

Univerzita Pardubice
Fakulta chemicko-technologická
Ústav organické chemie a technologie

Kovalentní organické sítě
s acetonitrilovými uzly a benzenovými linkery.

Šteiglová Tereza

Bakalářská práce

2022

University of Pardubice
Faculty of Chemical Technology
Institute of Organic Chemistry and Technology

Covalent organic frameworks
based on acetonitriles nodals and benzene linkers.

Šteiglová Tereza

Bachelor thesis

2022

Univerzita Pardubice
Fakulta chemicko-technologická
Akademický rok: 2021/2022

ZADÁNÍ BAKALÁŘSKÉ PRÁCE

(projektu, uměleckého díla, uměleckého výkonu)

Jméno a příjmení: **Tereza Šteiglová**
Osobní číslo: **C19043**
Studijní program: **B0531A130012 Farmakochemie a medicínální materiály**
Téma práce: **Kovalentní organické sítě s acetonitrilovými uzly a benzenovými linkery**
Téma práce anglicky: **Covalent organic frameworks based on acetonitriles nodals and benzene linkers**
Zadávací katedra: **Ústav organické chemie a technologie**

Zásady pro vypracování

1. Proveďte literární rešerši příprav kovalentních organických sítí s acetonitrilovými uzly.
2. Syntetizujte nezbytné prekuzory kovalentních organických sítí.
3. Proveďte systematickou optimalizaci syntézy kovalentní organické sítě s acetonitrilovými uzly a benzenovými linkery s cílem dosáhnout vysoké krystalinity připraveného materiálu.
4. Výsledky zpracujte formou závěrečné práce.

Rozsah pracovní zprávy:
Rozsah grafických prací:
Forma zpracování bakalářské práce: **tištěná**

Seznam doporučené literatury:

Veškerá dostupná odborná literatura.

Vedoucí bakalářské práce: **Ing. Patrik Pařík, Ph.D.**
Ústav organické chemie a technologie

Datum zadání bakalářské práce: **28. února 2022**
Termín odevzdání bakalářské práce: **1. července 2022**

prof. Ing. Petr Kalenda, CSc. v.r.
děkan

L.S.

prof. Ing. Miloš Sedlák, DrSc. v.r.
vedoucí katedry

V Pardubicích dne 28. února 2022

Prohlašuji:

Práci s názvem: Kovalentní organické sítě s acetonitrilovými uzly a benzenovými linkery jsem vypracovala samostatně. Veškeré literární prameny a informace, které jsem v práci využila, jsou uvedeny v seznamu použité literatury.

Byla jsem seznámena s tím, že se na moji práci vztahují práva a povinnosti vyplývající ze zákona č. 121/2000 Sb., o právu autorském, o právech souvisejících s právem autorským a o změně některých zákonů (autorský zákon), ve znění pozdějších předpisů, zejména se skutečností, že Univerzita Pardubice má právo na uzavření licenční smlouvy o užití této práce jako školního díla podle § 60 odst. 1 autorského zákona, a s tím, že pokud dojde k užití této práce mnou nebo bude poskytnuta licence o užití jinému subjektu, je Univerzita Pardubice oprávněna ode mne požadovat přiměřený příspěvek na úhradu nákladů, které na vytvoření díla vynaložila, a to podle okolností až do jejich skutečné výše.

Beru na vědomí, že v souladu s § 47b zákona č. 111/1998 Sb., o vysokých školách a o změně a doplnění dalších zákonů (zákon o vysokých školách), ve znění pozdějších předpisů, a směrnicí Univerzity Pardubice č. 7/2019 Pravidla pro odevzdávání, zveřejňování a formální úpravu závěrečných prací, ve znění pozdějších dodatků, bude práce zveřejněna prostřednictvím Digitální knihovny Univerzity Pardubice.

V Pardubicích dne 28. 06. 2022

Tereza Šteiglová

Ráda bych zde poděkovala vedoucímu bakalářské práce Ing. Patrikovi Paříkovi, Ph.D. za jeho rady, ochotu a čas, které mi věnoval při vypracovávání této práce. Dále bych chtěla poděkovat Ing. Ludškovi Hromádkovi za rentgenová měření a Ing. Marcele Chrtkové za rady a pomoc, které mi poskytla v průběhu práce.

ANOTACE

Bakalářská práce přináší stručný přehled kovalentních organických sítí, jejich parametrů a vlastností. Rešerše klade důraz na způsoby syntéz kovalentních organických sítí budovaných kombinací acetonitrilových a karbaldehydových stavebních jednotek. V navazující experimentální části byla opakovaně prováděna syntéza kovalentní organické sítě z tereftaldehydu (TA) a 2,2',2''-(benzen-1,3,5-triyl)triacetonitrilu (BTAN) jako výchozích monomerů. Jedenáct realizovaných experimentů bylo uskutečněno s cílem nalézt vhodné podmínky a technické provedení syntézy. Struktura připravených materiálů byla studována prostřednictvím IR spektroskopie a práškové rentgenové difrakce.

KLÍČOVÁ SLOVA

kovalentní organická síť, tereftaldehyd, 2,2',2''-(benzen-1,3,5-triyl)triacetonitril

ANNOTATION

The bachelor thesis provides a brief overview of covalent organic frameworks, their parameters and properties. The research emphasizes methods of synthesis of covalent organic frameworks built by combinations of acetonitrile and carbaldehyde building blocks. In the following experimental part, the synthesis of a covalent organic framework from terephthalaldehyde (TA) and 2,2', 2''- (benzene-1,3,5-triyl) triacetonitrile (BTAN) as starting monomers was repeatedly performed. Eleven experiments were performed in order to find suitable conditions and technical implementation of the synthesis. The structure of the prepared materials was studied by IR spectroscopy and powder X-ray diffraction.

KEYWORDS

covalent organic framework, terephthalaldehyde, 2,2',2''- (benzene-1,3,5-triyl) triacetonitrile

Obsah

1	TEORETICKÁ ČÁST.....	11
1.1	Kovalentní organické sítě.....	11
1.2	Základní parametry a vlastnosti.....	11
1.2.1	Pórovitost a topologie	11
1.2.2	Krystalinita	14
1.3	Syntézy a podmínky vzniku kovalentních organických sítí.....	15
1.4	Syntézy kovalentních organických sítí prostřednictvím vazeb C=C	15
1.4.1	1,4-fenylendiacetonitril jako linker.....	16
1.4.1.1	Kovalentní organické sítě budované z trikarbaldehydů	16
1.4.1.2	Kovalentní organické sítě budované z tetrakarbaldehydů	19
1.4.1.3	Kovalentní organické sítě budované z hexakarbaldehydu.....	23
1.4.2	Benzen-1,3,5-triacetonitril jako uzlová molekula.....	24
1.4.2.1	Kovalentní organické sítě budované z dikarbaldehydů.....	24
1.4.2.2	Kovalentní organické sítě budované z trikarbaldehydů	27
1.4.2.3	Kovalentní organické sítě budované z tetrakarbaldehydu	29
1.4.3	Další sloučeniny vycházející z acetonitrilů	30
2	EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST	33
2.1	Obecné metody.....	33
2.2	Syntéza 2,2',2''-(benzen-1,3,5-triyl)triacetonitrilu BTAN	33
2.3	Příprava 2,2',2''-(benzen-1,3,5-triyl)tris(3-fenylpropenitrilu) MS	34
2.4	Syntéza kovalentní organické sítě	34
3	DISKUZE	36
3.1	Syntéza.....	36
3.1.1	Syntéza 2,2',2''-(benzen-1,3,5-triyl)triacetonitrilu BTAN	36
3.1.2	Syntéza modelové sloučeniny MS	36
3.1.3	Syntéza kovalentní organické sítě.....	37
3.2	Strukturní analýza.....	41
3.2.1	IR spektroskopie	41
3.2.2	PXRD kovalentních organických sítí.....	43
	ZÁVĚR	44
	LITERÁRNÍ ZDROJE.....	45
	PŘÍLOHY	47

Seznam zkratk

b. t.	bod tání
BTAN	2,2',2''-(benzen-1,3,5-triyl)triacetonitril
COF	kovalentní organická síť (Covalent Organic Framework)
DMSO-d ₆	dimethylsulfoxid deuterovaný
EtOH	ethanol
f.-p.-t.	freeze-pump-thaw
IR	infračervené (Infrared) záření
lab. t.	laboratorní teplota
lit.	literatura
mj.	mimo jiné
MS	modelová sloučenina
NMR	nukleární magnetická rezonance (Nuclear Magnetic Resonance)
PDAN	1,4-fenyldiacetonitril
PXRD	prášková rentgenová difrakce (Powder X Ray Diffraction)
TA	tereftaldehyd
THF	tetrahydrofuran
vs.	versus

1 TEORETICKÁ ČÁST

1.1 Kovalentní organické sítě

Kovalentní organické sítě (covalent organic frameworks, COF) jsou krystalické porézní sítě sestavené z organických uzlů a linkerů prostřednictvím tvorby reverzibilních kovalentních vazeb. Velikost, symetrie a konektivita stavebních kamenů předurčují geometrii výsledné sítě. COF jsou spojeny silnými kovalentními vazbami, jejich struktura je tvořena výhradně z lehkých p-prvků (B, C, N, O, Si), díky čemuž mají nejmenší hustotu mezi pórovitými materiály. Svým organickým a krystalickým charakterem doplňují COF klasické anorganické porézní krystalické materiály, jako jsou zeolity či hybridní organokovové sítě (metal-organic frameworks, MOFs) na jedné straně a porézní organické materiály bez uspořádání na dlouhé vzdálenosti, jako jsou porézní aromatické struktury, na druhé straně.¹⁻³

1.2 Základní parametry a vlastnosti

Jedinečná kombinace krystalinity a organické funkčnosti COF poskytuje těmto materiálům řadu užitečných vlastností. Na rozdíl od typických lineárních polymerů nabízejí COF poziční kontrolu nad svými stavebními bloky ve dvourozměrném i trojrozměrném uspořádání. Tato kontrola umožňuje syntézu struktur s vysokou pravidelností a poskytuje prostor pro jemné doladění chemických i fyzikálních vlastností sítě, jako je složení, topologie, pórovitost nebo funkcionalizace.³

1.2.1 Pórovitost a topologie

Pórovitost je jedna z nejvíce studovaných vlastností COF. Porozita a struktura mřížky COF umožňují jejich všestranné aplikace včetně skladování plynů, separaci, katalýzu, vedení protonů, dodávání léčiv, skladování energie a využití v optoelektronice. Měřením izoterm plynové sorpce bylo opakovaně prokázáno, že COF jsou trvale porézní. Velikost jejich pórů je možné ladit a byly připraveny COF s mikropóry a mezopóry. Dochází-li k zákrytovému stohování dvourozměrných sítí, vytváří se díky porézности kanálky, které probíhají ve směru stohování. Průměry a tvar kanálek mohou být ovlivněny uvážlivým výběrem stavebních jednotek sítí. Jejich velké povrchové plochy a nízké hustoty činí COF slibnými pro použití v aplikacích skladování plynů. Vykazují vysoké kapacity pro skladování důležitých plynů, jako je methan, vodík a oxid uhličitý. Zejména se ukázaly jako výjimečné materiály pro ukládání methanu, a to i při laboratorní teplotě. Obecně platí, že trojrozměrné COF vykazují největší

skladovací kapacity, což může souviset s jejich velkým povrchem a objemy pórů ve srovnání s vrstevnými materiály.⁴

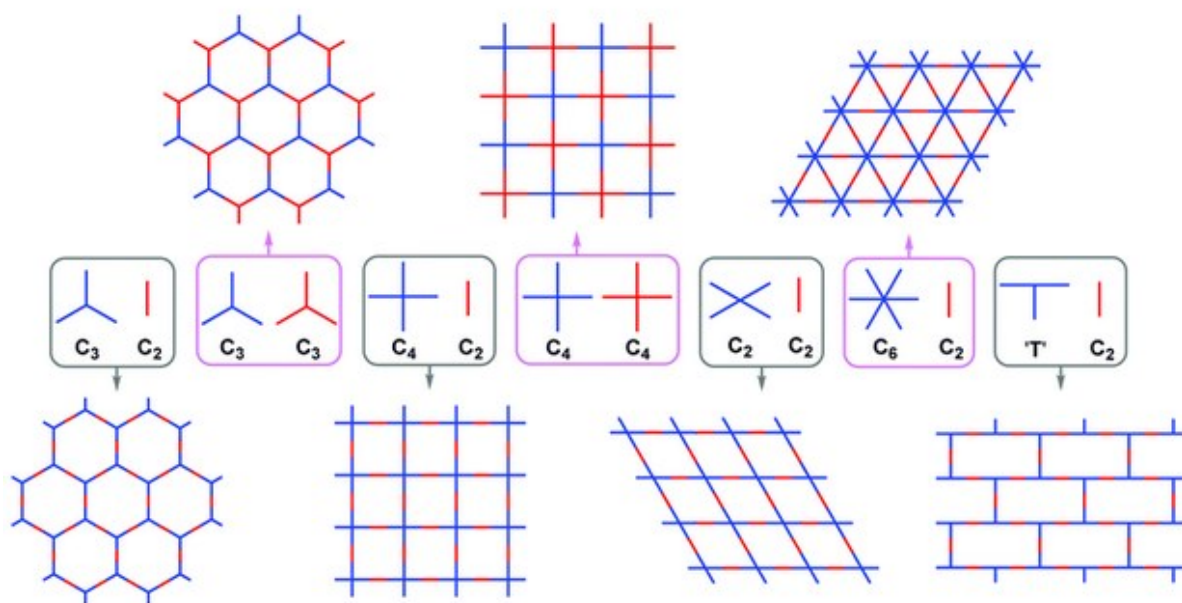
Klíčovým rysem COF je jejich neodmyslitelná poréznost pocházející z jejich dobře uspořádaných nanopórů, které jsou volitelné, laditelné a modifikovatelné pomocí vhodné metodologie tvorby pórů nazývaného inženýrství pórů. Pro vývoj COF materiálů je inženýrství pórů základní a hlavní předmět nejen pro zkoumání vztahů mezi strukturou a vlastnostmi, ale také pro zkoumání aplikací COF. Zhao a kol. rozdělují pórové inženýrství COF do dvou úrovní.⁵

Do první úrovně patří vytvoření chemického prostředí vzniku pórů. Zde se úsilí zaměřuje především na chemickou konstrukci pórů, která je závislá na tvorbě vazeb a konstrukci struktur stavebních jednotek. Vazby, zastoupené převážně dynamickými kovalentními vazbami jako jsou B–O, C=N a C=C, přímo ovlivňují krystalizaci a stabilitu COF. Na druhé straně funkcionalizace COF struktur prostřednictvím zavedení funkčních skupin, heteroatomů nebo kovových klastrů, které lze realizovat prostřednictvím procesu premodifikací nebo postfunkcionalizací, je typickou metodou přizpůsobení vlastností COF pro další aplikace.⁵

Druhá úroveň pórového inženýrství COF se soustředí na topologické struktury sítí. Zahrnuje modifikaci tvaru, velikosti a distribuce pórů, které lze navrhnout kombinací stavebních bloků s rozmanitými konstitucemi a specifickými symetriemi. Většina COF vykazuje homogenní pórovitost, mající pouze jeden druh pórů. Dosud jsou typy pórů v polygonálních kostrách jednopórových COF převážně hexagonální, tetragonální, kosočtverečné a trigonální. Na základě těchto kombinací lze uvážlivým výběrem stavebních bloků zkonstruovat COF nesoucí jednotné póry různých velikostí a tvarů.⁵

Při sestavování COF si stavební jednotky zachovávají během syntézy svoji geometrii, což umožňuje predikovat strukturu výsledné sítě. Pro zobrazení pravděpodobného vzniku kovalentní vazby a růstu polymerního řetězce jsou vypracovány diagramy topologie. Aby se zajistil jasný směr každé kovalentní vazby, je žádoucí, aby monomery měly rigidní strukturu, ve které jsou reaktivní místa rozmístěna v určité geometrii. Tento koncept lze zjednodušit a znázornit (*Obrázek 1*). Každý monomer je přítomen se specifickou geometrií, která odráží určité polohy reaktivních míst. Kovalentní vazby řídí prostorovou orientaci a určují relativní polohy dalších monomerních jednotek. Opakování tohoto pravidla v každém spojení determinuje směry růstu sítě způsobem, který se striktně řídí předem navrženým topologickým

diagramem. Tento topologický diagram a geometrie sladění monomerů tvoří chemický základ pro růst a řízení struktury primárního řádu.^{4,6}



Obrázek 1. Topologický diagram se základními tvary pórů⁵

Ačkoli diagramy na obrázku (*Obrázek 1*) dobře ukazují, jak jsou stejnoměrné póry periodicky rozmístěny v rovině, aby vytvořily dvourozměrné sítě, neznamená to, že COF mohou být produkovány pouze mozaikováním stejného druhu pórů. V zásadě by integrace různých druhů pórů do COF poskytla hierarchicky porézní strukturu. Přirozené struktury s hierarchickou porozitou se často vyskytují v biologických tkáních a jsou zásadní pro dosažení biologických funkcí. Inspirací těmito přírodními strukturami bylo vynaloženo mnoho úsilí na výrobu umělých materiálů s hierarchickou porézností. Bylo zjištěno, že tyto hierarchicky strukturované materiály mají zajímavé vlastnosti. Navzdory dosaženému pokroku jsou tyto umělé materiály obvykle amorfni. Vyrábět hierarchicky porézní materiály s vysoce uspořádanými vnitřními strukturami je stále náročné.⁵

1.2.2 Krystalinita

Krystalinita přímo nesouvisí s povrchem látky, avšak odráží pravidelnost porézní struktury. Při syntéze COF je nutné překonat problém s krystalizací, jelikož spojení molekulárních stavebních bloků silnými kovalentními vazbami často poskytuje amorfni nebo špatně definované materiály. Obecně, aby se získaly krystalické COF s vysoce uspořádanými strukturami, měly by mít syntetické procesy určitou reverzibilitu, aby se zamezilo tvorbě amorfni kineticky preferovaných produktů. Při procesu tvorby chemických vazeb může díky reverzibilitě reakce docházet ke korekci chyb ve struktuře. Vzniknou tak krystalické produkty s nejnižší volnou energií. Vysoká reverzibilita, avšak na druhou stranu, vede k omezené stabilitě. Při všech syntézách COF je tedy určitý stupeň reverzibility formační reakce považován za nezbytný pro konverzi kinetických amorfni meziproduktů na termodynamické krystalické produkty.^{4,7}

Byly popsány různé strategie pro zlepšení krystalinity COF, včetně výběru stavebních jednotek, optimalizací polykondenzačních reakcí, zlepšení planarity, modifikací postranních řetězců a další.^{7,8}

Struktury a vlastnosti monomerů používaných pro konstrukci COF mohou rovněž do značné míry ovlivnit krystalinitu sítě prostřednictvím aromatických interakcí, π - π vrstvení, dipolárních interakcí, sterických zábran a elektronickými efekty.⁷

Polykondenzační podmínky vzniku COF jsou jedním z běžných faktorů, které mohou ovlivnit krystalinitu. Reakční podmínky zahrnují kyselou nebo bazickou katalýzu, přidání modulátoru nebo rychlost dávkování monomerů. Například vysoce krystalické COF lze získat pomalým přidáváním monomerů, protože tato operace může zpomalit rychlost nukleace a růstu krystalů.⁸

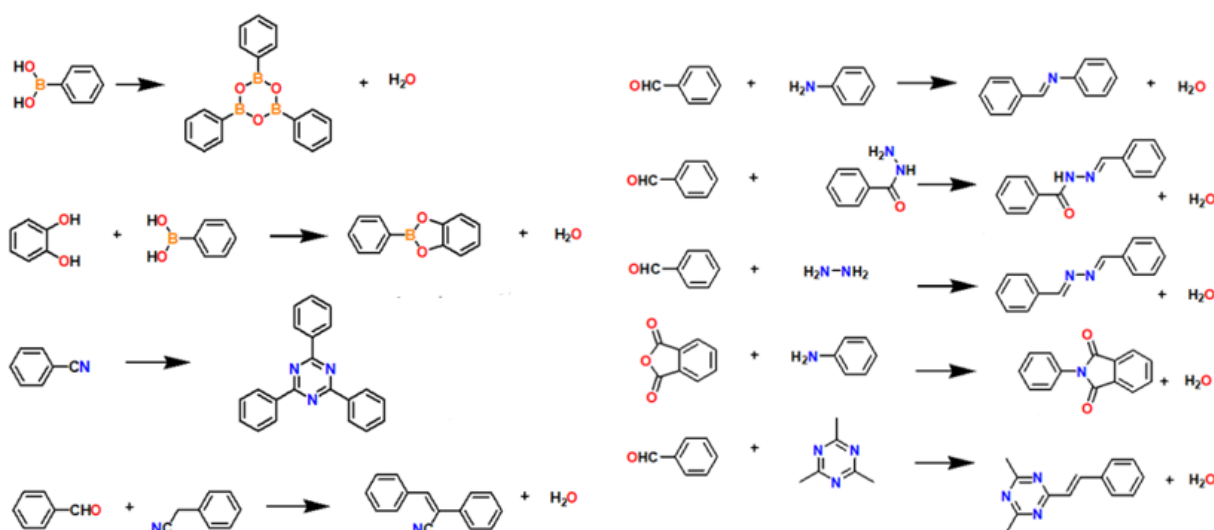
Planarita struktury dvourozměrných COF je důležitým faktorem, který může ovlivnit krystalinitu. Dobrá planarita struktury může podporovat vrstvení π - π jednotek COF, čímž se zlepšuje krystalinita. Některé monomery obsahující neplanární skupiny, jejichž struktura a nevýhodná prostorová orientace může narušit π - π interakce vrstev a v důsledku toho nakonec vznikají amorfni porézní polymery.⁸

Využití tvorby vodíkových vazeb nebo zavedení atomů fluoru do dvourozměrných COF se ukázalo jako účinný přístup ke zlepšení jejich krystalinity. Mezivrstevné vodíkové vazby ve dvourozměrných COF mohou uzamknout molekulární strukturu, zlepšit planaritu

dvourozměrných vrstev a tím zvýšit krystalinitu. Zavedení atomů fluoru může zvýšit mezivrstevové π - π interakce, čímž se také zlepší krystalinita.⁸

1.3 Syntézy a podmínky vzniku kovalentních organických sítí

První syntéza COF materiálů byla provedena v roce 2005 Yaghim a kol. vlastní kondenzací boronových kyselin za vzniku vazeb na bázi anhydridu boroxinu ve formě kruhů B_3O_3 . Tímto způsobem byl COF-1 připraven jako krystalický materiál samokondenzací kyseliny 1,4-fenylendiboronové (BDBA). Od té doby zaznamenaly COF významný pokrok a ukázaly své slibné potencionální aplikace v různých oblastech. Byla aplikována řada různých reakcí pro syntézu COF, přičemž některé používané reakce jsou uvedeny na obrázku (Obrázek 2).^{3,4,9}



Obrázek 2. Příklady kondenzačních reakcí typických při syntéze COF⁶

1.4 Syntézy kovalentních organických sítí prostřednictvím vazeb C=C

V poslední době si stále větší pozornost získává nový typ COF na bázi olefinů, který je syntetizován prostřednictvím Knoevenagelovy kondenzační reakce. Knoevenagelova kondenzace je široce užívaná organická reakce. Je efektivním nástrojem pro spojení mj. acetonitrilů s aldehydy nebo ketony za vzniku kyansubstituovaných olefinů s *cis* konfigurací za použití bazické katalýzy.^{10,11}

Následující text se zaměřuje na syntézu materiálů typu sp^2c -COF, pro které byly jako stavební jednotky využity právě rozmanité acetonitrily. Mezi nejčastěji používané patří 2,2'-(benzen-1,4-diyl)diacetonitril, který je v literatuře často nazýván jako 1,4-fenyldiacetonitril (PDAN). Vystupuje jako dvouramenný monomer v roli linkeru. Také 2,2',2''-(benzen-1,3,5-triyl)triacetonitril je často používán, avšak jako trojramenný monomer v roli uzlu. V literatuře je často nazýván jako benzen-1,3,5-triacetonitril (BTAN).

1.4.1 1,4-fenyldiacetonitril jako linker

1.4.1.1 Kovalentní organické sítě budované z trikarbaldehydů

Feng a kol. se v roce 2016 zabývali polykondenzační reakcí 1,4-fenyldiacetonitrilu s 1,3,5-tris(4-formylfenyl)benzenem, která vedla ke vzniku 2D poly(fenylvinylenové) sítě (**2DPPV-COF**). Syntéza byla prováděna v evakuované zatavené trubici v 1,2-dichlorbenzenu za katalýzy vodným Cs_2CO_3 . Směs se zahřívala na teplotu 150 °C po dobu 3 dnů. Termogravimetrická analýza ukázala, že takto připravený 2DPPV-COF je tepelně stabilní až do 400 °C. Jedna z nejvýznamnějších funkcí, kterou tento materiál má, je jeho elektrokatalýza redukční reakce kyslíku. Syntézu 2DPPV-COF zobrazuje (*Schéma 1*).¹¹

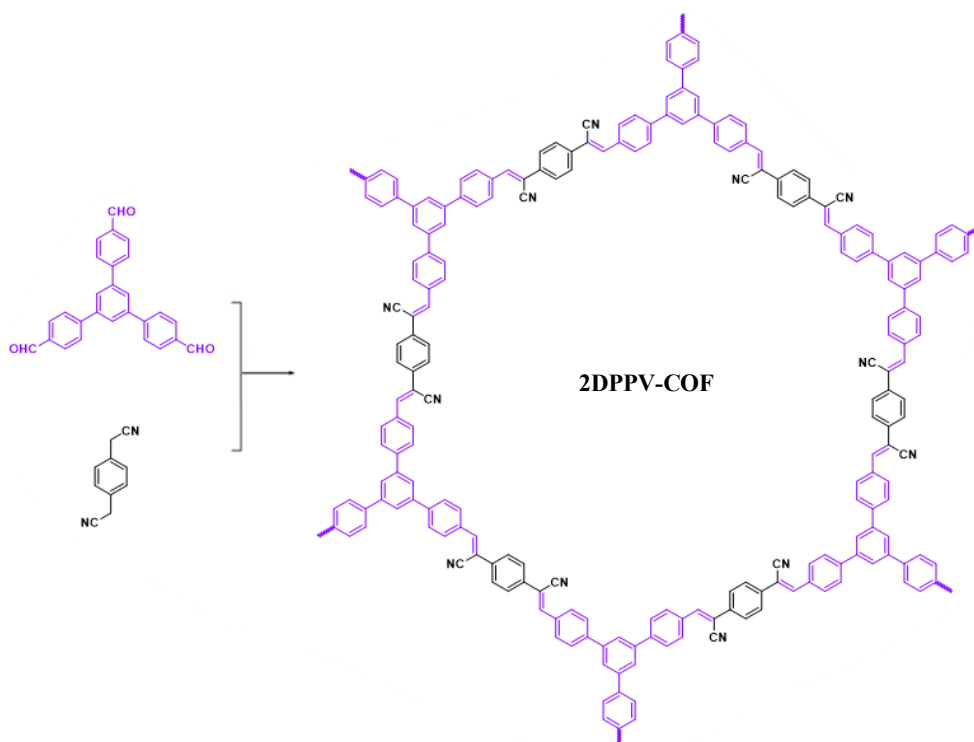


Schéma 1. Syntéza a struktura 2D poly(fenylvinylenové) sítě (2DPPV-COF)

Wei a kol. v roce 2016 syntetizovali COF na bázi kyanstilbenu. Syntetizovali čtyři různé COF, přičemž všechny vycházely z 1,4-fenylendiaronitrilu. Pro všechny reakce byly laděny reakční podmínky změnami rozpouštědel, bazí, reakční teploty a koncentrací 1,4-fenylendiaronitrilu. Srovnáním výsledků byla zvolena jako rozpouštědlo směs tetrahydrofuranu a methanolu, jako báze byl použit methanolát sodný v methanolu. Reakce byla prováděna za laboratorní teploty a za koncentrace výchozího 1,4-fenylendiaronitrilu $1,5 \text{ mol.l}^{-1}$.¹²

Jako první je zde popsána syntéza **Bn-CS-CMP** vycházející z 1,3,5-benzotrikarbaldehydu a 1,4-fenylendiaronitrilu. Směs byla míchána ve Schlenkově baňce za laboratorní teploty po dobu 1 dne.¹²

Druhá syntéza byla prováděna ve dvouhrdlé baňce s kulatým dnem. **TPA-CS-CMP** vychází z tris(4-formylfenyl)aminu a 1,4-fenylendiaronitrilu. Směs byla míchána za laboratorní teploty po dobu 1 dne. Syntézu Bn-CS-CMP a TPA-CS-CMP zobrazuje (Schéma 2).¹²

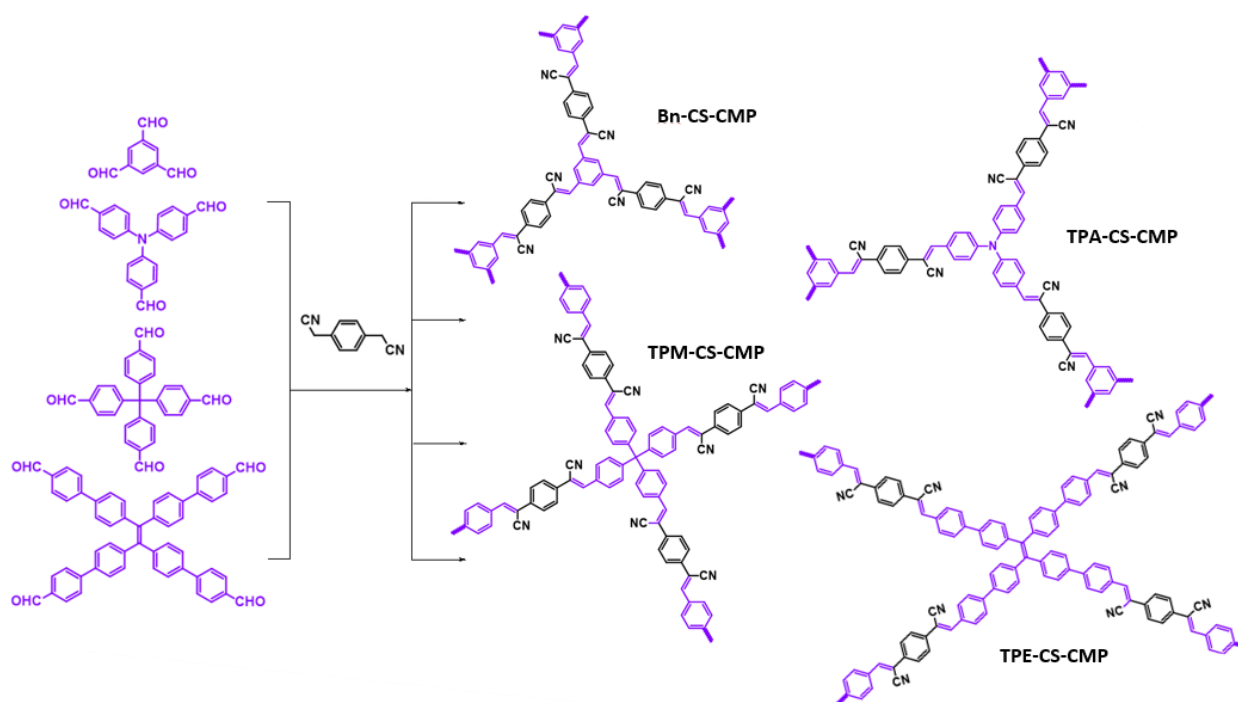


Schéma 2. Syntézy COF podle Wei a kol.

Li a kol. v roce 2022 syntetizovali COF na bázi tetrafenylethenu (ETCB). Reakci prováděli podle autorů Wei a kol., avšak jako rozpouštědlo použili 1,4-dioxan a jako katalyzátor vodný roztok KOH. Směs byla zahřívána na teplotu 110 °C po dobu 3 dnů. Vzniklý COF byl tepelně stabilní až do teploty 610 °C. COF byl zkoumán kvůli jeho luminiscenci a bylo zjištěno, že látka vyzařuje jasně žluté světlo, díky čemuž může být využita do LED.¹³

V roce 2019 Zhao a kol. syntetizovali COF na bázi triazinu. Při syntéze se vycházelo z 1,4-fenylendiacetonitrilu (**PDAN**) a 2,4,6-tris(4-formylfenyl)-1,3,5-triazinu (**TFPT**). Tato reakce byla těžko realizovatelná, avšak po mnoha pokusech byly nalezeny optimální reakční podmínky, při kterých byl získán materiál s dobrou krystalinitou. Jako katalyzátor byl použit vodný Cs₂CO₃ a jako rozpouštědlo byl použit 1,4-dioxan obsahující 0,5 % chloroformu. Tato směs byla zahřívána na teplotu 120 °C po dobu 3 dnů. Zhao a kol. se pokusili použít TP-COF jako fotokatalyzátor pro regeneraci NADH. Díky tomu by materiál mohl být použit jako umělý PSI systém (fotosystém I) pro syntézu L-glutamátu. Syntézu TP-COF zobrazuje (Schéma 3).¹⁴

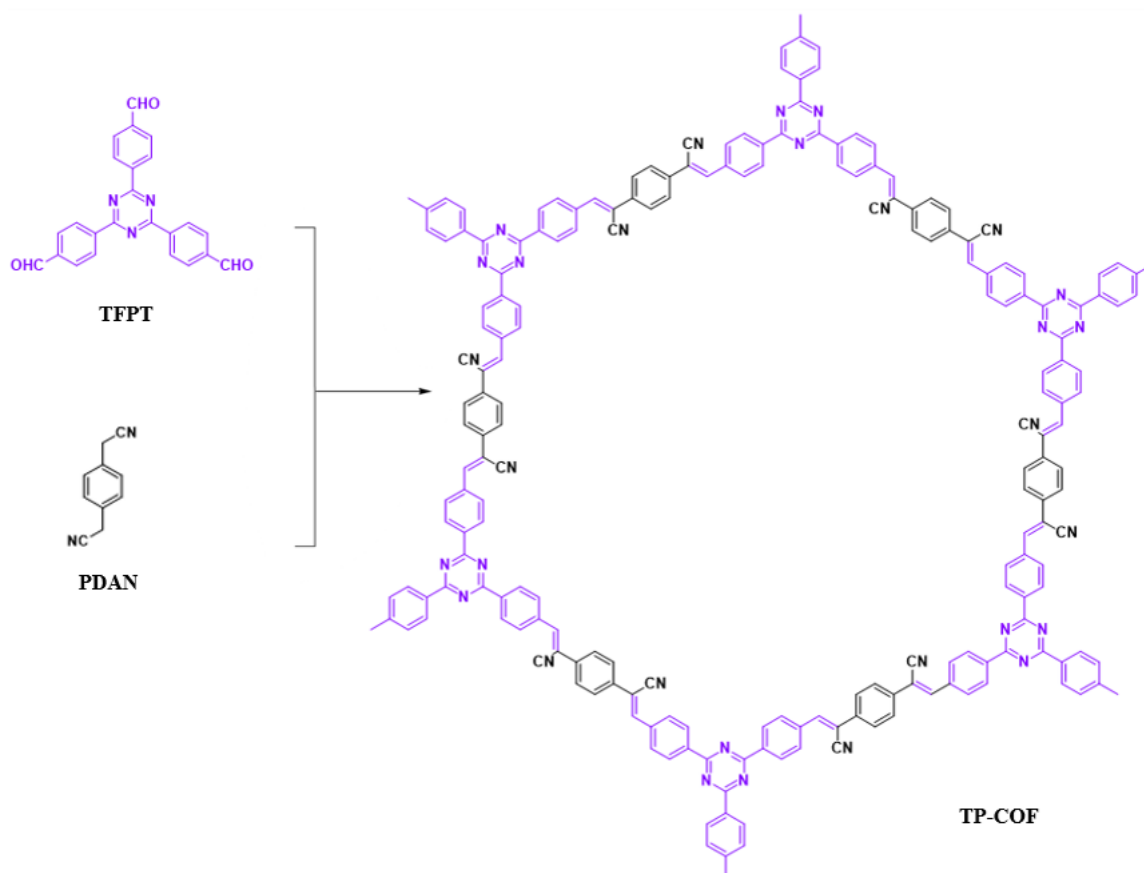


Schéma 3. Syntéza TP-COF

1.4.1.2 Kovalentní organické sítě budované z tetrakarbaldehydů

Wei a kol. v roce 2016 syntetizovali COF na bázi kyanstilbenu. Kromě již dvou zmiňovaných Bn-CS-CMP a TPA-CS-CMP byl syntetizován i **TPM-CS-CMP**, který vychází z tetrakis(4-formylfenyl)methanu a 1,4-fenylendiacetonitrilu. Syntéza je obdobná jako u TPA-CS-CMP.¹²

Jako poslední byl syntetizován **TPE-CS-CMP**, který vychází z 4',4''',4''''',4''''''-(ethen-1,1,2,2-tetrayl)tetrakis(1,1'-bifenyl-4-karbaldehydu) (**ETCB**) a 1,4-fenylendiacetonitrilu. Rozpouštědlo i katalyzátor jsou obdobné, jako u již zmiňovaných COF, syntetizovaných Wei a kol.. Směs byla míchána ve dvouhrdlé baňce s kulatým dnem za laboratorní teploty po dobu 40 hodin. Syntéza TPM-CS-CMP a TPE-CS-CMP je zobrazena v (Schéma 2).¹²

Jin a kol. v roce 2017 syntetizovali COF z tetrakis(4-formylfenyl)pyrenu (**TFPPy**) a 1,4-fenylendiacetonitrilu (**PDAN**). Syntéza byla katalyzována vodným NaOH a jako rozpouštědlo byla použita směs mesitylenu a 1,4-dioxanu v poměru 1:5. Směs byla zahřívána na 90 °C po dobu 3 dnů. Reakce byly prováděny pod argonem za použití Schlenkovy techniky. Syntézu COF zobrazuje (Schéma 4).¹⁵

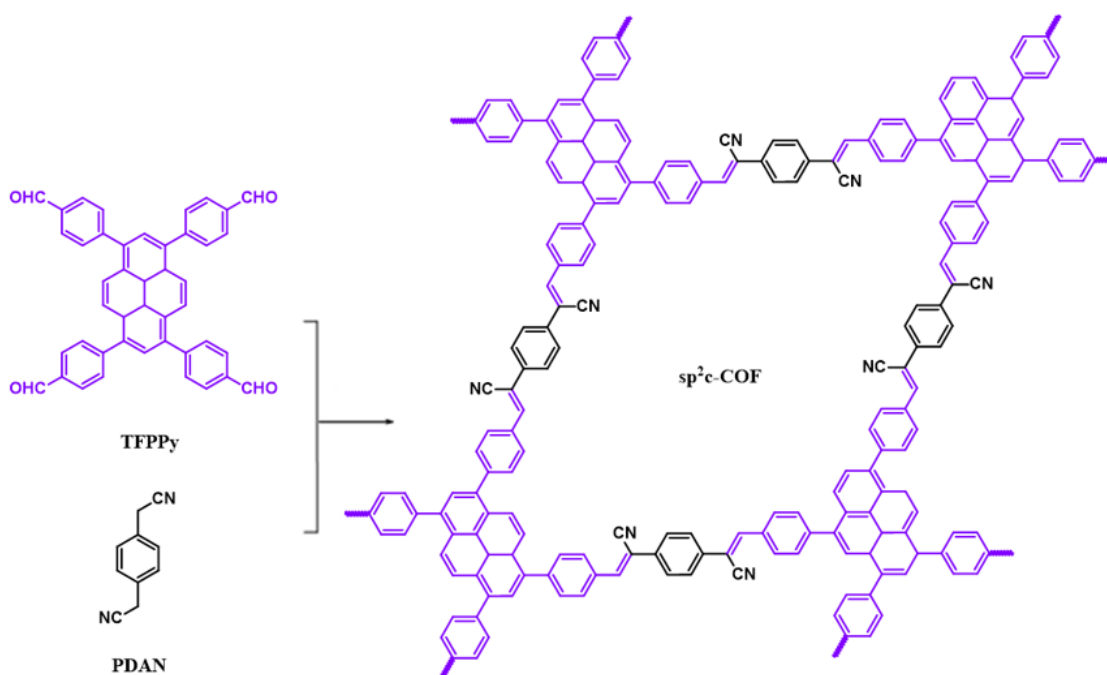


Schéma 4. Syntéza sp^2c -COF

Li a kol. v roce 2020 studovali tento COF jako vhodný materiál na vychytávání urania z odpadních vod. Tento sp^2c -COF modifikovali převedením kyanskupin na amidoximové skupiny za pomoci hydroxylaminu. Takto modifikovaný sp^2c -COF vykazuje selektivní detekci a absorpci UO_2^{2+} za kyselých podmínek.¹⁶

V roce 2019 Cheng a kol. připravili nový COF na bázi porfinu. Materiál pod názvem **Por- sp^2c -COF** syntetizovali z výchozích 5,10,15,20-tetrakis(4-benzaldehyd)porfyrinu (***p*-Por-CHO**) a 1,4-fenylendiaronitrilu (**PDAN**). Syntéza byla prováděna v 1,2-dichlorbenzenu s vodným roztokem DBU v zatavené evakuované trubici. Směs byla zahřívána na teplotu 80 °C po dobu 3 dnů. Aby byl získán COF s vysokou krystalinitou, byly optimalizovány reakční podmínky změnami rozpouštědel, teplot, katalyzátorů a jejich koncentrací. Por- sp^2c -COF vykazuje vysokou chemickou stabilitu, a to i za drsných podmínek, jako například v koncentrovaných roztocích kyselin a zásad. Materiál byl testován jako účinný katalyzátor pro aerobní oxidaci aminů na iminy. Syntézu Por- sp^2c -COF zobrazuje (Schéma 5).¹⁰

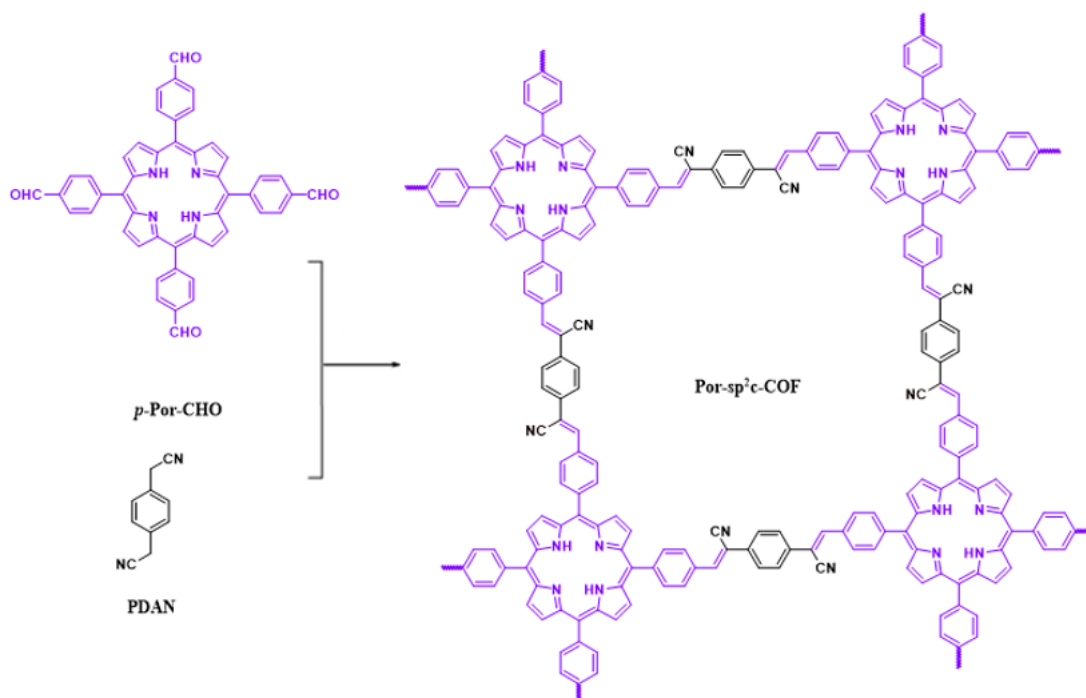


Schéma 5. Syntéza Por- sp^2c -COF

V roce 2021 Luo a kol. syntetizovali COF na bázi tetrafenylethylenu. Materiál pod názvem **ETB-PAN-COF** syntetizovali z výchozích 1,4-fenylendiacetonitrilu (**PDAN**) a 4,4',4'',4'''-(ethen-1,1,2,2-tetrayl)tetrabenzaldehydu (**ETB**). Jako rozpouštědlo byla použita směs 1,2-dichlorbenzenu s ethanolom v poměru 1:1. Jako katalyzátor byl použit vodný roztok KOH. Syntéza byla prováděna v zatavené trubici, která byla zahřívána na teplotu 120 °C po dobu 3 dnů. ETB-PAN-COF byl zkoumán pro jeho elektrochemiluminiscenci. Syntézu ETB-PAN-COF zobrazuje (Schéma 6).¹⁷

2022 Yan a kol. také syntetizovali COF z ETB. Materiál nazvali sp^2 -TPE-COF. Jako rozpouštědlo zde použili směs mesitylenu a dioxanu v poměru 5:1. Jako katalyzátor byl použit vodný NaOH. Směs v trubici byla zatavena pod vakuem a zahřívána na teplotu 120 °C po dobu 3 dnů. Materiál byl zkoumán kvůli jeho využití pro detekci a zachycení iontů mědi z vodných roztoků.¹⁸

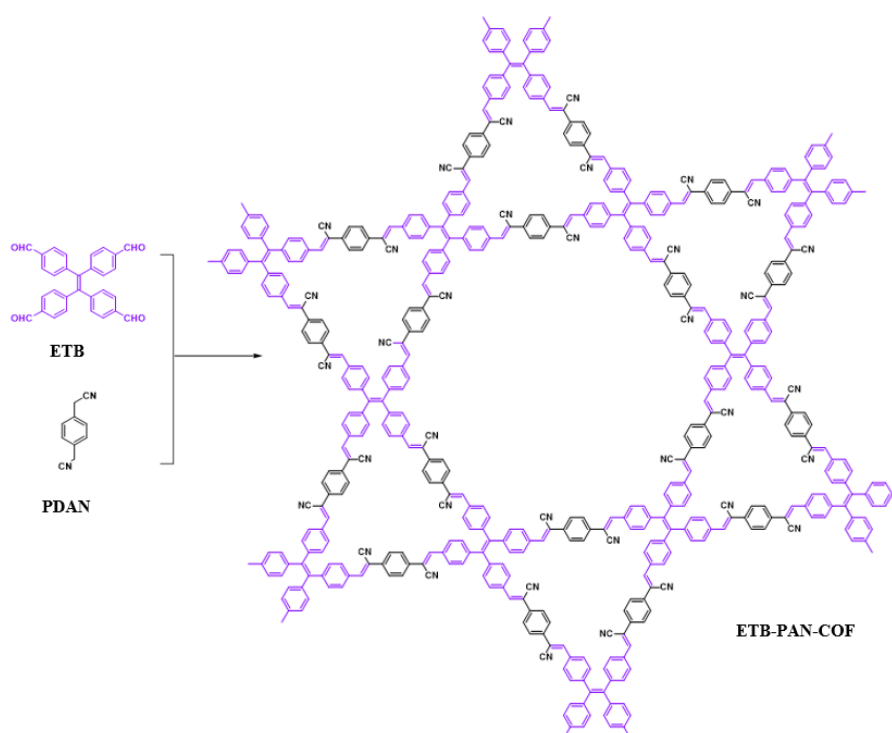


Schéma 6. Syntéza ETB-PAN-COF

Wang a kol. v roce 2021 syntetizovali COF na bázi cyklooktatettrathiofenu. Jelikož se jedná o trojrozměrný COF, je jeho syntéza složitější než u dvojrozměrných COF. Při syntéze **BUCT-COF-4** se vychází z 1,4-fenylendiacetonitrilu (**PDAN**) a z tetraaldehydu na bázi

cyklooktatettrathiofenu (**COThP-CHO**). Materiál s dobrou krystalinitou byl získán za použití směsi 1,2-dichlorbenzenu s methanolem jako rozpouštědla v poměru 5:1. Jako katalyzátor byl použit ethanolát sodný rozpuštěný v bezvodém methanolu. Směs byla zahřívána v rozmezí teplot od 90–110 °C po dobu 3 dnů. Termogravimetrická analýza ukázala, že COF je tepelně stabilní do teploty 352 °C. Struktura krystalové mřížky BUCT-COF-4 je ortorombická. Autoři zde pomocí Knoevenagelovy syntézy připravili první trojrozměrný COF prostřednictvím konstrukce vazeb C=C.¹⁹

Yuan a kol. roku 2021 syntetizovali COF na bázi BINOL²-C. Chirální COF byl syntetizován z výchozího **BINOL²-C** a **PDAN**, kdy jako rozpouštědlo byla použita směs dioxanu, methanolu a acetonitrilu nebo mesitylenu. Jako katalyzátor byl použit vodný roztok KOH. Směs byla zahřívána na teplotu 120 °C po dobu 4 dnů.²⁰

V roce 2022 Jin a kol. syntetizovali COF materiály, přičemž se v jejich práci zaměřovali na to, aby materiály měly hexagonální topologii. V práci bylo zmíněno pět COF, které vychází z 1,4-fenylendiacetonitrilu (**PDAN**), přičemž jejich syntéza bude postupně popsána níže.²¹

První materiál nese název **sp²c-COF-6** a byl syntetizován z **PDAN** a tetraaldehydu na bázi pyrenu **2,7-PTDCA**. Jako rozpouštědlo byl použit 1,4-dioxan a jako katalyzátor vodný KOH. Zkumavka se směsí byla uzavřena pod vakuem a zahřívána na teplotu 110 °C po dobu 3 dnů.²¹

Další materiál má název **sp²c-COF-7** a byl syntetizován z **PDAN** a tetraaldehydu na bázi pyrenu **1,6-PTDCA**. Jako rozpouštědlo zde byl použit 1,4-dioxan a jako katalyzátor vodný NaOH. Zkumavka se směsí byla zatavena pod vakuem a ohřívána na teplotu 90 °C po dobu 3 dnů.²¹

Třetí materiál má název **sp²c-COF-8** a byl syntetizován z **PDAN** a tetraaldehydu na bázi trifenylnu **TP-TDA**. Jako rozpouštědlo byla použita směs 1,2-dichlorbenzenu a ethanolu v poměru 1:1 a jako katalyzátor byl použit TBAH v methanolu. Zkumavka byla zatavena pod vakuem a ohřívána na teplotu 120 °C po dobu 3 dnů.²¹

Čtvrtý materiál nese název **sp²c-COF-9** a byl syntetizován z **PDAN** a tetraaldehydu na bázi benzodithiofenu **BDT-TDA**. Jako rozpouštědlo byla použita směs 1,2-dichlorbenzenu a ethanolu v poměru 1:1 a jako katalyzátor byl použit TBAH v methanolu. Zkumavka byla zatavena pod vakuem a zahřívána na teplotu 90 °C po dobu 3 dnů.²¹

Jako poslední byl syntetizován materiál pod názvem **sp²c-COF-10** a byl syntetizován z PDAN tetraaldehydu na bázi benzothiodiazolu **BTz-TDA**. Jako rozpouštědlo byla použita směs anisolu a ethanolu v poměru 1:1 a jako katalyzátor byl použit TBAH v methanolu. Zkumavka byla zatavena pod vakuem a ohřívána na teplotu 120 °C po dobu 3 dnů.²¹

1.4.1.3 Kovalentní organické sítě budované z hexakarbalehdu

V roce 2019 Xu a kol. připravili COF na bázi hexaazatrinaftalenu. Materiál pod názvem **CCP-HATN** syntetizovali z výchozího 2,3,8,9,14,15-hexa(4-formylfenyl)dichinoxalino[2,3-a:2',3'-c]fenazinu (**HATN-6CHO**) a 1,4-fenylendiacetonitrilu (**PDAN**). Aby byl získán krystalický produkt, bylo optimalizací reakčních podmínek zjištěno, že nejlepší výsledky poskytovala směs rozpouštědel 1,2-dichlorbenzenu a dimethylacetamidu (1:1). Jako katalyzátor byl použit vodný Cs₂CO₃. Tato směs byla v evakuované zatavené trubici zahřívána na teplotu 120 °C po dobu 3 dnů. COF byl zkoumán kvůli jeho využití jako katodový materiál pro lithium-iontové baterie. Syntézu CCP-HATN zobrazuje (Schéma 7).²²

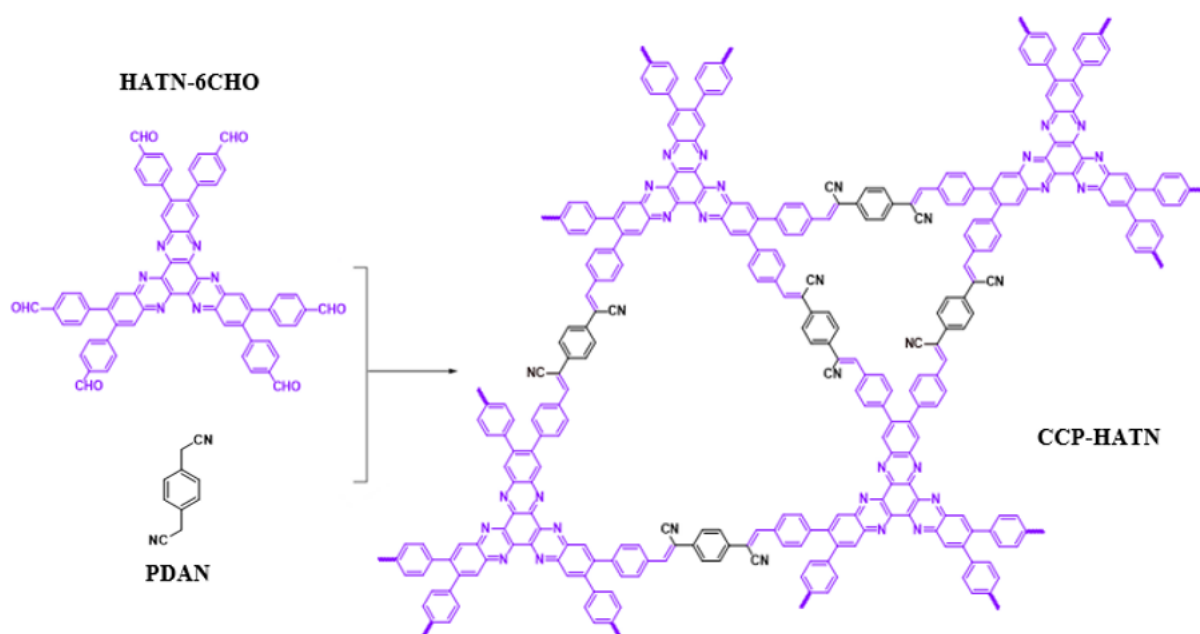


Schéma 7. Syntéza CCP-HATN

1.4.2 Benzen-1,3,5-triacetonitril jako uzlová molekula

1.4.2.1 Kovalentní organické sítě budované z dikarbaldehydů

V roce 2017 Wang a kol. syntetizovali COF pod názvem **PCP-MF**. Při syntéze se vycházelo z triacetonitrilu (**BTAN**) a 4,4'-(2,1,3-benzothiadiazol-4,7-diyl)bisbenzaldehydu (**BT-BA**). Jako rozpouštědlo byl použit tetrahydrofuran a jako katalyzátor *tert*-butylalkoholát draselný v tetrahydrofuranu. Poté byla směs míchána při teplotě 80 °C po dobu 12 hodin. PCP-MF se zkoumal jako heterogenní fotokatalyzátor pro oxidativní hydroxylaci arylboronových kyselin. Syntéza PCP-MF je znázorněna v (Schéma 8).²³

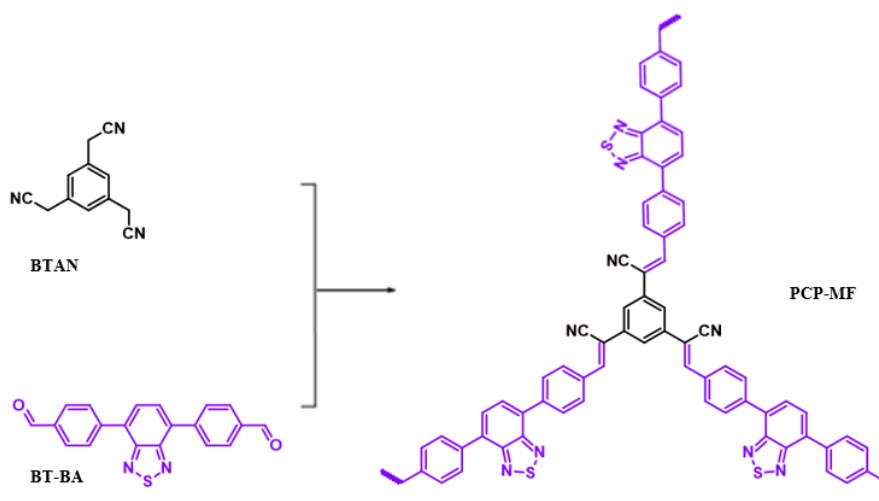


Schéma 8. Syntéza PCP-MF

V roce 2020 Cui a kol. syntetizovali COF nesoucí naftalenový linker. Materiál pod názvem **NDA-TN** byl syntetizován z triacetonitrilu a naftalen-2,6-dikarbaldehydu. Optimalizací reakčních podmínek bylo zjištěno, že nejlepší krystalinitu vykazoval materiál za použití směsi 1,2-dichlorbenzenu a butanolu (9:1) jako rozpouštědla a vodného NaOH jako katalyzátoru. Směs byla zatavena v evakuované reakční trubici a zahřívána na teplotu 120 °C po dobu 3 dnů.²⁴

V téže roce Cui a kol. syntetizovali COF s bifenylovým linkerem. Materiál pod názvem **BDA-TN** byl syntetizován z triacetonitrilu a 4,4'-bifenyldikarbaldehydu. Reakční podmínky byly totožné jako u NDA-TN. Syntézu obou COF zobrazuje (Schéma 9).²⁴

NDA-TN i BDA-TN byly dále podrobeny reakcím s triethylaminem a hydroxylamoniumchloridem za vzniku NDA-TN-AO resp. BDA-TN-AO. Tyto COF nesoucí amidoximové skupiny byly zkoumány kvůli jejich schopnosti vycytávání uranu z mořské vody.²⁴

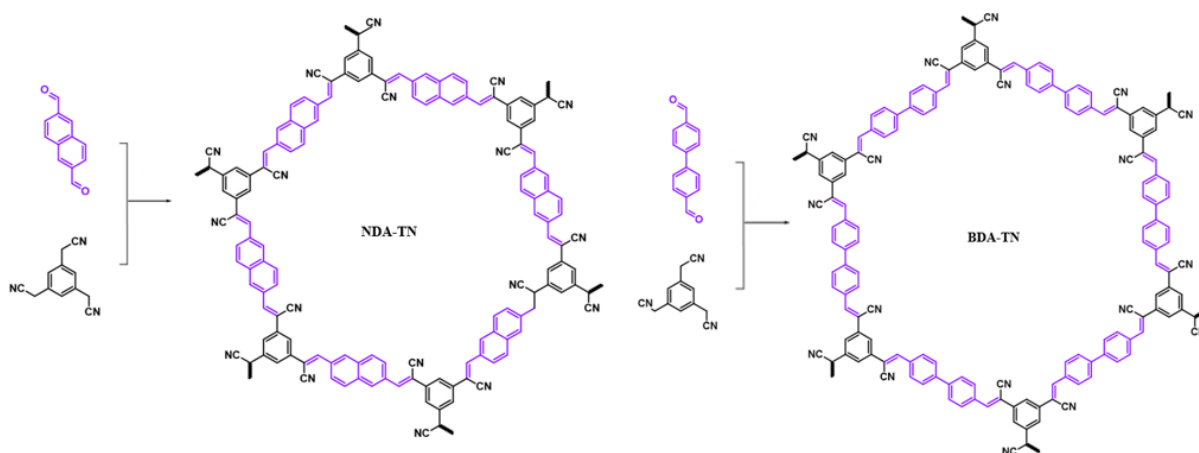


Schéma 9. Syntéza NDA-TN a BDA-TN

Song a kol. v roce 2021 syntetizovali COF na bázi tereftaldehydu. Materiál pod názvem **COF-CN** syntetizovali z výchozího triacetonitrilu a tereftaldehydu. Jako rozpouštědlo byl zvolen 1,2-dichlorbenzen a za katalyzátor použili vodný roztok NaOH. Reakci prováděli v zatavené trubici, ve které se směs zahřívala na teplotu 150 °C po dobu 5 dnů. Redukcí pomocí LiAlH_4 se získá **COF-NH₂**, který byl studován pro jeho schopnost extrakce per- a polyfluoralkylových látek, které způsobují různé enviromentální i zdravotní problémy.²⁵

Ozdemir a kol. se v roce 2015 také zabývali syntézou COF na bázi tereftaldehydu. Jako rozpouštědlo použili tetrahydrofuran a jako bázi *tert*-butylalkoholát draselný v tetrahydrofuranu. Syntéza byla prováděna za laboratorních podmínek a směs byla míchána po dobu 3 hodin. Výtěžek zde byl téměř kvantitativní. Materiál byl zkoumán kvůli jeho schopnosti detekovat kovy v roztocích, zejména vysokou selektivitu vykazoval u kationtů Fe^{2+} a Fe^{3+} . Syntézu **COF-CN** zobrazuje (*Schéma 10*).²⁶

V roce 2017 Yassin a kol. syntetizovali také COF na bázi tereftaldehydu. Jako rozpouštědlo použili tetrahydrofuran a *tert*-butylalkohol. Jako katalyzátor použili *tert*-butylalkoholát draselný. Mimo jiné syntetizovali i COF na bázi benzen-1,3,5-trikarbaldehydu.²⁷

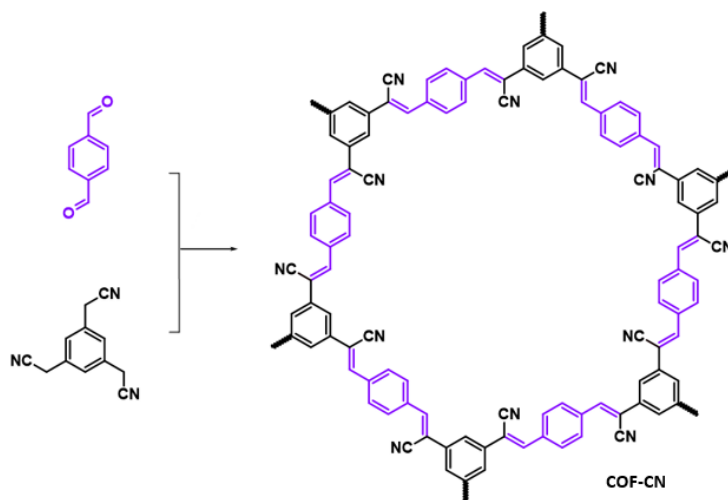


Schéma 10. Syntéza COF-CN

V nedávné době byly připraveny také COF, které využívají linkery s trojnými vazbami. Zhang a kol. v roce 2021 syntetizovali COF na bázi 4,4'-(ethyn-1,2-diyl)dibenzaldehydu. Při syntéze materiálu pod názvem **ED-TN COF** se vycházelo z 4,4'-(ethyn-1,2-diyl)dibenzaldehydu (**ED**) a triacetonitrilu (**TN**). Pro krystalický COF bylo optimalizací reakčních podmínek zjištěno, že nejlepší krystalinity se dosahuje za použití směsi 1,2-dichlorbenzenu a butan-1-olu jako rozpouštědla a vodného roztoku KOH jako katalyzátoru. Reakce byla prováděna v zatavené evakuované trubici, která byla zahřívána na teplotu 120 °C po dobu 4 dnů.²⁸

Zhang a kol. zároveň s ED-TN COF syntetizovali také COF na bázi 4,4'-(buta-1,3-diyn-1,4-diyl)dibenzaldehydu. Materiál pod názvem **BD-TN COF** vychází z uvedeného dialdehydu (**BD**) a triacetonitrilu (**TN**). Jako rozpouštědlo byla použita směs 1,2-dichlorbenzenu a butan-1-olu. Jako katalyzátor byl použit vodný roztok KOH. Reakce byla prováděna v zatavené evakuované trubici, která byla zahřívána na teplotu 120 °C po dobu 4 dnů. Syntézu obou COF zobrazuje (*Schéma 11*).²⁸

ED-TN COF i DB-TN COF byly dále modifikovány reakcí s triethylaminem a hydroxylamonium-chloridem, díky čemuž došlo k transformaci kyanskupin na amidoximové skupiny. Takto modifikované COF byly nazvány ED-TN-AO a DB-TN-AO. Materiály byly zkoumány kvůli jejich schopnosti vychytávání uranu z mořské vody.²⁸

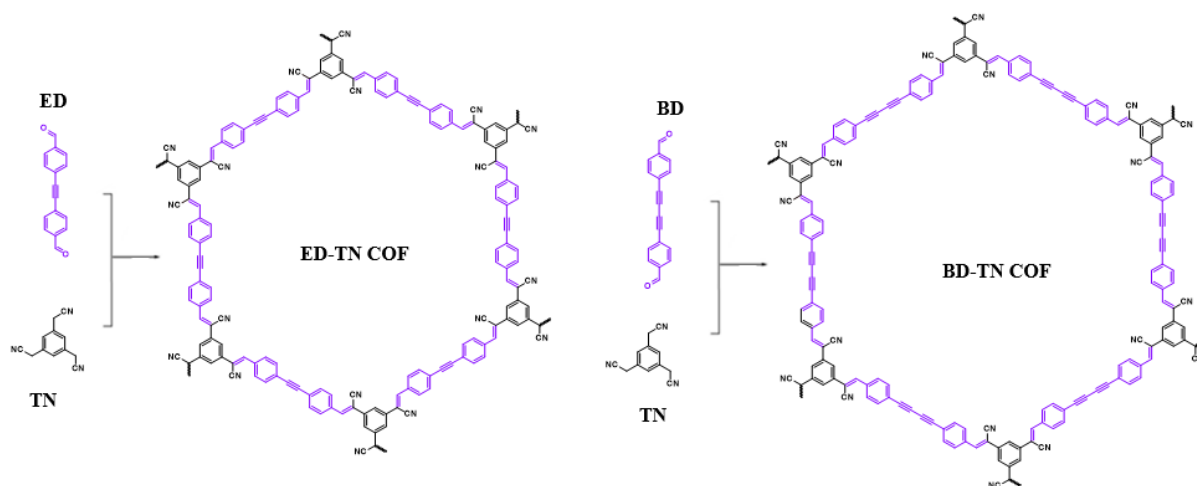


Schéma 11. Syntéza ED-TN COF a BD-TN COF

1.4.2.2 Kovalentní organické sítě budované z trikarbaldehydů

Yassin a kol. v roce 2017 syntetizovali COF pod názvem P6. Vycházelo se z triacetonitrilu a benzen-1,3,5-trikarbaldehydu. Jako rozpouštědlo byly použity tetrahydrofuran a *tert*-butylalkohol. Jako katalyzátor byl zvolen *tert*-butylalkoholát draselný. Směs byla zahřívána na teplotu 70 °C po dobu 24 hodin. P6 byl zkoumán jako slibný kandidát pro absorpci oxidu uhličitého. Syntézu P6 zobrazuje (Schéma 12).²⁷

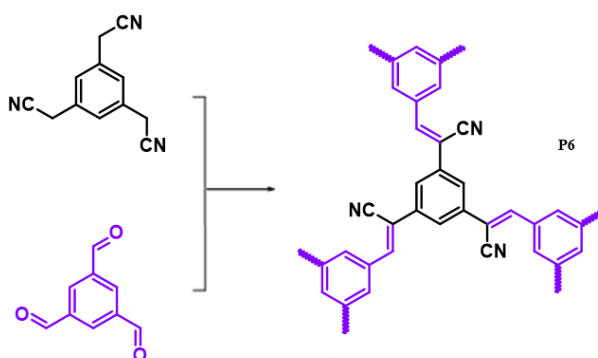


Schéma 12. Syntéza P6 podle Yassin a kol.

Cui a kol. v roce 2020 syntetizovali COF na bázi triazinu. Materiál pod názvem **TFPT-BTAN** byl syntetizován z výchozích 2,4,6-tris(4-formylfenyl)-1,3,5-triazinu (**TFPT**) a triacetonitrilu (**BTAN**). Aby byl získán COF s co největší krystalinitou, byly zkoumány

struktury produktů v závislosti na použitých rozpouštědlech, katalyzátorech nebo teplotách. Jako rozpouštědlo byl použit 1,2-dichlorbenzen a jako katalyzátor DBU. Zkumavka s reakční směsí byla zatavena za vakua a po dobu 5 dnů byla zahřívána na teplotu 90 °C. TFPT-BTAN byl následně podroben amoxidaci reakcí s hydroxylamonium-chloridem, kdy výsledný materiál měl název TFPT-BTAN-AO. Tento materiál byl zkoumán kvůli jeho schopnosti detekce a vychytávání urania z vody. Syntézu TFPT-BTAN zobrazuje (Schéma 13).²⁹

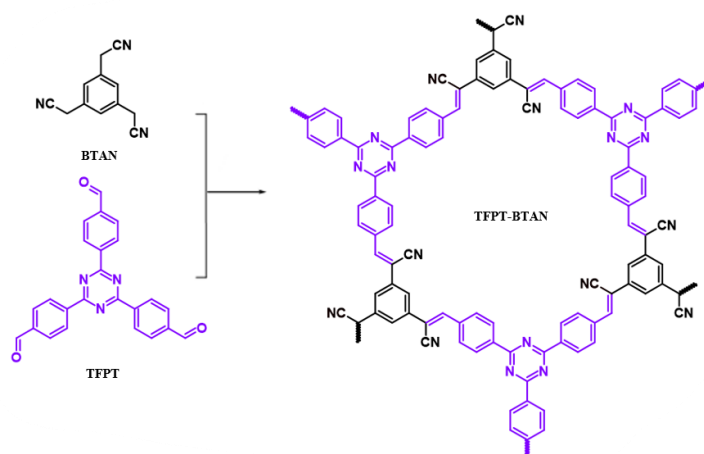


Schéma 13. Syntéza TFPT-BTAN

2020 Wu a kol. syntetizovali COF na bázi 1,3,5-tris(4-formylfenyl)benzenu (**TFPB**). Materiál pod názvem **TFPB-BTAN** byl syntetizován z výchozího TFPB a triacetonitrilu (**BTAN**). Jako rozpouštědlo byl použit 1,2-dichlorbenzen a jako katalyzátor 1,5-diazabicyklo[5.4.0]-5-undecen. Zkumavka se směsí byla zatavena pod vakuem a po dobu 3 dnů byla zahřívána na teplotu 90 °C a další 3 dny na teplotu 120 °C. Modifikovaný materiál, připravený převedením kyanskupin na amidoximové, byl zkoumán kvůli jeho schopnosti vychytávání UO_2^{2+} z mořské vody. Syntézu TFPB-BTAN zobrazuje (Schéma 14).³⁰

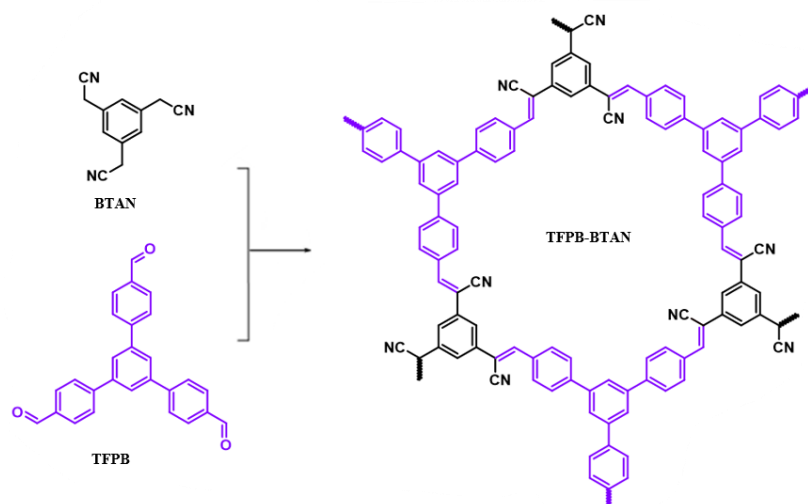


Schéma 14. Syntéza TFPB-BTAN

1.4.2.3 Kovalentní organické sítě budované z tetrakarbaldydu

Thirion a kol. v roce 2016 syntetizovali materiál pod názvem **COP-156**. Při syntéze se vycházelo z triacetonitrilu a tetrakis(4-formylfenyl)methanu. Jako rozpouštědlo byl použit tetrahydrofuran a jako báze *tert*-butylalkoholát draselný v tetrahydrofuranu. Směs byla míchána za laboratorní teploty po dobu 12 hodin. Materiál byl následně podroben reakcím s boran dimethylsulfidem za vzniku aminu nebo s hydroxilaminem za vzniku amoxidu. Tyto materiály byly zkoumány kvůli jejich schopnosti absorpce oxidu uhličitého a schopnosti vychytávání urania. Syntéza COP-156 je znázorněna v (Schéma 15).³¹

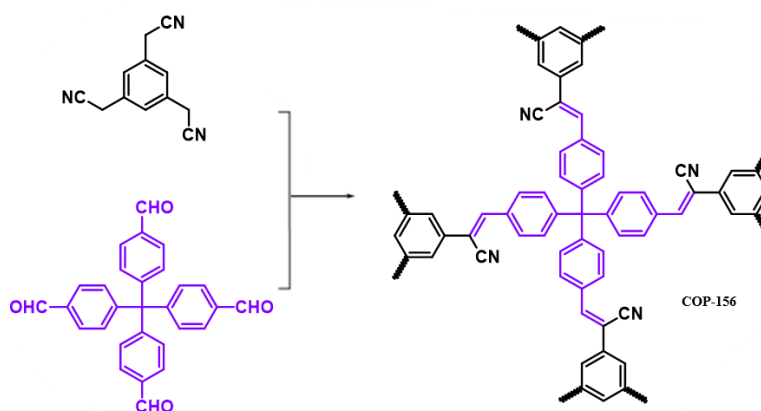


Schéma 15. Syntéza COP-156

1.4.3 Další sloučeniny vycházející z acetonitrilů

Kromě kovalentních organických sítí z triacetonitrilu a 1,4-fenylendiacetonitrilu, kterými se podrobněji zabýval předchozí text, byly prováděny syntézy i z jiných typů acetonitrilů. Některé příklady syntéz používající odlišné acetonitrily budou zmíněny v následujícím textu.

V roce 2021 Lu a kol. syntetizovali materiál pod názvem **TCPB-DMTA-COF**. Při syntéze vycházeli z 1,3,5-tris(4-kyanmethylfenyl)benzenu (**TCPB**) a 2,5-dimethoxy-tereftalaldehydu (**DMTA**). Optimalizací reakčních podmínek bylo zjištěno, že nejlepší krystalinitu vykazuje materiál za použití směsi mesitylenu a dioxanu v poměru 1:3 jako rozpouštědla. Jako katalyzátor byl použit vodný roztok KOH. Zkumavka se směsí byla zatavena pod vakuem a zahřívána na teplotu 90 °C po dobu 5 dní. Tento materiál byl zkoumán kvůli jeho využití jako katalyzátoru pro fotoindukovanou radikálovou polymeraci. Syntézu TCPB-DMTA-COF zobrazuje (Schéma 16).³²

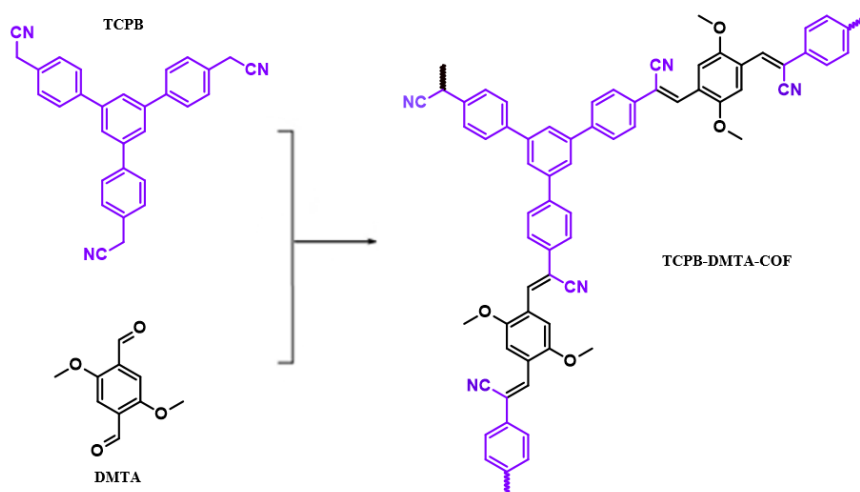


Schéma 16. Syntéza TCPB-DMTA-COF

Jako další příklad lze uvést COF materiály syntetizované Jin a kol. z roku 2022. Kromě již zmíněných syntéz s PDAN (viz kap. 1.4.1.2) autoři na syntézu tří COF využili i acetonitrilový dvojamenný linker **BPyDAN** na bázi 2,2'-bipyridylu. U všech syntéz byla použita směs ethanolu a 1,2-dichlorbenzenu jako rozpouštědla a jako báze byl použit TBAH v methanolu. Směsi ve zkumavce byly uzavřeny pod vakuem a zahřívány na teplotu 120 °C po dobu 3 dnů. Zmíněný BPyDAN reagoval s **2,7-PTDCA**, **BDT-TDA** i **BTz-TDA** s výtěžky okolo 84 %. Materiály byly nazvány sp²c-COF-12, sp²c-COF-13 a sp²c-COF-14.²¹

V roce 2022 Xu a kol. syntetizovali materiál pod názvem **V-2D-COF-3**. Tento COF vychází z 2,2'-([1,1'-bifenyl]-4,4'-diyl)diacetonitrilu (**BDAN**) a **TFPB**. Jako rozpouštědlo byl k syntéze použit dimethylacetamid a jako báze vodný roztok uhličitanu cesného. Zkumavka se směsí byla uzavřena pod vakuem a zahřívána na teplotu 120 °C po dobu 3 dní. Jako další příklad reakce BDAN by mohla být uvedena syntéza s HATN-6CHO, kterou taktéž prováděli Xu a kol. a materiál nazvali V-2D-COF-4. Syntézu V-2D-COF-3 zobrazuje (*Schéma 17*).³³

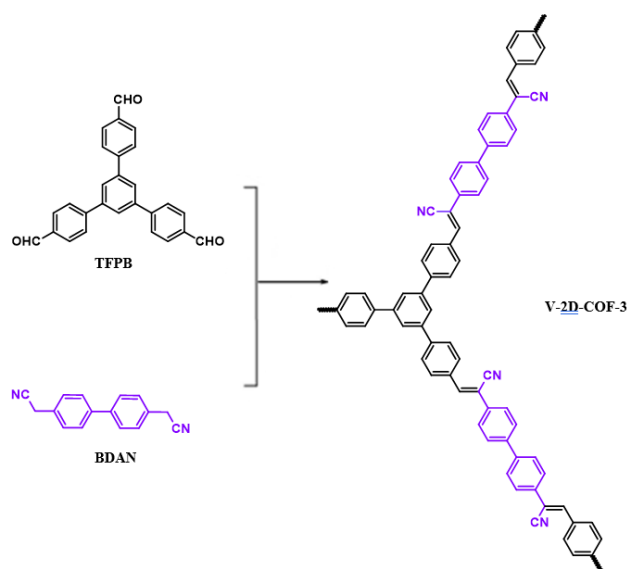


Schéma 17. Syntéza V-2D-COF-3

V roce 2021 Luo a kol syntetizovali materiál pod názvem **ETB-TAN-COF**. Při syntéze se vychází z diacetonitrilu (**TAN**) a **ETB**. Jako rozpouštědlo byla použita směs 1,2-dichlorbenzenu a ethanolu v poměru 1:1. Jako katalyzátor byl použit vodný roztok KOH. Zkumavka se směsí byla zahřívána na teplotu 120 °C po dobu 3 dní. Syntézu ETB-TAN-COF zobrazuje (*Schéma 18*).¹⁷

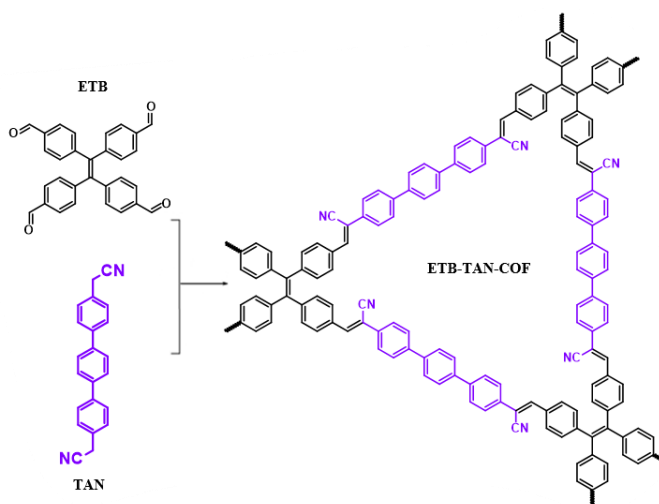


Schéma 18. Syntéza ETB-TAN-COF

V roce 2021 Xu a kol. syntetizovali materiál pod názvem **2D CCP-Th**. Tento COF vychází z 2,2'-([2,2'-bithiofen]-5,5'-diy)diacetonitrilu (**ThDAN**) a **HATN-6CHO**. Jako rozpouštědlo byla použita směs 1,2-dichlorbenzenu a dimethylacetamidu v poměru 3:1. Jako katalyzátor byl použit roztok hydroxidu tetraethylamonného. Zkumavka se směsí byla zatavena pod vakuem a zahřívána na teplotu 150 °C po dobu 3 dnů. COF byl zkoumán jako potenciální materiál pro výrobu fotokatod pro redukci H^+ z vody. Syntézu 2D CCP-Th zobrazuje (*Schéma 19*).³⁴

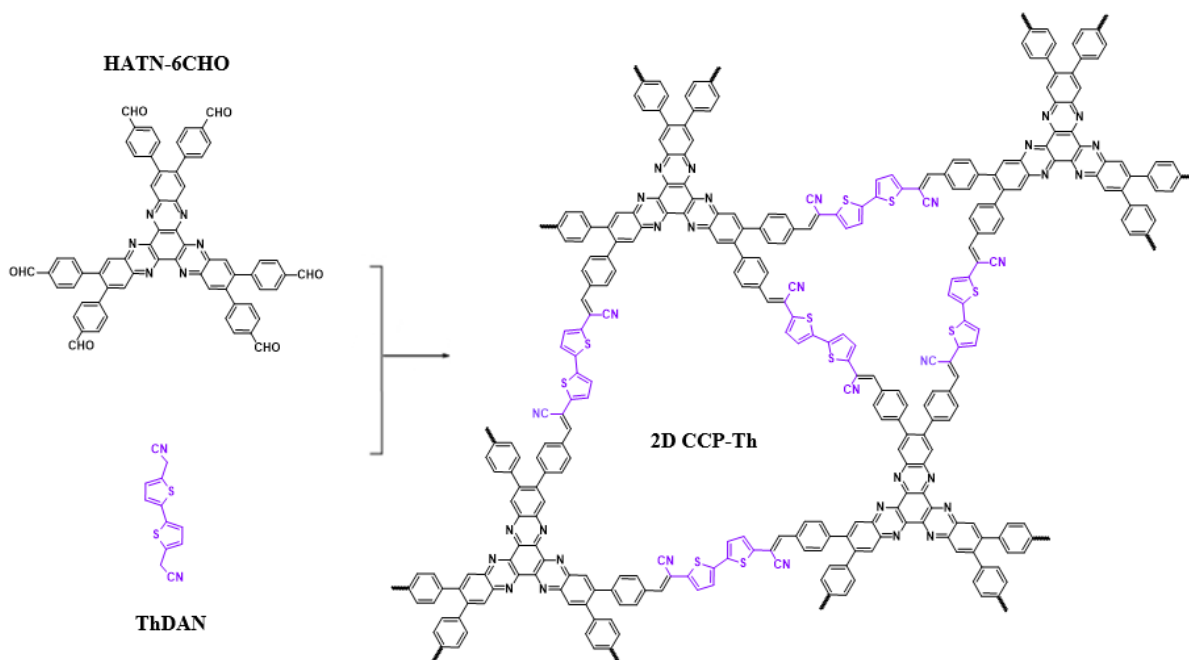


Schéma 19. Syntéza 2D CCP-Th

2 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

2.1 Obecné metody

Chemikálie a rozpouštědla použité při syntéze byly zakoupeny od firem Sigma Aldrich, Fluka nebo Penta a byly použity bez dalšího čištění. Rozpouštědla byla odpařována na vakuových rotačních odparkách Heidolph Laborota 4000 a 4001. Reakce byly prováděny na lince vakuum inert. Body tání byly stanoveny v otevřených kapilárách na přístroji Büchi B 540.

^1H a ^{13}C NMR spektra byla měřena v CDCl_3 a DMSO-d_6 při $25\text{ }^\circ\text{C}$ na přístroji Bruker AVANCE III při frekvencích 500/125 MHz pro ^1H , resp. ^{13}C spektra. Chemické posuny jsou uvedeny v jednotkách ppm relativně k signálu $(\text{CH}_3)_4\text{Si}$. Jako vnitřní standard jsou použity reziduální signály rozpouštědel ($\text{CDCl}_3 - 7,24/77,23$, $\text{DMSO-d}_6 - 2,50/39,51$ ppm pro ^1H , resp. ^{13}C spektra). Interakční konstanty jsou uvedeny v Hz. Pozorované signály jsou popsány jako s (singlet), d (dublet), t (triplet) a m (multiplet). Infračervená spektra byla měřena na FT-IR spektrometru Thermo Scientific Nicolet iS50 s diamantovým ATR nástavcem.

Míra krystalinity byla ověřována metodou práškové rentgenové difrakce na rentgenovém difraktometru Malvern Panalytical Empyrean s měděnou anodou ($\lambda = 1,5406\text{ \AA}$). Měření bylo prováděno v uspořádání Bragg Brentano. Na straně dopadajícího svazku byla použita programovatelná divergenční clona zajišťující konstantní délku ozařovaného vzorku nastavená na 10 mm; alternativně bylo použito fokusační zrcadlo. Šířka svazku byla maskou omezena na 10 mm. Na difraktující straně je přístroj opatřen detektorem PIXcel^{3D}. Vzorky byly měřeny v rozsahu 2θ 2,5 – 50 °, s krokem 0,026 °. Některé vzorky byly nanášeny na tenkou vrstvu Lukosanu pro lepší planaritu vzorku.

2.2 Syntéza 2,2',2''-(benzen-1,3,5-triyl)triacetonitrilu BTAN

Ve 100 ml baňce byl za míchání rozpuštěn 1,3,5-tris(brommethyl)benzen (1 g, 2,8 mmol) v tetrahydrofuranu (10 ml). Následně byl přidán nasycený vodný roztok hydrogenuhličitanu sodného (10 ml) a ke vzniklé emulzi byl přidán kyanid sodný (1,39 g, 28,36 mmol). Poté byla přidána voda (10 ml). Směs byla míchána za laboratorní teploty po dobu 2 dní, následovala neutralizace roztokem kyseliny chlorovodíkové o koncentraci $1\text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$, přičemž došlo k vyloučení sraženiny. Běžová sraženina byla zfiltrována, několikrát promyta destilovanou vodou a sušena na vzduchu.³⁵ Bylo získáno 0,402 g (74 %) běžové pevné látky s b.t. = 124 - 127 °C (lit.³⁶ 123 – 125 °C).

2.3 Příprava 2,2',2''-(benzen-1,3,5-triyl)tris(3-fenylpropenitrilu) MS

Ve 100 ml baňce byl ve směsi ethanolu (30 ml) a tetrahydrofuranu (3 ml) rozpuštěn 2,2',2''-(benzen-1,3,5-triyl)triacetonitril (70 mg, 0,358 mmol) a benzaldehyd (118,3 mg, 1,11 mmol). Poté byl přidán roztok hydroxidu sodného (86,1 mg, 2,15 mmol) v ethanolu (10 ml). Po 3 hodinách míchání za laboratorní teploty byla směs na odparce zahuštěna na poloviční objem, ochlazená a vyloučený produkt byl zfiltrován a opatrně promyt malým množstvím ethanolu.³⁷ Bylo získáno 83 mg (50 %) pevné žluté látky modelové sloučeniny **MS** s b.t. = 204 – 207 °C (lit.³⁸ 204 °C). ¹H NMR (500 MHz, 25 °C, CDCl₃): δ = 7,95 – 7,93 (m, 9H, Ar + C₆H₃); 7,68 (s, 3H, C=CH); 7,52 – 7,48 (m, 9H, Ar) ppm. ¹³C NMR (125 MHz, 25 °C, CDCl₃): δ = 144,8; 136,8; 133,3; 131,5; 129,8; 129,3; 124,3; 117,8; 110,2 ppm. FT-IR (neat): ν = 3025, 2210, 1587, 1445, 1221, 867, 751, 683, 492 cm⁻¹.

2.4 Syntéza kovalentní organické sítě

Obecný postup: Kovalentní organická síť byla připravována z výchozích monomerů tereftaldehyd (TA) a 2,2',2''-(benzen-1,3,5-triyl)triacetonitril (BTAN). Do skleněné ampule nebo zkumavky se směsí TA (30,9 mg, 0,23 mmol) a BTAN (30 mg, 0,15 mmol) byl přidán 1,2-dichlorbenzen (5 ml). Tato směs byla vložena do ultrazvuku na 5 minut. Poté byl přidán vodný roztok hydroxidu sodného (0,3 ml, 4 mol.dm⁻³) a následovalo dalších 5 minut v ultrazvuku. Před uzavřením reakční nádoby, které probíhalo při atmosférickém tlaku nebo za vakua, byly v některých experimentech opakovaně provedeny freeze-pump-thaw cykly. Uzavřená reakční nádoba byla následně zahřívána na teplotu 150 °C po dobu 5 dní. Po této reakční době byla směs ponechána volně chladnout a reakční nádoba byla otevřena. Vyloučený produkt byl izolován filtrací, promyt střídavě a opakovaně vodou, acetonem a THF. Poté byl produkt extrahován v Soxhletově extraktoru pomocí THF po dobu 1 dne a následně acetonu po dobu 1 dne. Finálně získaný žlutý prášek byl sušen ve vakuové píci při 105 °C po dobu několika hodin.²⁵

Provedené experimenty:

EX 1: Do skleněné ampule byly vneseny výchozí materiály a ultrazvukovány dle obecného postupu. Ampule byla poté uzavřena za atmosférického tlaku a zahřívána v pískové lázni. Bylo získáno 37 mg (61 %) pevné žluté látky.

EX 2: Do zábrusové zkumavky byly vneseny výchozí látky. Třikrát byl proveden cyklus freeze-pump-thaw. Trubice byla zatavena pod vakuem a zahřívána v pískové lázni. Bylo získáno 50 mg (82 %) pevné žluté látky.

EX 3: Do zábrusové zkumavky byly vneseny výchozí látky, přičemž roztoku hydroxidu sodného bylo použito zvýšené množství (0,8 ml, 4 mol.dm⁻³). Trubice byla zatavena při atmosférickém tlaku a zahřívána v pískové lázni. Bylo získáno 56 mg (92 %) pevné žluté látky.

EX 4: Do zábrusové zkumavky byly vneseny výchozí látky. Byly provedeny freeze-pump-thaw cykly. Zkumavka byla zatavena za vakua a zahřívána v pískové lázni. Bylo získáno 27 mg (44 %) pevné žluté látky.

EX 5: Do zábrusové zkumavky byly vneseny poloviční navážky výchozích materiálů: TA (16 mg, 0,119 mmol), BTAN (15 mg, 0,077 mmol), 1,2-dichlorbenzen (2,5 ml), hydroxid sodný (0,15 ml, 4 mol.dm⁻³). Byly provedeny freeze-pump-thaw cykly. Zkumavka byla zatavena za vakua a zahřívána v pískové lázni. Bylo získáno 10 mg (32 %) pevné žluté látky.

EX 6: Do zábrusové zkumavky byly vneseny poloviční navážky výchozích materiálů: TA (16 mg, 0,119 mmol), BTAN (15 mg, 0,077 mmol), 1,2-dichlorbenzen (2,5 ml), hydroxid sodný (0,15 ml, 4 mol.dm⁻³). Byly provedeny freeze-pump-thaw cykly. Zkumavka byla zatavena za vakua a zahřívána v pískové lázni. Bylo získáno 23 mg (74 %) pevné žluté látky.

EX 7: Do zábrusové zkumavky byly vneseny výchozí látky. Zkumavka byla zatavena za vakua a zahřívána v pískové lázni. Bylo získáno 30 mg (49 %) žluté pevné látky. Produkt byl odebrán i z odříznutého vršku zkumavky, jeho hmotnost činila 14 mg (23 %).

EX 8: Do zábrusové zkumavky byly vneseny výchozí látky. Zkumavka byla zatavena za atmosférického tlaku a zahřívána v pískové lázni. Bylo získáno 29 mg (48 %) žluté pevné látky.

EX 9: Do skleněné ampule byly vneseny výchozí látky. Ampule byla uzavřena za atmosférického tlaku a zahřívána v olejové lázni. Bylo získáno 11 mg (18 %) žluté pevné látky.

EX 10: Do menší zábrusové zkumavky byly vneseny výchozí látky. Zkumavka byla zatavena za atmosférického tlaku a zahřívána v olejové lázni. Bylo získáno 34 mg (56 %) žluté pevné látky.

EX 11: Do skleněné ampule byly vneseny výchozí látky. Ampule byla uzavřena za vakua a zahřívána v olejové lázni. Byl získán 1 mg (2 %) žluté pevné látky.

3 DISKUZE

V této práci byla provedena syntéza 2,2',2''-(benzen-1,3,5-triyl)triacetonitrilu, který je výchozí látkou pro syntézu kovalentní organické sítě, již je věnována experimentální část. Dále byla syntetizována odpovídající modelová sloučenina 2,2',2''-(benzen-1,3,5-triyl)tris(3-fenylpropenitril) jako nízkomolekulární strukturní analog sítě. Další experimenty byly provedeny podle obecného postupu autorů Song a kol.²⁵, přičemž hlavním cílem bylo hledání optimálních podmínek technického provedení syntéz tak, aby byl připraven materiál požadovaných vlastností. Při syntézách nebyly prováděly změny v reakčních časech, teplotách, typech báze a koncentracích jejich roztoků, ani typech rozpouštědla, dále ve způsobu zpracování reakční směsi, separaci a čištění produktů a ve většině případů ani v množstvích výchozích materiálů. Byly změněny pouze technické parametry syntéz sítě. Následující text hodnotí zejména podmínky syntéz uplatněné za účelem získání materiálu vhodných vlastností.

3.1 Syntéza

3.1.1 Syntéza 2,2',2''-(benzen-1,3,5-triyl)triacetonitrilu BTAN

2,2',2''-(benzen-1,3,5-triyl)triacetonitril byl připraven z komerčně dostupného 1,3,5-tris(brommethyl)benzenu podle literatury.³⁵ Při syntéze dochází k substituci halogenů za nitrilové skupiny. Na rozdíl od literatury se vycházelo z třetinové navážky výchozího 1,3,5-tris(brommethyl)benzenu. Syntéza byla reprodukována s o něco menším výtěžkem, než je uvedeno v původní literatuře (74 % vs. 93,4 %). Reakci zobrazuje (*Schéma 20*).

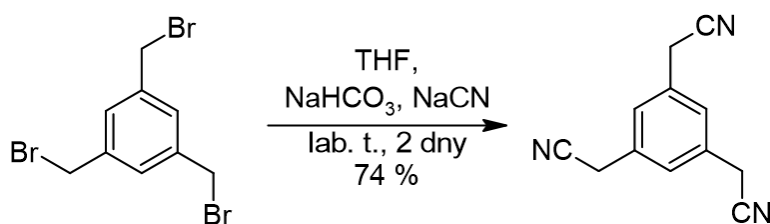


Schéma 20. Syntéza 2,2',2''-(benzen-1,3,5-triyl)triacetonitrilu

3.1.2 Syntéza modelové sloučeniny MS

Modelová sloučenina 2,2',2''-(benzen-1,3,5-triyl)tris(3-fenylpropenitril) MS byla připravena z výchozího triacetonitrilu BTAN a benzaldehydu Knoevenagelovou kondenzací podle postupu popsaného v literatuře.³⁷ Na rozdíl od literatury byla příprava realizována

z menších navážek. Dosažený výtěžek byl nižší, než uvádí literární zdroj (50 % vs. 76 %). Reakci zobrazuje (Schéma 21).

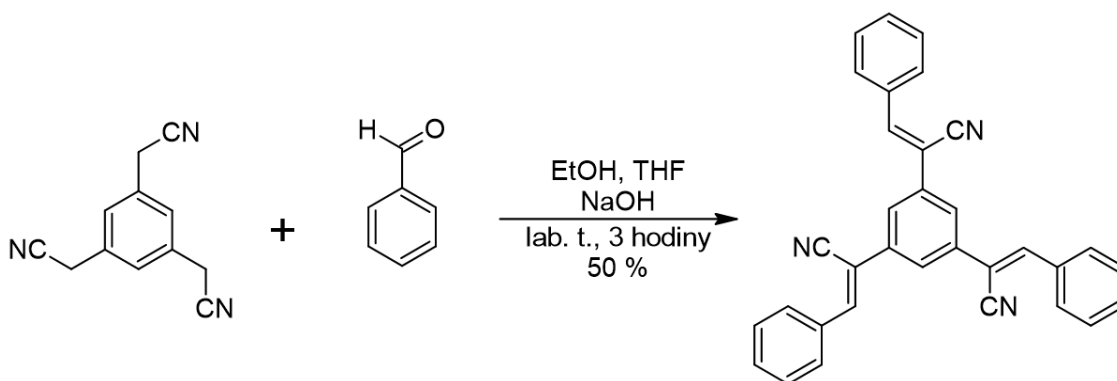


Schéma 21. Syntéza modelové sloučeniny

3.1.3 Syntéza kovalentní organické sítě

Hlavním cílem experimentální části bylo nalezení vhodných podmínek pro syntézu zvolené kovalentní organické sítě, díky nimž by byl získán materiál s očekávanými vlastnostmi, přičemž nejvýznamnější je krystalinita. Syntéza kovalentní organické sítě podle autorů Song a kol. vycházela z 2,2',2''-(benzen-1,3,5-triyl)triacetonitrilu, který byl syntetizován, a z komerčního tereftaldehydu. Reakci zobrazuje (Schéma 22).

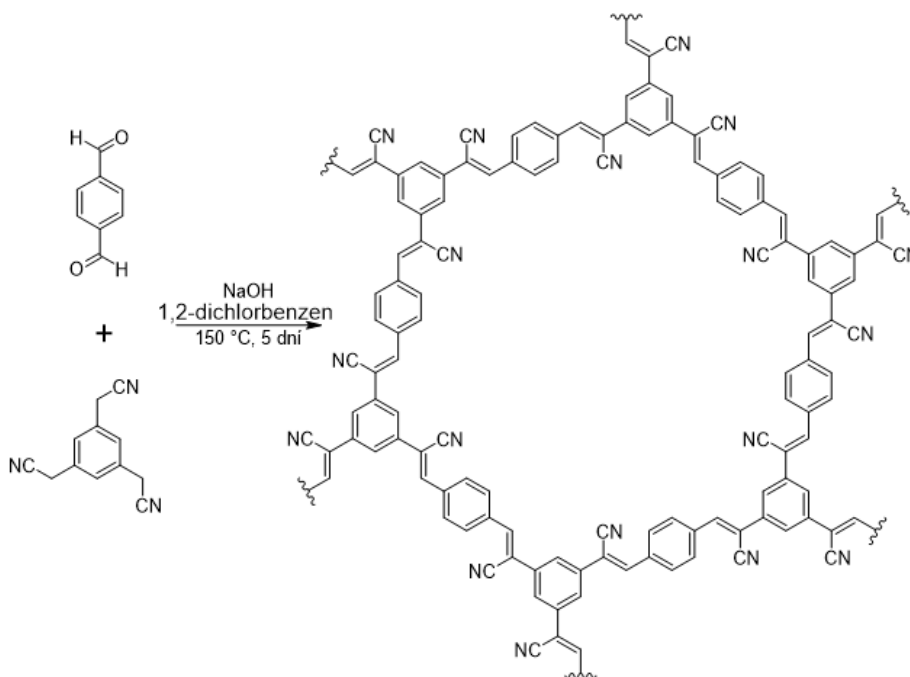


Schéma 22. Syntéza kovalentní organické sítě

Změny byly prováděny především v technickém provedení syntéz, týkaly se zejména typu reakční nádoby, použití freeze-pump-thaw cyklů, reakčního tlaku a ohřevné lázně. Parametry vlastního reakčního děje, tedy čas a doba zahřívání, koncentrace i množství výchozích látek, bylo vesměs stejné a drželo se literárního zdroje.

Jako první proměnná byl typ zvolené nádoby, ve které byla syntéza prováděna. Byly využívány především 2 typy nádob. První byla komerční 25 ml skleněná reakční a zásobní ampule Schlenkova typu se Schlenkovým zábrusovým uzávěrem a s bočním ramenem opatřeným skleněným kohoutem. Celkový vnitřní objem ampule je asi 40 ml. Tato ampule byla použitelná opakovaně. Jako druhá byla použita silnostěnná zábrusová zkumavka NZ 14/23, průměr 18 mm, délka 180 mm, tloušťka stěny 1,8 mm. Zhruba v horní třetině byla tato zkumavka sklářem upravena, bylo zhotoveno zúžené hrdlo o délce asi 30 mm a vnitřním průměru asi 5 mm. Výsledná zatavená zkumavka měla objem asi 18 ml. Způsob práce se zkumavkou neumožňoval její opakované použití. V jednom experimentu byla použita i zkrácená zkumavka, která měla od skláře provedené stejné úpravy jako silnostěnná zábrusová zkumavka, zúžené hrdlo však bylo zhotoveno níže, zhruba v polovině výšky zkumavky. Po zatavení byl objem této zkrácené zkumavky asi 12 ml. Podobu reakčních nádob zobrazuje *Obrázek 3*.



Obrázek 3. Reakční ampule (vlevo) a zábrusové zkumavky (vpravo) používané při syntézách

Před zahříváním byl v některých experimentech prováděn freeze-pump-thaw cyklus, díky kterému byla degasována reakční směs. Cyklus spočíval ve třech operacích. Reakční nádoba se směsí se nechala zmrazit za pomoci tekutého dusíku nebo směsí suchého ledu v acetonu. Po

zmrznutí směsi byl vnitřní prostor reakční nádoby evakuován pro odstranění plynů. Ve třetím kroku byl kohout spojující nádobu se zdrojem vakua uzavřen a směs se nechala roztát buď samovolně za laboratorní teploty nebo se nádoba ponořila do teplé vody pro urychlení ohřevu. V tomto posledním kroku byly vidět bublinky plynů, které stoupaly z ohřívající se směsi. Cyklus se prováděl tolikrát, aby se při zahřívání již neuvolňovaly žádné bublinky plynů (obvykle třikrát až pětkrát). F.-p.-t. cyklus zobrazuje *Schéma 23*.

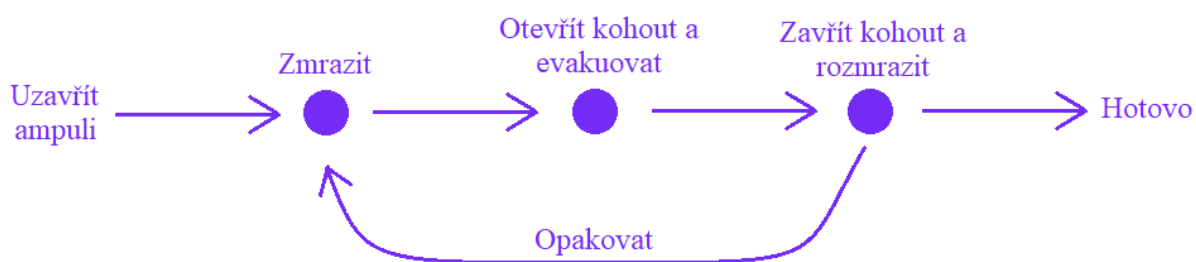


Schéma 23. Schéma provedení freeze-pump-thaw cyklu

Před zahříváním byla zkumavka uzavřena zatavením za vakua (asi 133 Pa) nebo atmosférického tlaku. Výsledná zkumavka byla po zatavení propan-butanovým hořákem asi 100 mm dlouhá. Před zatačováním je vhodné mít směs ve zkumavce zmrazenou, aby nedošlo k nechtěnému zahřívání reakční směsi nebo případné reakci. U skleněné ampule díky zábrusovému uzávěru není nutné provádět zatačování, pouze se uzavře boční kohout, pokud je prováděn f.-p.-t. cyklus.

Při syntézách se reakční nádoby se směsí zahřívaly buď v pískové nebo olejové lázni. Byl také sledován vliv hloubky ponoření nádoby do ohřevné lázně. Zjistili jsme, že olejová lázeň je vhodnější, vzhledem k tomu, že v pískové lázni dochází k větším tepelným ztrátám při zahřívání. Ukázalo se také vhodnější zahřívání nádoby hlouběji ponořenou. Když byla nádoba zahřívána jen v prostoru, kde se nacházela reakční směs, docházelo během syntézy zejména díky utajenému varu ke vzlínání směsi a vznikající pevná látka ve velkém množství ulpívala na stěnách nádoby nad hladinou reakční směsi, přičemž tento prostor již nebyl v přímém kontaktu s ohřevnou lázní. Tento problém byl částečně vyřešen ponořením zkumavky alespoň ze tří čtvrtin její výšky do olejové lázně.

Po ukončení reakce byla skleněná zkumavka otevřena pomocí sklářského nože. Po obvodu zkumavky byl udělán nožem vryp, který se opatrně zahřál propan-butanovým hořákem a ihned

zchladil proužkem látky namočeným v ledové vodě. Následně pomocí menšího tlaku došlo k odlomení vrchní části zkumavky. Takto byla bohužel zkumavka pro další použití znehodnocena. Skleněná ampule byla otevřena pouze odšroubováním vršku se zábrusem.

Proměnné, které tu byly popsány, tedy typ zvolené nádoby, zařazení f.-p.-t. cyklu a uzavření nádoby za vakua nebo za atmosférickém tlaku, zobrazuje *Tabulka 1*. V tabulce jsou uvedeny také výtěžky jednotlivých experimentů.

Tabulka 1. Provedené experimenty

Experiment	Nádoba	Vakuum	F.-p.-t. cyklus	Výtěžek [%]
EX 1	skleněná ampule	ne	ne	61
EX 2	zatavená zkumavka	ano	ano	82
EX 3	zatavená zkumavka	ne	ne	92
EX 4	zatavená zkumavka	ano	ano	44
EX 5	zatavená zkumavka	ano	ano	32
EX 6	zatavená zkumavka	ano	ano	74
EX 7	zatavená zkumavka	ano	ne	49
				23
EX 8	zatavená zkumavka	ne	ne	48
EX 9	skleněná ampule	ne	ne	18
EX 10	zatavená zkumavka ¹	ne	ne	56
EX 11	skleněná ampule	ano	ano	2

Pozn) ¹ zkrácená zatavená zkumavka

Při syntézách bylo v jednom experimentu (EX 3) omylem přidáno větší množství hydroxidu sodného (0,8 ml, 4 mol.dm⁻³).

Protože byla syntetizována kovalentní organická síť ze stejných výchozích látek a neměnily se reakční podmínky, jsou všechny syntetizované materiály totožného složení a barvy. Všechny produkty se jeví jako žluté nadýchané prášky (*Obrázek 4*) s výtěžkem od 2 do 92 % (1 až 56 mg). Všechny produkty jsou zcela nerozpustné v běžných rozpouštědlech.



Obrázek 4. Lékovky s připravenými produkty EX 1 - EX 11

3.2 Strukturní analýza

3.2.1 IR spektroskopie

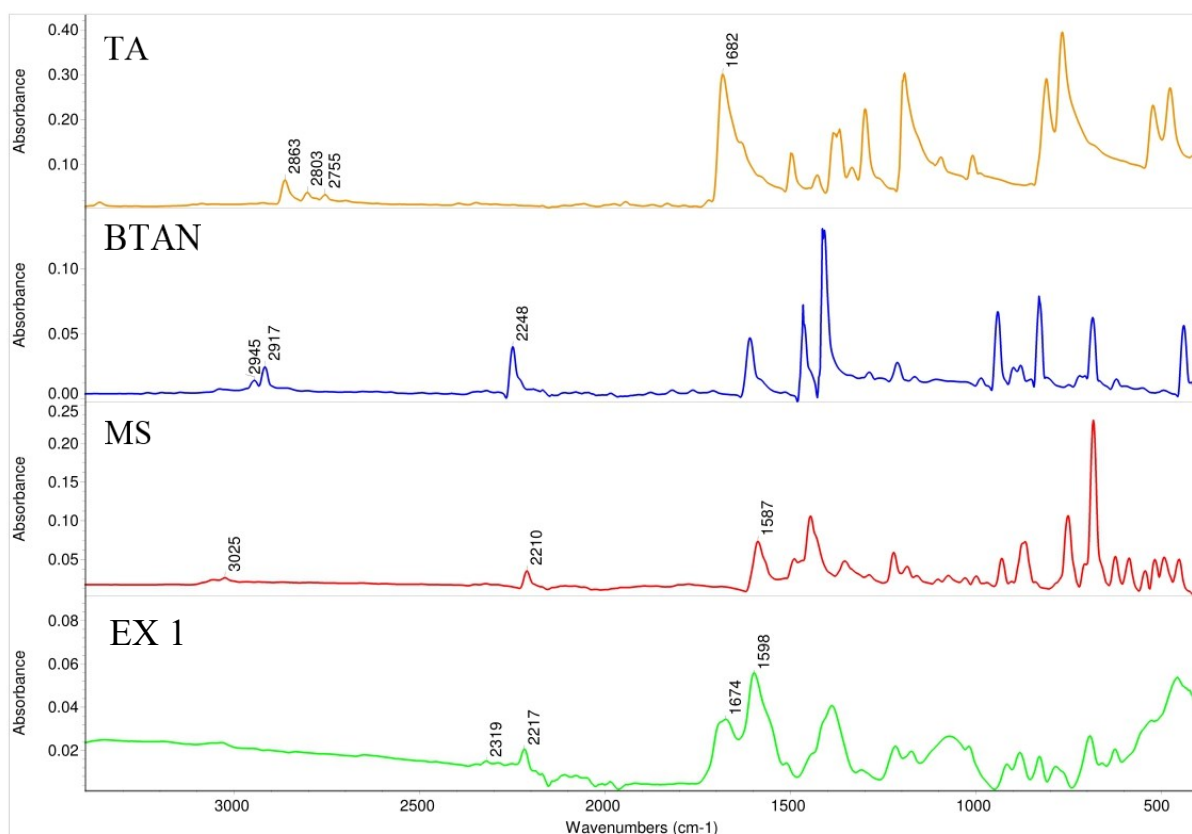
IR spektroskopie je jeden ze způsobů, jak je možno ověřit konstituci kovalentní organické sítě. Pomocí infračervené absorpční spektroskopie byl sledován rozsah reakce, tedy byl sledován vznik a zánik kovalentních vazeb. Všechna naměřená spektra jsou uvedena v Přílohách 7 – 17. U produktu z experimentu EX 11 nebylo spektrum naměřeno z důvodu jeho nízkého výtěžku.

Kovalentní organické sítě, které byly studovány, jsou syntetizovány Knoevenagelovou kondenzací. V našem případě je to reakce dikarbonylové sloučeniny s triacetonitrilem. Při této reakci zaniká karbonylová skupina a namísto toho vzniká konjugovaná dvojná C=C vazba. Ve spektru benzen-1,3,5-triacetonitrilu byl pozorován pás valenční vibrace nitrilové skupiny s vlnočtem 2248 cm^{-1} . Odpovídající pás nitrilové skupiny byl pozorován i ve spektru modelové sloučeniny (2210 cm^{-1}) a syntetizovaných sítí, kde se pás nachází v rozmezí $2219 - 2214\text{ cm}^{-1}$ (lit.²⁵ 2124 cm^{-1}). V porovnání s výchozím benzen-1,3,5-triacetonitrilem mají syntetizované sítě nižší hodnoty vlnočtů nitrilových skupin, což je způsobeno jejich konjugací s rozsáhlým π -systémem a posunem pásů k nižším hodnotám vlnočtů.

Ve spektru tereftaldehydu byl zjištěn pás 1682 cm^{-1} , který odpovídá valenční vibraci karbonylové skupiny. Tento pás se v modelové sloučenině ani v syntetizovaných sítích nevyskytoval, což značí, že při syntéze tato skupina zaniká.

Ve spektru modelové sloučeniny MS byl oproti výchozímu dialdehydu a trinitrilu zaznamenána také pás s hodnotou vlnočtu 1587 cm^{-1} , který odpovídá valenční vibraci nově konstituovaných konjugovaných dvojných $\text{C}=\text{C}$ vazeb. Tento pás se nachází i ve spektrech syntetizovaných sítí, kde má hodnoty v rozmezí $1598 - 1569\text{ cm}^{-1}$.

Obrázek 5 zobrazuje srovnání spekter tereftaldehydu **TA**, benzen-1,3,5-triacetonitrilu **BTAN**, modelové sloučeniny **MS** a produktu získaného v experimentu **EX 1**.



Obrázek 5. Srovnání infračervených spekter tereftaldehydu **TA**, benzen-1,3,5-triacetonitrilu **BTAN**, modelové sloučeniny **MS** a experimentu **EX 1**.

3.2.2 PXRD kovalentních organických sítí

Obvykle používanou metodou hodnocení struktury kovalentních organických sítí je prášková rentgenová difrakce. Ta umožňuje zejména posoudit krystalinitu připravených látek COF, která je klíčovou vlastností těchto materiálů. U kovalentních organických sítí připravených v experimentech EX 1 až EX 10 byly na partnerském servisním pracovišti měřeny práškové difraktogramy. Difraktogramy jsou uvedeny jako Přílohy 18 – 20. U produktu z experimentu EX 11 nebylo měření provedeno z důvodu jeho nízkého výtěžku. Vzhledem k povaze připravených látek bylo testováno několik způsobů měření. Současně byly použity programovatelná divergenční clona nebo fokusační zrcadlo, přičemž některé vzorky byly nanášeny na tenkou vrstvu Lukosanu pro jejich lepší planaritu (EX7, EX8, EX9). Z těchto důvodů nelze výsledky navzájem porovnat. Opakováním měření za různých podmínek u některých vzorků byla také pozorována nestabilní reprodukovatelnost, příčiny nebyly zjištěny. Z časových důvodů nebyly prováděny hlubší analýzy.

Na základě získaných difraktogramů lze usuzovat na převážně amorfni charakter připravených vzorků, a tedy jejich nízkou krystalinitu. Ta může být způsobena experimentálním uspořádáním takových syntéz a pravděpodobně také technikou měření práškových difraktogramů. Nelze tedy jednoznačně rozhodnout, které technické okolnosti syntéz jsou k prospěchu a které nikoli. Nejlepší krystalinitu pravděpodobně vykazuje vzorek EX 1, v jeho difraktogramu lze pozorovat intenzivní pík při asi $3,5^\circ$ (lit.²⁵ $4,5^\circ$). Tento vzorek byl syntetizován ve skleněné ampuli podle literárního zdroje, tedy bez použití f.-p.-t. cyklů a bez vakua. Tyto reakční podmínky jsou paradoxně v kontrastu s podmínkami syntéz většiny materiálů COF popsaných v teoretické části, tedy s použitím f.-p.-t. cyklů a v nádobě uzavřené za vakua.

ZÁVĚR

Byla sepsána rešerše na téma syntéz kovalentních organických sítí, konkrétně sítí, jejichž syntéza vychází z acetonitrilů. Tato rešerše podává přehled dosud známých syntetizovaných sítí, přičemž byla pozornost kladena především na podmínky syntéz.

V experimentální části byl syntetizován 2,2',2''-(benzen-1,3,5-triyl)triacetonitril, který je výchozí látkou pro syntézu kovalentní organické sítě autorů Song a kol.²⁵ Dále byla syntetizována modelová sloučenina **MS**, která je nízkomolekulárním strukturním analogem sítě. Sloučenina vzniká pomocí Knoevenagelovy kondenzace reakcí 2,2',2''-(benzen-1,3,5-triyl)triacetonitrilu s benzaldehydem. Její struktura byla ověřena pomocí ¹H a ¹³C NMR spektroskopie a IR spektroskopie.

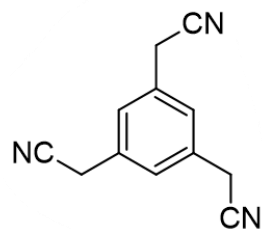
Hlavním cílem experimentální části byla syntéza kovalentní organické sítě podle autorů Song a kol.²⁵. Bylo provedeno jedenáct experimentů **EX 1 – EX 11**. Experimenty byly prováděny podle obecného postupu, přičemž nebyly měněny výchozí látky, koncentrace ani typ báze nebo rozpouštědla, nebyla měněna reakční teplota ani čas zahřívání. Při syntézách byly prováděny především změny v technickém provedení experimentů, tedy byly prováděny změny v typu použité nádoby, typu zahřívací lázně a obsahu zahřívané části nádoby, provedení freeze-pump-thaw cyklů nebo velikosti tlaku při zavírání (zatavování) nádob. Změny těchto technických provedení byly prováděny pro získání materiálu požadovaných vlastností. Všechny materiály se jevily jako žluté nadýchané prášky s výtěžkem 2 – 92 %. Materiály byly zcela nerozpustné. Výsledky infračervené spektroskopie potvrzují, že v průběhu syntéz proběhla Knoevenagelova kondenzace. Výsledky práškové rentgenové difrakce nejsou zcela prokazatelné, přesto se lze domnívat, že experiment provedený ve skleněné ampuli, bez freeze-pump-thaw cyklů a po uzavření ampule za atmosférického tlaku poskytuje produkt s nejlepší krystalinitou. Současně byla zvládnuta technika freeze-pump-thaw cyklů a technika syntéz v zatavených zkumavkách a způsob jejich zatavování a otevírání.

LITERÁRNÍ ZDROJE

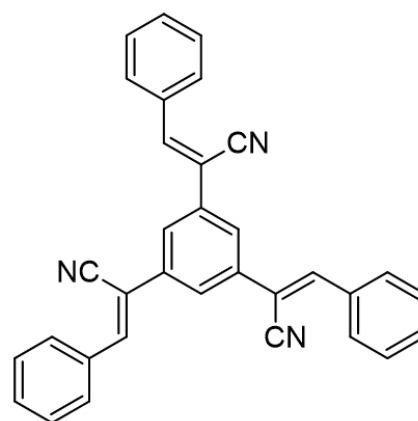
1. Mancheño, M. J.; Royuela, S.; de la Peña, A.; Ramos, M.; Zamora, F. a Segura, J. L. *J. Chem. Educ.* **2019**, *96*, 1745–1751.
2. Uribe-Romo, F. J.; Hunt, J. R.; Furukawa, H.; Klöck, C.; O’Keeffe, M. a Yaghi, O. M. J. *Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 4570–4571.
3. Lohse, M. S. a Bein, T. *Adv. Funct. Mater.* **2018**, *28*, 1705553.
4. Waller, P. J.; Gándara, F. a Yaghi, O. M. *Acc. Chem. Res.* **2015**, *48*, 3053–3063.
5. Liang, R. R.; Jiang, S. Y.; Han, R. a Zhao, X. *Chem. Soc. Rev.* **2020**, *49*, 3920–3951.
6. Geng, K.; He, T.; Liu, R.; Dalapati, S.; Tan, K. T.; Li, Z.; Tao, S.; Gong, Y.; Jiang, Q. a Jinag, D. *Chem. Rev.* **2020**, *120*, 8814–8933.
7. Huang, X.; Sun, C. a Feng, X. *Sci. China Chem.* **2020**, *63*, 1367–1390.
8. Yang, J.; Kang, F.; Wang, X. a Zhang, Q. *Mater. Horiz.* **2022**, *9*, 121–146.
9. Qian, Y. a Ma, D. *Materials* **2021**, *14*, 5600.
10. Chen, R.; Shi, J. L.; Ma, Y.; Lin, G.; Lang, X. a Wang, Ch. *Angew. Chem.* **2019**, *58*, 6430–6434.
11. Zhuang, X.; Zhao, W.; Zhang, F.; Cao, Y.; Liu, F.; Bia, S. a Feng, X. *Polym. Chem.* **2016**, *26*, 4176–4181.
12. Wei, Y.; Chen, W.; Zhao, X.; Ding, S.; Han, S. a Chen, L. *Polym. Chem.*, **2016**, *7*, 3983–3988.
13. Li, X.; Tang, H.; Gao, L.; Chen, Z.; Li, H.; Wang, Y.; Yang, K.; Lu, S.; Wang, K.; Zhou, Q. a Wang, Z. *Polymer* **2022**, *24*, 124474.
14. Zhao, Y.; Liu, H.; Wu, Ch.; Zhang, Z.; Pan, Q.; Hu, F.; Wang, R.; Li, P.; Huang, X. a Li, Z. *Angew. Chem.* **2019**, *58*, 5376–5381.
15. Jin, E.; Asada, M.; Xu, Q.; Dalapati, S.; Addicoat, M. A.; Brady, M. A.; Xu, H.; Nakamura, T.; Heine, T.; Chenl, Q. a Jiang, D. *Science* **2017**, *357*, 673–676.
16. Li, F. F.; Cuia, W. R.; Jianga, W.; Zhanga, Ch. R.; Lianga, R. P. a Qiu, J. D. *J. Hazard. Mater.* **2020**, *392*, 122333.
17. Luo, Q. X.; Cui, W. R.; Li, Y. J.; Cai, Y. J.; Mao, X. L.; Liang, R. P. a Qiu, J. D. *ACS Appl. Electron. Mater.* **2021**, *3*, 4490–4497.
18. Yan, Z.; Fang, L.; He, Z.; Xie, H.; Liu, B.; Guo, B. a Yao, Y. *Small* **2022**, 2200388.
19. Wang, S.; Li, X. X.; Da, L.; Wang, Y.; Xiang, Z.; Wang, W., Zhang, Y. B. a Cao, D. *J. Am. Chem. Soc.* **2021**, *143*, 15562–15566.

20. Yuan, Ch.; Fu, S.; Yang, K.; Hou, B.; Liu, Y.; Jinag, J. a Cui, Y. *J. Am. Chem. Soc.* **2021**, *143*, 369-281.
21. Jin, E.; Geng, K.; Fu, S.; Addicoat, M. A.; Zheng, W.; Xie, S.; Hu, J. S.; Hou, X.; Wu, X.; Jiang, Q.; Xu, Q. H.; Wang, H. I. a Jiang, D. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2022**, *61*, e202115020.
22. Xu, S.; Wang, G.; Biswal, B. P.; Addicoat, M.; Paasch, S.; Sheng, W.; Zhuang, X.; Brunner, E.; Heine, T.; Berger, R. a Feng, X. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2019**, *58*, 849–853.
23. Wang, Z. J.; Li, R.; Landfester, K. a Zhang, K. A. I. *Polymer* **2017**, *126*, 291-295.
24. Cui, W. R.; Li, F. F.; Xu, R. H.; Zhang, Ch. R.; Chen, X. R.; Yan, R. H.; Liang, R. P. a Qiu, J. D. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2020**, *59*, 17684–17690.
25. Song, X.; Wang, R.; Wang, X.; Han, H.; Qiao, Z.; Sun, X. a Ji, W. *J. Hazard. Mater.* **2021**, *423*, 127226.
26. Ozdemir, E.; Thirion, D. a Yavuz, C. T. *RSC Adv.*, **2015**, *5*, 69010.
27. Yassin, A.; Trunk, M.; Czerny, F.; Fayon, P.; Trewin, A.; Schmidt, J. a Thomas, A. *Adv. Funct. Mater.* **2017**, *27*, 1700233.
28. Zhang, Ch. R.; Qiu, J. D.; Cui, W. R.; Xu, R. H.; Chen, X. R.; Jiang, W.; Wu, Y. D.; Yan, R. H. a Liang, R. P. *CCS Chem.* **2021**, *3*, 168–179.
29. Cui, W. R.; Zhang, Ch. R.; Jiang, W.; Li, F. F.; Liang, R. P.; Liu, J. a Qiu, J. D. *Nat. Commun.* **2020**, *11*, 436.
30. Wu, Y. D.; Cui, W. R.; Zhang, Ch. R.; Liang, R. P. a Qiu, J. D. *Environ. Chem. Lett.* **2021**, *19*, 1847–1856.
31. Thirion, D.; Lee, J. S.; Özdemir, E. a Yavuz, C. T. *J. Org. Chem.* **2016**, *12*, 2274–2279.
32. Lu, Z.; Yang, H.; Fu, X.; Zhao, R.; Zhao, Y.; Cai, J.; Xiao, L. a Hou, L. *European Polymer Journal* **2021**, *157*, 110670.
33. Xu, S.; Liao, Z.; Dianat, A.; Park, S. W.; Addicoat, M. A.; Fu, Y.; Pastroetter, D. L.; Fabozzi, F. G.; Liu, Y.; Cuniberti, G.; Richter, M.; Hecht, S. a Feng, X. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2022**, *61*, e202202492.
35. Özdemir, E.; Thirion, D. a Yavuz, C. T. *RSC Adv.*, **2015**, *5*, 69010-69015.
36. Kanishi, M.; Kunizaki, J.; Inanaga, J. a Yamaguchi, M. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1981**, *54*, 3828–3831.
37. Lim, Y.; Choi, I.; Lee, H.; Kim, I. W. a Chang, J. Y. *J. Mater. Chem. C* **2014**, *2*, 5963-5968.
38. CHRTKOVÁ, Marcela. *Studium kondenzací benzen 1,3,5-triacetonitrilu s aromatickými (di)karbaldehydy*. Pardubice, 2021. Diplomová práce. Univerzita Pardubice, fakulta chemicko-technologická.

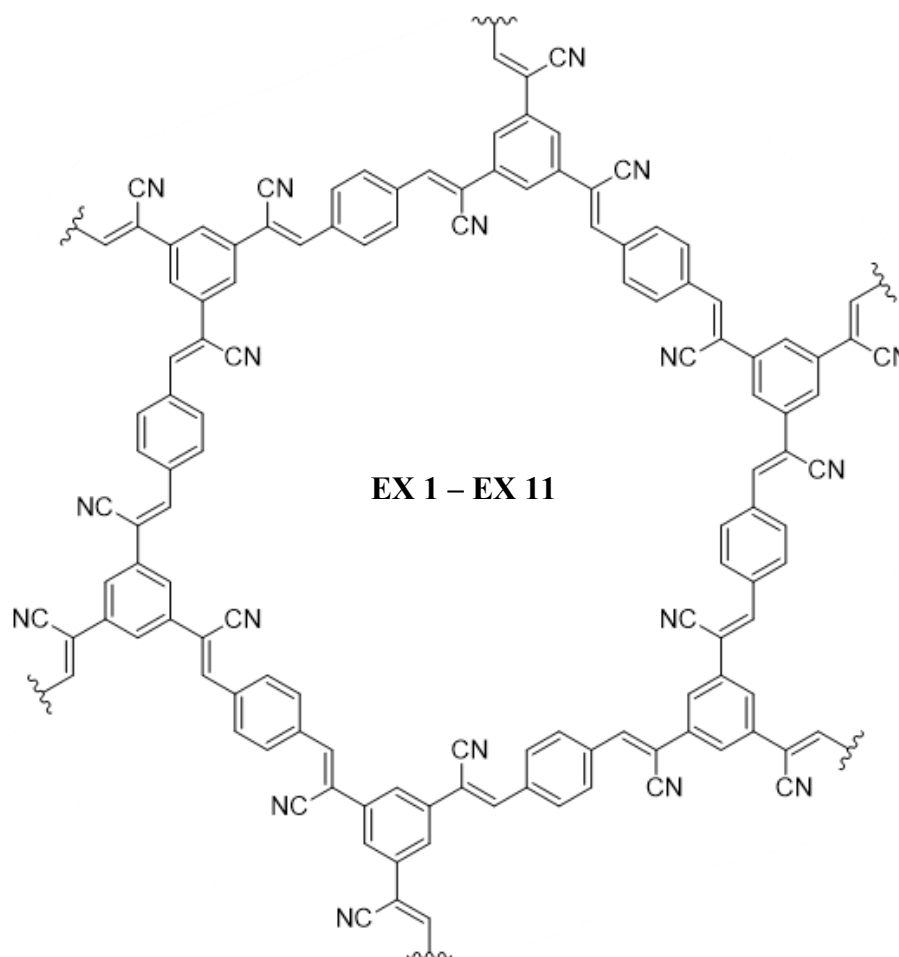
PŘÍLOHY

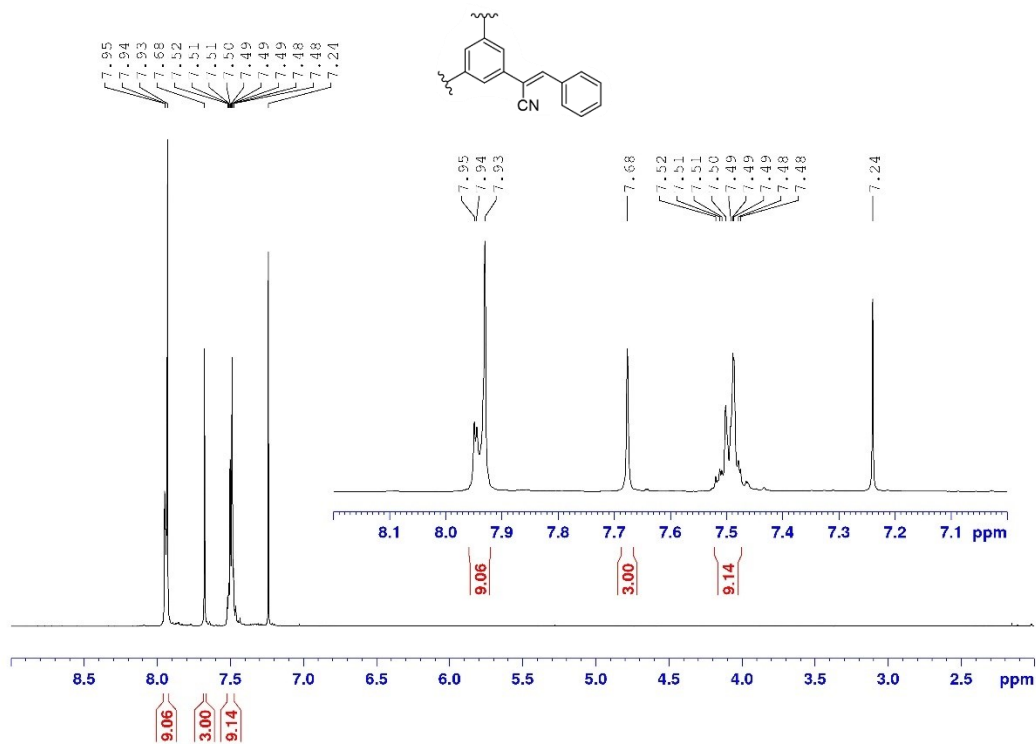


BTAN

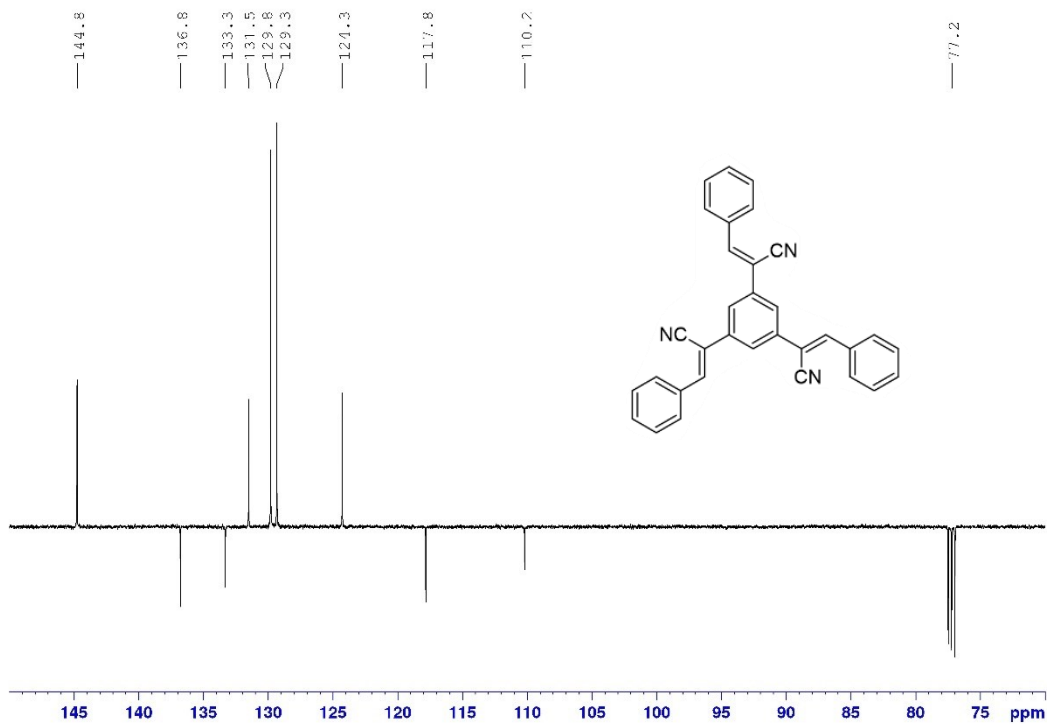


MS

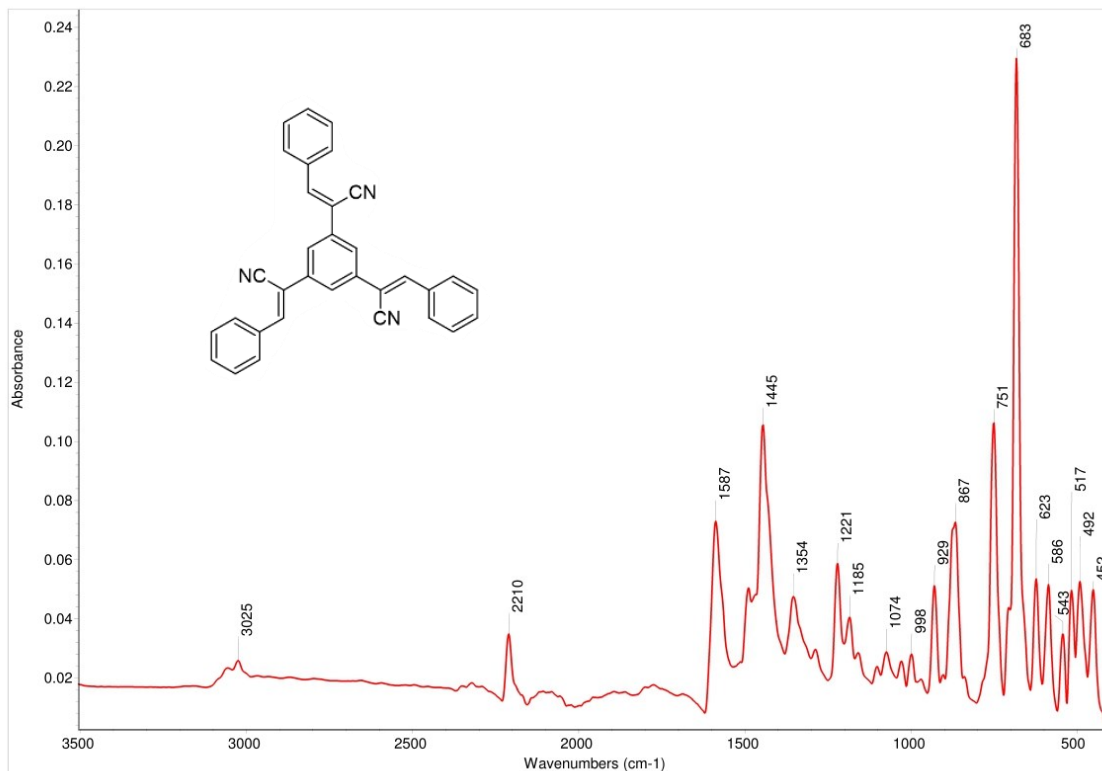
*Příloha 1. Přehled připravených produktů BTAN, MS a kovalentní organické sítě EX 1 – EX 11*



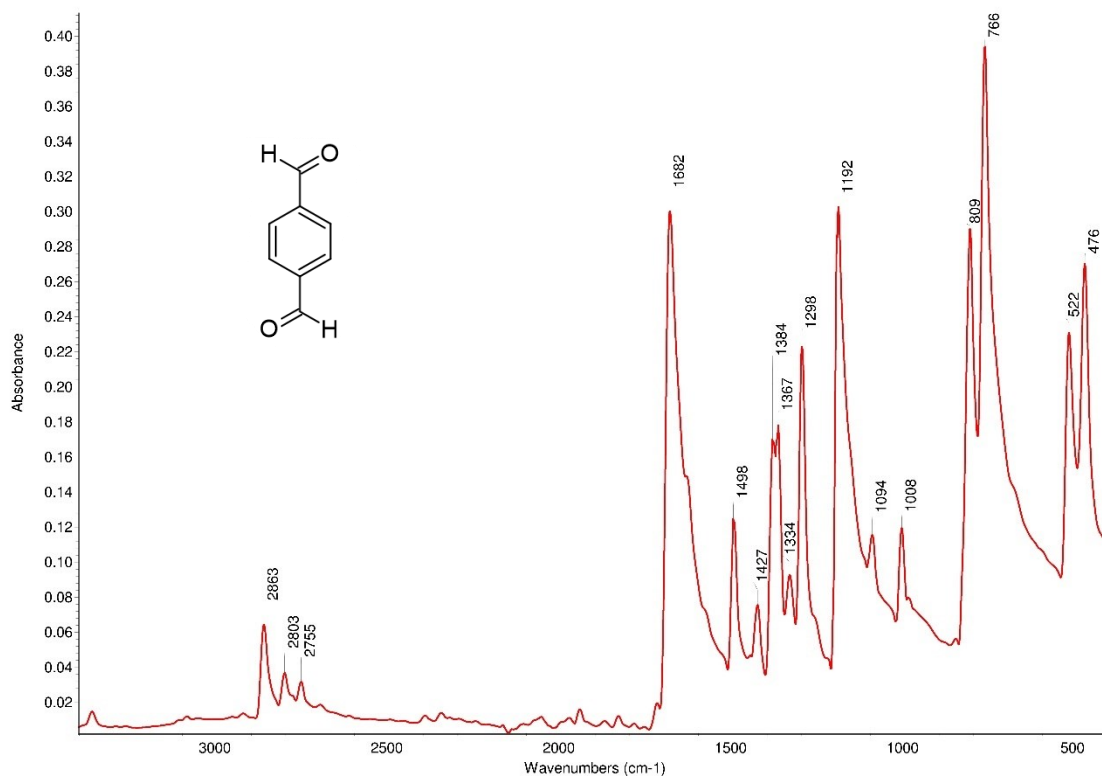
Příloha 2. ¹H NMR spektrum modelové sloučeniny MS



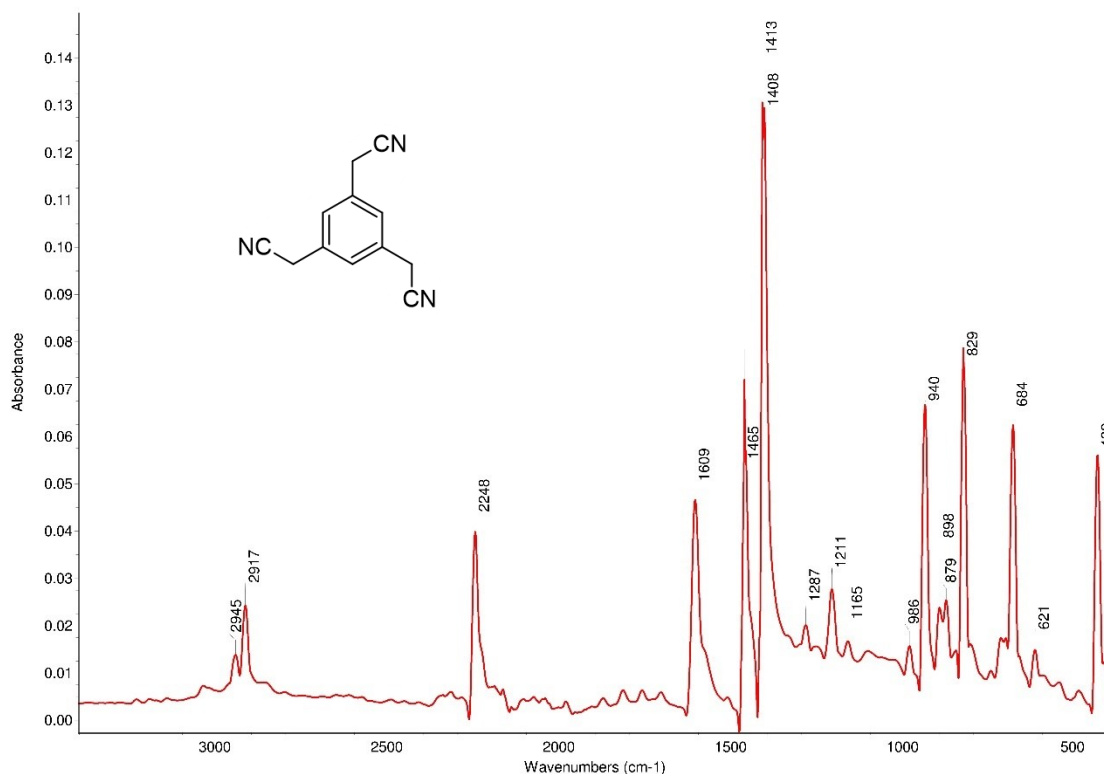
Příloha 3. ¹³C NMR spektrum modelové sloučeniny MS



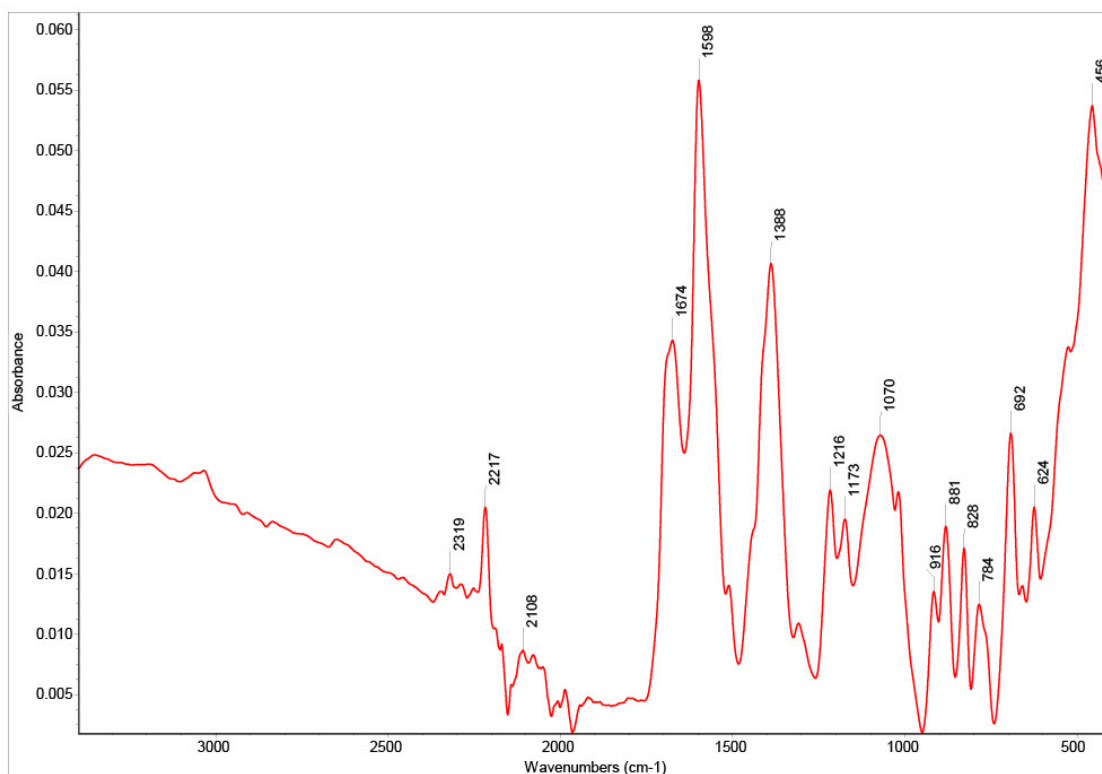
Příloha 4. Infračervené spektrum modelové sloučeniny MS



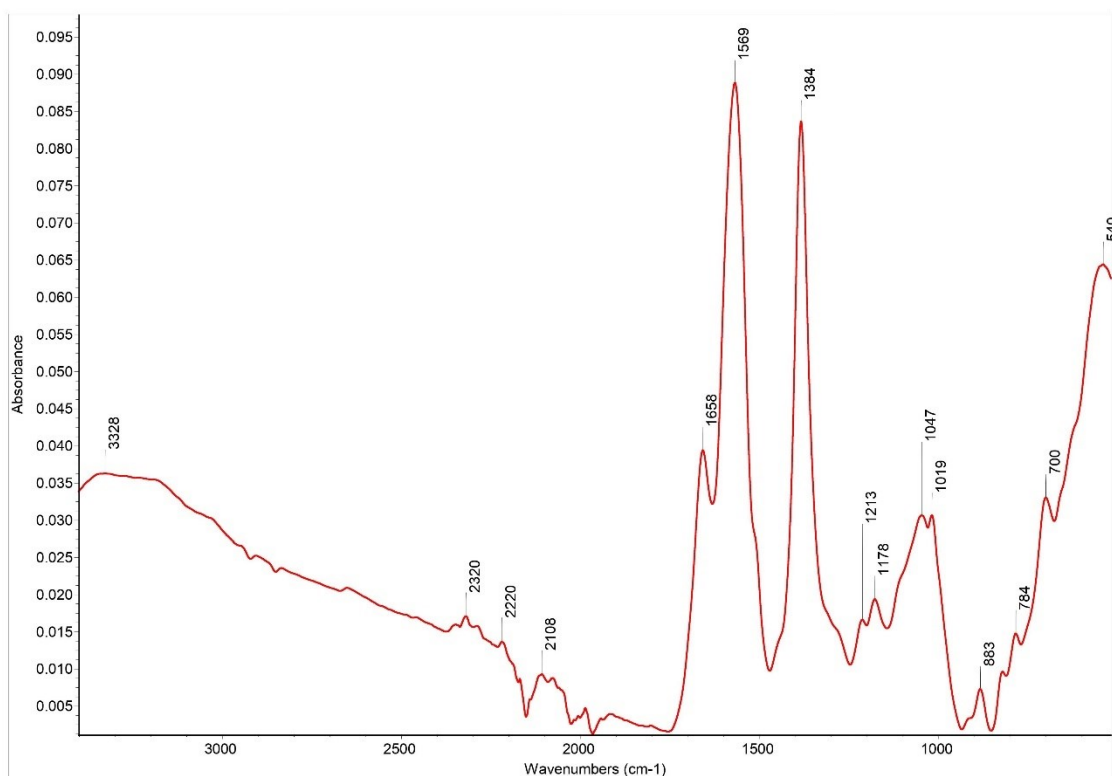
Příloha 5. Infračervené spektrum tereftaldehydu TA



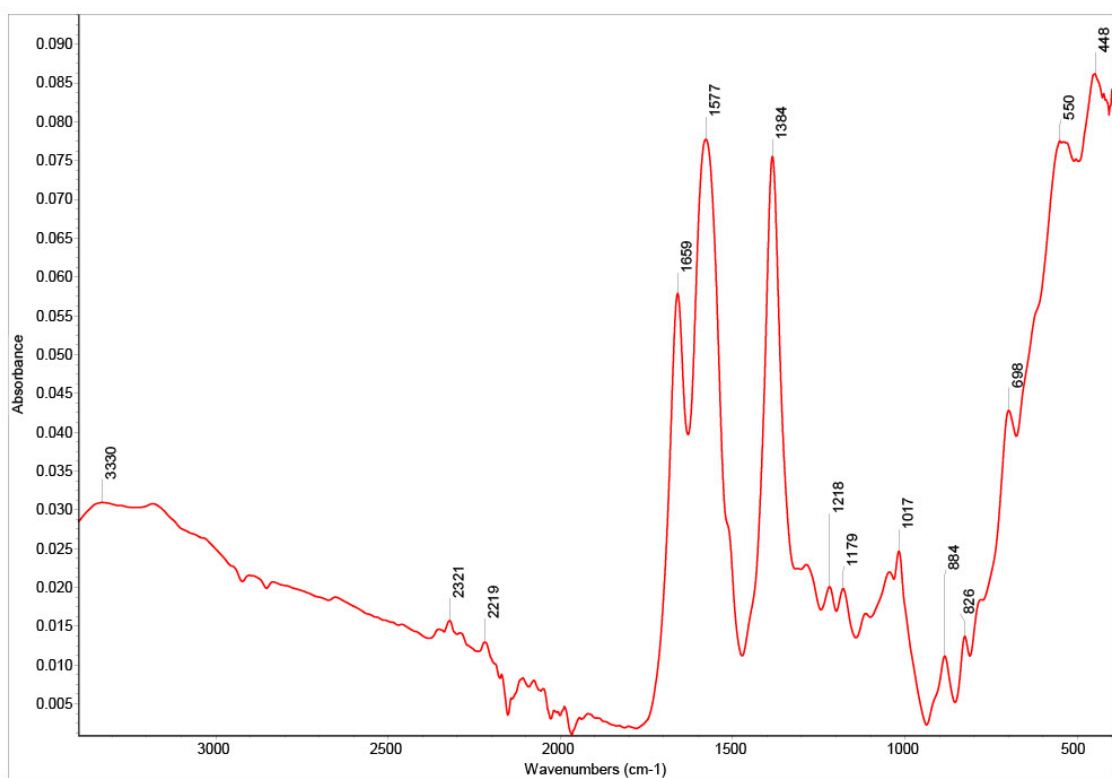
Příloha 6. Infračervené spektrum 2,2',2''-(benzen-1,3,5-triyl)triacetonitrilu BTAN



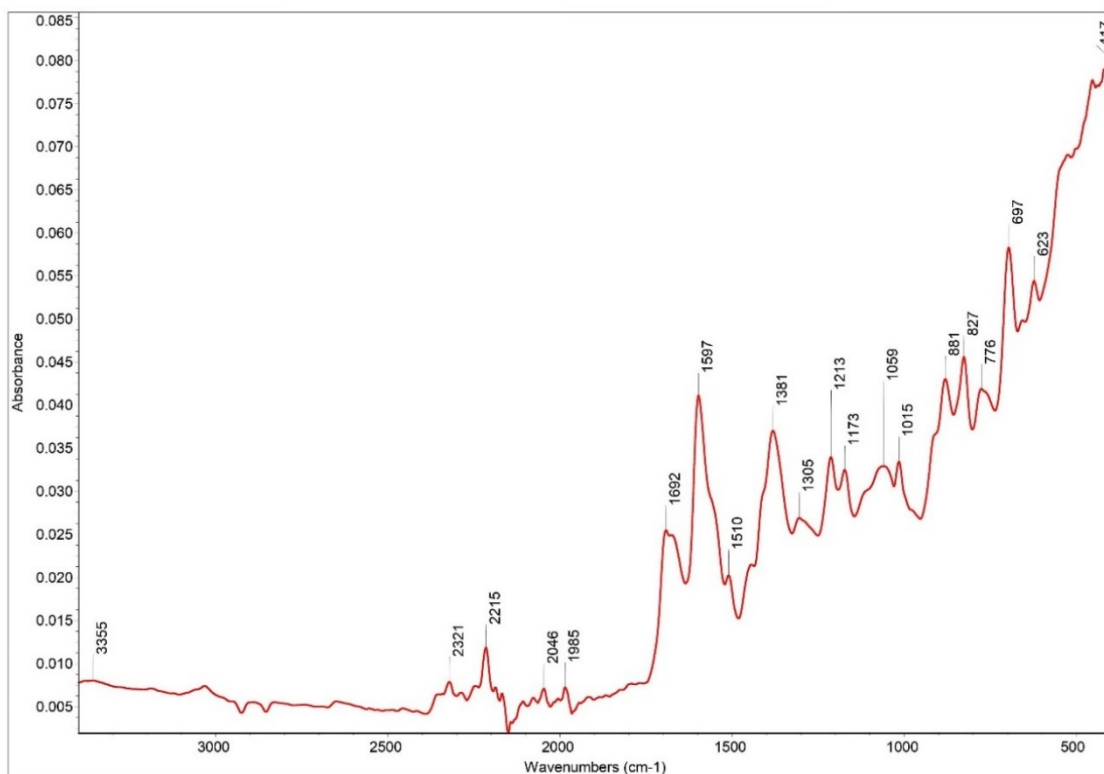
Příloha 7. Infračervené spektrum vzorku EX 1



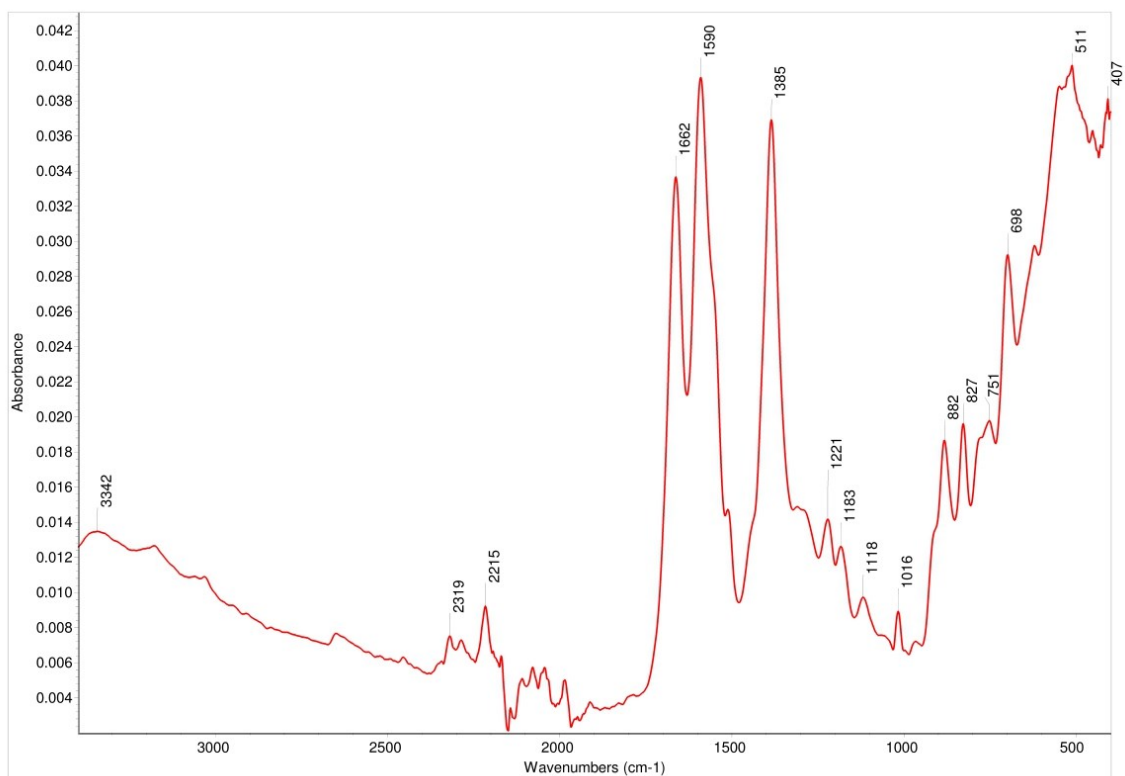
Příloha 8. Infračervené spektrum vzorku EX 2



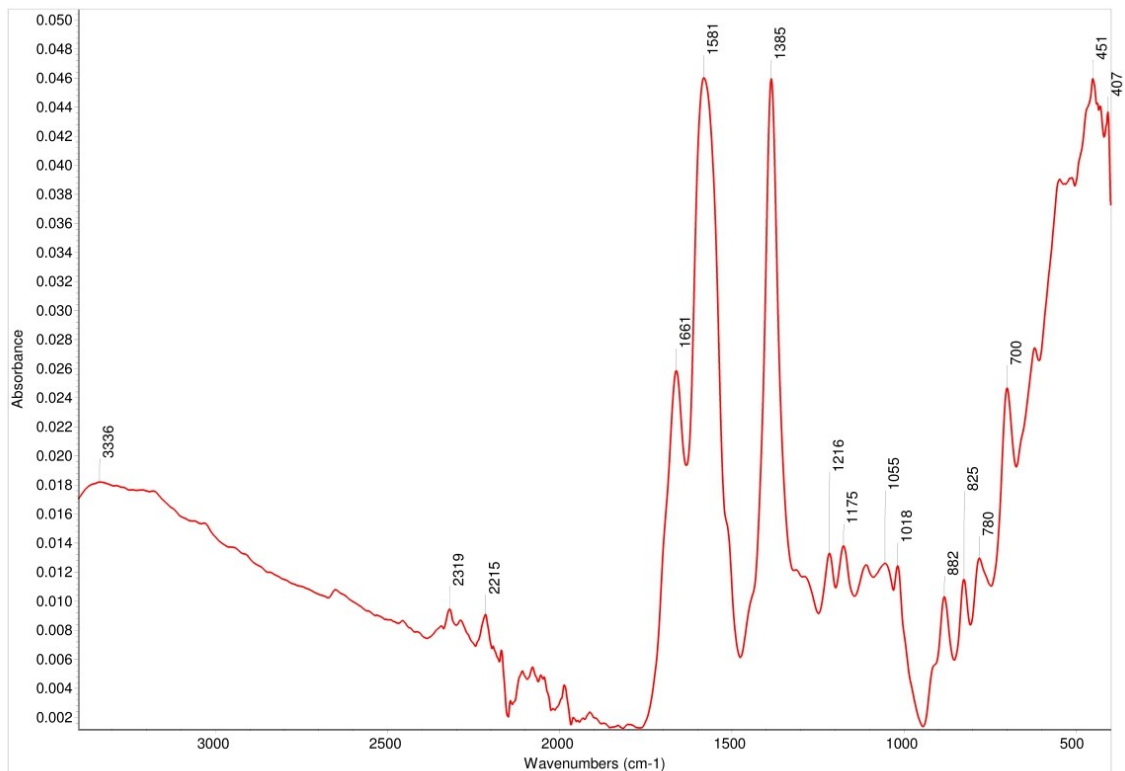
EX 9. Infračervené spektrum vzorku EX 3



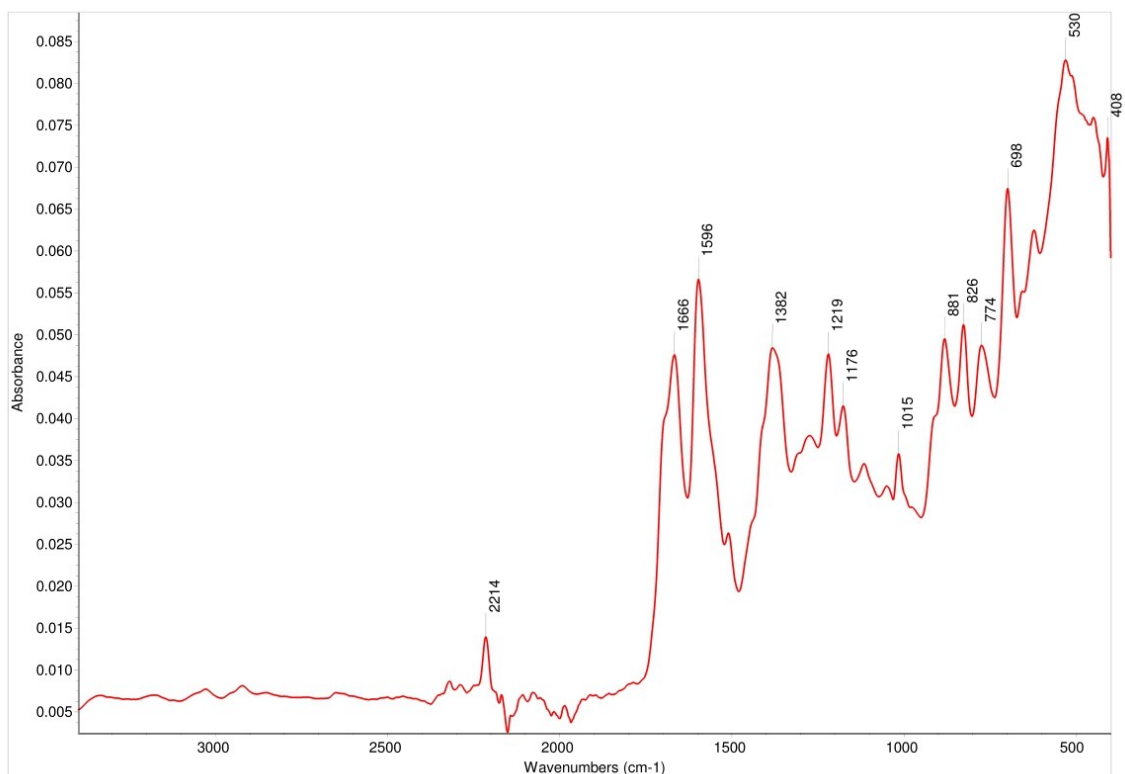
Příloha 10. Infračervené spektrum vzorku EX 4



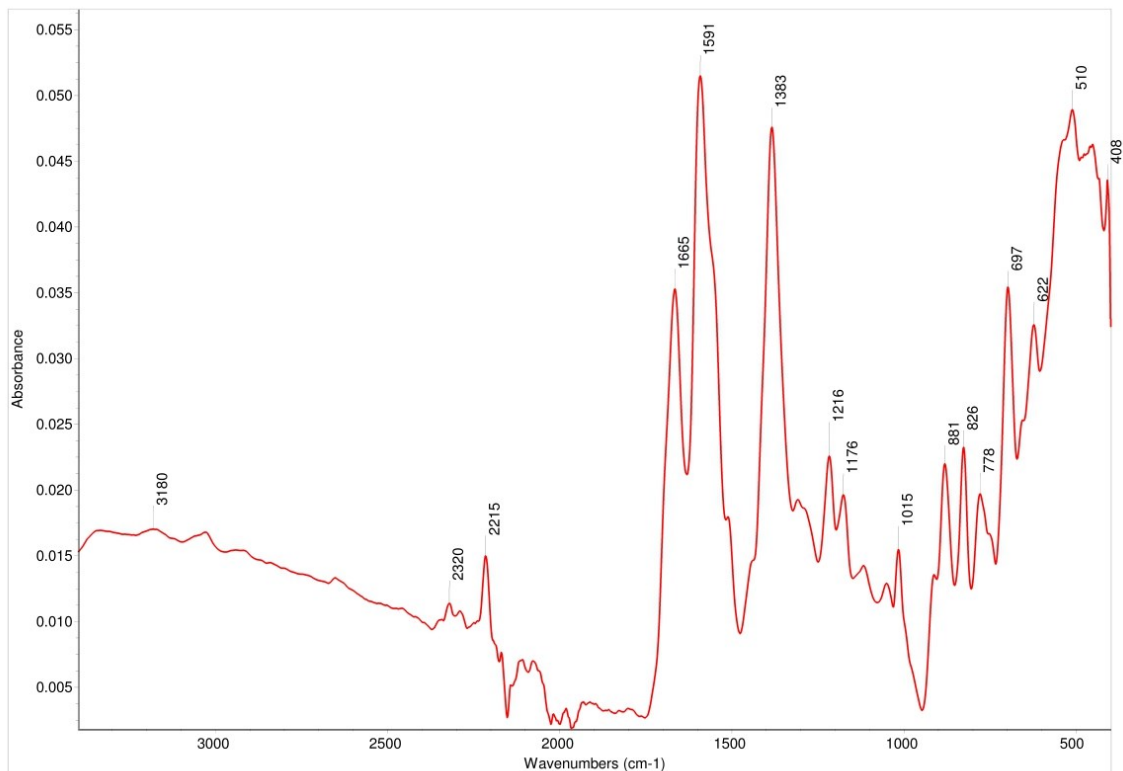
Příloha 11. Infračervené spektrum vzorku EX 5



Příloha 12. Infračervené spektrum vzorku EX 6



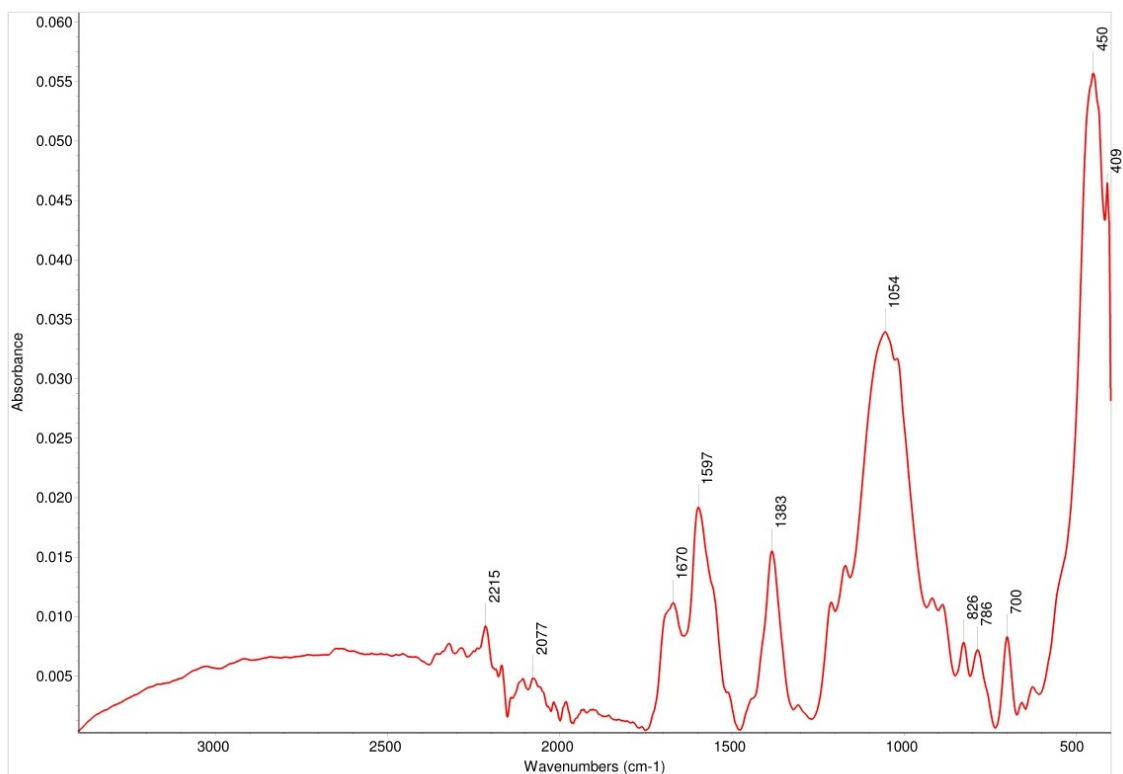
Příloha 13. Infračervené spektrum vzorku EX 7



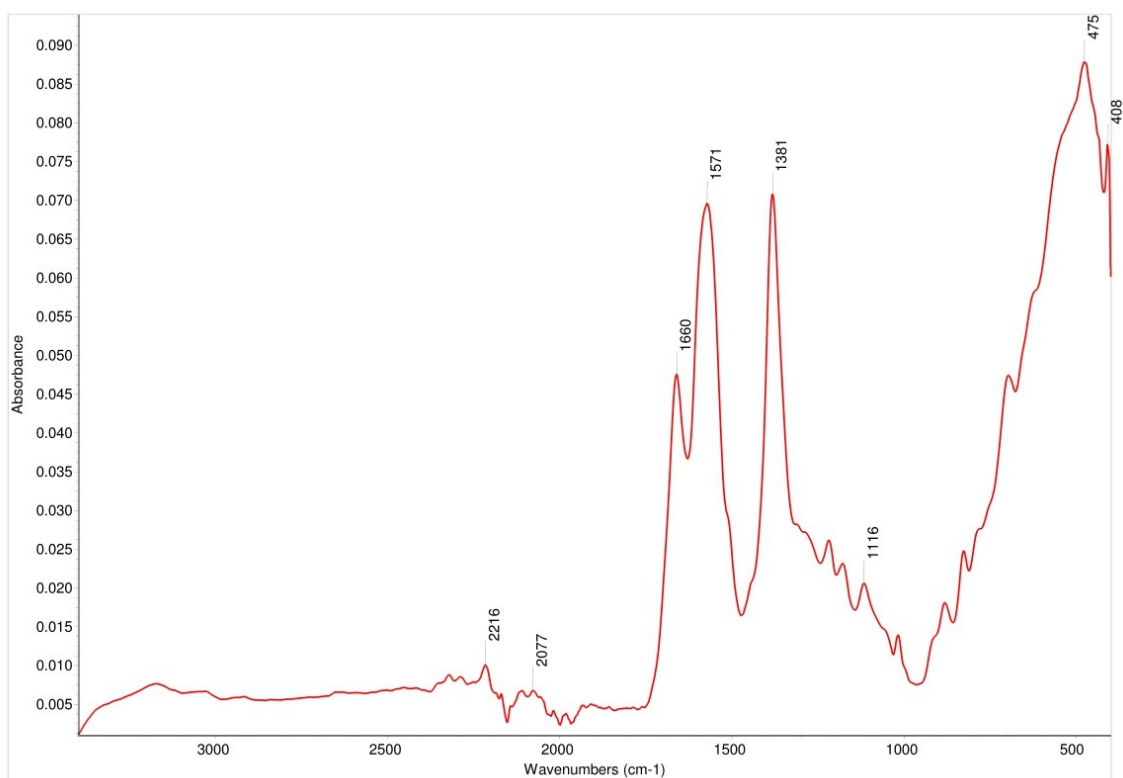
Příloha 14. Infračervené spektrum vzorku EX 7 (materiál z odlomeného vršku)



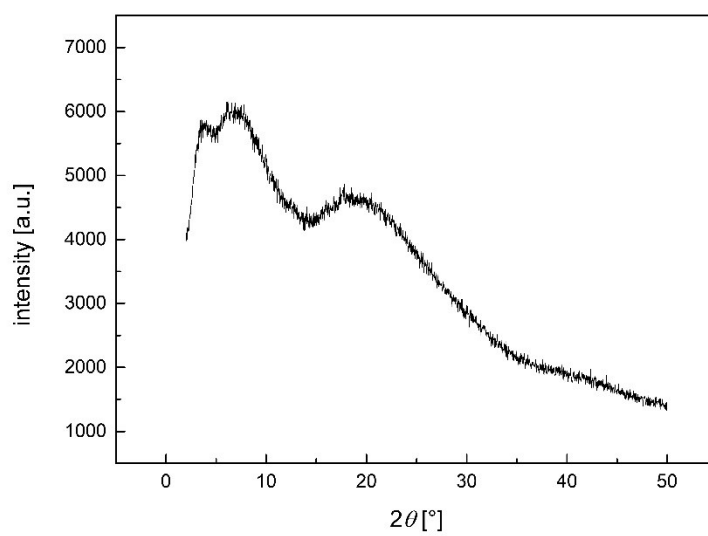
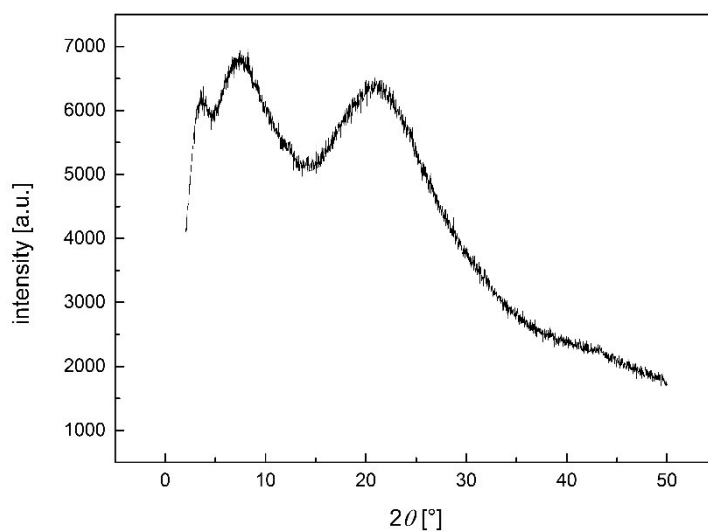
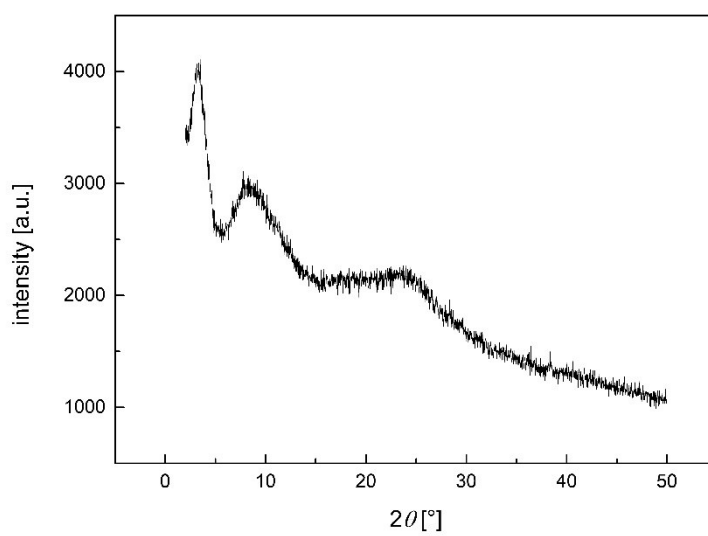
Příloha 15. Infračervené spektrum vzorku EX 8



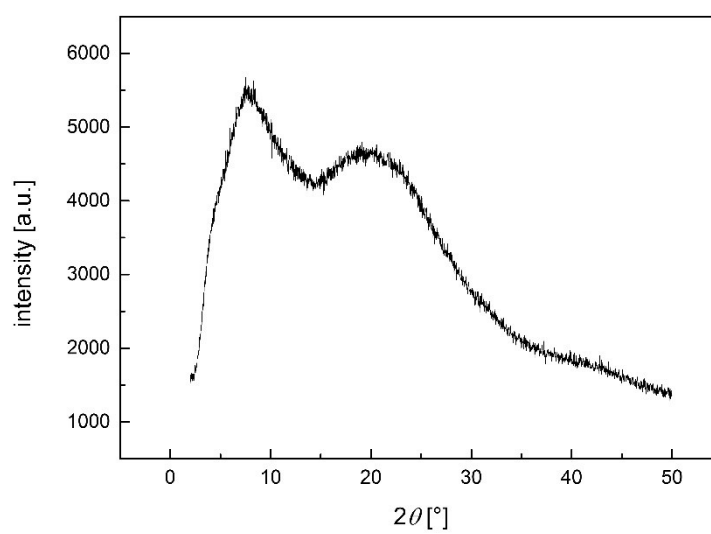
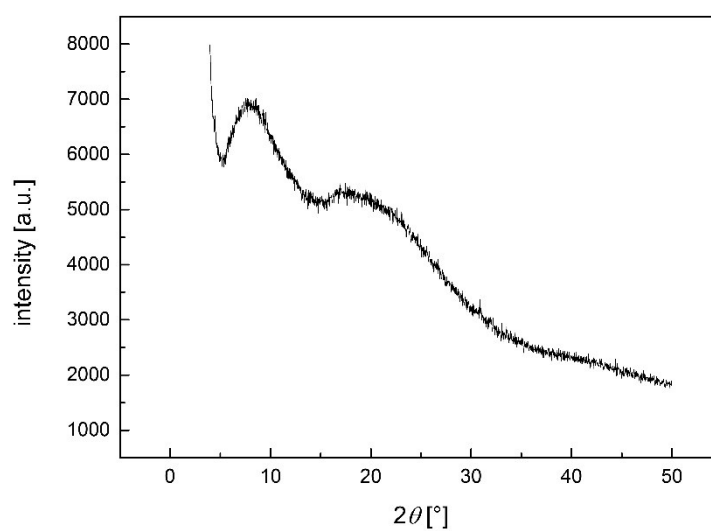
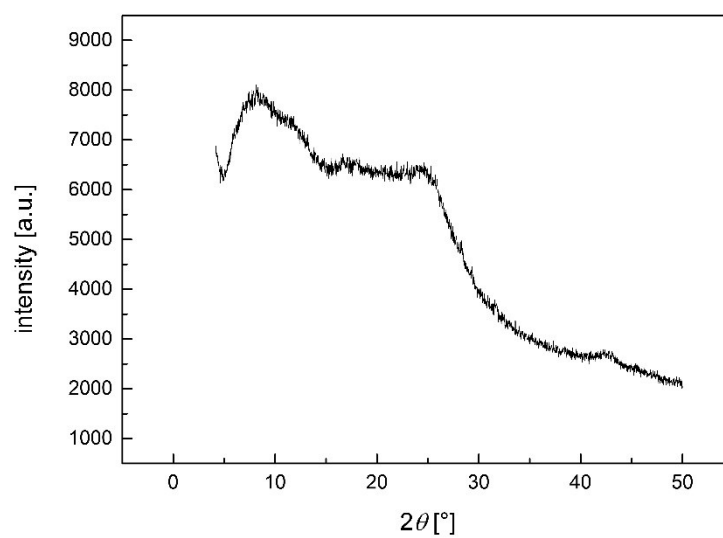
Příloha 16. Infračervené spektrum vzorku EX 9



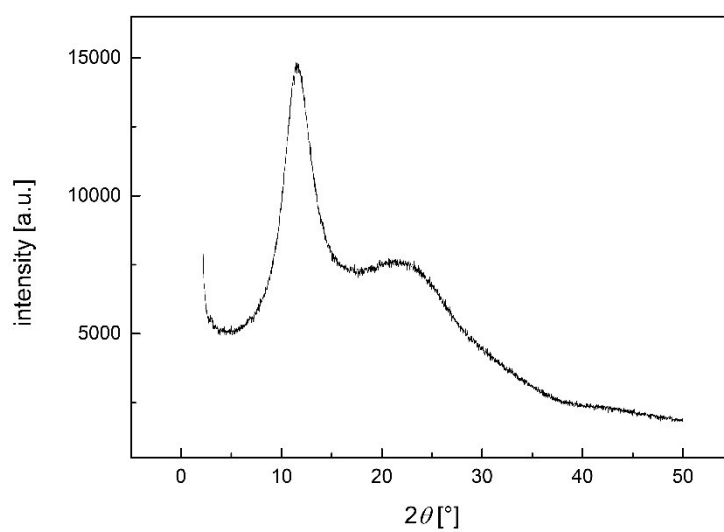
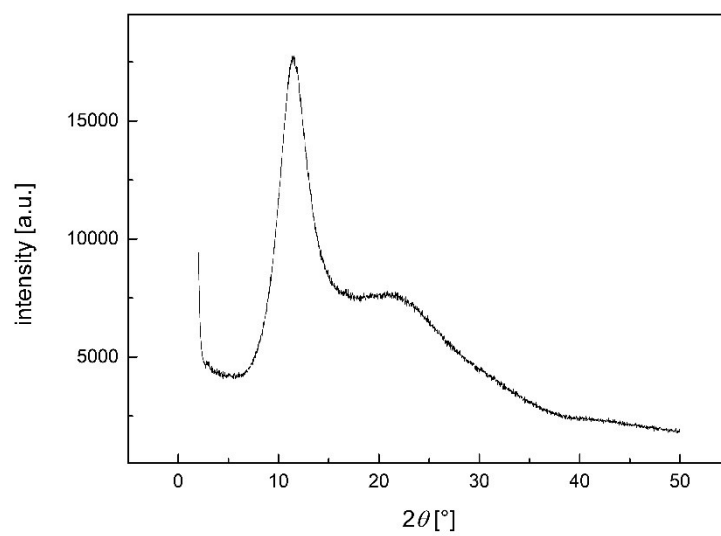
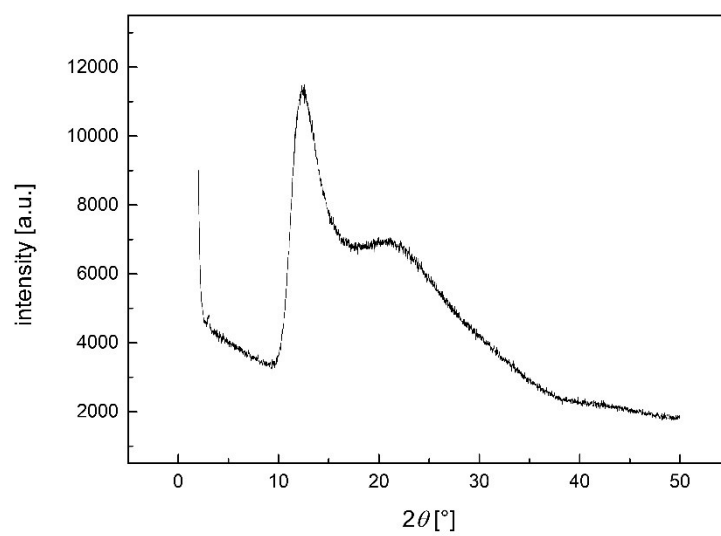
Příloha 17. Infračervené spektrum vzorku EX 10



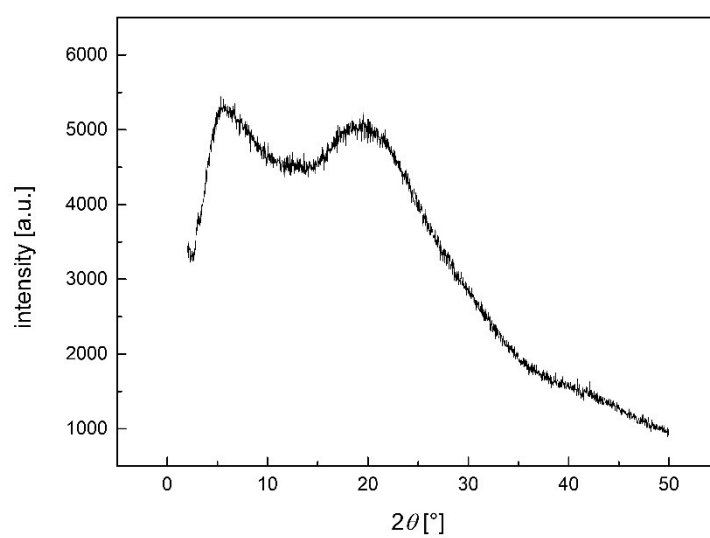
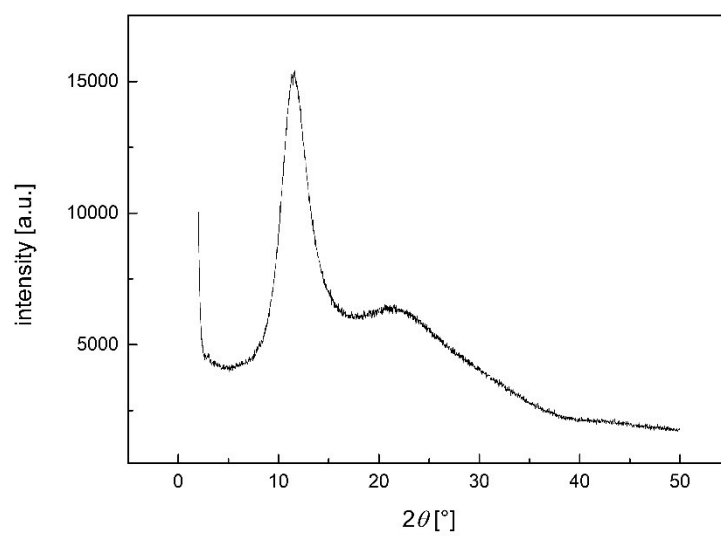
Příloha 18. PXRD spektra vzorků EX 1 – EX 3



Příloha 19. PXRD spektra vzorků EX 4 – EX 6



Příloha 20. PXRD spektra vzorků EX 7 – EX 8



Příloha 21. PXRD spektra vzorků EX 9 – EX 10