

Univerzita Pardubice
Fakulta chemicko-technologická
Ústav organické chemie a technologie

Kovalentní organické sítě
s acetonitrilovými uzly a bifenylovými linkery.

Bakalářská práce

2022

Natálie Blažejová

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

**Covalent organic frameworks
based on acetonitriles nodals
and biphenyl linkers.**

Bachelor thesis

2022

Natálie Blažejová

ZADÁNÍ BAKALÁŘSKÉ PRÁCE

(projektu, uměleckého díla, uměleckého výkonu)

Jméno a příjmení: **Natálie Blažejová**
Osobní číslo: **C19007**
Studijní program: **B0531A130012 Farmakochemie a medicínální materiály**
Téma práce: **Kovalentní organické sítě s acetonitrilovými uzly a bifenylovými linkery**
Téma práce anglicky: **Covalent organic frameworks based on acetonitriles nodals and bi-phenyl linkers**
Zadávací katedra: **Ústav organické chemie a technologie**

Zásady pro vypracování

1. Proveďte literární rešerši vlastností a využití kovalentních organických sítí s acetonitrilovými uzly.
2. Syntetizujte nezbytné prekurzory kovalentních organických sítí.
3. Proveďte systematickou optimalizaci syntézy kovalentní organické sítě s acetonitrilovými uzly a bifenylovými 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 bifenylovými 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. června 2022

Natálie Blažejová

Touto cestou bych chtěla poděkovat Ing. Patrikovi Paříkovi, Ph.D. za jeho vřelou ochotu, nové znalosti a dovednosti, které mi pod svým vedením předal. Dále bych chtěla poděkovat Ing. Luďkovi Hromádkovi z Centra materiálů a nanotechnologií za rentgenová měření. Děkuji také celému kolektivu Oddělení organických materiálů za jejich vstřícnost a pomoc při práci na tomto oddělení.

ANOTACE

V této práci byla sepsána literární rešerše na téma kovalentní organické sítě. Rešerše se zaměřovala na obecné postupy příprav, vlastností a využití kovalentních organických sítí. Bylo popsáno nejvýznamnější využití a vlastnosti sítí typu sp^2c s různými stavebními jednotkami. Experimentální část byla zaměřena na syntézu kovalentní organické sítě ze 4,4'-bifenyldikarbaldehydu a 2,2',2''-(benzen-1,3,5-triyl)triacetonitrilu jako stavebních jednotek. Celkem bylo provedeno 10 experimentů, při kterých bylo měněno technické provedení syntéz a byly hledány vhodné podmínky přípravy. Připravené látky byly analyzovány infračervenou spektroskopií a práškovou rentgenovou difrakcí. Jako strukturní analog sítě byla připravena a charakterizována modelová látka 2,2',2''-(benzen-1,3,5-triyl)tris[3-(bifenyl-4-yl)propenitril].

KLÍČOVÁ SLOVA

Kovalentní organické sítě, Knoevenagelova kondenzace, 2,2',2''-(benzen-1,3,5-triyl)triacetonitril, 4,4'-bifenyldikarbaldehyd.

ANNOTATION

In this work, a literature search was written on the topic of covalent organic networks. The research focused on general procedures for the preparation, properties and use of covalent organic networks. The most important uses and properties of sp^2c networks with various building units have been described. The experimental part was focused on the synthesis of a covalent organic network from 4,4'-biphenyldicarbaldehyde and 2,2',2''-(benzene-1,3,5-triyl)triacetonitrile as building blocks. A total of 10 experiments were performed, during which the technical design of the syntheses was changed and suitable preparation conditions were sought. The prepared substances were analyzed by infrared spectroscopy and powder X-ray diffraction. The model substance 2,2',2''-(benzene-1,3,5-triyl)tris[3-(biphenyl-4-yl)propenenitrile] was prepared and characterized as a structural analogue of the network.

KEYWORDS

Covalent organic frameworks, Knoevenagel condensation, 2,2',2''-(benzene-1,3,5-triyl)triacetonitrile, 4,4'-biphenyldicarbaldehyde.

Obsah

1	Teoretická část.....	11
1.1	Kovalentní organické sítě	11
1.1.1	Syntéza kovalentních organických sítí	12
1.1.2	Vlastnosti kovalentních organických sítí.....	16
1.1.3	Využití kovalentních organických sítí.....	18
2	Experimentální část	24
2.1	Obecné metody.....	24
2.2	Syntézy	25
2.2.1	Příprava 2,2',2''-(benzen-1,3,5-triyl)triacetonitrilu BTAN	25
2.2.2	Příprava 2,2',2''-(benzen-1,3,5-triyl)tris[3-(bifenyl-4-yl)propenitrilu] MS.....	25
2.2.3	Příprava kovalentních organických sítí	26
3	Diskuze.....	29
3.1	Syntéza	29
3.1.1	Syntéza 2,2',2''-(benzen-1,3,5-triyl)triacetonitrilu BTAN	29
3.1.2	Syntéza modelové sloučeniny MS	29
3.1.3	Syntéza kovalentních organických sítí	30
3.2	Strukturní analýza	34
3.2.1	IR spektroskopie.....	34
3.2.2	PXRD spektroskopie	35
	Závěr	37
	Literatura	38
	Přílohy	40

SEZNAM ZKRATEK

BI	4,4'-bifenyldikarbaldehyd
b.t.	bod tání
BTAN	2,2',2''-(benzen-1,3,5-triyl)triacetonitril
COFs	kovalentní organické sítě
DBU	1,8-diazobicyklo[5.4.0]undec-7-en
EtOH	ethanol
f.-p.-t.	freeze-pump-thaw
IR	infračervená (spektroskopie)
lit.	literatura
MS	modelová sloučenina
NMR	nukleární magnetická rezonance
PDAN	2,2'-(1,4-fenylen)diacetonitril
PXRD	prášková rentgenová difrakce
TFPT	2,4,6-tris(4-formylfenyl)-1,3,5-triazin
THF	tetrahydrofuran

1 Teoretická část

1.1 Kovalentní organické sítě

Spojením organických molekul kovalentními vazbami do rozlehlých pevných látek obvykle vznikají amorfní, neuspořádané struktury. Kovalentní organické sítě (COFs - Covalent organic frameworks) jsou novou třídou porézních kovalentních organických struktur, které jsou tvořeny výhradně z lehkých prvků (B, C, N, O, Si), které představují úspěšnou ukázkou toho, jak krystalické materiály kovalentních pevných látek mohou být dosaženy. COFs jsou tvořeny kombinací organických stavebních jednotek kovalentně spojených do rozšířených struktur za vzniku krystalického materiálu. Dosažení vzniku krystalů se provádí několika technikami, při nichž se ustavuje rovnováha mezi termodynamickou reverzibilitou vazebných reakcí a jejich kinetikou. Tento úspěch vedl k rozšíření materiálů COF, které zahrnují organické jednotky spojené nejčastěji těmito silnými kovalentními vazbami: B–O, C–N, B–N a B–O–Si.¹

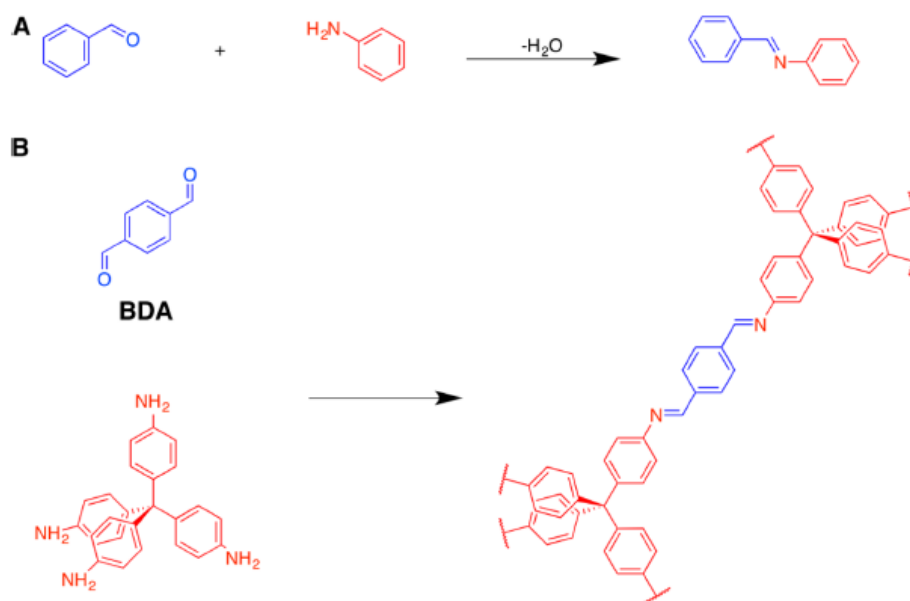


Schéma 2. Opět i zde varianta **A** představuje příklad syntézy iminu a varianta **B** potom syntézu kovalentní organické sítě iminového typu.

Podobnou strategii se podařilo uplatnit při zlepšování chemické stability COFs na bázi iminů, kde reverzibilní tvorba Schiffovy báze je následována ireverzibilní tautomerizací meziprojektu enol-iminové formy na keto-enaminovou formu. Materiály připravené touto cestou vykazují vysokou stabilitu v kyselém a zásaditém prostředí. Podobně byla tvorba C-N vazby použita pro COFs s hydrazonovými vazbami, a to kondenzací aldehydů s hydrazidovými stavebními jednotkami (*Schéma 3*). Tato třída materiálů nabízí obecně ještě vyšší chemickou stabilitu než COF na bázi iminů. Zejména jsou tyto funkční skupiny méně náchylné k hydrolýze, a proto tvoří více robustní sítě. Mezi další COFs připravené vazbami C-N patří ty, které využívají azinové vazby a tvorbu triazinových kruhů.¹

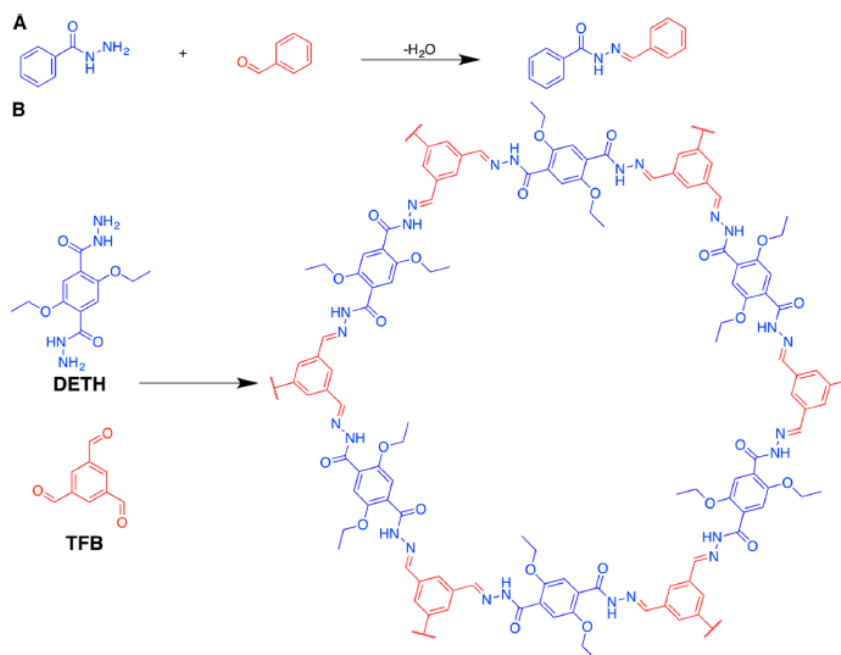


Schéma 3. Varianta **A** představuje příklad syntézy hydrazidu a varianta **B** potom syntézu kovalentní organické sítě hydrazonového typu.

Další možností syntézy COFs je tvorba C-C vazeb. Jeden z možných příkladů je znázorněn na obrázku 4. Chirální COFs označené CCOF 17 a CCOF 18 představují kovalentní organické sítě, které byly připraveny solvotermickými reakcemi aldehydu BINOL²-C s 2,2'-(1,4-fenylen)diacetonitrilem (PDAN) resp. 2,2'-(bifenyl-4,4'-diyl)-diacetonitrilem (BPDAN) v dioxanu, methanolu a acetonitrilu nebo mesitylenu za přítomnosti vodného roztoku KOH jako katalyzátoru při 120 °C (Schéma 4).²

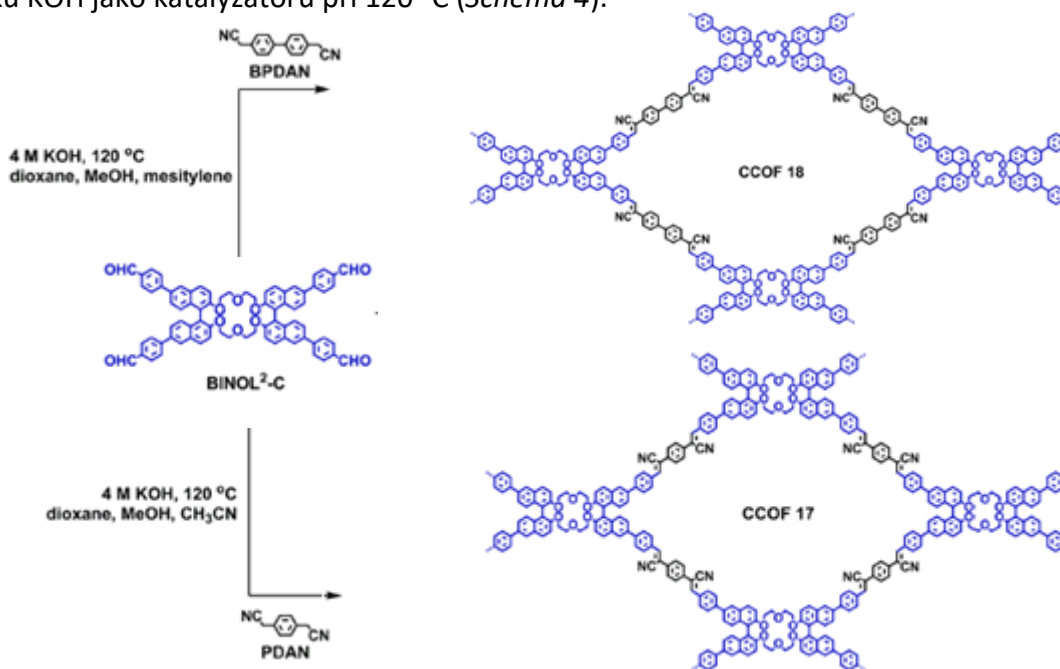


Schéma 4. Syntéza CCOF 18 a CCOF 17.

Studie ukázala, že CCOF 17 a 18 jsou stabilní a zachovaly si svou krystalinitu. Je pozoruhodné, že CCOF 17 a 18 nevykazovaly téměř žádnou ztrátu hmotnosti (<1 % hmotn.) v běžných organických rozpouštědlech, dokonce ani v silně kyselém (6 M HCl) a zásaditém (14 M KOH) prostředí.²

Wang a spolupracovníci navrhli syntézu materiálu typu sp²-C COF kondenzací 5,10,15,20-tetrakis(4-benzaldehyd)porfyrinu (*p*-Por-CHO) a 2,2'-(1,4-fenylen)diacetonitrilu (PDAN) Knoevenagelovou reakcí.³

Vzhledem k nízké reverzibilitě Knoevenagelovy kondenzační reakce byla provedena reakce za mnoha různých solvotermálních podmínek. Nakonec vysoce krystalický Por-sp²c-COF lze získat kondenzací *p*-Por-CHO a PDAN ve směsi 1,2-dichlorobenzen/DBU při teplotě 80 °C po dobu 72 hodin (Schéma 5).³

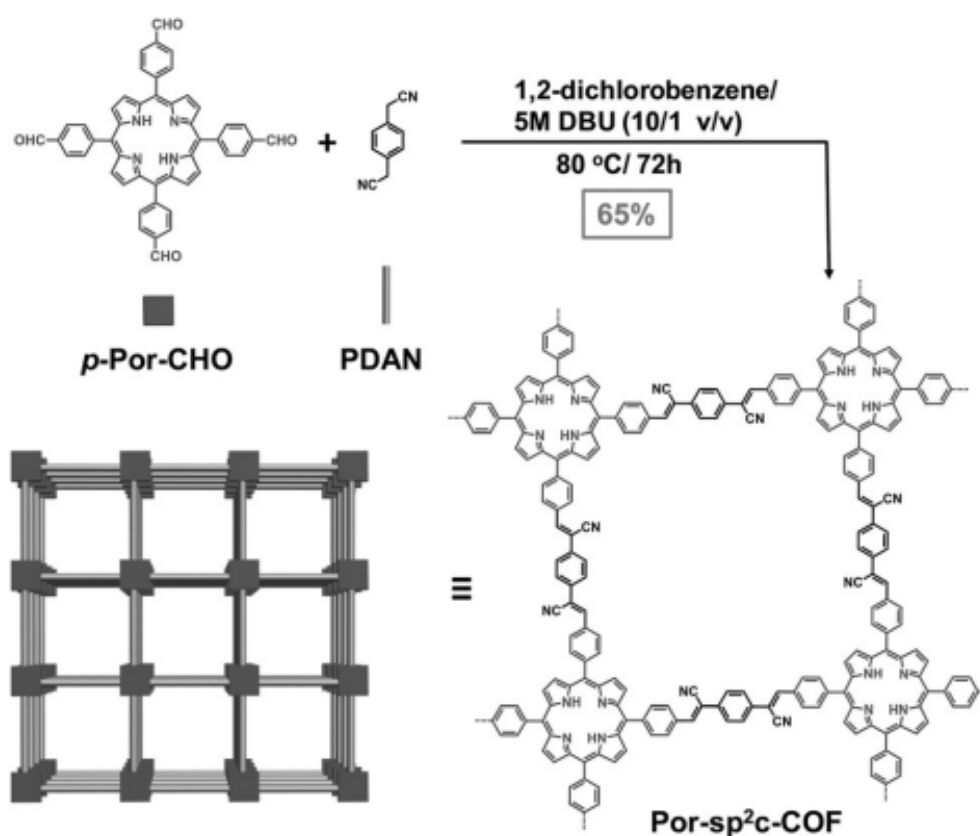


Schéma 5. Syntéza Por-sp²c-COF.

1.1.2 Vlastnosti kovalentních organických sítí

Doposud připravené kovalentní organické sítě byly zkoumány a testovány pro své mimořádné vlastnosti, které úzce souvisí s jejich zamýšleným následným využitím. Za nejvýznamnější z nich je považována krystalinita, pórovitost a stabilita.

Pórovitost a skladování plynů

Jedinečná kombinace krystalinity a organické funkčnosti COFs poskytuje těmto materiálům řadu užitečných vlastností. Prvním příkladem je pórovitost, která je jednou z nejstudovanějších vlastností COFs. Bylo opakovaně prokázáno, že jsou permanentně porézní pomocí měření izoterm při sorpci plynů. Ve dvourozměrných vrstevnatých strukturách vzniká pórovitost z kanálů, které probíhají podél směru vrstvení. Průměry kanálků lze vyladit uvážlivým výběrem stavebních jednotek COFs. Například struktura COF-1 (Obr. 1) je tvořena vrstvami sestavenými z opakujících se šestiúhelníkových šachovnicově poskládaných motivů, ve kterých tak vznikají póry o velikosti 7 Å.¹

Díky velkému povrchu a nízké hustotě se COFs používají v aplikacích skladování plynů. COFs vykazují vysokou kapacitu pro skladování důležitých plynů jako jsou např. methan, vodík a oxid uhličitý. Zejména je jejich využití výjimečné pro skladování methanu a to i při pokojové teplotě. Obecně vykazují trojrozměrné COFs největší skladovací kapacitu, což může souviset s jejich velkým povrchem a objemem pórů ve srovnání s vrstevnými materiály.¹

COFs jsou také užitečné pro zachycování a skladování škodlivých plynů. Například amoniak je široce používanou chemickou látkou, který je třeba bezpečně přepravovat kvůli jeho nebezpečnosti pramenící z toxicity a žíravosti. Jako Lewisovu bázi lze čpavek účinně zachycovat prostřednictvím interakcí s Lewisovými kyselými skupinami, jako jsou např. atomy boru přítomné v COFs na bázi boroxinu nebo boronátových esterů.¹

Krystalinita

Doposud popsané syntézy COFs zahrnují směs polárního a nepolárního rozpouštědla jako reakčního prostředí pro tvorbu reverzibilní kovalentní vazby. Kombinace rozpouštědel, katalyzátoru, reakční teploty a reakční doby jsou hlavními faktory, které je třeba vzít v úvahu pro termodynamické řízení reakce. Tyto faktory ovlivňují krystalinitu a pórovitost výsledných COFs.⁴

Proces krystalizace vyžaduje reverzibilní tvorbu vazeb, aby byla umožněna oprava defektů a zabránilo se tak vzniku amorfních nebo špatně krystalizujících produktů. Při tvorbě krystalických kovalentních organických látek se v chemii COFs využívá mnoho postupů. Obvykle se toho dosahuje reakcemi, při kterých vzniká malé množství vedlejších produktů, jako je voda. V uzavřeném systému pro tvorbu kovalentních vazeb se používají meziprodukty pro modulaci rozsahu rovnováhy mezi produkty a reaktanty dle Le Châtelierova principu. Například voda, vznikající tvorbou boroxanhydridu v COF-102 a boronátového esteru v COF-108, je schopna hydrolyzovat a modulovat reverzibilitu kovalentních vazeb (B-O a C-O vazby) vznikajících v těchto COFs. Prostor navíc záměrně ponechaný v uzavřeném reaktoru a kombinace hydrofilních a hydrofobních rozpouštědel umožňuje vznikající vodě ustavit rovnováhu mezi kapalnou fází (reakční směs) a plynnou fází (prostor nad hladinou reakční směsi v reaktoru). Tímto způsobem je vznik rozšířených struktur řízen touto rovnováhou. Katalyzátory, jako je octová kyselina a kyselina chlorovodíková, které jsou účinné v reverzibilně řízené reakční rychlosti, lze použít k urychlení jinak pomalé tvorby/štěpení kovalentní vazby, jak bylo ilustrováno v COF spojených iminovými a hydrazonovými vazbami.⁵

Stabilita

Chemická stabilita COFs se týká schopnosti uchování neporušené struktury v různých prostředích po určitou dobu bez ztráty krystalinity a pórovitosti. Vhodná stabilita hraje důležitou roli v aplikacích COFs a v posledním desetiletí vyvolává značnou pozornost. S cílem sladit dvě nezbytné vlastnosti COFs, stabilitu a krystalinitu, bylo k jejich syntéze aplikováno mnoho strategií. Kromě výběru pevných vazeb pro konstrukci COFs prostřednictvím přímé syntézy, jsou účinnými způsoby jak zlepšit schopnost odolávat ataku vody také zavedení nevratného kroku při tvorbě meziprojektu dynamických COFs pomocí postsyntetických metod a také zvýšení příspěvku nekovalentních interakcí při tvorbě struktury. Kovalentní vazby nebo nekovalentní interakce mohou přispívat ke zvýšení stability, aniž by došlo ke ztrátě krystalinity. Přestože bylo dosaženo pokroku, zavedené strategie mají stále svá omezení. Například využití keto-enolové tautomerie je možné pouze u některých konkrétních stavebních bloků, možné využití tvorby vodíkových vazeb je v případě některých materiálů neúčinné v alkalickém prostředí, technologie pórů pro tvorbu hydrofobního povrchu je synteticky složitá na úkor poréznosti materiálů a monomerů. Proto je třeba vyvinout jednodušší a účinnější metody.⁶

1.1.3 Využití kovalentních organických sítí

Doposud připravené v literatuře popsané kovalentní organické sítě byly zkoumány a testovány pro rozmanité způsoby jejich využití. Jako nejslibnější se jeví oblasti úpravy vod, skladování energie, detekce iontů, fotokatalýzy, optoelektroniky a další.

Úprava vod

Jedinečné strukturní vlastnosti COFs nabízí možnosti pro účinnou nízkoenergetickou filtraci molekulárních nečistot z vody. Strategický výběr COF pro specifické odstraňování mikropolutantů silně závisí na vzájemném působení COF a znečišťujících látek zprostředkovaném jejich fyzikálními a chemickými vlastnostmi.⁷ Obecně lze říci, že síťový design jednorozměrných (1D), dvourozměrných (2D) a třírozměrných (3D) struktur COF s požadovanou funkcí a souvisle uspořádanou pórovitostí je nejdůležitější vlastností pro aplikaci čištění vody.⁷

COFs připravované prostřednictvím solvotermální, iontotermální a mikrovlnné syntézy jsou obecně získány ve formě granulí. Byly zkoumány jako molekulární absorbenty prostřednictvím fyzikální a/nebo chemické absorpce malých molekul ze vzduchu, vody a organických rozpouštědel. Zrnitý charakter COFs umožnil jejich dobrou disperzi v rozpouštědlech a následné zachycení molekul polutantů. Mechanismus molekulárního síta závisí především na velikosti pórů a povaze funkčních skupin v COF.⁷

COFs se využívají při odstranění radioaktivních nečistot z vod. Například COF TFPT-BTAN zahrnuje konstrukci triazinové sítě z 2,4,6-tris(4-formylfenyl)-1,3,5-triazinu (TFPT) a 2,2',2''-(benzen-1,3,5-triyl)triacetonitrilu (BTAN) Knoevenagelovou polymerizační reakcí. Následně byly kyanskupiny transformovány na amidoximové. Silná modrá fluorescence vzniklého materiálu TFPT-BTAN-AO byla selektivně zhasena ionty UO^{2+} ve vodném roztoku v důsledku interakce iontů UO^{2+} s amidoximovou funkční skupinou. Proto přítomnost iontů UO^{2+} byla detekována i při jejich nízké koncentraci ve vodě během 2 sekund.⁷

Konkrétní interakce amidoximu s ionty UO^{2+} usnadnila selektivní zachytávání radioaktivních iontů UO^{2+} ze směsi iontů kovů ve vodě. Pro nízkou detekci a absorpci uranu z radioaktivních odpadních vod byl také uveden COF-PDAN-AO syntetizovaný z monomerů 1,3,6,8-tetrakis(4-formylfenyl)pyrenu a 2,2'-(1,4-fenylen)diacetonitrilu.⁷

Je velmi nežádoucí extrahovat uran z mořských vod. Proto Cui a kol. vyvíjí regenerovatelné pokročilé materiály pro účinnou extrakci uranu z přírodní mořské vody. Navrhli syntézu sp²c-COF na bázi konjugovaného naftalenu (NDA-TN) s vynikajícími fotokatalytickými a fotoelektrickými vlastnostmi. Tento COF byl syntetizován pomocí Knoevenagelovy reakce naftalen-2,6-dikarbaldehydu (NDA) a 2,2',2''-(benzene-1,3,5-triyl)triacetonitrilu (TN). Navrhli také syntézu COF BDA-TN reakcí 4,4'-bifenyldikarboxaldehydu (BDA) s TN, který vykazoval podobné vlastnosti jako NDA-TN.⁸

Skladování energie

Redoxně aktivní molekuly mají tu tendenci, že špatně akumulují energii v důsledku jejich úniku z elektrod do elektrolytu. Kovalentní spojení redoxně aktivních molekul do COF minimalizuje úniky, čímž otevírá možnosti navrhování stabilních katod a anod pro skladování energie. Vzhledem k rozmanitosti redoxně aktivních jednotek byly COFs vyvinuté pro konstrukci elektrod pro superkondenzátory (typ elektrolytického kondenzátoru, který vykazuje velmi velkou elektrickou kapacitu) a lithium-iontové, lithium-sírové a alkalické baterie. Díky různým pracovním mechanismům byly COFs vyvinuty pro konstrukci různých zařízení na skladování energie.⁹

Polymerní sítě mohou sloužit jako prekurzory bohaté na uhlík tím, že si zachovají své elementární složení a porézní strukturu pro přípravu různých porézních uhlíkových materiálů použitelných pro přeměnu a skladování energie. Jedním z příkladů polymerní sítě je 2DPPV (2D poly(fenylenvinyl)), který byl syntetizován reakcí 2,2'-(1,4-fenyl)diacetonitrilu s 1,3,5-tris(4-formylfenyl)benzenem v 1,2-dichlorbenzenu a za katalýzy Cs₂CO₃.¹⁰

Fotokatalýza

COFs z vysoce π -konjugovaných stavebních jednotek a vyznačující se π -rozšířeným uspořádáním upřednostňují difúzní delokalizaci π -elektronů a transport. Z tohoto důvodu jsou považovány za nové typy organických polovodičů (OSCs), které kombinují široký absorpční průřez s fotovodivostí. Na základě těchto vlastností se COF používají jako fotokatalyzátory při světle řízených organických přeměnách. Jako příklad byl uveden Por-sp2c-COF, který byl připraven ze stavebních jednotek *p*-PdPor-CHO a PDAN, jak už bylo zmíněno dříve. Tento COF byl úspěšně testován jako heterogenní fotokatalyzátor ve viditelném světle aerobní oxidace aminů, a to konkrétně benzylaminu na *N*-benzylidenbenzylamin. Stejná skupina autorů zkoumala fotokatalýzu Por-sp2c-COF s (2,2,6,6-tetramethylpiperidin-1-yl)oxylem (TEMPO) při fotooxidaci primárních a sekundárních aminů pomocí červeného světla ($\lambda = 623 \text{ nm}$) v širokém rozsahu substrátů.¹¹

Dvourozměrné COFs byly také použity pro fotokatalytickou regeneraci NADH (redukovaná forma nikotinamidadenindinukleotidu). Například, použitím 2D COFs triazinového typu TFPT-PDAN syntetizovaného Knoevenagelovou kondenzační reakcí 2,4,6-tris(4-formylfenyl)-1,3,5-triazinu (TFPT) s 2,2'-(1,4-fenylen)diacetonitrilem (PDAN), Zhao a kol. navrhli NADH regeneraci s rychlostí $7,5 \text{ mmol} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$.^{12,13}

Dalším příkladem je TP-COF, který je považován za nejúčinnější fotokatalyzátor při oxidaci organických sulfidů pomocí kyslíku indukovanou modrým světlem. TP-COF byl syntetizován reakcí 2,4,6-tris(4-formylfenyl)-1,3,5-triazinu (TFPT) s 2,2'-(1,4-fenylen)diacetonitrilem (PDAN) za katalýzy Cs_2CO_3 v 1,2-dichlorbenzenu.¹⁴

Detekce Fe^{2+} a Fe^{3+} iontů

Rozsáhlé znečištění životního prostředí stimuluje intenzivní výzkum v oblasti vývoje nových funkčních materiálů se snímacími a zachycovacími vlastnostmi znečišťujících látek, jako jsou např. ionty kovů. Běžné fluorescenční chemosenzory pro ionty kovů jsou obvykle malé molekuly nebo konjugované polymery nesoucí silné chromofory.¹⁵

Ozdemir a kol. navrhli syntézu sítě COP-100 pomocí Knoevenagelovy reakce 2,2',2''-(benzen-1,3,5-triyl)triacetonitrilu (BTAN) s tereftaldehydem v THF za laboratorní teploty. COP-100 je silně fluorescenční a vykazoval selektivní "vypnutí" vůči železnatým a železitým iontům. Detekční limit pro tyto ionty patří mezi nejlepší hlášené limity pro senzory na bázi polymerů. Byly provedeny fluorescenční spektrální studie COP-100 v přítomnosti různých iontů kovů, jako jsou Al^{3+} , Ag^+ , Cd^{2+} , Co^{2+} , Cr^{3+} , Cu^{2+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} , Hg^{2+} , Mg^{2+} , Mn^{2+} , Na^+ , Ni^{2+} , Zn^{2+} . Kromě kationtů železa nebyla v přítomnosti iontů pozorována žádná významná ztráta intenzity fluorescence. Přidání Fe^{2+} nebo Fe^{3+} vedlo k výraznému zhášení původní fluorescence. Když byly k COP-100 přidány Fe^{2+} i Fe^{3+} ionty, zhášení bylo zvýšeno na až 82 %.¹⁵

LED světlo

Organické materiály využívané při těchto aplikacích jsou vysoce atraktivní díky své nízké ceně, vysoké účinnosti a flexibilitě. Luminiscenční COFs jsou také slibnými materiály pro emisi bílého světla díky velkému množství chromoforů.¹⁶

V roce 2020 Yang a kol. syntetizovali kyan-sp²c-COF Knoevenagelovou kondenzační reakcí 1,3,5-tris(4-formylfenyl)benzenu (TFPB) a 2,2'-(1,4-fenylen)diacetonitrilu (PDAN). Tento materiál vykazoval široké emisní spektrum (480 – 800 nm) v pevném stavu. Tato široká emise může být rozpoznána jako směs žlutého a červeného světla. Nanesený kyan-sp²c-COF na modrý LED čip (450 nm) vyzařoval teplé bílé světlo.¹⁶

Mezi luminiscenčními polymery pro WLED/LED (LED světla emitující bílé záření) se luminiscenční COFs staly nejnovější a atraktivní skupinou. Jako další příklad byl uveden COF, který byl syntetizován reakcí 4',4''',4''''',4''''''''-(ethen-1,1,2,2-tetrayl)tetrakis[(1,1'-bifenyl)-4-karbaldehydem] (ETBC) s 2,2'-(1,4-fenylen)diacetonitrilem (PDAN) v 1,4-dioxanu za přítomnosti vodného roztoku KOH při teplotě 110 °C pod argonem po dobu 72 h.¹⁷

ORR katalýza

Reakce redukce kyslíku (ORR) je důležitá v elektrochemickém skladování energie a přeměně této energie, včetně baterií typu kov-vzduch a palivových článků. Doposud se jako nosiče pro ukotvení atomů kovu používají různé uhlíkové materiály včetně grafenu, uhlíkových nanotrubic a metalických organických sítí. Yang a kol. připravili materiál pojmenovaný jako Fe-COF₉₀₀. Reakcí 1,3,6,8-tetrakis(4-formylfenyl)pyrenu (TFPPy) s 2,2'-(1,4-fenylen)diacetonitrilem (PDAN) v 1,4-dioxanu za použití KOH jako katalyzátoru při 90 °C po dobu 3 dnů připravili sp²c-COF. V kanálech této sítě následně provedli absorpci iontů Fe²⁺ ve formě Fe-porfyrinu, docházelo ke koordinaci k CN skupinám sítě. Vzniklý Fe-COF byl finálně žíhán při teplotě 900 °C po dobu 2 hodin v atmosféře dusíku za vzniku materiálu Fe-COF₉₀₀ s nově konstituovanými uhlíkovými vrstvami. Takové vrstvy jsou v ORR nejvíce využitelné.¹⁸

Katody na bázi kovalentních organických sítí

Pro návrh a syntézu nových vysoce výkonných organických elektrodových materiálů byla vyvinuta řada malých molekul či polymerů. Ideální materiály elektrod by měly mít vysoké výstupní napětí, vysokou kapacitu a stabilitu při cyklování. Vysoké výstupní napětí i kapacita jsou výhodné pro dosažení vysoké hustoty energie. Stabilita při cyklování má pro praktické aplikace velký význam. Hu a kol. ve své práci popisovali COFs na bázi redoxně aktivních materiálů.¹⁹

Pro vývoj vysoce výkonných katodových materiálů je nezbytné zavést redoxně aktivní části do racionálně navržených struktur COF. Začlenění stavebních bloků s více redoxně aktivními místy do struktur COF se ukázalo jako efektivní pro dosažení vysoké kapacity. V roce 2019 Feng a kol. vyvinuli COF s elektrochemickým redoxně aktivním hexaazatrinaftalenovým (HATN) skeletem ve své struktuře, který byl testován pro využití v lithium-iontových bateriích. 2D-CCP-HATN COF byl syntetizován pomocí Knoevenagelovy kondenzační reakce 2,3,8,9,14,15-hexa(4-formylfenyl)-dichinoxalino[2,3-a:2',3'-c]fenazinu (HATN-6CHO) s 2,2'-(1,4-fenylen)diacetonitrilem (PDAN). Tento COF vykazoval dobrou chemickou a elektrochemickou stabilitu.^{19,20}

2 Experimentální část

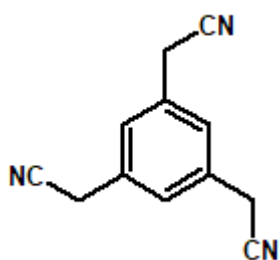
2.1 Obecné metody

Rozpouštědla a činidla použitá při syntéze byla zakoupena od firem Aldrich, Fluka nebo Penta a byla použita bez dalšího čištění. Použitá rozpouštědla byla odpařována na vakuové rotační odparce Heidolph Laborota 4000 a 4001. Body tání byly stanoveny v otevřených kapilárách na přístroji Buchi B-540. ^1H a ^{13}C NMR spektra byla měřena v CDCl_3 při $25\text{ }^\circ\text{C}$ na přístroji *Bruker AscendTM* při frekvencích 500/125 MHz pro ^1H resp. ^{13}C spektra. Chemické posuny jsou uvedeny v jednotkách ppm relativně k signálu $(\text{CH}_3)_4\text{Si}$. Reziduální signály rozpouštědel byly použity jako vnitřní standard (CDCl_3 – 7,25 a 77,23; d_6 -DMSO – 2,55 a 39,51 ppm pro ^1H - resp. ^{13}C -NMR spektra). Interakční konstanty (J) jsou uvedeny v Hz. Pozorované signály jsou popsány jako s (singlet), d (dublet), t (triplet). IČ spektra byla měřena na FT-IR spektrometru 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. Šířka svazku byla maskou omezena na 10 mm. Byla použita nožová clona pro snížení rozptýleného záření při velmi malých úhlech. Na difrakující straně je přístroj opatřen detektorem PIXcel^{3D}. Vzorky byly měřeny v rozsahu 2θ 2 – 50° , s krokem $0,026^\circ$. Některé vzorky byly nanášeny na tenkou vrstvu Lukosanu pro lepší planaritu vzorku.

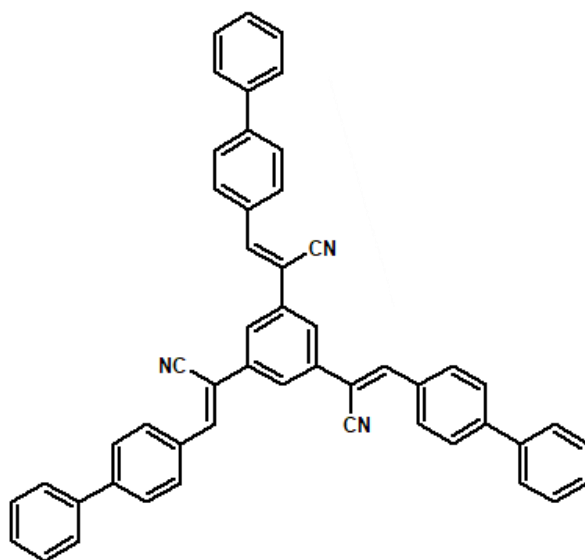
2.2 Syntézy

2.2.1 Příprava 2,2',2''-(benzen-1,3,5-triyl)triacetonitrilu BTAN



1 g 1,3,5-tris(brommethyl)benzenu (2,8 mmol) byl rozpuštěn v 10 ml tetrahydrofuranu. Následně bylo přidáno 10 ml nasyceného vodného roztoku hydrogenuhličitanu sodného a 1,39 g kyanidu sodného (32,04 mmol) a poté 10 ml vody. Roztok byl míchán při laboratorní teplotě po dobu 48 hodin a poté byl okyselen vodným roztokem 1 mol.dm⁻³ kyseliny chlorovodíkové. Vzniklá sraženina byla zfiltrována a následně promyta vodou.²¹ Získáno bylo 0,42 g (94 %) pevné béžové látky. B. t. = 124 – 126 °C (lit.²² 123 – 125 °C). FT-IR (neat): ν = 2945, 2917, 2248, 1609, 1466, 1413, 940, 829, 685, 439 cm⁻¹.

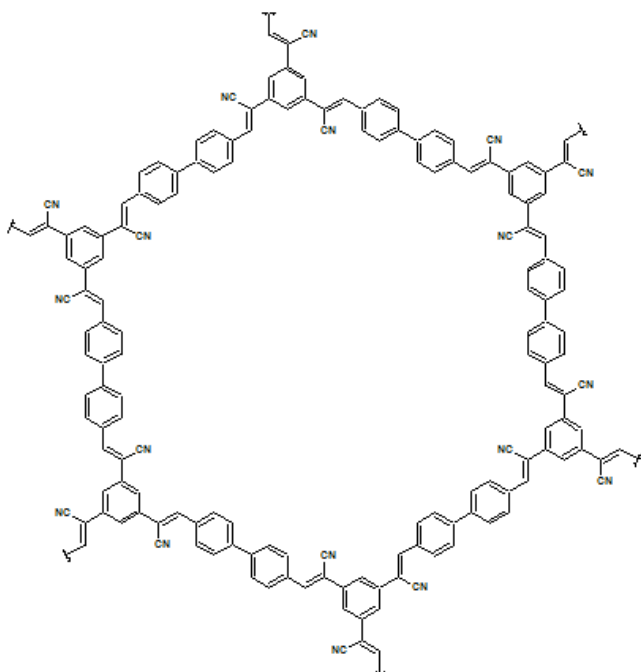
2.2.2 Příprava 2,2',2''-(benzen-1,3,5-triyl)tris[3-(bifenyl-4-yl)propenitrilu] MS



Modelová sloučenina **MS** byla připravena reakcí 2,2',2''-(benzen-1,3,5-triyl)triacetonitrilu (70 mg, 0,3586 mmol) a 4-fenylbenzaldehydu (203 mg, 1,115 mmol) ve směsi ethanolu (30 ml) a tetrahydrofuranu (3 ml). K připravenému roztoku bylo přidáno 10 ml roztoku hydroxidu sodného v ethanolu (86 mg, 2,153 mmol). Po třech

hodinách míchání za laboratorní teploty byla vzniklá sraženina zfiltrována a promyta směsí ethanol/tetrahydrofuran 9:1.²³ Získáno bylo 203 mg (74 %) žluté pevné látky. ¹H NMR (500 MHz, 25 °C, CDCl₃): δ = 8,05 – 8,04 (m, 6H, Ar); 7,97 (s, 3H, C₆H₃); 7,74 – 7,72 (m, 9H, Ar + C=CH); 7,66 – 7,64 (m, 6H, Ar); 7,49 – 7,46 (m, 6H, Ar); 7,41 – 7,38 (m, 3H, Ar) ppm. ¹³C NMR (125 MHz, 25 °C, CDCl₃): δ = 144,2; 144,2; 140,0; 136,9; 132,2; 130,4; 129,2; 128,4; 127,9; 127,4; 124,2; 118,0; 109,7 ppm. FT-IR (neat): ν = 3028, 2211, 1587, 1484, 1192, 1003, 833, 761, 722 cm⁻¹.

2.2.3 Příprava kovalentních organických sítí



Příprava kovalentních organických sítí byla provedena ve skleněné ampuli či zatavené zkumavce. Do reakční nádoby bylo předloženo 81 mg 4,4'-bifenyldikarbaldehydu (BI), 50 mg 2,2',2''-(benzen-1,3,5-triyl)triacetonitrilu (BTAN), 5,76 ml 1,2-dichlorbenzenu a 0,64 ml butan-1-olu, reakční nádoba byla na 5 minut vložena do ultrazvuku a následně bylo přidáno 0,64 ml ($5 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$) vodného roztoku hydroxidu

sodného. Následně byla reakční směs opět sonifikována po dobu 10 minut, alternativně třikrát až pětkrát degasována pomocí freeze-pump-thaw cyklů a reakční nádoba byla následně buď uzavřena (skleněná ampule) nebo zatavena (zkumavka) pod vakuem či za atmosférického tlaku. Reakční směs byla zahřívána na teplotu $120 \text{ }^\circ\text{C}$ po dobu 3 dnů v pískové nebo olejové lázni. Po ukončení reakční doby byla reakční směs ponechána zchladnout na laboratorní teplotu, reakční nádoba byla otevřena a směs následně zfiltrována. Vzniklá pevná látka byla několikrát promyta methanolem, dichlormethanem a tetrahydrofuranem. V posledním kroku byl produkt promýván v Soxhletově extraktoru dichlormethanem po dobu 24 hodin a tetrahydrofuranem po dobu 24 hodin a sušen několik hodin ve vakuové píčce při teplotě $105 \text{ }^\circ\text{C}$.

Provedené experimenty:

Experiment 1: Výchozí látky byly vneseny do skleněné ampule a následně byla směs sonifikována dle obecného postupu. Byl proveden třikrát freeze-pump-thaw cyklus. Ampule byla uzavřena za vakua a zahřívána v pískové lázni ponořena po hladinu reakční směsi. Bylo získáno 5 mg (4 %) žlutých krystalů.

Experiment 2: Výchozí látky byly vneseny do skleněné ampule a následně byla směs sonifikována dle obecného postupu. Byl proveden třikrát freeze-pump-thaw cyklus. Ampule byla uzavřena pod vakuem a zahřívána v pískové lázni ponořena po hladinu reakční směsi. Bylo získáno 165 mg (123 %) žlutých krystalů.

Experiment 3: Výchozí látky byly vneseny do zkumavky a sonifikovány dle obecného postupu. Byl proveden třikrát freeze-pump-thaw cyklus. Zkumavka byla zatavena pod vakuem a zahřívána v pískové lázni ponořena po hladinu reakční směsi. Bylo získáno 115 mg (88 %) žlutých krystalů.

Experiment 4: Výchozí látky byly vneseny do zkumavky a sonifikovány dle obecného postupu. Zkumavka byla zatavena za atmosférického tlaku a zahřívána v pískové lázni ponořena po hladinu reakční směsi. Bylo získáno 116 mg (89 %) žlutých krystalů.

Experiment 5: Výchozí látky byly vneseny do zkumavky a sonifikovány dle obecného postupu. Byl proveden třikrát freeze-pump-thaw cyklus. Zkumavka byla zatavena pod vakuem a zahřívána v pískové lázni ponořena po hladinu reakční směsi. Reakční doba se lišila od obecného postupu, reakční směs byla zahřívána po dobu 24 h. Bylo získáno 61 mg (47 %) žlutých krystalů.

Experiment 6: Při provedení tohoto experimentu byly sníženy navážky výchozích látek. Do zkumavky bylo vneseno 48,6 mg BI (0,23 mmol), 30 mg BTAN (0,15 mmol), 3,46 ml 1,2-dichlorbenzenu, 0,38 ml butan-1-olu, 0,38 ml 5 mol.dm⁻³ vodného roztoku NaOH a směs byla sonifikována dle obecného postupu.

Byl proveden třikrát freeze-pump-thaw cyklus. Zkumavka byla zatavena pod vakuem a zahřívána v pískové lázni ponořena po hladinu reakční směsi. Bylo získáno 78 mg (99 %) žlutých krystalů.

Experiment 7: Do zkumavky byly vneseny výchozí látky ve snížených navážkách dle experimentu 6. Směs byla sonifikována dle obecného postupu. Zkumavka byla zatavena pod vakuem a zahřívána v olejové lázni ponořena po hladinu reakční směsi. Bylo získáno 90 mg (115 %) žlutých krystalů.

Experiment 8: Do zkumavky byly vneseny výchozí látky ve snížených navážkách dle experimentu 6. Směs byla sonifikována dle obecného postupu. Zkumavka byla zatavena pod vakuem a zahřívána v olejové lázni ponořena celým objemem zkumavky. Bylo získáno 81 mg (103 %) žlutých krystalů.

Experiment 9: Do zkumavky byly vneseny výchozí látky ve snížených navážkách dle experimentu 6. Směs byla sonifikována dle obecného postupu. Byl proveden třikrát freeze-pump-thaw cyklus. Zkumavka byla zatavena pod vakuem a zahřívána v olejové lázni ponořena po hladinu reakční směsi. Bylo získáno 79 mg (101 %) žlutých krystalů.

Experiment 10: Do skleněné ampule byly vneseny výchozí látky ve snížených navážkách dle experimentu 6. Směs byla sonifikována dle obecného postupu. Ampule byla uzavřena za atmosférického tlaku a zahřívána v olejové lázni ponořena po hladinu reakční směsi. Bylo získáno 130 mg (165 %) žlutých krystalů.

3 Diskuze

V této práci je popsána příprava kovalentních organických sítí. Byla provedena syntéza 2,2',2''-(benzen-1,3,5-triyl)triacetonitrilu, který je výchozí sloučeninou pro přípravu těchto sítí. Dále byla provedena syntéza odpovídající modelové sloučeniny 2,2',2''-(benzen-1,3,5-triyl)tris[3-(bifenyl-4-yl)propenitrilu] MS, který představuje nízkomolekulární strukturní analog kovalentní organické sítě. Sítě byly syntetizovány podle obecného literárního postupu⁸, hlavním cílem bylo vypracovat techniku směřující k získání produktu požadovaných vlastností. Byly prováděny změny technických parametrů syntézy, tedy reakční nádoby, navážek výchozích látek, zařazení freeze-pump-thaw cyklů, zavření nádoby za vakua nebo za atmosférického tlaku, způsobu ohřevu.

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 podle popsaného postupu z 1,3,5-tris(brommethyl)benzenu.²¹ Jedná se o substituci halogenu kyanidovým iontem. Oproti literárnímu postupu byla reakce prováděna z třetinové navážky výchozího 1,3,5-tris(brommethyl)benzenu a z třetinových množství všech rozpouštědel a katalyzátoru. Výtěžek syntézy se výrazně nelišil od uvedeného výtěžku v literatuře (94 % vs. 93,4 %)²¹. Reakce je zobrazena ve schématu (*Schéma 6*).

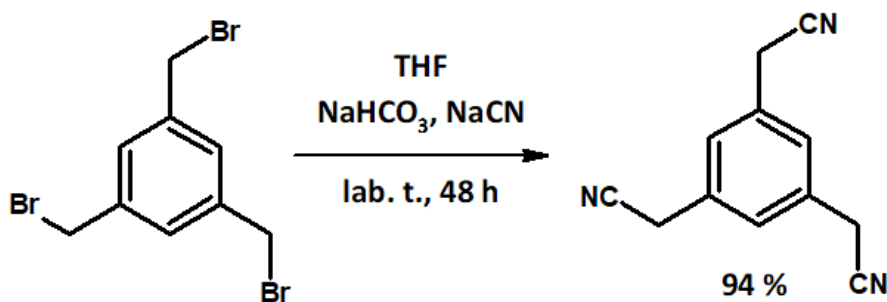


Schéma 6. Syntéza 2,2',2''-(benzen-1,3,5-triyl)triacetonitrilu.

3.1.2 Syntéza modelové sloučeniny MS

Modelová sloučenina byla syntetizována z výchozího triacetonitrilu (BTAN) a 4-fenylbenzaldehydu (BI) Knoevenagelovou kondenzační reakcí podle postupu popsaného v literatuře.²³ Výtěžek syntézy činil 74 %. V porovnání s literaturou představoval menší výtěžek (74 % vs. 87 %)²³. Reakce je zobrazena v následujícím schématu (*Schéma 7*).

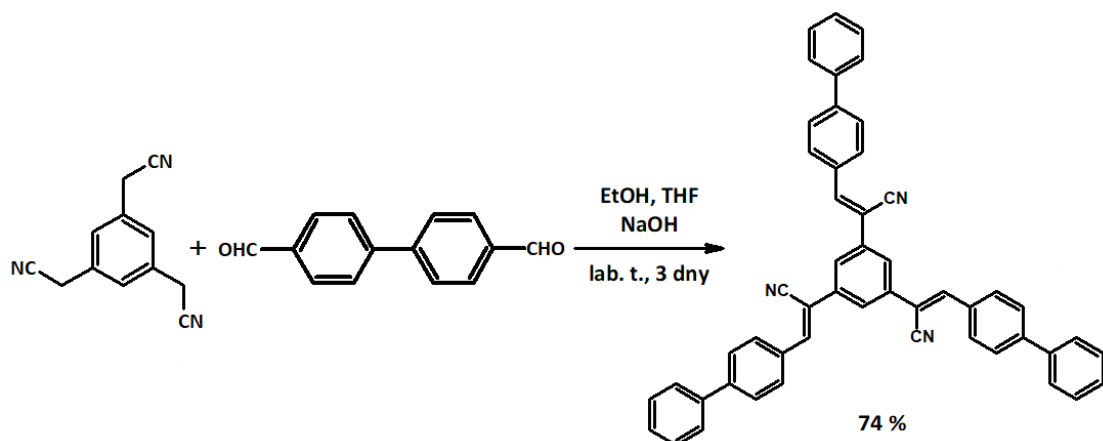


Schéma 7. Syntéza modelové sloučeniny.

3.1.3 Syntéza kovalentních organických sítí

Hlavní zaměření experimentální části spočívalo v syntéze kovalentních organických sítí Knoevenagelovou kondenzační reakcí 2,2',2''-(benzen-1,3,5-triyl)triacetonitrilu a 4,4'-bifenyldikarbaldehydu. Byly provedeny změny v technických postupech při syntéze těchto sítí s cílem optimalizovat přípravu kovalentních organických sítí. Byla provedena řada reakcí, které zahrnovaly změnu navážky výchozích látek, typ lázně pro ohřívání reakční směsi na požadovanou teplotu, reakční nádoby, ve kterých syntéza kovalentních organických sítí probíhala, reakce za vakua či atmosférického tlaku a také zda byl proveden freeze-pump-thaw cyklus. Následně budou změny podrobně popsány v další části diskuze.

Jako reakční nádoba byla zvolena skleněná ampule nebo skleněná zkumavka. V případě skleněné ampule se jednalo o ampuli Schlenkova typu se Schlenkovým zábrusovým uzávěrem a bočním hrdlem s ventilem. Objem skleněné ampule činil 25 ml po boční rameno s ventilem na odvzdušnění ampule a celkový objem činil zhruba 40 ml. V případě skleněné zkumavky byly použity 2 typy těchto zkumavek o různých velikostech. Silnostěnná zábrusová zkumavka NZ 14/23 o průměru 18 mm, délky 180 mm a tloušťky stěny 1,8 mm byla zhruba v horní třetině nebo v polovině sklářem upravena, bylo zhotoveno zúžené hrdlo o délce asi 30 mm a vnitřním průměru asi 5 mm. Po naplnění reakční směsí byla zkumavka v místě zhotoveného zúženého hrdla zatavena propan-butanovým hořákem. Objem větší zkumavky činil asi 18 ml a v případě menší zkumavky činil objem asi 12 ml.

Opakované použití zkumavky není umožněno, po otevření je zkumavka vždy znehodnocena. Skleněnou ampuli a sklářem upravené zkumavky určené k naplnění reakční směsí a následnému zatavení v místě zúžení zobrazuje následující obrázek (*Obrázek 1*).



Obrázek 1. Zobrazení skleněné ampule (vlevo) a skleněných zkumavek (vpravo).

Před samotným zahříváním reakční směsí byl v některých experimentech proveden freeze-pump-thaw cyklus. Tento cyklus byl proveden ve třech krocích. V prvním kroku byla zkumavka či skleněná ampule s reakční směsí ponořena do kapalného dusíku po dobu 5 minut, kde došlo k zmrazení celého objemu reakční směsí. Následně bylo připojeno vakuum a tím byl celý objem nádoby evakuován pro odstranění plynů z reakční směsí. V posledním kroku byl přívod vakua uzavřen a reakční nádoba byla vyjmuta z kapalného dusíku a ohřáta na laboratorní teplotu samovolně či ponořena do kádinky s vlažnou vodou pro urychlení tání reakční směsí v nádobě. V tomto kroku docházelo k úniku bublinek plynů při zahřívání reakční směsí. Tento cyklus byl opakován tak dlouho, než nedocházelo k úniku bublinek, což obvykle představovalo provedení tří těchto cyklů. Freeze-pump-thaw cyklus je zobrazen v následujícím schématu (*Schéma 8*).

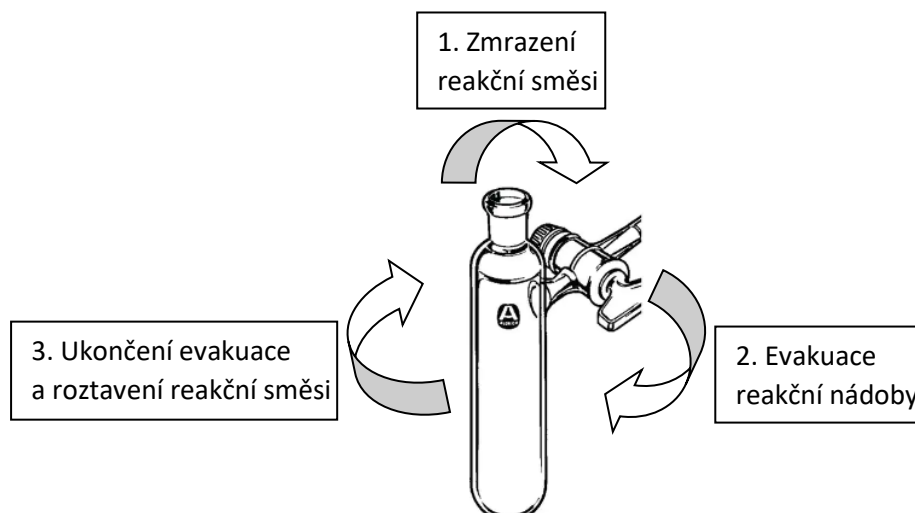


Schéma 8. Schématické znázornění freeze-pump-thaw cyklu.

Po (ne)provedení freeze-pump-thaw cyklů byla následně reakční nádoba uzavřena, v případě skleněné zkumavky bylo hrdlo zataveno zmíněným hořákem. Před zatavením byla reakční směs zchlazena, aby při zatavování nedocházelo k nežádoucímu ohřívání eventuálně rozkladu reakční směsi. Pokud následná reakce měla probíhat za vakua, zatavování bylo usnadněno vlivem podtlaku v reakční nádobě. Skleněná ampule zatavována nebyla, jelikož byla opatřena zábrusovým uzávěrem, tudíž po provedení freeze-pump-thaw cyklů stačilo jen uzavřít ventil na bočním hrdle ampule.

Reakční směs byla zahřívána na teplotu 120 °C, a to buď v pískové nebo olejové lázni. Bylo posuzováno, jaký vliv má na samotnou syntézu ponoření reakční směsi do ohřívací lázně. Reakční nádoba byla ponořena po hladinu reakční směsi nebo celým svým objemem. Druhý způsob ponoření byl aplikován pouze při syntézách ve zkumavce, konstrukce skleněné ampule takový ohřev neumožňuje. Ponoření celé zkumavky se ukázalo jako výhodnější, protože nedocházelo k nežádoucímu vzlínání reakční směsi po stěnách díky utajenému varu a zahřívání tak bylo preciznější. Také jako výhodnější způsob zahřívání se jevil pomocí olejové lázně, jelikož v pískové lázni nedocházelo k rovnoměrnému ohřívání reakční směsi a docházelo k již popsanému nežádoucímu vzlínání reakční směsi.

Po uplynutí reakční doby byla zkumavka otevřena. Pomocí sklářského nože byl zhotoven vryp. Následně bylo toto místo zahřáto propan-butanovým hořákem, pak prudce ochlazeno proužkem látky namočené v ledové lázni a poté byl vršek odlomen působením menšího tlaku. Tímto způsobem byla bohužel zkumavka znehodnocena k dalšímu použití.

Při použití menší zkumavky bylo při jejím otevírání postupováno s mnohem větší opatrností, aby nedošlo k nežádoucímu vyjití reakční směsi s požadovaným produktem. V případě skleněné ampule bylo otevírání snadné, byl pouze sejmuto zábrusový uzávěr.

Všechny výše popsané alternativy technického provedení, tedy zvolená reakční nádoba, provedení freeze-pump-thaw cyklů či uzavření nádoby za vakua nebo atmosférického tlaku, jsou pro jednotlivé experimenty popsány v tabulce (*Tabulka 1*). V tabulce jsou také uvedeny výtěžky produktů z jednotlivých experimentů. Výtěžky produktů některých experimentů převyšují stechiometrická množství. Je to pravděpodobně způsobeno přítomnou vodou, přestože produkty byly po syntézách opakovaně promývány, extrahovány v Soxhletově extraktoru a dlouhodobě sušeny. I v předchozí práci²³ byla pozorována voda přítomná v syntetizovaných kovalentních organických sítích.

Tabulka 1. Reakční nádoba, podmínky syntézy a výtěžky experimentů 1 – 10.

Experiment	Reakční nádoba	Vakuum	F.-p.-t. cyklus	Výtěžek (%)
1	skleněná ampule	ano	ano	4
2	skleněná ampule	ano	ano	123
3	zatavená zkumavka	ano	ano	88
4	zatavená zkumavka	ne	ne	89
5	zatavená zkumavka	ano	ano	47
6	zatavená zkumavka	ano	ano	99
7	zatavená zkumavka	ano	ne	115
8	skleněná ampule	ano	ne	103
9	zatavená zkumavka	ano	ano	101
10	skleněná ampule	ne	ne	165

Následující obrázek (*Obrázek 2*) zobrazuje produkty provedených syntéz kovalentních organických sítí.



Obrázek 2. Vzhled produktů z experimentů 1 – 10.

Mezi typické vlastnosti v literatuře popsaných kovalentních organických sítí připravených Knoevenagelovou kondenzací patří, že jsou to žluté načechrané krystalické látky, netají při běžných teplotách, jsou nerozpustné v běžných rozpouštědlech. I námi připravené produkty vykazují tyto charakteristické vlastnosti.

3.2 Strukturní analýza

3.2.1 IR spektroskopie

IR spektroskopie je jedna z metod, prostřednictvím které lze ověřit konstituci kovalentních organických sítí. Byl sledován zánik charakteristických skupin výchozích monomerů a vznik nových strukturních motivů vznikajících sítí. Všechna naměřená infračervená spektra jsou uvedena v přílohách (Příloha 4 – 16).

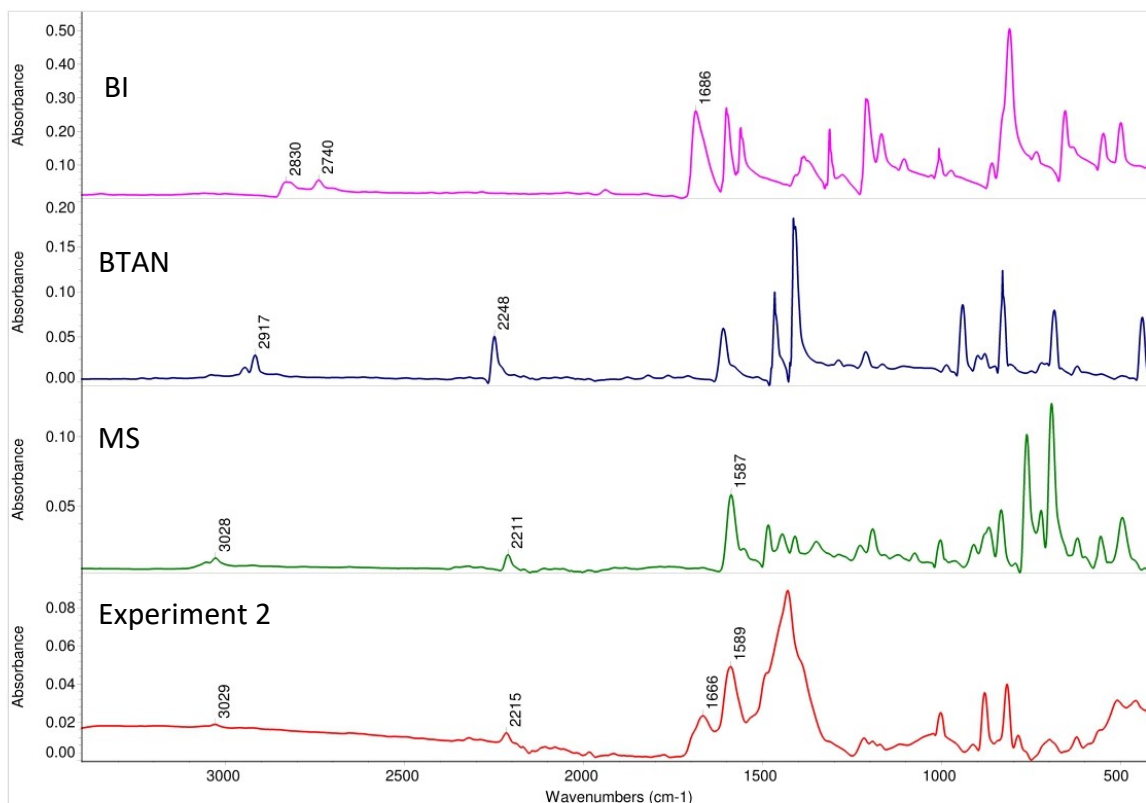
Kovalentní organické sítě jsou syntetizovány Knoevenagelovou kondenzační reakcí dikarbonylové sloučeniny s triacetonitrilem. Při této reakci vzniká konjugovaná dvojná C=C vazba a zaniká karbonylová skupina.

Ve spektru 2,2',2''-(benzen-1,3,5-triyl)triacetonitrilu byl sledován pás valenční vibrace nitrilové skupiny s vlnočtem 2248 cm^{-1} . Ve spektru modelové sloučeniny byl sledován totožný pás nitrilové skupiny o vlnočtu 2211 cm^{-1} . U syntetizovaných sítí se pás nitrilové skupiny nachází v rozmezí $2212 - 2215\text{ cm}^{-1}$. V porovnání s výchozím 2,2',2''-(benzen-1,3,5-triyl)triacetonitrilem mají syntetizované sítě nižší hodnoty vlnočtu vibračních pásů nitrilové skupiny, což je způsobeno konjugací těchto skupin s rozsáhlým π -systémem a posunem pásů k nižším hodnotám vlnočtů.

Ve spektru 4,4'-bifenyldikarbaldehydu byl pozorován pás 1686 cm^{-1} , který odpovídá valenční vibraci karbonylové skupiny. Tento pás nebyl pozorován ve spektrech modelové sloučeniny a syntetizovaných sítí, což potvrzuje zánik karbonylové skupiny při syntéze modelové sloučeniny a kovalentních organických sítí.

Ve spektru modelové sloučeniny byl pozorován nový pás s hodnotou vlnočtu 1587 cm^{-1} , která odpovídá valenční vibraci nově konstituovaných konjugovaných dvojných C=C vazeb. Ve spektrech syntetizovaných sítí byl tento pás také pozorován, a to s hodnotou vlnočtu v rozmezí $1575 - 1597\text{ cm}^{-1}$.

Na níže zobrazeném obrázku (Obrázek 3) jsou provedeny srovnání IR spekter 4,4'-bifenyldikarbaldehydu, 2,2',2''-(benzen-1,3,5-triyl)triacetonitrilu, modelové sloučeniny a kovalentní organické sítě (experiment 2).



Obrázek 3. Srovnání spekter 4,4'-bifenyldikarbaldehydu (BI), 2,2',2''-(benzen-1,3,5-triyl)triacetonitrilu (BTAN), modelové sloučeniny (MS) a kovalentní organické sítě (experiment 2).

3.2.2 PXRD spektroskopie

Krystalinita, jedna z nejdůležitějších vlastností materiálů typu COF, je obvykle ověřována metodou práškové rentgenové difrakce. Prostřednictvím ní lze také potvrdit způsob vrstvení jednotlivých sítí při tvorbě trojrozměrného uspořádání. U připravených sítí v experimentech 2 – 10 byly měřeny práškové rentgenové difraktogramy na Centru materiálů a nanotechnologií FChT UPCE. Výsledky jsou uvedeny v Přílohách 17 – 19. Z důvodu nízkého výtěžku produktu experimentu 1 nebylo měření provedeno.

Z důvodu specifických vlastností připravených sítí byly analýzy provedeny s použitím několika technik. Byla využita programovatelná divergenční clona nebo fokusační zrcadlo, pro lepší planaritu vzorků byly některé z nich nanášeny na tenkou vrstvu Lukosanu (experimenty 8, 9 a 10). Z těchto důvodů nejsou výsledné difraktogramy zcela porovnatelné a ani reprodukovatelnost měření nebyla uspokojivá.

Ve spektrech vzorků z experimentů 2, 3, 4, 6 a 7 se nachází významný reflexní pík při asi $3,5^\circ$, což je ve shodě s publikovaným údajem (lit.⁸ $3,8^\circ$) pro tuto síť. V difraktogramech pro experimenty 2, 4, 6 a 7 je dále pozorován pík při asi $6,0^\circ$ (lit.⁸ $5,7^\circ$ a $6,6^\circ$) a pro produkt z experimentu 6 také intenzivní pík při asi $8,8^\circ$ (lit.⁸ $8,7^\circ$). Uvedené difraktogramy potvrzují krystalinitu připravených kovalentních organických sítí. Ostatní difraktogramy pro vzorky z experimentů 5, 8, 9 a 10 jednoznačně nepotvrzují jejich krystalinitu. Na základě těchto skutečností se tedy použití skleněné ampule i zatavené zkumavky jeví jako srovnatelné, uzavřená skleněná ampule tedy podobně jako zatavená zkumavka udrží vakuum po celou dobu zahřívání. Výsledky také potvrzují, že uzavření nádoby za vakua a aplikace freeze-pump-thaw cyklů přispívá k tvorbě krystalických COF, což je ve shodě s publikovanými poznatky⁸.

Závěr

Tato práce je zaměřena zejména na syntézu kovalentních organických sítí Knoevenagelovou kondenzační reakcí 2,2',2''-(benzen-1,3,5-triyl)triacetonitrilu s 4,4'-bifenyldikarbaldehydem. Literární rešerše popisuje vlastnosti a využití dosud známých a syntetizovaných kovalentních organických sítí konstruovaných zejména z výchozích acetonitrilů. Díky svým unikátním vlastnostem nacházejí široké možnosti využití, jako je například úprava vod, skladování energie, detekce iontů, fotokatalýza, optoelektronika a další.

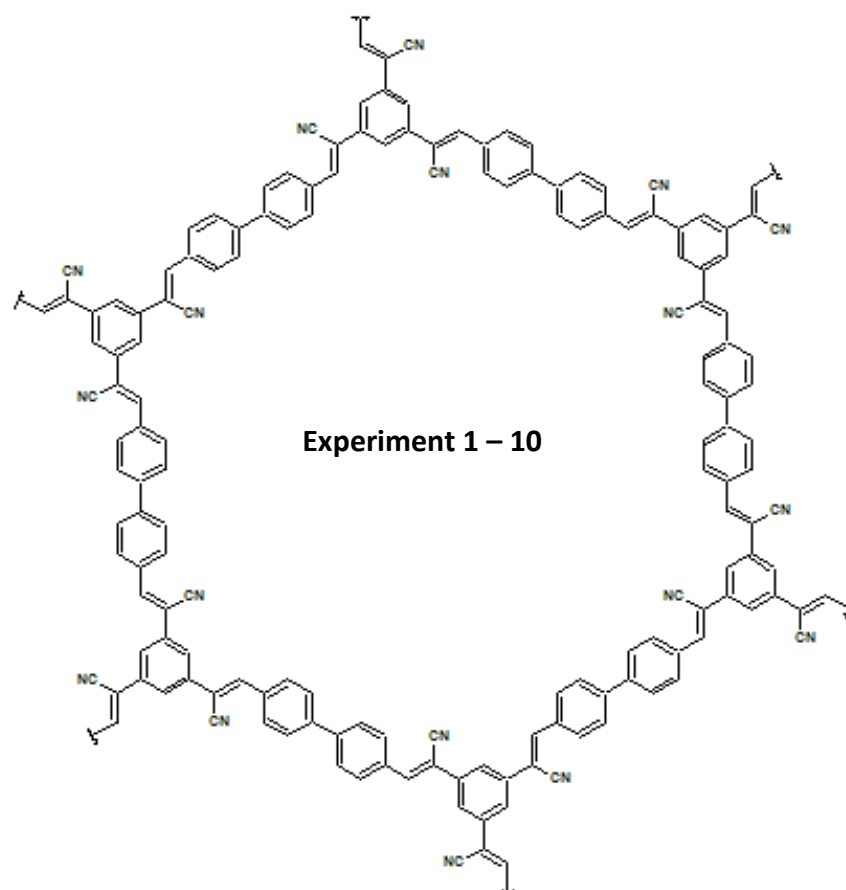
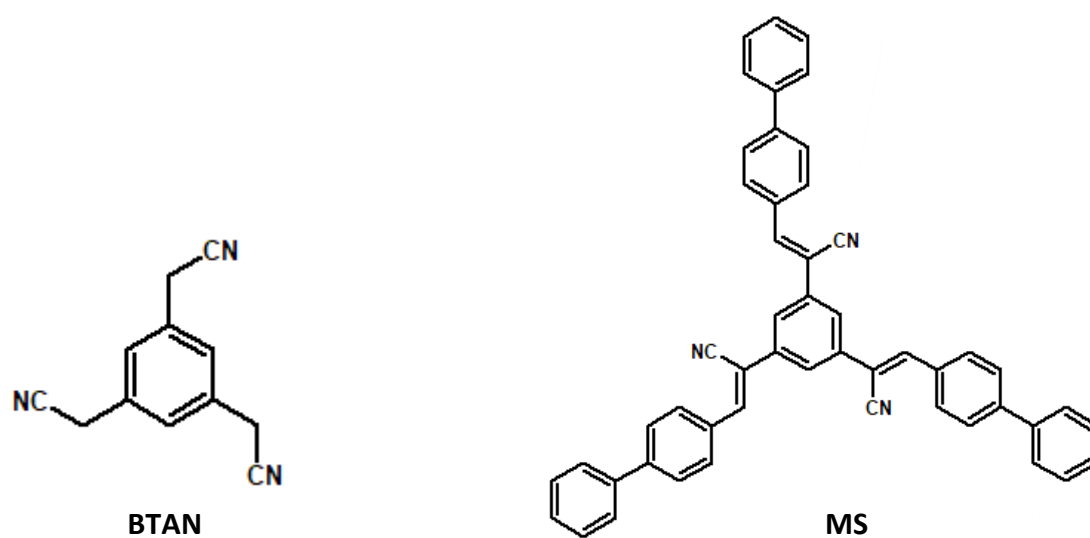
V experimentální části byla popsána syntéza výchozího 2,2',2''-(benzen-1,3,5-triyl)triacetonitrilu a modelové sloučeniny reakcí tohoto výchozího triacetonitrilu se 4-fenylbenzaldehydem. Modelová sloučenina sloužila jako jednoduchý strukturní analog cílové sítě. Dále byla experimentální část zaměřena na syntézu kovalentní organické sítě tvořené reakcí výše uvedeného trinitrilu a dikarbaldehydu. Bylo provedeno deset experimentů, při kterých byl studován vliv použité nádoby, vliv množství výchozích surovin, vliv zařazení freeze-pump-thaw cyklů, vliv tlaku použitého při uzavírání reakční nádoby a vliv způsobu ohřevu reakční směsi. Byla vyvinuta technika syntéz v zatavených zkumavkách zahrnující jejich zatavování a následné otevírání. U všech připravených kovalentních organických sítí byla naměřena infračervená spektra a práškové difraktogramy. Asi polovina připravených vzorků kovalentních organických sítí vykazuje nadějnou krystalinitu.

Literatura

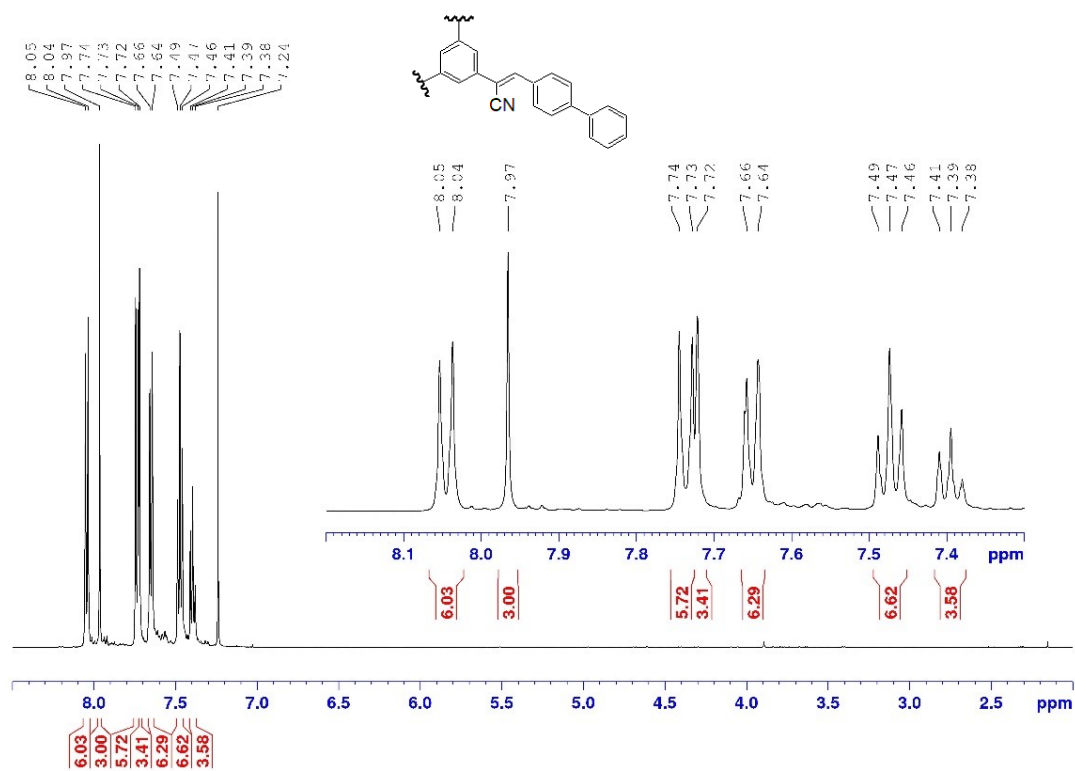
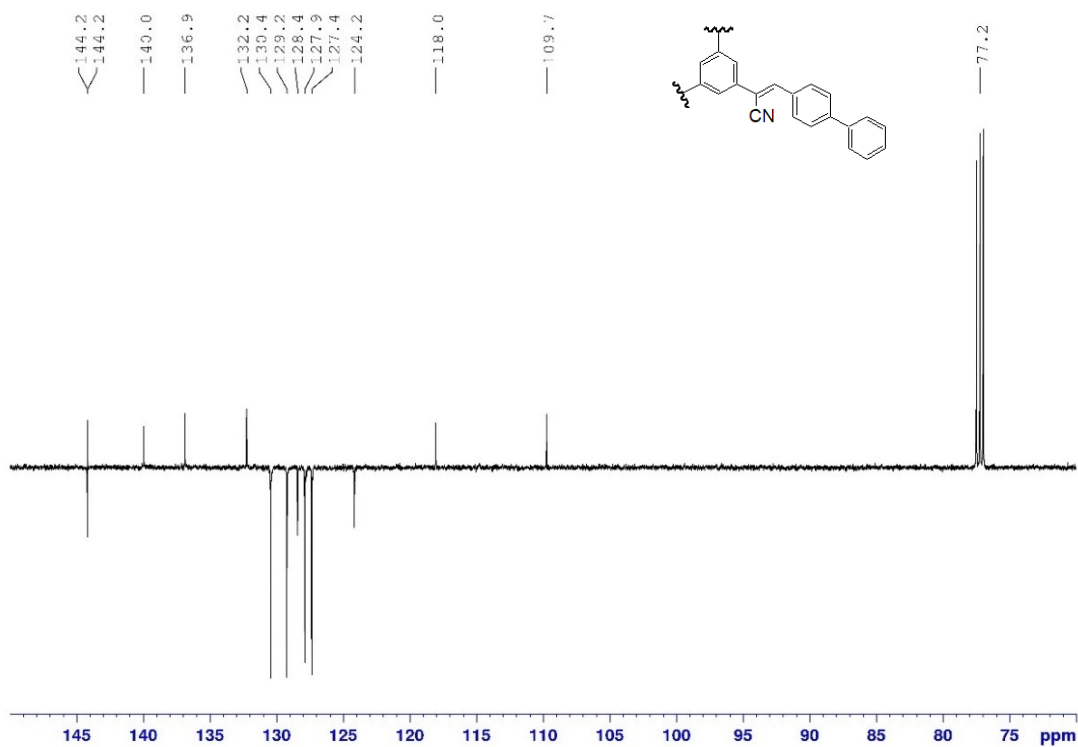
1. Waller, P. J.; Gándara, F.; Yaghi, O. M. *Acc. Chem. Res.* **2015**, *48*, 3053 – 3063.
2. Yuan, Ch.; Fu, S.; Yang, K.; Hou, B.; Liu, Y.; Jiang, J.; Cui, Y. *J. Am. Chem. Soc.* **2021**, *143*, 369 – 381.
3. Chen, R.; Shi, J. L.; Ma, Y.; Lin, G.; Lang, X.; Wang, Ch. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2019**, *58*, 6430 – 6434.
4. Geng, K.; Liu, R.; Dalapati, S.; Tan, K. T.; Li, Z.; Tao, S.; Gong, Y.; Jiang, Q.; Jiang, D. *Chem. Rev.* **2020**, *120*, 8814 – 8933.
5. Jiang, J.; Zhao, Y.; Yaghi, O. M. *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 3255 – 3265.
6. Huang, X.; Sun, Ch.; Feng, X. *Sci. China Chem.* **2020**, *63*, 1367 – 1390.
7. Mohammed, A. K.; Shetty, D. *Environ. Sci.: Water Res. Technol.* **2021**, *7*, 1895 – 1927.
8. Cui, W.-R.; Li, F.-F.; Xu, R.-H.; Zhang, Ch.-R.; Chen, X.-R.; Xan, R.-H.; Liang, Ru.-P.; Qiu, J.-D. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2020**, *59*, 17684–17690.
9. Liu, R.; Tan, K. T.; Gong, Y.; Chen, Y.; Li, Z.; Xie, S.; He, T.; Lu, Z.; Yang, H.; Jiang, D. *Chem. Soc. Rev.* **2021**, *50*, 120 – 242.
10. Zhuang, X.; Zhao, W.; Zhang, F.; Cao, Y.; Liu, F.; Bi, S.; Feng, X. *Polym. Chem.* **2016**, *7*, 4176 – 4181.
11. Costa, P.; Vega-Peñaloza, A.; Cognigni, L.; Bonchio, M. *ACS Sustainable Chem. Eng.* **2021**, *9*, 15694 – 15721.
12. Liu, J.; Ren, X.; Li, Ch.; Wang, M.; Li, H.; Yang, Q. *Appl. Catal., B: Environmental.* **2022**, *310*, 121314.
13. Zhao, Y.; Liu, H.; Wu, C.; Zhang, Z.; Pan, Q.; Hu, F.; Wang, R.; Li, P.; Huang, X.; Li, Z. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2019**, *58*, 5376 – 5381.
14. Hao, H.; Zhang, F.; Dong, X.; Lang, X. *Appl. Catal., B: Environmental.* **2021**, *299*, 120691.
15. Özdemir, E.; Thirion, D.; Yavuz, C. T. *RCS Adv.* **2015**, *5*, 69010 – 69015.
16. Xu, S.; Zhang, Q. *Mater. Today Energy.* **2021**, *20*, 100635.
17. Li, X.; Tang, H.; Gao, L.; Chen, Z.; Li, H.; Wang, Y.; Yang, K.; Lu, S.; Wang, K.; Zhou, Q.; Wang, Z. *Polymer.* **2022**, *241*, 124474.
18. Yang, S.; Li, X.; Tan, T.; Mao, J.; Xu, Q.; Liu, M.; Miao, Q.; Mei, B.; Qiao, P.; Gu, S.; Sun, F.; Ma, J.; Zeng, G.; Jiang, Z. *Appl. Catal., B: Environmental.* **2022**, *307*, 121147.

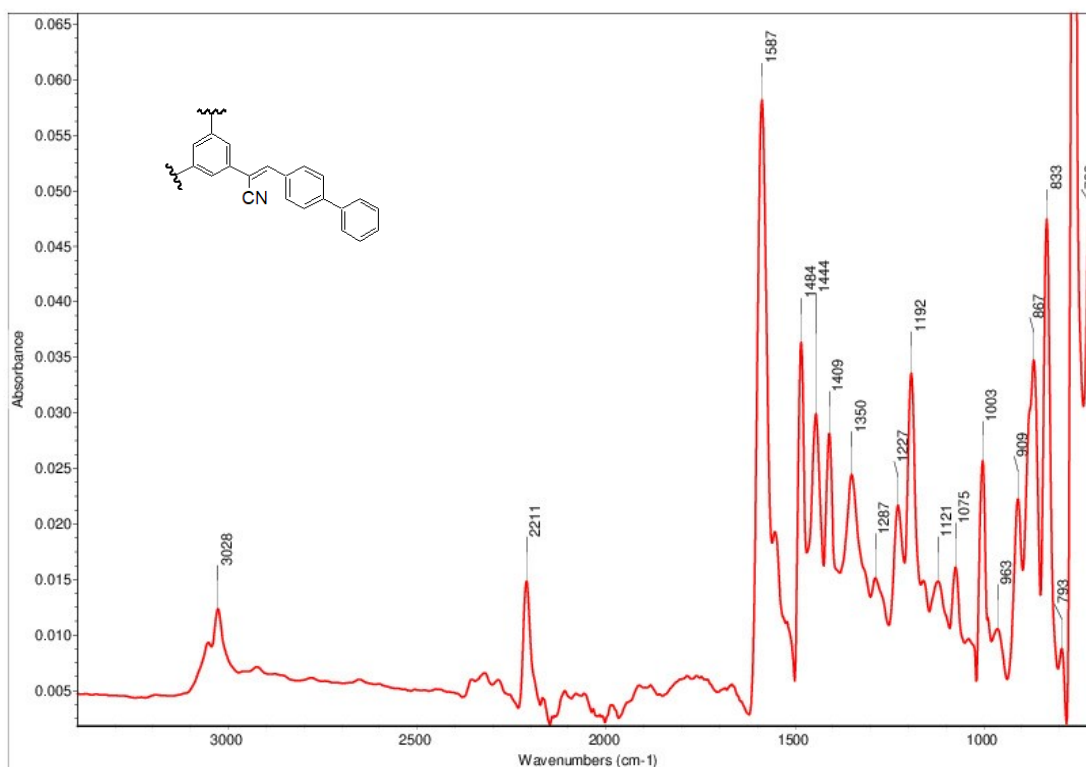
19. Hu, Y.; Wayment, L. J.; Haslam, C.; Yang, X.; Lee, S.-H.; Jin, Y.; Zhang, W. *EnergyChem.* **2021**, *3*, 100048.
20. Xu, S.; Wang, G.; Biswal, B. P.; Addicoat, M.; Paasch, S.; Sheng, W.; Zhuang, X.; Brunner E.; Heine, T.; Berger, R.; Feng, X. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2019**, *58*, 849 – 853.
21. Özdemir, E.; Thirion, D.; Yavuz, C. T. *Rev. Anal. Chem.* **2015**, *5*, 69010 – 69015.
22. Masayuki, K.; Jun-ichi, K.; Junji, I.; Masaru, Y. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1981**, *54*, 3828 – 3831.
23. CHRTKOVÁ, Marcela. *Studium kondenzací benzene-1,3,5-triacetonitrilu s aromatickými (di)karbaldehydy*. Pardubice, 2021. Diplomová práce. Univerzita Pardubice, fakulta chemicko – technologická.

Přílohy

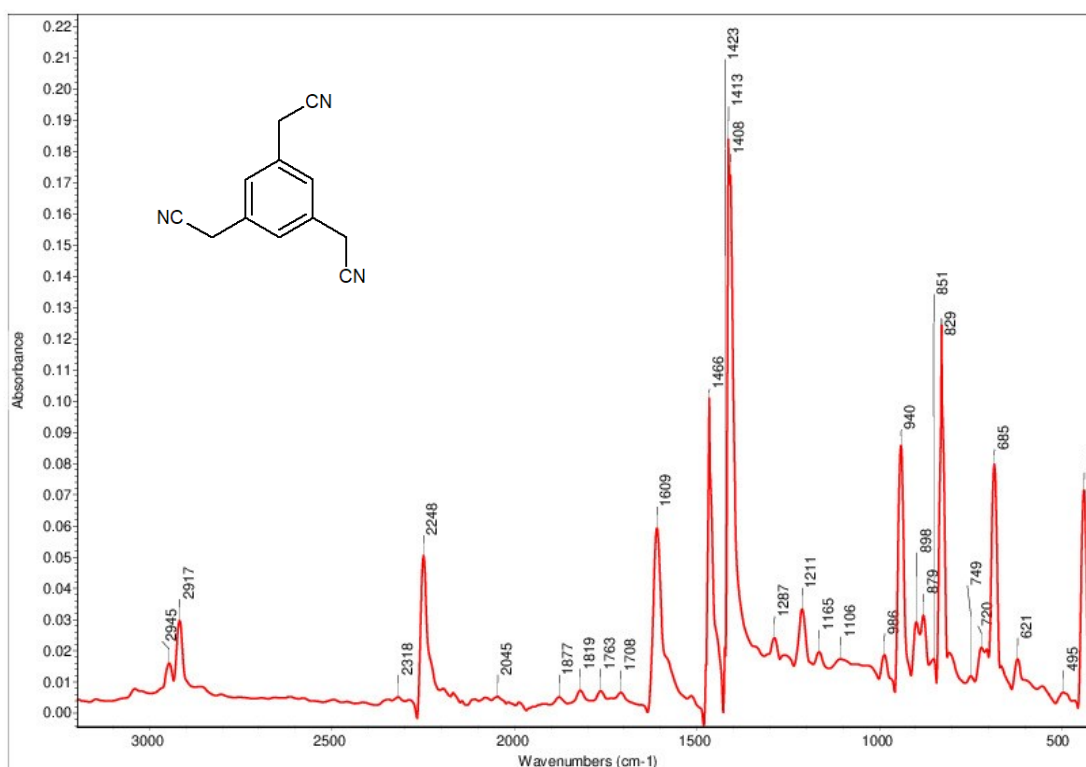


Příloha 1. Přehled připravených produktů BTAN, MS a kovalentní organické sítě experiment 1 – 10.

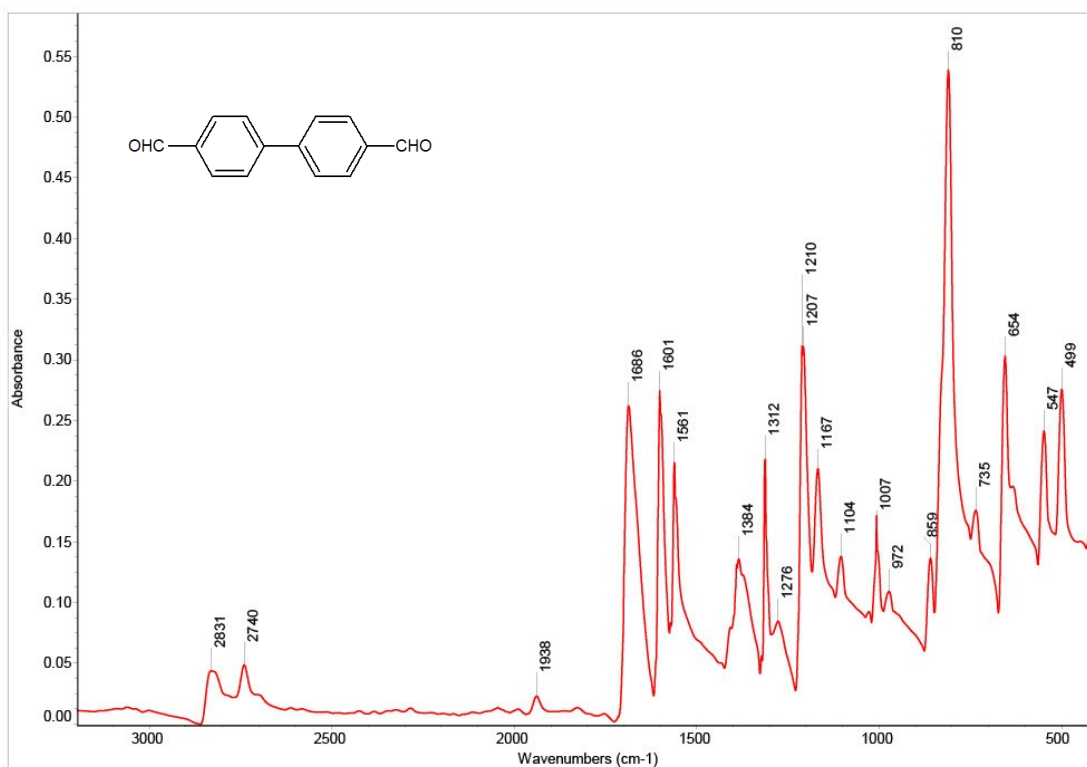
Příloha 2. ¹H NMR spektrum modelové sloučeniny MS.Příloha 3. ¹³C NMR spektrum modelové sloučeniny MS.



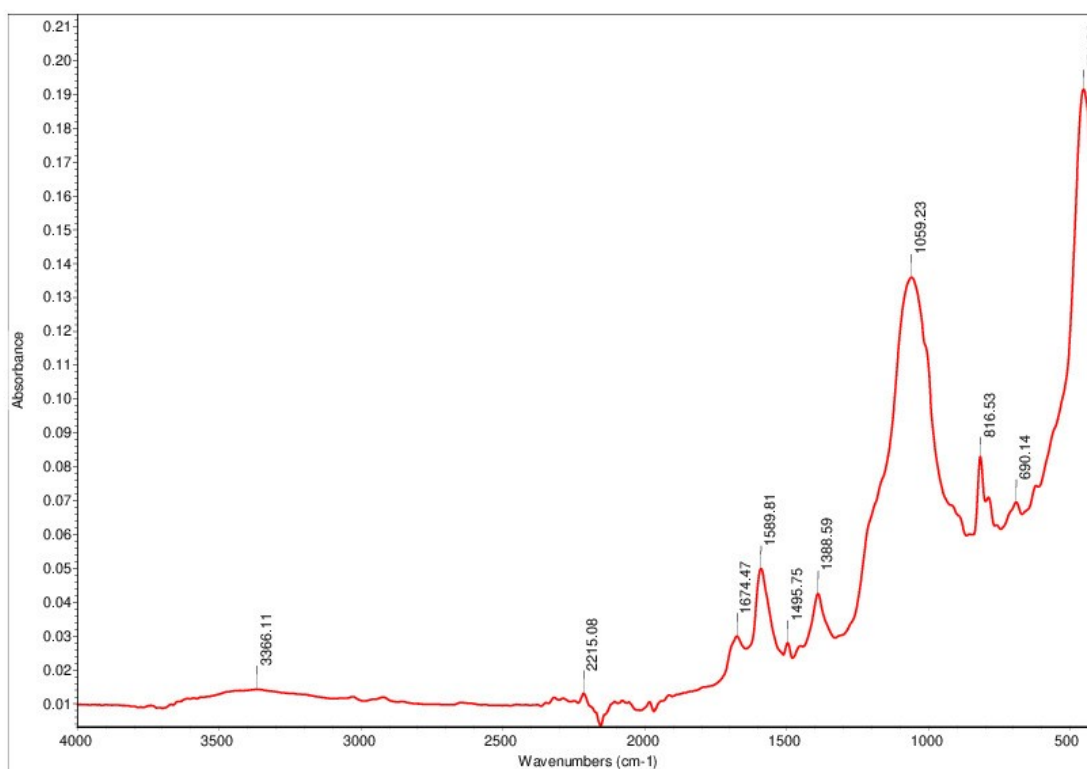
Příloha 4. Infračervené spektrum modelové sloučeniny MS.



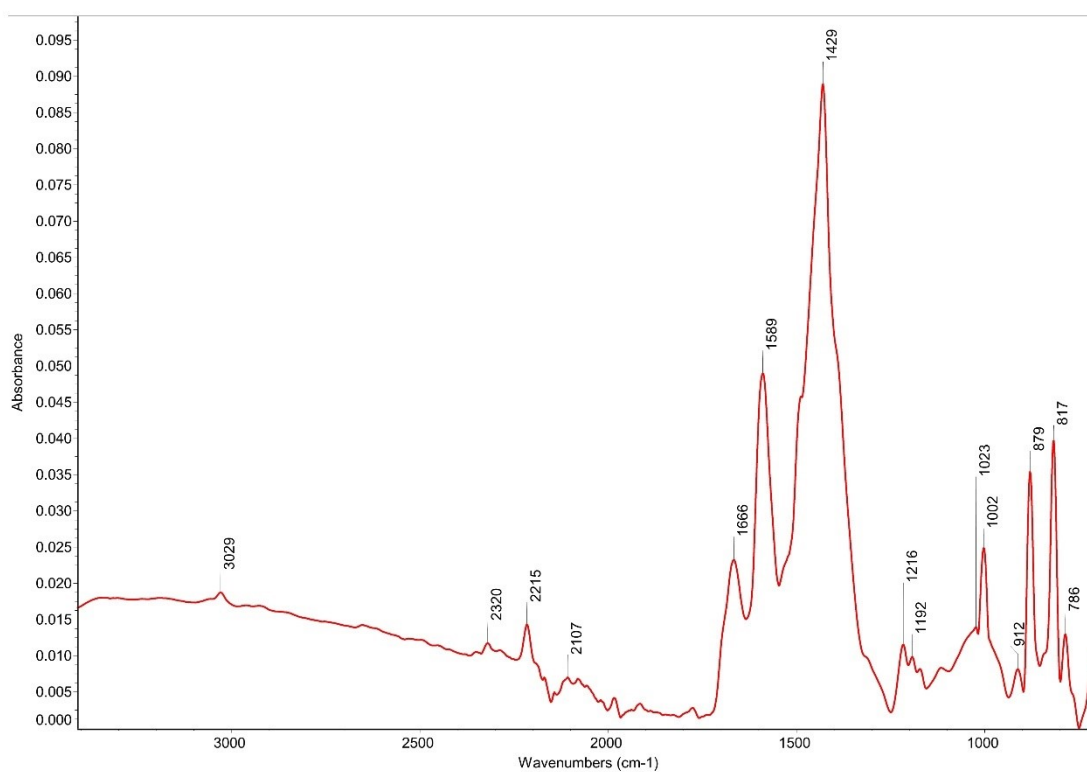
Příloha 5. Infračervené spektrum BTAN.



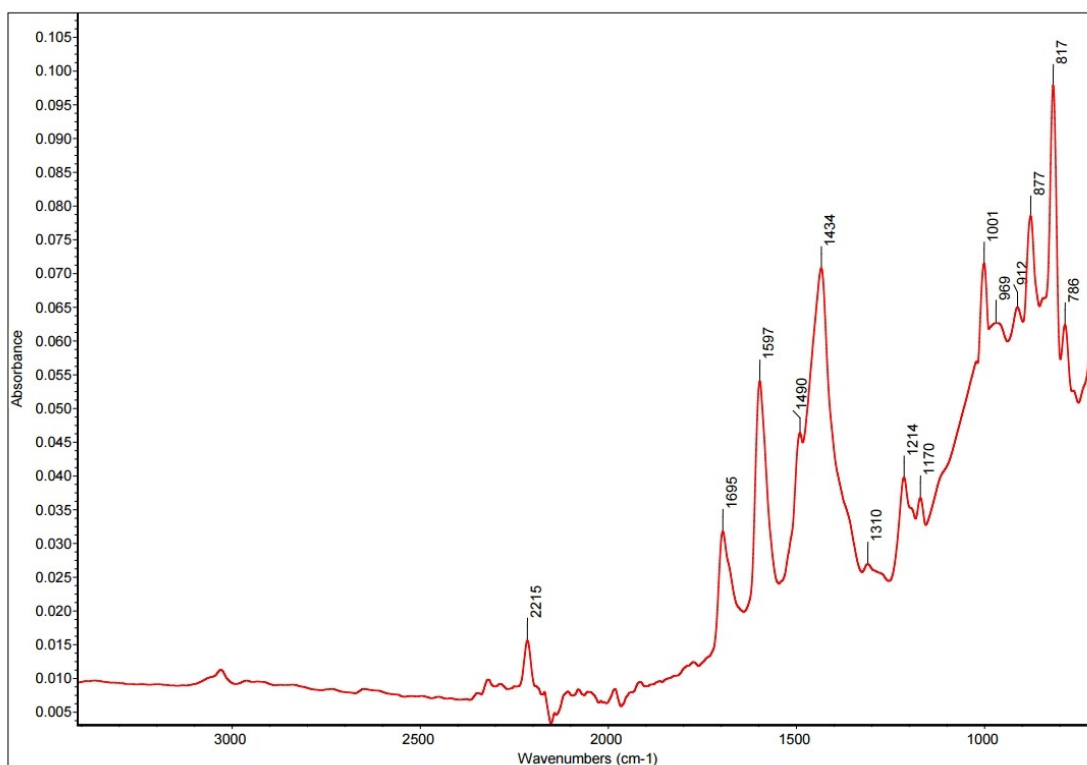
Příloha 6. Infračervené spektrum B1.



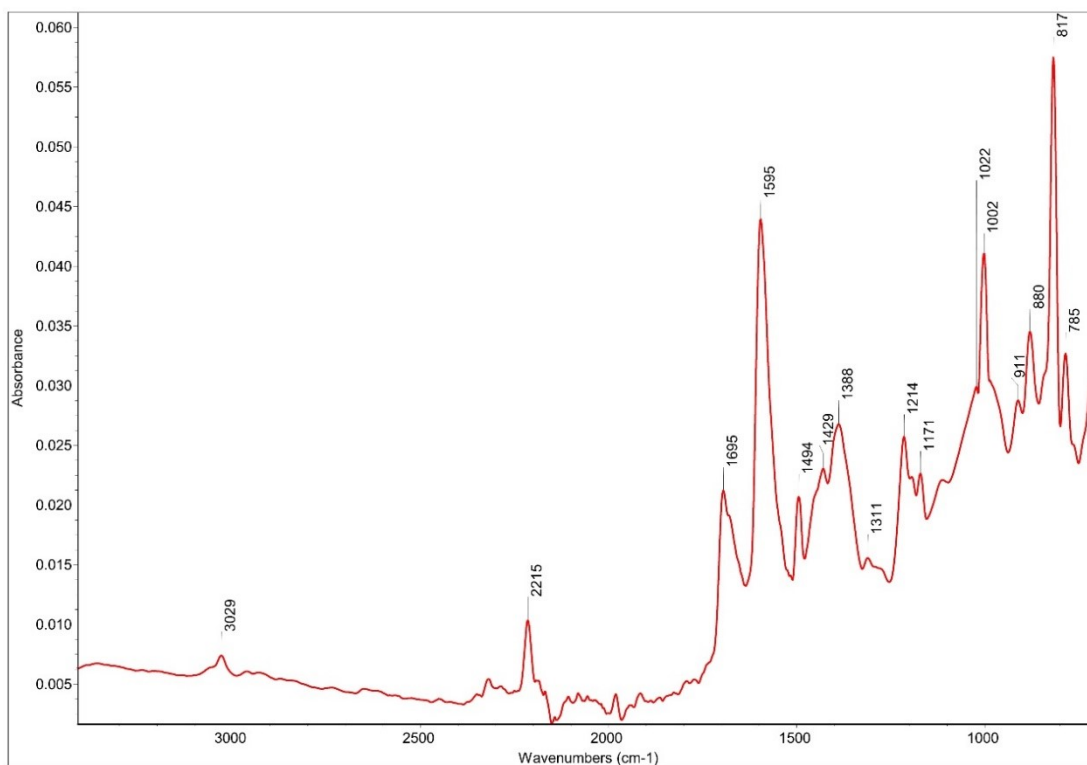
Příloha 7. Infračervené spektrum experimentu 1.



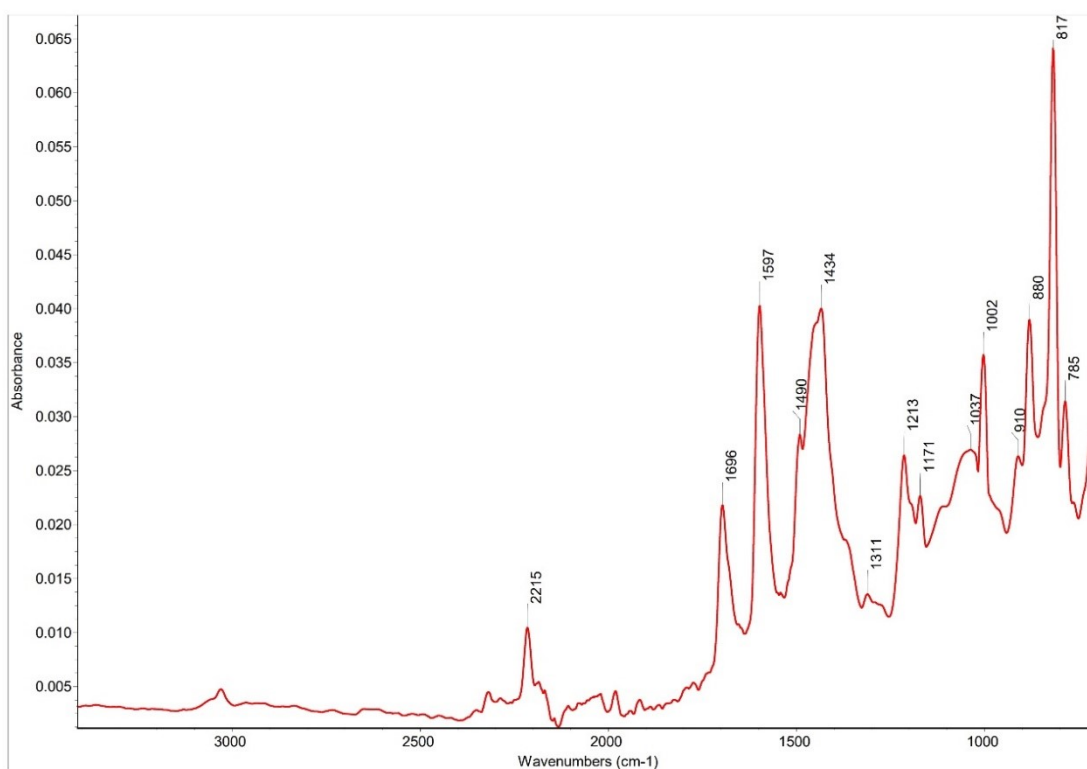
Příloha 8. Infračervené spektrum experimentu 2.



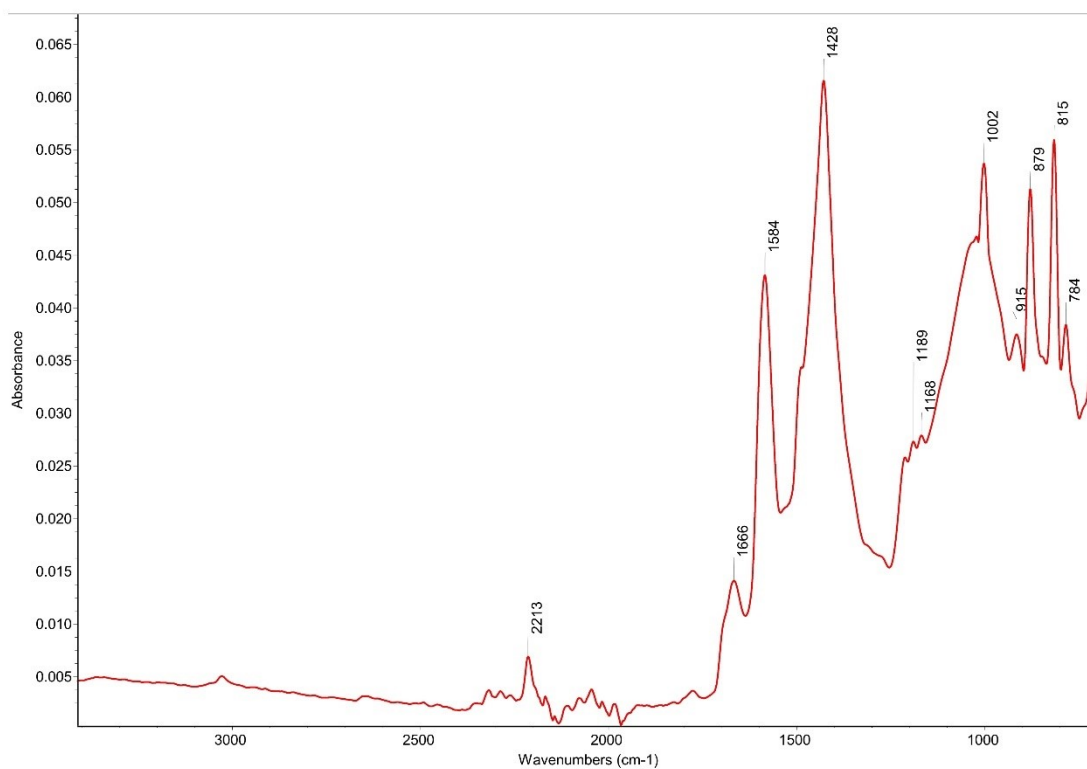
Příloha 9. Infračervené spektrum experimentu 3.



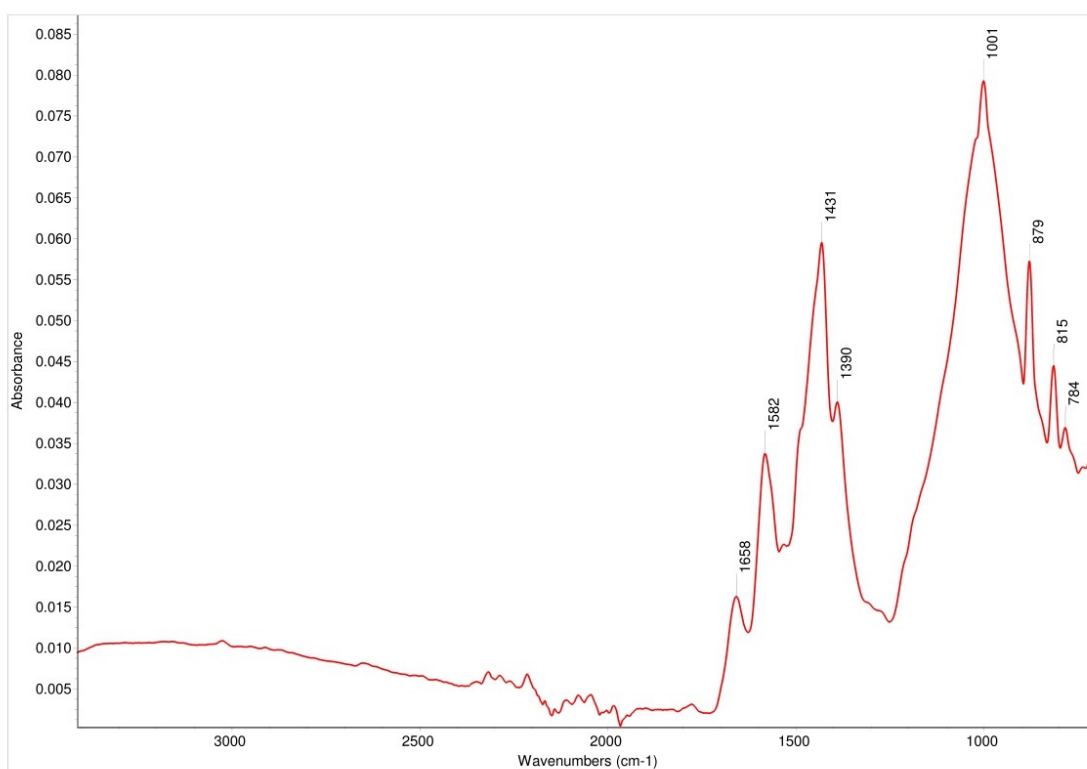
Příloha 10. Infračervené spektrum experimentu 4.



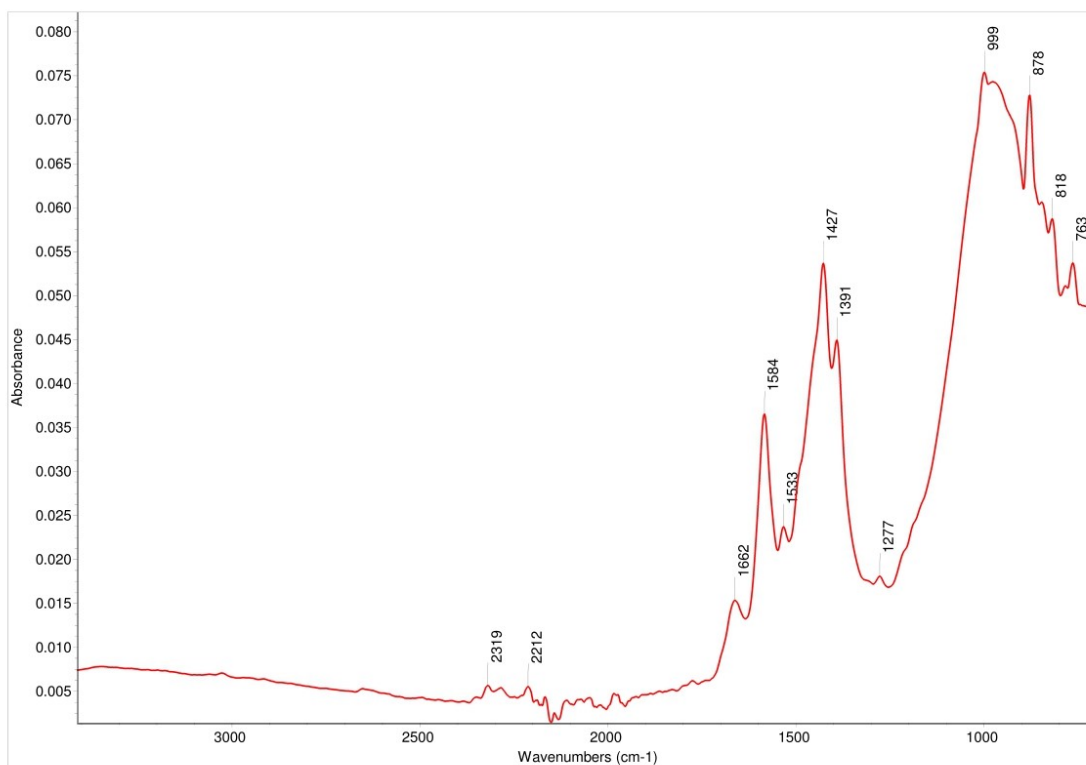
Příloha 11. Infračervené spektrum experimentu 5.



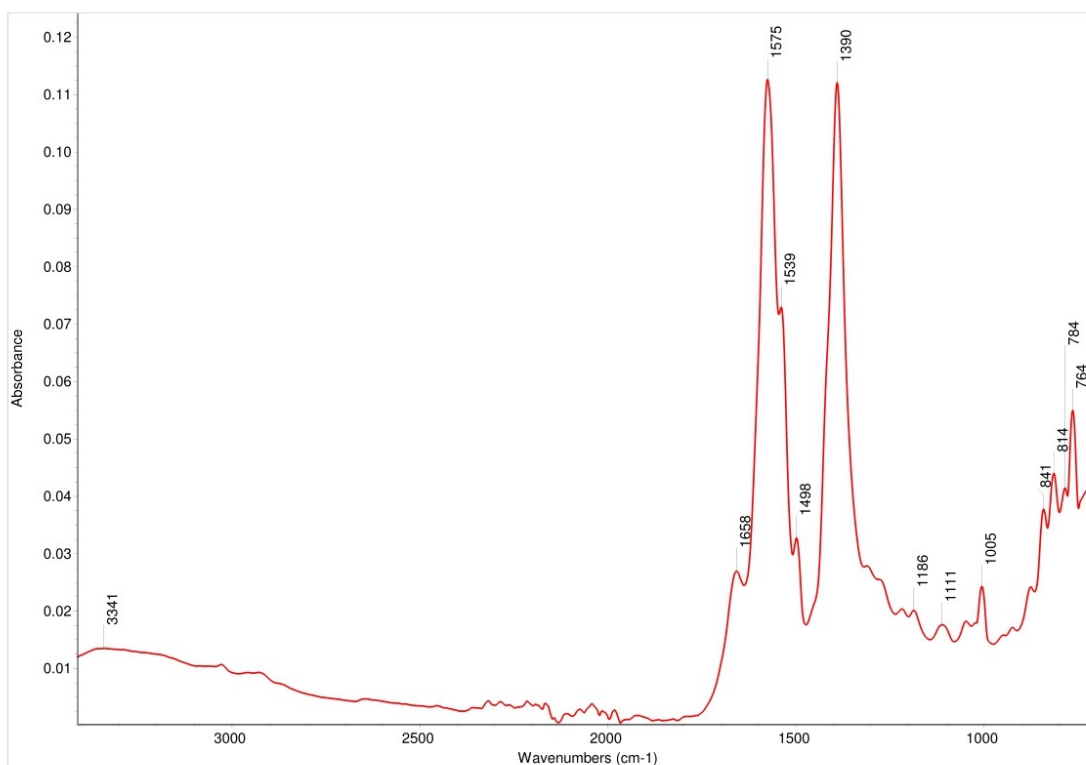
Příloha 12. Infračervené spektrum experimentu 6.



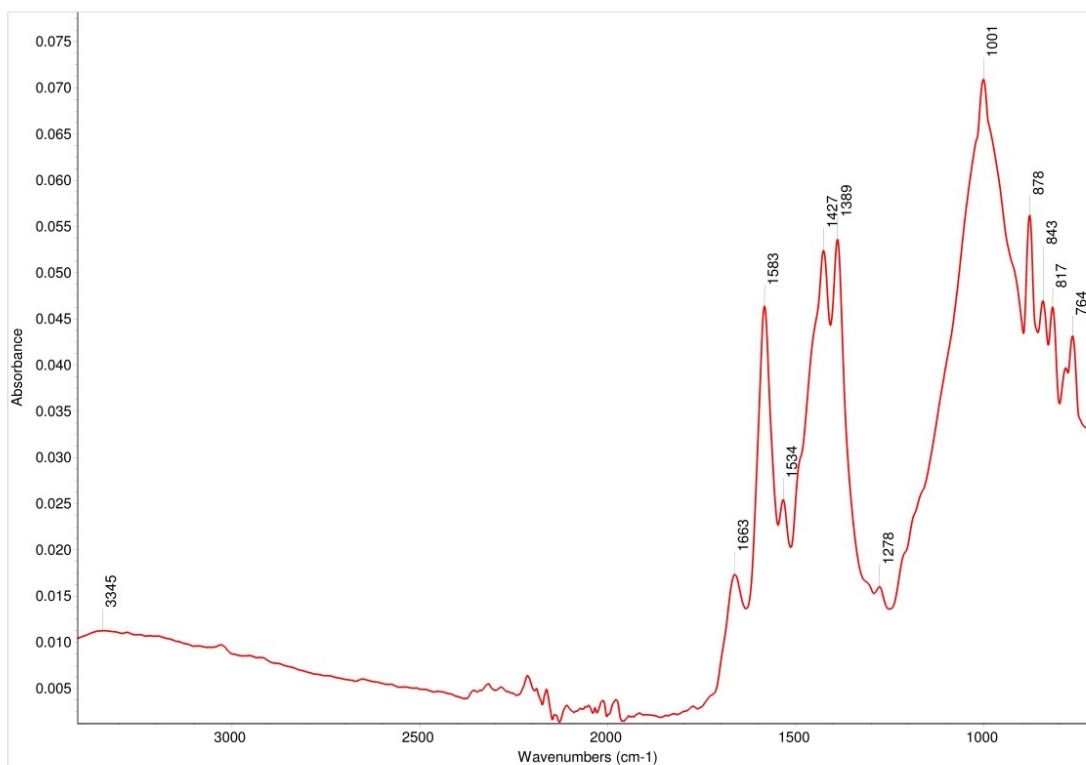
Příloha 13. Infračervené spektrum experimentu 7.



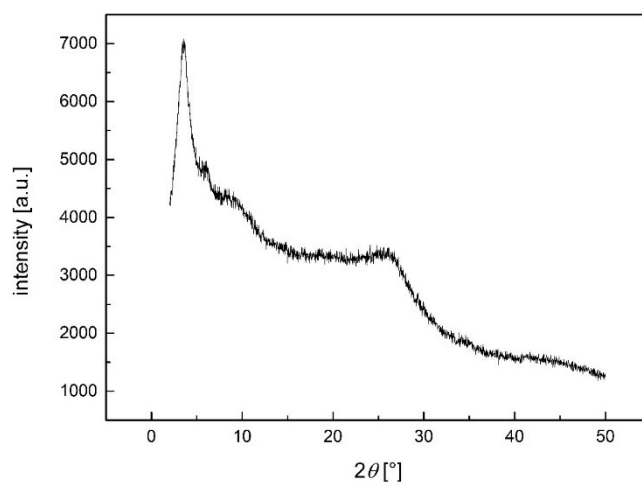
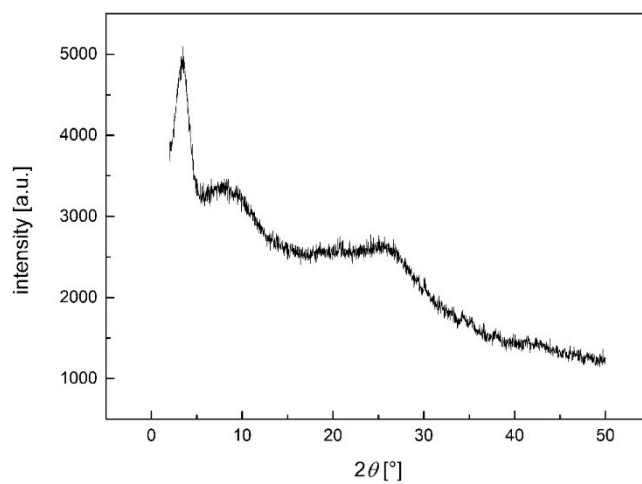
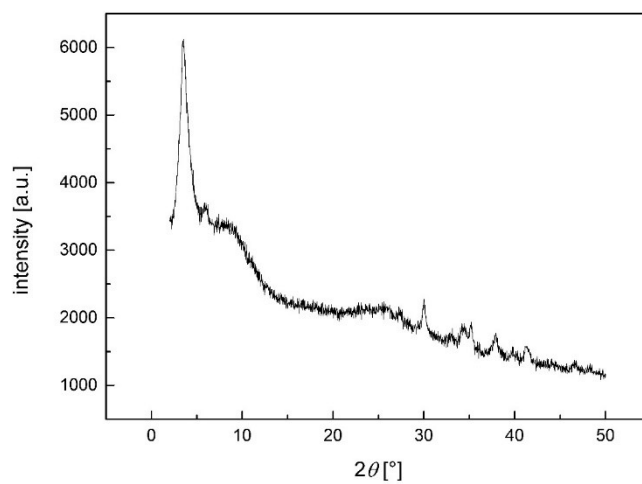
Příloha 14. Infračervené spektrum experimentu 8.



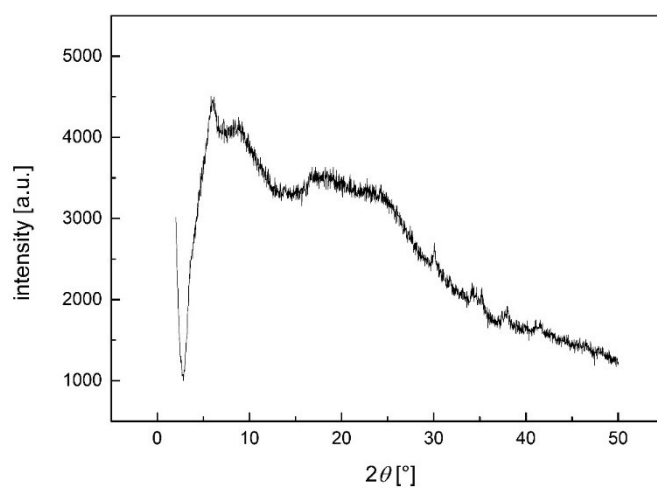
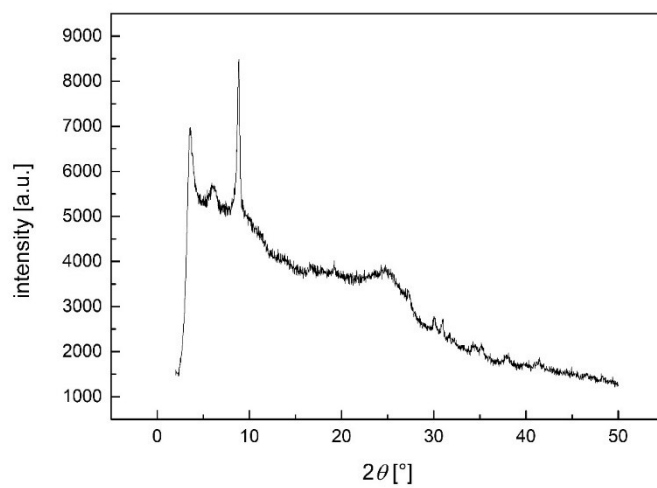
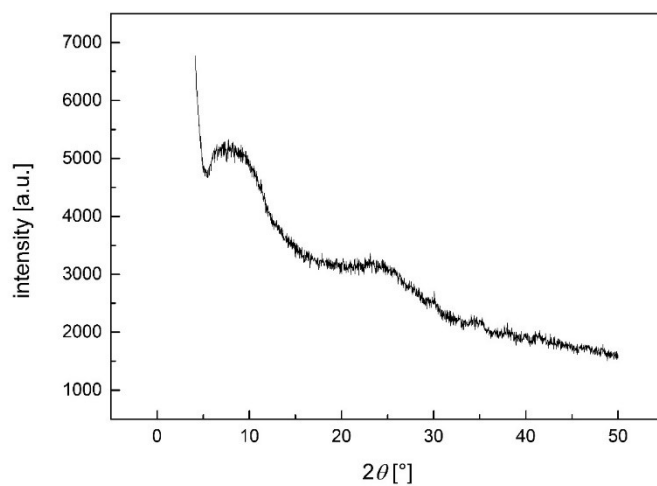
Příloha 15. Infračervené spektrum experimentu 9.



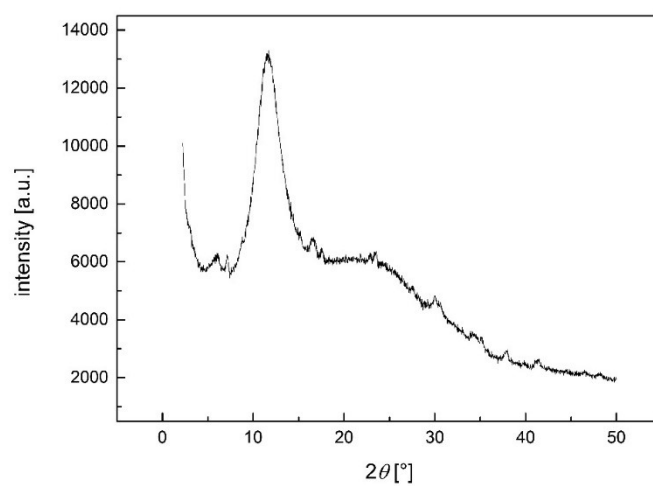
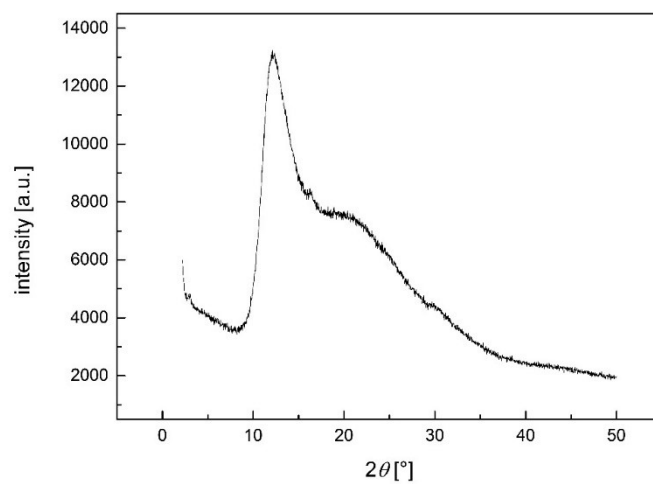
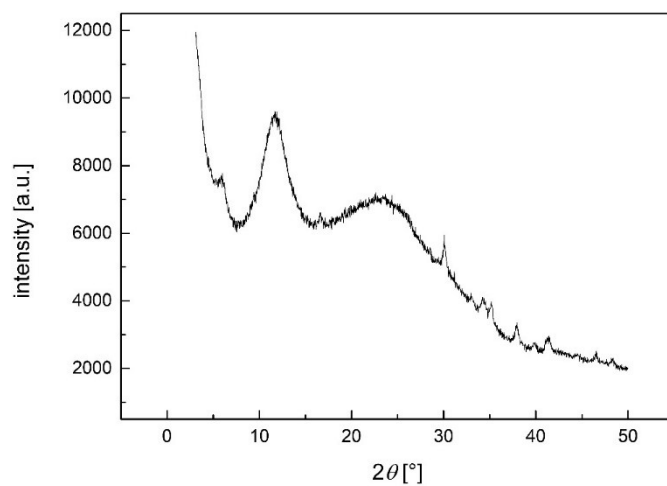
Příloha 16. Infračervené spektrum experimentu 10.



Příloha 17. Difraktogramy práškové rentgenové difrakce experimentů 2 – 4.



Příloha 18. Difraktogramy práškové rentgenové difrakce experimentů 5 – 7.



Příloha 19. Difraktogramy práškové rentgenové difrakce experimentů 8 – 10.