Obr. 34: ¹H NMR spektrum ligandu SALANIH (A), ¹H NMR spektrum paramagnetického komplexu [Cu(SALANI)₂] (B) a 2D ¹H-¹³C HSQC NMR spektrum paramagnetického komplexu [Cu(SALANI)₂] (C). Rozpouštědlo CD₂Cl₂, číslování atomů ve spektrech odpovídá číslování atomů ve struktuře [Cu(SALANI)₂].

Úplné potvrzení navržené struktury komplexu [Cu(SALANI)₂] bylo získáno pomocí monokrystalové rentgenové difrakce (**Obr. 35**). Krystaly byly vypěstovány pomalým odpařováním koncentrovaného roztoku komplexu v dichlormethanu

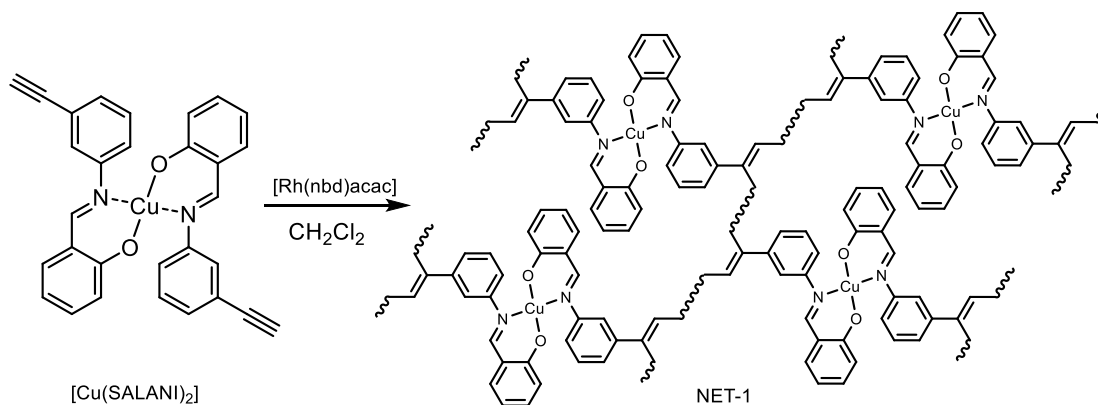
(~ 15 mg/ml) při teplotě ~ 5 °C. Krystalografická data pro komplex $[\text{Cu}(\text{SALANI})_2]$ jsou uvedena v publikaci tvořící přílohu číslo 1 této disertační práce.



Obr. 35: Struktura komplexu $[\text{Cu}(\text{SALANI})_2]$ získaná z monokrystalové rentgenové difrakce.

4.1.2 Polymerizace komplexu $[\text{Cu}(\text{SALANI})_2]$

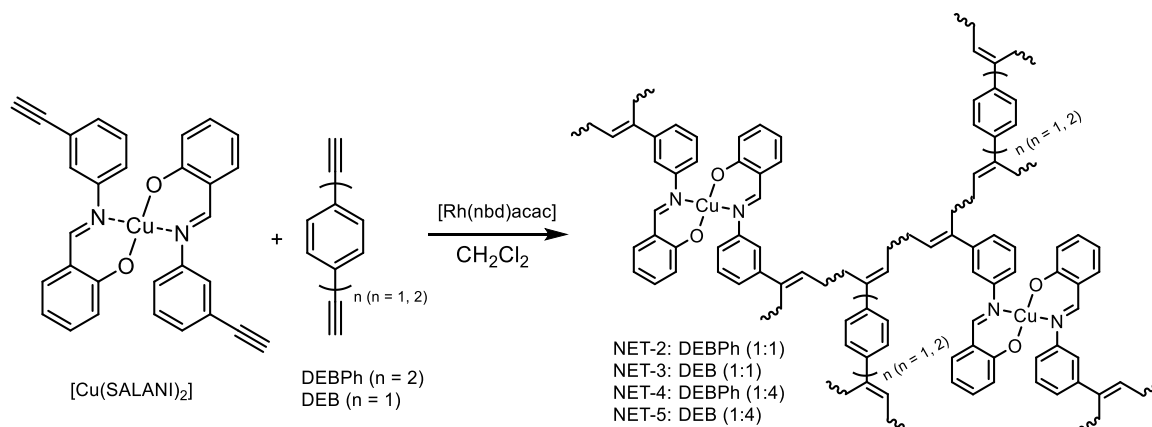
Připravený a důkladně charakterizovaný diethynylovaný komplex $[\text{Cu}(\text{SALANI})_2]$ byl homopolymerizován řetězovou koordinační polymerizací katalyzovanou komplexem $[\text{Rh}(\text{nbd})\text{acac}]$ (**Obr. 36**). Reakce probíhala v prostředí bezvodého dichlormethanu při 75 °C po dobu 7 dnů. Tímto způsobem byla v kvantitativním výtěžku připravena síť poly $[\text{Cu}(\text{SALANI})_2]$, označovaná jako **NET-1**. Stanovený obsah iontů Cu^{2+} činil 13,0 hm.%.



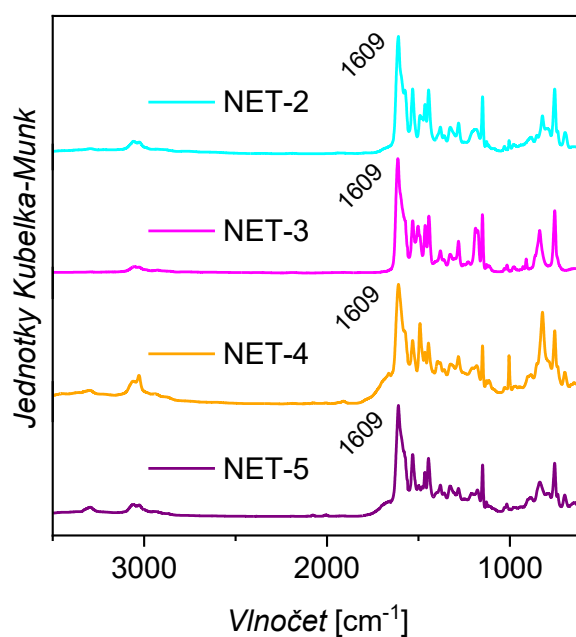
Obr. 36: Homopolymerizace komplexu $[\text{Cu}(\text{SALANI})_2]$ vedoucí k síti **NET-1**.

Nepřímým důkazem vzniku polymerní sítě byla tvorba nerozpustné sraženiny v důsledku polymerizace monomerního komplexu. Exaktnější důkaz poskytla FTIR spektroskopie (**Obr. 33**), potvrzující absenci signálu $3\,285\text{ cm}^{-1}$ ve spektru **NET-1** v důsledku transformace terminálních ethynylových skupin $[\text{Cu}(\text{SALANI})_2]$ na polyenové řetězce **NET-1**. Signál $1\,609\text{ cm}^{-1}$ patřící azomethinové skupině koordinující Cu^{2+} ionty zůstal ve spektru **NET-1** zachován, z čehož lze usuzovat, že během polymerizace nedošlo k modifikaci koordinačního okolí iontů Cu^{2+} . Výsledná struktura polymerní sítě **NET-1** byla tvořena výhradně polyacetylenovými řetězci sesíťovanými organometalickými uzly odvozenými od komplexu $[\text{Cu}(\text{SALANI})_2]$. Následné měření adsorpčních/desorpčních izoterm dusíku ukázalo velmi nízký specifický povrch **NET-1**, a to pouhých $13\text{ m}^2/\text{g}$. Evidentně síťování polyacetylenových řetězců pomocí organometalických uzlů (**Obr. 36**) nebylo pro tvorbu rozsáhlé porézní textury dostatečné. Rozhodli jsme se proto síťování a tvorbu porézní textury podpořit pomocí čistě uhlovodíkových rigidních arylenových spojek zavedených do sítí kopolymerizací $[\text{Cu}(\text{SALANI})_2]$ s pomocnými síťovadly 4,4'-diethynylbifenylem (DEBPh) a 1,4-diethynylbenzenem (DEB). Kopolymerizací $[\text{Cu}(\text{SALANI})_2]$ s DEBPh v molárním poměru komonomerů v násadě 1:1 byla připravena síť **NET-2** a kopolymerizací $[\text{Cu}(\text{SALANI})_2]$ s DEB v molárním poměru komonomerů v násadě 1:1 byla připravena síť **NET-3**. Síť **NET-2** a **NET-3** byly připraveny v kvantitativních výtěžcích za stejných podmínek jako síť **NET-1** (**Obr. 37**). Důkazem úspěšné kopolymerizace bylo opět vymizení signálu $3\,285\text{ cm}^{-1}$ v FTIR spektrech sítí **NET-2** a **NET-3** (**Obr. 38**), při současném zachování signálu $1\,609\text{ cm}^{-1}$. Síť **NET-2** obsahovala 8,8 hm.% iontů Cu^{2+} a vykazovala specifický povrch $91\text{ m}^2/\text{g}$, síť **NET-3** obsahovala 10,4 hm.% iontů Cu^{2+} a vykazovala specifický povrch $82\text{ m}^2/\text{g}$ (**Tab. 3** a **Obr. 39**). Při použití pomocných síťovadel DEBPh a DEB tedy došlo k nárůstu specifických povrchů produktů. Nicméně, rezultující hodnoty nebyly stále uspokojivé. Zvýšením množství použitého pomocného síťovadla na molární poměr 1:4 ($[\text{Cu}(\text{SALANI})_2]:\text{DEBPh}$ a $[\text{Cu}(\text{SALANI})_2]:\text{DEB}$), byly kopolymerizací v kvantitativním výtěžku připraveny síť **NET-4** (při použití síťovadla DEBPh) a **NET-5** (při použití síťovadla DEB) (**Obr. 37**). V těchto případech nedošlo k úplnému vymizení signálu $3\,285\text{ cm}^{-1}$ v FTIR spektrech sítí **NET-4** a **NET-5** (**Obr. 38**). Přítomnost slabého signálu u tohoto vlnočtu svědčila o přítomnosti malého množství nezreagovaných ethynylových skupin v těchto sítích. Tedy (malá) část komonomerů se zabudovala do sítí reakcí pouze jedné ethynylové skupiny. Signál u $1\,609\text{ m}^2/\text{g}$ byl i v tomto případě zachován. Síť **NET-4** obsahovala 4,9 hm.% iontů Cu^{2+} a vykazovala

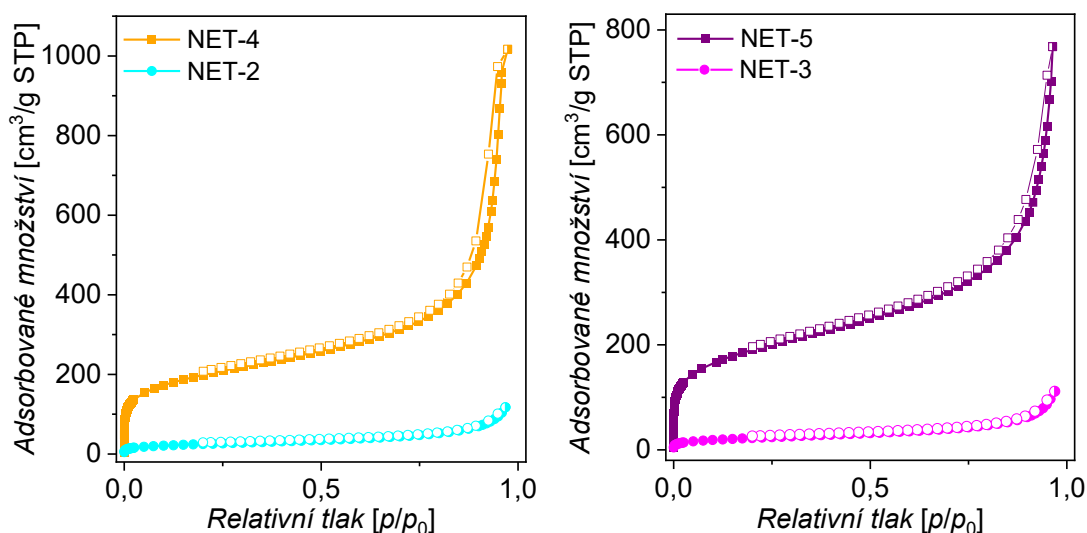
specifický povrch 709 m²/g, síť **NET-3** obsahovala 5,6 hm.% iontů Cu²⁺ a vykazovala specifický povrch 684 m²/g (**Tab. 3** a **Obr. 39**). Použití nadbytku síťovadla (molární poměr [Cu(SALANI)₂]:pomocné síťovadlo byl 1:4) vedlo k zásadnímu nárůstu specifického povrchu připravených sítí při současném zachování dostatečného obsahu iontů Cu²⁺ v sítích.



Obr. 37: Kopolymerizace komplexu [Cu(SALANI)₂] vedoucí k sítím **NET-2**, **NET-3**, **NET-4** a **NET-5**.



Obr. 38: Porovnání FTIR spekter sítí **NET-2**, **NET-3**, **NET-4** a **NET-5**.



Obr. 39: N₂ adsorpční (plné symboly) a desorpční (prázdné symboly) izotermy na sítích **NET-2**, **NET-3**, **NET-4** a **NET-5**.

Z **Tab. 3** je patrné, že připravené sítě **NET-1** až **NET-5** vykazovaly různé texturní parametry v závislosti na typu a množství pomocných arylenových meziřetězcových spojek. Síť s nižším obsahem těchto spojek, **NET-2** a **NET-3**, měly vyšší průměry mikropórů a naopak nižší celkové objemy pórů než síť s vyšším obsahem arylenových meziřetězcových spojek, **NET-4** a **NET-5**. Síť **NET-2** a **NET-4** s 4,4'-bifenyldiyllovými spojkami vykazovaly mírně vyšší hodnoty specifických povrchů než síť **NET-3** a **NET-5** obsahující 1,4-fenylenové spojky.

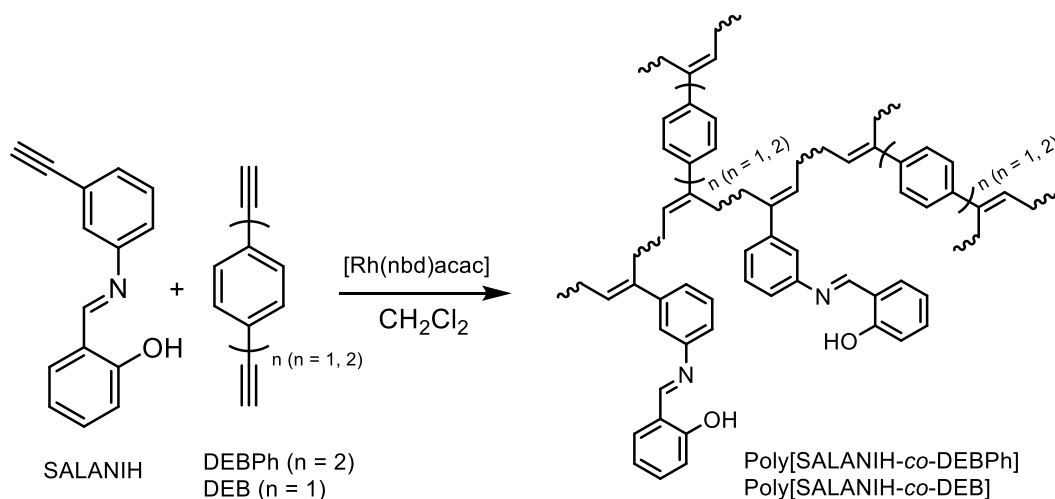
Tab. 3: Síť **NET-1** až **NET-5**, složení monomerních jednotek, specifický povrch (S_{BET}), obsah iontů Cu²⁺, průměr mikropórů (D_{mi}), objem mikropórů (V_{mi}) a celkový objem pórů (V_{tot}).

Kód sítě	Komonomery		Mol. poměr (A:B)	S_{BET} [m ² /g]	Obsah Cu ²⁺ [hm. %]	D_{mi} [nm]	V_{mi} [cm ³ /g]	V_{tot} [cm ³ /g]	$V_{\text{mi}}/V_{\text{tot}}$
	A	B							
NET-1	[Cu(SALANI) ₂]	-	-	13	13,0 ^[a] 12,6 ^[b]	nd	nd	0,07	nd
NET-2	[Cu(SALANI) ₂]	DEBPh	1:1	91	8,8 ^[a] 9,0 ^[b]	1,06	0,03	0,18	0,17
NET-3	[Cu(SALANI) ₂]	DEB	1:1	82	10,4 ^[a] 10,1 ^[b]	1,10	0,03	0,17	0,18
NET-4	[Cu(SALANI) ₂]	DEBPh	1:4	709	4,9 ^[a] 4,8 ^[b]	0,73	0,27	1,58	0,17
NET-5	[Cu(SALANI) ₂]	DEB	1:4	684	5,6 ^[a] 6,3 ^[b]	0,71	0,26	1,19	0,22

[a] Stanovený obsah, [b] teoretický obsah.

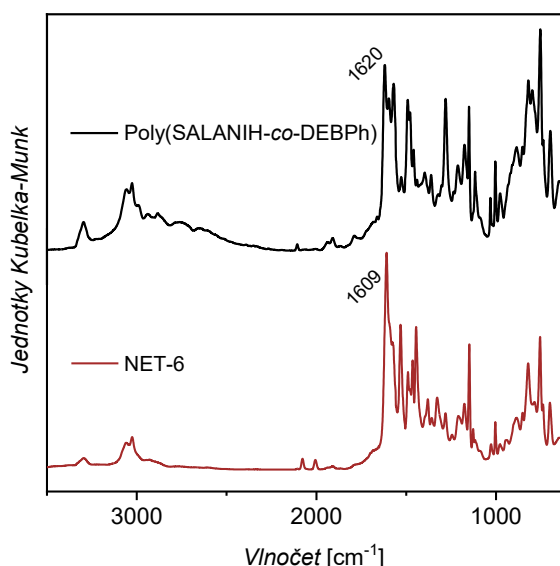
4.1.3 Post-polymerizační metalace primárních polymerních sítí

V druhé části této studie byla sledována možnost přípravy organometalických polymerních sítí pomocí post-polymerizační metalace primárních sítí. Nejprve byl ethynylovaný ligand/monomer SALANIH kopolymerizován se síťovadly DEBPh a DEB při molárním poměru 1:1. Připravené polyacetylenové sítě byly propojeny 4,4'-bifenyldiyllovými nebo 1,4-fenylenovými spojkami a obsahovaly lineární jednotky s komplexačně aktivními *N*-salicylidenanilinovými postranními skupinami. Také zde byla použita stejná polymerizační technika a stejné podmínky jako v případě polymerizace komplexu [Cu(SALANI)₂]. Kopolymerizací SALANIH s DEBPh vznikla v kvantitativním výtěžku primární polymerní síť poly(SALANIH-*co*-DEBPh) (**Obr. 40**).

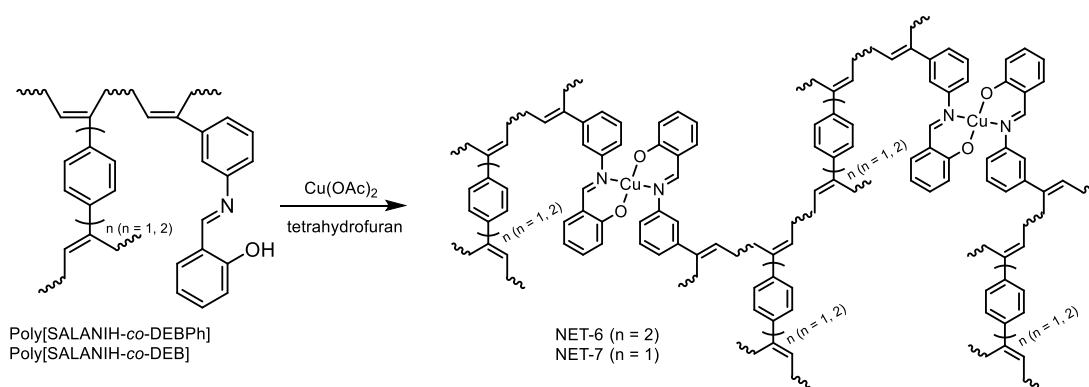


Obr. 40: Kopolymerizace ligandu/monomeru SALANIH se síťovadly DEBPh a DEB (poměr 1:1) za vzniku sítí poly(SALANIH-*co*-DEBPh) a poly(SALANIH-*co*-DEB).

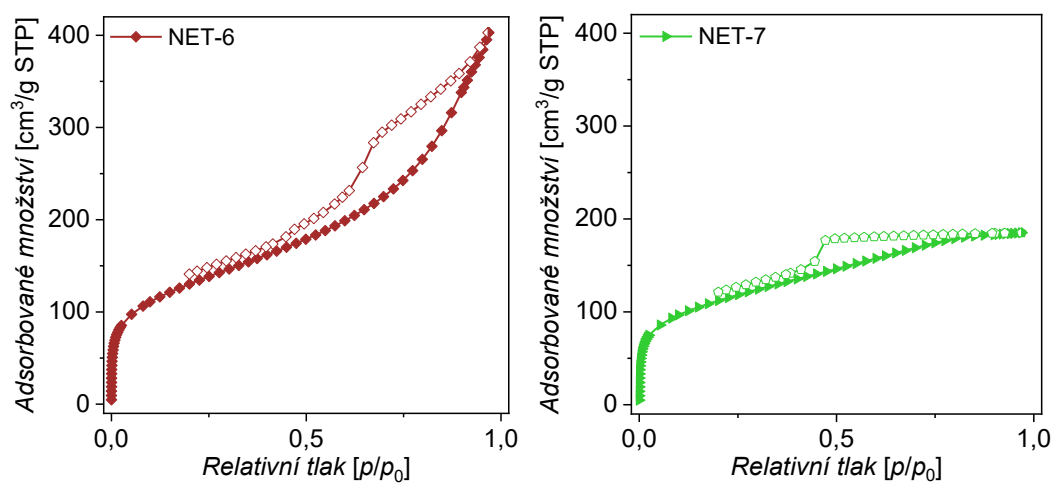
FTIR spektrum (**Obr. 41**) ukázalo signál u 1 620 cm⁻¹ patřící vibraci azomethinové skupiny a slabý signál ≡C-H vibrace u 3 285 cm⁻¹ odpovídající malému množství nezreagovaných ethynylových skupin lineárně zabudovaných molekul síťovadla DEBPh. Síť poly(SALANIH-*co*-DEBPh) vykazovala specifický povrch 449 m²/g (**Tab. 4**). Následná metalace této primární sítě v prostředí tetrahydrofuranu pomocí bezvodého octanu měďnatého vedla ke vzniku sítě s označením **NET-6** (**Obr. 42**). Stanovený obsah iontů Cu²⁺ v **NET-6** činil 6,1 hm.% (**Tab. 4**). Potvrzením úspěšné metalace byl opět posun signálu vibrace azomethinové skupiny k nižším vlnovým délkám (FTIR spektra, **Obr. 41**) v důsledku koordinace iontů Cu²⁺ (1 620 cm⁻¹ → 1 609 cm⁻¹). Měření adsorpčních a desorpčních izoterm dusíku (**Obr. 43**) ukázalo, že v důsledku post-polymerizační metalace došlo u sítě **NET-6** k mírnému nárůstu specifického povrchu (449 m²/g → 471 m²/g) a k mírnému nárůstu celkového objemu pórů (0,57 cm³ → 0,63 cm³, **Tab. 4**).



Obr. 41: FTIR spektra sítí poly(SALANIH-co-DEBPh) a NET-6.



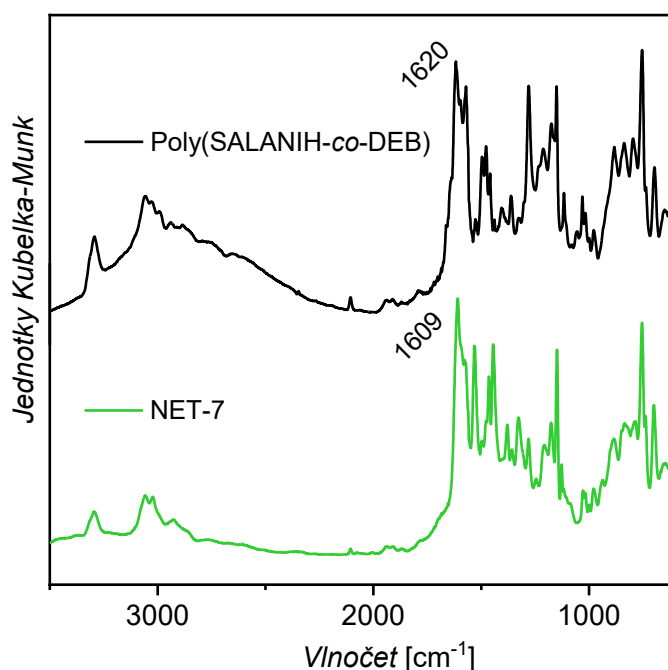
Obr. 42: Post-polymerizační metalace sítí poly(SALANIH-co-DEBPh) a poly(SALANIH-co-DEB) pomocí bezvodého octanu měďnatého za vzniku sítí NET-6 a NET-7.



Obr. 43: N₂ adsorpční (plné symboly) a desorpční (prázdné symboly) izotermy na sítích NET-6 a NET-7.

Následně byl SALANIH kopolymerizován s DEB za vzniku sítě poly(SALANIH-*co*-DEB). Síť byla připravena v kvantitativním výtěžku a charakterizována obvyklými metodami. FTIR spektra (**Obr. 44**) i v tomto případě odhalila slabý signál u $3\,285\text{ cm}^{-1}$ odpovídající malému množství nezreagovaných ethynylových skupin (pocházejících z DEB) a signál u $1\,620\text{ cm}^{-1}$ odpovídající vibraci azomethinové skupiny. Nicméně, síť poly(SALANIH-*co*-DEB) byla neporézní (S_{BET} činil pouze $3\text{ m}^2/\text{g}$, **Tab. 4**). 1,4-Fenylenová meziřetězcová spojka byla zřejmě příliš krátká v porovnání s objemnými *N*-salicylidenanilinovými postranními skupinami. Tento nepoměr velikostí síťujících a lineárních monomerních jednotek zřejmě způsobil to, že případné póry byly vyplněny nebo ucpány objemnými postranními skupinami. I přesto byla neporézní primární síť poly(SALANIH-*co*-DEB) post-polymerizačně metalována pomocí bezvodého octanu měďnatého za vzniku organometalické sítě **NET-7** (**Obr. 42**). FTIR spektra (**Obr. 44**) potvrdila úspěšnou metalaci posunem signálu vibrace azomethinových skupin k nižším vlnočtům v důsledku koordinace iontů Cu^{2+} ($1\,620\text{ cm}^{-1} \rightarrow 1\,609\text{ cm}^{-1}$). Stanovený obsah iontů Cu^{2+} v **NET-7** činil 6,4 hm.%. K velmi překvapivému zjištění došlo po vyhodnocení naměřených adsorpčních/desorpčních izoterem dusíku na této síti (**Obr. 43**). Z původně neporézní primární polymerní sítě se pouhou metalací ionty Cu^{2+} podařilo připravit porézní organometalickou síť se specifickým povrchem $403\text{ m}^2/\text{g}$ (**Tab. 4**).

Post-polymerizační metalací primárních sítí poly(SALANIH-*co*-DEBPh) a poly(SALANIH-*co*-DEB) byly připraveny organometalické sítě **NET-6** a **NET-7** s vysokým obsahem iontů Cu^{2+} (6,1 a 6,4 hm.%, **Tab. 4**). Tyto hodnoty se blížily teoretickým hodnotám vypočteným pro dosažení 100% účinnosti metalace (7,0 a 8,4 hm.%, **Tab. 4**), což svědčilo o snadném pronikání iontů Cu^{2+} do struktur primárních sítí. Pohyblivost ligandů tvořících postranní skupiny primárních sítí byla dostatečná pro tvorbu organometalických segmentů typu $[\text{Cu}(\textit{N}\text{-salicylidenanilin})_2]$, ve kterých vždy dva ligandy koordinovaly jeden iont Cu^{2+} . Vznikem segmentů $[\text{Cu}(\textit{N}\text{-salicylidenanilin})_2]$ ve strukturách sítí **NET-6** a **NET-7** došlo k dodatečnému síťování, což se pozitivně projevilo nárůstem hodnot texturních parametrů, zejména v případě metalací transformace poly(SALANIH-*co*-DEB) na **NET-7** (**Tab. 4**).



Obr. 44: FTIR spektra sítí poly(SALANIH-co-DEB) a NET-7.

Tab. 4: Specifický povrch (S_{BET}), průměr mikropórů (D_{mi}), objem mikropórů (V_{mi}) a celkový objem pórů (V_{tot}) sítí poly(SALANIH-co-DEBPh), poly(SALANIH-co-DEB), NET-6 a NET-7, obsah iontů Cu^{2+} v NET-6 a NET-7.

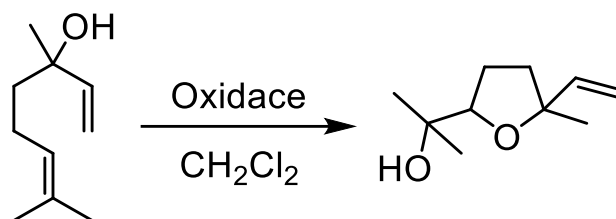
Před metalací						
Kód sítě	S_{BET} [m ² /g]	D_{mi} [nm]	V_{mi} [cm ³]	V_{tot} [cm ³]	$V_{\text{mi}}/V_{\text{tot}}$	
Poly(SALANIH-co-DEBPh)	449	0,85	0,16	0,57	0,28	→ NET-6
Poly(SALANIH-co-DEB)	3	nd	nd	0,01	nd	→ NET-7
Po metalaci ionty Cu^{2+}						
Kód sítě	S_{BET} [m ² /g]	D_{mi} [nm]	V_{mi} [cm ³]	V_{tot} [cm ³]	$V_{\text{mi}}/V_{\text{tot}}$	Obsah Cu^{2+} [hm.%]
NET-6	471	0,77	0,17	0,63	0,27	6,1 ^[a] 7,0 ^[b]
NET-7	403	0,95	0,15	0,29	0,52	6,4 ^[a] 8,4 ^[b]

[a] Stanovený obsah, [b] teoretický obsah.

4.1.4 Testování katalytické aktivity organometalických sítí při oxidaci linaloolu

Organometalické sítě s vysokými specifickými povrchy: (i) NET-4 a NET-5 připravené přímou kopolymerizací komplexu $[\text{Cu}(\text{SALANI})_2]$ se síťovadly DEBPh a DEB a (ii) NET-6 a NET-7 připravené post-polymerizační metalací primárních sítí poly(SALANIH-co-DEBPh) a poly(SALANIH-co-DEB) byly testovány jako heterogenní katalyzátory oxidace linaloolu (Obr. 45). Katalyzovaná reakce probíhala ve

vroucím dichlormethanu po dobu 24 hodin a jako oxidovadlo byl použit *tert*-butylhydroperoxid. Složení produktů v reakční směsi bylo analyzováno pomocí GC-FID. Sledovanými parametry byla konverze substrátu a katalytická aktivita při tvorbě linalool oxidu vyhodnocená jako poměr ploch píků sledovaného linalool oxidu (A_{LO}) a linaloolu (A_L) v GC chromatogramu finální reakční směsi. Výsledky této studie a jejich porovnání s výsledky při použití komplexu $[Cu(SALANI)_2]$ jako homogenního katalyzátoru jsou shrnuty v **Tab. 5**.



Obr. 45: Oxidace linaloolu za vzniku linalool oxidu furanového typu.

Tab. 5: Katalytická aktivita oxidace linaloolu při tvorbě linalool oxidu jako cílového produktu; 10 mg katalyzátoru, 100 mg linaloolu, *tert*-butylhydroperoxid (molární poměr k linaloolu 3:1), 3 ml dichlormethanu, 60 °C, 24 hodin.

Katalyzátor	Konverze linaloolu [%]	Katalytická aktivita A_{LO}/A_L ^[a]
Bez katalyzátoru		
Octan měďnatý	0	-
Poly(SALANIH- <i>co</i> -DEBPh)		
$[Cu(SALANI)_2]$	42	0,18
NET-4	40	0,30
NET-5	32	0,12
NET-6	48	0,40
NET-7	34	0,13

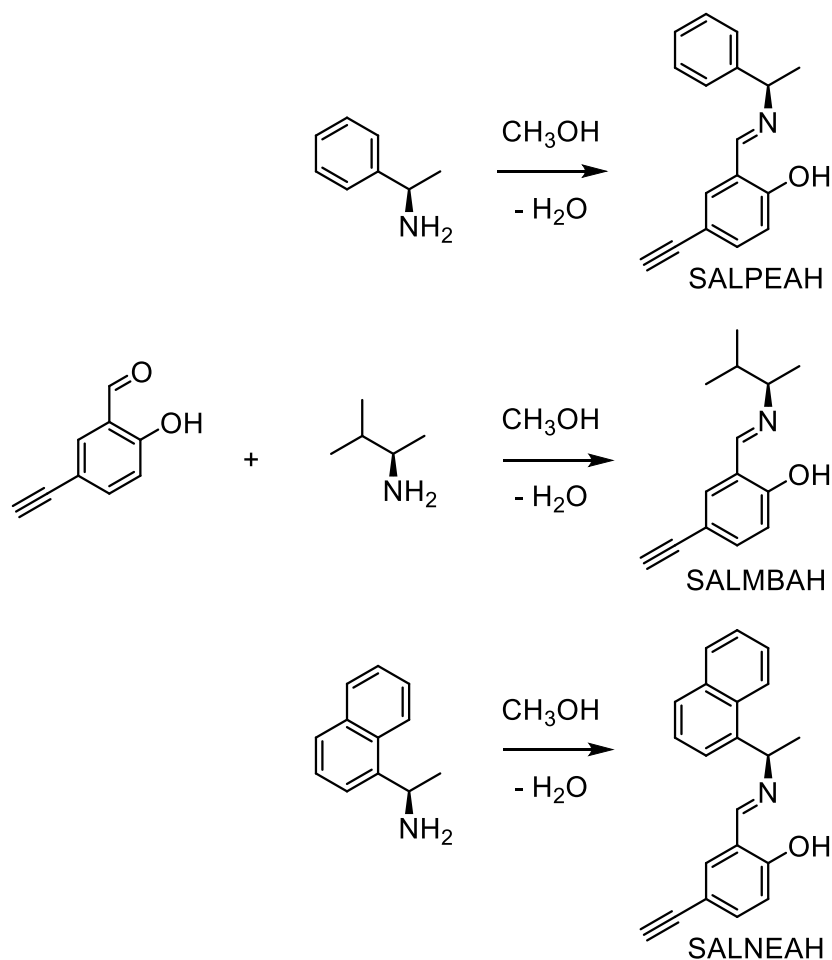
[a] Poměr ploch GC píků linalool oxidu (A_{LO}) a linaloolu (A_L) ve finální reakční směsi.

Při použití sítí **NET-5** a **NET-7** obsahující kratší 1,4-fenylenové spojky bylo dosaženo nižších konverzí linaloolu (32 a 34 %) a nižších katalytických aktivit (A_{LO}/A_L 0,12 a 0,13). Síť **NET-4** a **NET-6** s delšími 4,4'-bifenyldiyllovými spojkami poskytly srovnatelnou nebo mírně vyšší konverzi linaloolu (40 a 48 %) v porovnání s homogenně použitým monomerním komplexem $[Cu(SALANI)_2]$ (42 %). Zajímavé bylo porovnání katalytické aktivity A_{LO}/A_L , která byla pro $[Cu(SALANI)_2]$ 0,18, pro síť **NET-4** 0,30 a pro síť **NET-6** dokonce 0,40. Zvýšená katalytická aktivita sítí **NET-4** a **NET-6** může být

přisouzena přítomnosti delších 4,4'-bifenyldiyllových spojek, což mohlo usnadňovat přístup linaloolu ke katalyticky aktivním centřům. Pro ověření, že katalyticky aktivními centry jsou skutečně segmenty $[\text{Cu}(\text{N-salicylidenanilin})_2]$, byla oxidace linaloolu katalyzována primární nemetalovanou sítí poly(SALANIH-co-DEBPh), octanem měďnatým a také byla sledována bez použití katalyzátoru. V žádném z těchto případů nedošlo k oxidaci linaloolu.

4.2 Vývoj, příprava a aplikace lineárních a sesít'ovaných polymerů s chirálními segmenty typu *N*-salicylidenamin a $[\text{Cu}(\text{N-salicylidenamin})_2]$

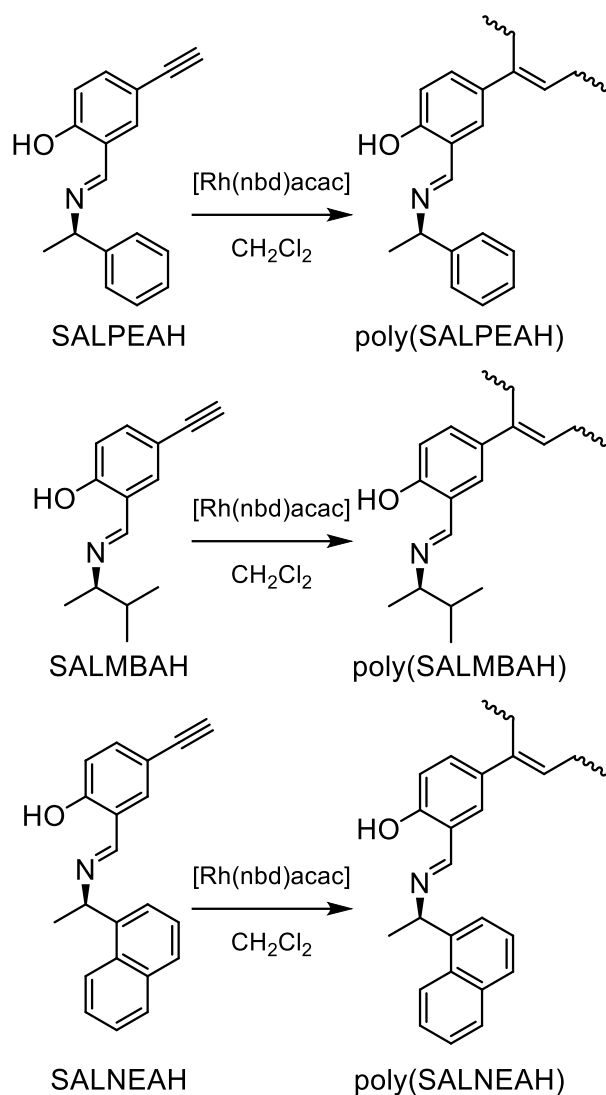
Jako základní stavební bloky této studie byly použity tři ethynylované chirální ligandy/monomery typu *N*-salicylidenaminu: (i) (*R*)-*N*-(5-ethynylsalicyliden)-1-fenylethylamin, označovaný jako SALPEAH, (ii) (*R*)-*N*-(5-ethynylsalicyliden)-3-methylbutan-2-amin, SALMBAH a (iii) (*R*)-*N*-(5-ethynylsalicyliden)-1-(1-naftyl)ethylamin, SALNEAH (**Obr. 46**). Všechny tyto ligandy/monomery obsahovaly jeden pár komplexačně aktivních azomethinových (-HC=N-) a hydroxylových (-OH) skupin, jednu polymerizovatelnou ethynylovou skupinu (-C≡CH) a asymetrický uhlíkový atom (s konfigurací *R*). Všechny tři ligandy/monomery byly připraveny kondenzací 5-ethynylsalicylaldehydu s příslušným enantiomerem primárního aminu – (*R*)-1-fenylethylaminem, (*R*)-2-amino-3-methylbutanem a (*R*)-1-(1-naftyl)ethylaminem – v methanolu za laboratorní teploty. Ligandy/monomery SALPEAH, SALMBAH a SALNEAH byly připraveny ve výtěžcích 63 – 87 % a jejich předpokládané struktury odpovídaly naměřeným spektrům ^1H a ^{13}C NMR spektroskopie a HR-MS spektrometrie (viz kap. 3.2).



Obr. 46: Syntéza ligandů/monomerů SALPEAH, SALMBAH a SALNEAH.

4.2.1 Homopolymerizace ligandů/monomerů

Monoethynlované ligandy/monomery SALPEAH, SALMBAH a SALNEAH byly homopolymerizovány pomocí řetězové koordinační polymerizace katalyzované komplexem [Rh(nbd)acac] (**Obr. 47**). Reakce probíhaly v prostředí bezvodého dichlormethanu při 75 °C po dobu 4 hodin. Výsledné lineární homopolymery poly(SALPEAH), poly(SALMBAH) a poly(SALNEAH) byly izolovány jako sraženina po převedení reakční směsi do nadbytku methanolu. Výtěžky a molekulárně hmotnostní parametry těchto homopolymerů jsou shrnuty v **Tab. 6**. Ve všech třech případech se podařilo připravit lineární rozpustné (dichlormethan, tetrahydrofuran) homopolymerní polyacetyleny s relativně vysokými hodnotami hmotnostních (až 96 000) a početních (až 54 000) středů molekulových hmotností a s relativně nízkými hodnotami disperzity ($D = 1,8 - 2,1$).

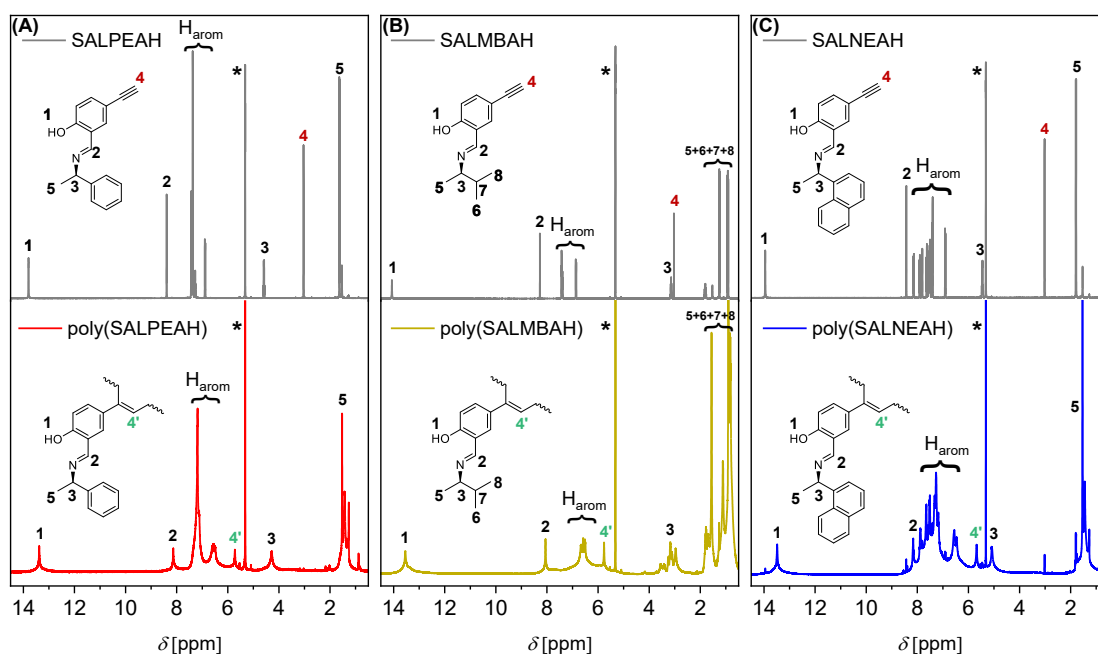


Obr. 47: Homopolymerizace ligandů/monomerů SALPEAH, SALMBAH a SALNEAH za vzniku lineárních homopolymerů poly(SALPEAH), poly(SALMBAH) a poly(SALNEAH).

Tab. 6: Výtěžek (Y), hmotnostní (M_w) a početní (M_n) střed molekulových hmotností a disperzita (D) lineárních polymerů poly(SALPEAH), poly(SALMBAH) a poly(SALNEAH). Specifická rotace ($[\alpha]_D$, 1 g/ml, 20 °C, dichlormethan) monomerů a lineárních polymerů.

Kód lineárního polymeru	Y [%]	M_w ($\cdot 10^{-3}$)	M_n ($\cdot 10^{-3}$)	D	$[\alpha]_D$	
					Monomer	Polymer
poly(SALPEAH)	63	96	54	1,8	-25°	+260°
poly(SALMBAH)	69	95	46	2,1	-72°	+111°
poly(SALNEAH)	66	93	48	1,9	-246°	-78°

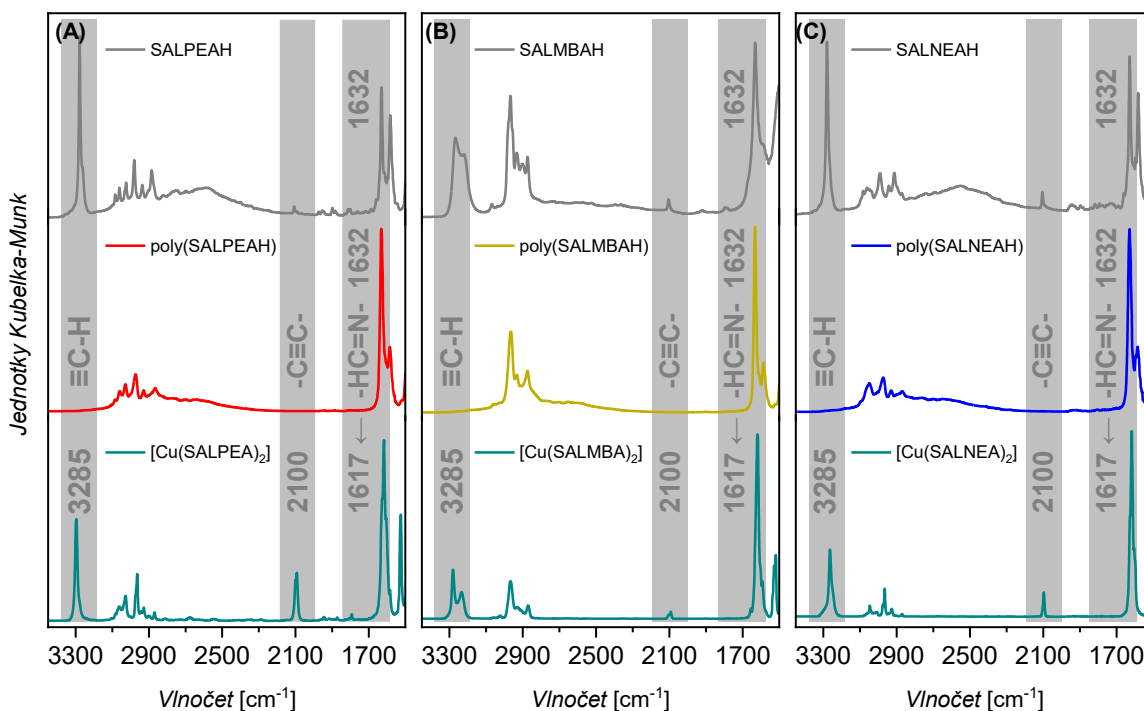
Lineární homopolymery poly(SALPEAH), poly(SALMBAH) a poly(SALNEAH) byly charakterizovány pomocí ^1H NMR spektroskopie (v roztoku CD_2Cl_2) a jejich spektra byla porovnána se spektry příslušných ligandů/monomerů (**Obr. 48**). Z porovnání spekter je na první pohled patrné rozšíření signálů ve spektrech polymerů v porovnání se spektry monomerů. Dále se ve spektrech polymerů objevil signál $4'$ ($\delta = 5,68 - 5,76$ ppm) odpovídající vodíku skupiny $-\text{[HC=CR]}-$ hlavního řetězce v *cis* konfiguraci a naopak v těchto spektrech chyběl signál 4, který ve spektrech ligandů/monomerů patřil vodíkům terminálních ethynylových skupin ($\text{HC}\equiv\text{CR}$, $\delta = 3,03$ ppm). Tím byla potvrzena úspěšná polymerizační transformace terminálních ethynylových skupin na vinylenové jednotky hlavního řetězce. Naopak, ostatní signály patřící vodíkovým atomům postranních skupin zůstaly v ^1H NMR spektrech polymerů zachovány, což potvrzovalo, že tyto skupiny nebyly polymerizací modifikovány.



Obr. 48: ^1H NMR spektra (A) ligandu/monomeru SALPEAH a lineárního homopolymeru poly(SALPEAH), (B) ligandu/monomeru SALMBAH a lineárního homopolymeru poly(SALMBAH) a (C) ligandu/monomeru SALNEAH a lineárního homopolymeru poly(SALNEAH) měřená v CD_2Cl_2 (*).

Potvrzení úspěšné polymerizace poskytla také FTIR spektra (**Obr. 49**). Z porovnání FTIR spekter ligandů/monomerů SALPEAH, SALMBAH a SALNEAH se spektry lineárních homopolymerů poly(SALPEAH), poly(SALMBAH) a poly(SALNEAH) je zřejmá absence vibračních pásů terminálních ethynylových skupin (vibrace $\text{H-C}\equiv$,

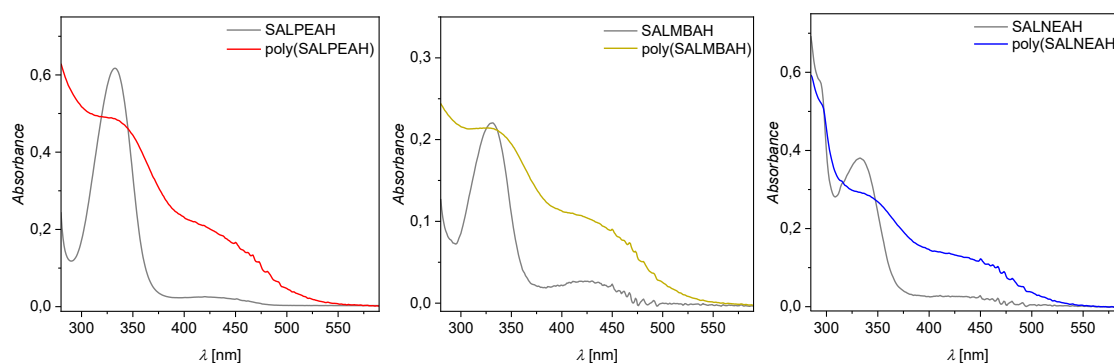
3 285 cm^{-1} a $\text{-C}\equiv\text{C-}$, 2 100 cm^{-1}). Naopak vibrace azomethinových skupin (1 632 cm^{-1}) zůstala ve spektrech polymerů zachována.



Obr. 49: FTIR spektra (A) ligandu/monomeru SALPEAH, lineárního homopolymeru poly(SALPEAH) a komplexu $[\text{Cu}(\text{SALPEA})_2]$, (B) ligandu/monomeru SALMBAH, lineárního homopolymeru poly(SALMBAH) a komplexu $[\text{Cu}(\text{SALMBA})_2]$ a (C) ligandu/monomeru SALNEAH, lineárního homopolymeru poly(SALNEAH) a komplexu $[\text{Cu}(\text{SALNEA})_2]$.

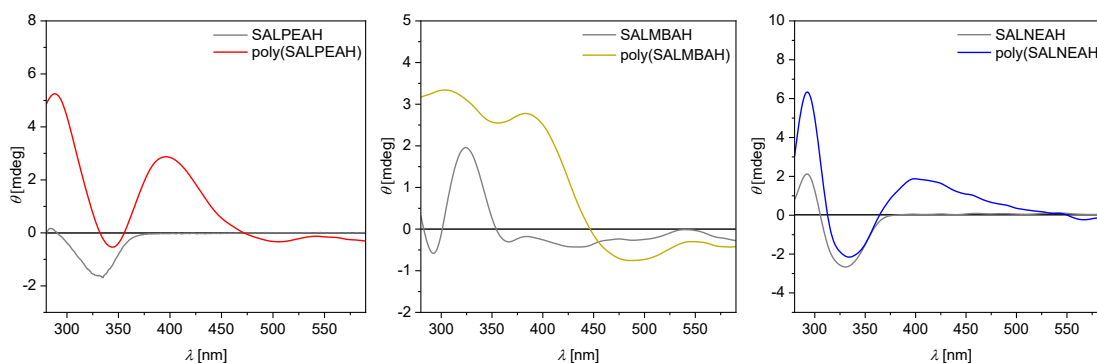
Lineární homopolymery poly(SALPEAH), poly(SALMBAH) a poly(SALNEAH) byly studovány s ohledem na možný vliv enantiomerního charakteru substituentů na konformaci polyacetylenových řetězců těchto polymerů. Z literatury je totiž známo, že polyacetylenové řetězce mohou vykazovat helikální konformaci s jednotnou orientací spirály indukovanou přítomností postranních chirálních skupin a vykazovat tzv. helikální chiralitu.^{99,100} Helikální chiralita polyacetylenů bývá studována kombinací metod polarimetrie a spektroskopie UV/Vis a cirkulárního dichroismu (CD). Při porovnání naměřených hodnot specifických rotací ligandů/monomerů na straně jedné a příslušných lineárních homopolymerů na straně druhé (**Tab. 6**) je zřejmé, že ve všech případech došlo k nárůstu těchto hodnot v důsledku polymerizace. V důsledku polymerizace byly pozorovány následující nárůsty hodnot $[\alpha]_D$ (i) z -25° na $+260^\circ$, SALPEAH/poly(SALPEAH), (ii) z -72° na $+111^\circ$, SALMBAH/poly(SALMBAH) a (iii) z -246° na -78° SALNEAH/poly(SALNEAH) ($c = 1 \text{ mg/ml}$, dichlormethan, 20°C).

Takto vysoké nárůsty specifických rotací v důsledku polymerizace jsou nepřímým důkazem dosažení helikální chiralitě připravených polymerů. Zásadnější potvrzení helikální chiralitě poskytlo měření spekter UV/Vis a CD. **Obr. 50** ukazuje porovnání UV/Vis spekter ligandů/monomerů a příslušných lineárních homopolymerů. Ve spektrech všech monomerů dominoval absorpční pás s maximem u $\lambda = 330$ nm patřící aromatickým částem molekul monomerů. Tento pás byl doprovázen slabým absorpčním pásem s maximem okolo $\lambda = 425$ nm, který zřejmě odrážel celkovou konjugaci monomerů/ligandů. Absorpční spektra lineárních homopolymerů vykazovala opět intenzivní absorpční pásy okolo $\lambda = 330$ nm doplněné o výraznou absorpci v rozmezí vlnových délek $\lambda = 375 - 525$ nm. Absorpce v této oblasti byla způsobena především $\pi \rightarrow \pi^*$ přechody nově vzniklých polyenových hlavních řetězců.



Obr. 50: UV/Vis spektra ligandů/monomerů SALPEAH, SALMBAH a SALNEAH a příslušných lineárních homopolymerů poly(SALPEAH), poly(SALMBAH) a poly(SALNEAH).

Komplementárně k naměřeným UV/Vis spektrům jsou na **Obr. 51** zobrazena porovnání spekter CD ligandů/monomerů a z nich připravených polymerů. Ze spekter je patrné, že jak ligandy/monomery SALPEAH, SALMBAH a SALNEAH, tak lineární homopolymery poly(SALPEAH), poly(SALMBAH) a poly(SALNEAH) jsou chirální látky. Příspěvek chirálních Schiffových bází k odezvě CD se projevil relativně ostrými signály okolo $\lambda = 300$ nm, a to jak ve spektrech ligandů/monomerů, tak ve spektrech polymerů. Ve spektrech polymerů se navíc objevily široké signály v oblasti $\lambda = 350 - 500$ nm. Těmito signály se s největší pravděpodobností manifestovala jednosměrná helikální konformace řetězců poly(SALPEAH), poly(SALMBAH) a poly(SALNEAH).⁶⁸

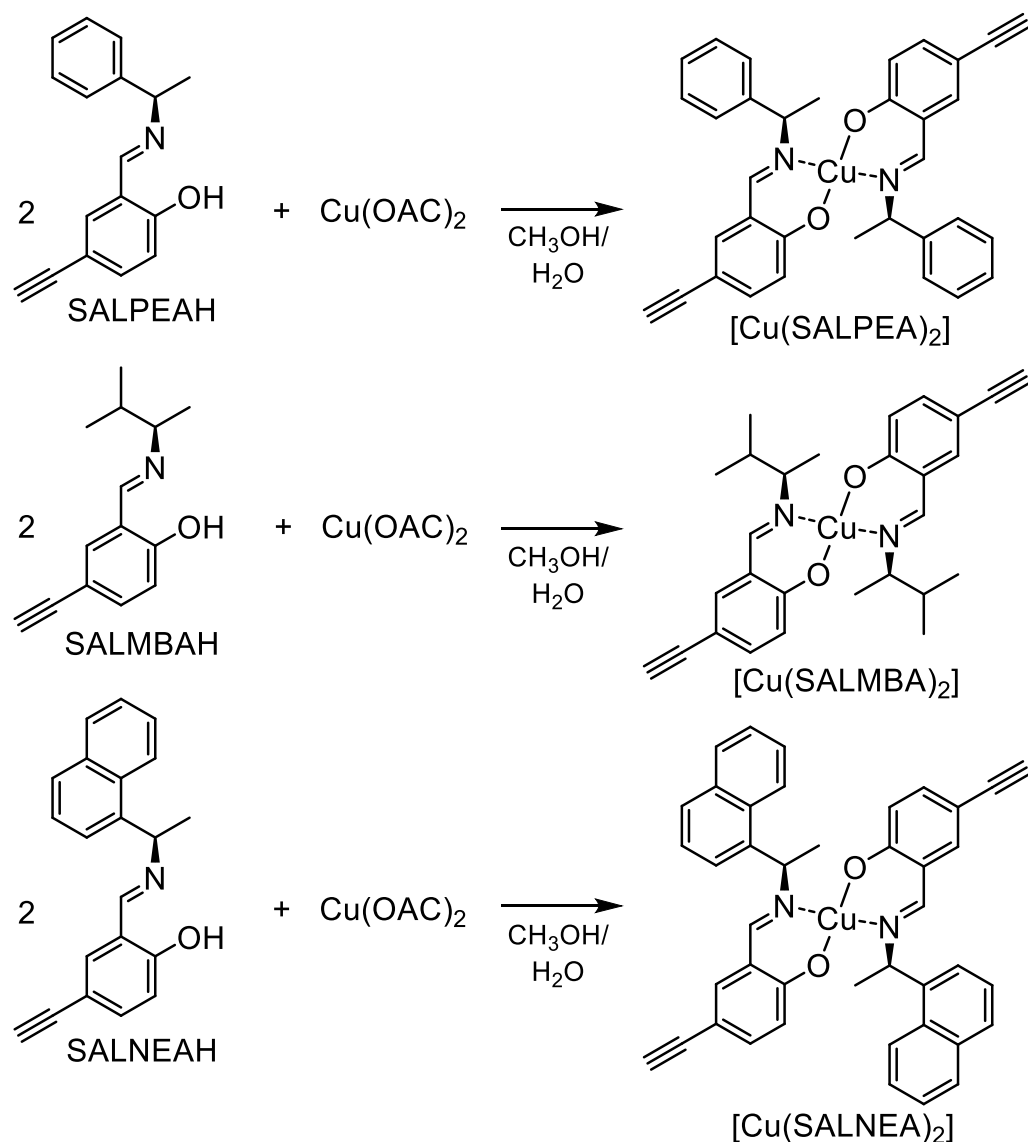


Obr. 51: Spektra cirkulárního dichroismu (CD) ligandů/monomerů SALPEAH, SALMBAH a SALNEAH a příslušných lineárních homopolymerů poly(SALPEAH), poly(SALMBAH) a poly(SALNEAH).

Na základě výsledků měření specifické rotace a spekter UV/Vis a CD lze říct, že se u nově připravených lineárních polyacetylenů poly(SALPEAH), poly(SALMBAH) a poly(SALNEAH) podařilo dosáhnout helikální chiralidy.

4.2.2 Syntéza a charakterizace komplexů $[\text{Cu}(\text{SALPEA})_2]$, $[\text{Cu}(\text{SALMBA})_2]$ a $[\text{Cu}(\text{SALNEA})_2]$

Ligandy SALPEAH, SALMBAH a SALNEAH byly použity pro syntézu měďnatých komplexů. Dvě molekuly příslušného ligandu reagovaly s jednou molekulou bezvodého octanu měďnatého. Reakce probíhaly při laboratorní teplotě v prostředí methanol/voda (3/1 *V/V*) po dobu 4 dnů. Tímto způsobem byly připraveny tři organometalické komplexy $[\text{Cu}(\text{SALPEA})_2]$, $[\text{Cu}(\text{SALMBA})_2]$ a $[\text{Cu}(\text{SALNEA})_2]$, v nichž dvě molekuly deprotonovaných ligandů SALPEAH, SALMBAH a SALNEAH (po deprotonizaci SALPEA, SALMBA a SALNEA) vázaly a nábojově kompenzovaly jeden iont Cu^{2+} (**Obr. 52**). Komplex $[\text{Cu}(\text{SALPEA})_2]$ byl připraven ve výtěžku 83 % a pomocí atomové absorpční spektrometrie byl stanoven obsah iontů Cu^{2+} na 11,5 hm.% (teoretická hodnota činila 11,3 hm.%). Komplex $[\text{Cu}(\text{SALMBA})_2]$ byl připraven ve výtěžku 89 % a obsahoval 13,5 hm.% iontů Cu^{2+} (teoretická hodnota činila 12,9 hm.%). Komplex $[\text{Cu}(\text{SALNEA})_2]$ byl připraven ve výtěžku 88 % a obsahoval 9,7 hm.% iontů Cu^{2+} (teoretická hodnota činila 9,6 hm.%). Ve všech třech případech se tedy experimentálně stanovený obsah iontů Cu^{2+} dobře shodoval s teoretickou hodnotou.



Obr. 52: Syntéza organometalických komplexů $[\text{Cu(SALPEA)}_2]$, $[\text{Cu(SALMBA)}_2]$ a $[\text{Cu(SALNEA)}_2]$.

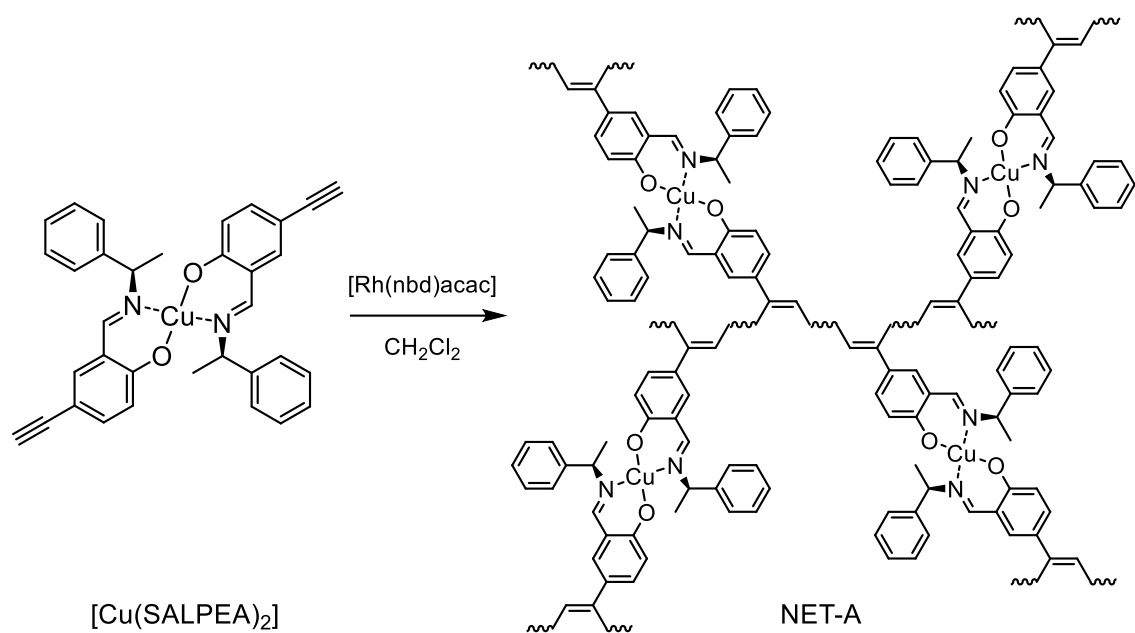
Úspěšnost metalace byla prokázána také pomocí FTIR spektroskopie (**Obr. 49**). Ve spektrech ligandů SALPEAH, SALMBAH a SALNEAH se pás patřící vibraci skupiny $-\text{HC}=\text{N}-$ nacházel u $1\,632\text{ cm}^{-1}$. Tento pás byl v důsledku metalace ve spektrech komplexů $[\text{Cu(SALPEA)}_2]$, $[\text{Cu(SALMBA)}_2]$ a $[\text{Cu(SALNEA)}_2]$ posunut k nižším vlnočtům, a to na $1\,617\text{ cm}^{-1}$. Stejný fenomén byl popsán v kap. 4.1. Vibrační pásy, odpovídající terminálním ethynylovým skupinám (vibrace $\text{H}-\text{C}\equiv$, $3\,285\text{ cm}^{-1}$ a $-\text{C}\equiv\text{C}-$, $2\,100\text{ cm}^{-1}$), nacházející se ve spektrech ligandů byly zachovány také ve spektrech komplexů (v podobné intenzitě), což potvrdilo, že tyto skupiny nebyly během metalace modifikovány.

Polarimetrické měření odhalilo zásadní nárůst absolutních hodnot specifických rotací, $[\alpha]_D$, u všech tří organometalických komplexů oproti příslušným ligandům. Komplex $[\text{Cu}(\text{SALPEA})_2]$ vykazoval hodnotu $[\alpha]_D = -163^\circ$, zatímco pro ligand SALPEAH bylo naměřeno $[\alpha]_D = -25^\circ$. Pro komplex $[\text{Cu}(\text{SALMBA})_2]$ resultovala hodnota $[\alpha]_D = -880^\circ$, pro ligand SALMBAH pak hodnota $[\alpha]_D = -72^\circ$. Komplex $[\text{Cu}(\text{SALNEA})_2]$ vykazoval výrazně kladnou hodnotu $[\alpha]_D = +1048^\circ$, která se zásadně lišila od hodnoty určené pro ligand SALNEAH, $[\alpha]_D = -246^\circ$. Takto zásadní rozdíly specifických rotací ligandů a jejich organometalických komplexů poukazovaly na jisté chirální konformační uspořádání těchto komplexů. Pravděpodobně šlo o takzvanou torzní helicitu popsanou v literatuře pro některé organometalické komplexy s chirálními ligandy.¹⁰¹

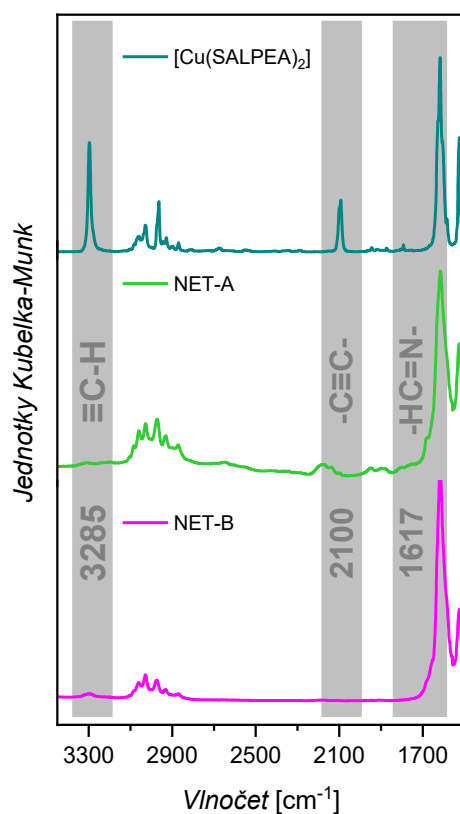
4.2.3 Polymerizace komplexů $[\text{Cu}(\text{SALPEA})_2]$, $[\text{Cu}(\text{SALMBA})_2]$ a $[\text{Cu}(\text{SALNEA})_2]$

Nejprve byl řetězovou koordinační polymerizací homopolymerizován komplex $[\text{Cu}(\text{SALPEA})_2]$. Reakce katalyzovaná $[\text{Rh}(\text{nbd})\text{acac}]$ probíhala v prostředí bezvodého dichlormethanu při 75°C po dobu 7 dnů. Produktem této polymerizace byla síť poly $[\text{Cu}(\text{SALPEA})_2]$, označovaná jako **NET-A (Obr. 53)**, která byla připravena v kvantitativním výtěžku a která obsahovala (dle elementární analýzy) 11,2 hm.% iontů Cu^{2+} (**Tab. 7**).

Charakterizace sítě **NET-A** pomocí FTIR spektroskopie (**Obr. 54**) potvrdila úspěšnost polymerizace. Terminální ethynylové skupiny byly transformovány na polyenové řetězce, což bylo manifestováno zánikem vibračních pásů u $3\,285\text{ cm}^{-1}$ (vibrace $\text{H-C}\equiv$) a $2\,100\text{ cm}^{-1}$ (vibrace $-\text{C}\equiv\text{C}-$) ve spektru **NET-A**. Vibrační pás u $1\,617\text{ cm}^{-1}$ patřící azomethinové skupině koordinující ionty Cu^{2+} byl v FTIR spektru **NET-A** zachován. Na základě tohoto zjištění můžeme usuzovat, že polymerizace nijak neovlivnila nejbližší koordinační okolí iontů Cu^{2+} . Sesíťování sítě **NET-A** bylo realizováno pouze uzlujícími organometalickými segmenty odvozenými od komplexu $[\text{Cu}(\text{SALPEA})_2]$, které propojovaly polyacetylenové řetězce. Pomocí měření adsorpčních/desorpčních izoterem N_2 (**Obr. 56**) byl specifický povrch **NET-A** stanoven na $44\text{ m}^2/\text{g}$ (**Tab. 7**).



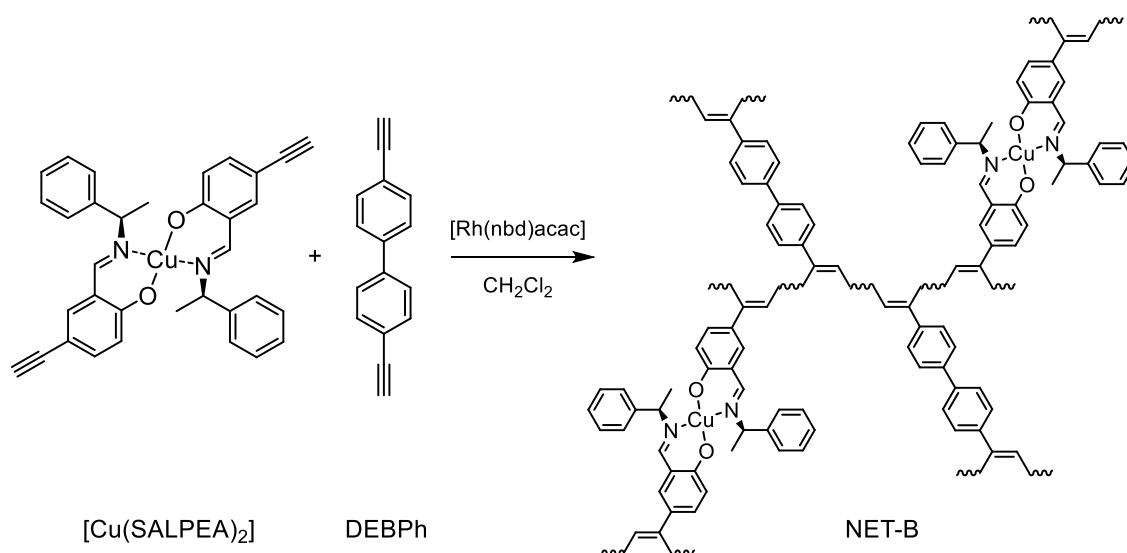
Obr. 53: Homopolymerizace komplexu $[\text{Cu}(\text{SALPEA})_2]$ za vzniku sítě **NET-A**.



Obr. 54: FTIR spektra komplexu $[\text{Cu}(\text{SALPEA})_2]$ a sítí **NET-A** a **NET-B**.

V předchozí kapitole (kap. 4.1) bylo prokázáno, že tvorbu rozsáhlejší porézní textury lze podpořit kopolymerizací organometalického komplexu s vhodným čistě uhlovodíkovým síťovadlem, přičemž jako optimální síťovadlo se ukázal

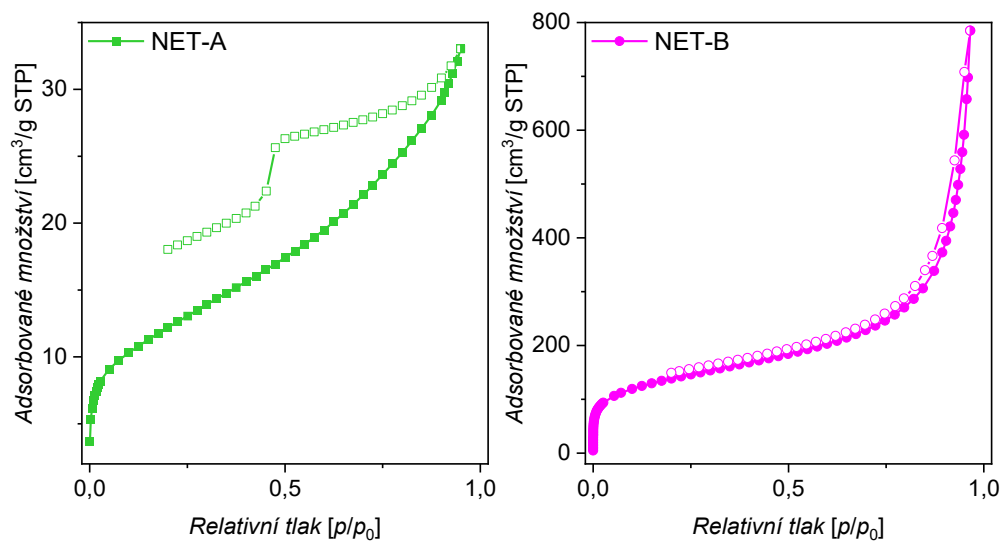
4,4'-diethynylbifenylyl (DEBPh). Kopolymerizací komplexu $[\text{Cu}(\text{SALPEA})_2]$ s DEBPh při molárním poměru komonomerů v násadě 1:1 byla připravena síť poly $\{[\text{Cu}(\text{SALPEA})_2]\text{-co-DEBPh}\}$ označovaná jako **NET-B** (**Obr. 55**). Tato síť připravená v kvantitativním výtěžku obsahovala 8,2 hm.% iontů Cu^{2+} (**Tab. 7**). Úspěšnost polymerizace potvrdilo FTIR spektrum této sítě, když neobsahovalo vibrační pásy příslušící terminálním ethynylovým skupinám ($3\ 285\ \text{cm}^{-1}$, $\text{H-C}\equiv$ a $2\ 100\ \text{cm}^{-1}$, $\text{-C}\equiv\text{C-}$) a zároveň obsahovalo nemodifikovaný vibrační pás u $1\ 617\ \text{cm}^{-1}$ (**Obr. 54**). Dusíkové adsorpční/desorpční izotermy poskytly specifický povrch o velikosti $498\ \text{m}^2/\text{g}$ (**Obr. 56** a **Tab. 7**). Použití kopolymerizačního přístupu a síťovadla DEBPh tedy skutečně vedlo k zásadnímu nárůstu specifického povrchu a celkového objemu pórů kopolymerární sítě **NET-B** oproti homopolymerní síti **NET-A**. Rozdíl hodnot S_{BET} činil zhruba $450\ \text{m}^2/\text{g}$, přičemž pokles obsahu iontů Cu^{2+} při přechodu od homopolymerní sítě k síti kopolymerární byl pouze mírný (z 11,2 hm.% na 8,2 hm.%).



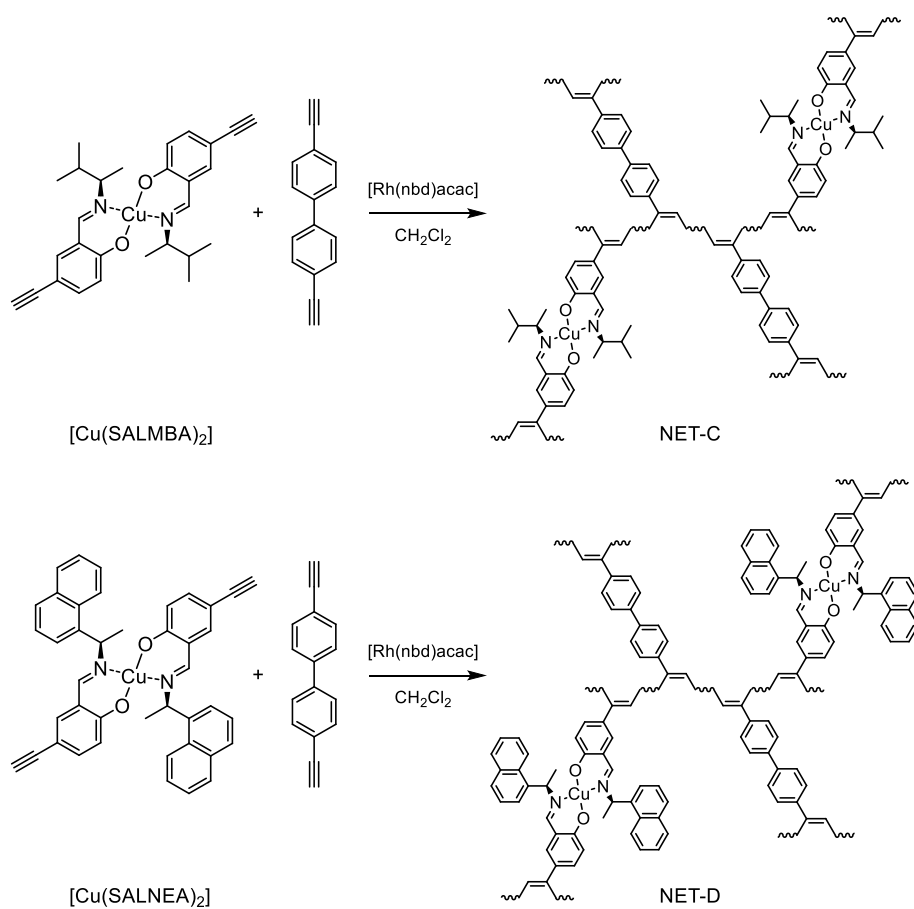
Obr. 55: Kopolymerizace komplexu $[\text{Cu}(\text{SALPEA})_2]$ s DEBPh za vzniku sítě **NET-B**.

S cílem prozkoumat vliv velikosti a rigidity chirálních stavebních bloků typu $[\text{Cu}(\text{N-salicylidenaamin})_2]$ na texturní parametry výsledných organometalických polymerních sítí byly s DEBPh kopolymerizovány kromě již diskutovaného komplexu $[\text{Cu}(\text{SALPEA})_2]$ též (i) komplex $[\text{Cu}(\text{SALMBA})_2]$, a to za vzniku sítě poly $\{[\text{Cu}(\text{SALMBA})_2]\text{-co-DEBPh}\}$, **NET-C** a (ii) komplex $[\text{Cu}(\text{SALNEA})_2]$, a to za vzniku sítě poly $\{[\text{Cu}(\text{SALNEA})_2]\text{-co-DEBPh}\}$, **NET-D** (**Obr. 57**). Molární poměr komonomerů v násadě byl vždy 1:1. Sítě byly připraveny v kvantitativních výtěžcích, síť

NET-C obsahovala 9,1 hm.% iontů Cu^{2+} a síť NET-D obsahovala 7,8 hm.% iontů Cu^{2+} (Tab. 7).



Obr. 56: N_2 adsorpční (plné symboly) a desorpční (prázdné symboly) izotermny na sítích NET-A a NET-B.



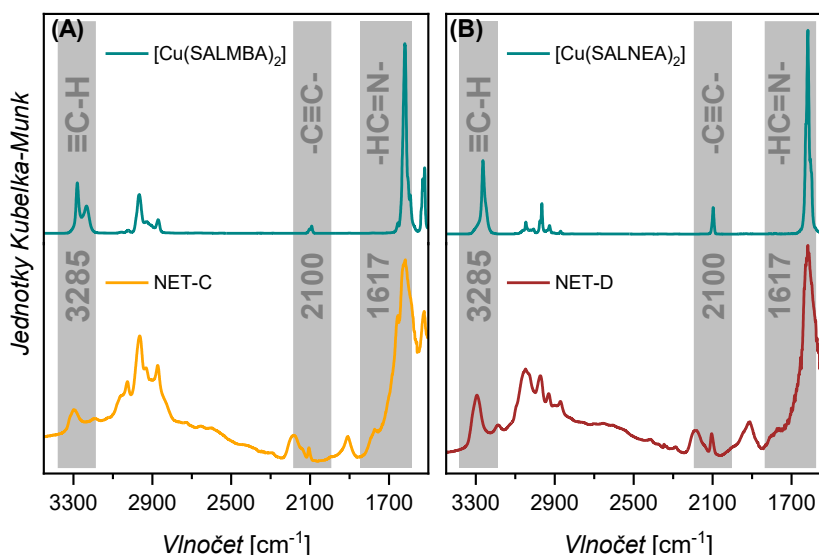
Obr. 57: Kopolymerizace komplexů $[\text{Cu}(\text{SALMBA})_2]$ a $[\text{Cu}(\text{SALNEA})_2]$ s DEBPh za vzniku sítí NET-C a NET-D.

Tab. 7: Síť **NET-A** až **NET-D**, specifický povrch (S_{BET}), obsah iontů Cu^{2+} , průměr mikropórů (D_{mi}), objem mikropórů (V_{mi}) a celkový objem pórů (V_{tot}).

Kód sítě	Komonomery	S_{BET} [m ² /g]	Obsah Cu^{2+} [hm. %]	D_{mi} [nm]	V_{mi} [cm ³ /g]	V_{tot} [cm ³ /g]
NET-A	[Cu(SALPEA) ₂] -	44	11,2 ^[a] 11,3 ^[b]	nd	nd	~ 0,05
NET-B	[Cu(SALPEA) ₂] DEBPh	498	8,2 ^[a] 8,3 ^[b]	0,73	0,18	1,22
NET-C	[Cu(SALMBA) ₂] DEBPh	0	9,1 ^[a] 9,2 ^[b]	nd	nd	nd
NET-D	[Cu(SALNEA) ₂] DEBPh	0	7,8 ^[a] 7,4 ^[b]	nd	nd	nd

[a] Stanovený obsah, [b] teoretický obsah.

FTIR spektra sítí **NET-C** a **NET-D** obsahovala vibrační pásy u 3 285 a 2 100 cm⁻¹, a to v nezanedbatelné intenzitě. Při kopolymerizacích popsaných na **Obr. 57** tedy nedošlo k zreagování určitého množství ethynylových skupin komonomerů a některé monomerní jednotky odvozené od diethynylovaných organometalických komplexů a/nebo DEBPh se v produktech nepodílely na síťování a tvořily pouze lineární jednotky. Vibrační pásy odpovídající -HC=N- skupinám koordinujícím ionty Cu^{2+} nebyly kopolymerizací ovlivněny (**Obr. 58**).

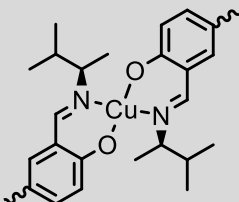
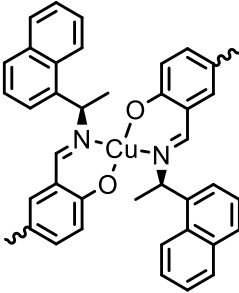
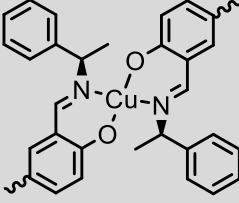


Obr. 58: FTIR spektra (A) komplexu [Cu(SALMBA)₂] a sítě **NET-C** a (B) komplexu [Cu(SALNEA)₂] a sítě **NET-D**.

Měření adsorpce N_2 (77 K) na sítích **NET-C** a **NET-D** ukázalo neporézní charakter těchto materiálů (**Tab. 7**). To mohlo být způsobeno jednak nedostatečným rozsahem

sesítování (sítě obsahovaly nezanedbatelné množství nezreagovaných ethynylových skupin) a jednak charakterem a velikostí organometalických segmentů. Síť **NET-C** obsahovala organometalické segmenty odvozené od $[\text{Cu}(\text{SALMBA})_2]$. Tyto segmenty obsahovaly větvené alifatické části, které nepřispívaly k rigiditě polymerní sítě potřebné pro dosažení porézní textury a naopak tyto flexibilní segmenty mohly spíše vyplňovat případné póry. Síť **NET-D** byla tvořena rigidními organometalickými segmenty odvozenými od $[\text{Cu}(\text{SALNEA})_2]$, avšak tyto segmenty byly pravděpodobně příliš objemné, čímž znesnadňovaly sesítování produktu. Na základě těchto zjištění se ukázalo, že ligand SALPEAH, potažmo příslušný organometalický komplex $[\text{Cu}(\text{SALPEA})_2]$ měl optimální velikost a charakter potřebný pro dosažení porézní textury výsledných polymerních sítí, zvláště pokud byl kopolymerizován s DEBPh. Oproti tomu menší, ale málo rigidní $[\text{Cu}(\text{SALMBA})_2]$ a rigidní, ale příliš objemný $[\text{Cu}(\text{SALNEA})_2]$ byly pro přípravu porézních organometalických polymerních sítí nevhodné. Tato zjištění jsou shrnuta v **Tab. 8**.

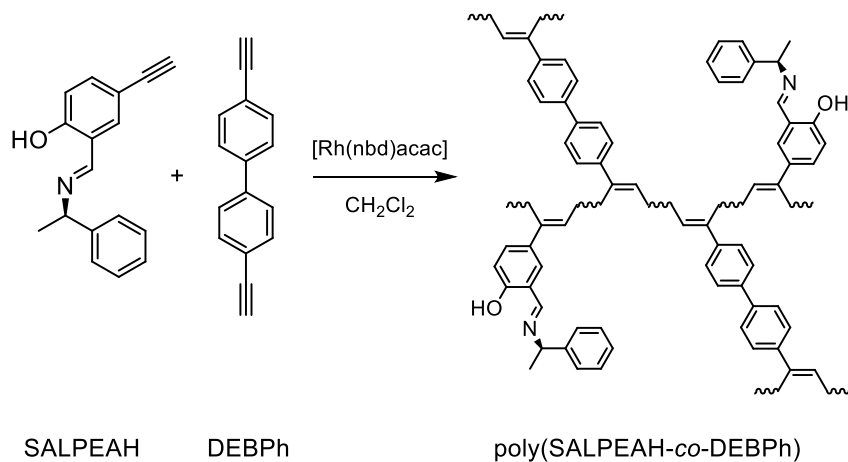
Tab. 8: Shrnutí vlivu velikosti a charakteru organometalických segmentů na porozitu organometalických polymerních sítí **NET-B**, **NET-C** a **NET-D** připravených kopolymerizací těchto segmentů s DEBPh v molárním poměru 1:1.

Kód sítě	Organometalický segment sítě	S_{BET} [m^2/g]	Rozsah síťování	Komentář
NET-C		0	Neúplný	Malé, avšak nedostatečně rigidní (částečně alifatické) segmenty ligandů → NEPORÉZNÍ
NET-D		0	Neúplný	Rigidní (převážně aromatické), avšak příliš objemné segmenty ligandů → NEPORÉZNÍ
NET-B		498	~ 100%	Rigidní (převážně aromatické) a optimálně objemné segmenty ligandů → PORÉZNÍ

4.2.4 Post-polymerizační metalace primární polymerní sítě

Monoethynylovaný ligand/monomer s vhodnou velikostí a složením, SALPEAH, byl pomocí řetězové koordinační polymerizace kopolymerizován s diethynylovaným síťovadlem DEBPh (molární poměr v zásadě 1:1) za vzniku primární nemetalované sítě poly(SALPEAH-*co*-DEBPh) (**Obr. 59**). Výsledná polymerní síť propojená segmenty odvozenými od síťovadla DEBPh obsahovala *N*-salicyliden-1-fenylethylaminové postranní skupiny potenciálně vhodné pro post-polymerizační metalaci ionty Cu²⁺. Síť poly(SALPEAH-*co*-DEBPh) byla připravena v kvantitativním výtěžku.

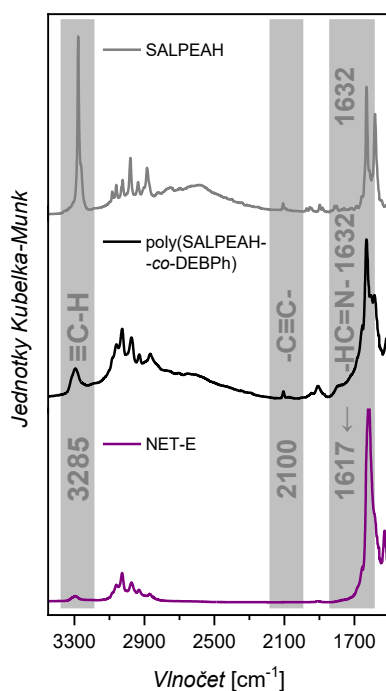
Charakterizace sítě poly(SALPEAH-*co*-DEBPh) pomocí FTIR spektroskopie odhalila malé množství nezreagovaných ethynylových skupin (slabé signály u 3 285 a 2 100 cm⁻¹). Tyto skupiny patřily monomerním jednotkám vzniklým zabudováním části DEBPh cestou transformace pouze jedné ethynylové skupiny. Vibrační pás u 1 632 cm⁻¹ dokazoval přítomnost azomethinových skupin *N*-salicyliden-1-fenylethylaminových jednotek (**Obr. 60**). Specifický povrch této sítě stanovený z adsorpčních/desorpčních izoterem dusíku byl 400 m²/g (**Obr. 61**).



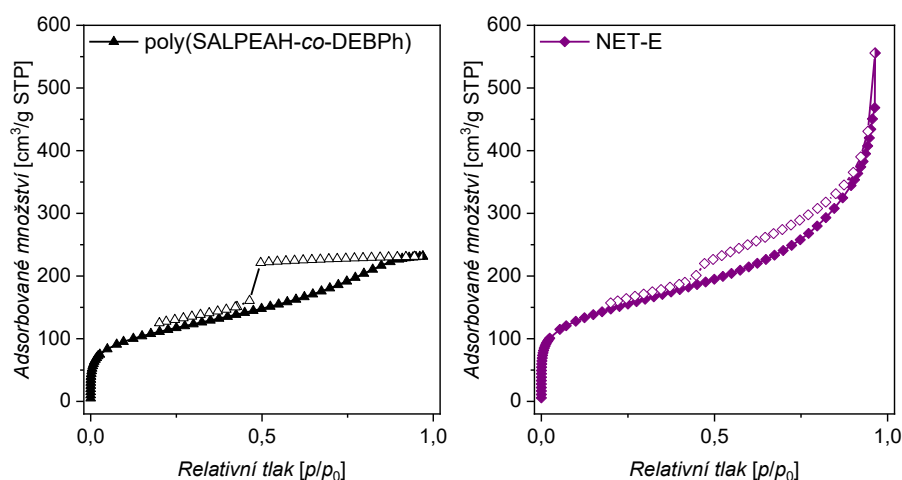
Obr. 59: Kopolymerizace ligandu/monomeru SALPEAH se síťovadlem DEBPh za vzniku sítě poly(SALPEAH-*co*-DEBPh).

Primární nemetalovaná síť poly(SALPEAH-*co*-DEBPh) byla podrobena post-polymerizační metalaci ionty Cu²⁺, jejichž zdrojem byl octan měďnatý. Metalace probíhala v prostředí tetrahydrofuranu za laboratorní teploty. Výsledná organometalická polymerní síť nesla označení **NET-E** a obsahovala 5,0 hm.% iontů Cu²⁺. Úspěšnost post-polymerizační metalace potvrdil posun vibračního pásu azomethinové skupiny v FTIR spektru k nižším vlnočtům (1 632 cm⁻¹ → 1 617 cm⁻¹) odpovídající zabudování iontů

Cu^{2+} do segmentů $[\text{Cu}(N\text{-salicyliden-1-fenylethylamin})_2]$ (**Obr. 60**). Metalací vzniklé segmenty tvořily ve struktuře sítě nové uzly, které měly pozitivně přispět k rozvoji porozity. Tento předpoklad se potvrdil. V důsledku metalace primární sítě poly(SALPEAH-*co*-DEBPh) za vzniku organometalické sítě NET-E došlo k nárůstu specifického povrchu z $400 \text{ m}^2/\text{g}$ na $527 \text{ m}^2/\text{g}$ (**Obr. 61** a **Tab. 9**). Zatímco mikroporózní objem primární a metalované sítě byl podobný ($0,15$ a $0,20 \text{ cm}^3/\text{g}$), celkový objem pórů byl v důsledku metalace značně navýšen (z $0,36$ na $0,86 \text{ cm}^3/\text{g}$).



Obr. 60: FTIR spektra ligandu/monomeru SALPEAH, primární polymerní sítě poly(SALPEAH-*co*-DEBPh) a NET-E.



Obr. 61: N_2 adsorpční (plné symboly) a desorpční (prázdné symboly) izotermny na sítích poly(SALPEAH-*co*-DEBPh) a NET-E.

Účinnou post-polymerizační metalací primární sítě poly(SALPEAH-*co*-DEBPh) za vzniku organometalické sítě **NET-E** byla prokázána vysoká komplexační aktivita a snadná dostupnost *N*-salicyliden-1-fenylethylaminových segmentů primární sítě pro ionty Cu²⁺ (skutečný obsah iontů Cu²⁺ v síti **NET-E**, 5,0 hm.%, se blížil teoretické hodnotě 6,6 hm.% odpovídající dosažení 100% účinnosti metalace, **Tab. 9**). Vznik organometalických uzlů ve struktuře sítě vedl k nárůstu objemu pórů, a to zejména u mesoporézního typu.

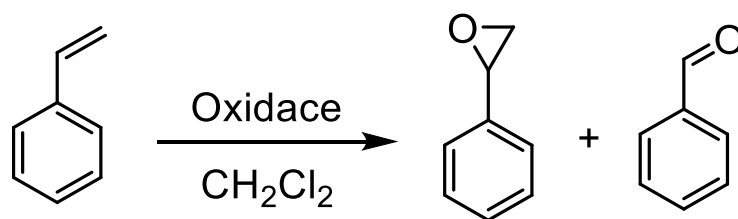
Tab. 9: Specifický povrch (S_{BET}), průměr mikropórů (D_{mi}), objem mikropórů (V_{mi}) a celkový objem pórů (V_{tot}) sítí poly(SALPEAH-*co*-DEBPh) a **NET-E**, obsah iontů Cu²⁺ v **NET-E**.

Kód sítě	S_{BET} [m ² /g]	D_{mi} [nm]	V_{mi} [cm ³]	V_{tot} [cm ³]	$V_{\text{mi}}/V_{\text{tot}}$	Obsah Cu ²⁺ [hm.%]
poly(SALPEAH- <i>co</i> -DEBPh)	400	0,73	0,15	0,36	0,42	--
NET-E	527	0,66	0,20	0,86	0,23	5,0 ^[a] 6,6 ^[b]

[a] Stanovený obsah, [b] teoretický obsah.

4.2.5 Testování katalytické aktivity organometalických sítí při oxidaci styrenu

Organometalické porézní sítě obsahující segmenty odvozené od SALPEAH, **NET-B** (sít' připravená přímou kopolymerizací komplexu) a **NET-E** (sít' připravená post-polymerizační metalací), byly testovány jako heterogenní katalyzátory oxidace styrenu (**Obr. 62**). Styren byl transformován, za přítomnosti oxidovadla *tert*-butylhydroperoxidu a katalyzátoru (v podobě organometalické polymerní sítě nebo monomerního komplexu), na oxidační produkty. Reakce probíhala 6 hodin ve vřoucím dichlormethanu. Zastoupení oxidačních produktů v reakční směsi bylo sledováno pomocí GC-MS. Výsledky katalytických experimentů jsou shrnuty v **Tab. 10**.



Obr. 62: Oxidace styrenu za vzniku styren oxidu a benzaldehydu.

V případě použití monomerního komplexu [Cu(SALPEA)₂] jako homogenního katalyzátoru bylo dosaženo vysoké konverze styrenu (70 %). Ještě vyšších konverzí bylo

dosáženo, když byla reakce heterogenně katalyzována pomocí sítí **NET-B** a **NET-E** (87 – 91 %). Produkty oxidace styrenu byly zejména styren oxid a benzaldehyd, které vznikaly ve větším množství. Mimo to docházelo ke vzniku dalších až 15 produktů, jejichž zastoupení ve směsi nepřesahovalo 2 %. Zatímco u reakcí homogenně katalyzovaných pomocí [Cu(SALPEA)₂] vznikal jako majoritní produkt styren oxid (52 %), u reakcí heterogenně katalyzovaných pomocí organometalických polymerních sítí tomu bylo naopak. Ve obou případech vznikal ve větším množství benzaldehyd (až 49 %) a v menším množství styren oxid (16 – 31 %). Nárůst selektivity k benzaldehydu mohl být způsoben sterickými efekty vyvolanými pevnou polymerní sítí.

Tab. 10: Konverze styrenu, selektivita ke styren oxidu a selektivita k benzaldehydu reakce katalyzované monomerním komplexem a organometalickými polymerními sítěmi; 10 mg katalyzátoru, 1 mmol styrenu, 3 mmol *tert*-butylhydroperoxidu, 3 ml dichlormethanu, 60 °C, 6 hodin.

Katalyzátor	Konverze styrenu [%]	Selektivita ke styren oxidu [%]	Selektivita k benzaldehydu [%]
Bez katalyzátoru	0	--	--
Poly(SALPEAH- <i>co</i> -DEBPh)	0	--	--
[Cu(SALPEA) ₂]	70	52	33
NET-B	91	16	25
NET-E	87	31	49

Při kontrolních experimentech, ve kterých byla reakce katalyzována pomocí primární nemetalované sítě poly(SALPEAH-*co*-DEBPh) nebo nebyl použit žádný katalyzátor, nedocházelo k transformaci styrenu. To potvrdilo, že pro katalytickou oxidaci styrenu byla v rámci prezentované katalytické studie nezbytná přítomnost segmentů typu [Cu(*N*-salicyliden-1-fenylethylamin)₂].

4.3 Vývoj, pokročilá charakterizace a aplikace organometalických polymerních sítí obsahujících segmenty typu [Cu(*N,N'*-bis(salicyliden)-1,2-diaminocyklohexan)]

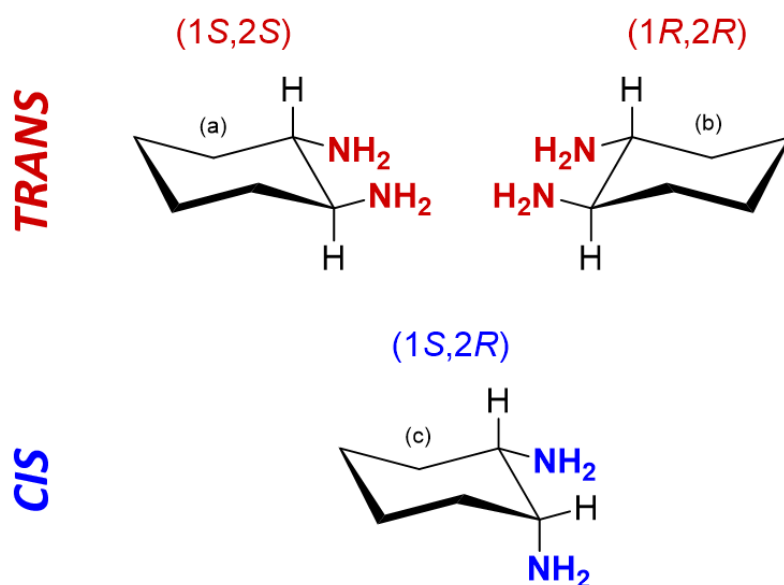
Tato kapitola shrnuje výsledky publikované v:

- ❖ **David Šorm**, Jan Blahut, Bogdana Bashta, Ivana Císařová, Eva Vrbková, Eliška Vyskočilová, Jan Sedláček, Complex Isomerism Influencing the Textural Properties of Organometallic [Cu(salen)] Porous Polymers: Paramagnetic Solid-State NMR Characterization and Heterogeneous Catalysis, *Dalton Transactions*, **2024**.
(IF: 4,0; CiteScore 7,1; 2023, Scopus) Ref.¹⁰²

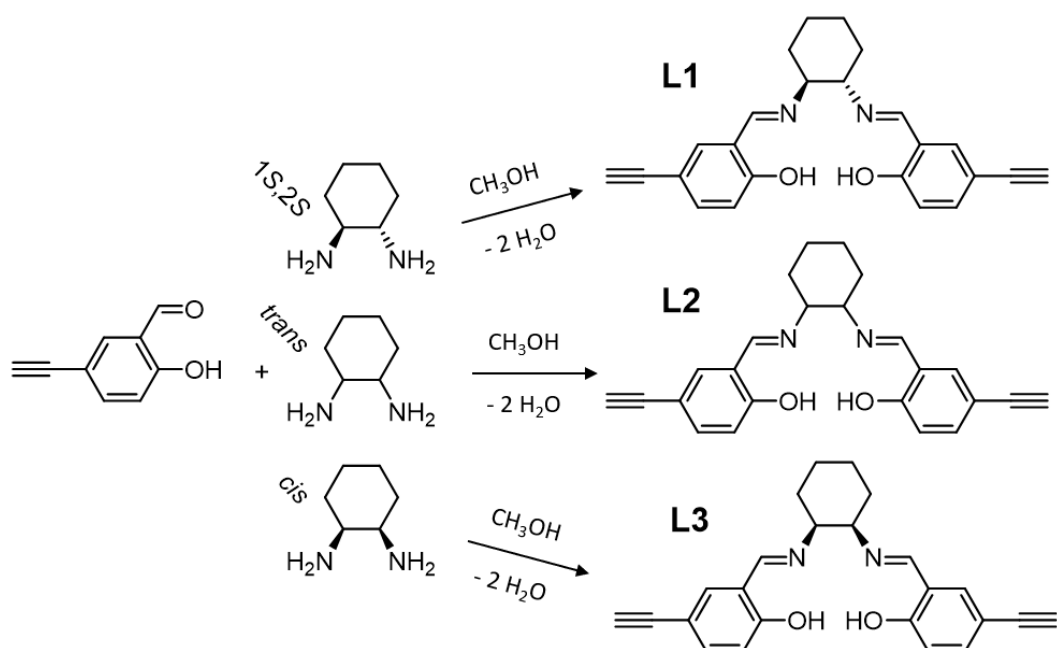
Tato kapitola se zabývá návrhem a realizací konceptu přípravy organometalických polyacetylenových sítí na bázi komplexů s diethynylovanými tetradentátními ligandy salenového typu. Ligandy byly připravovány z 5-ethynylsalicylaldehydu a různých izomerů 1,2-diaminocyklohexanu. Různá izomerie 1,2-diaminocyklohexanového stavebního bloku měla ovlivňovat geometrii komplexů a potažmo texturní parametry výsledných polymerních sítí. Ligandy typu *N,N'*-bis(5-ethynylsalicyliden)-1,2-diaminocyklohexan (SALDAC) byly vždy připraveny kondenzací dvou molů 5-ethynylsalicylaldehydu s jedním molem 1,2-diaminocyklohexanu. Je známo, že 1,2-disubstituovaný cyklohexan vykazuje *cis-trans* stereoizomerii. *Cis* stereoizomer má na uhlíkových atomech nesoucích substituenty konfiguraci 1*S*,2*R*. *Trans* stereoizomer je navíc chirální látkou a existuje ve dvou enantiomerech s konfiguracemi 1*S*,2*S* a 1*R*,2*R* (**Obr. 63**).

Pro účely této studie byly ligandy SALDAC připraveny z (i) enantiomerně čistého *trans* izomeru, (1*S*,2*S*)-1,2-diaminocyklohexanu, (ii) racemické směsi obou *trans* enantiomerů, *trans*-1,2-diaminocyklohexanu a (iii) *cis* izomeru, *cis*-1,2-diaminocyklohexanu za vzniku ligandů (1*S*,2*S*)-*N,N'*-bis(5-ethynylsalicyliden)-1,2-diaminocyklohexan, **L1**, *trans*-*N,N'*-bis(5-ethynylsalicyliden)-1,2-diaminocyklohexan, **L2** a *cis*-*N,N'*-bis(5-ethynylsalicyliden)-1,2-diaminocyklohexan, **L3** (**Obr. 64**). Ligandy **L1**, **L2** a **L3** byly připraveny kondenzační reakcí vedenou v methanolu za laboratorní teploty při výtěžcích 73 – 92 %. Struktura ligandů byla potvrzena pomocí ¹H a ¹³C NMR spektroskopie a HR-MS spektrometrie (viz kap. 3.2). Každý ligand nesl dvě

polymerizovatelné terminální ethynylové skupiny a obsahoval dva páry komplexačně aktivních azomethinových (-HC=N-) a hydroxylových (-OH) skupin.



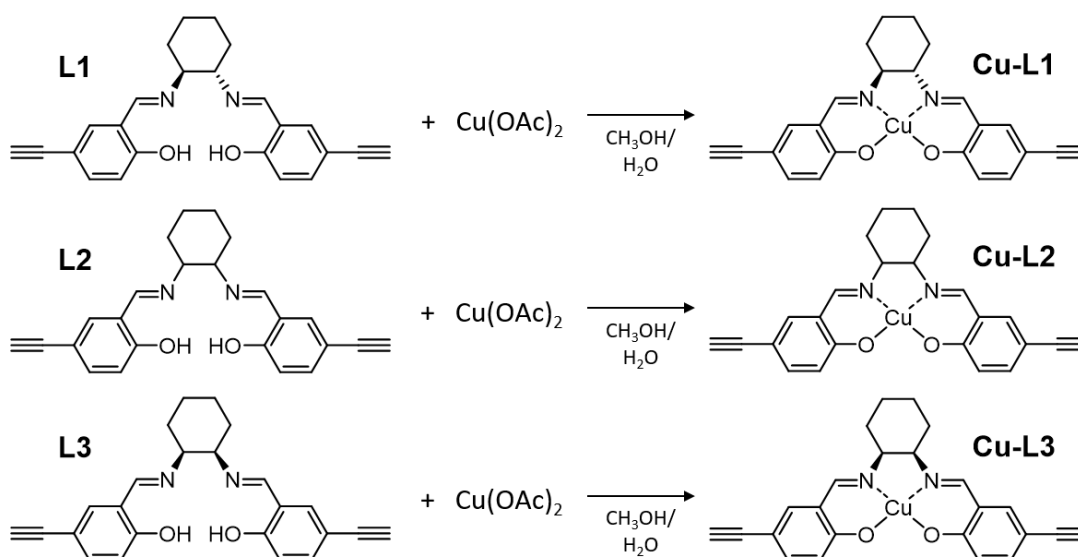
Obr. 63: Tři izomery 1,2-diaminocyklohexanu: (a) (1*S*,2*S*)-1,2-diaminocyklohexan, (b) (1*R*,2*R*)-1,2-diaminocyklohexan (oba *trans*) a (c) achirální (1*S*,2*R*)-1,2-diaminocyklohexan (*cis*).



Obr. 64: Reakční schéma syntézy ligandů (1*S*,2*S*)-*N,N'*-bis(5-ethynylsalicyliden)-1,2-diaminocyklohexan, **L1**, *trans*-*N,N'*-bis(5-ethynylsalicyliden)-1,2-diaminocyklohexan, **L2** a *cis*-*N,N'*-bis(5-ethynylsalicyliden)-1,2-diaminocyklohexan, **L3**.

4.3.1 Syntéza a charakterizace komplexů typu [Cu(SALDAC)]

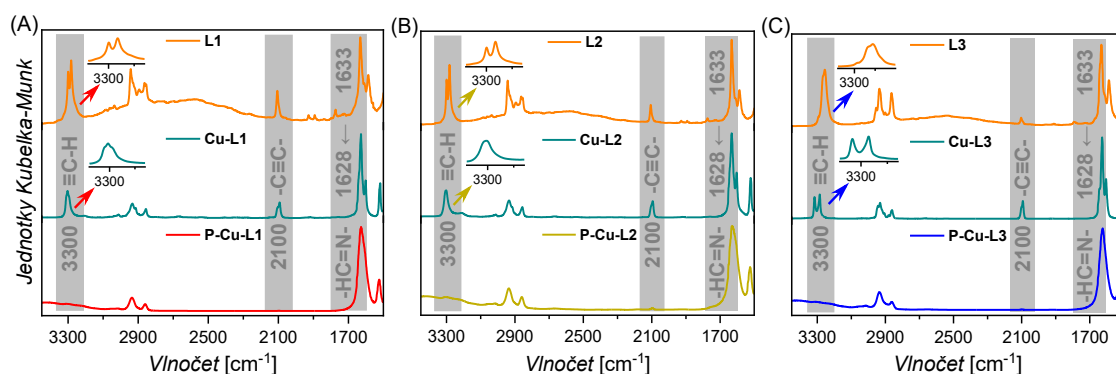
Tetradentátní ligandy **L1**, **L2** a **L3** reagovaly s octanem měďnatým za vzniku organometalických komplexů, ve kterých jedna molekula deprotonovaného ligandu koordinovala jeden iont Cu^{2+} : (i) $\{\text{Cu}[(1S,2S)\text{-}N,N'\text{-bis}(5\text{-ethynylsalicyliden})\text{-}1,2\text{-diaminocyklohexan}]\}$, **Cu-L1**, (ii) $\{\text{Cu}[\textit{trans}\text{-}N,N'\text{-bis}(5\text{-ethynylsalicyliden})\text{-}1,2\text{-diaminocyklohexan}]\}$, **Cu-L2** a (iii) $\{\text{Cu}[\textit{cis}\text{-}N,N'\text{-bis}(5\text{-ethynylsalicyliden})\text{-}1,2\text{-diaminocyklohexan}]\}$, **Cu-L3** (**Obr. 65**). Komplexační reakce probíhaly v prostředí methanol/voda (3/1 *V/V*) při laboratorní teplotě. Komplex **Cu-L1** byl připraven v 93% výtěžku a obsahoval 14,7 hm.% iontů Cu^{2+} , komplex **Cu-L2** byl připraven v 98% výtěžku a obsahoval 14,0 hm.% iontů Cu^{2+} a komplex **Cu-L3** byl připraven v 96% výtěžku a obsahoval 14,5 hm.% iontů Cu^{2+} . Ve všech případech se experimentálně určené hodnoty obsahu iontů Cu^{2+} dobře shodovaly s teoretickou hodnotou, která činila pro všechny tři komplexy 14,7 hm.%.



Obr. 65: Syntéza organometalických komplexů typu [Cu(SALDAC)] – **Cu-L1**, **Cu-L2** a **Cu-L3**.

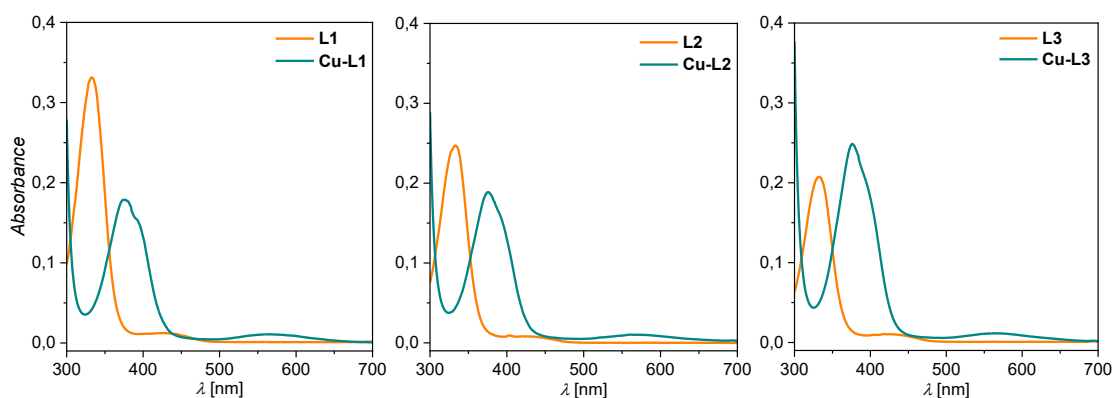
Posun vibračních pásů azomethinových skupin ($-\text{HC}=\text{N}-$) k nižším vlnočtům v důsledku metalace byl pozorován v FTIR spektrech všech tří komplexů (z 1633 cm^{-1} na 1628 cm^{-1} , **Obr. 66**). Tento posun svědčil o úspěšné metalaci ligandů **L1**, **L2** a **L3** za vzniku měďnatých komplexů **Cu-L1**, **Cu-L2** a **Cu-L3** (obdobně jako v případě komplexů popsaných v kap. 4.1 a 4.2). Během metalace naopak nedošlo k modifikaci terminálních ethynylových skupin, které byly v FTIR spektrech manifestovány vibračními pásy u 3300 cm^{-1} (vibrace $\equiv\text{C-H}$) a 2100 cm^{-1} (vibrace $-\text{C}\equiv\text{C}-$). Zajímavé ovšem bylo, že pásy

u 3300 cm^{-1} byly ve spektrech některých ligandů a komplexů zdvojené. Zdvojení těchto pásů bylo pozorováno v FTIR spektrech ligandů **L1** a **L2** (oba s konfigurací *trans*). Centrální blok těchto ligandů odvozený od *trans*-1,2-diaminocyklohexanu může mít oba substituenty buď v ekvatoriálních nebo (po konformační změně) v axiálních polohách. Jak ligand **L1**, tak ligand **L2** tedy existoval ve formě dvou konformerů, což se v FTIR spektrech projevilo zdvojením vibračních pásů vazeb $\equiv\text{C-H}$. Možnost konformačních přechodů **L1** a **L2** byla po metalaci těchto ligandů ionty Cu^{2+} zablokována. V komplexech **Cu-L1** a **Cu-L2** byly oba substituenty na cyklohexan-1,2-diolovém kruhu zablokovány výhradně v ekvatoriálních pozicích (potvrzeno monokrystalovou rentgenovou difrakcí, **Obr. 69**) a v FTIR spektrech těchto komplexů byl proto pozorován pouze jeden signál vibrace $\equiv\text{C-H}$. Oproti tomu, centrální blok ligandu **L3** odvozený od *cis*-1,2-diaminocyklohexanu nesl jeden substituent v ekvatoriální a jeden v axiální poloze a jeho konformační změna vedla k identické molekule. Z tohoto důvodu FTIR spektrum ligandu **L3** obsahovalo pouze jeden signál vibrace $\equiv\text{C-H}$. Rozštěpení vibračního pásu skupiny $\equiv\text{C-H}$ ve spektru komplexu **Cu-L3** bylo s největší pravděpodobností způsobeno tím, že dva ethynylsalicylidenové segmenty přítomné v tomto komplexu nebyly ekvivalentní, což bylo následně potvrzeno ^1H -detekovaným spektrem HSQC-TEDOR (**Obr. 70**).



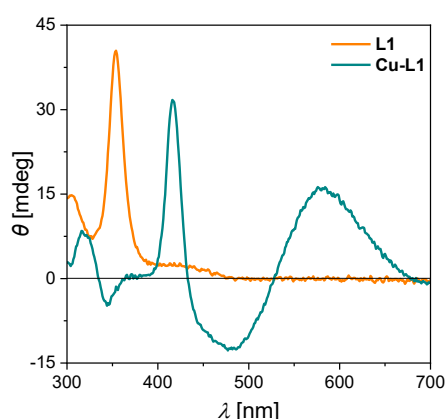
Obr. 66: FTIR spektra (A) ligandu **L1**, komplexu **Cu-L1** a polymerní sítě **P-Cu-L1**, (B) ligandu **L2**, komplexu **Cu-L2** a polymerní sítě **P-Cu-L2** a (C) ligandu **L3**, komplexu **Cu-L3** a polymerní sítě **P-Cu-L3**.

Při porovnání UV/Vis spekter všech tří ligandů s UV/Vis spektry příslušných komplexů na **Obr. 67** je patrné, že absorpční pás $n \rightarrow \pi^*/\pi \rightarrow \pi^*$ přechodu azomethinových skupin byl v důsledku metalace posunut k vyšším vlnovým délkám. Ve spektrech ligandů **L1**, **L2** a **L3** se maximum tohoto pásu nacházelo u $\lambda = 333\text{ nm}$, zatímco ve spektrech komplexů **Cu-L1**, **Cu-L2** a **Cu-L3** došlo k posunu na $\lambda = 377\text{ nm}$. Takový posun je přisuzován komplexaci azomethinových skupin s ionty Cu^{2+} .¹⁰³



Obr. 67: UV/Vis spektra ligandů **L1**, **L2** a **L3** a komplexů **Cu-L1**, **Cu-L2** a **Cu-L3**.

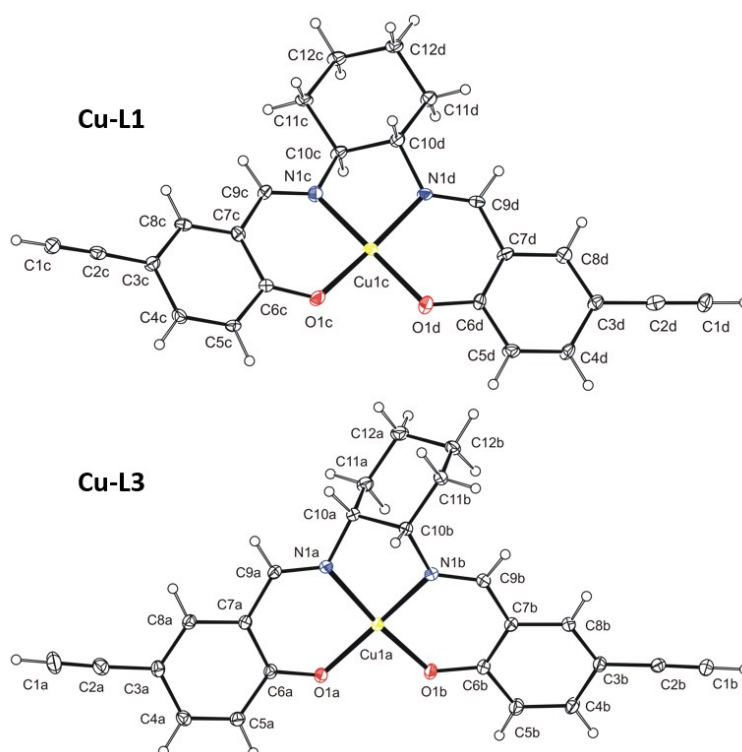
Následné měření specifických rotací a spekter cirkulárního dichroismu (CD) potvrdilo chirální charakter ligandu **L1** a komplexu **Cu-L1**. Naopak ligandy **L2** a **L3** a komplexy **Cu-L2** a **Cu-L3** podle očekávání nevykazovaly žádnou optickou aktivitu. Měření specifických rotací poskytlo hodnoty $[\alpha]_D = 19^\circ$ pro **L1** (20 °C, 1 mg/ml) a $[\alpha]_D = 632^\circ$ pro **Cu-L1** (20 °C, 0,2 mg/ml). Takto vysoký nárůst hodnoty specifické rotace při přechodu od ligandu k organometalickému komplexu ukazoval na komplikovanější charakter chiralidy tohoto komplexu. To bylo potvrzeno díky spektrům CD (**Obr. 68**). Spektra ligandu **L1** a komplexu **Cu-L1** obsahovala ostrý signál u $\lambda = 354$ nm a $\lambda = 417$ nm patřící velmi pravděpodobně chirálním centrům na cyklohexanovém kruhu. Spektrum CD komplexu **Cu-L1** navíc obsahovalo pozitivní Cottonův jev v oblasti $\lambda = 430 - 680$ nm. Tento kuplet signálu CD lze přisoudit torzní helicite chirálního organometalického komplexu.¹⁰⁴



Obr. 68: Spektra cirkulárního dichroismu (CD) ligandu **L1** a komplexu **Cu-L1**.

Zajímavé výsledky byly získány z monokrystalové rentgenové difrakce. Krystaly byly pěstovány pomalým odpařováním dimethylformamidových roztoků (~ 4 mg/ml).

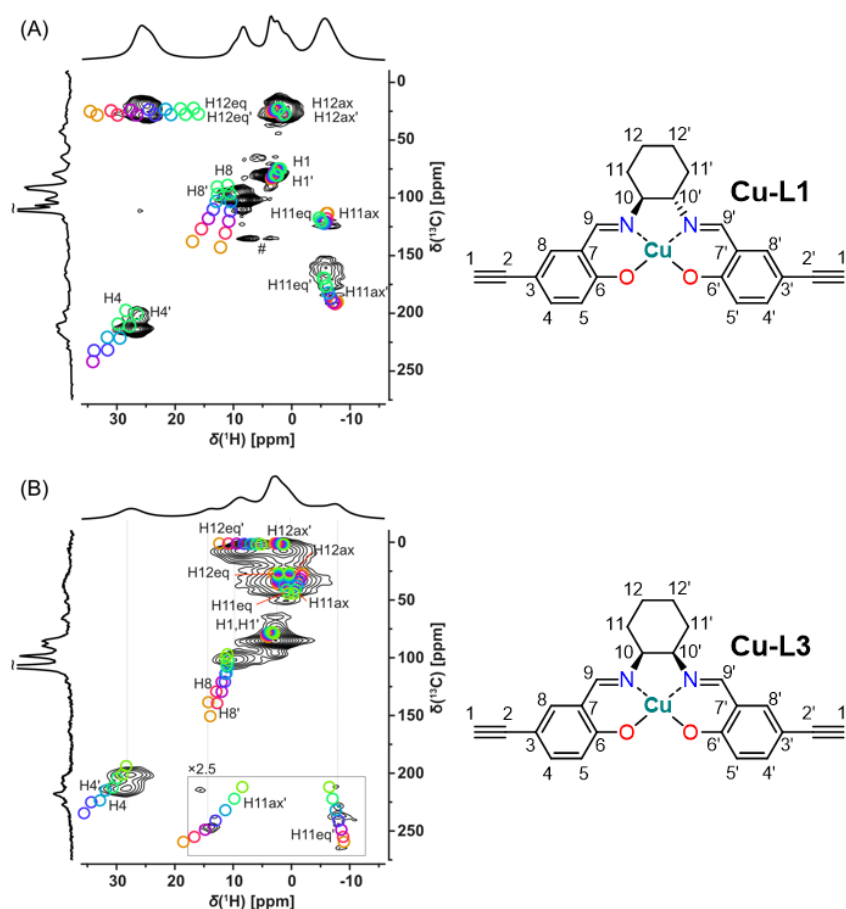
Podarilo se vypěstovat a změřit krystaly enantiomerně čistého *trans* komplexu **Cu-L1** a *cis* komplexu **Cu-L3** (Obr. 69). Komplex **Cu-L2** nekrytalizoval. Pro komplex **Cu-L1** byly odhaleny dvě symetricky nezávislé molekuly (s prostorovou grupou $P2_1$), které se v krystalu nacházely v těsné blízkosti, což je typické chování pro enantiomerně čisté komplexy.^{105,106} Poněkud překvapivě se dvě molekuly nacházely také v krystalu komplexu **Cu-L3**, tentokrát se jednalo o centrosymetrické molekuly (s prostorovou grupou $P2_1/n$). Konformační přeměna cyklohexanového segmentu s *cis* konfigurací byla komplexací s ionty Cu^{2+} zablokována, což vedlo k tvorbě komplexu **Cu-L3** ve formě racemické směsi s konfiguracemi na chirálních centrech cyklohexan-diylového bloku 1*S*,2*R* a 1*R*,2*S*. Z Obr. 69 je dále patrné, že koplanarita cyklohexanového kruhu s fenylovými kruhy v komplexu **Cu-L1** způsobila, že byl tento komplex méně prostorově objemný v porovnání s komplexem **Cu-L3**, ve kterém byl cyklohexanový kruh orientován mimo rovinu zbytku komplexu. Detailní krystalografická data pro komplexy **Cu-L1** a **Cu-L3** jsou uvedena v publikaci tvořící přílohu číslo 2 této disertační práce.



Obr. 69: Krystalové struktury komplexů **Cu-L1** a **Cu-L3**.

Komplexy typu $[\text{Cu}(\text{SALDAC})]$ byly díky přítomnosti iontů Cu^{2+} paramagnetické a měření jejich NMR spekter vyžadovalo použití pokročilých metod obdobně jako v případě komplexu popsaného v kap. 4.1.⁹⁷ Měření NMR spekter bylo provedeno pouze

pro komplexy **Cu-L1** a **Cu-L3**, jelikož vyhodnocení naměřených spekter mohlo být podpořeno strukturami těchto komplexů získanými z monokrystalové rentgenové difrakce. Navíc se dalo předpokládat, že enantiomerně čistý *trans* komplex **Cu-L1** bude spektrálně nerozlišitelný od racemického *trans* komplexu **Cu-L2**. NMR spektra komplexů **Cu-L1** a **Cu-L3** byla měřena z pevné fáze za použití ^1H -detekovaného 2D ^1H - ^{13}C korelačního experimentu (HSQC-TEDOR).⁹⁰ Přiřazení signálů ve spektrech bylo provedeno za pomoci DFT výpočtů při použití různých Hartree-Fockových parametrů (duhově zbarvené kruhy ve spektrech na **Obr. 70**).^{90,98} NMR spektra, predikované přiřazení signálů a struktury komplexů s očíslovanými atomy jsou zobrazeny na **Obr. 70**.



Obr. 70: ^1H detekovaná HSQC-TEDOR spektra komplexů (A) **Cu-L1** a (B) **Cu-L3** s přiřazením signálů pomocí DFT výpočtů založených na strukturách získaných z monokrystalové rentgenové difrakce.

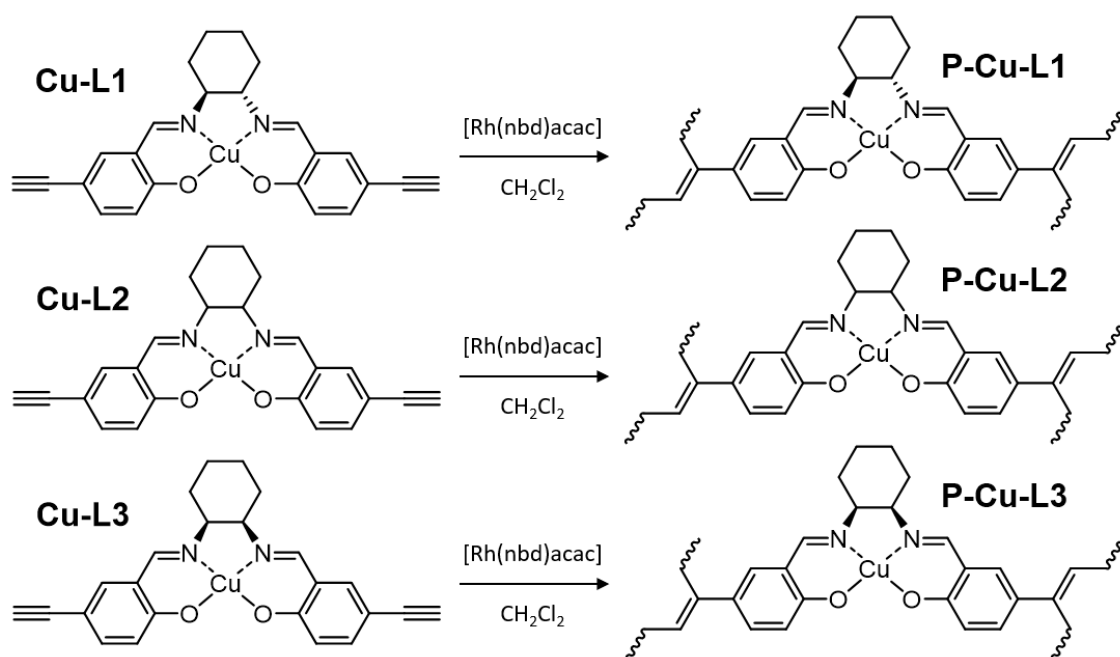
Pro komplex **Cu-L1** se podařilo detekovat a identifikovat všechny neekvivalentní C-H páry v NMR spektru (mimo C-H párů 5, 9 a 10 nacházejících se v těsné blízkosti iontu Cu^{2+} , jejichž ^1H a/nebo ^{13}C chemickým posunům byly predikovány extrémní hodnoty). Velmi zajímavé ^1H chemické posuny se projevily u jader H12eq (25 ppm)

a H12ax (3 ppm), což znamenalo, že vodíkové atomy H12eq ležící v rovině organometalického komplexu byly více ovlivňovány paramagnetickým iontem Cu^{2+} . Narušení C_2 symetrie dané poskládáním molekul komplexu **Cu-L1** v krystalu bylo nejvíce manifestováno rozdílnými ^{13}C chemickými posuny jader C11 a C11' (120 a 175 ppm). Ještě větší odchylku od C_2 symetrie vykazoval komplex **Cu-L3**, což se v jeho NMR spektru projevilo jednak horším rozlišením jednotlivých signálů a jednak ještě větším rozdílem ^{13}C chemických posunů jader C11 a C11' (50 a 250 ppm). Rozlišitelnost signálů C4 oproti C4' a C8 oproti C8' v NMR spektru komplexu **Cu-L3** indikovala neekvivalentnost ethynylsalicylidenových jednotek ligandu, což bylo již diskutováno při interpretaci FTIR spektra tohoto komplexu (**Obr. 66**). V případě obou komplexů, **Cu-L1** a **Cu-L3**, se experimentálně naměřená spektra velmi dobře shodovala s predikovanými chemickými posuny získanými za pomoci DFT výpočtů na základě struktur z monokrystalové rentgenové difrakce.

4.3.2 Polymerizace komplexů typu [Cu(SALDAC)]

Organometalické komplexy **Cu-L1**, **Cu-L2** a **Cu-L3** byly, po důkladné charakterizaci, transformovány řetězovou koordinační homopolymerizací do organometalických polymerních sítí. Homopolymerizace probíhaly v prostředí dichlormethanu při $75\text{ }^\circ\text{C}$ po dobu 7 dnů a byly katalyzovány komplexem [Rh(nbd)acac]. Výsledkem homopolymerizací byly organometalické sítě poly{Cu[(1*S*,2*S*)-*N,N'*-bis(5-ethynylsalicyliden)-1,2-diaminocyklohexan]}, **P-Cu-L1**, poly{Cu[*trans-N,N'*-bis(5-ethynylsalicyliden)-1,2-diaminocyklohexan]}, **P-Cu-L2** a poly{Cu[*cis-N,N'*-bis(5-ethynylsalicyliden)-1,2-diaminocyklohexan]}, **P-Cu-L3** (**Obr. 71**). Všechny tři sítě byly připraveny v kvantitativních výtěžcích a obsahovaly 12,0 – 12,2 hm.% iontů Cu^{2+} (**Tab. 11**).

Charakterizace připravených polymerních sítí **P-Cu-L1**, **P-Cu-L2** a **P-Cu-L3** pomocí FTIR spektroskopie (**Obr. 66**) potvrdila vysoký až kvantitativní rozsah transformace terminálních ethynylových skupin komplexů, jelikož se ve spektrech těchto sítí neobjevovaly signály u $3\ 300\ \text{cm}^{-1}$ a $2\ 100\ \text{cm}^{-1}$ (vibrace $\equiv\text{C-H}$ a $-\text{C}\equiv\text{C}-$). Ze spekter lze navíc vyčíst, že během polymerizace nedošlo k modifikaci organometalických center komplexů, protože signál patřící vibraci azomethinové skupiny koordinující ionty Cu^{2+} ($1\ 628\ \text{cm}^{-1}$) zůstal ve spektrech sítí zachován.

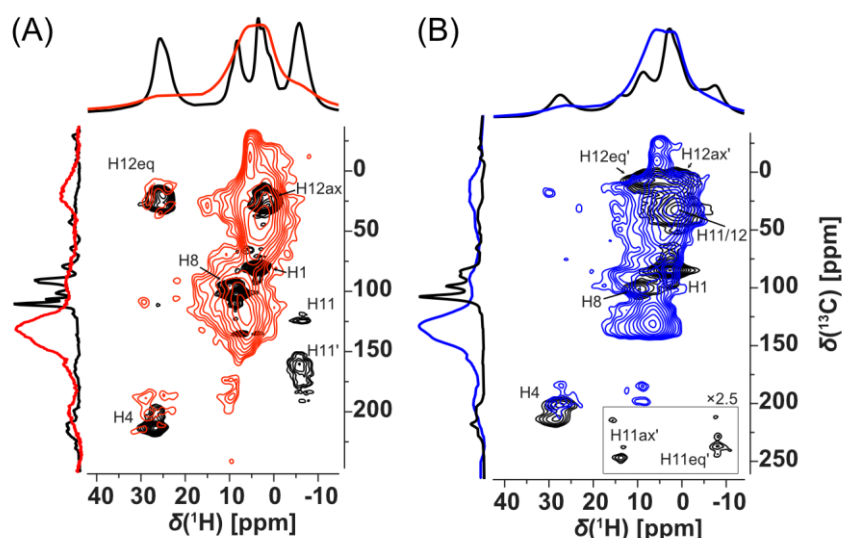


Obr. 71: Homopolymerizace komplexů **Cu-L1**, **Cu-L2** a **Cu-L3** vedoucí k porézním organometalickým sítím **P-Cu-L1**, **P-Cu-L2** a **P-Cu-L3**.

Organometalické sítě **P-Cu-L1** a **P-Cu-L3** byly dále charakterizované pomocí ¹H detekované HSQC-TEDOR (NMR) spektroskopie. Z porovnání spekter těchto sítí se spektry příslušných monomerních organometalických komplexů na **Obr. 72** je patrné, že v důsledku polymerizace došlo k výraznému rozšíření NMR signálů. Potvrzením úspěšné polymerizace byl zánik úzkých signálů v oblasti chemických posunů ¹³C okolo $\delta = 80$ ppm patřících ve spektrech monomerů uhlíkovým atomům terminálních ethynylových skupin. Naopak, ve spektrech sítí se objevila široká rezonance u $\delta(^{13}\text{C}) = 125$ ppm a $\delta(^1\text{H}) = 6,5$ ppm patřící vinylenovým jednotkám hlavních polymerních řetězců. Signál s nejvyššími ¹H a ¹³C chemickými posuny patřící rezonanci CH₄, který se ve spektrech komplexů **Cu-L1** a **Cu-L3** nacházel u $\delta(^{13}\text{C}) = 210$ ppm a $\delta(^1\text{H}) = 27$ ppm, byl zachován u stejných posunů i ve spektrech sítí **P-Cu-L1** a **P-Cu-L3**. Tato shoda v NMR spektrech sítí a příslušných komplexů potvrzovala, že centrální organometalické segmenty polymerizovaných komplexů nebyly polymerizací modifikovány.

Výsledky FTIR a ¹H detekované HSQC-TEDOR (NMR) spektroskopie připravených organometalických sítí potvrzovaly předpokládané struktury těchto sítí znázorněné na **Obr. 71**. Sítě **P-Cu-L1**, **P-Cu-L2** a **P-Cu-L3** byly složeny výhradně

z organometalických segmentů typu [Cu(SALDAC)] vzájemně propojených polyacetylenovými řetězci.

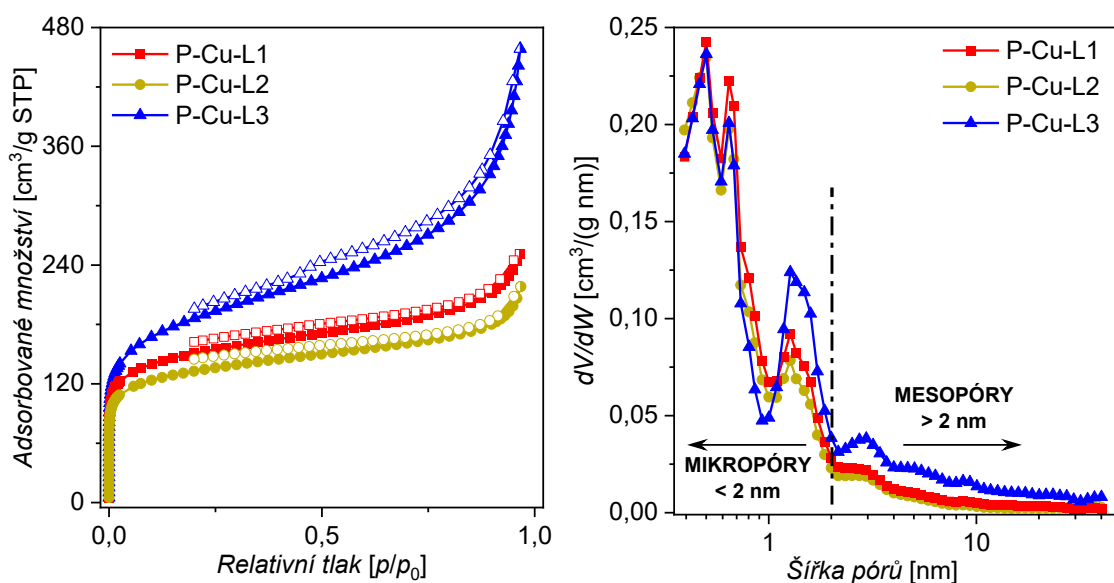


Obr. 72: Porovnání ^1H detekovaných HSQC-TEDOR spekter (A) komplexu **Cu-L1** (černá) a sítě **P-Cu-L1** (červená) a (B) komplexu **Cu-L3** (černá) a sítě **P-Cu-L3** (modrá).

Sítě **P-Cu-L1**, **P-Cu-L2** a **P-Cu-L3** vykazovaly vysoké hodnoty specifických povrchů ($458 - 655 \text{ m}^2/\text{g}$, **Tab. 11**), a to navzdory tomu, že pro jejich syntézu nebylo použito žádné pomocné uhlovodíkové síťovadlo a propojení polyacetylenových řetězců bylo realizováno pouze pomocí organometalických segmentů. Toto byl zásadní rozdíl oproti organometalickým sítím popsaným v kap. 4.1 a 4.2, kdy pro dosažení uspokojivých specifických povrchů bylo nutné použít pomocné rigidní uhlovodíkové síťovadlo. V případě sítí **P-Cu-L1**, **P-Cu-L2** a **P-Cu-L3** popisovaných v této kapitole byla rigidita samotných síťujících komplexů **Cu-L1**, **Cu-L2** a **Cu-L3** naopak postačující pro dosažení porézní textury polymerních sítí.

Texturní charakterizace sítí **P-Cu-L1**, **P-Cu-L2** a **P-Cu-L3** pomocí adsorpčních/desorpčních izoterm dusíku při 77 K (**Obr. 73**) odhalila rozdílnost texturních parametrů sítí připravených z komplexů s *trans* konfigurací (**Cu-L1** \rightarrow **P-Cu-L1** a **Cu-L2** \rightarrow **P-Cu-L2**) a s *cis* konfigurací (**Cu-L3** \rightarrow **P-Cu-L3**). Sítě **P-Cu-L1** a **P-Cu-L2** vykazovaly specifický povrch 522 a $458 \text{ m}^2/\text{g}$ a podobný tvar adsorpčních izoterm dusíku (**Obr. 73**) s následujícím charakterem: Výrazná adsorpce při nižších relativních tlacích ($p/p_0 < 0,1$, oblast zaplňování mikropórů) následovaná pouze malým nárůstem adsorbovaného množství dusíku směrem k relativním tlakům $p/p_0 \sim 1$. Oproti

tomu, síť **P-Cu-L3** vykazovala nejvyšší specifický povrch, 655 m²/g, a její adsorpční izoterma N₂ (**Obr. 73**) se odlišovala: Výrazná adsorpce v oblasti $p/p_0 < 0,1$ byla následována dalším nárůstem adsorbovaného množství dusíku až k relativním tlakům $p/p_0 \sim 1$. Takový tvar izotermy odpovídá mikro/mesoporézním materiálům s významným podílem mesopórů. Rozdíly mezi sítěmi s *trans* konfigurací, **P-Cu-L1** a **P-Cu-L2**, a sítěmi s *cis* konfigurací, **P-Cu-L3**, byly patrné i ze stanovených objemů pórů (**Tab. 11**). Mikroporézní objem, V_{mi} , byl pro všechny sítě podobný (0,19 – 0,26 cm³/g), ale celkový objem pórů, V_{tot} , se lišil zásadně. Zatímco pro sítě **P-Cu-L1** a **P-Cu-L2** měl V_{tot} hodnotu 0,39 a 0,34 cm³/g, pro síť **P-Cu-L3** byla hodnota V_{tot} výrazně vyšší (0,71 cm³/g). Distribuce velikostí pórů vypočtená z adsorpčních/desorpčních izoterm N₂ pomocí DFT metody (**Obr. 73**) potvrdila vyšší příspěvek mesopórů ($D > 2$ nm) k celkové porozitě v síti **P-Cu-L3** než u sítí **P-Cu-L1** a **P-Cu-L2**.

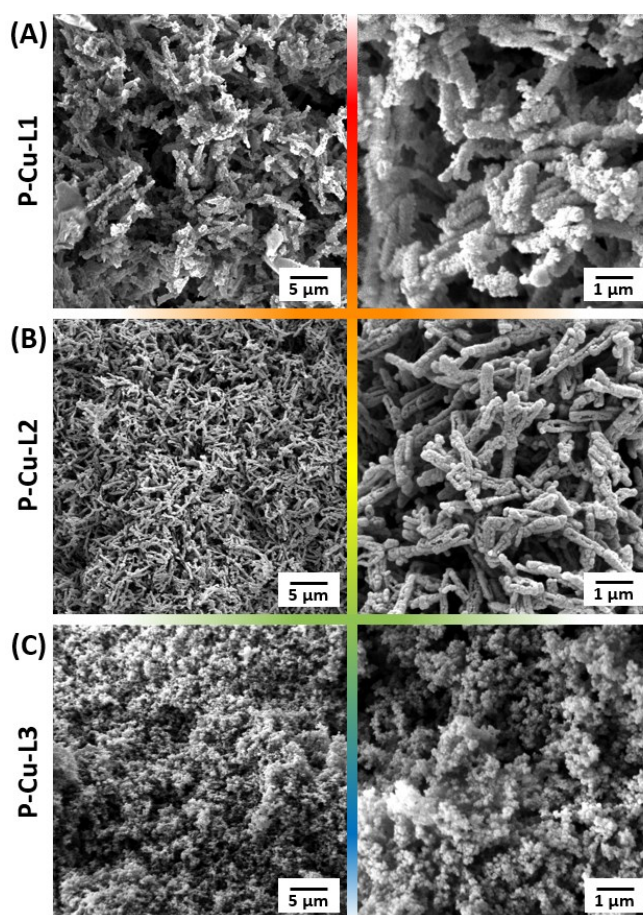


Obr. 73: Adsorpční (plné symboly) a desorpční (prázdné symboly) izoterm N₂ na sítích **P-Cu-L1**, **P-Cu-L2** a **P-Cu-L3** a N₂-DFT distribuce velikostí pórů sítí **P-Cu-L1**, **P-Cu-L2** a **P-Cu-L3**.

Vysvětlení texturních rozdílů mezi sítěmi s *trans* konfigurací a sítěmi s *cis* konfigurací organometalických segmentů vychází z interpretace výsledků monokrystalové rentgenové difrakce monomerních komplexů (**Obr. 69**). Předpokládáme dále, že geometrie organometalických segmentů zůstala v polymerizaci vzniklých organometalických sítích zachována (viz výsledky FTIR a NMR spektroskopie). Organometalický komplex připravený z enantiomerně čistého *trans* ligandu, **Cu-L1**, vykazoval více planární geometrii, což zřejmě vedlo k těsnějšímu uspořádání segmentů

vzniklých z tohoto komplexu ve finální síti a k potlačení tvorby mesopórů v průběhu polymerizace. Tento organometalický segment a jeho racemická směs byly použity pro syntézu sítí **P-Cu-L1** a **P-Cu-L2**, tedy sítí s nižšími hodnotami specifických povrchů a s převážně mikroporézním charakterem. Oproti tomu, geometrie organometalického komplexu s *cis* konfigurací, **Cu-L3**, byla méně planární a více prostorově náročná, a tudíž nedovolovala těsné uspořádání organometalických segmentů odvozených od tohoto komplexu, což vedlo k širší distribuci velikostí pórů a výsledná polymerní síť **P-Cu-L3** obsahovala větší množství mikro- a mesopórů.

Geometrie organometalických segmentů měla zásadní vliv i na morfologii připravených organometalických sítí, jak je patrné ze snímků skenovací elektronové mikroskopie (SEM) na **Obr. 74**. Síť s *trans* konfigurací segmentů, **P-Cu-L1** a **P-Cu-L2**, sestávaly z tyčinkovitých útvarů o velikosti přibližně 1 – 2 μm , zatímco síť s *cis* konfigurací segmentů, **P-Cu-L3**, byla tvořena agregovanými kulovitými útvary s velikostí agregátů kolem 0,5 μm .



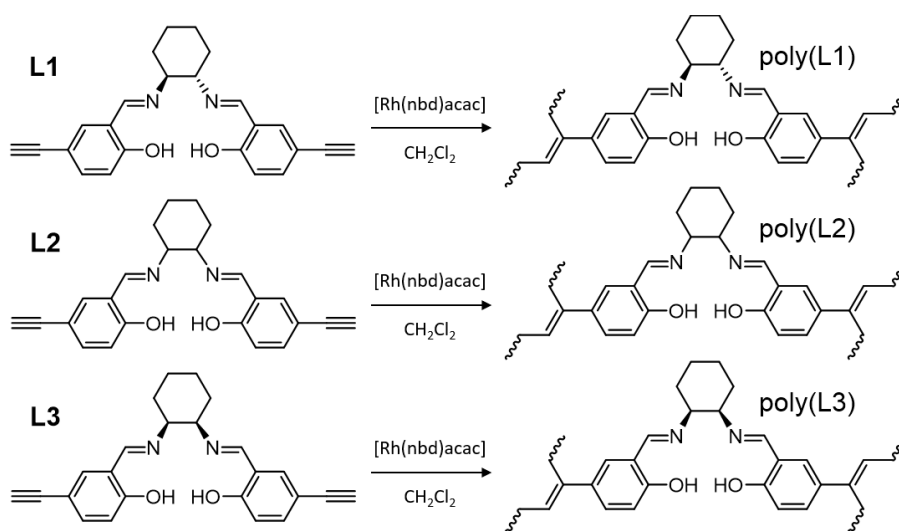
Obr. 74: Snímky SEM sítí (A) **P-Cu-L1**, (B) **P-Cu-L2** a (C) **P-Cu-L3**.

Tab. 11: Síť **P-Cu-L1**, **P-Cu-L2** a **P-Cu-L3**, typ použitého SALDAC izomeru, obsah iontů Cu^{2+} , specifický povrch (S_{BET}), objem mikropórů (V_{mi}) a celkový objem pórů (V_{tot}).

Kód sítě	Typ SALDAC izomeru	Obsah Cu^{2+} [hm. %]	S_{BET} [m^2/g]	V_{mi} [cm^3/g]	V_{tot} [cm^3/g]	$V_{\text{mi}}/V_{\text{tot}}$
P-Cu-L1	<i>trans</i> enantiomer	12,2	522	0,22	0,39	0,56
P-Cu-L2	<i>trans</i> racemát	12,1	458	0,19	0,34	0,57
P-Cu-L3	<i>cis</i>	12,0	655	0,26	0,71	0,36

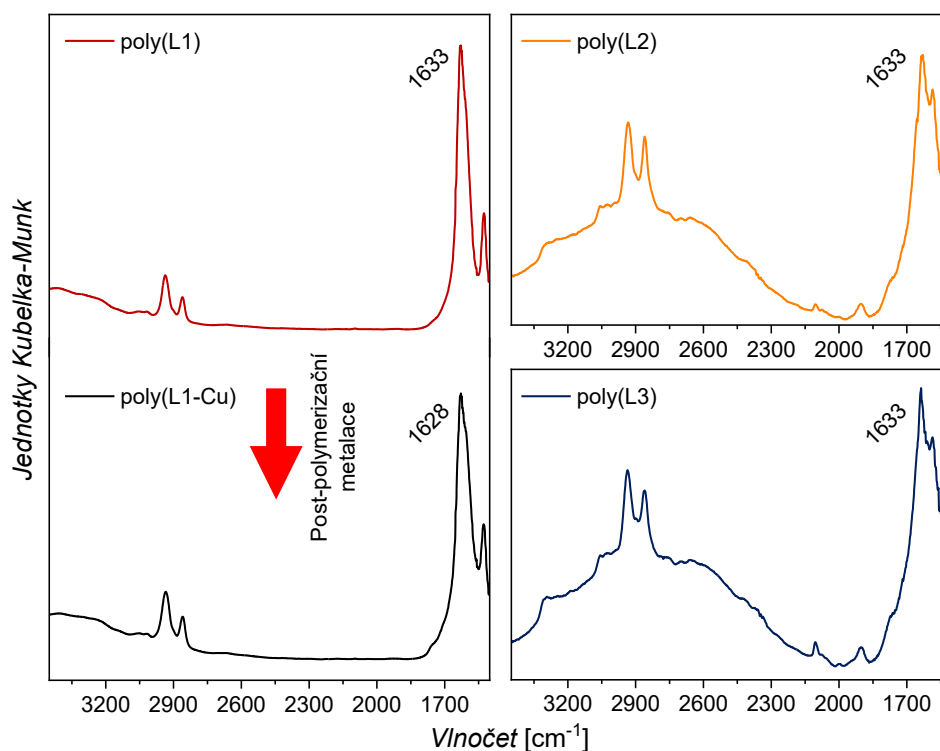
4.3.3 Příprava a post-polymerizační metalace primárních sítí obsahujících SALDAC segmenty

K výsledným organometalickým sítím **P-Cu-L1**, **P-Cu-L2** a **P-Cu-L3** se lze teoreticky dopracovat i alternativní syntézni cestou, tedy cestou post-polymerizační metalace primárních polymerních sítí. Pro tento účel byly nejprve homopolymerizovány ligandy/monomery **L1**, **L2** a **L3** pomocí řetězové koordinační polymerizace katalyzované komplexem $[\text{Rh}(\text{nbd})\text{acac}]$ (6 dní, $75\text{ }^\circ\text{C}$, dichlormethan, **Obr. 75**). Tímto způsobem byly v kvantitativních výtěžcích připraveny primární nemetalované sítě poly(L1), poly(L2) a poly(L3).



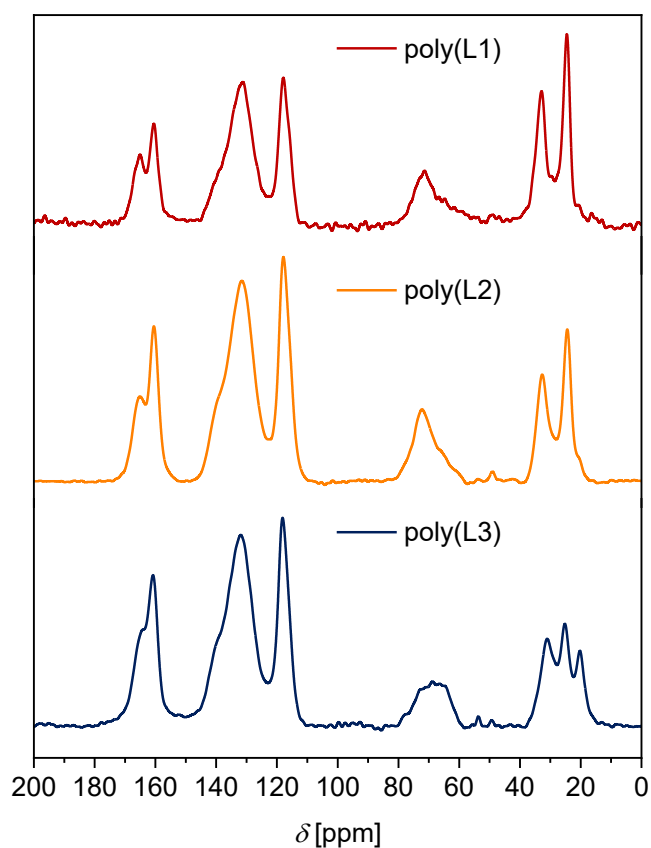
Obr. 75: Homopolymerizace ligandů/monomerů **L1**, **L2** a **L3** za vzniku primárních nemetalovaných sítí poly(L1), poly(L2) a poly(L3).

Spektrům FTIR primárních nemetalovaných sítí poly(L1), poly(L2) a poly(L3) (**Obr. 76**) dominoval intenzivní vibrační pás u $1\,633\text{ cm}^{-1}$. Tento pás patřil vibraci volných (nemetalovaných) skupin -HC=N- . Signály $3\,300$ a $2\,100\text{ cm}^{-1}$ (vibrace $\equiv\text{C-H}$ a $\text{-C}\equiv\text{C-}$) byly v FTIR spektrech buď velmi slabé nebo nepřítomné, což dokazovalo vysoký rozsah polymerizační transformace ethynylových skupin ligandů/monomerů.



Obr. 76: FTIR spektra primárních nemetalovaných polymerních sítí poly(L1), poly(L2) a poly(L3) a post-polymerizačně metalované sítě poly(L1-Cu).

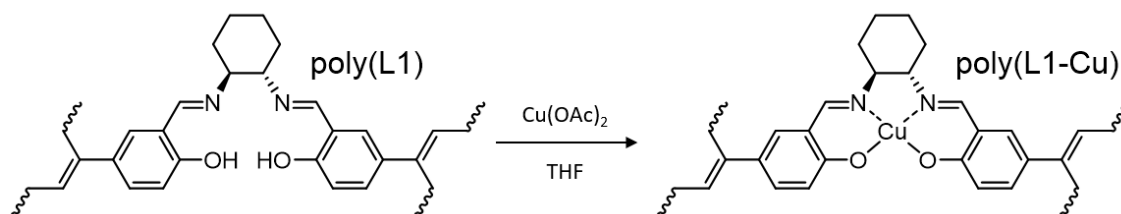
V ^{13}C CP/MAS NMR spektrech primárních nemetalovaných sítí poly(L1), poly(L2) a poly(L3) (**Obr. 77**) byly u $\delta = 15 - 35\text{ ppm}$ pozorovány signály uhlíkových atomů alifatických skupin CH_2 cyklohexanových kruhů. Signály uhlíkových atomů alifatických skupin CH cyklohexanového kruhu vázající dusíkové atomy se nacházely okolo $\delta = 70\text{ ppm}$. Ve spektrech všech tří sítí se dále objevovaly signály $\delta = 160$ a 165 ppm patřící uhlíkovým atomům azomethinových skupin a uhlíkovým atomům benzenových jader nesoucích skupiny -OH a dále pak široký strukturovaný signál v oblasti $\delta = 110 - 145\text{ ppm}$ patřící ostatním uhlíkovým atomům benzenových jader a hlavních polyenových řetězců. Sítě poly(L1), poly(L2) a poly(L3) nevykazovaly (na základě měření adsorpce N_2 při 77 K) porézní charakter, a to i přes vysoký rozsah síťování, který byl při polymerizaci dosažen.



Obr. 77: ^{13}C CP/MAS NMR spektra primárních nemetalovaných sítí poly(L1), poly(L2) a poly(L3).

Pro ověření, zda je možné iniciovat vznik porézní textury v původně neporézních primárních sítích byla nemetalovaná síť poly(L1) post-polymerizačně metalována octanem měďnatým (**Obr. 78**). Reakce probíhala v prostředí tetrahydrofuranu při laboratorní teplotě po dobu 10 dní. Obsah iontů Cu^{2+} v postpolymerizačně metalované síti, označované jako poly(L1-Cu), byl stanoven na 11,5 hm.% (teoretická hodnota vypočtená pro 100% účinnost metalace činila 14,7 hm.%). Úspěšnost metalace byla potvrzena porovnáním FTIR spekter primární nemetalované sítě poly(L1) a post-polymerizačně metalované sítě poly(L1-Cu) (**Obr. 76**). Obdobně jako při metalaci monomerních ligandů **L1**, **L2** a **L3** ionty Cu^{2+} (kap. 4.3.1) byl i zde v důsledku metalace pozorován posun signálu patřícího vibraci skupiny $-\text{HC}=\text{N}-$ (z $1\,633$ na $1\,628\text{ cm}^{-1}$). Nicméně, výsledná organometalická síť poly(L1-Cu) připravená post-polymerizační metalací primární sítě poly(L1) byla neporézní. Domníváme se, že pro vznik (nebo nárůst) porozity v důsledku post-polymerizační metalace bylo nutné, aby zabudované kovové ionty vytvořily nové uzly sítí (tak jako u systémů popsanych v kap. 4.1 a 4.2). Takové nové uzly zajišťující dodatečné sesíťování primárních polymerů mohly způsobit

nárůst porozity sítí. V případě post-polymerizační metalace primární sítě poly(L1) nedochází ke vzniku nových uzlů, ale pouze k jakémusi vyztužení stávajících síťujících jednotek odvozených od ligandu **L1**. Tento proces nebyl evidentně dostačující pro vznik porézní textury v síti poly(L1-Cu).



Obr. 78: Post-polymerizační metalace primární sítě poly(L1) vedoucí k neporézní organometalické síti poly(L1-Cu).

V případě syntézy organometalických sítí se segmenty typu SALDAC připravených v homopolymerizačním režimu se tedy ukázalo, že porézních sítí lze dosáhnout pouze cestou přímé homopolymerizace organometalických ligandů, zatímco post-polymerizační metalace primární, ligandy obsahující sítě nevede k poréznímu produktu.

4.3.4 Testování katalytické aktivity a opakovatelné použitelnosti organometalických sítí při oxidaci styrenu

Katalytická aktivita porézních organometalických sítí připravených přímou homopolymerizací organometalických komplexů, **P-Cu-L1**, **P-Cu-L2** a **P-Cu-L3**, byla testována při oxidaci styrenu (**Obr. 62** v kap. 4.2.5). Katalytická oxidace styrenu probíhala v prostředí vroucího dichlormethanu po dobu 6 hodin. Jako oxidovadlo byl použit *tert*-butylhydroperoxid a k vyhodnocení katalytické aktivity ve smyslu zastoupení produktů v reakční směsi byla použita metoda GC-MS. Katalytická aktivita organometalických sítí byla porovnána s katalytickou aktivitou monomerních komplexů **Cu-L1**, **Cu-L2** a **Cu-L3** použitých jako homogenní katalyzátory (**Tab. 12**). Kontrolní experimenty potvrzující, že oxidace styrenu neprobíhá ani v přítomnosti nemetalované polyacetylenové sítě ani bez jakéhokoli katalyzátoru, byly již diskutovány v kap. 4.2.5 (ani v jednom z případů nedocházelo ke konverzi styrenu).

Tab. 12: Konverze styrenu, selektivita ke styren oxidu a selektivita k benzaldehydu reakce katalyzované monomerními komplexy a organometalickými polymerními sítěmi; 10 mg katalyzátoru, 1 mmol styrenu, 3 mmol *terc*-butylhydroperoxidu, 3 ml dichlormethanu, 60 °C, 6 hodin.

Katalyzátor	Konverze styrenu [%]	Selektivita ke styren oxidu [%]	Selektivita k benzaldehydu [%]
Cu-L1	89	5	21
P-Cu-L1	80	41	40
Cu-L2	91	4	25
P-Cu-L2	86	24	50
Cu-L3	87	2	32
P-Cu-L3	90	28	44

Ve všech případech byly pozorovány velmi vysoké konverze styrenu (80 – 91 %), přičemž produktem vznikajícím v nejvyšším množství byl ve všech případech benzaldehyd. Zabudováním katalyticky aktivních organometalických center do polymerních sítí došlo k nárůstu katalytické aktivity ve smyslu vyšší selektivity ke sledovaným produktům. Reakce katalyzované monomerními komplexy poskytly selektivitu k benzaldehydu 21 – 32 %, zatímco reakce katalyzované organometalickými polymerními sítěmi vykazovaly selektivitu ke stejnému produktu 40 – 50 %. Ještě větší nárůst selektivity byl pozorován pro styren oxid. Při použití monomerních komplexů jako katalyzátorů tento produkt vznikal ve velmi malém množství (maximálně 5 %), oproti tomu u reakcí katalyzovaných organometalickými polymerními sítěmi byla selektivita ke styren oxidu 24 – 41 %.

Heterogenně katalyzovanou oxidaci styrenu pomocí komplexu typu [Cu(salen)] imobilizovaném na zeolitickém materiálu studovali M. R. Maurya a jeho spolupracovníci.¹⁰⁷ V jejich případě se podařilo dosáhnout vyšší selektivity k benzaldehydu (67 %) a nižší selektivity ke styren oxidu (13 %), avšak při výrazně nižší konverzi styrenu (22 % po 7 hodinách).

Obecnou výhodou heterogenních katalyzátorů je možnost jejich opakovaného použití. V rámci prezentované studie katalyzované oxidace styrenu byla testována opakovatelná použitelnost polymerní sítě **P-Cu-L1** ve třech po sobě jdoucích reakčních cyklech. Po každém cyklu byla polymerní síť odstraněna z reakční směsi pomocí filtrace

a důkladně promyta dichlormethanem. Výsledky v **Tab. 13** prokázaly možnost účinného opakovaného použití **P-Cu-L1** jako katalyzátoru. Ukázalo se dokonce, že v druhém a třetím reakčním cyklu došlo k nárůstu konverze styrenu. Předpokládáme, že v rámci každého reakčního cyklu došlo k zachycení části oxidačního činidla, *tert*-butylhydroperoxidu, v pórech polymerní sítě **P-Cu-L1**. V důsledku toho se celkové množství oxidačního činidla dostupného v následujících cyklech postupně zvyšovalo. Tato akumulace oxidačního činidla pravděpodobně přispívala k pozorovanému zvyšování konverze styrenu.

Tab. 13: Výsledky opakovaného použití polymerní sítě **P-Cu-L1** jako heterogenního katalyzátoru oxidace styrenu.

Číslo cyklu	Konverze styrenu [%]	Selektivita ke styren oxidu [%]	Selektivita k benzaldehydu [%]
1	80	41	40
2	88	30	53
3	96	18	51

4.4 Vývoj a aplikace polymerních sítí s hierarchizovanou mikro/meso/makroporézní texturou připravených pomocí HIPE templátování

Tato kapitola shrnuje výsledky publikované v:

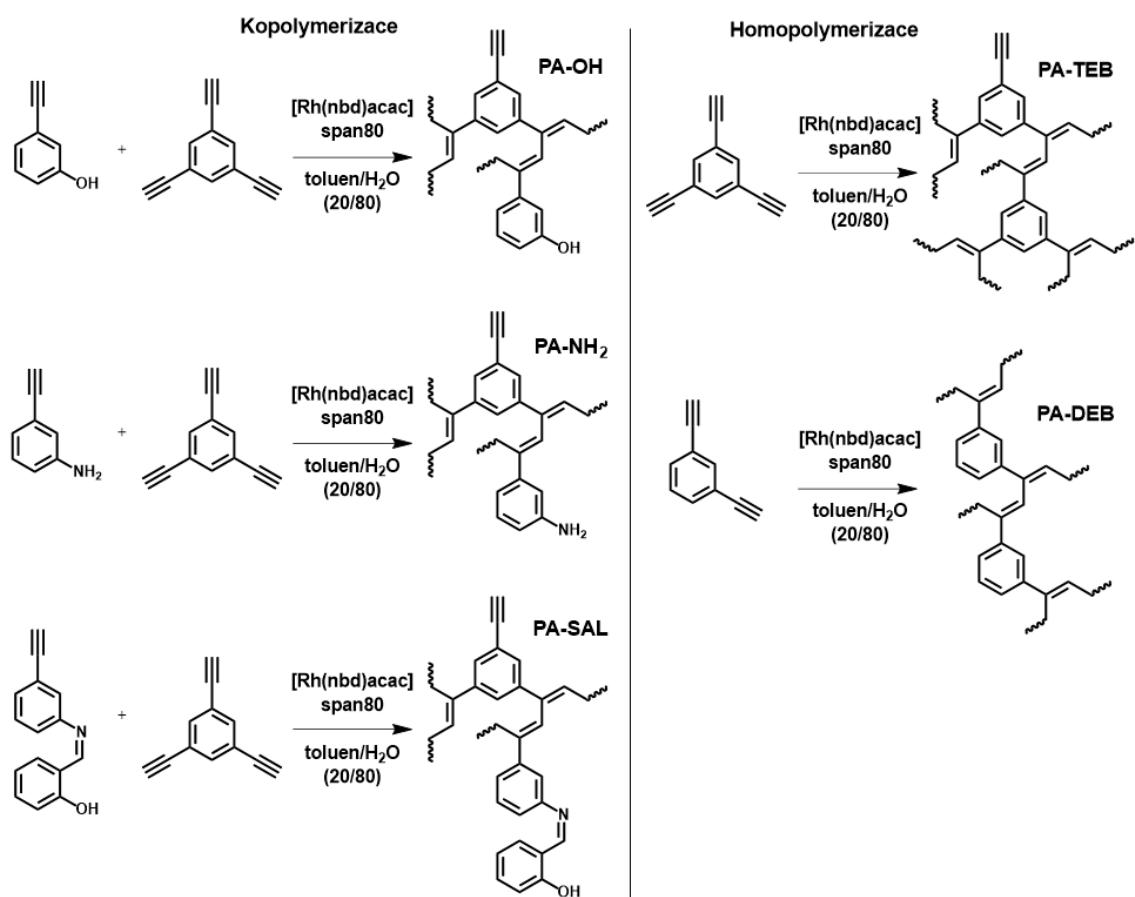
- ❖ **David Šorm**, Jiří Brus, Albin Pintar, Jan Sedláček, Sebastijan Kovačič, Hierarchically Porous Polyacetylene Networks: Adsorptive Photocatalysts for Efficient Bisphenol A Removal from Water, *ACS Polymers Au*, **2024**. (IF: 4,7; CiteScore 2,5; 2023, Scopus) Ref.¹⁰⁸

V rámci této studie byla zkoumána možnost přípravy nemetalovaných polyacetylenových sítí s hierarchizovanou (tj. mikro/meso/makroporézní) texturou pomocí kombinace řetězové koordinační polymerizace acetylenických monomerů a HIPE („*high internal phase emulsion*“) templátovací techniky. Vznik mikro- a mesopórů měl být zajištěn vlastní strukturou polymerních sítí tvořenou rigidními segmenty odvozenými od použitých (ko)monomerů a polyacetylenovými řetězci. Makropóry pak měly vznikat v důsledku použití templátovací techniky HIPE.

4.4.1 Syntéza polyacetylenových sítí s použitím HIPE templátování

Nejprve bylo nutné prozkoumat a optimalizovat složení HIPE emulze. Byl zvolen systém dvousložkové emulze toluen/voda, ve které toluen tvořil *průběžnou* fází (objemově minoritní zastoupení v emulzi) a voda tvořila fází *vnitřní* (objemově majoritní zastoupení v emulzi). Do toluenové fáze byly postupně rozpuštěny (ko)monomery ($1,7 \text{ mol/dm}^3$), surfaktant span80 (15 hm.%) nezbytný pro stabilitu emulze a polymerizační katalyzátor $[\text{Rh}(\text{nbd})\text{acac}]$ (0,3 molu katalyzátoru na 1 mol ethynylových skupin). Ve vodné fázi byl rozpuštěn chlorid vápenatý (1 hm.%) pro zajištění dokonalé nemísitelnosti obou fází. Polymerizace probíhala pouze v toluenové fázi (byla zahájena přidáním $[\text{Rh}(\text{nbd})\text{acac}]$), vodná fáze sloužila jako templát pro tvorbu makropórů (viz **Obr. 27** v kap. 1.3). Polymerizace byly prováděny při $75 \text{ }^\circ\text{C}$ po dobu dvou dnů. Modelovou reakcí pro optimalizační pokusy byla kopolymerizace 3-ethynylfenolu s 1,3,5-triethynylbenzenem (**Obr. 79**). Molární poměr komonomerů v násadě byl 1:2 ve prospěch 1,3,5-triethynylbenzenu. Tato kopolymerizace byla provedena v emulzních systémech toluen/voda s objemovým poměrem fází 30/70, 20/80 a 10/90, přičemž cílem bylo získat monolitický porézní materiál. Emulze s poměrem toluen/voda 10/90 byla velmi viskózní, nebylo ji možné důkladně promíchat a homogenně zavést roztok katalyzátoru, což vedlo k defektům v textuře sítě a výsledný materiál nebyl kompaktní. V případě poměru toluen/voda 30/70 byl výsledný monolit velmi křehký a další zpracování způsobilo rozmělnění monolitu na práškový materiál. Nejlepších vlastností výsledných polymerních sítí (zejména mechanické stability monolitu, pravidelné makroporézní textury a vysokého specifického povrchu) bylo dosaženo při použití poměru toluen/voda 20/80.

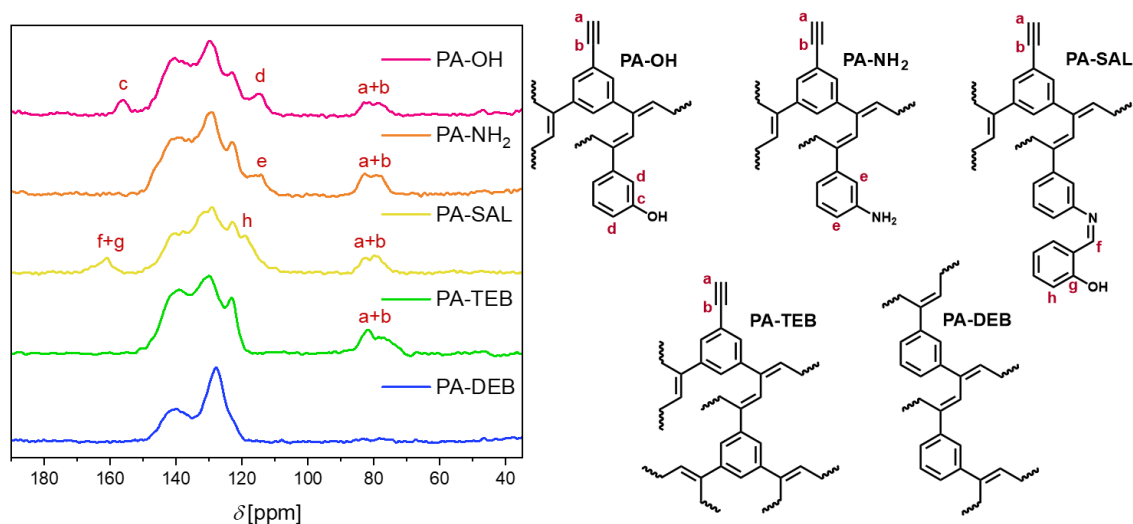
Takto optimalizovaný emulzní systém byl použit pro syntézu tří funkcionalizovaných kopolymerických sítí: (i) kopolymerizací 3-ethynylfenolu a 1,3,5-triethynylbenzenu vznikla síť **PA-OH**, (ii) kopolymerizací 3-ethynylanilinu a 1,3,5-triethynylbenzenu vznikla síť **PA-NH₂** a (iii) kopolymerizací *N*-salicyliden(3-ethynylanilin)u a 1,3,5-triethynylbenzenu vznikla síť **PA-SAL**; a dvou nefunkcionalizovaných homopolymerních sítí: (iv) homopolymerizací 1,3,5-triethynylbenzenu vznikla síť **PA-TEB** a (v) homopolymerizací 1,3-diethynylbenzenu vznikla síť **PA-DEB** (**Obr. 79**). Ve všech případech byly tyto polymerní sítě připraveny v kvantitativních výtěžcích ve formě monolitů hnědé barvy.



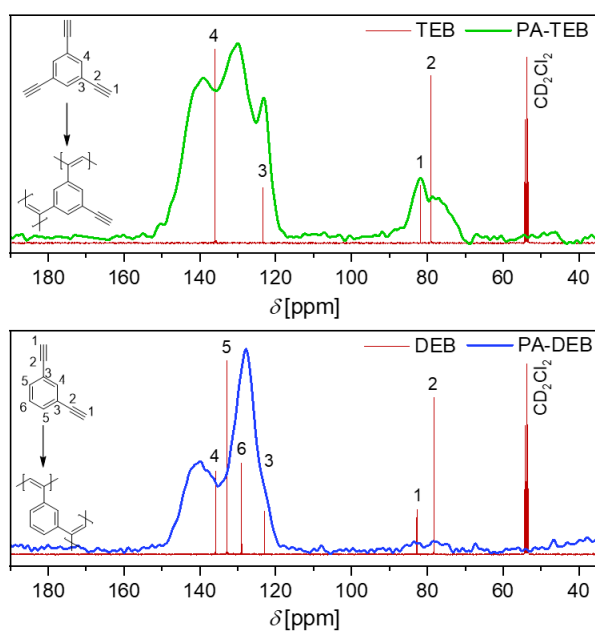
Obr. 79: Reakční schéma kopolymerizací funkcionalizovaných monoethynylovaných monomerů s 1,3,5-triethynylbenzenem a homopolymerizací nefunkcionalizovaných multiethynylovaných monomerů za použití HIPE templátování.

Strukturální analýza připravených sítí byla provedena pomocí ^{13}C CP/MAS NMR spektroskopie (**Obr. 80**). Všechny sítě vykazovaly signály v oblasti od 110 ppm do 165 ppm odpovídající uhlíkovým atomům s hybridizací sp^2 (atomy C benzenových kruhů, polyacetylenových řetězců a azomethinových skupin). ^{13}C CP/MAS NMR spektroskopie zároveň potvrdila zachování heteroatomických skupin (-OH, -NH₂, -CH=N-) v **PA-OH**, **PA-NH₂** a **PA-SAL** (viz **Obr. 80**). Ve spektru sítě **PA-OH** byly dobře patrné signály uhlíkových atomů nesoucích skupinu -OH ($\delta = 156$ ppm) a aromatických uhlíkových atomů s nimi sousedících ($\delta = 115$ ppm). Signál $\delta = 114$ ppm ve spektru sítě **PA-NH₂** patřil aromatickým uhlíkovým atomům přímo sousedícím s uhlíkovými atomy nesoucími skupinu -NH₂. Signál uhlíkových atomů nesoucích skupinu -NH₂ (očekávaný při $\delta \sim 146$ ppm) byl překryt signály jiných uhlíkových atomů s hybridizací sp^2 . Ve spektru sítě **PA-SAL** patřil signál $\delta = 161$ ppm dvěma typům atomů uhlíku: (i) atomům uhlíku azomethinových skupin (-CH=N) a (ii) aromatickým atomům uhlíku nesoucím skupinu -OH. Signál $\delta = 118$ ppm ve

stejném spektru patřil terciárním aromatickým uhlíkovým atomům přímo vázaným na uhlíkové atomy nesoucí -OH skupiny. V případě všech sítí k jejichž syntéze byl použit (ko)monomer 1,3,5-triethynylbenzen byl ve ^{13}C CP/MAS NMR spektrech pozorován strukturovaný signál okolo $\delta = 80$ ppm patřící uhlíkovým atomům nezreagovaných ethynylových skupin. Na základě intenzit těchto signálů jsme odhadli, že na každou monomerní jednotku vytvořenou z 1,3,5-triethynylbenzenu připadlo přibližně 0,8 nezreagovaných ethynylových skupin.



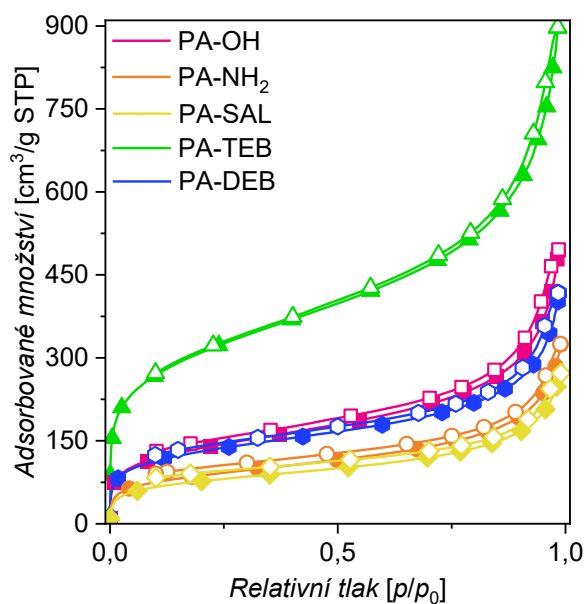
Obr. 80: ^{13}C CP/MAS NMR spektra a struktury sítí **PA-OH**, **PA-NH₂**, **PA-SAL**, **PA-TEB** a **PA-DEB**.



Obr. 81: Porovnání ^{13}C CP/MAS NMR spekter homopolymerních sítí **PA-TEB** a **PA-DEB** a roztokových ^{13}C NMR spekter monomerů 1,3,5-triethynylbenzenu a 1,3-diethynylbenzenu (měřeno v CD_2Cl_2).

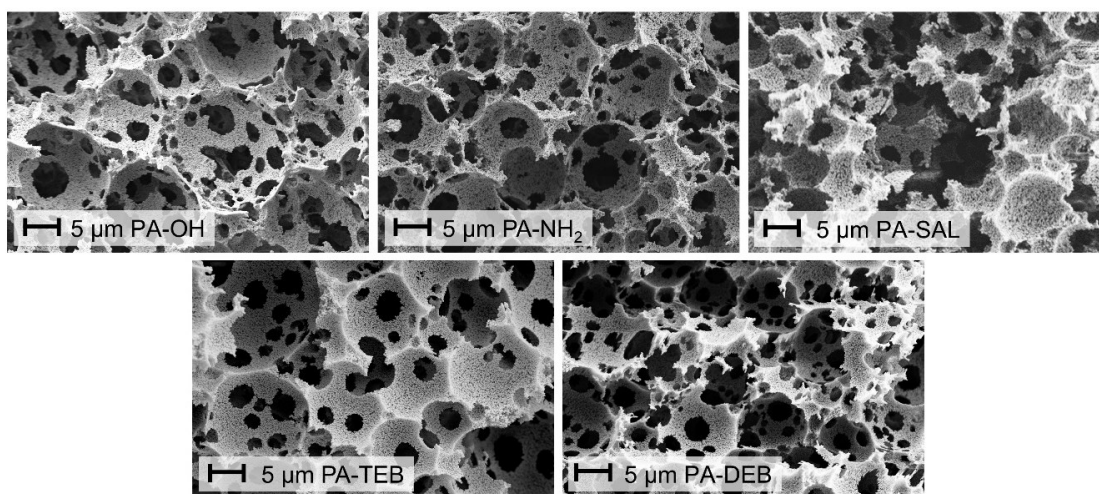
Potvrzení úspěšné polymerizační transformace (většiny) ethynylových skupin na polyacetylenové řetězce poskytlo porovnání ^{13}C CP/MAS NMR spekter homopolymerních sítí **PA-TEB** a **PA-DEB** s roztokovými ^{13}C NMR spektry příslušných monomerů, 1,3,5-triethynylbenzenu a 1,3-diethynylbenzenu (**Obr. 81**). Na rozdíl od spekter monomerů byl ve spektrech polymerních sítí pozorován signál $\delta = 140$ ppm, který byl přiřazen právě atomům uhlíku s hybridizací sp^2 tvořícím polyenové řetězce.

Adsorpční/desorpční izotermy N_2 na všech sítích (**Obr. 82**) ukázaly strmý nárůst adsorbovaného množství dusíku v oblasti $p/p_0 = 0 - 0,1$. V této oblasti dochází zejména k zaplňování mikropórů. Ve všech případech docházelo také k postupnému nárůstu adsorbovaného množství v oblasti $p/p_0 = 0,5 - 1$ a byla pozorována mírná hystereze mezi adsorpčními a desorpčními větvemi izoterem, což ukazovalo na přítomnost mesopórů. Hodnoty S_{BET} a V_{mi} byly určeny z naměřených izoterem a jsou shrnuty v **Tab. 14**. Všechny sítě vykazovaly vysoké hodnoty S_{BET} v řádu stovek m^2/g . Nejvyšší hodnota ($S_{\text{BET}} = 1\,055 \text{ m}^2/\text{g}$) byla získána pro homopolymerní síť **PA-TEB**. Kopolymerní sítě **PA-OH**, **PA-NH₂** a **PA-SAL** vykazovaly nižší hodnoty S_{BET} (od 273 do 471 m^2/g). Nižší hodnoty $S_{\text{BET}} = 449 \text{ m}^2/\text{g}$ bylo dosaženo také v případě homopolymerní sítě **PA-DEB**. Rozdíly v hodnotách specifických povrchů by mohly odrážet různý průběh fázové separace při tvorbě jednotlivých sítí. Nižší hodnoty dosažené u kopolymerních sítí mohly být také způsobeny nižším rozsahem síťování, ke kterému nepřispívaly monomerní jednotky vytvořené z monoethynylovaných komonomerů. Různě objemné funkční skupiny těchto nesíťujících komonomerů mohly též částečně vyplňovat póry vzniklé v důsledku síťování. Objemy mikropórů, V_{mi} , korespondovaly s velikostmi specifických povrchů jednotlivých sítí. Nejvyšší mikroporézní objem byl pozorován u sítě s nejvyšším specifickým povrchem **PA-TEB** ($S_{\text{BET}} = 1\,055 \text{ m}^2/\text{g}$, $V_{\text{mi}} = 0,41 \text{ cm}^3/\text{g}$), naopak nejnižší mikroporézní objem vykazovala síť s nejnižším specifickým povrchem **PA-SAL** ($S_{\text{BET}} = 273 \text{ m}^2/\text{g}$, $V_{\text{mi}} = 0,11 \text{ cm}^3/\text{g}$).



Obr. 82: N₂ adsorpční (plné symboly) a desorpční (prázdné symboly) izotermy na sítích **PA-OH**, **PA-NH₂**, **PA-SAL**, **PA-TEB** a **PA-DEB**.

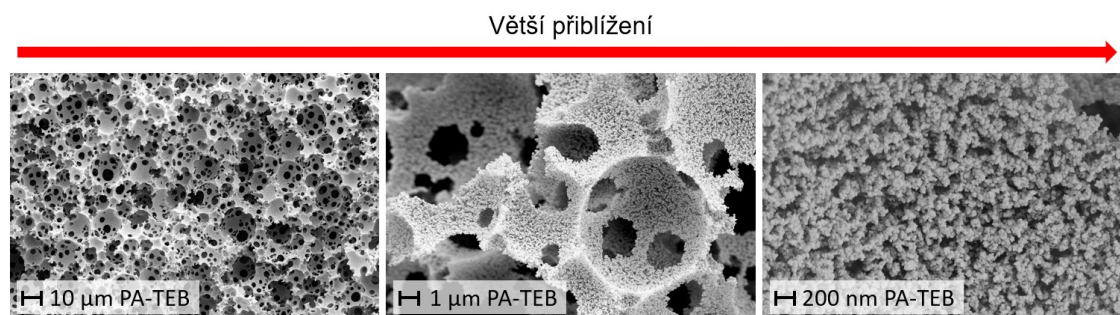
Morfologie připravených polymerních sítí byla studována pomocí techniky SEM. Na **Obr. 83** jsou zobrazeny snímky sítí **PA-OH**, **PA-NH₂**, **PA-SAL**, **PA-TEB** a **PA-DEB**. Ve všech případech byla pozorována morfologie typická pro materiály připravené HIPE templátováním s pravidelnými, vzájemně propojenými makropóry. Průměrná velikost makropórů byla určena grafickým zpracováním snímků SEM a její hodnoty jsou v **Tab. 14**.



Obr. 83: Snímky SEM pro sítě **PA-OH**, **PA-NH₂**, **PA-SAL**, **PA-TEB** a **PA-DEB**.

Na **Obr. 84** jsou zobrazeny snímky SEM sítě **PA-TEB** při různém zvětšení. Ze snímků je patrné, že stěny makropórů jsou tvořeny malými částečně agregovanými

částicemi s velikostí přibližně 5 – 20 nm, které se s největší pravděpodobností skládaly z mikro/mesoporézní sítě. Kombinace výsledků získaných z měření adsorpčních/desorpčních izoterem N₂ a SEM lze konstatovat, že sítě **PA-OH**, **PA-NH₂**, **PA-SAL**, **PA-TEB** a **PA-DEB** vykazovaly takzvanou hierarchizovanou porozitu, tedy, v jejich textuře byly obsaženy mikro-, meso- i makropóry.



Obr. 84: Snímky SEM sítě **PA-TEB** s různým zvětšením dokazující kombinaci makroporézní a mikro/mesoporézní textury.

Tab. 14: Specifický povrch (S_{BET}), objem mikropórů (V_{mi}), průměr makropórů (D_{makro}), hustota polyHIPE materiálu (ρ_{PH}) a celková porozita (P) sítí **PA-OH**, **PA-NH₂**, **PA-SAL**, **PA-TEB** a **PA-DEB**.

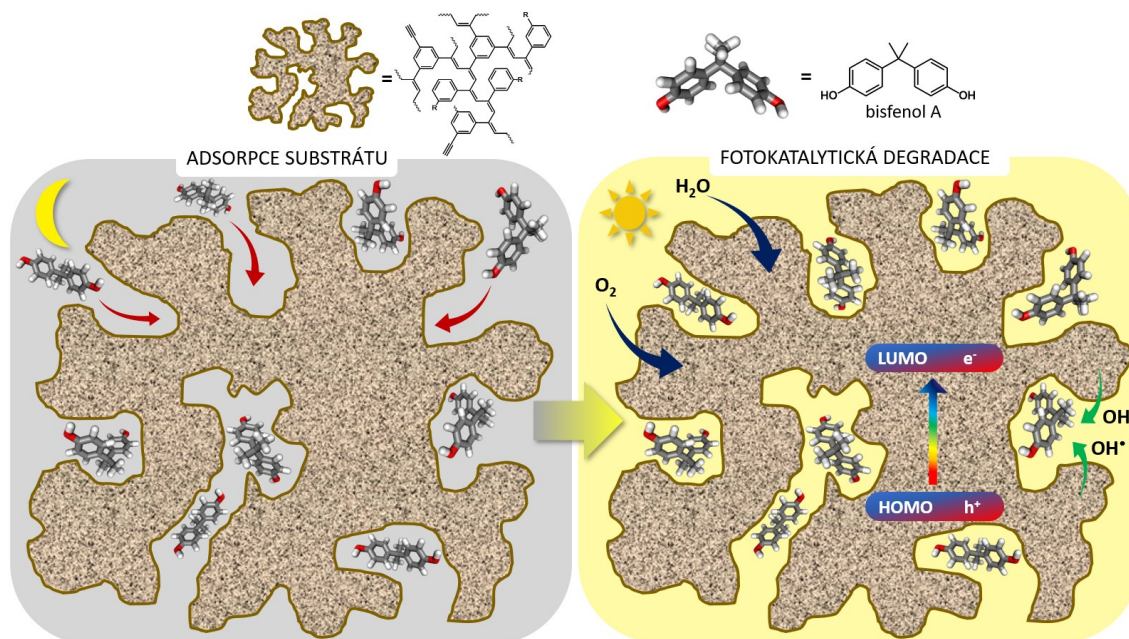
Kód sítě	S_{BET} [m ² /g]	V_{mi} [cm ³ /g]	D_{makro} [µm]	ρ_{PH} [g/cm ³]	P [%]
PA-OH	471	0,18	~ 24	0,05	95
PA-NH₂	308	0,12	~ 23	0,04	96
PA-SAL	273	0,11	~ 16	0,05	95
PA-TEB	1 055	0,41	~ 24	0,03	97
PA-DEB	449	0,18	~ 15	0,04	96

Připravené polymerní sítě ve formě monolitických polyHIPE materiálů vykazovaly velmi nízké hodnoty hustot ($\rho_{\text{PH}} = 0,03 - 0,05 \text{ g/cm}^3$, viz **Tab. 14**) poukazující na přítomnost velkého množství pórů. Na základě těchto hodnot a hodnoty typické skeletální hustoty ($\rho_{\text{P}} = 1,13 \text{ g/cm}^3$) pro polyacetylenické materiály¹⁰⁹ byla vypočtena celková porozita (P), a to podle rovnice (1). Pro všechny sítě se celková porozita pohybovala v rozmezí 95 – 97 % (**Tab. 14**).

$$P = \left(1 - \frac{\rho_{\text{PH}}}{\rho_{\text{P}}}\right) \cdot 100 \quad (1)$$

4.4.2 Aktivita polyacetylenových sítí s hierarchizovanou texturou při adsorpčním a fotokatalytickém odstraňování bisfenolu A z vody

Kombinace vysokých specifických povrchů, hierarchizované porézní textury a rozsáhlé π -konjugace ve strukturách sítí **PA-OH**, **PA-NH₂**, **PA-SAL**, **PA-TEB** a **PA-DEB** byla aplikačně využita při adsorpčně-fotokatalytickém čištění vody kontaminované bisfenolem A (BPA, **Obr. 85**).

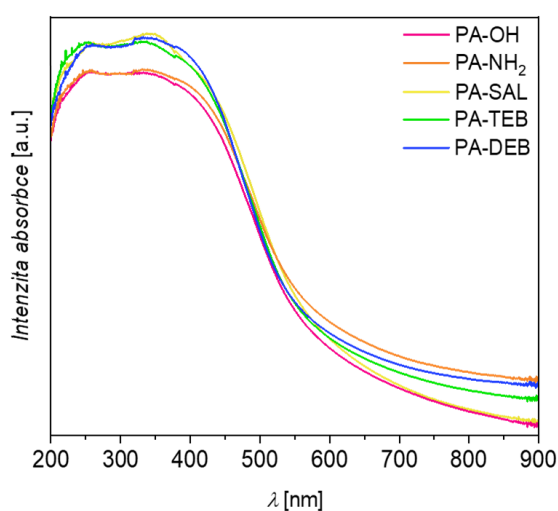


Obr. 85: Adsorpce BPA v temné fázi experimentu a následné fotokatalytické procesy vedoucí k degradaci BPA při adsorpčně-fotokatalytickém odstraňování BPA z vody.

Nejprve byla studována světlosběrná schopnost těchto sítí pomocí DR-UV/Vis spektroskopie. Z naměřených absorpčních spekter (**Obr. 86**) je patrné, že sítě byly schopné absorbovat světlo ve viditelné oblasti, a to evidentně v důsledku rozsáhlé π -konjugace dvojných vazeb hlavních řetězců a aromatických segmentů. Pomocí přepočtu podle Kubelky a Munka a za použití Taucova grafu⁹² byly získány hodnoty optického „band-gapu“, které pro všechny sítě ležely v úzkém intervalu 2,2 až 2,3 eV.

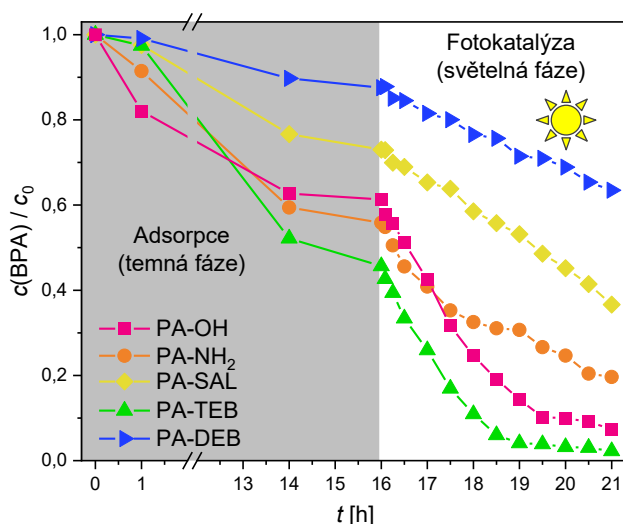
Pro prozkoumání sorpčních vlastností těchto sítí při adsorpci BPA bylo nutné vést experiment nejprve v temné fázi, ve které nedochází ke světlem iniciovaným fotokatalytickým procesům. Ve vodném roztoku BPA (100 ml, $c_{\text{BPA}} = 10$ mg/l) bylo dispergováno 12,5 mg sítě a v pravidelných intervalech byly odebírány vzorky vodné fáze a analyzovány pomocí HPLC. Po 14 hodinách experimentu, se adsorpcí podařilo odstranit 11 % (při použití sítě **PA-DEB**), 24 % (**PA-SAL**), 38 % (**PA-OH**), 41 % (**PA-NH₂**)

a 48 % (**PA-TEB**) BPA, přičemž po této době se proces adsorpce blížil k dosažení adsorpční/desorpční rovnováhy (**Obr. 87**). V případě sítě **PA-TEB** bylo vysoké účinnosti adsorpce dosaženo zejména díky kombinaci vysokého specifického povrchu ($1\ 055\ \text{m}^2/\text{g}$) a π - π interakcí mezi π -elektronově bohatými segmenty sítě a π -elektronově chudými segmenty BPA.¹¹⁰ Podobné účinnosti adsorpce bylo dosaženo i v případě sítí s heteroatomickými skupinami, zejména **PA-OH** a **PA-NH₂**, které však měly výrazně nižší hodnoty specifického povrchu (471 a $308\ \text{m}^2/\text{g}$). V těchto případech k účinnosti adsorpce velmi pravděpodobně přispívaly slabé vodíkové vazby mezi funkcionalizovanými sítěmi a BPA.^{111,112}



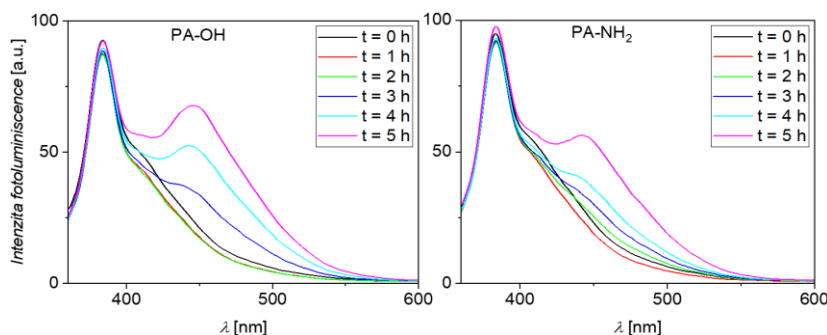
Obr. 86: DR-UV/Vis spektra sítí **PA-OH**, **PA-NH₂**, **PA-SAL**, **PA-TEB** a **PA-DEB**.

Po provedení temné fáze experimentu, při které docházelo výhradně k adsorpci molekul BPA na povrch sítí, byl reaktor vystaven viditelnému světlu ($\lambda > 420\ \text{nm}$), přičemž byly opět v pravidelných intervalech odebírány vzorky vodné fáze a následně charakterizovány pomocí HPLC. Z **Obr. 87** je patrné, že se po přechodu experimentu do světelné fáze výrazně zvýšila rychlost úbytku BPA ve vodném roztoku. Na základě toho můžeme usuzovat, že ve světelné fázi bylo odstraňování BPA z vody podpořeno fotokatalyticky iniciovanou degradací tohoto substrátu. Po 5 hodinách světelné fáze byl z vody odstraněn BPA v množstvích představujících dalších 24 % (při použití sítě **PA-DEB**), 37 % (**PA-SAL**), 38 % (**PA-NH₂**), 43 % (**PA-TEB**) a 58 % (**PA-OH**). V případě sítí **PA-OH** a **PA-TEB** se kombinací adsorpce a fotokatalytické degradace podařilo z kontaminované vody odstranit téměř veškerý BPA.



Obr. 87: Odstraňování BPA z vody pomocí sítí **PA-OH**, **PA-NH₂**, **PA-SAL**, **PA-TEB** a **PA-DEB** (c_0 je počáteční koncentrace BPA činící 10 mg/l, $c(\text{BPA})$ je koncentrace BPA v daném čase t).

Při světlem iniciované fotokatalytické degradaci je zásadní, aby docházelo k tvorbě reaktivních forem kyslíku (ROS = „*Reactive Oxygen Species*“) jako jsou superoxid aniont radikály ($\text{O}_2^{\cdot-}$), hydroxy radikály (OH^{\cdot}), singletový kyslík ($^1\text{O}_2$), peroxidy (H_2O_2) nebo fotogenerované díry (h^+). Při degradacích organických znečišťujících látek jsou nejreaktivnějšími ROS hydroxy radikály. Jejich vznik při fotoiniciaci sítí **PA-OH** a **PA-NH₂** byl monitorován v přítomnosti molekuly kumarinu jako fluorescenční sondy pomocí fotoluminiscenčního měření. Fotoexcitované sítě byly schopné tvořit tyto radikály, což se projevilo jejich reakcí s kumarinem za vzniku 7-hydroxykumarinu s charakteristickým maximem fotoluminiscenční emise při $\lambda = 445$ nm (**Obr. 88**). Pro ověření byl proveden kontrolní kumarinový experiment bez přítomnosti polymerní sítě, přičemž v tomto případě k tvorbě 7-hydroxykumarinu nedocházelo.



Obr. 88: Fotoluminiscenčně potvrzená transformace kumarinu na 7-hydroxykumarin ve vodě v přítomnosti fotoexcitovaných sítí **PA-OH** a **PA-NH₂**. Fotoluminiscenční emisní maximum kumarinu $\lambda = 384$ nm a 7-hydroxykumarinu $\lambda = 445$ nm. Excitační vlnová délka $\lambda = 338$ nm.

Závěr

- ❖ V rámci této disertační práce bylo navrženo, připraveno a detailně charakterizováno sedm nových ethynylovaných ligandů/monomerů typu Schiffových bází. Jednalo se o achirální bidentátní ligand/monomer *N*-salicyliden(3-ethynylanilin), SALANIH, tři chirální bidentátní ligandy/monomery typu (5-ethynylsalicyliden)aminu, SALPEAH, SALMBAH a SALNEAH, lišící se velikostí a zastoupením aromatických a alifatických částí v aminových segmentech a tři tetradentátní ligandy/monomery typu bis(5-ethynylsalicyliden)-1,2-diaminocyklohexanu, L1, L2 a L3, lišící se izomerií 1,2-diaminocyklohexanových segmentů. Připravené ligandy/monomery byly komplexovány s ionty Cu^{2+} za vzniku sedmi nových neutrálních diethynylovaných organometalických komplexů, $[\text{Cu}(\text{SALANI})_2]$, $[\text{Cu}(\text{SALPEA})_2]$, $[\text{Cu}(\text{SALMBA})_2]$, $[\text{Cu}(\text{SALNEA})_2]$, Cu-L1, Cu-L2 a Cu-L3, ve kterých deprotonované formy ligandů/monomerů vázaly a nábojově kompenzovaly ionty Cu^{2+} . Komplexy byly detailně charakterizovány, včetně charakterizace pokročilými metodami NMR a monokrystalové rentgenové difrakce u vybraných komplexů. U chirálních komplexů $[\text{Cu}(\text{SALPEA})_2]$, $[\text{Cu}(\text{SALMBA})_2]$, $[\text{Cu}(\text{SALNEA})_2]$ a Cu-L1 byla pozorována torzní helicitita.
- ❖ Chirální monoethynylované ligandy/monomery SALPEAH, SALMBAH a SALNEAH byly homopolymerizovány řetězovou koordinační polymerizací za vzniku tří rozpustných lineárních homopolymerních polyacetylenů. Pomocí kombinace metod polarimetrie a spektroskopie UV/Vis a CD bylo prokázáno, že tyto homopolymery vykazovaly helikální chiralitu danou jednosměrnou helikální konformací hlavních polyenových řetězců.
- ❖ Připravené organometalické komplexy byly cestou řetězové koordinační homo- a kopolymerizace přímo transformovány do porézních organometalických polyacetylenových sítí. Při polymerizacích byly selektivně transformovány ethynylové skupiny komplexů za vzniku polyacetylenových řetězců, přičemž nedošlo k modifikaci organometalických center komplexů. Kopolymerizace komplexů obsahujících bidentátní ligandy, $[\text{Cu}(\text{SALANI})_2]$, $[\text{Cu}(\text{SALPEA})_2]$, $[\text{Cu}(\text{SALMBA})_2]$ a $[\text{Cu}(\text{SALNEA})_2]$, s diethynylovanými čistě uhlovodíkovými komonomery poskytla celkem sedm organometalických sítí se specifickými povrchy až $709 \text{ m}^2/\text{g}$ a obsahem iontů Cu^{2+} až 11 hm.%. Textura a specifický povrch

těchto sítí výrazně závisely na velikosti a aromaticko-alifatickém charakteru bidentátních ligandů organometalických komplexů. Jako optimální se ukázaly komplexy s převážně aromatickými ligandy se střední velikostí. Komplexy s tetradentátními ligandy, Cu-L1, Cu-L2 a Cu-L3, byly homopolymerizovány bez použití podpůrných síťovadel a takto byly připraveny tři organometalické sítě se specifickými povrchy až 655 m²/g a obsahem iontů Cu²⁺ okolo 12 hm.%. Textura, specifický povrch, distribuce velikostí pórů a morfologie těchto sítí byla ovlivněna izomerií 1,2-diaminocyklohexanových segmentů ligandů a z ní vyplývající geometrií organometalických komplexů.

- ❖ Monoethynylované ligandy/monomery SALANIH a SALPEAH byly kopolymerizovány s čistě uhlovodíkovými síťovadly za vzniku nemetalovaných primárních polyacetylenových sítí. Pomocí post-polymerizační metalace se podařilo do těchto primárních sítí navázat až 6,4 hm.% iontů Cu²⁺, a to za současného nárůstu specifického povrchu takto připravených organometalických sítí (*S*_{BET} až 527 m²/g). V některých případech došlo v důsledku metalace k nárůstu specifického povrchu až o 400 m²/g. Pozorovaný nárůst specifických povrchů byl přičítán vzniku nových uzlů polymerních sítí v důsledku metalace.
- ❖ Porézní organometalické polyacetylenové sítě, připravené jak cestou přímé (ko)polymerizace komplexů, tak cestou post-polymerizační metalace primárních nemetalovaných sítí, byly úspěšně testovány jako heterogenní katalyzátory oxidačních reakcí. V případě oxidace linaloolu bylo dosaženo až 48% konverze substrátu, v případě oxidace styrenu byla konverze substrátu dokonce až 91 %. Katalytická aktivita připravených organometalických sítí byla porovnána s katalytickou aktivitou příslušných organometalických komplexů použitých jako homogenních katalyzátorů. Reakce katalyzované pomocí organometalických sítí dosahovaly vyšších konverzí substrátů a často vyšších selektivit ke sledovaným produktům.
- ❖ Organometalické komplexy s ligandy typu Schiffových bází komplexujícími ionty Cu²⁺ vyvíjené v této disertační práci se ukázaly jako ideální stavební bloky pro konstrukci katalyticky aktivních porézních polyacetylenových sítí. Organometalické segmenty funkcionalizovaly výsledné sítě a zároveň zajišťovaly nebo spoluzajišťovaly tvorbu porézní textury jako uzly nebo spojky sítě, přičemž

texturní a morfologické parametry sítí bylo možno řídit velikostí a geometrií organometalických segmentů.

- ❖ Pomocí kombinace řetězové koordinační polymerizace a HIPE templátování byla připravena série funkcionalizovaných a nefunkcionalizovaných porézních polyacetylenových sítí s hierarchizovanou (mikro/meso/makroporézní) texturou. Navzdory použité templátovací technice se podařilo u připravených polymerních sítí dosáhnout neobvykle vysokých specifických povrchů (až 1 055 m²/g). Připravené sítě byly důkladně charakterizovány z hlediska jejich optoelektronických a sorpčních vlastností. Ukázalo se, že sítě byly díky přítomnosti rozsáhlé π -kojugace dvojných vazeb hlavních řetězců a aromatických segmentů schopné absorbovat světlo ve viditelné oblasti a díky své excitaci generovat reaktivní formy kyslíku (zejména hydroxy radikály). Vysoká pórovitost v kombinaci s vhodnými funkčními skupinami nebo hydrofobním π -elektronově bohatým charakterem sítí byla zásadní pro účinnou adsorpci molekul bisfenolu A z vody. Schopnost fotoinicované geneze reaktivních forem kyslíku zase zprostředkovávala degradaci bisfenolu A. Kombinace těchto vlastností se projevila vysokou účinností připravených sítí při adsorpčně-fotodegradačním odstraňování bisfenolu A z kontaminované vody. V některých případech se podařilo kombinací adsorpce a fotoinicované degradace odstranit bisfenol A z vody s téměř 100% účinností.
- ❖ V této disertační práci byla prokázána možnost účinné kombinace polyacetylenové chemie, a to jednak s chemií organometalických komplexů s ligandy typu Schiffových bází a jednak s templátovací technikou HIPE. V obou případech se pomocí kombinace metod a přístupů podařilo připravit nové dosud nepopsané funkční materiály: (i) mikro/mesoporézní organometalické polyacetylenové sítě a (ii) texturně hierarchizované mikro/meso/makroporézní nemetalované polyacetylenové sítě.

Seznam použité literatury

- 1 S. Wang, J. Ning, L. Zhu, Z. Yang, W. Yan, Y. Dun, P. Xue, P. Xu, S. Bose, A. Bandyopadhyay, *Mater Today*, 2022, **59**, 133–160.
- 2 M. E. Davis, *Nature*, 2002, **417**, 813–821.
- 3 Q. Huo, in *Modern Inorganic Synthetic Chemistry*, eds. R. Xu, W. Pang, Q. Huo, Elsevier, Amsterdam, 2011, pp. 339–373.
- 4 V. F. Yusuf, N. I. Malek, S. K. Kailasa, *ACS Omega*, 2022, **7**, 44507–44531.
- 5 A. P. Côté, A. I. Benin, N. W. Ockwig, M. O’Keeffe, A. J. Matzger, O. M. Yaghi, *Science*, 2005, **310**, 1166–1170.
- 6 P. Kuhn, A. Forget, D. Su, A. Thomas, M. Antonietti, *J Am Chem Soc*, 2008, **130**, 13333–13337.
- 7 T. Ben, S. Qiu, *CrystEngComm*, 2013, **15**, 17–26.
- 8 P. M. Budd, B. S. Ghanem, S. Makhseed, N. B. McKeown, K. J. Msayib, C. E. Tattershall, *Chem Commun*, 2004, 230–231.
- 9 A. I. Cooper, *Adv Mater*, 2009, **21**, 1291–1295.
- 10 V. A. Davankov, M. P. Tsyurupa, *React Polym*, 1990, **13**, 27–42.
- 11 S. Das, P. Heasman, T. Ben, S. Qiu, *Chem Rev*, 2017, **117**, 1515–1563.
- 12 V. A. Davankov, S. V Rogozhin, M. P. Tsyurupa, U. Pat, in *Chem Abstr*, 1971, vol. 75.
- 13 J.-H. Ahn, J.-E. Jang, C.-G. Oh, S.-K. Ihm, J. Cortez, D. C. Sherrington, *Macromolecules*, 2006, **39**, 627–632.
- 14 J. Germain, J. M. J. Fréchet, F. Svec, *Small*, 2009, **5**, 1098–1111.
- 15 M. P. Tsyurupa, V. A. Davankov, *React Funct Polym*, 2002, **53**, 193–203.
- 16 J.-Y. Lee, C. D. Wood, D. Bradshaw, M. J. Rosseinsky, A. I. Cooper, *Chem Commun*, 2006, 2670–2672.
- 17 S. Wang, C. Zhang, Y. Shu, S. Jiang, Q. Xia, L. Chen, S. Jin, I. Hussain, A. I. Cooper, B. Tan, *Sci Adv*, 2024, **3**, e1602610.

- 18 Z. Zhang, Z. Liu, C. Xue, H. Chen, X. Han, Y. Ren, *Commun Chem*, 2023, **6**, 271.
- 19 J.-X. Jiang, F. Su, A. Trewin, C. D. Wood, N. L. Campbell, H. Niu, C. Dickinson, A. Y. Ganin, M. J. Rosseinsky, Y. Z. Khimyak, A. I. Cooper, *Angew Chem Int Ed*, 2007, **46**, 8574–8578.
- 20 Z. Xie, Y. Wei, X. Zhao, Y. Li, S. Ding, L. Chen, *Mater Chem Front*, 2017, **1**, 867–872.
- 21 L. Chen, Y. Honsho, S. Seki, D. Jiang, *J Am Chem Soc*, 2010, **132**, 6742–6748.
- 22 T. Ben, H. Ren, S. Ma, D. Cao, J. Lan, X. Jing, W. Wang, J. Xu, F. Deng, J. M. Simmons, S. Qiu, G. Zhu, *Angew Chem Int Ed*, 2009, **48**, 9457–9460.
- 23 J. Schmidt, M. Werner, A. Thomas, *Macromolecules*, 2009, **42**, 4426–4429.
- 24 L. Sun, Z. Liang, J. Yu, R. Xu, *Polym Chem*, 2013, **4**, 1932–1938.
- 25 L. Sun, Y. Zou, Z. Liang, J. Yu, R. Xu, *Polym Chem*, 2014, **5**, 471–478.
- 26 S. Yuan, B. Dorney, D. White, S. Kirklin, P. Zapol, L. Yu, D.-J. Liu, *Chem Commun*, 2010, **46**, 4547–4549.
- 27 A. Zukal, E. Slováková, H. Balcar, J. Sedláček, *Macromol Chem Phys*, 2013, **214**, 2016–2026.
- 28 J. Sedláček, J. Sokol, J. Zedník, T. Faulner, M. Kubů, J. Brus, O. Trhlíková, *Macromol Rapid Commun*, 2018, **39**, 1700518.
- 29 J. R. Holst, E. Stöckel, D. J. Adams, A. I. Cooper, *Macromolecules*, 2010, **43**, 8531–8538.
- 30 G. Li, B. Zhang, J. Yan, Z. Wang, *Chem Commun*, 2014, **50**, 1897–1899.
- 31 V. Hanková, E. Slováková, J. Zedník, J. Vohlídal, R. Sivkova, H. Balcar, A. Zukal, J. Brus, J. Sedláček, *Macromol Rapid Commun*, 2012, **33**, 158–163.
- 32 L. Sekerová, M. Lhotka, E. Vyskočilová, T. Faulner, E. Slováková, J. Brus, L. Červený, J. Sedláček, *Chem Eur J*, 2018, **24**, 14742–14749.
- 33 L. Havelková, A. Hašková, B. Bashta, J. Brus, M. Lhotka, E. Vrbková, M. Kindl, E. Vyskočilová, J. Sedláček, *Eur Polym J*, 2019, **114**, 279–286.

- 34 L. Sekerová, P. Březinová, T. T. Do, E. Vyskočilová, J. Krupka, L. Červený, L. Havelková, B. Bashta, J. Sedláček, *ChemCatChem*, 2020, **12**, 1075–1084.
- 35 A. Hašková, B. Bashta, Š. Titlová, J. Brus, A. Vagenknechtová, E. Vyskočilová, J. Sedláček, *Macromol Rapid Commun*, 2021, **42**, 2100209.
- 36 L. Havelková, B. Bashta, M. Vaňková, J. Zedník, J. Brus, J. Svoboda, A. Vagenknechtová, J. Sedláček, *Microporous Mesoporous Mater*, 2024, **365**, 112908.
- 37 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*, 2011, **50**, 1072–1075.
- 38 T. Hasell, C. D. Wood, R. Clowes, J. T. A. Jones, Y. Z. Khimyak, D. J. Adams, A. I. Cooper, *Chem Mater*, 2010, **22**, 557–564.
- 39 J. Schmidt, J. Weber, J. D. Epping, M. Antonietti, A. Thomas, *Adv Mater*, 2009, **21**, 702–705.
- 40 C. E. Chan-Thaw, A. Villa, P. Katekomol, D. Su, A. Thomas, L. Prati, *Nano Lett*, 2010, **10**, 537–541.
- 41 L. Chen, Y. Yang, D. Jiang, *J Am Chem Soc*, 2010, **132**, 9138–9143.
- 42 L. Ma, M. M. Wanderley, W. Lin, *ACS Catal*, 2011, **1**, 691–697.
- 43 Z. Xie, C. Wang, K. E. deKrafft, W. Lin, *J Am Chem Soc*, 2011, **133**, 2056–2059.
- 44 Z. J. Wang, S. Ghasimi, K. Landfester, K. A. I. Zhang, *Chem Mater*, 2015, **27**, 1921–1924.
- 45 J. Liu, J. Cui, F. Vilela, J. He, M. Zeller, A. D. Hunter, Z. Xu, *Chem Commun*, 2015, **51**, 12197–12200.
- 46 L. Chen, Y. Yang, Z. Guo, D. Jiang, *Adv Mater*, 2011, **23**, 3149–3154.
- 47 J. Chen, H. Li, M. Zhong, Q. Yang, *Green Chem*, 2016, **18**, 6493–6500.
- 48 Q. Sun, Y. Jin, L. Zhu, L. Wang, X. Meng, F.-S. Xiao, *Nano Today*, 2013, **8**, 342–350.

- 49 T. Wang, Y. Lyu, X. Chen, C. Li, M. Jiang, X. Song, Y. Ding, *RSC Adv*, 2016, **6**, 28447–28450.
- 50 Y. Shen, Q. Zheng, H. Zhu, T. Tu, *Adv Mater*, 2020, **32**, 1905950.
- 51 Z.-D. Ding, W. Zhu, T. Li, R. Shen, Y. Li, Z. Li, X. Ren, Z.-G. Gu, *Dalton Trans*, 2017, **46**, 11372–11379.
- 52 S. Kramer, N. R. Bennedsen, S. Kegnaes, *ACS Catal*, 2018, **8**, 6961–6982.
- 53 K. C. Gupta, A. K. Sutar, *Coord Chem Rev*, 2008, **252**, 1420–1450.
- 54 M. S. More, P. G. Joshi, Y. K. Mishra, P. K. Khanna, *Mater Today Chem*, 2019, **14**, 100195.
- 55 W. Al Zoubi, Y. G. Ko, *Appl Organomet Chem*, 2017, **31**, e3574.
- 56 Y.-C. Yuan, M. Mellah, E. Schulz, O. R. P. David, *Chem Rev*, 2022, **122**, 8841–8883.
- 57 M. Mastalerz, H.-J. S. Hauswald, R. Stoll, *Chem Commun*, 2012, **48**, 130–132.
- 58 Y. Xie, T.-T. Wang, X.-H. Liu, K. Zou, W.-Q. Deng, *Nat Commun*, 2013, **4**, 1960.
- 59 Y. Xie, T.-T. Wang, R.-X. Yang, N.-Y. Huang, K. Zou, W.-Q. Deng, *ChemSusChem*, 2014, **7**, 2110–2114.
- 60 H. Li, B. Xu, X. Liu, S. A, C. He, H. Xia, Y. Mu, *J Mater Chem A Mater*, 2013, **1**, 14108–14114.
- 61 R. Luo, Y. Chen, Q. He, X. Lin, Q. Xu, X. He, W. Zhang, X. Zhou, H. Ji, *ChemSusChem*, 2017, **10**, 1526–1533.
- 62 J. Li, Y. Han, H. Lin, N. Wu, Q. Li, J. Jiang, J. Zhu, *ACS Appl Mater Interfaces*, 2020, **12**, 609–618.
- 63 M. Kabir, U. E. Habiba, W. Khan, A. Shah, S. Rahim, P. R. D. los Rios-Escalante, Z.-U.-R. Farooqi, L. Ali, M. Shafiq, *J King Saud Univ Sci*, 2023, **35**, 102693.
- 64 A. Dibenedetto, A. Angelini, in *Advances in Inorganic Chemistry*, eds. M. Aresta, R. van Eldik, Academic Press, 2014, vol. 66, pp. 25–81.

- 65 D. Meng, J. Bi, Y. Dong, B. Hao, K. Qin, T. Li, D. Zhu, *Chem Commun*, 2020, **56**, 2889–2892.
- 66 X. Sun, F. Meng, Q. Su, K. Luo, P. Ju, Z. Liu, X. Li, G. Li, Q. Wu, *Dalton Trans*, 2020, **49**, 13582–13587.
- 67 H. Li, J. Chen, J. Liu, C. Li, L. Liu, Q. Yang, *ChemNanoMat*, 2022, **8**, e202100386.
- 68 C. Zhang, Y. Zhang, H. Zhang, Y. Hu, X. Zhang, T. Masuda, *React Funct Polym*, 2015, **87**, 46–52.
- 69 K. S. W. Sing, *Pure Appl Chem*, 1982, **54**, 2201–2218.
- 70 Q. Sun, Z. Dai, X. Meng, F.-S. Xiao, *Chem Soc Rev*, 2015, **44**, 6018–6034.
- 71 X. Wang, J. He, J. Huang, *J Chem Thermodyn*, 2019, **131**, 1–8.
- 72 E. Slováková, A. Zukal, J. Brus, H. Balcar, L. Brabec, D. Bondarev, J. Sedláček, *Macromol Chem Phys*, 2014, **215**, 1855–1869.
- 73 M. Seo, S. Kim, J. Oh, S.-J. Kim, M. A. Hillmyer, *J Am Chem Soc*, 2015, **137**, 600–603.
- 74 L. Ding, H. Gao, F. Xie, W. Li, H. Bai, L. Li, *Macromolecules*, 2017, **50**, 956–962.
- 75 B. Bashta, L. Havelková, J. Sokol, J. Brus, J. Sedláček, *Microporous Mesoporous Mater*, 2022, **330**, 111636.
- 76 B. Bashta, A. Hašková, T. Faulkner, M. A. Elsayy, D. Šorm, J. Brus, J. Sedláček, *Eur Polym J*, 2020, **136**, 109914.
- 77 L. Havelková, B. Bashta, A. Hašková, A. Vagenknechtová, E. Vyskočilová, J. Brus, J. Sedláček, *Polymers*, 2023, **15**, 743.
- 78 D. Horák, J. Labský, J. Pilař, M. Bleha, Z. Pelzbauer, F. Švec, *Polymer*, 1993, **34**, 3481–3489.
- 79 A. Ferreira, M. Bigan, D. Blondeau, *React Funct Polym*, 2003, **56**, 123–136.
- 80 K. Kanamori, J. Hasegawa, K. Nakanishi, T. Hanada, *Macromolecules*, 2008, **41**, 7186–7193.

- 81 L. Wu, G. Pang, *Chromatographia*, 2007, **66**, 151–157.
- 82 M. T. Gokmen, F. E. Du Prez, *Prog Polym Sci*, 2012, **37**, 365–405.
- 83 N. R. Cameron, D. C. Sherrington, in *Biopolymers Liquid Crystalline Polymers Phase Emulsion*, Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, 1996, pp. 163–214.
- 84 A. Barbetta, N. R. Cameron, *Macromolecules*, 2004, **37**, 3188–3201.
- 85 C. Stubenrauch, A. Menner, A. Bismarck, W. Drenckhan, *Angew Chem Int Ed*, 2018, **57**, 10024–10032.
- 86 T. Zhang, R. A. Sanguramath, S. Israel, M. S. Silverstein, *Macromolecules*, 2019, **52**, 5445–5479.
- 87 K. Zhang, Z. Vobecka, K. Tauer, M. Antonietti, F. Vilela, *Chem Commun*, 2013, **49**, 11158–11160.
- 88 S. Jurjevec, G. Žerjav, A. Pintar, E. Žagar, S. Kovačič, *Catal Today*, 2021, **361**, 146–151.
- 89 E. Slováková, M. Ješelnik, E. Žagar, J. Zedník, J. Sedláček, S. Kovačič, *Macromolecules*, 2014, **47**, 4864–4869.
- 90 J. Blahut, L. Benda, A. L. Lejeune, K. J. Sanders, B. Burcher, E. Jeanneau, D. Proriol, L. Catita, P.-A. R. Breuil, A.-A. Quoineaud, A. J. Pell, G. Pintacuda, *RSC Adv*, 2021, **11**, 29870–29876.
- 91 *TURBOMOLE V7.1, a development of University of Karlsruhe and Forschungszentrum Karlsruhe GmbH 1989-2007.*
- 92 P. Makuła, M. Pacia, W. Macyk, *J Phys Chem Lett*, 2018, **9**, 6814–6817.
- 93 G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr Sect A*, 2015, **71**, 3–8.
- 94 G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr Sect C*, 2015, **71**, 3–8.
- 95 D. Šorm, B. Bashta, J. Blahut, I. Císařová, L. Dolejšová Sekerová, E. Vyskočilová, J. Sedláček, *Eur Polym J*, 2023, **184**, 111772.
- 96 W.-K. Dong, J.-G. Duan, Y.-H. Guan, J.-Y. Shi, C.-Y. Zhao, *Inorg Chim Acta*, 2009, **362**, 1129–1134.

- 97 A. J. Pell, G. Pintacuda, C. P. Grey, *Prog Nucl Magn Reson Spectrosc*, 2019, **111**, 1–271.
- 98 A. Bertarello, L. Benda, K. J. Sanders, A. J. Pell, M. J. Knight, V. Pelmeshnikov, L. Gonnelli, I. C. Felli, M. Kaupp, L. Emsley, R. Pierattelli, G. Pintacuda, *J Am Chem Soc*, 2020, **142**, 16757–16765.
- 99 Y. Liu, S. Li, Q. Zhang, J. Zhang, C. Du, W. Huang, *React Funct Polym*, 2016, **109**, 131–136.
- 100 Y. Huang, Y. Zhang, W. Yang, J. Deng, *Macromol Rapid Commun*, 2012, **33**, 212–217.
- 101 E. Ziegler, G. Haberhauer, *Eur J Org Chem*, 2009, **2009**, 3432–3438.
- 102 D. Šorm, J. Blahut, B. Bashta, I. Cisařová, E. Vrbková, E. Vyskočilová, J. Sedláček, *Dalton Trans*, 2024.
- 103 H. M. Vinusha, S. P. Kollur, H. D. Revanasiddappa, R. Ramu, P. S. Shirahatti, M. N. Nagendra Prasad, S. Chandrashekar, M. Begum, *Results Chem*, 2019, **1**, 100012.
- 104 N. Kordestani, H. Amiri Rudbari, G. Bruno, S. Rosario, J. D. Braun, D. E. Herbert, O. Blacque, I. Correia, M. A. Zaman, M. M. Bindu, C. Janiak, M. Enamullah, *Dalton Trans*, 2020, **49**, 8247–8264.
- 105 R. K. Hylton, G. J. Tizzard, T. L. Threlfall, A. L. Ellis, S. J. Coles, C. C. Seaton, E. Schulze, H. Lorenz, A. Seidel-Morgenstern, M. Stein, S. L. Price, *J Am Chem Soc*, 2015, **137**, 11095–11104.
- 106 O. A. Lodochnikova, V. A. Startseva, L. E. Nikitina, A. V. Bodrov, A. E. Klimovitskii, E. N. Klimovitskii, I. A. Litvinov, *CrystEngComm*, 2014, **16**, 4314–4321.
- 107 M. R. Maurya, A. K. Chandrakar, S. Chand, *J Mol Catal A Chem*, 2007, **270**, 225–235.
- 108 D. Šorm, J. Brus, A. Pintar, J. Sedláček, S. Kovačič, *ACS Polymers Au*, 2024.
- 109 H. F. Mark, *Encyclopedia of polymer science and technology, concise*, John Wiley & Sons, 3rd edn., 2013, vol. 1.

- 110 L. Yi, L. Zuo, C. Wei, H. Fu, X. Qu, S. Zheng, Z. Xu, Y. Guo, H. Li, D. Zhu, *Sci Total Environ*, 2020, **719**, 137389.
- 111 S. Guo, Z. Zou, Y. Chen, X. Long, M. Liu, X. Li, J. Tan, R. Chen, *Environ Pollut*, 2023, **320**, 121060.
- 112 B. P. Upoma, S. Yasmin, Md. A. Ali Shaikh, T. Jahan, Md. A. Haque, M. Moniruzzaman, M. H. Kabir, *ACS Omega*, 2022, **7**, 29655–29665.

Seznam publikací

Publikace použité v této práci:

1. **David Šorm**, Bogdana Bashta, Jan Blahut, Ivana Císařová, Lada Dolejšová Sekerová, Eliška Vyskočilová, Jan Sedláček, Porous Polymer Networks Cross-Linked by Novel Copper Schiff Base Complex: From Synthesis to Catalytic Activity, *European Polymer Journal*, 184, **2023**, 111772. <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2022.111772>. (IF: 5,8; CiteScore 9,9; 2023, Scopus) Ref.⁹⁵
2. **David Šorm**, Jan Blahut, Bogdana Bashta, Ivana Císařová, Eva Vrbková, Eliška Vyskočilová, Jan Sedláček, Complex Isomerism Influencing the Textural Properties of Organometallic [Cu(salen)] Porous Polymers: Paramagnetic Solid-State NMR Characterization and Heterogeneous Catalysis, *Dalton Transactions*, **2024**. <https://doi.org/10.1039/D4DT01305K>. (IF: 4,0; CiteScore 7,1; 2023, Scopus) Ref.¹⁰²
3. **David Šorm**, Jiří Brus, Albin Pintar, Jan Sedláček, Sebastijan Kovačič, Hierarchically Porous Polyacetylene Networks: Adsorptive Photocatalysts for Efficient Bisphenol A Removal from Water, *ACS Polymers Au*, **2024**. <https://doi.org/10.1021/acspolymersau.4c00032>. (IF: 4,7; CiteScore 2,5; 2023, Scopus) Ref.¹⁰⁸

Publikace nepoužité v této práci:

4. Bogdana Bashta, Alena Hašková, Tomáš Faulkner, Moataz A. Elsayy, **David Šorm**, Jiří Brus, Jan Sedláček, Microporous hyper-cross-linked polyacetylene networks: Covalent structure and texture modification by reversible Schiff-base chemistry, *European Polymer Journal*, 136, **2020**, 109914. <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2020.109914>. (IF: 5,8; CiteScore 9,9; 2023, Scopus) Ref.⁷⁶

Přílohy

Příloha číslo 1:

David Šorm, Bogdana Bashta, Jan Blahut, Ivana Císařová, Lada Dolejšová Sekerová, Eliška Vyskočilová, Jan Sedláček, Porous Polymer Networks Cross-Linked by Novel Copper Schiff Base Complex: From Synthesis to Catalytic Activity, *European Polymer Journal*, 184, **2023**, 111772.

Příloha číslo 2:

David Šorm, Jan Blahut, Bogdana Bashta, Ivana Císařová, Eva Vrbková, Eliška Vyskočilová, Jan Sedláček, Complex Isomerism Influencing the Textural Properties of Organometallic [Cu(salen)] Porous Polymers: Paramagnetic Solid-State NMR Characterization and Heterogeneous Catalysis, *Dalton Transactions*, **2024**.

Příloha číslo 3:

David Šorm, Jiří Brus, Albin Pintar, Jan Sedláček, Sebastijan Kovačič, Hierarchically Porous Polyacetylene Networks: Adsorptive Photocatalysts for Efficient Bisphenol A Removal from Water, *ACS Polymers Au*, **2024**.