

Univerzita Pardubice
Fakulta chemicko-technologická

**2,4,6-Trimethyl-s-triazin jako stavební jednotka
pro tvorbu kovalentních organických sítí (COF)**

Bc. Kateřina Štursová

Diplomová práce

2021

University of Pardubice
Faculty of Chemical Technology

**2,4,6-Trimethyl-s-triazine as a building block in
covalent organic frameworks (COF)**

Bc. Kateřina Štursová

Diploma thesis

2021

Univerzita Pardubice
Fakulta chemicko-technologická
Akademický rok: 2020/2021

ZADÁNÍ DIPLOMOVÉ PRÁCE

(projektu, uměleckého díla, uměleckého výkonu)

Jméno a příjmení: **Bc. Kateřina Štursová**
Osobní číslo: **C19565**
Studijní program: **N1407 Chemie**
Studijní obor: **Organická chemie**
Téma práce: **2,4,6-Trimethyl-s-triazin jako stavební jednotka pro tvorbu kovalentních organických sítí (COF)**
Zadávací katedra: **Ústav organické chemie a technologie**

Zásady pro vypracování

1. Proveďte literární rešerši týkající se kovalentních organických sítí, pozornost zaměřte zejména na využití 2,4,6-trimethyl-s-triazinu v těchto organizovaných polymerních systémech.
2. Vhodnou metodikou se pokuste připravit alespoň tři kovalentní organické sítě založené na monomerním s triazinu.
3. Sepište závěrečnou zprávu.

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

Seznam doporučené literatury:
Veškerá dostupná odborná literatura.

Vedoucí diplomové práce: **Ing. Milan Klikar, Ph.D.**
Ústav organické chemie a technologie
Školitel specialista diplomové práce: **prof. Ing. Filip Bureš, Ph.D.**
Ústav organické chemie a technologie
Datum zadání diplomové práce: **26. února 2021**
Termín odevzdání diplomové práce: **7. května 2021**

L.S.

prof. Ing. Petr Kalenda, CSc.
děkan

prof. Ing. Miloš Sedlák, DrSc.
vedoucí katedry

V Pardubicích dne 26. února 2021

Prohlašuji:

Tuto práci 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., autorský zákon, 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 16. 7. 2021

Bc. Kateřina Štursová

PODĚKOVÁNÍ

Na tomto místě bych velice ráda poděkovala prof. Ing. Filipu Burešovi, Ph.D. a Ing. Milanu Klikarovi, Ph.D. za odborné vedení, praktické rady, věcné připomínky a také vždy za naprosto milý vstřícný přístup a neskutečnou dávku trpělivosti při laboratorních činnostech i při psaní této práce. Dále bych ráda poděkovala Ing. Zuzaně Burešové, Ph.D. za změření absorpčních a emisních spekter, Martině Sebránkové za výsledky IČ spektroskopie, Sylvě Hladíkové za výsledky elementární analýzy a Ing. Ludku Hromádkovi za změření práškové rentgenové difrakce. Také bych chtěla poděkovat celé pracovní skupině Oddělení organických materiálů ÚOChT za jejich ochotný a milý přístup. V neposlední řadě bych poděkovala své milované rodině, která mě po celou dobu psychicky podporovala ve studiu na vysoké škole a finančně mi studium umožnila.

Výzkum prováděný v rámci této diplomové práce byl podpořen Ministerstvem školství, mládeže a tělovýchovy České republiky (LTAIN19101).

ANOTACE

Kovalentní organické sítě (COFs) se řadí mezi moderní polymerní materiály, které se vyznačují pravidelnou nadmolekulární strukturou, krystalinitou a porézním povrchem. Díky mimořádným elektronickým vlastnostem a definovanému poréznímu povrchu nacházejí tyto materiály uplatnění zejména v oblastech uskladňování plynů a elektrické energie, v separačních technologiích, katalytických procesech či v senzorických a (opto)elektronických zařízeních.

Krystalické kovalentní sítě jsou připravovány polykondenzačními reakcemi mezi stavebními monomery majícími vhodnou symetrii, planaritu, rigiditu a počet reaktivních míst. Těmito kritérii je následně řízena topologie sítě, respektive tvar a velikost výsledných nanopórů ve 2D a 3D COFs. Krystalický charakter sítě je závislý především na míře reverzibility vlastních kondenzačních reakcí umožňující opravy strukturních defektů.

Největší pozornost je v dnešní době věnována zejména kovalentním organickým sítím, které jsou spojovány olefinickou kovalentní vazbou. Díky tomu je u této nové generace COFs garantován účinnější vnitřní přenos náboje a delokalizace π -elektronů. To má za následek mimořádné optoelektronické a magnetické vlastnosti těchto sp^2c -COFs. Nepolarizovaný charakter spojovací C=C vazby dále vylepšuje i jejich chemickou stabilitu. 2,4,6-Trimethyl-*s*-triazin reprezentuje moderní stavební blok, který se v současnosti využívá pro přípravu nových sp^2c -COFs, které nacházejí uplatnění v mnoha odvětvích materiálové chemie.

V experimentální části je proto věnována pozornost syntéze sp^2c -COFs vycházejících právě z monomerního 2,4,6-trimethyl-*s*-triazinu. Pro porovnání a lepší identifikaci sp^2c -COFs byla připravena i série nízkomolekulárních analogů se stejným strukturním motivem. Tato analoga i finální kovalentní organické sítě byly charakterizovány dostupnými analytickými metodami.

KLÍČOVÁ SLOVA

Kovalentní organické sítě, 2,4,6-trimethyl-*s*-triazin, krystalinita, porozita, solvotermální syntéza.

TITLE

2,4,6-Trimethyl-*s*-triazine as a building block in covalent organic frameworks (COF).

ANNOTATION

Covalent organic frameworks (COFs) represents modern polymeric materials with crystalline character, which possess a regular supramolecular structure and a porous surface. Extraordinary electronic and luminescent properties and defined porous surfaces predetermine these materials for utilization in the field of gas and electricity storage, separation technologies, catalytic processes or in sensory and (opto)electronic devices.

Crystalline covalent frameworks are generally prepared by polycondensation reactions between building monomers having suitable symmetry, sufficient planarity, rigidity and number of reactive sites. These structural factors control the framework topology as well as the shape and size of the formed nanopores in 2D and 3D COFs, respectively. The crystalline nature of these polymers mainly depends on the degree of reversibility of the condensation reactions allowing the correction of structural defects.

Nowadays, the greatest attention is paid primarily to covalent organic frameworks, which are connected by an olefinic covalent bond. This new generation of sp^2c -COFs guarantees a more efficient intramolecular charge transfer and a delocalization of π -electrons, resulting in the extraordinary optoelectronic and magnetic properties of sp^2c -COFs. The non-polarized nature of the C=C linkage further improves the chemical stability of sp^2c -COFs. 2,4,6-Trimethyl-*s*-triazine represents a modern building block that is currently used for the preparation of desired sp^2c -COFs, which are employed in many fields of materials chemistry.

In the experimental part, the above-mentioned monomeric 2,4,6-trimethyl-*s*-triazine is utilized for the construction of the proposed sp^2c -COFs. For a better characterization of synthesized sp^2c -COFs, a series of low molecular weight analogs with the identical structural motif was prepared. These analogs as well as the final covalent organic frameworks were characterized by available analytical methods.

KEYWORDS

Covalent organic frameworks, 2,4,6-trimethyl-*s*-triazine, crystallinity, porosity, solvothermal synthesis.

OBSAH

ÚVOD.....	12
1 TEORETICKÁ ČÁST	13
1.1 Kovalentní organické sítě (COFs)	13
1.2 Historie kovalentních organických sítí	14
1.3 Topologie kovalentních organických sítí.....	17
1.4 Syntetické techniky poskytující krystalické COFs	20
1.5 Analýza a charakterizace COF materiálů	24
1.6 Požadavky kladené na kovalentní organické sítě a jejich využití.....	25
1.6.1 Využití kovalentních organických sítí	27
1.7 Vybrané příklady kovalentních organických sítí	28
1.7.1 Rozdělení COFs dle spojovací vazby	29
1.7.2 Heteroaromatický <i>s</i> -triazin jako π -konjugovaná páteř COFs	37
2 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST	49
2.1 Obecné metody	49
2.1 Příprava centrálního 2,4,6-trimethyl- <i>s</i> -triazinu 25	51
2.2 Příprava (hetero)aromatických monoaldehydů.....	52
2.3 Příprava (hetero)aromatických dialdehydů.....	54
2.4 Příprava nízkomolekulárních modelových sloučenin.....	55
2.5 Optimalizovaná příprava kovalentních organických sítí	58
3 VÝSLEDKY A DISKUZE	60
3.1 Úvodní shrnutí	60
3.2 Shrnutí syntézy aldehydů a trimethyltriazinu	62
3.3 Shrnutí syntézy nízkomolekulárních modelových sloučenin	64
3.4 Shrnutí syntézy navržených kovalentních organických sítí.....	65
3.5 Charakterizace připravených kovalentních organických sítí	70
3.5.1 Rentgenová strukturní analýza.....	71
3.5.2 Infračervená spektroskopie	73

3.5.3	Elementární analýza.....	74
3.6	Termální vlastnosti	75
3.7	Fotofyzikální vlastnosti.....	77
4	ZÁVĚR	80
5	LITERATURA	81
6	PŘÍLOHY	86

SEZNAM ZKRATEK

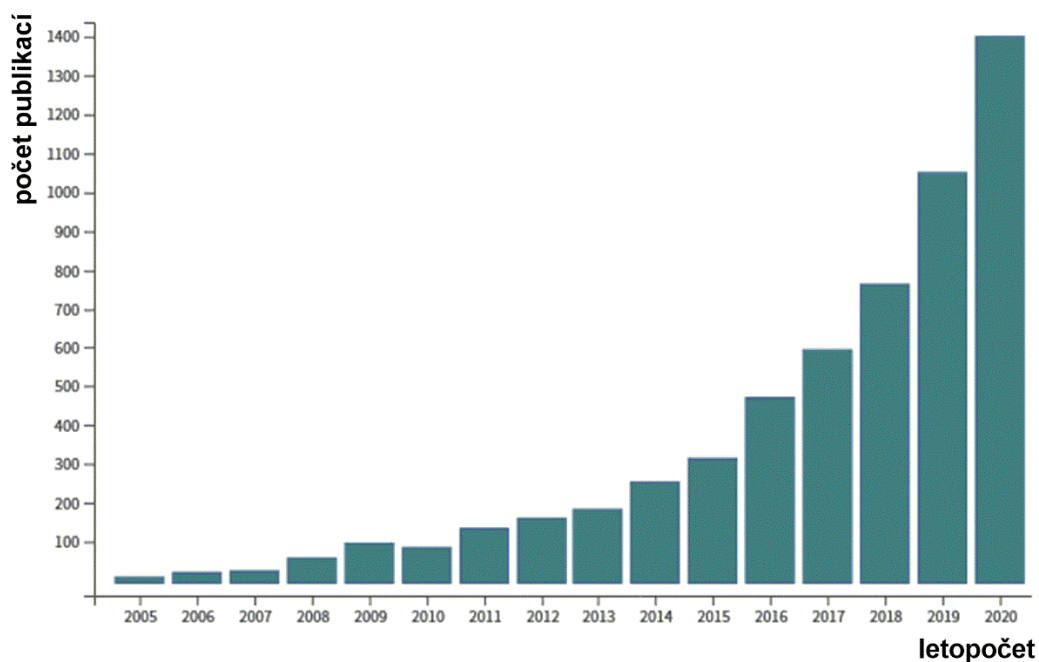
A	akceptor
Ac	acetyl
ACQ	agregací zhasená emise (angl. <i>Aggregation Caused Quenching</i>)
AIE	agregací indukovaná emise (angl. <i>Aggregation Induced Emission</i>)
BDBA	benzen-1,4-diboronová kyselina
BET	metoda pro stanovení specifického povrchu pevných materiálů (z angl. <i>Brunauer, Emmett and Teller Theory</i>)
Bu	butyl
COF	kovalentní organická síť (angl. <i>Covalent Organic Framework</i>)
CTF	kovalentní triazinová síť (angl. <i>Covalent Triazine Framework</i>)
D	donor
DBU	1,8-diazabicyklo[5.4.0]undec-7-en
<i>o</i> -DCB	1,2-dichlorbenzen
DCM	dichlormethan
DFT	teorie hustoty funkcionalů (z angl. <i>Density-Functional Theory</i>)
DHB	2,5-dihydroxybenzoová kyselina
DMA	<i>N,N</i> -dimethylacetamid
DMF	<i>N,N</i> -dimethylformamid
DMSO	dimethylsulfoxid
DP	diplomová práce
DTCB	<i>trans</i> -2-[3-(4- <i>tert</i> -butylfenyl)-2-methyl-2-propenyliden]malononitril
EI-MS	hmotnostní spektrometrie s elektronovou ionizací
Et	ethyl

FT-IR	infračervená spektroskopie s Fourierovou transformací
HOF	vodíkovými vazbami spojená organická síť (angl. <i>Hydrogen-bonded Organic Framework</i>)
ICT	vnitřní přenos náboje (z angl. <i>Intramolecular Charge Transfer</i>)
MALDI	matricí asistovaná laserová desorpce/ionizace
Me	methyl
MOF	kov-organické sítě (angl. <i>Metal-Organic Framework</i>)
MSK	mikrosuperkondenzátor
NMR	nukleární magnetická rezonance
PET	fotoindukovaný přenos elektronu (angl. <i>Photo-induced Electron Transfer</i>)
Ph	fenyl
PSI	fotosystém I
PXRD	prášková rentgenová difrakce
SEM	skenovací elektronová mikroskopie
STM	skenovací tunelová mikroskopie
TAPT	1,3,5-tris(4-aminofenyl)triazin
TCNQ	tetrakyanchinodimethan
TEM	transmisní elektronová mikroskopie
TFA	trifluoroctová kyselina
TFB	benzen-1,3,5-trikarbaldehyd
TFPT	1,3,5-tris(4-formylfenyl)triazin
THF	tetrahydrofuran
TMT	1,3,5-trimethyl- <i>s</i> -triazin
TTF	tetrathiafulvalen
ÚOChT	Ústav organické chemie a technologie

ÚVOD

Tato diplomová práce se detailně věnuje problematice kovalentních organických sítí (COFs). Jak dokumentuje *Obrázek 1*, vývoj a výzkum těchto porézních polymerních sítí zažívá v posledním desetiletí doslova „boom“. Důvodem jsou mimořádné fyzikálně-chemické vlastnosti těchto sítí, které plynou z jejich pravidelného strukturálního uspořádání ve více dimenzích. Teoretická část této DP čtenáře provede historií kovalentních organických sítí, následně jejich možnou topologií a známými syntetickými technikami. Diskutovány budou rovněž možné analytické metody charakterizace COFs a jejich využití v moderních oblastech materiálové chemie. Pozornost bude věnována i požadavkům, které musí tyto sítě splňovat, aby je bylo možné aplikovat v reálných zařízeních. Závěr rešeršní práce bude věnován již konkrétním kovalentním organickým sítím, přičemž tyto sítě budou rozděleny dle typu spojovací vazby. Důraz bude zaměřen především na COFs s olefinickou spojovací vazbou, jež reprezentují novou generaci moderních porézních materiálů. Zde bude pozornost upřena zejména na deriváty *s*-triazinu, které reprezentují velmi populární stavební jednotky při syntéze sp^2c -COFs.

Experimentální část této DP se nejprve věnuje přípravě navržených monomerních jednotek a následně syntéze cílových sp^2c -COFs, které jsou založeny na heteroaromatickém 2,4,6-trimethyl-*s*-triazinu. Pro porovnání vlastností a usnadnění charakterizace připravených sp^2c -COFs je syntetická část doprovázena přípravou rozpustných modelových molekul se stejným strukturálním motivem, který nesou odpovídající polymerní sítě.



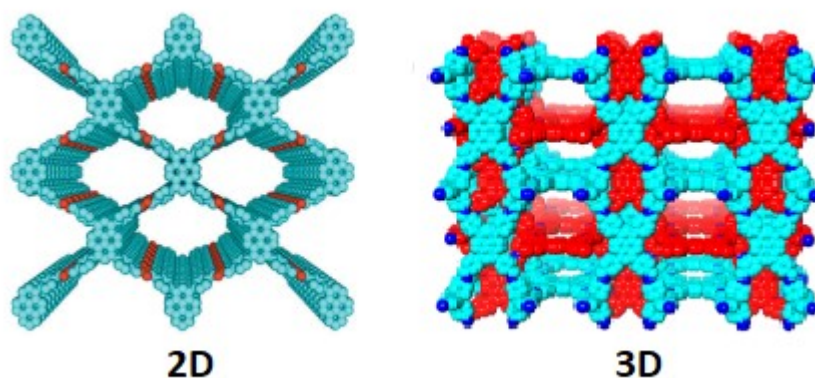
Obrázek 1 - Graf exponenciálního růstu zájmu o kovalentní organické sítě (zdroj Web of science).

1 TEORETICKÁ ČÁST

1.1 Kovalentní organické sítě (COFs)

Tvorba nových kovalentních vazeb je již po staletí hlavním principem organické chemie. Ve dvacátých letech minulého století posunuli polymerní chemici tuto kovalentní chemii do další dimenze (1D). V minulých dekáдах vědci dále rozšířili portfolio kovalentně vázaných struktur do více rozměrů (2D a 3D systémy).^[1] Pokud je samoskladba takových vícerozměrných systémů přesně řízena a kontrolována, je tím umožněn vznik pravidelné porézní sítě s laditelnými fyzikálně-chemickými vlastnostmi.

Již po několik desetiletí nacházejí porézní materiály díky svým unikátním hostitelským vlastnostem uplatnění v mnoha oblastech materiálové chemie. Prvotní výzkumy byly zaměřeny na přírodní anorganické materiály, jakými jsou např. zeolity či materiály na bázi aktivního uhlí, které jsou již dnes zcela automaticky využívány v mnoha komerčních procesech.^[2] V oblasti organických porézních materiálů byly široce studovány různé typy zesíťovaných polymerních struktur, avšak konstrukce krystalických sítí s vysoce uspořádanou porézní strukturou je v současnosti velmi moderní oblastí materiálového výzkumu.^[3] Zde se s výhodou uplatňují principy molekulárního designu, kterými lze vyvíjet materiály s předem definovanými vlastnostmi („šitými na míru“). Tento molekulární design je založen na samoskladbě malých, rigidních komponent do větších celků pod termodynamickou kontrolou, tato strategie pak poskytuje materiály s permanentní pórovitostí.^[2]



Obrázek 2 – Vícerozměrné (2D a 3D) kovalentní organické sítě.^{[4],[5]}

Novou generaci takovýchto porézních polymerních materiálů reprezentují tzv. kovalentní organické sítě COFs (z angl. *Covalent Organic Frameworks*),^[6] které jsou v posledních dvou dekáдах předmětem intenzivního výzkumu. Důvodem je jejich obrovský potenciál v konstrukčních možnostech, kterými lze velmi přesně definovat velikost a prostorové uspořádání pórů již na molekulární úrovni. To je možné díky řízené prostorové

samoskladbě molekulárních stavebních bloků (monomerů). Topologie finální sítě je pak definována předem danou geometrií (velikostí, symetrií a konektivitou) jednotlivých organických stavebních bloků.^[6] Na rozdíl od typických lineárních polymerů umožňuje COF prostorovou kontrolu nad svými stavebními bloky ve dvou i třech dimenzích (Obrázek 2). Architektura podobných porézních materiálů, např. MOF či HOF (z angl. *Metal-Organic Framework*, *Hydrogen-bonded Organic Framework*), je obecně založena na tvorbě koordinačních nebo vodíkových vazeb či na slabých vazebných interakcích.^{[1],[7]} Naopak při spojování čistě organických stavebních bloků do polymerní organické sítě jsou generovány pevné kovalentní vazby, což vede k navýšení celkové stability a robustnosti těchto porézních systémů. Navíc jsou COFs budovány reverzibilními kondenzačními reakcemi, což má za následek vznik vysoce uspořádaných krystalických struktur na rozdíl od klasických polymerů s neuspořádaným, amorfním charakterem, které jsou síťovány rychlou, nevratnou reakcí.

Obecně platí, že díky pórovitému charakteru mají COFs nízkou hustotu a velkou povrchovou plochu. Navíc je zřejmé, že vhodnou volbou monomerních jednotek lze snadno tyto parametry ladit a tím získat materiály o přesně definované pórovitosti. Navíc zavedení dalších funkčních skupin umožňuje post-syntetické modifikace vedoucí k přesné optimalizaci vlastností materiálu.^[8] Synteticky se COFs získávají jako nerozpustné prášky o velikosti krystalů v rozmezí několika stovek nanometrů.^[9] Definované prostory nano-kanálek pak na molekulární úrovni představují ideální úložný prostor či prostor pro řízenou separaci, zatímco velké a definované rozhraní (povrch) je např. výhodné pro účely katalýzy. Pravidelnost a konektivita organických jednotek navíc činí z COFs zajímavé kandidáty pro aplikace, jež jsou založeny na transportu náboje, včetně optoelektroniky a elektrochemického skladování energie.^[6]

1.2 Historie kovalentních organických sítí

S rychlým rozvojem (opto)elektroniky a dalších vědních oborů v 90. letech minulého století bylo potřeba hledat nové materiály, které by splňovaly požadavky na vysokou tepelnou vodivost, vynikající mobilitu elektronů a extrémně vysoký specifický povrch. Inspirací byla 2D konjugovaná síť grafenu, u něhož však ladění elektronických vlastností za pomoci funkcionalizace vede k narušení rozsáhlé π -konjugace a snížení mobility elektronů.^[10] Proto byly hledány nové konjugované polymerní materiály, které by tyto požadavky splňovaly. Výsledkem byl vývoj nových, vícerozměrných polymerních MOFs, založených na koordinační chemii mezi anorganickým kovem a organickým ligandem.^{[7],[11]} Tyto

hybridní krystalické materiály disponovaly velmi vysokou pórovitostí, což se odráželo v enormních hodnotách specifického povrchu oproti tradičním porézním materiálům (zeolity, apod.).^[10] Avšak z pohledu elektrické vodivosti je obecně mobilita elektronů v MOF nízká a to zejména díky vysoké polarizaci vazby kov-ligand. Typicky využívané přechodné kovy jsou navíc drahé a omezeně dostupné, kromě toho je z ekologického pohledu likvidace takovýchto materiálů velmi komplikovaná.

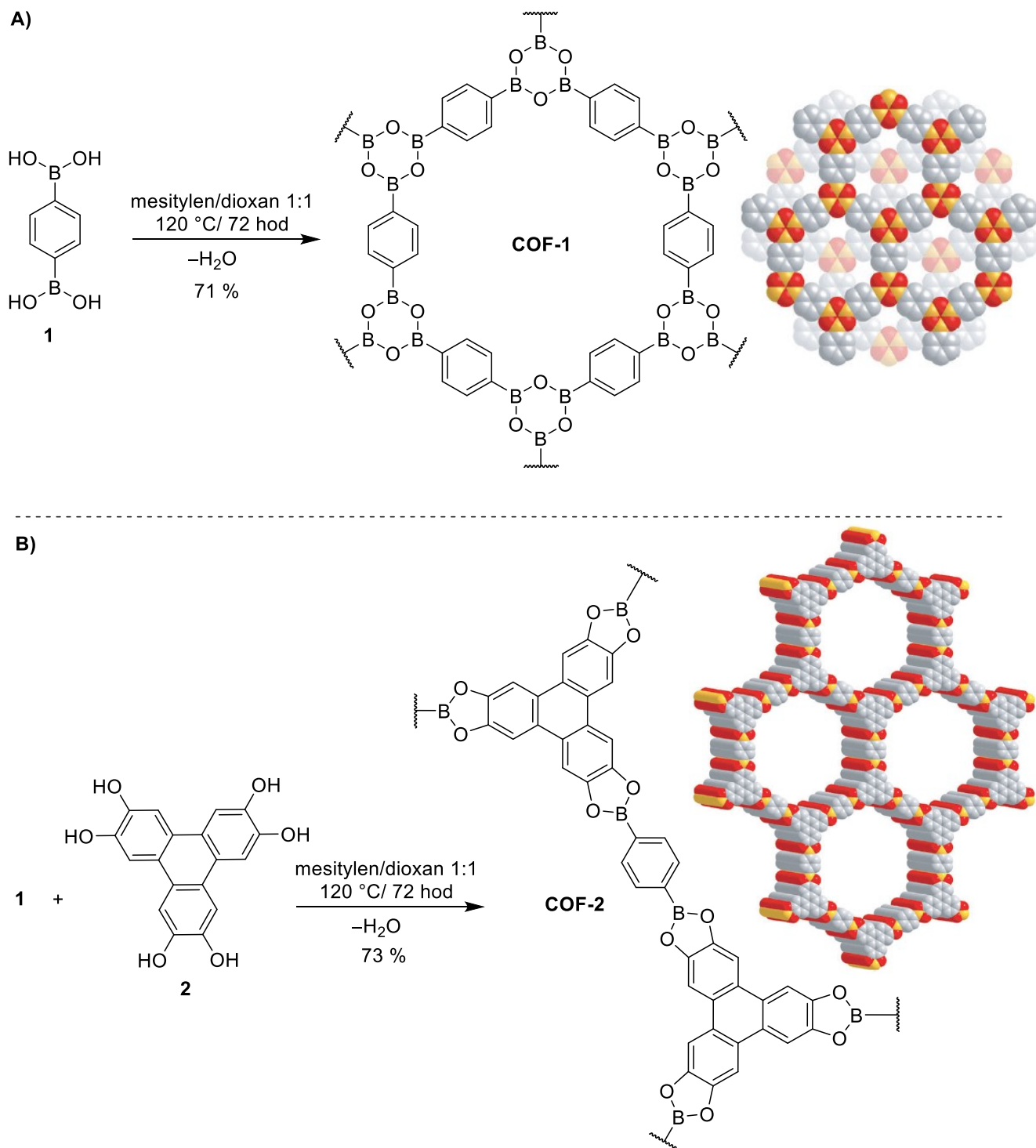


Schéma 1 – Syntéza prvních kovalentních organických sítí.^[12]

Díky uvedeným neduhům bylo snahou vědecké obce syntetizovat čistě organické, vícerozměrné krystalické polymery, které by byly založené pouze na kovalentních vazbách a netrpěly by sníženou mobilitou elektronů. Avšak počáteční pokusy o syntézu čistě organických kovalentních sítí poskytovaly pouze amorfni polymery bez definované pórovitosti, a to jako důsledek nedostatečné kontroly nad reaktivitou/uspořádáním stavebních bloků.^[13] Významným milníkem ve výzkumu organických porézních materiálů se stal rok 2005, ve kterém Yaghiho kolektiv představil první dvě kovalentní organické sítě.^[12] V jejich průlomové práci byly krystalické, porézní COFs vytvořeny díky formování nových kovalentních vazeb mezi atomy bóru a kyslíku. Syntéza prvního **COF-1** (*Schéma 1A*) byla založena na vzájemné kondenzaci molekul benzen-1,4-diboronové kyseliny **1** poskytující planární, šestičlenný boroxinový kruh (spojovací motiv) za využití solvotermálních podmínek (evakuovaná, zatavená Pyrexová trubice, vysokovroucí rozpouštědla, 120 °C, 72 hod). Získaný **COF-1** byl tvořen šestihrannou sítí, která byla pomocí π - π interakcí vrstvena do nadmolekulárního uspořádání střídavého typu AB, které je typické např. pro vrstvy grafitu (viz kapitola 1.3). Druhou představenou polymerní sítí byl **COF-2** (*Schéma 1B*). Ten byl syntetizován kondenzační reakcí mezi diboronovou kyselinou **1** a hexahydroxytrifenylenem **2** za analogických solvotermálních podmínek. Touto reakcí byly generovány nové kovalentní boron-esterové vazby, které jsou vrstveny naopak do zákrytového uspořádání typu AA. Zavedení trifenylenového uzlu mělo za následek tvorbu **COF-2** s mnohem větším průměrem hexagonálních pórů (**COF-1** = 15 Å vs. **COF-2** = 27 Å). Obě sítě vykazovaly mimořádnou tepelnou stabilitou (500–600 °C) a vysoké hodnoty specifického povrchu (711–1590 m²/g).^[12] O dva roky později (2007) představila opět Yaghiho skupina první 3D kovalentní organickou síť. Tento přelomový 3D **COF-3** byl syntetizován analogickou autokondenzací boronové kyseliny **3** na bázi tetrafenylmethanu (*Schéma 2*).^[14]

Objevem kovalentních organických sítí nastal exponenciální rozmach ve vývoji a syntéze těchto nových uspořádaných porézních systémů, jejichž aplikační potenciál zasahuje do široké škály materiálových oborů. Hlavním důvodem pro hledání nových COF systémů byla nestabilita původní kovalentní B–O vazby, která je velmi náchylná vůči hydrolyze již vlivem vzdušné vlhkosti. V posledním desetiletí je tedy vyvíjeno extrémní úsilí pro přípravu chemicky stabilních COF materiálů, které odolávají silně kyselým i alkalickým prostředím. Vhodným výběrem monomerních jednotek a jejich funkcionalizací dochází k dalšímu významnému vylepšování fyzikálně-chemických vlastností COFs. Dnes se již naprosto běžně setkáváme s COFs, jejichž spojovací motiv je založen na iminových, hydrazonových,

imidových, azinových či olefinických vazbách.^[6] Vybrané příklady těchto polymerních sítí budou přiblíženy v kapitole 1.7.

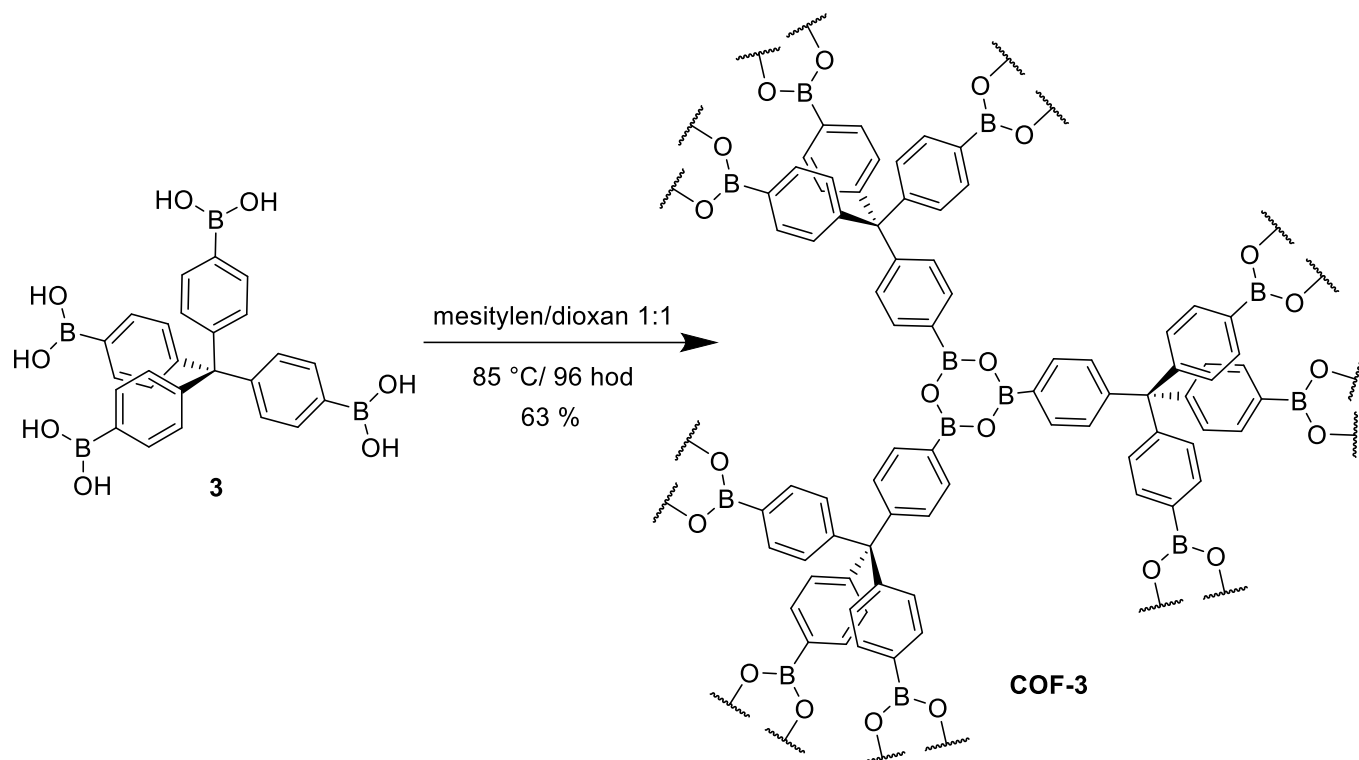
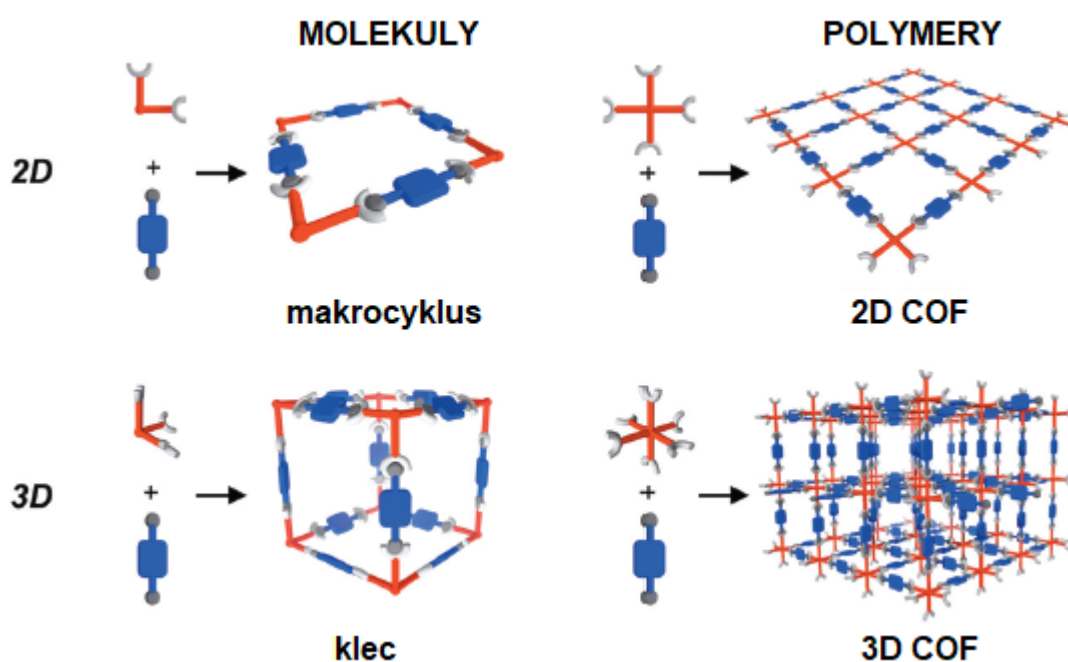


Schéma 2 – Syntéza první 3D kovalentní organické sítě.^[14]

1.3 Topologie kovalentních organických sítí

Kovalentní organické sítě jsou navrhovány tak, aby bylo dosaženo požadované strukturální pravidelnosti a pórovitosti materiálu. Zde se s výhodou využívá zkušeností, které byly získány pro systémy MOF. Vlastní samoskladba stavebních bloků při konstrukci krystalických MOFs prostřednictvím koordinačních vazeb je nicméně mnohem snazší než budování COFs pomocí pevných kovalentních vazeb, jejichž tvorba má často tendenci poskytovat materiály s amorfním charakterem.^{[6],[15]} Jak již bylo zmíněno v kapitole 1.1, skladba kovalentní organické sítě vychází z principu molekulárního designu, pomocí něhož lze kontrolovat funkce a vlastnosti materiálu v makroskopické rovině prostřednictvím strukturálních operací na molekulární úrovni. V principu je geometrie a topologie sestavených sítí dána dvěma parametry: a) počtem a prostorovým uspořádáním reaktivních míst v monomerech, b) typem vznikající kovalentní vazby spojující jednotlivé stavební bloky. Ve většině případů mají vytvářené spojovací vazby rigidní charakter a rovinnou geometrii. Rovněž je pro efektivní konstrukci porézní struktury výhodné využít stavebních jednotek založených na planárních (hetero)aromatických systémech.^[6] Typická reaktivní místa jsou taková, která jsou schopna

vzájemnou kondenzační reakcí poskytovat kovalentní olefinické, iminové, imidové, azinové, hydrazonové či esterové spojovací vazby.

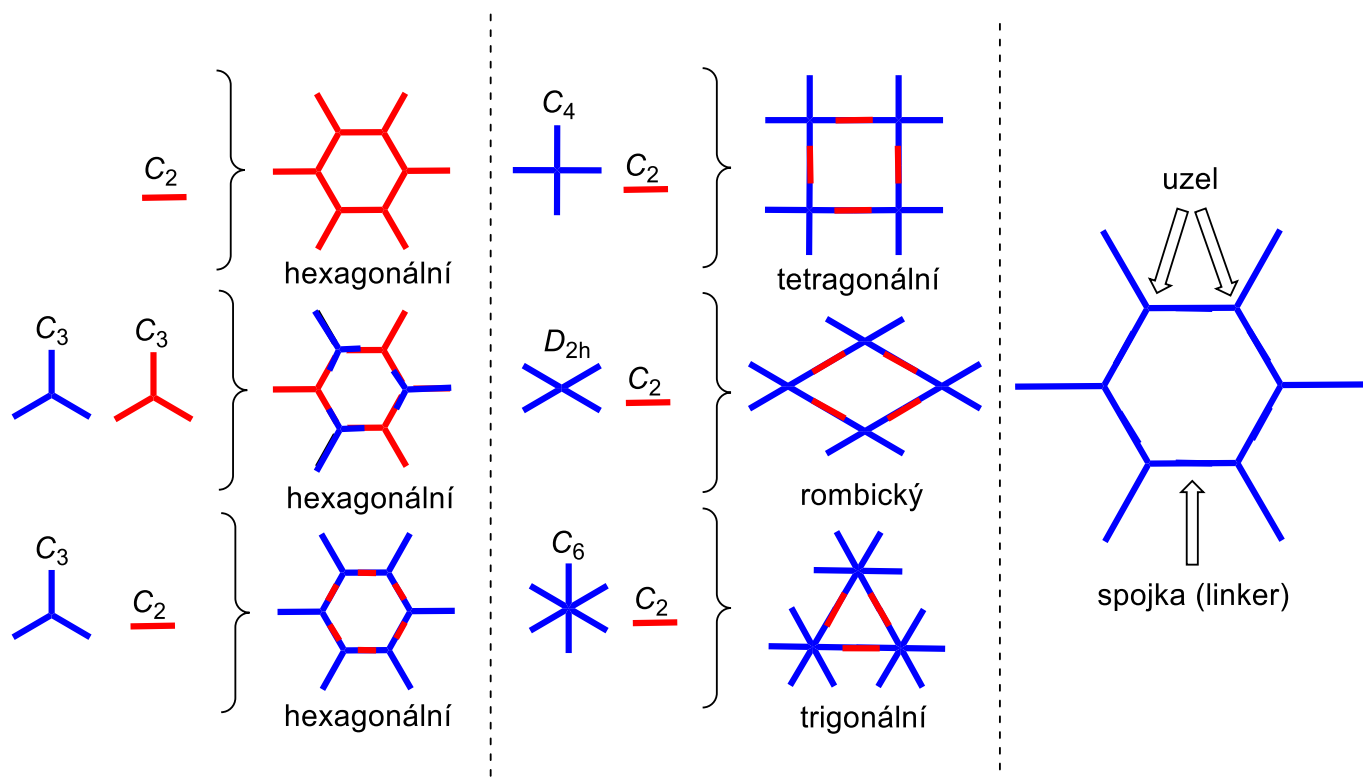


Obrázek 3 – Dynamická kovalentní samoskladba org. stavebních bloků do 2D a 3D molekulárních a polymerních struktur.^[2]

Podle geometrického tvaru stavebních bloků a směru připojených reaktivních míst lze rozlišit čtyři třídy samoskladných architektur (*Obrázek 3*). Opakované spojení monomerů, které mají maximálně dvojčetnou osu symetrie, vede buď k lineárním polymerům nebo makrocyclickým strukturám. Konvexní molekuly, mající více než dvě reaktivní místa ve vhodných úhlech, jsou ideálními stavebními jednotkami pro sférické (klecové) objekty. U stavebních bloků, které mají více funkčních skupin v definovaných směrech (prostorech), dochází samoskladbou k vytváření nekonečných sítí. Výsledkem je dvourozměrný rovinný polymer (2D COF). Analogicky lze pomocí trojrozměrných stavebních bloků vytvářet polymerní 3D COF. Dvou- a trojrozměrné COFs lze tedy považovat za polymerní analoga makrocyclů a klecových struktur.^[2]

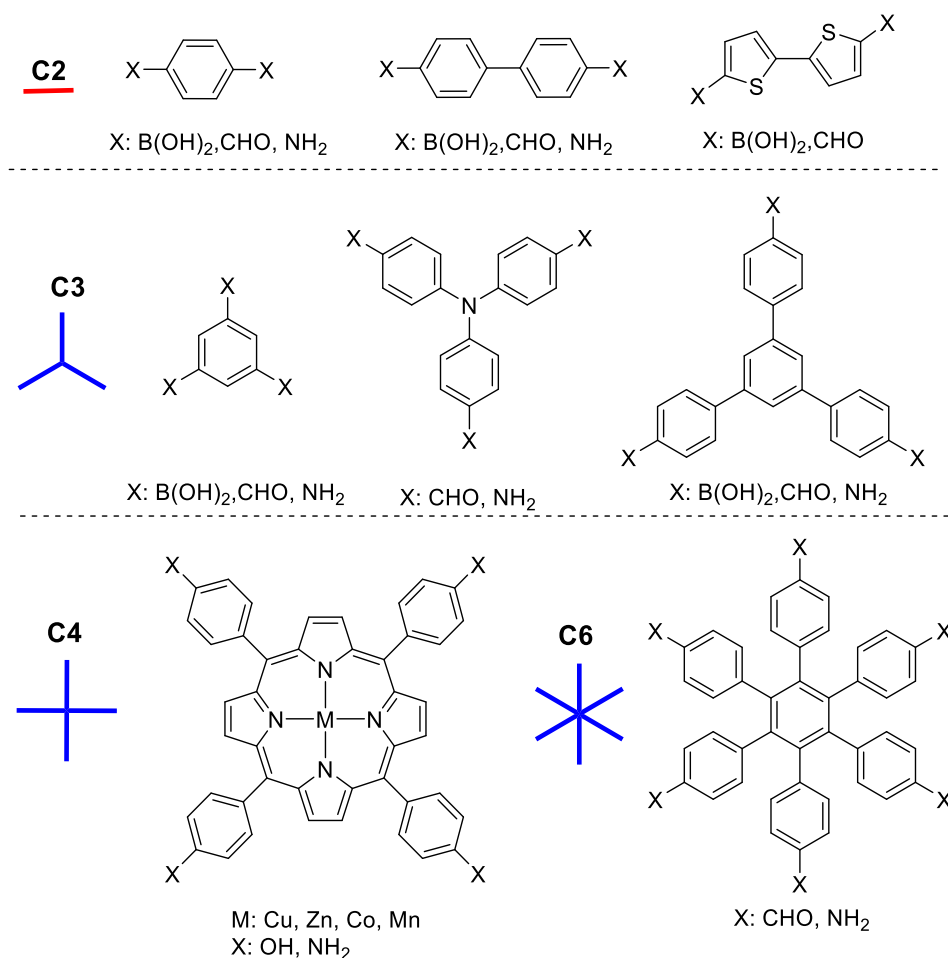
Pro konstrukci 2D COFs se využívají takové rigidní prekurzory/stavební bloky, které mají příslušný stupeň symetrie - C_2 , C_3 , C_4 a C_6 , respektive D_{2h} , apod. S typem symetrie pak souvisí počet reaktivních míst v monomeru. Chceme-li konstruovat 3D COF, je třeba zapojit alespoň jeden stavební blok, který nese reaktivní skupiny ve všech třech prostorových směrech. V důsledku tetrahedrálního uspořádání sp^3 -hybridizovaných atomů uhlíku jsou jednoduché 3D organické stavební bloky dosud výhradně založeny na derivátech tetrafenylmethanu.^[2] Vybrané symetrie stavebních bloků a výsledné topologie 2D COF jsou

znázorněny ve zjednodušeném schématu (Obrázek 4). Vhodnou kombinací stavebních bloků lze generovat 2D kovalentní sítě s trigonální, rombickou, tetragonální či hexagonální topologií, a to na rozdíl od zeolitů, které jsou limitovány tetrahedrálním uspořádáním Si/Al vazeb. Velikost buňky, respektive póru je pak dána zejména velikostí (π)-spojky (často reprezentována stavebním blokem se symetrií C_2) mezi jednotlivými uzly.^[16] Vybrané příklady reálných stavebních bloků o dané symetrii/počtu reaktivních míst jsou uvedeny na Obrázku 5.



Obrázek 4 – Běžné geometrie stavebních bloků a výsledné topologie 2D COF.

Topologie 2D sítě je tedy předurčena geometrií stavebních bloků a konektivitou spojovacích míst. V rámci tvorby krystalové struktury nicméně dochází k vrstvení jednotlivých 2D sítí do trojrozměrných supramolekulárních architektur díky jejich vzájemné π - π interakci („ π -stacking“). Nejčastějším typem π - π řazení je zákrytové vrstvení AA, ve kterém jsou jednotlivé sítě vzájemně vrstveny ve smyslu maximálního překryvu π -systémů. Vzácnějším typem je střídavé vrstvení AB, kde dochází k vzájemnému překládání vrstev o polovinu jedné buňky (viz Schéma 1). Avšak po uvolnění hostující molekuly (např. rozpouštědla) často dochází k posunu vrstev do stabilnějšího AA uspořádání.^[17] Způsob vrstvení pak ovlivňuje přenos elektronů (nábojů) mezi vrstvami a tvar generovaných kanálků (pórů), což silně ovlivňuje fyzikální a chemické vlastnosti 2D COF. Proto zůstává řízené π - π vrstvení u 2D COFs nadále syntetickou výzvou.^[18]



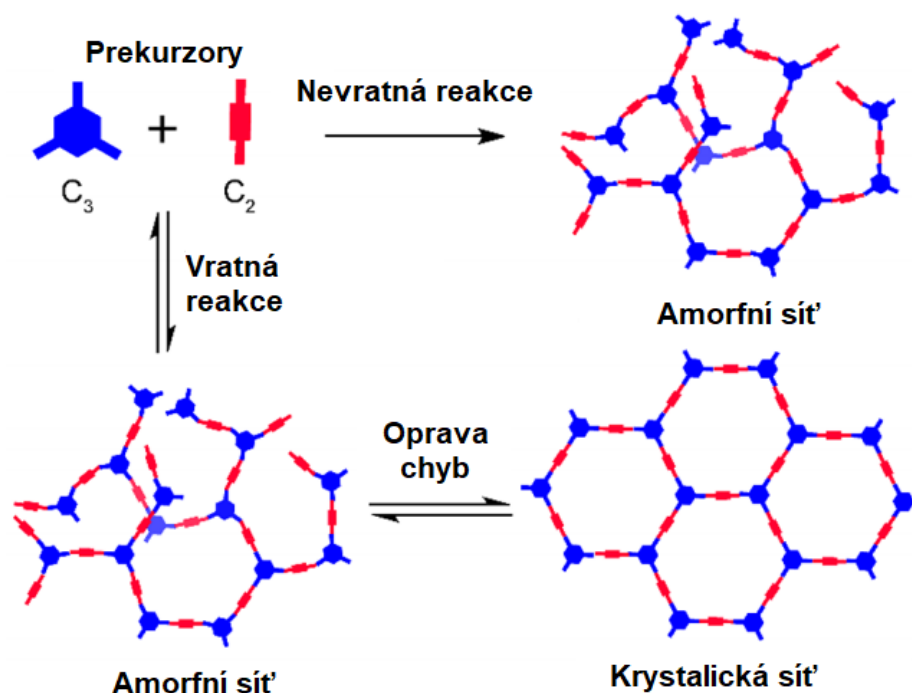
Obrázek 5 – Příklady stavebních bloků s různými stupni symetrie využívaných při konstrukci 2D COF.

Jak již bylo zmíněno, 3D COF je tvořen ze stavebních bloků, které umožňují konektivitu ve všech třech rozměrech.^[4] Díky tomu je polymerní síť budována do všech dimenzí bez ohledu na nadmolekulární π -interakce. Příklad 3D kovalentní organické sítě byl již zmíněn v kapitole 1.2. Ve srovnání se 2D COFs jsou však celkové počty doposud syntetizovaných 3D analogů podstatně nižší. Mezi hlavní důvody patří zejména problematická syntéza vhodných stavebních bloků, složitější nastavení reakčních podmínek poskytující krystalické materiály či ověření struktury cílových 3D polymerů.^[2]

1.4 Syntetické techniky poskytující krystalické COFs

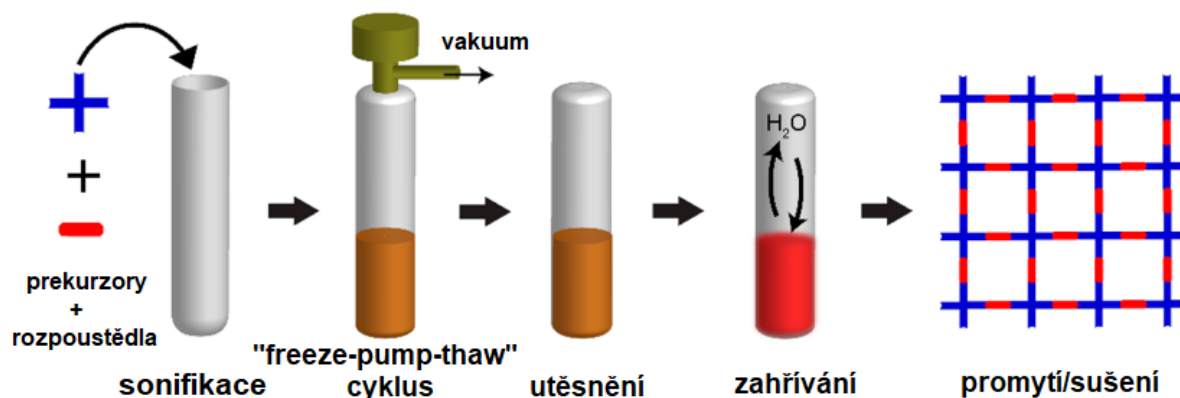
Zatímco samoskladba stavebních jednotek např. v systémech MOF bývá dobře regulována pomocí koordinačních vazeb, vytvořit systém pevných kovalentních vazeb s vysokou strukturní pravidelností je mnohem obtížnější. Proto příprava vysoce uspořádané kovalentní polymerní sítě není zdaleka triviální a vyžaduje speciální reakční podmínky, které umožní reverzibilní průběh vlastní kondenzační reakce mezi stavebními bloky. Zatímco formování stabilních kovalentních vazeb přináší vysokou tepelnou stabilitu COFs, reverzibilní

povaha těchto kondenzačních reakcí napomáhá vzniku krystalické struktury. Reverzibilní skladba polymerní sítě tedy umožňuje její přeskupení (korekci chyb) ve smyslu zpětného štěpení a znovuformování kovalentních vazeb uvnitř mřížky (Obrázek 6).^[6] Tato metodika vychází z principů dynamické kovalentní chemie, čímž je zajištěn termodynamický průběh reakce poskytující stabilní produkty s vysokou mírou uspořádanosti (energeticky nejvýhodnější stav), tvorba neuspořádaných (amorfních) kinetických produktů je touto metodikou značně potlačena.^[17] Dynamická kovalentní samoskladba je typicky vedena v roztoku, přičemž mezi klíčové reakční parametry patří vhodný výběr rozpouštědla (často směs), typ katalýzy, koncentrace a rozpustnost monomerů, množství (reakční) vody či kontrola reakční rychlosti (faktor teploty a času).^{[15],[19]} Mimo to by měla být dynamická kovalentní vazba vždy tvořena z takových reaktivních skupin, které za daných podmínek nepodléhají vedlejším nevratným reakcím.^[16] Tvorba 2D COF nicméně zahrnuje dva odlišné kroky: 1) vznik kovalentní 2D sítě; 2) supramolekulární π - π řazení jednotlivých vrstev. Počáteční experimenty Dichtelovy skupiny naznačují, že rychlost určující stupeň není počáteční reverzibilní kondenzace uvnitř sítě, ale následný mezivrstevný „ π -stacking“, který hraje dominantní roli při krystalizaci 2D COF.^[20] Každý uvedený parametr pak představuje kousek velkého puzzle, které je postupně skládáno pro dosažení optimálních reakčních podmínek zajišťujících krystalický charakter výsledného COF.^{[2],[17]}



Obrázek 6 – Schématické znázornění tvorby krystalických a amorfních COF vratnými a nevratnými reakcemi.^[8]

Ve snaze vytvořit vysoce uspořádanou kovalentní organickou síť bylo navrženo několik syntetických postupů.^[6] Historicky první a dosud nejpobulárnější syntetickou metodu je tzv. **solvotermální syntéza** (Obrázek 7). Při ní jsou prekuzory a vhodná rozpouštědla (případně katalyzátor) předloženy do uzavíratelné nádoby (typicky zatavitelná Pyrexová trubice, skleněný autokláv nebo ocelový autokláv s teflonovou vložkou) umožňující dosažení nízkého vnitřního tlaku (< 1 Torr). Požadované vakuum uvnitř reakční nádoby je generováno opakovaným „freeze-pump-thaw“ cyklem. Při něm se nádoba s předloženým roztokem ponoří do kapalného dusíku, atmosféra nad ztuhlým roztokem se evakuuje a po uzavření reakční nádoby je vsádka zpětně roztavena. Hermeticky uzavřená reakční nádoba je nezbytná pro udržení rovnovážného množství (reakční) vody, což je klíčové pro reverzibilní průběh kondenzační reakce. Nízký vnitřní tlak uvnitř reakční nádoby navíc zajišťuje pomalou difúzi vody z reakčního média, což usnadňuje pomalou nukleaci a krystalizaci COF. Faktory narušující rovnovážnou koncentraci vody mají nepříznivý vliv na krystalinitu připravených sítí. Zcela nevhodné je tedy zahřívání reakční směsi ve volné atmosféře, jelikož dochází k rychlému odpařování vody z reakčního systému. Výsledkem jsou pak COF s nízkým stupněm krystalinity. Syntéza COF solvotermální metodou dále vyžaduje použití vysokovroucích organických rozpouštědel (reakční teplota obvykle 100–180 °C) a velmi dlouhou reakční dobu (3–7 dní). Popsané reakční podmínky je však možné udržet pouze za předpokladu, že je kovalentní síť připravována řádově v miligramovém měřítku. Ačkoliv jsou touto metodou získávány COF s vysokým stupněm krystalinity v uspokojivých výtěžcích, přenesení aplikovaných solvotermálních podmínek do průmyslového měřítka je zatím nedosažitelné.^[19]



Obrázek 7 – Solvotermální syntéza v uzavřené Pyrexové trubici.^[8]

Proto byla v posledních letech upřena pozornost k vývoji dalších syntetických technik, které by do jisté míry řešily nedostatky solvotermální metodiky. V poslední dekádě byly

prezentovány syntetické techniky, u nichž byla primárně zkrácena reakční doba díky asistenci mikrovln (**mikrovlnná syntéza**) či ultrazvuku (**sonochemická syntéza**). Další technikou je **ionotermální syntéza**, v níž vystupuje iontová kapalina či roztavená sůl jako rozpouštědlo/katalyzátor. Reakce se obvykle provádí za velmi vysokých teplot (~ 400°C), což však limituje portfolio využitelných stavebních jednotek (vysoká termální stabilita) a usnadňuje parazitující reakce.^[17]

Aby byla syntéza COF atraktivní z průmyslového pohledu, musí být odstraněna výše uvedená omezení. Je třeba vyvinout účinnou syntetickou metodiku umožňující přípravu COF v multigramovém měřítku (reakční „scaling“) v mnohem kratších reakčních časech a s omezeným použitím organických rozpouštědel. Nejlepší cestou, jak dosáhnout tohoto cíle, je nahradit konvenční reakce probíhající v roztoku reakcemi probíhajícími v pevné fázi. Tyto průmyslově atraktivní reakce jsou ekonomicky výhodné, snadno „škálovatelné“ a šetrné k životnímu prostředí.^[19] Nejblíže ke splnění těchto požadavků je tzv. **mechanochemická syntéza**, při níž dochází k prostému mletí obou prekurzorů při laboratorní teplotě po relativně krátkou dobu (< 1 h).^[21] Nicméně mechanochemicky vytvořené COF mají obecně špatnou krystalinitu a pórovitost ve srovnání s jejich solvotermálními analogy. Důvodem je nedostatečná kontrola reverzibility při tvorbě kovalentních vazeb během reakce v pevné fázi, jelikož není možné udržovat rovnovážnou koncentraci vody během mechanochemického mletí. Proto jsou v současnosti realizovány optimalizační procesy reakcí v pevné fázi využívající např. asistence externího koagentu,^[22] apod.

Důraz kladený na vhodnou funkcionalizaci, morfologii a zpracovatelnost krystalických porézních materiálů rychle rozvíjí nové syntetické techniky, které např. umožňují tvorbu tenkých COF filmů^[8] nebo jejich post-syntetickou modifikaci (viz kapitola 1.6).^[6] Syntéza COF pomocí kondenzačních reakcí, které jsou reverzibilní pouze za výrazně vyšších teplot nebo drsných reakčních podmínek, omezuje z pohledu chemické/termální stability typy využitelných reaktivních/funkčních skupin. Reverzibilita reakce však není jedinou podmínkou tvorby krystalických porézních sítí, současný trend vývoje dále směřuje k formování COF pomocí **techniky předem orientovaných stavebních bloků** nebo pomocí „**single reaction pathway**“ strategie. *Před-orientační technika* je rozdělena do dvou fází, v prvním kroku jsou stavební bloky vhodně orientovány a seřazeny za využití vysoce reverzibilních reakcí. Vznikající před-orientovaný krystalický meziprodukt může vykazovat různé stupně stability (křehkosti), od nekovalentně vázaných molekulárních krystalů až po slabě kovalentně vázané struktury, a to v závislosti na typu použité reakce. V druhém kroku jsou stavební bloky předem zorientovaných meziproduktů pevně uzamknuty pomocí kovalentních vazeb

(nevratné reakce). Strategie *jediné možné reakční cesty* se zaměřuje na vysoce rigidní molekuly s velmi omezeným stupněm konformační volnosti, u nichž je seřazení stavebních bloků do vysoce uspořádaných systémů nejpravděpodobnějším nebo jediným možným výsledkem vzájemné reakce.^[7]

1.5 Analýza a charakterizace COF materiálů

Strukturní pravidelnost, konektivita vazeb, pórovitost a morfologie patří mezi hlavní charakterizační cíle při analýze COF materiálů. COF jsou obvykle izolovány jako mikrokrytalické prášky, které jsou ze své podstaty nerozpustné a netavitelné, což značně znesnadňuje jejich charakterizaci. Z pohledu strukturní pravidelnosti je klíčovou vlastností každého COF materiálu jeho krystalinita, kterou je možné analyzovat pomocí *práškové rentgenové difrakce* (PXRD). Tato technika rentgenové krystalografie umožňuje určit krystalinitu materiálu a porovnat experimentální a simulované difraktogramy. Úzké reflexní linie v PXRD záznamech jsou známkou COF materiálů s vysokou uspořádaností systému. Pórovitost a povrchové plochy COF materiálů se obvykle stanovují na základě měření adsorpce a desorpce inertního plynu (izoterma adsorbovaných plynů či BET analýza). K pozorování morfologie se využívá služeb skenovací elektronové mikroskopie (SEM).^[6] Mezi doplňkové techniky, které napomáhají porozumět mikrostruktuře COF materiálů, se řadí transmisní elektronová mikroskopie (TEM) či skenovací tunelová mikroskopie (STM).^[23]

Informace o konektivě nově formovaných kovalentních vazeb uvnitř polymerní sítě poskytují spektroskopické techniky, které umožňují analýzu pevných vzorků. Jedná se především o infračervenou spektroskopii (FT-IR), NMR spektroskopii v pevné fázi či rentgenová fotoelektronová spektroskopii (XPS). Strukturální integritu a tepelnou stabilitu lze dále analyzovat elementární a termogravimetrickou analýzou.^[2]

Moderní výpočetní techniky (DFT, apod.) jsou v současnosti účinným nástrojem k predikování vlastností různých kovalentních sítí. Tyto teoretické studie umožňují strukturní modelování jednotlivých monovrstev, které jsou následně řazeny do nadmolekulárních architektur, které odpovídají stavu o nejnižší energii systému. Tím lze získat informace o vzájemné pozici jednotlivých vrstev, jejich vzdálenosti či horizontálním posunu. Na základě těchto informací lze pak daný COF vhodně cílit do konkrétní aplikační oblasti.^[16]

1.6 Požadavky kladené na kovalentní organické sítě a jejich využití

Aby bylo možné kovalentní organické sítě aplikovat v materiálových oblastech, musí splňovat několik klíčových požadavků. Pro tyto materiály je naprosto zásadní, aby měly definovanou *pórovitost*, udržovaly si dlouhodobou *chemickou stabilitu*, byly přístupné z pohledu jejich *zpracovatelnosti*, případně bylo možné ladit jejich vlastnosti pomocí vhodné *funkcionalizace*. Nicméně právě chemická nestabilita, nízká zpracovatelnost a škálovatelnost (syntetický „scale-up“) patří mezi hlavní nedostatky kovalentních sítí, které je třeba intenzivně řešit.

Jak již bylo zevrubně diskutováno v předchozích kapitolách, předpoklady pro konstrukci pravidelné *pórovité struktury* vycházejí z pečlivého výběru rigidních stavebních jednotek a reakčních podmínek. Přitom je třeba brát v potaz nutnou shodu v geometrických parametrech mezi jednotlivými monomery, tak aby bylo možné sestavit COF síť s určitou strukturální pravidelností. Molekulární rozměry stavebních jednotek pak určují velikost pórů, zatímco jejich tvar definuje topologii porézní struktury.^[6]

Zavedením vhodných funkčních skupin do architektury COFs lze dále ladit jejich vlastnosti a stabilitu. *Funkcionalizaci* lze realizovat dvěma odlišnými způsoby: 1) implementací funkčních skupin v rámci molekulárních prekurzorů nebo 2) post-syntetickou modifikací vhodných reaktivních míst v kovalentních sítích. První přímou, ale obtížnější strategií pro konstrukci funkcionalizovaných COF je tzv. „bottom-up“ přístup. V tomto případě musí být funkční skupiny přímo obsaženy v navržených stavebních jednotkách před vlastní syntézou COF. Zjevnou výhodou této přímé strategie je, že dochází k homogenní distribuci funkčních skupin v materiálu. Nicméně touto strategií je těžší udržet strukturální pravidelnost systému (definovanou pórovitost). Přesto je „bottom-up“ strategie hojně využívána při syntéze funkcionalizovaných COF. Naopak mezi post-syntetické modifikace spadají především koordinační reakce nebo chemické transformace, které převážně mění charakter tvořených spojovacích vazeb (nevratné modifikace). Tím lze ovlivnit jak vlastnosti finálních COF, tak zejména zvýšit jejich chemickou stabilitu/odolnost vůči hydrolyze.^[6]

Krystalinita a stabilita jsou vzájemně nepřímo úměrné, neboť zvýšená reverzibilita kondenzační reakce vede k vyšší krystalinitě, ale logicky k nižší stabilitě sítě a naopak. Jelikož je voda vedlejším produktem většiny reverzibilních kondenzačních reakcí při syntéze COFs, může přidání nadbytečného množství vody do reakčního média podle Le Chatelierova principu usnadnit zpětnou reakci (rozklad COF). Ačkoli COFs obecně disponují vysokou

tepelnou stabilitu a rezistenci vůči široké paletě chemických prostředí (včetně organických rozpouštědel), jsou COF logicky náchylné k hydrolytickému rozkladu, což významně snižuje jejich chemickou stabilitu. Vylepšení *chemické stability* COF je proto jedním z nejdůležitějších aspektů, které je třeba zvážit, pokud má být COF materiál využíván v reálném životě (např. jako médium pro uskladnění plynů či materiál separačních membrán). Výrazné navýšení chemické stability/snížení náchylnosti vůči hydrolyze bylo u COF materiálů dosaženo různými funkcionalizačními strategiemi. Jednou z nich je např. připojení dlouhých, hydrofobních, alifatických řetězců ke stavebním blokům. Nicméně tato strukturní funkcionalizace může výrazně snižovat porozitu výsledného COF. Další možností je opatřit stavební bloky takovými strukturními prvky, které budou výrazně snižovat reaktivitu formovaných kovalentních vazeb vůči ataku elektrofilu (H^+)/nukleofilu (OH^-). Rovněž lze vhodným výběrem stavebních bloků docílit intenzivnějšího nadmolekulárního π - π vrstvení, které zamezuje přístupu hydrolytických činidel. Širokou paletu možností, jak zvýšit odolnost vůči hydrolyze, nabízejí i post-syntetické modifikace, při nichž se generované kovalentní vazby transformují ireverzibilními reakcemi.^[19]

Velmi nízká *zpracovatelnost* COFs je dána jejich robustní kovalentní strukturou, která je činí nerozpustnými a netavitelnými. Díky tomu jsou jejich post-výrobní procesy na rozdíl od lineárních polymerů prakticky nemožné. Navíc jsou COFs obvykle získávány jako kypré mikrokrytalické prášky, které jsou bez dalšího formování aplikačně nepoužitelné v reálném životě. Například v membránových separačních systémech nebo specifických optoelektronických zařízeních je žádoucí příprava orientovaných tenkých filmů s kontrolovatelnými architekturami. Podobně u adsorpčních materiálů pro průmyslové aplikace je třeba mikrokrytalické prášky dále formovat do molekulárních sítí různých tvarů. Z toho vyplývá, že pro získání technologicky zpracovatelných COFs je třeba neustále vyvíjet nové preparační techniky. Jenom tak mohou COFs reprezentovat materiály plně využitelné v praktických aplikacích.^[19] Z tohoto pohledu byly průlomové zejména techniky přípravy tenkých COF filmů, díky nimž lze tyto materiály začlenit do různých separačních a optoelektronických zařízení. V dnešní době už nejsou tyto filmy pouze nanášeny na vhodné substráty, ale byly vyvinuty i strategie pro přípravu „volně stojících“ nanoplátek, apod.^[8] 2D COFs o několika vrstvách byly rovněž vyrobeny exfoliací předsyntetizovaných práškových materiálů nebo byly 2D kovalentní organické monovrstvy získány na rozhraní voda/vzduch pomocí Langmuirovy–Blodgettovy metody.^[2]

1.6.1 Využití kovalentních organických sítí

Díky laditelným chemickým a fyzikálním vlastnostem jsou dnes COF materiály (zejména tenké filmy) novými kandidáty pro využití v moderních aplikačních oblastech. 2D COF jsou obecně lehké porézní materiály s hodnotami povrchových ploch (BET) většinou v rozmezí mezi 1000–2000 m²g⁻¹, což je předurčuje jako ideální materiály pro adsorpci a skladování plynů. Ještě lepšími vlastnostmi z tohoto pohledu disponují 3D COFs, které vykazují obvykle menší velikost pórů (7–20 nm), větší povrchové plochy (až 4000 m²g⁻¹) a mimořádně nízké hustoty ($\rho < 0,2 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$). V dnešní době je již k dispozici mnoho studií, které dokumentují úspěšnou adsorpci např. molekul vodíku, methanu, amoniaku či CO₂ pomocí 2D a 3D COFs.^{[6],[2]}

Velmi podobně lze COF materiály využít i v oblasti tzv. chemie „host-hostitel“. Příkladem mohou být COFs s kationtovým charakterem, které mohou účinně odstraňovat z vodných roztoků znečišťující látky aniontového typu (např. methyloranž).^[24] Rovněž bylo prokázáno účinné zachycení Hg²⁺ iontu pomocí aniontově funkcionalizovaného COF.^[25] Tyto příklady ilustrují potenciál nerozpustných COFs jako hostitelských materiálů při odstraňování škodlivých látek. Pomocí sekvenčních post-syntetických modifikací a exfoliačních technik byly rovněž úspěšně zavedeny do hostitelských pórů COFs různé typy léčiv.^{[26],[27]} Tyto materiály tedy mohou hrát důležitou roli i ve farmaceutických aplikacích.^[2]

Vývoj materiálů s dostatečnou citlivostí (senzorů) k malým, škodlivým molekulám a nebezpečným látkám je rovněž intenzivně zkoumanou oblastí materiálové chemie. U efektivního senzoru dochází ke změně alespoň jedné fyzikální vlastnosti po jeho specifické molekulární interakci s daným analytem. Díky vhodné funkcionalizaci může docházet k této specifické interakci analytu uvnitř dutin COFs, což činí tyto porézní materiály (zejména tenké filmy) atraktivními kandidáty pro rozpoznávání nežádoucích látek. Příkladem může být specifická fluorescenční odezva k explozivní pikrové kyselině.^[28] Nicméně tato aplikační stránka COFs je teprve na začátku svého vývoje.^[2]

Funkční porézní materiály s reaktivními místy uvnitř pórů lze využít i pro účely heterogenní katalýzy. V rámci COF materiálů byly dosud použity dva hlavní koncepty: 1) využití COF jako porézního organického nosiče pro katalyticky aktivní nanočástice a 2) kovalentní funkcionalizace stěn pórů pomocí připojených (organo)katalyzátorů. Nerozpustný COF tedy představuje ideální heterogenní nosič, mezi jehož výhody patří vynikající recyklovatelnost, stabilita a snadnější separace produktu.^[2] Příkladem katalyticky aktivního 2D COF může být hybridní materiál, k jehož iminovým spojkám byly za využití

post-syntetické modifikace nakoordinovány kovové ionty Pd pocházející z Pd(OAc)₂. Tento hybridní materiál vykazuje vynikající katalytickou aktivitu při využití v moderních cross-couplingových reakcích.^[29]

Polymery s donorně-akceptorním (D-A) charakterem představují klíčové materiály organické optoelektroniky. Na rozdíl od běžných D-A polymerů se analogické 2D COFs snadněji syntetizují, přičemž jsou získávány ve výhodné formě vysoce uspořádaných systémů. Jejich rozsáhlá π -delokalizace minimalizuje účinky molekulární orientace a vnitřních defektů, bikontinuální segregace (D na D a A na A) dále navyšuje mobilitu nosičů náboje. V důsledku vysoké energie nadmolekulárního π -vrstvení jsou defekty v D-A řazení u 2D COF významně omezené, což minimalizuje zachycení a rekombinaci nositelů náboje v excitovaném stavu. Díky těmto nesporným výhodám jsou COF právem považovány za materiály budoucnosti pro (opto)elektroniku a je očekáván jejich rychlý vývoj v této oblasti. Z tohoto pohledu již byly COFs úspěšně testovány v polovodičových a fotokondukovaných systémech či fotovoltaických zařízeních.^[2]

Skladování energie je jednou z největších výzev moderní společnosti. Proto je velmi důležité vyvinout nové technologie pro účinné skladování přebytečné energie generované z obnovitelných zdrojů. V tomto ohledu jsou COFs slibnými kandidáty pro technologická zařízení umožňující uskladnění náboje, a to zejména díky své definované struktuře (porozitě) a možnosti přesné funkcionalizace svých dutin velkým množstvím redoxně aktivních skupin. V nejnovějších studiích se COFs testují v iontových bateriích, kde představují materiál elektrod v Li-ion bateriích.^[30] V této oblasti nacházejí uplatnění především jako tenké vrstvy.

Definované tenké COF vrstvy rovněž dominují oproti „bulky“ strukturám v membránových separačních technologiích.^[8]

1.7 Vybrané příklady kovalentních organických sítí

V této kapitole jsou představeny a diskutovány vybrané příklady COFs rozdělené dle typu spojovací kovalentní vazby. Pozornost je věnována především kovalentním sítím, které jsou tvořeny spojovací olefinickou vazbou. Do této skupiny COFs mohou spadat i systémy obsahující centrální stavební jednotku na bázi *s*-triazinu. Jak již vyplývá z názvu této diplomové práce, triazinový stavební blok je předmětem nejen závěrečné rešeršní kapitoly, ale na tomto heteroaromatickém skeletu je založena i experimentální část věnující se přípravě nových sp^2c -COFs.

1.7.1 Rozdělení COFs dle spojovací vazby

Esterová vazba B–O

Jak již bylo zmíněno v kapitole 1.2, nejstarší kovalentní organické sítě vznikaly prostřednictvím vzájemné dehydratační reakce mezi boronovými kyselinami nebo kondenzacemi mezi boronovými kyselinami a aromatickými 1,2-dioly, čímž byly generovány nové kovalentní vazby mezi atomy bóru a kyslíku (boroxin, boronester, spiroborát, apod.). Výhodou tohoto typu COF je, že obecně dosahují nízkých hustot, vysokých povrchových ploch a disponují vynikající tepelnou stabilitou (nad 450 °C). Nevýhodou je však jejich vysoká náchylnost k hydrolyze, ke které často dochází již vzdušnou vlhkostí. Tato nízká stabilita je pak výrazně limituje při jejich praktických aplikacích.^[1]

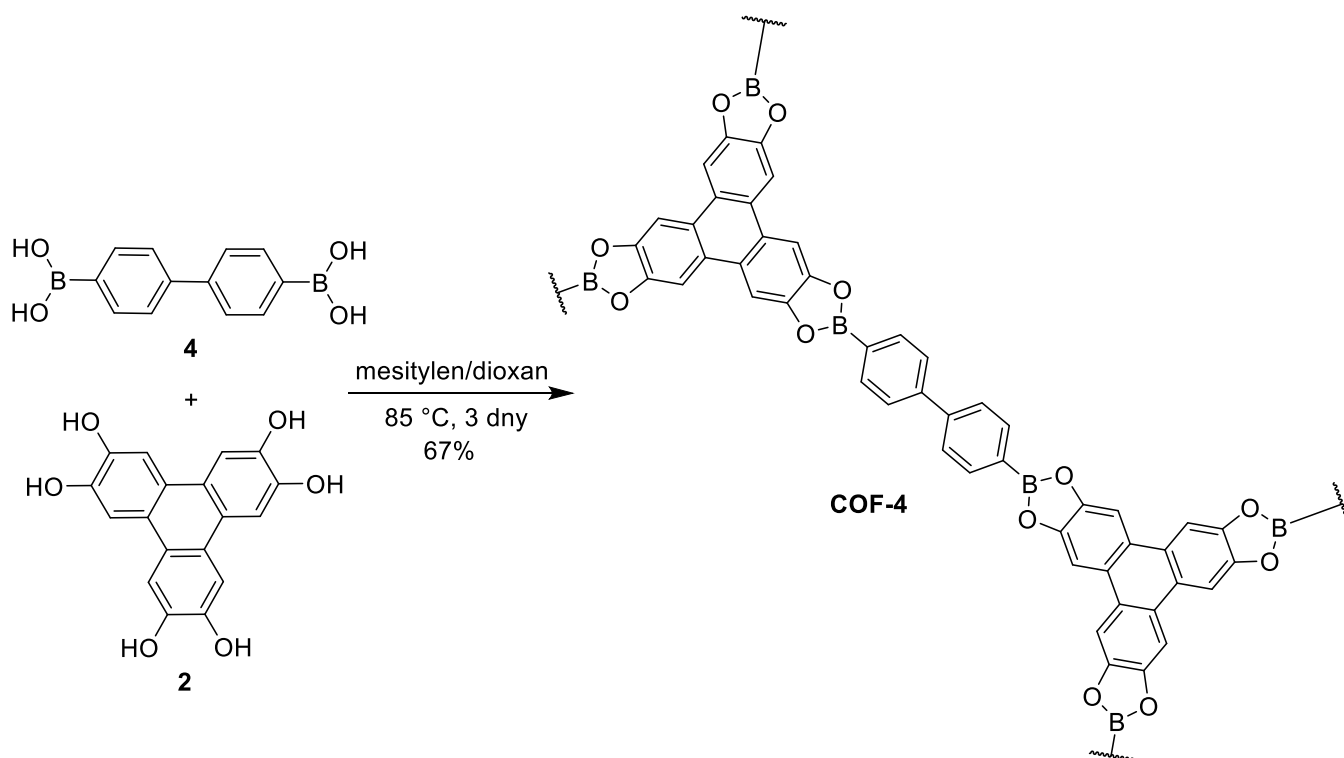


Schéma 3 - Syntéza vybraného boronesterového **COF-4**.

Nicméně atom bóru má obecně charakter Lewisovy kyseliny, je tedy zřejmé, že řada těchto COFs disponuje vysokou hustotou kyselých Lewisovských míst, které mohou silně interagovat s Lewisovými bázemi. Proto jsou tyto COFs ideálními materiály pro skladování korozivních chemikálií jako je např. amoniak. Vybraným příkladem takového materiálu může být **COF-4**, který disponuje právě vysokou absorpční kapacitou (15 mol/kg, při 298 K a 760 Torr) vůči amoniaku. Ve srovnání s **COF-1** má **COF-4** větší průměr své hexagonální buňky díky využití stavební boronové kyseliny 4 s bifenylovým strukturním motivem (Schéma 3).^{[31], [32]}

Obecně je známo, že dosažení vysoce luminiscenčních organických kovalentních sítí je poměrně obtížné, jelikož často dochází ke zhášení emise tzv. ACQ mechanismem (z angl. *Aggregation Caused Quenching*) díky π - π řazení jednotlivých vrstev. I přesto byl však Jiangovým kolektivem vyvinut **COF-5**, jehož vysoce emisivní vlastnosti vycházejí z AIE mechanismu (z angl. *Aggregation Induced Emission*). Těchto vlastností bylo docíleno zavedením relativně objemných tetrafenylethylenových jednotek do pozic uzlů (*Schéma 4*), díky nimž se významně snižuje rozptýlení excitační energie vyvolané rotací. Tento COF vykazoval vysoký kvantový výtěžek fluorescence, nicméně jeho fluorescenční odezva značně poklesla při interakci s amoniakem (opět pár Lewisovy kyseliny a báze). Díky tomu otvírá **COF-5** možnost využití obdobných materiálů jako vysoce citlivých fluorescenčních senzorů k detekci specifických chemických látek.^[33]

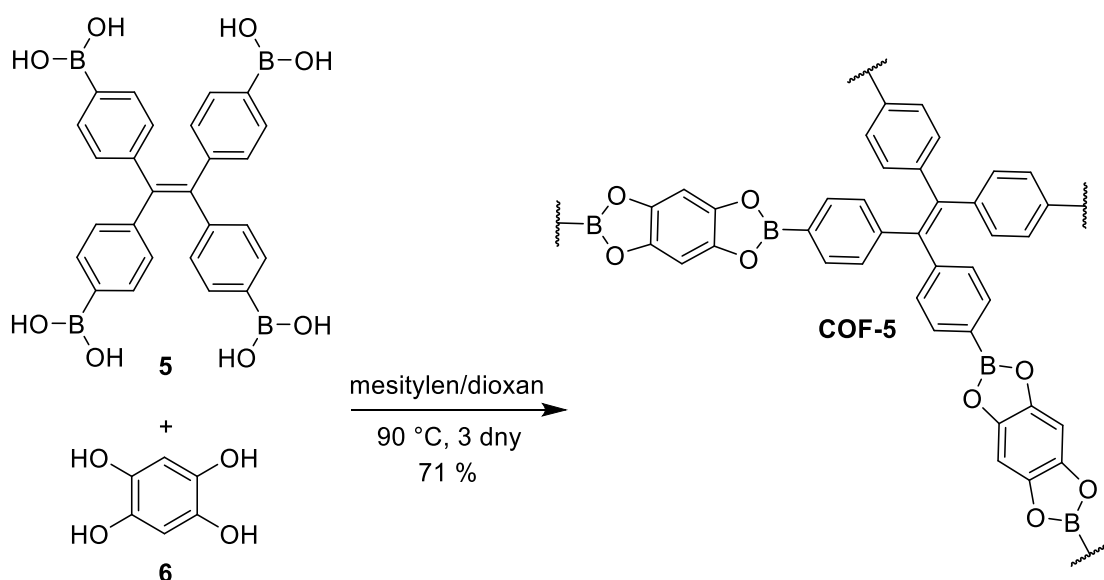


Schéma 4 - Syntéza fluorescenčního COF-5.

Iminová vazba C=N

První syntéza COF na bázi iminové spojovací vazby se datuje do roku 2009 a od té doby představují tyto polymerní Schiffovy báze nejpočetnější skupinu dosud známých COFs.^[7] Z hlediska krystalinity mají tyto COFs podobné vlastnosti jako boronesterová analoga, ale jejich výhodou je, že vykazují stabilitu ve většině organických rozpouštědel, jsou výrazně méně náchylné k hydrolýze a jako Schiffovy báze mohou snadno koordinovat řadu kovových iontů. Tyto vlastnosti výrazně rozšiřují jejich aplikační potenciál a možnosti dalšího vývoje. Avšak z hlediska emisivních vlastností nevykazuje většina iminových 2D COFs žádnou nebo pouze velmi slabou luminiscenci. Luminiscentní COFs s iminovou spojkou byly připraveny pouze v rámci začlenění chromoforových skeletů jako je pyren

nebo dehydrobenzoannulen.^[34] Z hlediska syntézy se pro kondenzační reakce mezi příslušnými karbonylovými sloučeninami a primárními aminy hojně využívá směsí výševroucích rozpouštědel (např. mesitylen/dioxan v různých poměrech) za současné kyselé katalýzy (typicky kyselinou octovou). Zavedení dalších „kyselých“ substituentů do stavebních bloků (např. hydroxyskupina) umožňuje tvorbu vodíkových vazeb k atomům dusíku iminových skupin, což dále snižuje strukturní vady a vede ke zlepšení krystalického charakteru výsledného COF.^[35]

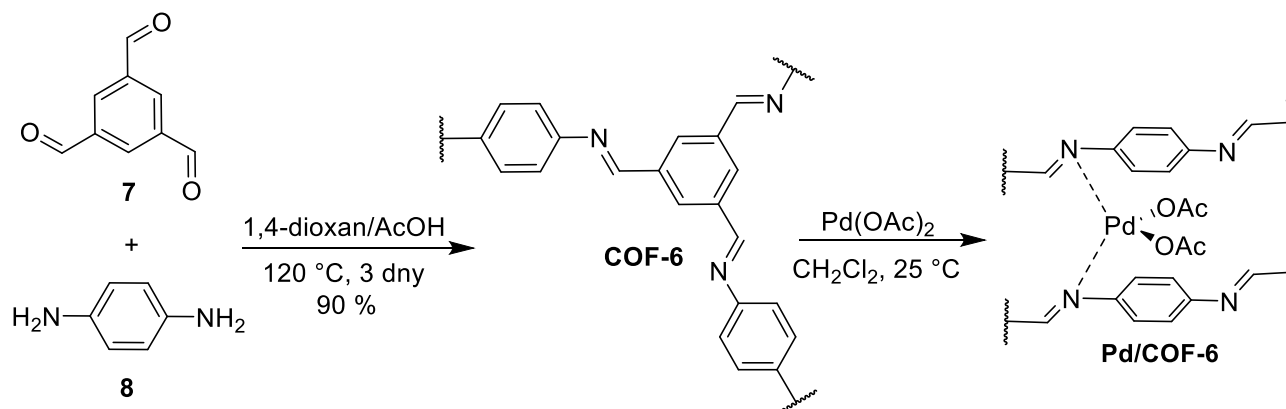


Schéma 5 - Syntéza **Pd/COF-6** jako hybridního katalyzátoru pro Suzukiho-Miyaurovu reakci.

Právě možnost koordinace přechodných kovů vedla například k přípravě vysoce účinného hybridního katalyzátoru pro Suzukiho-Miyaurovu křížovou reakci. Pro tyto účely byl syntetizován hostitelský **COF-6** za využití komerčního benzen-1,3,5-trikarbaldehydu **7** (TFB) a benzen-1,4-diaminu **8** (Schéma 5). Následná koordinace octanu palladnatého umožnila přípravu supramolekulární hybridního materiálu **Pd/COF-6**, u něhož byla demonstrována vynikající katalytická aktivita na širokém portfolio sloučenin. Za podmínek Suzukiho-Miyaurovy reakce (přítomnost báze, teplota až 150 °C) vykazoval **Pd/COF-6** dostatečnou chemickou stabilitu a snadnou recyklovatelnost bez jakékoli ztráty katalytické aktivity a selektivity minimálně po čtyři katalytické cykly.^[29]

Navzdory tomu, že COFs disponují vysokou mobilitou nosičů náboje, jejich nízká vnitřní vodivost a špatná zpracovatelnost obecně brání jejich využitelnosti ve flexibilní elektronice. Proto v roce 2014 představil Liuův kolektiv dopovaný tenký film **COF-7** založený na tetrathiafulvalenovém (TTF) skeletu **9** (Schéma 6).^[36] TTF se v elektronice hojně využívá jako excelentní elektron donor, který formuje vysoce vodivé krystaly spolu s akceptory typu I₂ či TCNQ. Proto definovaná síť 2D **COF-7** představuje jedinečný materiál umožňující zarovnání a vrstvení TTF jednotek jako vodivých drah, zatímco jeho otevřené nanokanálky dovolují začlenění molekulárních dopantů (akceptorů) jako partnerů pro účinný přenos náboje, vedoucí k výraznému navýšení vodivosti **COF-7** (až 0,28 S·m⁻¹). Tato studie

tak otevřela dveře k informovanějšímu hledání nových elektronických organických materiálů, které kombinují vlastnosti tenkovrstvé porézní struktury s laditelnou elektrickou vodivostí.

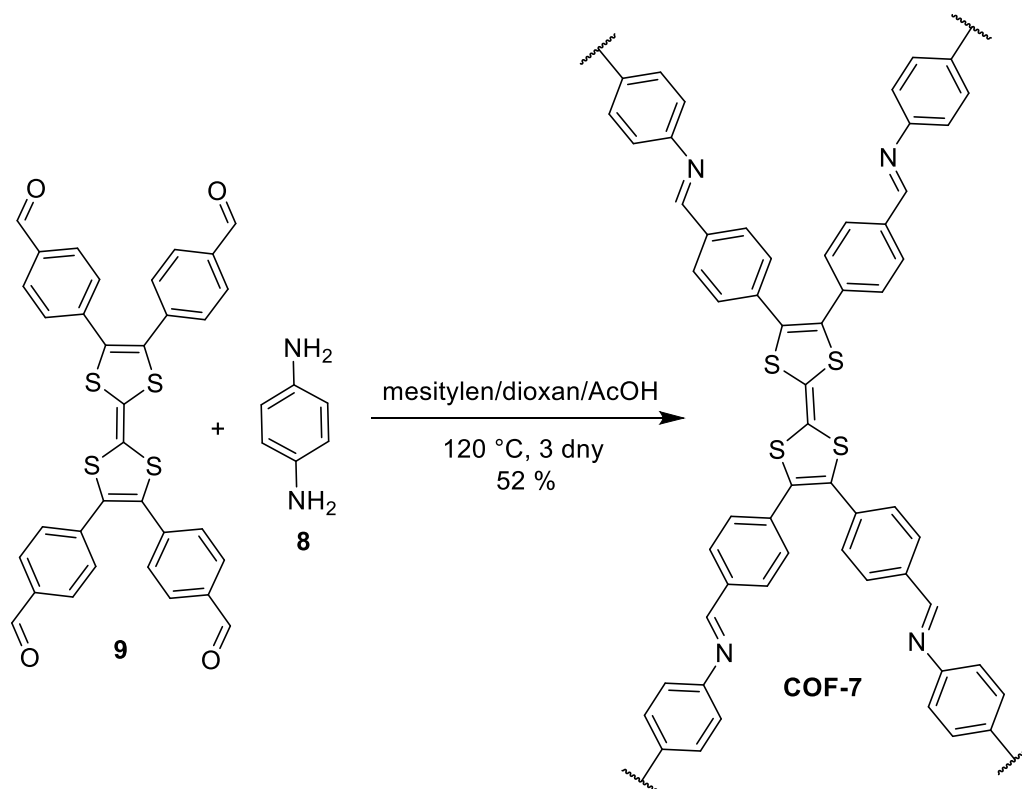


Schéma 6 – Syntéza elektrondonorního **COF-7** založeného na tetrathiafulvalenovém skeletu.

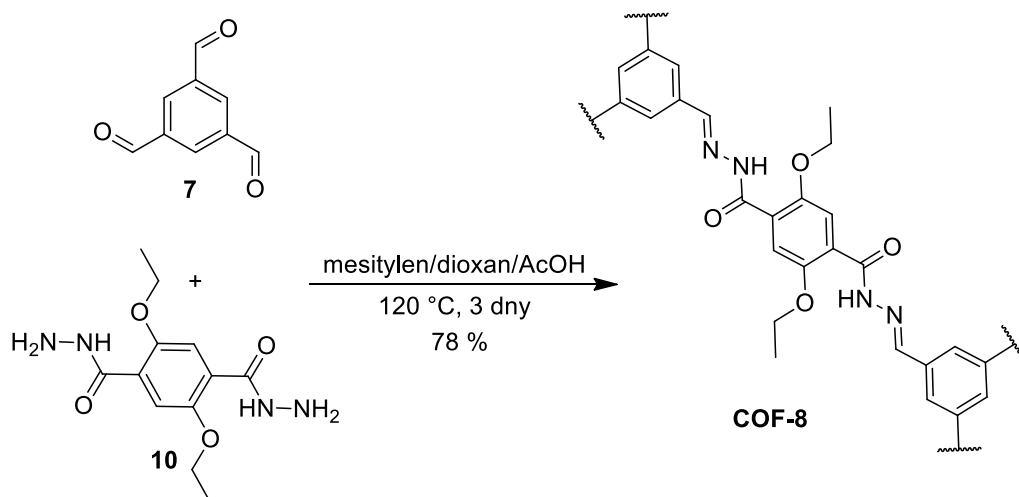


Schéma 7 - Syntéza **COF-8** s hydrazonovými spojovacími vazbami.

Další logickou snahou o rozšíření portfolia iminových spojek byla náhrada stavebního primárního aminu za substituovaný hydrazin (hydrazid) poskytující COFs s hydrazonovými spojovacími vazbami. První kovalentní síť tohoto druhu představila v roce 2011 Yaghiho skupina.^[37] Tento porézní **COF-8** byl snadno získán za využití hydrazidu **10** a to za identických reakčních podmínek, kterými byla do té doby připravována prostá iminová analoga (Schéma 7). Tento materiál disponuje vynikající chemickou stabilitou v běžných

organických rozpouštědlech a srovnatelnou hodnotou povrchové plochy ($710 \text{ m}^2/\text{g}$) jako iminové kovalentní sítě. Díky této snadné strukturální modifikaci byla dále rozšířena škála substrátů využitelných pro kondenzační reakce v rámci tvorby C=N vazby nově připravovaných COFs.

Další možnost spojení v rámci iminových spojek reprezentuje azinová C=N–N=C vazba vznikající kondenzací příslušné karbonylové sloučeniny s nesubstituovaným hydrazinem. Tento typ COF byl poprvé představen Jingovou pracovní skupinou v roce 2013.^[5] Jako stavební blok pro syntézu azinového **COF-9** (Schéma 8) byla využita robustní pyrenová jednotka, přinášející pro ni typické luminiscenční vlastnosti. Azinové spojení poskytlo pozoruhodnou chemickou stabilitu, kterou si **COF-9** zachoval dokonce i po jeho expozici v anorganických kyselinách a bázích (1 M HCl/NaOH). Díky pyrenovému sloupcovému uspořádání byla tato 2D síť vysoce luminiscentní, zatímco azinové vazby sloužily jako otevřená koordinační místa pro tvorbu vodíkových vazeb. Díky této synergické funkci pyrenových uzlů a azinových spojek prokázal 2D **COF-9** extrémně vysokou citlivost a selektivitu při chemosenzorických testech, např. na přítomnost výbušného trinitrofenolu.

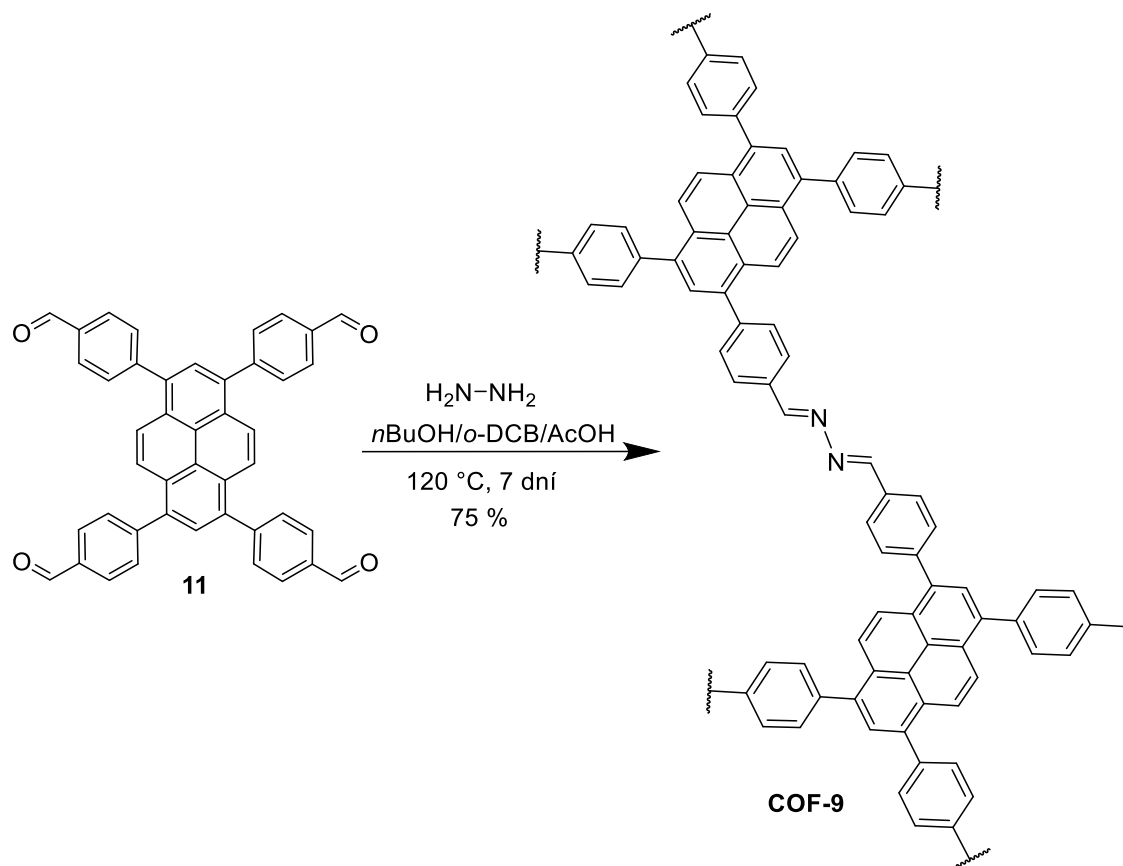


Schéma 8 – Syntéza **COF-9** s azinovými spojovacími vazbami.

Do dnešní doby je již známo velmi široké portfolio COFs založených na kovalentním C=N spojení. Mimo již uvedené se lze v literatuře dále setkat s COFs mající spojovací vazbu

na bázi β -ketoenaminu, imidu, squarainu, imidazolu, močoviny, aminatedu, fenazinu či pyrimidazolu.^[9]

Olefinická vazba C=C

Jak již bylo zmíněno, COF s boronesterovými vazbami jsou velmi náchylné k hydrolyze již na vzduchu, což významně brání jejich průmyslovému využití. COF s iminovými spojkami jsou již výrazně chemicky stabilnější a svojí krystalinitu a pórovitost jsou schopny udržet i ve zředěných protických roztocích kyselin a zásad, ale C=N vazba má na druhou stranu tendenci potlačovat např. luminiscenční vlastnosti, které jsou klíčové pro vývoj sensorických materiálů. Proto bylo další snahou materiálové obce připravit COF, jehož páteř bude plně konjugovaná a spojovací vazba bude tvořena nepolarizovanou olefinickou vazbou (stabilní, nenáchylná k hydrolyze). Navíc olefinická C=C vazba garantuje účinnější přenos π -konjugace skrze kostru COF a tím i bathochromní posun absorpčních maxim ve srovnání s iminovou C=N spojkou. První takovýto COF byl představen v roce 2016 a od té doby jsou sp^2 -hybridizované, plně konjugované kovalentní sítě (sp^2c -COFs) objektem intenzivního výzkumu, neboť reprezentují novou generaci COFs s výjimečnou chemickou stabilitou a mimořádnými luminiscenčními/magnetickými vlastnostmi, a to za současného zachování krystalinity, pórovitosti a syntetické dostupnosti.^[38]

Z pohledu rovnováhy disponují olefinické spojky v sp^2c -COFs omezenou reverzibilitou, což vede k mimořádné chemické stabilitě v různých médiích (vzduch, přímé světlo, kyselé či alkalické prostředí). Výjimečná chemická stabilita umožňuje jak jejich post-syntetickou modifikaci, tak i aplikační využití za extrémních experimentálních podmínek. Z pohledu krystalinity rovněž sp^2c -COFs překonávají předchozí typy organických kovalentních sítí. Plně konjugovaná páteř sp^2c -COF dále umožňuje nepřerušovanou delokalizaci π -elektronů podél 2D mřížky, což celkově usnadňuje migraci a přenos fotonů, děr, spinů či elektronů. Tím jsou sp^2c -COFs předurčeny pro využití v optoelektronice, spintronice či v technologiích pro skladování energie.^[39]

Příprava konjugovaných COFs založených na nenasycených C=C vazbách však stále zůstává velkou výzvou, a to kvůli nedostatku vhodných syntetických protokolů. Pro přípravu sp^2c -COFs se dominantně využívá služeb Knoevenagelovy kondenzace, velmi zřídka byla zapojena i aldolová kondenzace či Hornerova-Wadsworthova-Emmonsova reakce. Jako substráty pro Knoevenagelovu kondenzaci vystupují v rámci přípravy sp^2c -COFs různé aromatické aldehydy a sloučeniny s aktivní methyl(en)ovou skupinou, jejichž kompletní seznam včetně reakčních podmínek je sumarizován v Liho přehledovém článku.^[38] Vhodnou

volbou monomerních substrátů se dá opět snadno modulovat velikost a tvar dutin, stejně jako donor-akceptorní uspořádání jednotlivých uzlů, čímž se dá efektivně ladit intramolekulární přenos náboje i výsledné optoelektronické a magnetické vlastnosti.^[38] Syntetické solvotermální podmínky Knoevenagelovy kondenzace opět zahrnují výševroucí rozpouštědlo (nebo jejich směs), reakční dobu v řádu jednotek dnů, teplotu nad 100 °C a bazický katalyzátor na bázi anorganických uhličitánů a hydroxidů či organických aminů (piperidin, DBU, apod.). Limitující je především malé portfolio sloučenin s aktivní methyl(en)ovou skupinou, které lze strukturálně rozdělit do dvou podtříd: a) deriváty fenylacetonitrilu poskytující kyan-substituované sp^2c -COFs; b) strukturální analoga mesitylenu s kyselými methylskupinami přítomnými na elektronově chudých (hetero)aromátech (např. *s*-triazin, pyridin-3,5-dikarbonitril či benzen-1,3,5-trikarbonitril) poskytující kyan-nesubstituované sp^2c -COFs. Nicméně silná elektron-akceptorní kyanskupina přímo připojená k olefinické C=C vazbě (varianta a)) může zvyšovat její reverzibilní charakter a tím ohrožovat stabilitu kyan-substituovaných sp^2c -COFs za extrémních experimentálních podmínek.

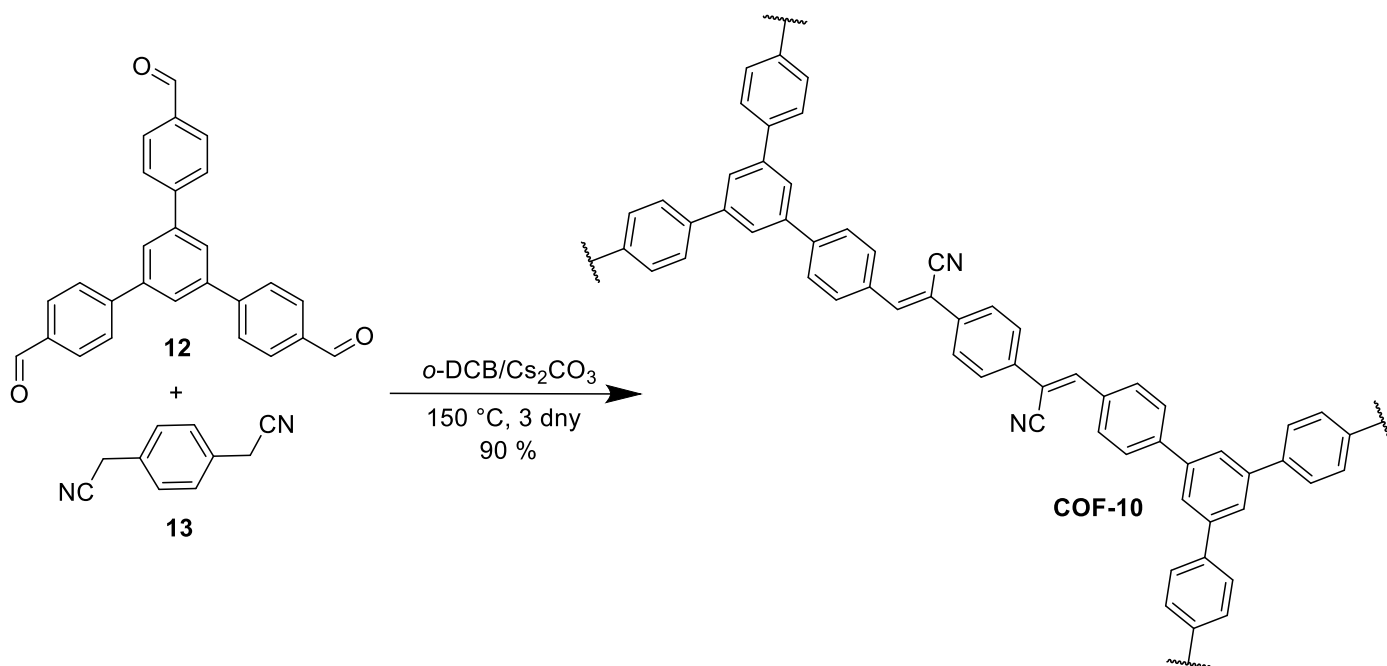


Schéma 9 – Syntéza prvního olefinického, kyan-substituovaného 2D sp^2c -COF-10.

V roce 2016 představila Fengova skupina první olefinicky spojený 2D sp^2c -COF-10, který byl připravený z 1,4-fenylendiacetonitrilu **13** a 1,3,5-tris(4-formylfenyl)benzenu **12** pomocí bazicky katalyzované Knoevenagelovy polykondenzační reakce (Schéma 9).^[40] Dalším tepelným zpracováním byl snadno krystalický COF-10 transformován na porézní nanoplátky s velkými specifickými povrchovými plochami (více jak 880 m^2/g). Vynikající elektrochemické vlastnosti nanoplátek COF-10 byly demonstrovány v superkondenzátorech (materiál elektrody) a v elektrokatalyzátorech. Fengova skupina posléze publikovala další

práci, ve které představila podobné kyan-substituované 2D sp^2c -COFs. Tato práce byla primárně zaměřena na studium mechanismu Knoevenagelovy kondenzace ve vztahu k typu použité báze a dále na možnost post-syntetické hydrolyzy kyanskupin poskytující COF s vysokou polaritou povrchu a zlepšenou zpracovatelností z vodných roztoků.^[41]

Do této chvíle bylo připraveno několik 2D sp^2c -COFs využívající ke své syntéze buď 1,4-fenylendiaronitril **13** nebo jeho bifenylová či terfenylová analoga s C_2 symetrií. Jako reakční partneři jsou v rámci Knoevenagelovy kondenzace využívány především robustní aldehydy např. s pyrenovou, trifenylenovou, hexaazatrinaftalenovou či porfyrinovou páteří. Tyto sp^2c -COFs pak vykazují mimořádné katalytické, optoelektronické, elektrochemické či paramagnetické vlastnosti.^[42–46] Analogický derivát acetonitrilu avšak s C_3 symetrií bývá zastoupen (benzen-1,3,5-triyl)triacetonitrilem **14**. Ten byl například využit spolu s naftalen-2,6-dikarbaldehydem **15** při syntéze 2D sp^2c -COF-11 (Schéma 10). COF-11 disponuje vynikajícími fotokatalytickými vlastnostmi, které ho předurčují jako velmi slibného kandidáta, jenž může najít uplatnění mimo jiné při těžbě uranu z přírodních zdrojů (např. z mořské vody).^[47]

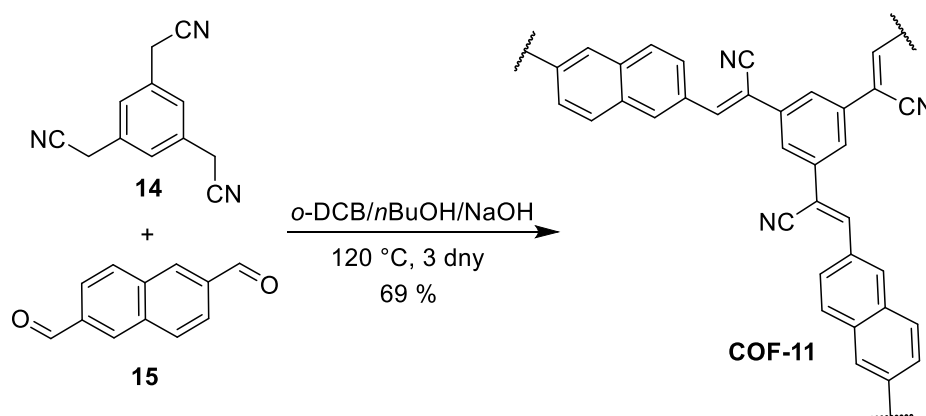


Schéma 10 – Syntéza olefinického, kyan-substituovaného 2D sp^2c -COF-11.

Další podskupina C_3 -symetrického substrátu vhodná pro Knoevenagelovu kondenzaci je zastoupena elektronově chudým 3,5-dikyanpyridinem nesoucím aktivní (kyselá) methylskupiny. Tento stavební blok poskytuje kondenzačními reakcemi s C_2/C_3 -symetrickými aldehydy vysoce stabilní COFs s nesubstituovanými, nepolarizovanými olefinickými spojovacími vazbami. Příkladem může být COF-12 představený v roce 2019 Zhangovou skupinou, jehož syntéza vycházela právě z 3,5-dikyan-2,4,6-trimethylpyridinu **16** a 1,3,5-tris(4-formylfenyl)benzenu **12** (Schéma 11).^[48] Obdobnou variantou k elektronakceptornímu pyridinu **16** může být i 2,4,6-trimethylbenzen-1,3,5-trikarbonitril **17**, kdy „okyselující“ efekt methylskupin je zajištěn přítomnými kyanskupinami. Tento substrát byl analogicky kondenzován s aldehydem **12**, načež výsledný sp^2c -COF-13 (Schéma 11)

vykazoval po ozáření viditelným světlem fotokatalytické účinky ve štěpné reakci vody s průměrnou rychlostí vývoje kyslíku $51 \mu\text{mol}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{g}^{-1}$.^[49]

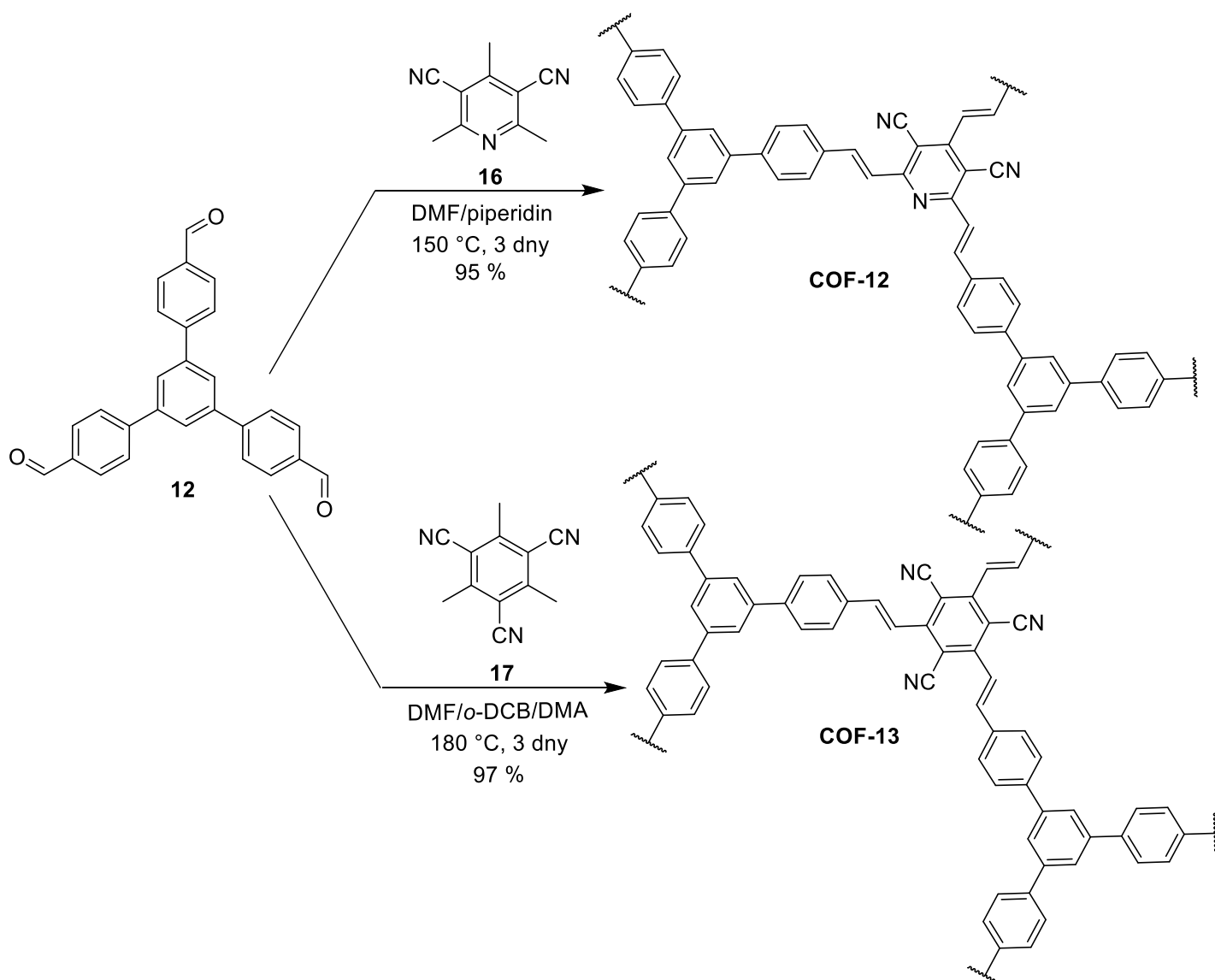


Schéma 11 – Syntéza olefinických, kyan-nesubstituovaných 2D sp^2 -COF-12/13.

1.7.2 Heteroaromatický s-triazin jako π -konjugovaná páteř COFs

Heteroaromatická triazinová jednotka je velmi populárním stavebním blokem při konstrukci kovalentních organických sítí, což se odráží i v běžně užívané zkratce CTF (z angl. *Covalent triazine framework*). Kovalentní triazinové sítě se ukázaly být univerzální platformou díky své strukturální laditelnosti, velkým povrchovým plochám a trvalé mikroporozitě. CTFs jsou obecně velmi robustní, obsahující pevné aromatické kovalentní vazby, což se odráží v jejich vysoké chemické i termální stabilitě. Navíc obsahují vysoké zastoupení atomů dusíku, což je cenné v řadě potenciálních aplikací, a to od separačních technik přes uskladnění plynů a energie až po heterogenní katalýzu a fotokatalýzu. Dopování

uhlíkových materiálů atomy dusíku může ovlivnit i vnitřní distribuci elektronů a dále zlepšit smáčivost a elektroaktivitu povrchu, což je vhodné zejména v oblasti superkondenzátorů. Kromě toho nejsou CTF struktury náchylné ke stárnutí, což je reflektováno jejich dlouhou životností. Proto jsou CTFs s bohatým obsahem atomů dusíku a vysokou chemickou stabilitou (oproti jiným COFs jsou stabilní i v silně kyselých a alkalických prostředích) považovány za jednu z nejslibnějších tříd porézních materiálů pro reálné průmyslové aplikace.^{[50],[51]} Jelikož se experimentální část DP věnuje především výzkumu CTFs, budou v této rešeršní podkapitole představeny vybrané příklady dosud známých CTFs a zevrubněji diskutována zejména jejich příprava.

s-Triazin je typickým stavebním blokem s C_3 -symetrií, který lze do struktury CTF obecně začlenit dvěma způsoby. Buď je heteroaromatické jádro triazinu vytvářeno přímo při syntéze CTF cyklizační reakcí z odpovídajícího nitrilu (historicky první varianta), nebo je derivát *s*-triazinu vlastním syntetickým prekurzorem (nepřímý způsob budování CTF). U první přímé, cyklizační varianty však platí, že čím silnější vazby jsou dynamickými reakcemi generovány, tím obtížnější je vytvoření uspořádaných struktur. Proto měla většina zpočátku publikovaných CTFs amorfni nebo semikrystalický charakter. Za posledních cca 10 let však byla vyvinuta řada nových syntetických strategií (ionotermální trimerizace, katalýza pomocí P_2O_5 , apod.), které již umožňují tvorbu CTF s uspořádanou strukturou. Přímý způsob přípravy CTFs (včetně využívaných monomerních nitrilů) je zevrubně shrnut v citovaných přehledových člancích.^{[50],[51]} U druhé varianty je již triazinový skelet součástí vlastního stavebního bloku, který je dekorován vhodnými funkčními skupinami. Tyto triazinové monomery následně podléhají kondenzačním reakcím za tvorby iminových či olefinických spojovacích vazeb, které nejsou standardně přítomny u CTFs připravovaných cyklizačními metodami.

a) Přímý způsob přípravy CTF – generování triazinového skeletu cyklizační reakcí

Tímto způsobem je při syntéze kovalentní sítě přímo generován triazinový kruh reprezentující velmi pevný, stabilní heteroaromatický skelet. Průkopníkem při přípravě prvních CTFs byla Thomasova pracovní skupina. Ta v roce 2008 představila cyklotrimerizační reakci, vycházející z jednoduchých a levných aromatických di(tri)nitrilů, poskytující ionotermální metodou (viz kapitola 1.4) kovalentní triazinové sítě s různým stupněm krystalinity/pórovitosti.^[52] Tato cyklotrimerizace byla katalyzována Lewisovou kyselinou ($ZnCl_2$), která současně vystupuje i jako tavitelná sůl. Konkrétní příklad ionotermální syntézy je demonstrován na *Schématu 12*, kde naftalen-2,6-dikarbonitril **18**

podléhá cyklotrimerizaci za vzniku 2D **COF-14**.^[53] Posléze byl Thomasovou skupinou připraven i CTF vycházející z C_3 -symetrického benzen-1,3,5-trikarbonitrilu.^[54] Portfolio CTFs připravených ionotermální technikou bylo následně rychle rozšiřováno, což lze demonstrovat například Janiakovým výzkumem.^[55] Jeho pracovní skupina představila **COF-15**, jehož syntéza vycházela z robustního C_4 -symetrického tetra(4-kyanofenyl)ethylenu **19** (Schéma 12). **COF-15** disponoval vysokou povrchovou plochou ($2235 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) a v té době (2013) vykazoval dosud nejvyšší absorpci vodíku (1,84 hm. % při 77 K, 1 bar) v rámci CTFs.

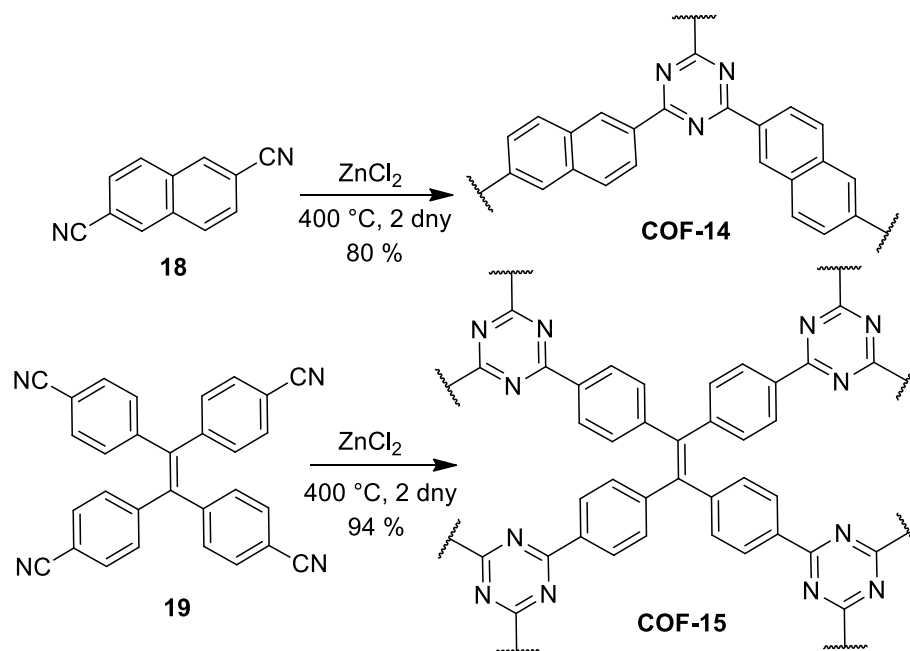


Schéma 12 – Příklady **COF-14/15** syntetizované za katalýzy Lewisovou kyselinou.

Vyvinutá ionotermální syntéza je obecně vedena v roztaveném ZnCl_2 při teplotách nad $400 \text{ }^\circ\text{C}$. Testované (hetero)aromatické nitrily jsou vybrány tak, aby byly za této teploty stabilní. Za těchto podmínek nitrily vykazují dobrou rozpustnost v iontové tavenině, a to díky silným interakcím mezi Lewisovou kyselinou (ZnCl_2) a bází (kyanskupina). Kromě toho je ZnCl_2 účinným Lewisovým katalyzátorem pro cyklotrimerizační reakci, která je při této teplotě navíc dostatečně reverzibilní (předpoklad pro získání krystalických porézních CTFs). Pro přípravu požadovaného CTF ionotermální metodou je klíčová zejména optimalizace teploty a nastavení poměru ZnCl_2 . Nicméně krystalinita CTFs závisí do značné míry na planaritě monomeru, kdy vytočené aromatické nitrily obvykle poskytují amorfni materiály. Další příčinou časté amorfni povahy těchto CTFs je částečná karbonizace materiálu za vysokých teplot. Kromě toho mohou vysoké teploty způsobit nekontrolovatelný průběh vedlejších reakcí (štěpení nitrilových skupin) či kolaps stěn pórů a podobné defekty.^{[50],[51]}

V roce 2018 představil Baek a spol.^[56] novou ionotermální strategii pro přípravu CTFs za použití oxidu fosforečného jako katalyzátoru. Jedná se o přímou kondenzaci primárních

aromatických amidů, která poskytuje odpovídající triazinové kruhy, přičemž P_2O_5 zde plní funkci dehydratačního činidla. Ve skutečnosti tento proces zahrnuje dva kroky, nejprve je díky katalýze amidická skupina dehydratována na odpovídající nitril, který je následně cyklotrimerizován na triazinový kruh. Touto strategií byl připraven **COF-16** z tereftalamidu **20** (Schéma 13). Ve srovnání s identickým CTF, připraveným původní ionotermální metodou z nitrilu, má **COF-16** dobrou krystalinitu a cca 3x vyšší povrchovou plochu ($2034 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$). Při této metodě je navíc snazší odstranit katalyzátor z pórů připravených CTF, nicméně reakční teplota kolem $400 \text{ }^\circ\text{C}$ s sebou stále přináší výše diskutované nedostatky.

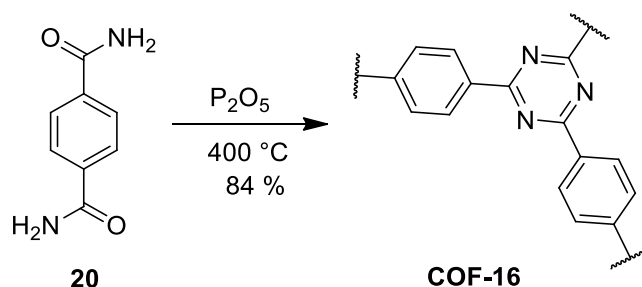


Schéma 13 – Příprava **COF-16** za využití P_2O_5 jako katalyzátoru.

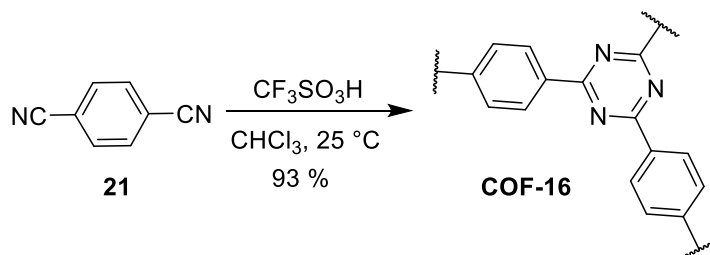


Schéma 14 – Příprava **COF-16** za využití Brønstedovy superkyseliny jako katalyzátoru.

CTFs lze rovněž získat cyklotrimerizačními reakcemi za katalýzy Brønstedovými superkyselinami. Tato cyklotrimerizace pak již nevyžaduje drastické reakční podmínky ionotermální metody a probíhá již za laboratorní teploty, často podpořena mikrovlnným ozařováním. Navíc odpadá i problém se složitým odstraňováním $ZnCl_2$ z pórovité struktury. Podmínky Brønstedovy katalýzy obecně snižují krystalinitu a povrchové plochy připravených CTFs, ale na druhou stranu zabraňují rozkladným reakcím probíhajícím za vysokých teplot (částečná karbonizace či štěpení C–H vazeb).^[55] Na rozdíl od černě zbarvených materiálů získaných ionotermální syntézou jsou tyto CTFs izolované jako světle barevné, sypké prášky. Ty již mají požadované absorpční/luminiscenční vlastnosti, které lze ladit typem zvoleného monomeru.^[57] Navíc relativně mírné reakční podmínky umožňují další funkcionalizaci CTF, která není tolerována za ionotermálních podmínek. Nicméně nevýhodou této metody je již zmíněný častý amorfní charakter CTFs, cena superkyselin či nižší aktivita vůči nitrilovým monomerům. Avšak krystalinitu a zpracovatelnost lze výrazně zlepšit při využití vhodných

substrátů, které umožňují tvorbu tenkých filmů za uvedených, mírných reakčních podmínek.^{[50],[51]} Strategie Brønstedovy katalýzy byla poprvé představena v roce 2012 Cooperovou skupinou,^[57] která ji demonstrovala na sérii připravených CTFs za využití $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$ jako katalyzátoru. Vybraný příklad syntézy je uveden na *Schématu 14*.

CTFs lze přímo připravit za mírných podmínek i reakční cestou, která nevyužívá silných kyselin, ale je katalyzována slabými bázemi. Tuto strategii publikoval v roce 2017 Tanův kolektiv.^[58] Tato syntetická metoda je založena na polykondenzační reakci mezi výchozím aldehydem (**22**) a amidinem (**23**, viz *Schéma 15*). Ačkoli měly první CTFs připravené touto metodou vrstevnatou strukturu, pravidelnost struktury byla nízká, což se odrazilo v jejich amorfním charakteru. Proto byla reakční sekvence rozšířena o *in-situ* oxidaci příslušného alkoholu na odpovídající aldehyd, čímž byla rychlost kondenzace výrazně zpomalena.^[59] Optimalizace reakčních podmínek vedla k výběru dimethylsulfoxidu jako vhodného výševroucího rozpouštědla a uhličitanu cesného jako báze s ideální zásaditostí. Za těchto reakčních podmínek a teploty 180 °C mohou být alkoholy zvolna oxidovány již vzdušným kyslíkem, proto lze tyto CTFs syntetizovat i v otevřeném systému (viz *Schéma 15*). Snížení reakční rychlosti umožňuje řízení rychlosti nukleace a tvorbu CTFs s vysokou krystalinitou. Tato metoda navíc rozšiřuje portfolio monomerů, protože lze pro tuto reakci využít i širokou škálu komerčně alkoholů.

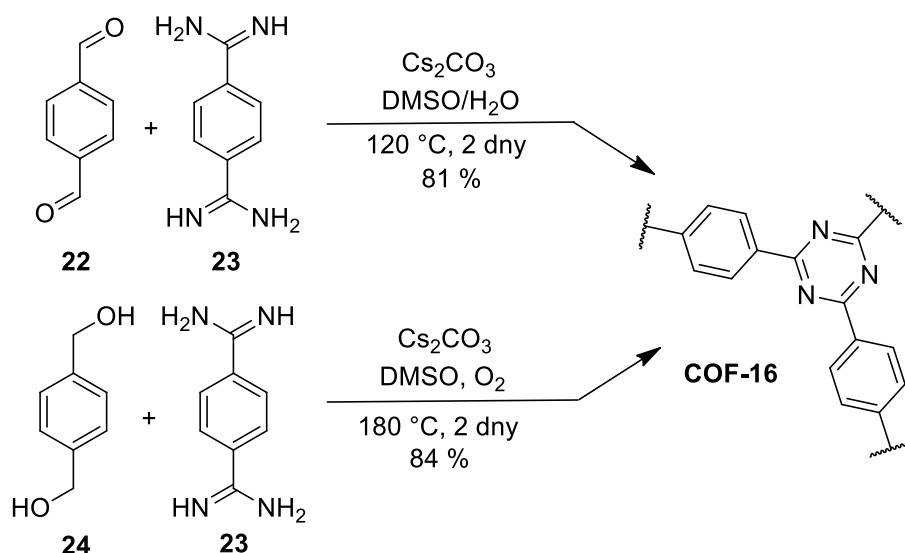


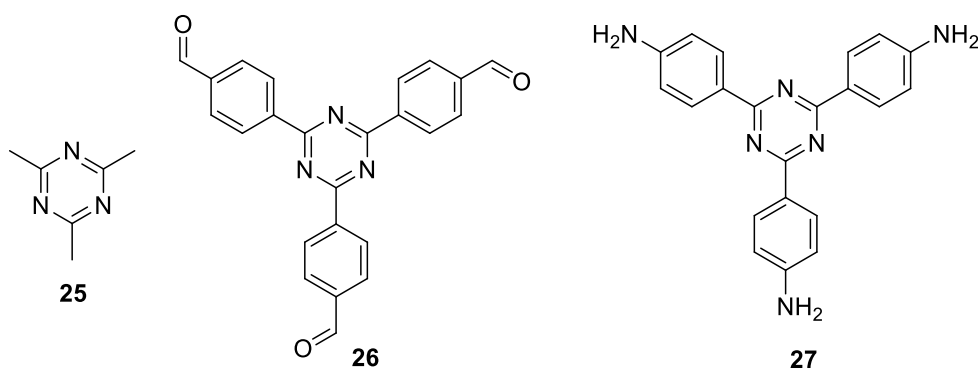
Schéma 15 – Bazicky katalyzovaná syntéza CTF vycházející z amidinu.

Poslední přímou variantou syntézy CTF je Friedelova-Craftsova alkylace mezi kyanurchloridem a aromatickými stavebními bloky. Katalytickým systémem je zde $\text{HCOOH}/\text{AlCl}_3$. Nicméně tento způsob přípravy poskytuje díky ireverzibilnímu charakteru alkylace dominantně amorfní kovalentní síť.^[50]

Generování triazinového kruhu cyklotrimerizačními reakcemi s sebou přináší řadu nevýhod. Při katalýze Lewisovou kyselinou za ionotermálních podmínek je díky reakční teplotě nad 400 °C limitováno portfolio výchozích nitrilů a tím i případná funkcionalizace CTFs. Tyto CTFs jsou navíc získávány jako černé, částečně karbonizované materiály, čímž odpadá jejich potenciální využití v optoelektronických oblastech. Navíc bývá velmi obtížné odstranit katalyzátor (ZnCl_2) z pórů CTFs, což vede k nevyhnutelné kontaminaci až 5 hm. % anorganických nečistot. Vysoká teplota limituje i využívání katalýzy oxidem fosforečným. Změna typu katalyzátoru ve smyslu Brønstedovy kyselé katalýzy, probíhající za mírných reakčních podmínek, však snižuje reverzibilitu cyklotrimerizační reakce a tím i celkovou pravidelnost, krystalinitu a pórovitost CTF materiálu. To je často reflektováno relativně nízkými hodnotami povrchových ploch ($< 1000 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$) ve srovnání s jinými COFs.^[57]

b) Nepřímý způsob přípravy CTFs – prekurzory na bázi s-triazinu

Díky tomu, že se přímé cyklizační techniky často potýkají s nedostatečnou reverzibilitou reakce (amorfni CTFs), je v posledních letech rychle rozvíjena moderní, nepřímá syntetická metodika přípravy CTFs. Ta vychází ze stavebních prekurzorů, které již obsahují triazinovou páteř, přičemž jejich vhodná funkcionalizace umožňuje vznik spojovacích vazeb za solvotermálních podmínek. Typické stavební bloky obsahující triazinový skelet jsou uvedeny na *Obrázku 8*.



Obrázek 8 – Triazinové prekurzory využívané pro nepřímou syntézu CTF.

Konkrétně se jedná o elektronově deficitní 2,4,6-trimethyl-*s*-triazin (TMT) **25** obsahující kyselé methylskupiny snadno podléhající Knoevenagelově kondenzaci. Dalšími zástupci jsou trifenyltriaziny nesoucí formylové (**26**, TFPT) nebo aminoskupiny (**27**, TAPT). Avšak jejich nevýhodou je, že jsou buď komerčně nedostupné (**25**), nebo náklady na jejich pořízení od komerčních dodavatelů jsou velmi vysoké (Merck > 4000 Kč/0,5 g za **26** nebo TCI > 70 €/g za **27**). Při vývoji nových CTFs se nicméně pracuje v miligramovém měřítku, proto není

toto ekonomické hledisko až tak zásadní. Navíc sloučeninu **25** lze v laboratoři velmi snadno připravit z acetonitrilu a ethanolu.^[60] Díky reaktivním místům v uvedených derivátech *s*-triazinu mohou kondenzačními reakcemi vznikat nové kovalentní vazby ve smyslu iminových, azinových či olefinických spojek. Jedná se tak o nepřímý způsob přípravy CTFs, který se řídí pravidly pro vznik C=N či C=C vazeb (viz kapitola 1.7.1). Rovněž chemická stabilita a vlastnosti CTFs jsou v tomto případě spíše řízeny těmito spojovacími vazbami než robustním charakterem triazinových uzlů.

První CTF s iminovou spojovací vazbou byl představen v roce 2015 Bhaumikovým kolektivem.^[61] Hexagonálně uspořádaný **COF-17** (Schéma 16) byl syntetizován pomocí Schiffovy bazické kondenzace mezi *C*₃-symetrickým TAPT **27** (připraveným cyklotrimerizací 4-aminobenzonitrilu) a tereftaldehydem **22** za solvotermálních podmínek. Tento materiál vykazoval vysokou absorpční kapacitu oxidu uhličitého (58,9 hm. % při 273 K a 5 bar), což ho činí z environmentálního pohledu zajímavým materiálem pro záchyt CO₂.

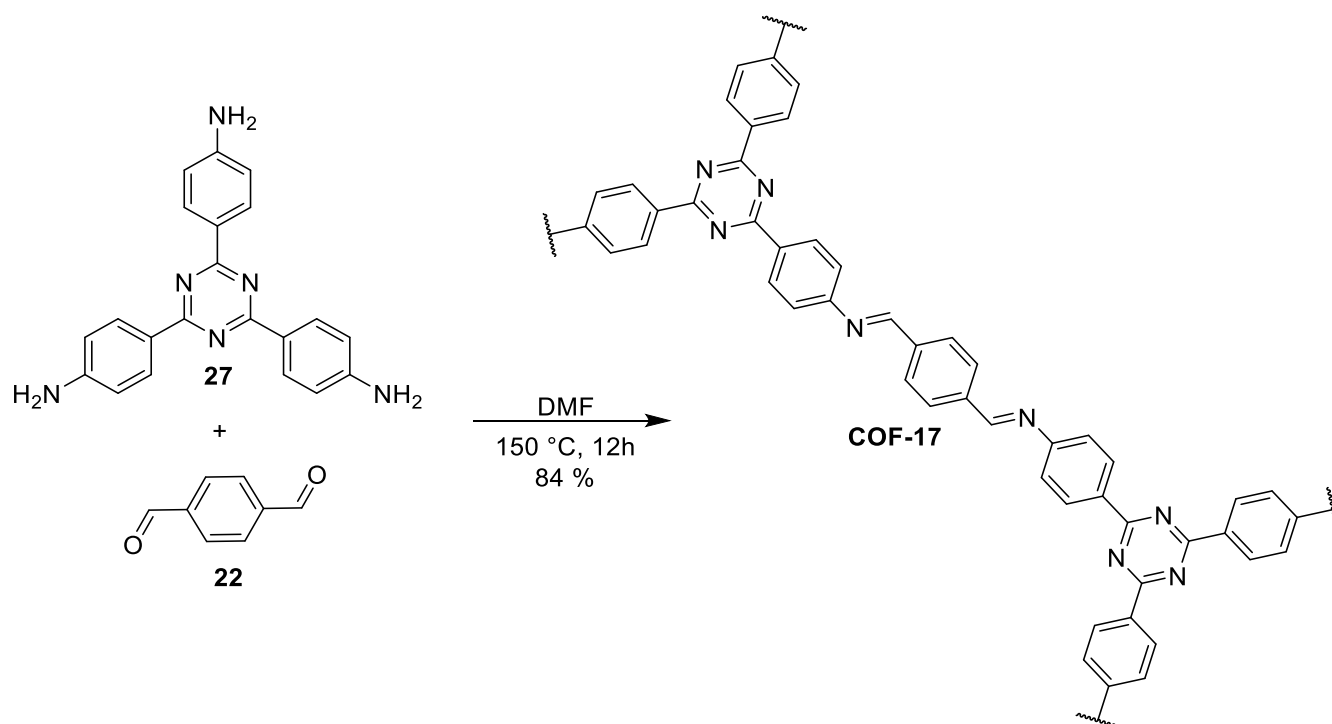


Schéma 16 - Nepřímá syntéza **COF-17** vycházející z triazinového aminu **27**.

Opačnou strategií pro tvorbu C=N vazeb může být využití *C*₃-symetrického triazinového aldehydu **26** a příslušných primárních aminů/hydrazidů/hydrazinů. Příkladem může být hydrazonový **COF-18**, který byl připraven z TFPT **26** a hydrazidu tereftalové kyseliny **10** za solvotermálních podmínek (Schéma 17). Pt-dopovaný **COF-18** byl první kovalentní sítí, která při ozáření viditelným světlem a za přítomnosti Pt (jako katalyzátoru redukce protonů) umožňovala kontinuální fotokatalytický vývoj vodíku z vody bez známek degradace.^[62] O rok později (2015) představila tatáž skupina profesorky B. Lotsch azinový

COF-19, jehož syntéza byla založena na vzájemné kondenzaci TFPT **26** s hydrazinem (Schéma 17). **COF-19** byl opět testován jako materiál umožňující fotokatalytický vývoj vodíku z vody.^[63]

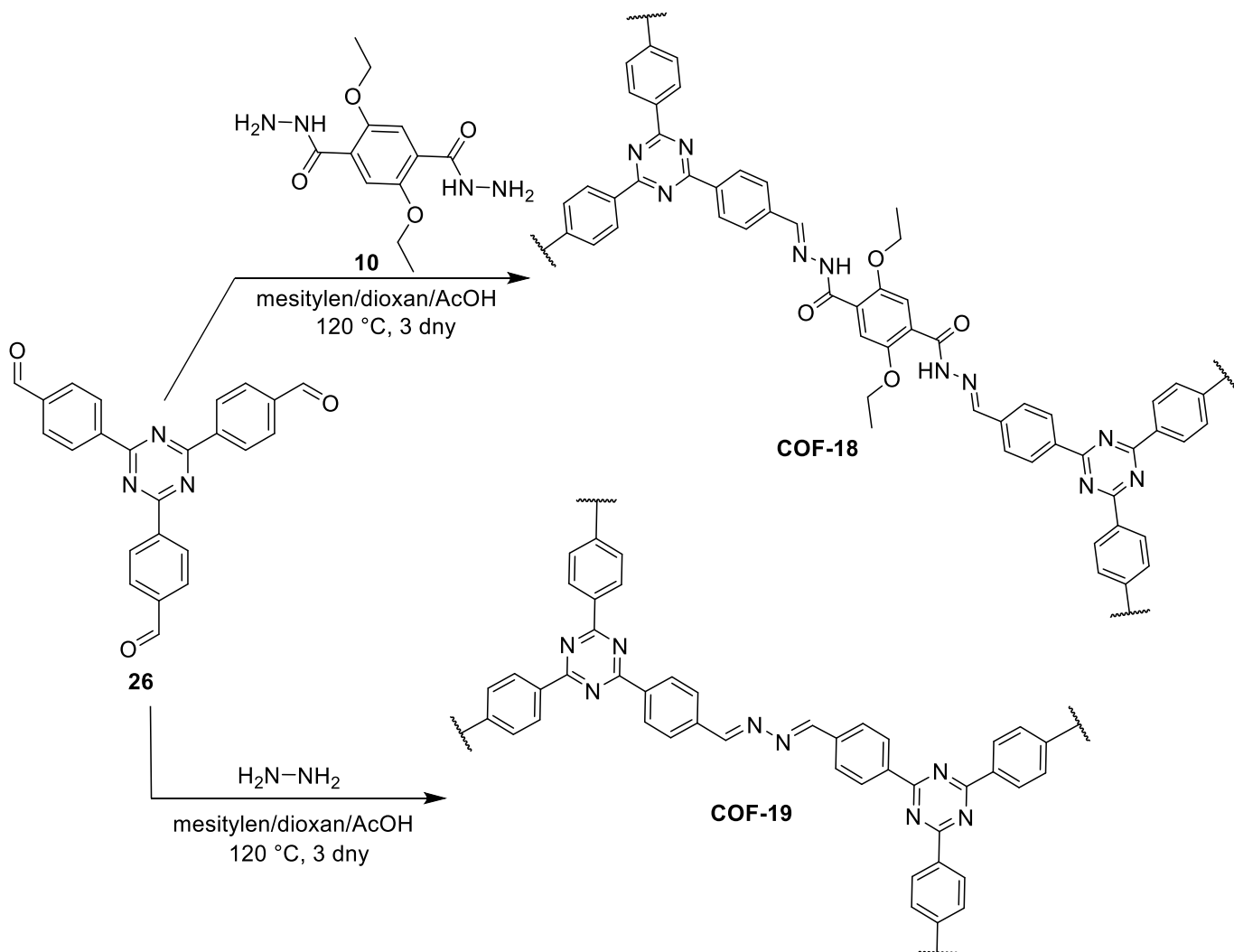


Schéma 17 – Příklady nepřímé syntézy triazinových sítí se spojovací hydrazonovou či azinovou vazbou.

Mnohem perspektivnější je však z pohledu CTF tvorba olefinických spojovacích vazeb. V roce 2019 představil Li a spol. kyan-substituovaný 2D sp^2c -COF-**20**, který byl syntetizován z TFPT **26** a acetonitrilu **13** pomocí Knoevenagelovy kondenzace (Schéma 18).^[64] Přírodní fotosyntéza využívá fotosystém I (PSI) k absorbování světelné energie a k dalšímu zprostředkování procesů PET (z angl. *Photo-induced Electron Transfer*) prostřednictvím řady proteinových komplexů. sp^2c -COF-**20** byl testován jako uměle připravený PSI, přičemž vykazoval bezprecedentní katalytickou účinnost při regeneraci koenzymu. Tato katalytická účinnost rezultovala v doposud nejvyšší syntetický výtěžek L-glutamátu pomocí umělého PSI.^[64]

Kyan-nesubstituované, olefinické spojovací vazby lze při nepřímé syntéze CTF získat dvěma způsoby. První možností je využití aldehydu na bázi triazinu (např. TFPT **26**)

a prekursoru s aktivními (kyselými) methylskupinami (např. 3,5-dikyanpyridin **16**). Těto možnosti využila v roce 2019 Zhangova skupina, která představila kyan-nesubstituovaný 2D sp^2c -COF-**21** (Schéma 19).^[65] Tento COF vykazoval uniformní nanovláknitou morfologii. Jeho spojením s uhlíkovými nanotrubičkami byla zkonstruována hybridní, flexibilní, tenkovrstvá elektroda integrovaná do mikrosuperkondenzátoru (MSK). Tento kondenzátor vykazoval vynikající charakteristiky, které se řadí k dosud nejvýše dosaženým v oblasti MSK. Díky tomu má **COF-21** výjimečnou perspektivu ve vývoji vysoce výkonných, přenosných elektronických systémů.

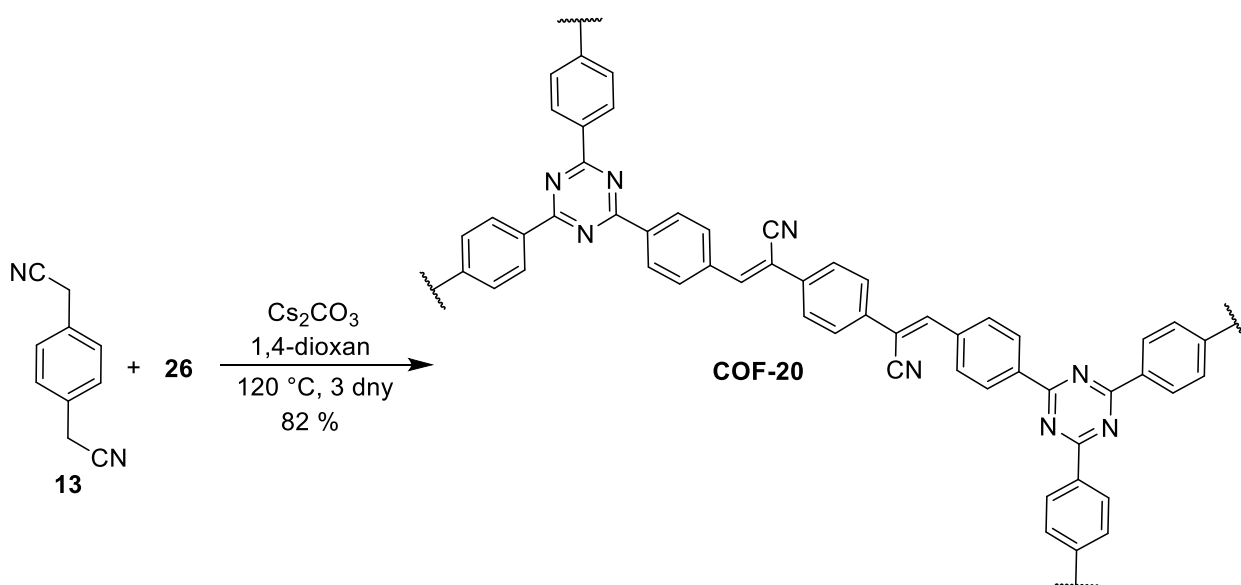


Schéma 18 – Syntéza kyan-substituovaného olefinického triazinového **COF-20**.

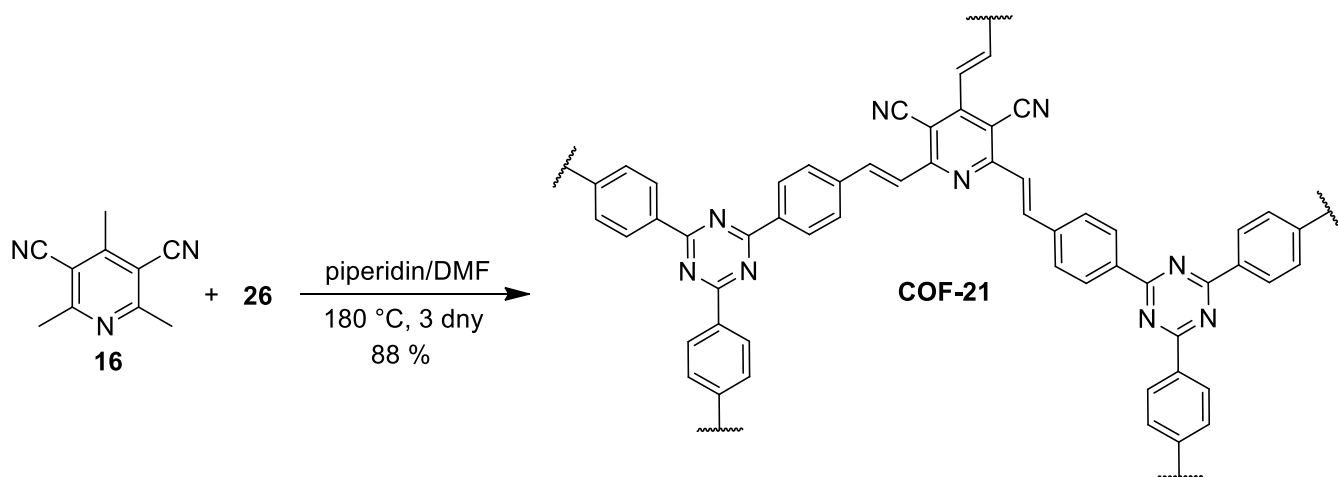


Schéma 19 – Syntéza kyan-nesubstituovaného **COF-21** z triazinového aldehydu **26**.

Druhým způsobem syntézy sp^2c -CTFs s kyan-nesubstituovanými C=C vazbami je využití přímo *s*-triazinu nesoucího aktivní methylské skupiny, které snadno podléhají Knoevenagelově aldolové kondenzaci. Tímto C_3 -symetrickým prekurzorem je TMT **25**, jemuž bude věnována závěrečná pasáž této teoretické části a rovněž experimentální část DP. Proto bude tato pasáž zaměřena zejména na volbu reakčních podmínek při přípravě sp^2c -CTFs

z 2,4,6-trimethyl-*s*-triazinu. Do této doby bylo publikováno pouze několik prací, v nichž vystupuje TMT jako stavební jednotka pro tvorbu sp^2c -CTFs, tyto sítě zde nyní budou představeny. Většina publikovaných prací využívá pro kondenzaci TMT **25** s odpovídajícími aldehydy solvotermální podmínky a bazickou katalýzu, přičemž právě typ zvolené alkálie a systém rozpouštědel bývají důkladně optimalizovány tak, aby cílové sp^2c -CTFs vykazovaly co nejvyšší míru krystalinity. První představovanou sítí je **COF-22** mající nejjednodušší divinylbenzenovou spojku. Tuto síť lze připravit prostou kondenzací TMT **25** s komerčním tereftaldehydem **22**, nicméně pro získání krystalické sítě je volba reakčních podmínek naprosto zásadní, jak je doloženo na *Schématu 20*. Je zřejmé, že jednotliví autoři museli provést opravdu velké množství experimentů, aby docílili optimálního výběru směsi rozpouštědel (včetně jejich poměru) a typu báze.^{[60],[66],[67]} Za podmínek B) byl následně tereftaldehyd **22** nahrazen dalšími C_2 -symetrickými aldehydy, konkrétně 2,5-dimethoxybenzen-1,4-dikarbaldehydem či naftalen-2,6-dikarbaldehydem, což poskytovalo odpovídající sp^2c -CTFs s 1,4-divinyl-2,5-dimethoxybenzenovou či divinylnaftalenovou spojkou.^[66] Naopak kyselá katalýza nepodporovala v těchto případech vznik krystalického CTF.

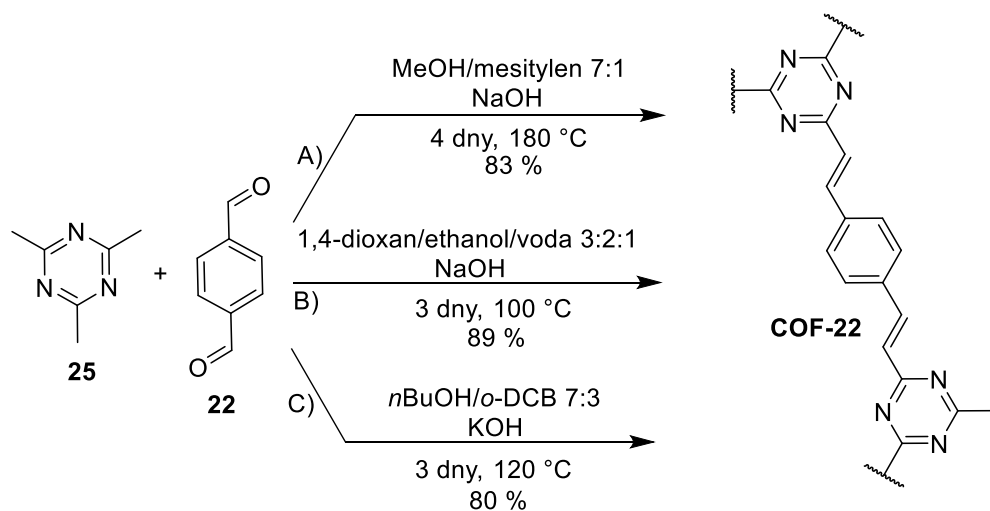
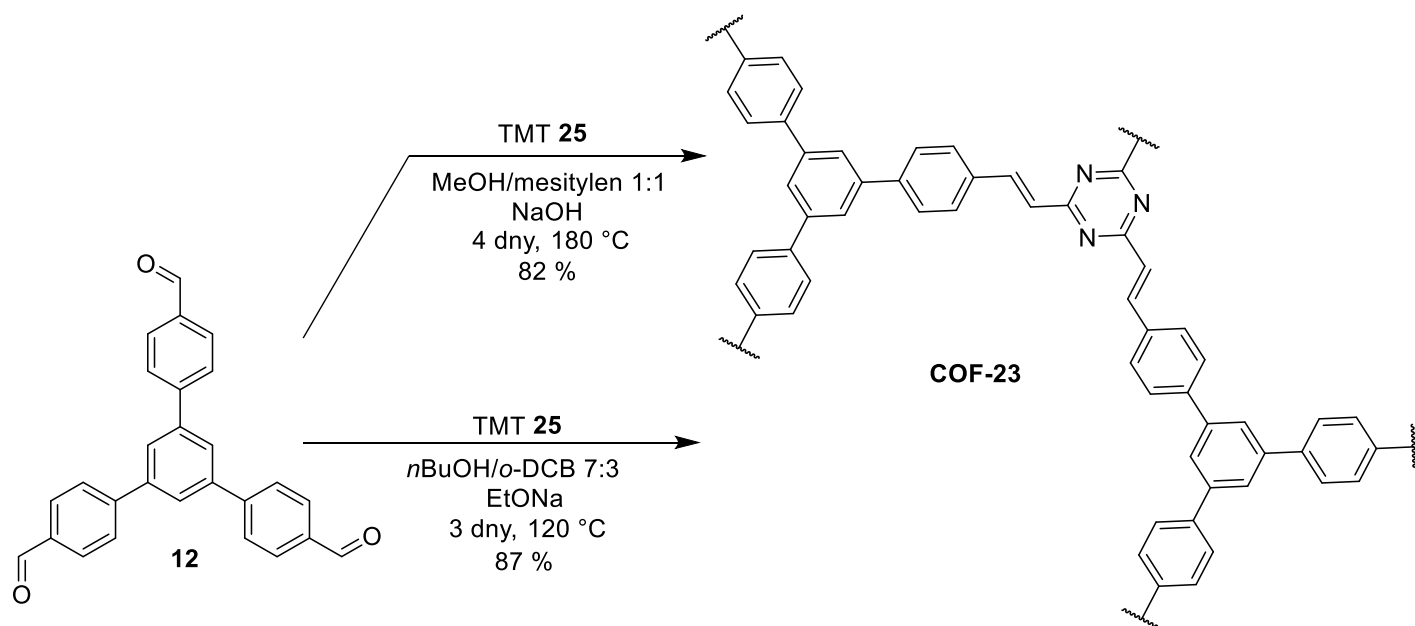
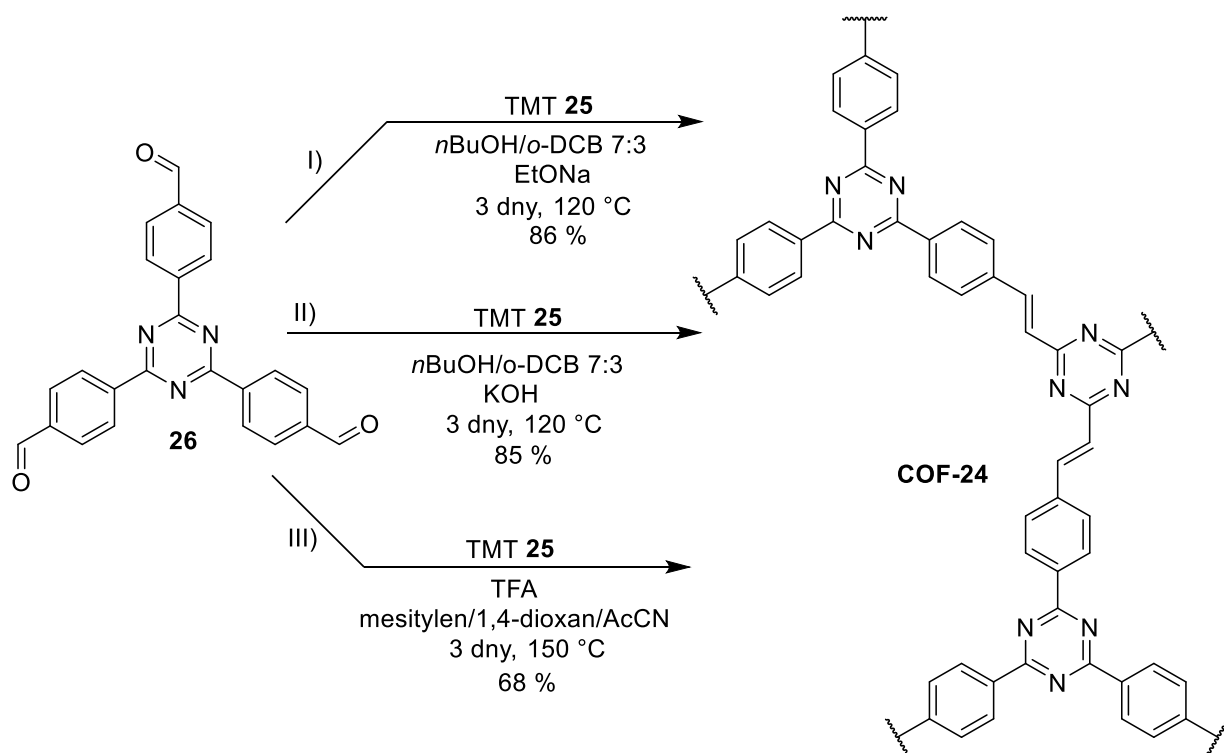


Schéma 20 – Syntéza **COF-22** pomocí bazické katalýzy s optimalizovanými reakčními podmínkami.

Pokud však zkusil Zhangův kolektiv aplikovat podmínky C) i u kondenzace TMT **25** s C_3 -symetrickým tris(4-formylfenyl)benzenem **12**, byl izolován **COF-23** pouze s nízkou krystalinitou. Proto bylo nutné podmínky dále optimalizovat. Vysoce krystalický **COF-23** byl pak získán změnou anorganické báze za ethoxid sodný (*Schéma 21*).^[67] Krystalický **COF-23** byl rovněž připraven za podmínek A), avšak s upraveným poměrem rozpouštědel (MeOH/mesitylen na 1:1).^[60]

Schéma 21 – Optimalizované podmínky poskytující **COF-23**.Schéma 22 – Příklady syntéz **COF-24** připraveného kombinací dvou triazinových prekurzorů **25** a **26**.

Mezi další zcela logickou kombinací prekurzorů lze zahrnout vzájemnou kondenzaci TMT 25 s triazinovým aldehydem 26. Tato kondenzace poskytuje **COF-24**, který je bohatý na triazinové jednotky, což je žádoucí v mnoha aplikačních oblastech (MSK, fotokatalýza apod.). Tento **COF-24** byl úspěšně syntetizován jak za bazické (podmínky I–II),^{[68],[69]} tak i za kyselých katalýz (podmínky III) – viz Schéma 22).^[70] Rovněž byl za podmínek II) při teplotě 150 °C úspěšně syntetizován i analog **COF-24** s bifenylovým π -můstkem.^[69]

Výše zmíněná kyselá katalýza pro přípravu sp^2c -CTFs byla poprvé představena v roce 2019 Yaghiho kolektivem.^[71] Yaghi a spol. vyvinuli tuto kyselou katalýzu pro syntézu **COF-25** obsahujícího bifenylovou spojku (*Schéma 23*). Důvodem pro vývoj kyselé katalýzy byl fakt, že aplikovaná alkalická katalýza (methanolické roztoky KOH) poskytovala pouze amorfni produkty. Po mnoha provedených experimentech bylo zjištěno, že **COF-25** s vysokou krystalinitou lze získat za katalýzy trifluoroctovou kyselinou ve směsi rozpouštědel mesitylen/1,4-dioxan/acetonitril, která zajišťovala dostatečnou reverzibilitu Knoevenagelovy kondenzace.

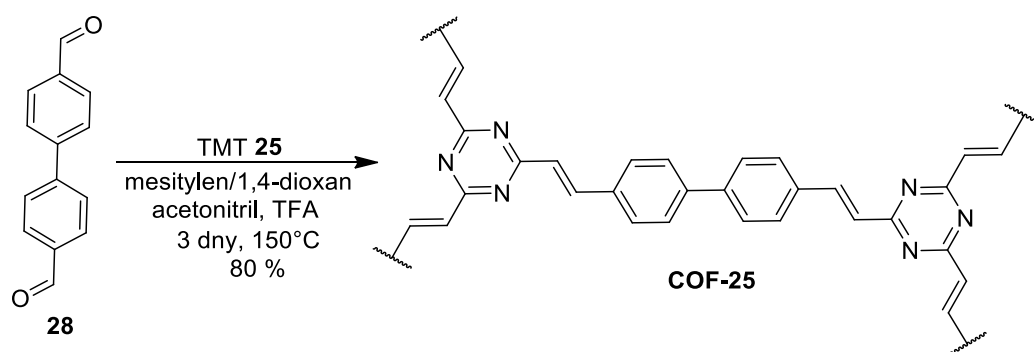


Schéma 23 – Syntéza triazinových COF za kyselé katalýzy.

Z aplikovaných reakčních podmínek i následných testů stability jasně vyplývá, že uvedené CTFs s nepolarizovanou olefinickou vazbou vykazují výjimečnou stabilitu a krystalinitu i v silně kyselých a alkalických prostředích. Krystalinita produktů je v případě uvedených **COF-22–COF-25** očividně diktována mírou reverzibility solvotermálně řízené kondenzace. Z uvedených příkladů jasně vyplývá, že zásadní vliv na reverzibilitu reakce má především typ zvolené katalýzy a struktura výchozího aldehydu (jeho elektrofilní charakter, planarita), respektive velikost spojky mezi triazinovými uzly. Proto je vždy u syntézy nově navržených sp^2c -CTFs s nepolarizovanou olefinickou vazbou důležitá důkladná optimalizace reakčních podmínek, tak aby finální materiály vykazovaly požadovanou míru krystalinity.

Obecně lze říci, že moderní, nepřímou metodou jsou CTFs syntetizovány za relativně mírnějších podmínek (solvotermálně) a poskytují vysoce stabilní a krystalické materiály, které lze snadno charakterizovat. Kromě toho lze tyto CTF materiály dle potřeby snadno funkcionalizovat vhodnou volbou monomerních prekurzorů. Ač je tento nepřímý způsob přípravy teprve na začátku svého vývoje, již nyní má potenciál překonat z pohledu aplikovatelnosti CTFs připravované přímou metodou.^[51] Díky tomuto nastavenému trendu výzkumu a vývoje bude i experimentální část této DP věnována nepřímé syntéze kovalentních triazinových sítí, v nichž jako prekurzor bude vystupovat právě 2,4,6-trimethyl-*s*-triazin **25**.

2 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

2.1 Obecné metody

Číslování sloučenin v experimentální části navazuje na část teoretickou. Pro přehlednost a snadnější orientaci jsou však modelové sloučeniny nesoucí v jedné větvi jedno až tři benzenová jádra označovány jako **B1–B3**. Analogicky jsou modelové sloučeniny nesoucí thiofenová jádra označovány jako **T1–T3**. Číslování cílových kovalentních sítí navazuje na číslování COFs z teoretické části.

Rozpouštědla použitá při syntéze byla zakoupena od firem TCI, Aldrich, Fluka nebo Penta a byla použita bez dalšího čištění. Použitá rozpouštědla byla odpařována na odparce Heidolph Laborota 4001. Výchozí látky pro přípravu finálních produktů byly zakoupeny od firem Aldrich nebo TCI a byly použity bez dalšího čištění. Tenkovrstvá chromatografie byla prováděna na aluminiových destičkách potažených silikagelem SiO₂ 60 F₂₅₄ (Merck) s vizualizací pomocí UV lampy (254 nebo 360 nm). Body tání byly stanoveny v otevřených kapilárách na přístroji Büchi B-540. Termální chování modelových sloučenin a kovalentních organických sítí bylo zkoumáno pomocí diferenční skenovací kalorimetrie DSC s využitím přístroje Mettler-Toledo STARe System DSC 2/700 vybaveného keramickým senzorem FRS 6 a chladícím systémem HUBER TC100-MT RC 23. Termální vlastnosti byly měřeny v otevřených hliníkových kelímcích pod inertní atmosférou N₂. DSC křivky byly zaznamenány v rozmezí 25–500 °C při skenovací rychlosti 5 °C/min. Body tání a teploty rozkladu byly odečteny v místě průsečíku základní linie DSC křivky a tangenty daného píku (onset bod). ¹H- a ¹³C-NMR spektra byla měřena v CDCl₃, CD₂Cl₂ nebo DMSO při 25 °C na přístroji *Bruker AVANCE III* při frekvencích 400/100 MHz a *Bruker Ascend™* při frekvencích 500/125 MHz pro ¹H- resp. ¹³C-NMR spektra. Chemické posuny jsou uvedeny v jednotkách ppm relativně k signálu Me₄Si. Reziduální signály rozpouštědel byly použity jako vnitřní standard (CDCl₃ – 7,25 a 77,23; *d*₆-DMSO – 2,55 a 39,51; CD₂Cl₂ – 5,32 a 54,00 ppm pro ¹H- resp. ¹³C-NMR spektra). Interakční konstanty (*J*) jsou uvedeny v Hz. Pozorované signály jsou popsány jako s (singlet), bs (široký singlet), d (dublet), dd (dublet dubletu), t (triplet), q (kvartet), kv (kvintet) a m (multiplet). IČ spektra byla měřena na FT-IR spektrometru Nicolet iS50 s diamantovým ATR nástavcem. Hmotová spektra byla měřena na GC/EI-MS konfiguraci sestávající z plynového chromatografu Agilent Technologies 6890N (HP-5MS délka kolony 30 m, I.D. 0.25 mm, film 0.25 μm) opatřeného hmotovým detektorem Network MS detector 5973 (EI 70 eV, rozsah 33–550 Da). Hmotnostní spektra s vysokým

rozlišením byla měřena metodou „dried droplet“ pomocí MALDI hmotnostního spektrometru *LTQ Orbitrap XL* (Thermo Fisher Scientific) vybaveného dusíkovým UV laserem (337 nm, 60 Hz). Spektra byla měřena v režimu pozitivních iontů, v normálním hmotnostním rozsahu s rozlišením 100 000 při $m/z = 400$. Jako matrice byla použita 2,5-dihydroxybenzoová kyselina (DHB) a *trans*-2-[3-(4-*tert*-butylfenyl)-2-methyl-2-propenyliden]malononitril (DCTB). Elementární analýza byla realizována na přístroji EA 1108 Fisons. Absorpční a emisní spektra byla měřena na absorpčním a fluorescenčním spektrometru DuettaTM HORIBA. Emisní spektra byla zaznamenána po excitaci při vlnové délce maxima nejdéleho absorpčního pásu. Vzorky připravených CTFs byly měřeny metodou rentgenové práškové difrakce na přístroji Malvern Panalytical Empyrean s měděnou anodou (vlnová délka $l = 1,5406 \text{ \AA}$). Měření bylo prováděno v uspořádání Bragg-Brentano. Na straně dopadajícího svazku byla použita programovatelná divergenční clona, která zajišťuje konstantní délku ozařovaného vzorku, nastavena na 10 mm. Šířka svazku byla maskou omezena na 10 mm. Na difraktující straně je přístroj vybaven detektorem Pixel^{3D}. Vzorky byly měřeny v rozsahu $2\theta = 2,5\text{--}50^\circ$ s krokem $0,026^\circ$. Čas měření vzorku byl 75 min.

Obecná metoda A: Suzukiho-Miyaurova reakce byla vedena dle modifikovaného literárního postupu^[72]. Do vysekurované 50 ml Schlenkovy baňky byl předložen 1 ekv. odpovídajícího halogenderivátu (**31**, **36**, **38**) a 1 ekv. derivátu boronové kyseliny (**30**, **33**, **35**, **40**) pro monosubstituci nebo 1 ekv. dihalogenderivátu (**42**) a 2,2 ekv. derivátu boronové kyseliny (**41**) pro disubstituci. Výchozí látky byly rozpuštěny ve směsi THF/H₂O (20:5 ml). Poté byla baňka uzavřena septem a 15 min probublávána argonem. Následně bylo do reakční směsi přidáno 1,5 nebo 2,5 ekv. Na₂CO₃ a 0,04 nebo 0,08 ekv. [PdCl₂(PPh₃)₂] pro jednonásobné nebo dvojnásobné křížové spojení. Schlenkova baňka byla opět uzavřena a reakční směs byla míchána pod inertní atmosférou při 60 °C po dobu 18 hod. Do reakční směsi byl přidán nasycený roztok NH₄Cl (50 ml) a reakční směs byla extrahována DCM (2×50 ml). Spojené org. podíly byly vysušeny bezvodým Na₂SO₄, rozpouštědla byla odpařena a surový produkt byl čištěn pomocí sloupcové chromatografie.

Obecná metoda B: Knoevenagelova kondenzace byla vedena dle modifikovaného literárního postupu.^[73] Do 50 ml baňky byl předložen 1 ekv. (30 mg) TMT **25** a 2,5 ml 20% roztoku KOH v MeOH a roztok byl míchán po dobu 10 min. K roztoku byly přidány 4 ekv. příslušného aldehydu (**44**, **45**) rozpuštěného v 2,5 ml MeOH. Reakční směs byla za míchání zahřívána k varu po dobu 3 hod. Po ochlazení reakční směsi na 0 °C byl vyloučený surový produkt odfiltrován a promyt studeným MeOH (30 ml). Surový produkt byl čištěn pomocí sloupcové chromatografie.

Obecná metoda C: Knoevenagelova kondenzace byla vedena dle modifikovaného literárního postupu.^[73] Do 50 ml baňky byl předložen 1 ekv. (30 mg) TMT **25** a 2,5 ml 20% roztoku KOH v MeOH a roztok byl míchán po dobu 10 min. K roztoku byly přidány 4 ekv. příslušného aldehydu (**32**, **37**) rozpuštěného v 7,5 ml MeOH a 10 ml THF. Reakční směs byla za míchání zahřívána k varu po dobu 4 hod. Po ochlazení reakční směsi na 0 °C byl vyloučený surový produkt odfiltrován a promyt studeným MeOH (30 ml). Surový produkt byl čištěn pomocí sloupcové chromatografie.

2.1 Příprava centrálního 2,4,6-trimethyl-s-triazinu **25**

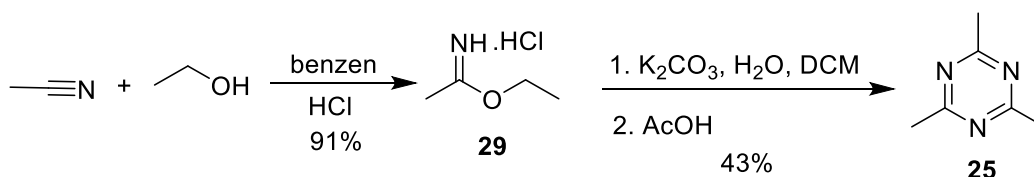


Schéma 24 – Příprava centrálního 2,4,6-trimethyl-s-triazinu **25**.

Příprava probíhala dle modifikovaného literárního postupu.^[60] Do 250 ml tříhrdlé baňky bylo předloženo 40 ml suchého benzenu, 21 ml (0,4 mol) suchého acetonitrilu a 23 ml (0,4 mol) absolutního ethanolu. Tento roztok byl za intenzivního míchání pomalu probubláván HCl (g) po dobu 4 hod. Chlorovodík byl vyvíjen přikapáváním konc. H_2SO_4 na vrstvu NaCl. Reakční směs byla míchána při laboratorní teplotě dalších 18 hod. Po odpaření rozpouštědel bylo získáno 22,47 g (91 %) surového hydrochloridu imidoesteru **29** ve formě bílé krystalické látky. Imidoester **29** byl použit do následného kroku bez nutnosti dalšího čištění.

Ve 250 ml baňce bylo rozpuštěno 30,5 g K_2CO_3 (0,22 mol) ve 110 ml H_2O . Následně bylo k tomuto roztoku přidáno 37 ml DCM a 18,37 g (0,14 mol) **29** a reakční směs byla intenzivně míchána při laboratorní teplotě po dobu 4 hod. Následně byla v dělicí nálevce oddělena organická vrstva, která byla vysušena bezvodým K_2CO_3 a rozpouštědla byla odpařena. Do kapalného rezidua bylo za míchání přikapáno 1,23 ml (0,02 mol) ledové AcOH (chlazení ve vodní lázni) a reakční směs byla míchána při laboratorní teplotě po dobu 18 hod. Reakční směs byla naředěna 10 ml DCM a vyloučené pevné nečistoty byly odfiltrovány. Rozpouštědla z filtrátu byla odpařena a surový kapalný produkt byl čištěn atmosférickou destilací (bod varu 148 °C; lit.^[74] 150–155 °C). Po destilaci bylo získáno 7,89 g (43 %) bezbarvého kapalného produktu **25**, který v lednici pomalu zkrystalizuje. Po vykrytalizování byl produkt **25** získán ve formě bílé pevné látky s typickým zápachem. $B_t = 50\text{--}51$ °C (lit.^[75] 55–56 °C). EI-MS (70 eV) m/z (rel. int.): 123 ($[\text{M}]^+$, 100), 82 (94), 67 (7), 54 (4). $^1\text{H-NMR}$

(400 MHz, CDCl₃, 25 °C): δ = 2,52 ppm (s, 9H, 3×CH₃). ¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃, 25 °C): δ = 25,53; 176,09 ppm.

2.2 Příprava (hetero)aromatických monoaldehydů

Příprava bifenylníkarbaldehydu **32**

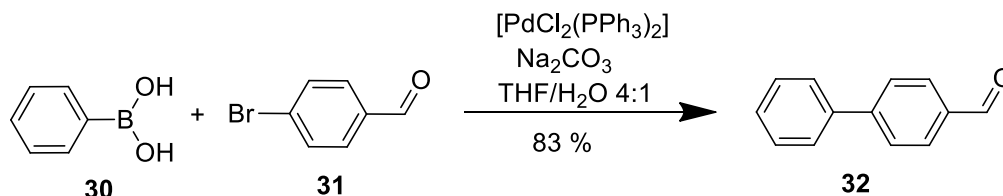


Schéma 25 – Příprava bifenylového aldehydu **32**.

Sloučenina **32** byla připravena z fenylboronové kyseliny **30** (330 mg, 2,7 mmol) a 4-brombenzaldehydu **31** (507 mg, 2,7 mmol) dle obecné metody A. Jako mobilní fáze při sloupcové chromatografii byla využita směs DCM/hexan 1:1. Tímto postupem bylo připraveno 417 mg (83 %) bílé pevné látky **32**. R_f = 0,5 (SiO₂; DCM/hexan 1:1). B_t = 55–61 °C (lit.^[76] 57–59 °C). EI-MS (70 eV) m/z (rel. int.): 181 ([M]⁺, 100), 152 (79), 127 (7), 76 (16), 51 (6). ¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃, 25 °C): δ = 7,41 (t, 1H, J = 7,3 Hz, CH_{Ar}), 7,47 (t, 2H, J = 7,6 Hz, CH_{Ar}), 7,62 (d, 2H, J = 7,6 Hz, CH_{Ar}), 7,74 (d, 2H, J = 8,0 Hz, CH_{Ar}), 7,94 (d, 2H, J = 8,0 Hz, CH_{Ar}), 10,04 ppm (s, 1H, CH=O). ¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃, 25 °C): δ = 127,53; 127,85; 128,64; 129,18; 130,45; 135,30; 139,85; 147,35; 192,16 ppm.

Příprava terfenylníkarbaldehydu **34**

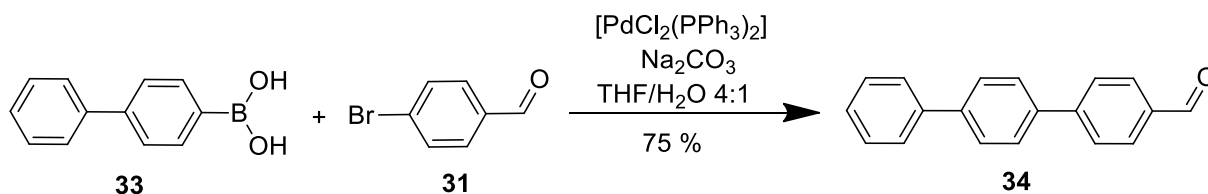


Schéma 26 – Příprava terfenylového aldehydu **34**.

Sloučenina **34** byla připravena z bifenylníboronové kyseliny **33** (460 mg, 2,3 mmol) a 4-brombenzaldehydu **31** (430 mg, 2,3 mmol) dle obecné metody A. Jako mobilní fáze při sloupcové chromatografii byla využita směs DCM/hexan 1:1. Tímto způsobem bylo připraveno 450 mg (75 %) bílé pevné látky **34**. R_f = 0,4 (SiO₂; DCM/hexan 1:1). B_t = 196–198 °C (lit.^[77] 201–203 °C). EI-MS (70 eV) m/z (rel. int.): 258 ([M]⁺, 100), 228 (26), 202 (10), 152 (7), 115 (5). ¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃, 25 °C): δ = 7,37 (t, 1H,

$J = 7,3$ Hz, CH_{Ar}), 7,46 (t, 2H, $J = 7,7$ Hz, CH_{Ar}), 7,63 (d, 2H, $J = 7,7$ Hz, CH_{Ar}), 7,69–7,73 (m, 4H, CH_{Ar}), 7,79 (d, 2H, $J = 8,0$ Hz, CH_{Ar}), 7,96 (d, 2H, $J = 8,0$ Hz, CH_{Ar}), 10,05 ppm (s, 1H, $\text{CH}=\text{O}$). ^{13}C -NMR (125 MHz, CDCl_3 , 25 °C): $\delta = 127,28$; 127,75; 127,88; 127,94; 127,97; 129,11; 130,56; 135,39; 138,70; 140,50; 141,57; 146,87; 192,17 ppm.

Příprava bithienylkarbaldehydu 37

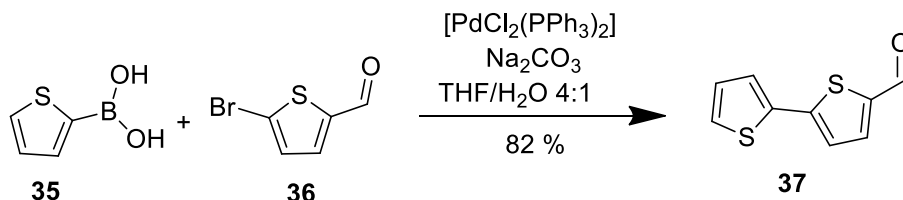


Schéma 27 – Příprava bithiofenového aldehydu 37.

Sloučenina **37** byla připravena z 2-thienylboronové kyseliny **35** (330 mg, 2,6 mmol) a 5-bromthiofen-2-karbaldehydu **36** (490 mg, 2,6 mmol) dle obecné metody A. Jako mobilní fáze při sloupcové chromatografii byl využit DCM. Tímto způsobem bylo připraveno 408 mg (82 %) oranžové pevné látky **37**. $R_f = 0,2$ (SiO_2 ; DCM). $B_t = 52$ – 55 °C (lit.^[78] 55–56 °C). EI-MS (70 eV) m/z (rel. int.): 194 ($[\text{M}]^+$, 100), 165 (10), 121 (41), 69 (8). ^1H -NMR (500 MHz, CDCl_3 , 25 °C): $\delta = 6,95$ (d, 1H, $J = 4$ Hz, CH_{Th}), 6,96 (d, 1H, $J = 4$ Hz, CH_{Th}), 7,13 (d, 2H, $J = 4$ Hz, CH_{Th}), 7,25 (d, 1H, $J = 3$ Hz, CH_{Th}), 9,74 ppm (s, 1H, $\text{CH}=\text{O}$). ^{13}C -NMR (125 MHz, CDCl_3 , 25 °C): $\delta = 124,44$; 126,36; 127,31; 128,57; 136,21; 137,60; 141,84; 147,37; 182,81 ppm.

Příprava terthienylkarbaldehydu 39

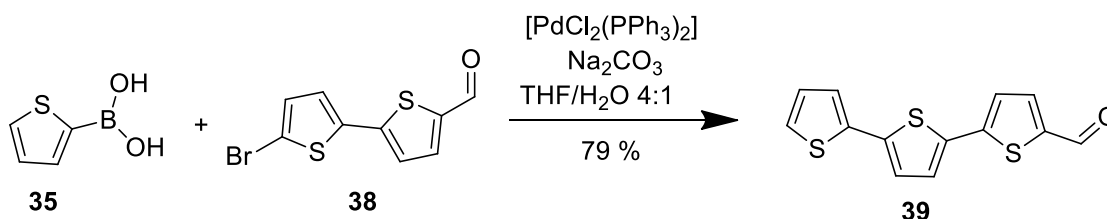


Schéma 28 – Příprava terthiofenového aldehydu 39.

Sloučenina **39** byla připravena z 2-thienylboronové kyseliny **35** (138 mg, 1 mmol) a bromderivátu **38** (300 mg, 1 mmol) dle obecné metody A. Jako mobilní fáze při sloupcové chromatografii byl využit DCM. Tímto způsobem bylo připraveno 238 mg (79 %) oranžové pevné látky **39**. $R_f = 0,2$ (SiO_2 ; DCM). $B_t = 135$ – 139 °C (lit.^[79] 141–143 °C). ^1H -NMR (500 MHz, CDCl_3 , 25 °C): $\delta = 7,05$ – $7,07$ (m, 1H, CH_{Th}), 7,15 (d, 2H, $J = 4,0$ Hz, CH_{Th}), 7,24– $7,29$ (m, 3H, CH_{Th}), 7,69 (d, 1H, $J = 4,0$ Hz, CH_{Th}), 9,88 ppm (s, 1H, $\text{CH}=\text{O}$). ^{13}C -NMR (125 MHz, CDCl_3 , 25 °C): $\delta = 124,24$; 124,71; 124,86; 125,61; 127,11; 128,29; 134,65;

136,61; 137,65; 139,37; 141,75; 147,04; 182,69 ppm. HR-FT-MALDI-MS (DHB) m/z : vypočteno pro $C_{13}H_8OS_3$ ($[M]^+$): 275,97318; nalezeno 275,97334.

2.3 Příprava (hetero)aromatických dialdehydů

Příprava bifenyldikarbaldehydu 28

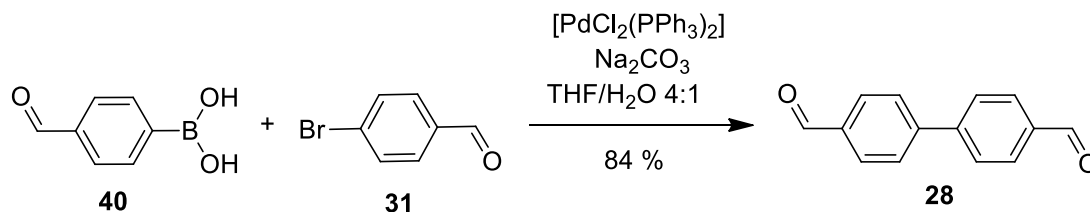


Schéma 29 – Příprava bifenylového dialdehydu 28.

Sloučenina **28** byla připravena z 4-formylfenylboronové kyseliny **40** (450 mg, 2,4 mmol) a 4-brombenzaldehydu **31** (444 mg, 2,2 mmol) dle obecné metody A. Jako mobilní fáze při sloupcové chromatografii byl využit DCM. Tímto způsobem bylo připraveno 420 mg (84 %) bílé pevné látky **28**. $R_f = 0,6$ (SiO_2 ; DCM). $B_t = 140\text{--}143$ °C (lit.^[80] 146–148 °C). EI-MS (70 eV) m/z (rel. int.): 209 ($[M]^+$, 100), 181 (9), 152 (67), 76 (7). $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3 , 25 °C): $\delta = 7,79$ (d, 4H, $J = 8,2$ Hz, CH_{Ar}), 7,98 (d, 4H, $J = 8,2$ Hz, CH_{Ar}), 10,07 ppm (s, 2H, $\text{CH}=\text{O}$). $^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, CDCl_3 , 25 °C): $\delta = 128,22$; 130,56; 136,13; 145,73; 191,96 ppm.

Příprava terfenyldikarbaldehydu 43

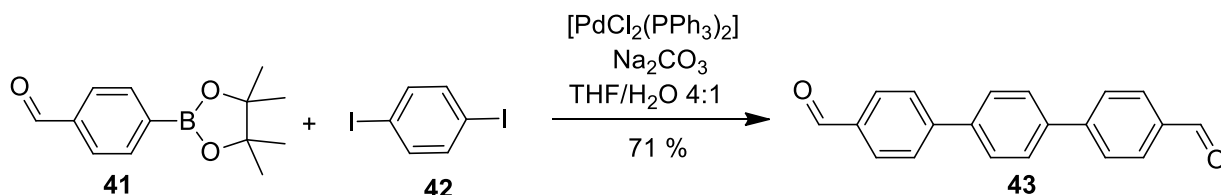
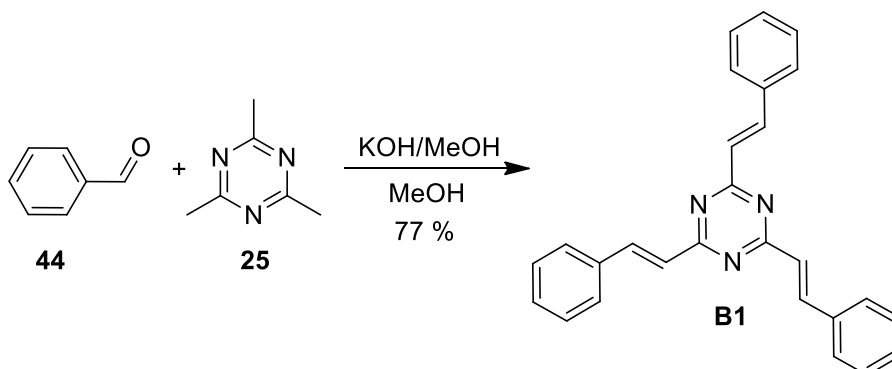


Schéma 30 – Příprava terfenylového dialdehydu 43.

Sloučenina **43** byla připravena z pinakolesteru boronové kyseliny **41** (1054 mg, 4,5 mmol) a 1,4-dijodbenzenu **42** (444 mg, 2,1 mmol) dle obecné metody A. Jako mobilní fáze při sloupcové chromatografii byl využit DCM. Tímto způsobem bylo připraveno 420 mg (71 %) bílé pevné látky **43**. $R_f = 0,6$ (SiO_2 ; DCM). $B_t = 205\text{--}208$ °C (lit.^[81] 209–213 °C). $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3 , 25 °C): $\delta = 7,74$ (s, 4H, CH_{Ar}), 7,79 (d, 4H, $J = 7,8$ Hz, CH_{Ar}), 7,97 (d, 4H, $J = 7,8$ Hz, CH_{Ar}), 10,06 ppm (s, 2H, CH_{Ar}). $^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, CDCl_3 , 25 °C): $\delta = 127,63$; 128,00; 130,39; 135,43; 139,75; 146,25; 191,90 ppm. HR-FT-MALDI-MS (DHB) m/z : vypočteno pro $C_{20}H_{15}O_2$ ($[M+H]^+$): 287,10666; nalezeno 287,10679.

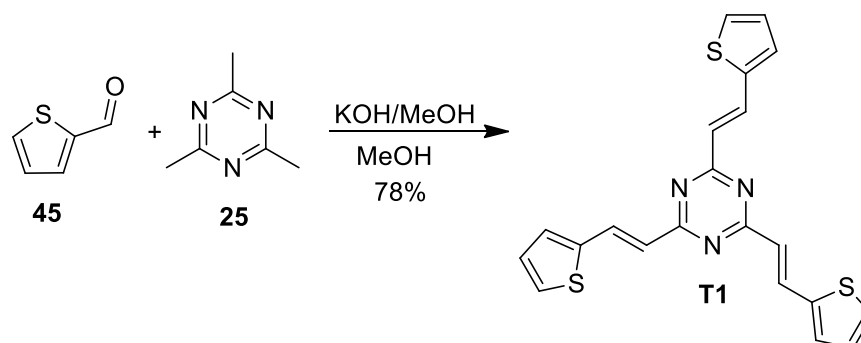
2.4 Příprava nízkomolekulárních modelových sloučenin

Příprava modelové sloučeniny B1

Schéma 31 – Příprava modelové sloučeniny **B1** Knoevenagelovou kondenzací.

Sloučenina **B1** byla připravena z benzaldehydu **44** (104 mg, 0,98 mmol) a TMT **25** (30 mg, 0,24 mmol) dle obecné metody B. Tímto způsobem bylo připraveno 82 mg (77 %) bílé pevné látky **B1**. $R_f = 0,4$ (SiO₂; DCM/hexan 2:1). $B_t = 226$ °C (lit.^[82] 225–227 °C). ¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃, 25 °C): $\delta = 7,17$ (d, 3H, $J = 16,0$ Hz, –CH=), 7,36–7,43 (m, 9H, CH_{Ar}), 7,68 (d, 6H, $J = 7,0$ Hz, CH_{Ar}), 8,28 ppm (d, 3H, $J = 16,0$ Hz, –CH=). ¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃, 25 °C): $\delta = 126,45$; 128,39; 129,14; 130,12; 135,67; 141,82; 171,50 ppm. HR-FT-MALDI-MS (DHB) m/z : vypočteno pro C₂₇H₂₂N₃ ([M+H]⁺): 388,18082; nalezeno 388,18100. Elementární analýza pro C₂₇H₂₁N₃; vypočteno: C (83,69 %), H (5,46 %), N (10,84 %); nalezeno: C (83,98 %), H (5,58 %), N (10,64 %). IR (neat): $\nu = 3002, 1636, 1499, 1367, 987, 739, 684, 553$ cm⁻¹.

Příprava modelové sloučeniny T1

Schéma 32 – Příprava modelové sloučeniny **T1** Knoevenagelovou kondenzací.

Sloučenina **T1** byla připravena z thiofén-2-karbaldehydu **45** (177 mg, 0,98 mmol) a TMT **25** (30 mg, 0,24 mmol) dle obecné metody B. Tímto způsobem bylo připraveno 80 mg (78 %) světle žluté pevné látky **T1**. $R_f = 0,4$ (SiO₂; DCM/hexan 2:1). $B_t = 249$ °C. ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃, 25 °C): $\delta = 6,92$ (d, 3H, $J = 15,6$ Hz, –CH=), 7,08 (dd, 3H, $J_1 = 3,6$ Hz,

$J_2 = 4,9$ Hz CH_{Th}), 7,35 (d, 3H, $J = 3,2$ Hz, CH_{Th}), 7,39 (d, 3H, $J = 4,9$ Hz, CH_{Th}), 8,35 ppm (d, 3H, $J = 15,6$ Hz, $-\text{CH}=\text{}$). ^{13}C -NMR (100 MHz, CDCl_3 , 25 °C): $\delta = 125,50$; 128,35; 128,39; 130,49; 134,42; 141,26; 171,14 ppm. HR-FT-MALDI-MS (DHB) m/z : vypočteno pro $\text{C}_{21}\text{H}_{16}\text{N}_3\text{S}_3$ ($[\text{M}+\text{H}]^+$): 406,05042; nalezeno 406,05009. Elementární analýza pro $\text{C}_{21}\text{H}_{15}\text{N}_3\text{S}_3$; vypočteno: C (62,19 %), H (3,73 %), N (10,36 %), S (23,72 %); nalezeno: C (62,02 %), H (3,68 %), N (10,22 %), S (23,78 %). IR (neat): $\nu = 1622, 1496, 1373, 971, 695, 570, 491$ cm^{-1} .

Příprava modelové sloučeniny **B2**

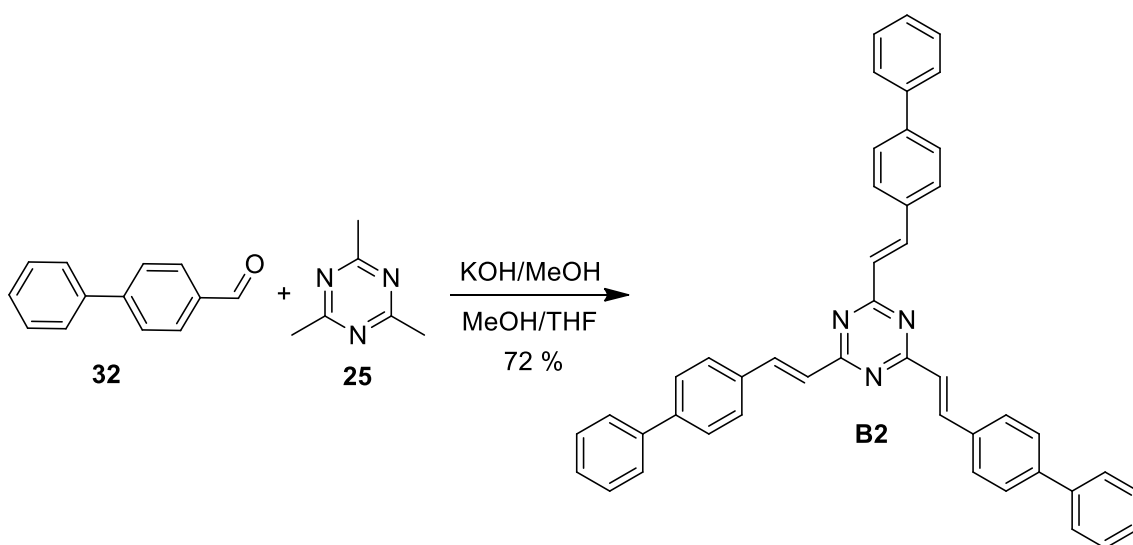


Schéma 33 – Příprava modelové sloučeniny **B2** Knoevenagelovou kondenzací.

Sloučenina **B2** byla připravena z 4-fenylbenzaldehydu **32** (177 mg, 0,98 mmol) a TMT **25** (30 mg, 0,24 mmol) dle obecné metody C. Jako mobilní fáze při sloupcové chromatografii byla využita směs DCM/hexan 4:1. Finální dočištění **B2** bylo provedeno krystalizací z toluenu. Tímto způsobem bylo připraveno 123 mg (72 %) bílé pevné látky **B2**. $R_f = 0,8$ (SiO_2 ; DCM/hexan 4:1). $B_t = 222$ °C. ^1H -NMR (500 MHz, CD_2Cl_2 , 25 °C): $\delta = 7,23$ (d, 3H, $J = 16,0$ Hz, $-\text{CH}=\text{}$), 7,38 (t, 3H, $J = 7,0$ Hz, CH_{Ar}), 7,48 (t, 6H, $J = 7,5$ Hz, CH_{Ar}), 7,67–7,72 (m, 12H, CH_{Ar}), 7,81 (d, 6H, $J = 8,5$ Hz, CH_{Ar}), 8,36 ppm (d, 3H, $J = 16,0$ Hz, $-\text{CH}=\text{}$). ^{13}C -NMR (125 MHz, CD_2Cl_2 , 25 °C): $\delta = 126,36$; 126,93; 127,43; 127,76; 128,63; 128,88; 134,54; 140,14; 140,79; 142,37; 171,25 ppm. HR-FT-MALDI-MS (DHB) m/z : vypočteno pro $\text{C}_{45}\text{H}_{34}\text{N}_3$ ($[\text{M}+\text{H}]^+$): 616,27472; nalezeno 616,27557. Elementární analýza pro $\text{C}_{45}\text{H}_{33}\text{N}_3$; vypočteno: C (87,77 %), H (5,40 %), N (6,82 %); nalezeno: C (88,13 %), H (5,35 %), N (6,76 %). IR (neat): $\nu = 3026, 1630, 1506, 1370, 737, 694$ cm^{-1} .

Příprava modelové sloučeniny T2

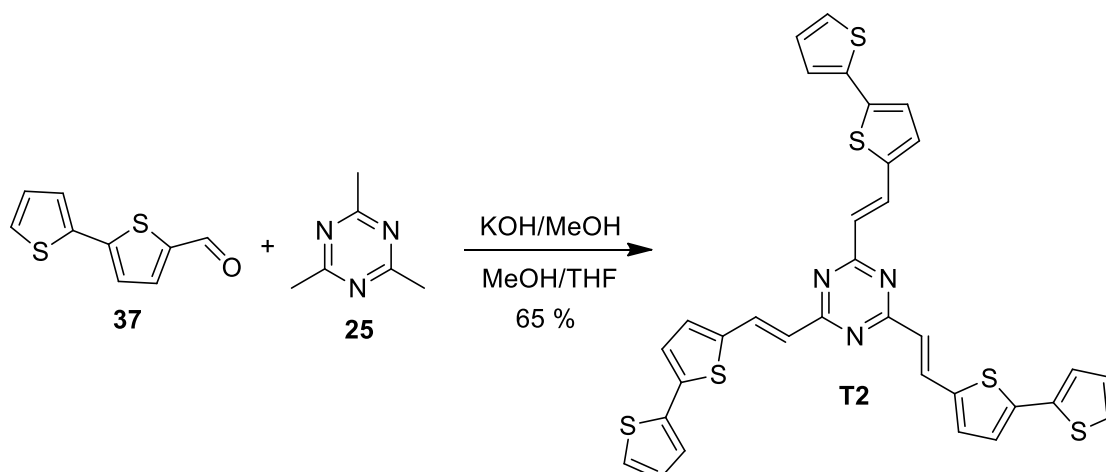


Schéma 34 – Příprava modelové sloučeniny T2 Knoevenagelovou kondenzací.

Sloučenina T2 byla připravena z 2,2'-bithiofen-5-karbaldehydu **37** (190 mg, 0,98 mmol) a TMT **25** (30 mg, 0,24 mmol) dle obecné metody C. Jako mobilní fáze při sloupcové chromatografii byla využita směs DCM/hexan 2:1. Tímto způsobem bylo připraveno 103 mg (65 %) žluté pevné látky T2. $R_f = 0,6$ (SiO_2 ; DCM/hexan 2:1). $B_t = 236$ °C. $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, DMSO, 25 °C): $\delta = 6,79$ (d, 3H, $J = 15,0$ Hz, $-\text{CH}=\text{}$), 7,18 (t, 3H, $J = 4,5$ Hz, CH_{Th}), 7,39 (d, 3H, $J = 3,5$ Hz, CH_{Th}), 7,46 (d, 3H, $J = 2,5$ Hz, CH_{Th}), 7,57 (d, 3H, $J = 3,5$ Hz, CH_{Th}), 7,64 (d, 3H, $J = 5,0$ Hz, CH_{Th}), 8,35 ppm (d, 3H, $J = 15,0$ Hz, $-\text{CH}=\text{}$). $^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, DMSO, 25 °C): $\delta = 124,40$; 125,18; 125,37; 126,83; 128,66; 133,05; 133,95; 135,94; 138,84; 139,49; 170,23 ppm. HR-FT-MALDI-MS (DHB) m/z : vypočteno pro $\text{C}_{33}\text{H}_{22}\text{N}_3\text{S}_6$ ($[\text{M}+\text{H}]^+$): 652,01325; nalezeno 652,01367. Elementární analýza pro $\text{C}_{33}\text{H}_{21}\text{N}_3\text{S}_6$; vypočteno: C (60,08 %), H (3,25 %), N (6,45 %), S (29,51 %); nalezeno: C (60,77 %), H (3,35 %), N (6,04 %), S (28,81 %). IR (neat): $\nu = 3068, 1612, 1490, 1368, 959, 677$ cm^{-1} .

Příprava modelové sloučeniny T3

Knoevenagelova kondenzace byla vedena dle modifikovaného literárního postupu.^[73] Do 50 ml baňky bylo předloženo 27 mg (0,22 mmol) TMT **25** a 2,5 ml 20% roztoku KOH v MeOH a roztok byl míchán 10 min. K roztoku bylo přidáno 240 mg (0,88 mmol) terthienylkarbaldehydu **39** rozpuštěného v 2,5 ml MeOH a 20 ml toluenu. Reakční směs byla za míchání zahřívána na 110 °C po dobu 18 hod. Po ochlazení reakční směsi na 0 °C byl vyloučený pevný produkt odfiltrován a promyt studeným MeOH (30 ml). Surový produkt byl čištěn dvojnásobnou krystalizací z toluenu. Tímto způsobem bylo připraveno 30 mg (15 %) červenooranžové pevné látky T3. Kvůli velmi omezené rozpustnosti v běžných

deuterovaných rozpouštědlech při 25 °C nebylo možné ověřit strukturu a čistotu modelové sloučeniny **T3** pomocí ^1H - a ^{13}C -NMR spektroskopie. $B_t = 245$ °C. HR-FT-MALDI-MS (DTCB) m/z : vypočteno pro $\text{C}_{45}\text{H}_{27}\text{N}_3\text{S}_9$ ($[\text{M}]^+$): 896,96859; nalezeno 896,96802. Elementární analýza pro $\text{C}_{45}\text{H}_{27}\text{N}_3\text{S}_9$; vypočteno: C (60,17 %), H (3,03 %), N (4,68 %), S (32,13 %); nalezeno: C (59,81 %), H (2,98 %), N (4,46 %), S (31,77 %). IR (neat): $\nu = 3065, 1613, 1497, 1446, 1368, 960, 778, 685$ cm^{-1} .

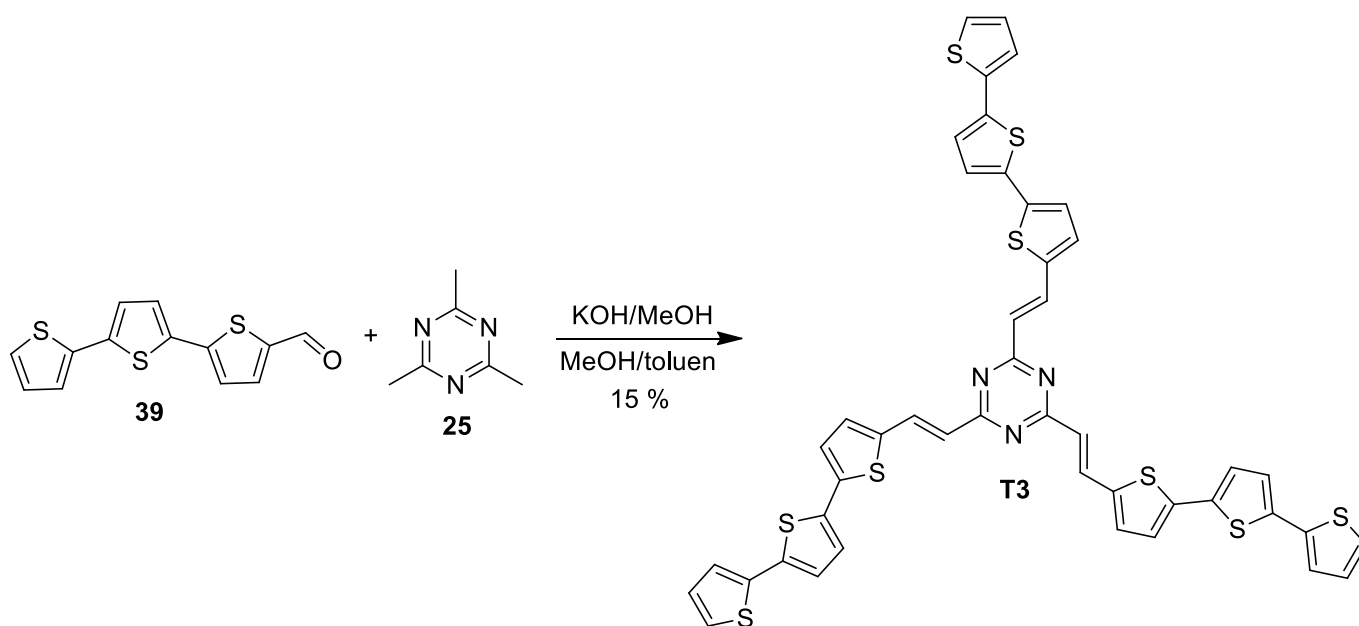


Schéma 35 – Příprava modelové sloučeniny **T3** Knoevenagelovou kondenzací.

2.5 Optimalizovaná příprava kovalentních organických sítí

Příprava kovalentní organické sítě COF-22 bazicky katalyzovanou kondenzací

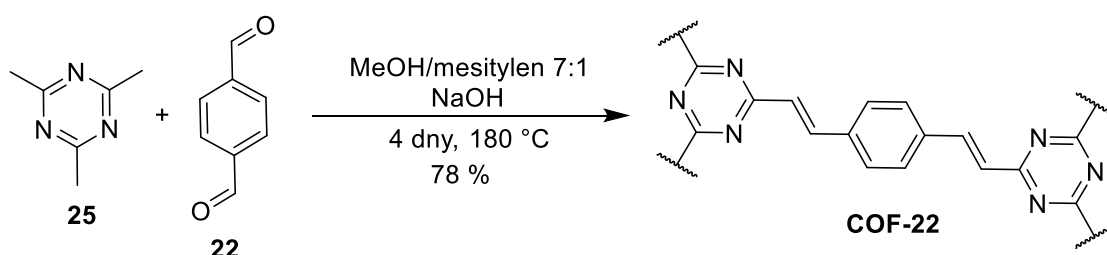


Schéma 36 – Příprava kovalentní organické sítě **COF-22** bazicky katalyzovanou kondenzací.

Bazicky katalyzovaná solvotermální syntéza byla vedena dle modifikovaného Thomasova literárního postupu.^[60] Do 50 ml skleněného autoklávu byl předložen 1 ekv. TMT **25** (25 mg, 0,2 mmol), 1,5 ekv. tereftaldehydu **22** (40 mg, 0,3 mmol), NaOH (35 mg, 0,875 mmol), MeOH (14 ml) a mesitylen (2 ml). Autokláv byl následně hermeticky uzavřen a reakční směs byla zahřívána na 180 °C po dobu 4 dní. Reakční směs byla ochlazena na laboratorní teplotu a vyloučená sraženina byla oddělena filtrací. Izolovaná polymerní síť

byla důkladně promyta vodou, MeOH a acetonem. Poté byla sušena za vakua při 120 °C po dobu 8 hod. Tímto způsobem bylo připraveno 51 mg (78 %) nerozpustné žluté pevné látky **COF-22**. Elementární analýza pro C₃₆H₂₈N₆; vypočteno: C (79,31 %), H (5,14 %), N (15,42 %); nalezeno: C (69,38 %), H (4,56 %), N (13,37 %). IR (neat): $\nu = 3351, 3026, 1696, 1627, 1501, 1365, 974, 835 \text{ cm}^{-1}$.

Příprava kovalentní organické sítě **COF-22** kyselou katalyzovanou kondenzací

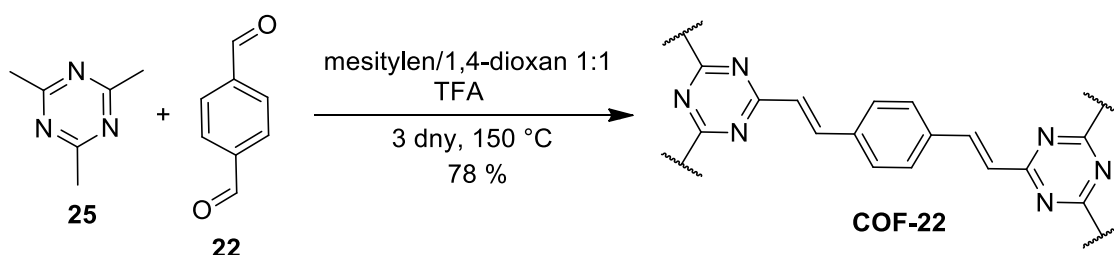


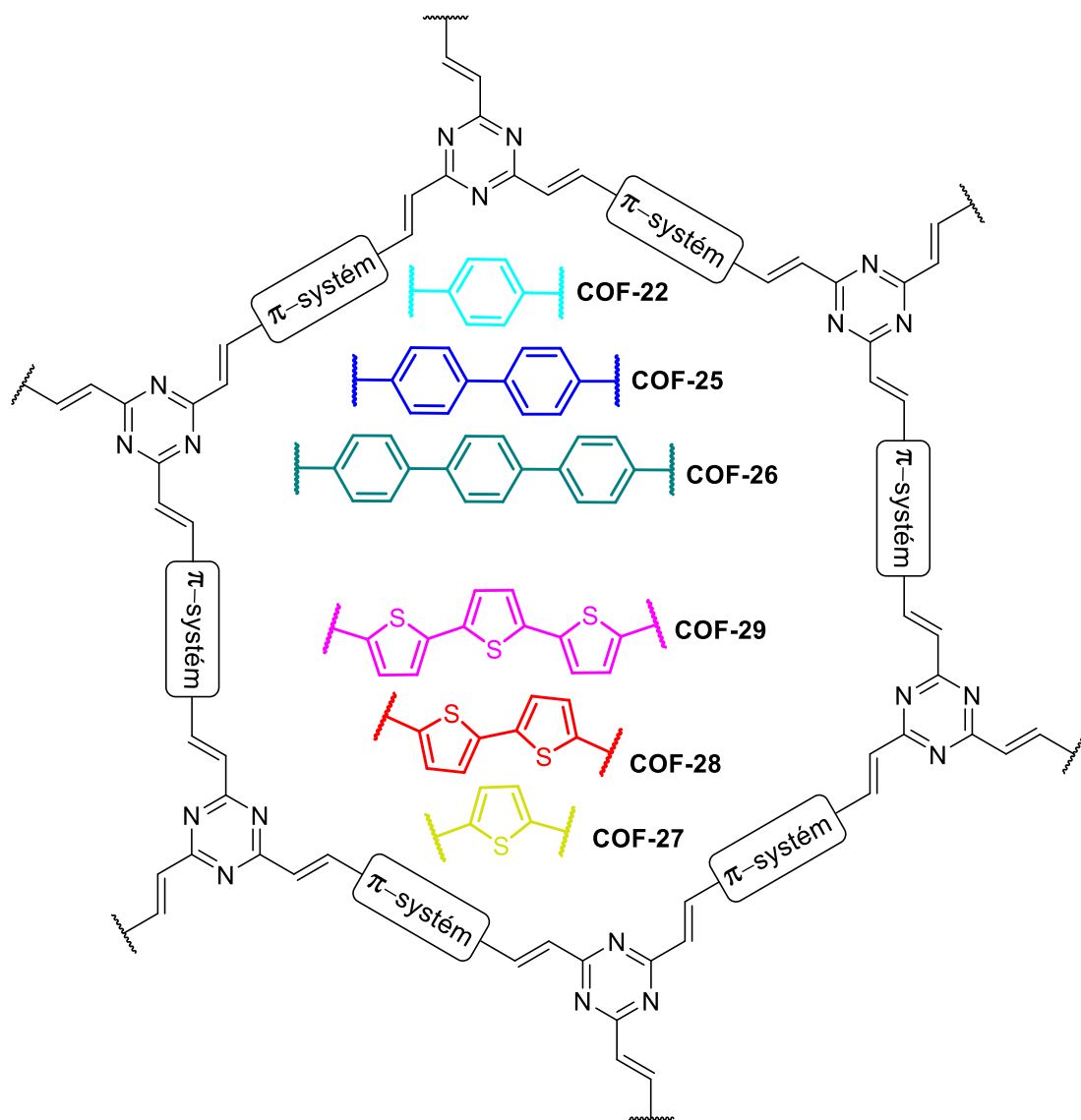
Schéma 37 - Příprava kovalentní organické sítě **COF-22** kyselou katalyzovanou kondenzací (opt. 7).

Kyselou katalyzovaná solvotermální syntéza byla vedena dle modifikovaného Yaghiho literárního postupu.^[71] Do 25 ml skleněné ampule byl předložen 1 ekv. TMT **25** (20 mg, 0,16 mmol), 1,5 ekv. tereftaldehydu **22** (32 mg, 0,24 mmol), 1,5 ml mesitylenu, 1,5 ml 1,4-dioxanu a 0,7 ml TFA. Připravený roztok byl zmrazen v kapalném N₂ a atmosféra nad roztokem byla evakuována. Poté byla reakční směs roztavena v ultrazvukové lázni a reakční směs byla sonifikována při laboratorní teplotě po dobu 15 min. Tento „freeze-pump-thaw“ cyklus byl 3× zopakován. Následně byla skleněná ampule hermeticky uzavřena a reakční směs byla zahřívána pod vakuem ($\approx 10 \text{ Torr}$) na 150 °C po dobu 3 dní. Reakční směs byla ochlazená na laboratorní teplotu a vyloučená sraženina byla oddělena filtrací. Izolovaná polymerní síť byla důkladně promyta acetonem, MeOH a 0,1 M NH₄OH ve vodném methanolu (50 %). Surový produkt byl následně promýván methanolem a chloroformem v Soxhletově extraktoru po dobu 18 hod. Produkt byl následně sušen za vakua při 120 °C po dobu 8 hod. Tímto způsobem bylo připraveno 41 mg (78 %) nerozpustné žluté pevné látky **COF-22**. Elementární analýza pro C₃₆H₂₈N₆; vypočteno: C (79,31 %), H (5,14 %), N (15,42 %); nalezeno: C (65,27 %), H (4,75 %), N (11,86 %). IR (neat): $\nu = 3363, 1693, 1627, 1504, 1368, 1204, 975, 834, 514 \text{ cm}^{-1}$.

3 VÝSLEDKY A DISKUZE

3.1 Úvodní shrnutí

Pracovní skupina prof. Bureše se od roku 2020 zabývá přípravou a charakterizací konjugovaných 2D kovalentních organických sítí na bázi uhlíku. Tento aktuální projekt je tedy cílený na novou generaci sp^2c -COFs se stabilními olefinickými spojovacími vazbami (viz kapitola 1.7). Tato diplomová práce je pionýrskou prací v rámci ÚOChT, ve které je poprvé řešena problematika kovalentních organických sítí. Proto bylo hlavním cílem této práce reálně se seznámit s úskalími syntézy COFs, s požadavky na jejich čištění či skladování nebo možnostmi jejich charakterizace dostupnými analytickými metodami. Nabyté poznatky sepsané v této práci by měly sloužit ostatním členům pracovní skupiny jako zdroj cenných informací pro následný efektivní vývoj nových COFs.



Obrázek 9. Obecné schéma navržených 2D sp^2c -COFs.

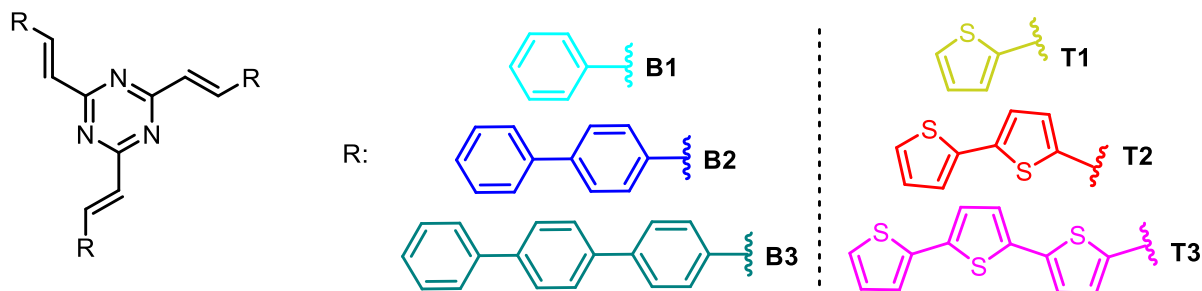
VÝSLEDKY A DISKUZE

Jak již vyplývá z literární rešerše, pro tvorbu sp^2c -COFs se nejčastěji využívá Knoevenagelovy kondenzace, při níž je klíčovým stavebním blokem monomer s aktivní methyl(en)ovou skupinou. Z tohoto pohledu je v současnosti velmi populární stavební jednotkou C_3 -symetrický 1,3,5-trimethyl-*s*-triazin, který snadno podléhá kyselé i bazicky katalyzované kondenzaci s odpovídajícími monomerními aldehydy (viz kapitola 1.7.2). V rámci této diplomové práce proto byla navržena série sp^2c -COFs s centrálním triazinovým skeletem, u níž je měněna velikost buňky (póru) a elektronová hustota uvnitř sítě pomocí systematické obměny π -systému. Jelikož triazinová jednotka slouží jako uzel kovalentní sítě, modifikaci π -systému lze provést vhodnou volbou výchozích aldehydů. Z tohoto pohledu byla vybrána série C_2 -symetrických dialdehydů (**22**, **28**, **43**, **46**, **47**, **48**), které mohou po kondenzaci s 1,3,5-trimethyl-*s*-triazinem **25** poskytovat finální 2D sp^2c -CTFs s hexagonální geometrií (*Obrázek 9*). Hrana buňky tedy může být tvořena aromatickým π -systémem na bázi 1,4-fenylenové (**COF-22**), bifenylenové (**COF-25**) nebo terfenylenové jednotky (**COF-26**). Analogicky byla navržena i heteroaromatická série založená na 2,5-thienylenových spojkách (**COF-27–COF-29**).

sp^2c -CTFs jsou v drtivé většině případů syntetizovány solvotermální metodou v zatavené Pyrexové trubici, což s sebou přináší řadu nevýhod (viz kapitola 1.4). Proto je obecně snahou ladit reakční podmínky syntézy tak, aby bylo možné získat krystalické materiály i bez nutnosti práce za hlubokého vakua po „freeze-pump-thaw“ cyklech, apod. Z navržené série sp^2c -CTFs jsou **COF-22** a **COF-25** již literárně známé materiály (viz kapitola 1.7.2). Studie popisující jejich syntézu se tak staly předlohou pro experimentální část této DP.^{[60],[66],[67],[71]} Naopak dosud nebyla publikována žádná práce, ve které by byla uvedena syntéza sp^2c -CTFs s 2,5-thienylenovými π -můstky. V experimentální části bylo usilováno především o ověření publikovaných syntetických postupů a o další optimalizaci reakčních podmínek, které by mohly být dále aplikovány i při přípravě ostatních navržených 2D sp^2c -CTFs. Hlavním cílem experimentální části tedy bylo celkové zjednodušení syntézy popsaných **COF-22** a **COF-25** a generalizace těchto postupů pro širší portfolio monomerních substrátů za současného zachování požadované krystalinity cílových materiálů.

Jelikož jsou kovalentní organické sítě nerozpustné a netavitelné materiály, byla pro snazší identifikaci a charakterizaci cílových **COF-22**, **COF25–COF29** navržena a připravena srovnávací série nízkomolekulárních modelových sloučenin fenylového **B1–B3** a thiofenového typu **T1–T3** (*Obrázek 10*) nesoucí v každé periferní větvi jedno (**B1**, **T1**), dvě (**B2**, **T2**) nebo tři (hetero)aromatická jádra (**B3**, **T3**). U těchto modelových sloučenin je navíc

předpokládáno, že jejich optoelektronické vlastnosti budou blízké polymerním COF-22, COF25–COF29.



Obrázek 10 – Srovnávací série modelových nízkomolekulárních sloučenin vycházející ze struktury navržených 2D sp^2c -CTFs.

Krystalinita připravených kovalentních sítí byla primárně zkoumána pomocí rentgenové práškové difrakce (PXRD). Struktura a čistota vybraných kovalentních sítí byla ověřena pomocí IČ spektroskopie a elementární analýzou. Jejich termální a emisivní vlastnosti byly stanoveny pomocí diferenční skenovací kalorimetrie a fluorescenční spektroskopie v pevné fázi a tyto vlastnosti byly porovnány s odpovídajícími modelovými sloučeninami.

3.2 Shrnutí syntézy aldehydů a trimethyltriazinu

Tříkroková syntéza klíčového 1,3,5-trimethyl-*s*-triazinu **25** byla vedena dle literárního postupu (viz *Schéma 24*).^[60] TMT **25** byl syntetizován z levných a dostupných výchozích látek, konkrétně acetonitrilu a ethanolu. Tato směs rozpouštědel byla probublávána plynným HCl za vzniku bílé krystalické soli imidoesteru **29**. Po její neutralizaci pomocí K_2CO_3 byl surový imidoester za kyselé katalýzy (AcOH) cyklizován na kýžený TMT **25**, jenž byl čištěn atmosférickou destilací. TMT **25** byl získán v celkovém 43% výtěžku (lit.^[74] 95 %) jako pomalu krystalizující bezbarvá pevná látka intenzivního zápachu. Způsob přípravy spočívající v cyklotrimerizaci acetonitrilu pomocí anhydridu trifluormethansulfonové kyseliny neposkytoval v rozporu s literaturou^[83] cílový TMT **25**, ale po zpracování reakční směsi byly izolovány pouze výchozí látky.

Pro přípravu modelových sloučenin a navržených 2D sp^2c -CTFs bylo třeba mít k dispozici sérii (hetero)aromatických mono- a dialdehydů. (Hetero)aromatické karbaldehydy **32**, **37**, **39**, **44** a **45** jsou komerčně dostupné. Nicméně díky vyšší nákupní ceně karbaldehydů **32**, **37** a **39** byly tyto látky spolu s nedostupným terfenylkarbaldehydem **34** připraveny jednonásobnou Suzukiho-Miyaurovou reakcí za standardních katalytických podmínek z levných a běžně dostupných výchozích látek. Karbaldehydy **32**, **34**, **37** a **39** byly izolovány v uspokojivých výtěžcích 75–83 % (*Schéma 38*). Z požadovaných C_2 -symetrických

dikarbaldehydů jsou opět sloučeniny **22**, **28**, **46** a **47** komerčně dostupné. Nicméně z ekonomického hlediska byl dikarbaldehyd **28** rovněž připraven analogicky jednonásobnou Suzukiho-Miyaurovou reakcí. Dvounásobné křížové spojení bylo využito při syntéze nekomerčního dikarbaldehydu **43** (Schéma 38). Terthienyldikarbaldehyd **48** je rovněž komerčně nedostupný, nicméně byl v laboratoři k dispozici díky předešlému výzkumu. Všechny připravené aldehydy **28**, **32**, **34**, **37**, **39** a **43** (i TMT **25**) byly plně charakterizovány pomocí bodů tání, hmotností EI nebo MALDI spektrometrie, IČ a ^1H (^{13}C) NMR spektroskopie.

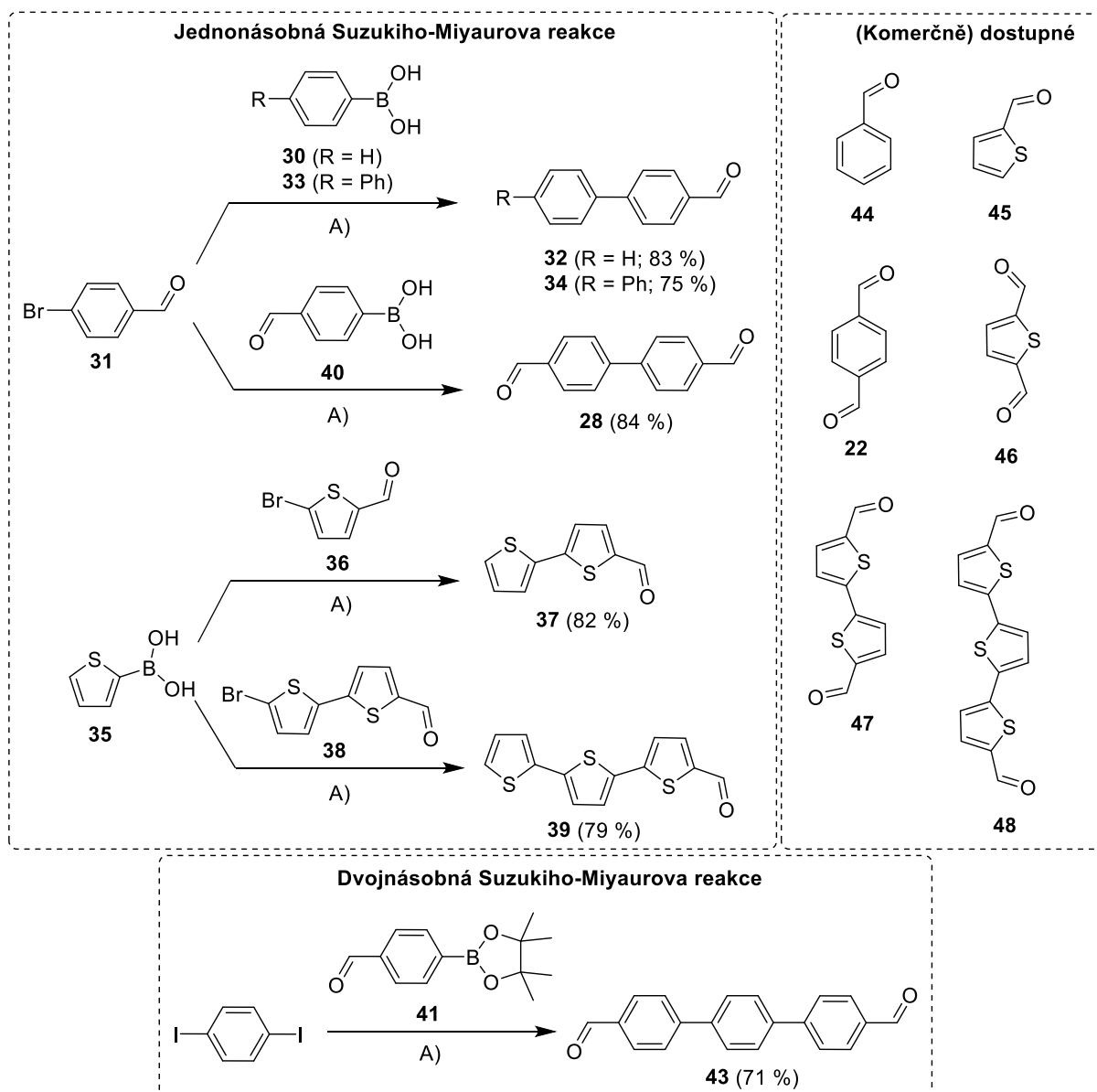


Schéma 38. Příprava požadovaných (hetero)aromatických mono- a dialdehydů pomocí Suzukiho-Miyaurovy reakce dle obecné metody A) [$\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$], Na_2CO_3 , $\text{THF}/\text{H}_2\text{O}$ 4:1.

3.3 Shrnutí syntézy nízkomolekulárních modelových sloučenin

Pro snazší identifikaci a charakterizaci nerozpustných 2D sp^2c -CTFs byla navržena srovnávací série nízkomolekulárních modelových sloučenin fenylového **B1–B3** a thiofenového typu **T1–T3** (Obrázek 10). Z těchto modelových molekul je literárně známou pouze sloučenina **B1**.^[73] Modelová molekula **B1** byla tedy připravována dle literárního postupu z TMT **25** a benzaldehydu **44** za využití bazicky katalyzované, trojnásobné Knoevenagelovy kondenzace. Syntéza byla vedena v prostředí 20% KOH v methanolu. Sloučenina **B1** byla po sloupcové chromatografii izolována v 77% výtěžku (lit. 87 %).^[73] Za uvedených reakčních podmínek (I) byl bez problémů izolován i thienylový analog **T1** ve srovnatelném výtěžku (Schéma 39A).

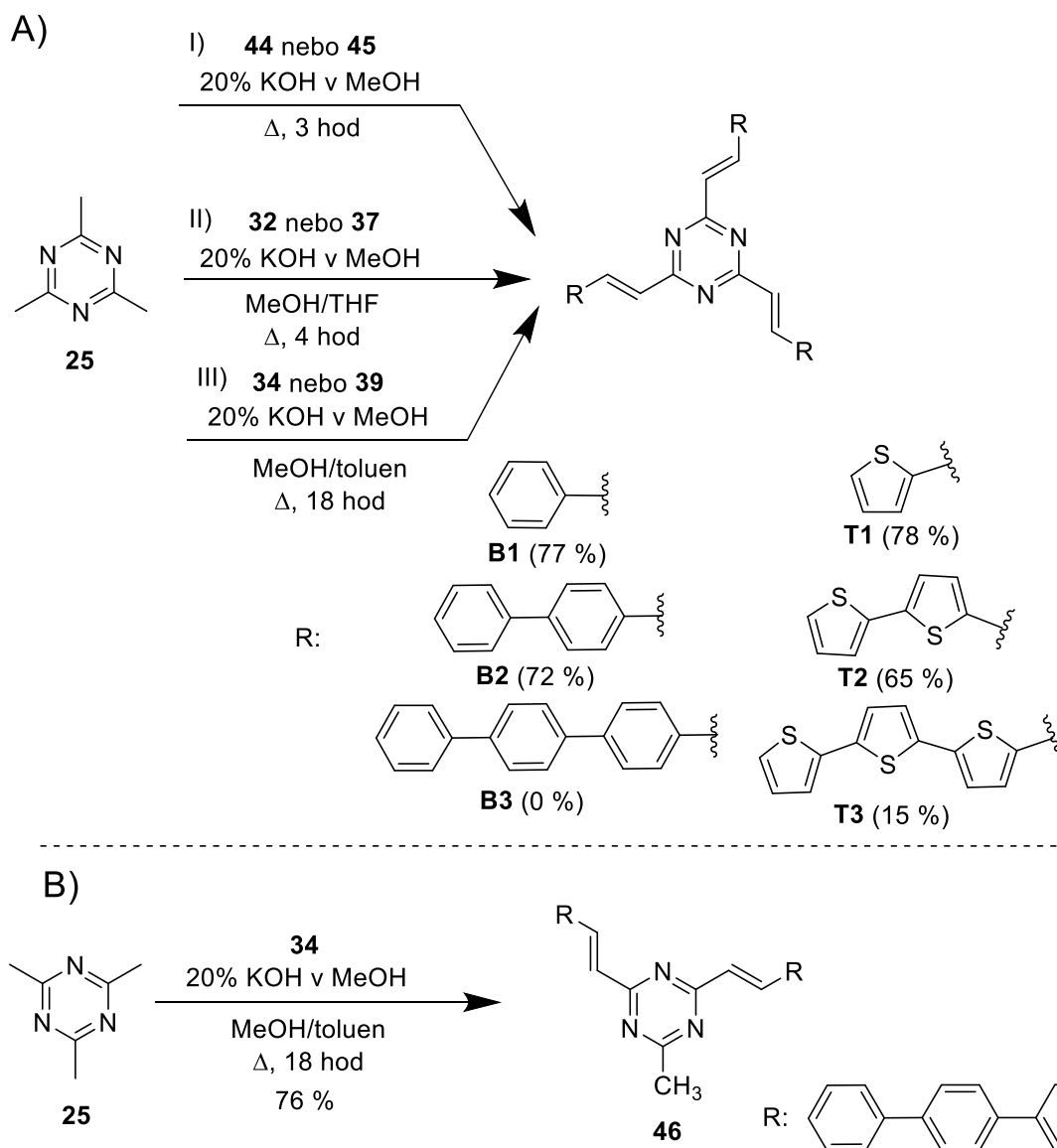


Schéma 39 – Shrnutí syntézy nízkomolekulárních modelových sloučenin **B1–B3** a **T1–T3**.

Ostatní nové modelové sloučeniny **B2–B3** a **T2–T3** byly připravovány analogickou, bazicky katalyzovanou Knoevenagelovou kondenzací z odpovídajících (hetero)aromatických karbaldehydů (**32**, **34**, **37** a **39**), viz *Schéma 39A*. Nicméně u modelových sloučenin dochází s narůstajícím počtem (hetero)jader k očekávanému snižování rozpustnosti v běžných org. rozpouštědlech, proto bylo nutné optimalizovat reakční podmínky i způsob čištění. Proto byla syntéza modelových sloučenin **B2** a **T2** s periferními bifenylovými a bithienylovými větvemi opět vedena v 20% KOH v MeOH, nicméně jako pomocné rozpouštědlo byl využit THF (reakční podmínky II) zajišťující dostatečnou rozpustnost výchozích aldehydů i meziproductů jedno/dvojnásobné kondenzace. Modelové sloučeniny **B2** a **T2** byly izolovány v uspokojivých výtěžcích 72 a 65 %.

Další prodloužení π -systému má za následek již dramatické snížení rozpustnosti modelových sloučenin (**B3**, **T3**) v běžných org. rozpouštědlech. Díky tomu bylo třeba optimalizovat složení směsi rozpouštědel tak, aby byla zajištěna alespoň částečná rozpustnost disubstituovaného meziproductu (za varu reakční směsi) umožňují zdárný průběh kondenzační reakce do třetího stupně. Toho bylo při syntéze sloučeniny **T3** dosaženo přidávkou výševroucího toluenu, který současně zajišťoval i dostatečnou rozpustnost výchozího aldehydu **39** (reakční podmínky III). Tímto postupem byla po ochlazení reakční směsi získána směs produktů jedno až trojnásobné kondenzace. Minimálně rozpustná cílová sloučenina **T3** byla oddělena od nežádoucích mono a disubstituovaných meziproductů pomocí opakované krystalizace z toluenu. Nicméně omezená rozpustnost meziproductů při kondenzaci i ztrátový způsob čištění měly za následek nízký izolovaný výtěžek **T3** (15 %). Jelikož minimální rozpustnost sloučeniny **T3** v běžných deuterovaných rozpouštědlech při 25 °C znemožňovala její charakterizaci pomocí NMR spektroskopie, byla její struktura a čistota ověřena pouze pomocí hmotností MALDI spektrometrie a elementární analýzou. Naopak všechny snahy o přípravu terfenylové modelové sloučeniny **B3** byly neúspěšné. Při všech optimalizačních pokusech byl vždy z reakční směsi výhradně izolován nerozpustný meziproduct dvojnásobné kondenzace **46** (*Schéma 39B*), jehož přítomnost byla zcela jasně potvrzena hmotnostní MALDI spektrometrií (100 % intenzita).

Všechny nové, v literatuře dosud nepopsané modelové sloučeniny **B2** a **T1–T3** byly plně charakterizovány dostupnými analytickými metodami.

3.4 Shrnutí syntézy navržených kovalentních organických sítí

Ve vzorových pracích^{[60],[66],[67],[71]} jsou obecně syntézy COF-22 a COF-25 vedeny v zatavených Pyrexových trubicích či autoklávech s teflonovou vložkou se vstupními

množstvími monomerů v jednotkách miligramů. Často je reakční směs zahřívána za hlubokého vakua (<1 Torr) po předchozích „freeze-pump-thaw“ cyklech. Autoři navíc nekomentují reprodukovatelnost těchto syntéz za současného zachování krystalinity připravených materiálů. Jelikož běžné vakuové pumpy v laboratořích ÚOChT neumožňují dosažení takto nízkých tlaků a zatavitelné Pyrexové trubice nepatří mezi běžné vybavení, byly pro ověření publikovaných postupů využity buď skleněné autoklávy anebo skleněné evakuovatelné ampule. Ty však nejsou konstruovány tak, aby byly schopny udržet hluboké vakuum po dobu několika dní. Z toho vyplývá, že při syntézách **COF-22** a **COF-25** nemohly být zcela důsledně dodrženy popsané experimentální podmínky, které by měly zaručovat požadovanou vysokou krystalinitu těchto materiálů. Nicméně hlavní snahou tohoto výzkumu bylo naopak přiblížení syntézy navržených CTFs běžným laboratorním podmínkám. Proto se i navážky vstupních monomerů pohybovaly řádově v desítkách mg.

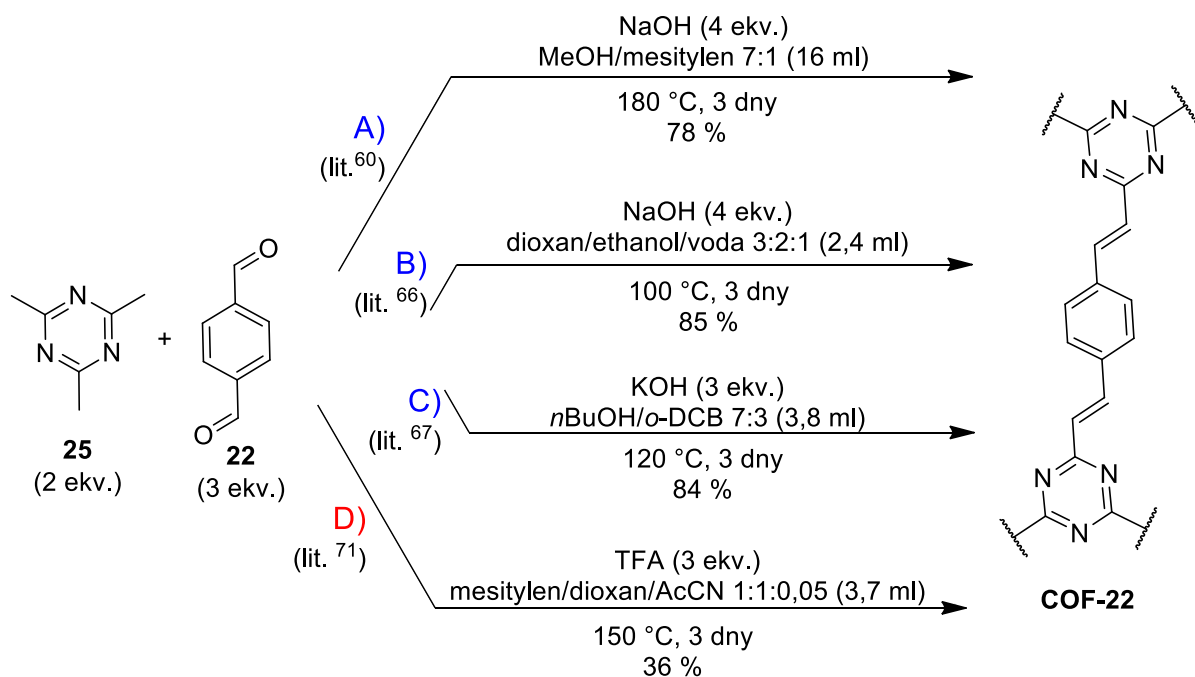
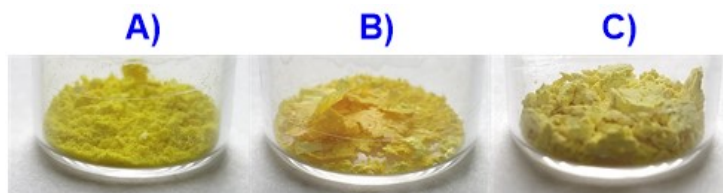


Schéma 40 – Příprava **COF-22** pomocí *bazicky* (podmínky A–C) a *kyselého katalyzované kondenzace* (podmínky D).

Díky komerční dostupnosti a nízké ceně tereftaldehydu **22** byla optimalizace přípravy sp^2 c-CTFs primárně zaměřena na **COF-22**. Publikované postupy věnující se bazicky katalyzované přípravě **COF-22** se liší složením a poměrem rozpouštědel, typem použité báze a reakčními teplotami.^{[60],[66],[67]} Na základě těchto tří postupů byly provedeny modifikované, *bazicky* katalyzované přípravy **COF-22** (Schéma 40, podmínky A–C). Výchozí TMT **25** (25 mg, 0,2 mmol), tereftaldehyd **22** (40 mg, 0,3 mmol) a odpovídající báze byly předloženy do skleněného autoklávu (50 ml) a rozpouštěny v uvedených směsích rozpouštědel.

Po uzavření autoklávu byly reakční směsi zahřívány na definovanou teplotu po dobu tří dnů. Po uplynutí reakční doby byly vyloučené sraženiny odfiltrovány a postupně promývány běžnými rozpouštědly (voda, methanol, aceton, THF, DCM). Následně byly izolované produkty sušeny ve vakuové pídce při 120 °C po dobu 8 hod. Výtěžky **COF-22** se za uvedených podmínek pohybovaly v rozmezí 78–85 % a jsou srovnatelné s literaturou (80–89 %).^{[60],[66],[67]} Fotografie žlutých prášků **COF-22**, které byly získány těmito třemi syntetickými postupy, je dostupná na *Obrázku 11*.



Obrázek 11. Fotografie prášků **COF-22** získané *bazicky* katalyzovanou kondenzací za podmínek *A–C*.

Yaghiho kolektiv^[71] vyvinul kysele katalyzovanou kondenzací poskytující vysoce krystalický bifenylový analog **COF-25**, jelikož za podmínek bazické katalýzy nebyly tito autoři schopni izolovat **COF-25** v požadované krystalinitě. Thomas a spol.^[60] naopak ve své studii tvrdí, že touto kysele katalyzovanou cestou nebyli schopni získat krystalický **COF-22**. Proto byly v rámci experimentální části věnovány další syntetické snahy optimalizaci kysele katalyzované kondenzace, která by poskytovala **COF-22** s vysokou mírou krystalinity. Originální postup *kysele* katalyzované kondenzace vyžaduje zastavitelnou Pyrexovou trubici a práci za hlubokého vakua. Proto byla tato syntéza nejprve modifikována tak, aby byla uzpůsobena dostupnému laboratornímu vybavení (*Schéma 40*, podmínky **D**). Touto kysele katalyzovanou kondenzací (postup blízký optimalizované přípravě, viz kapitola 2.5) byl **COF-22** izolován opět jako žlutý prášek, avšak ve výrazně nižším výtěžku (36 %) oproti bazicky katalyzovaným postupům.

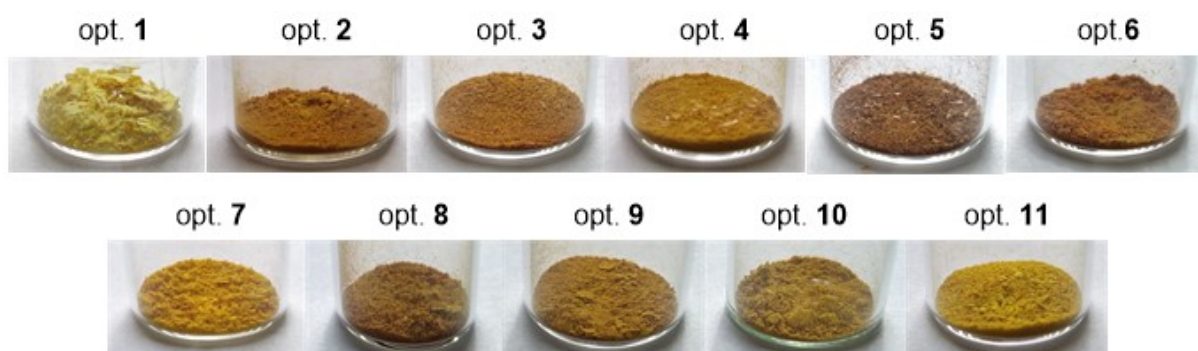
Bylo tedy zřejmé, že i kysele katalyzovanou kondenzací lze **COF-22** připravit, nicméně výsledky práškové RTG difrakce odhalily amorfní charakter tohoto materiálu. Proto byla provedena další série optimalizačních experimentů kysele katalyzované přípravy **COF-22** (*Tabulka 1*), které měly za cíl zvýšení výtěžku a krystalinity tohoto sp²c-CTF za současného zjednodušení Yaghiho protokolu.^[71] Při těchto optimalizacích byly vedeny experimenty buď pod evakuovanou („freeze-pump-thaw“ cyklus), inertní či běžnou atmosférou, byla měněna reakční teplota a složení směsi rozpouštědel (s/bez AcCN) nebo byl studován vliv míchání reakční směsi. Byla provedena i záměna rozpouštědel při čištění produktů v Soxhletově extraktoru. Tyto optimalizační experimenty obecně poskytovaly vyšší výtěžky **COF-22** (≈ 70–95 %) ve srovnání s původním protokolem **D**, nicméně vizuální vzhled získaných

VÝSLEDKY A DISKUZE

materiálů byl velmi různorodý (Obrázek 12). Ve srovnání se žlutými prášky COF-22 získanými bazicky katalyzovanou kondenzací, byly tyto produkty optimalizačních experimentů zbarveny do tmavších odstínů (od světle oranžové až po hnědou). Pro další charakterizaci proto byly vybrány COF-22 vizuálně blízké „bazickým“ analogům (optimalizace 2, 4, 7 a 11). Výsledky charakterizace těchto vybraných materiálů budou podrobně diskutovány v kapitole 3.5.

Tabulka 1 – Optimalizační experimenty *kysele* katalyzované kondenzace COF-22.

Optimalizace	Atmosféra	Teplota [°C]	Míchání	AcCN	Promývání	Výtěžek [%]
1 (D)	evakuovaná	150	×	✓	MeOH	36
2	inertní Ar	150	×	✓	MeOH	81
3	inertní Ar	150	✓	✓	MeOH	74
4	inertní Ar	150	✓	×	MeOH	81
5	běžná	150	✓	✓	MeOH	83
6	inertní Ar	150	×	×	MeOH, CHCl ₃	79
7	evakuovaná	150	×	×	MeOH, CHCl ₃	78
8	evakuovaná	150	×	×	EtOH, THF, aceton	96
9	inertní Ar	120	×	×	aceton, THF	74
10	evakuovaná	120	×	×	aceton, THF	70
11	inertní Ar	120	×	✓	aceton, THF	74



Obrázek 12 – Fotografie vzorků COF-22, které byly získány optimalizovanými postupy *kysele* katalyzované kondenzace.

Nicméně z optimalizačních experimentů a charakterizačních analýz jasně vyplývá, že pro získání COF-22 není důvod striktně dodržet Yaghiho protokol.^[71] Na rozdíl

od pozorování Thomasovi skupiny^[60] bylo jasně prokázáno, že pomocí kyselé katalýzy lze získat **COF-22** s krystalickým charakterem a to i za zjednodušených experimentálních podmínek (PXRD analýza – kapitola 3.5). Bylo demonstrováno, že **COF-22** s podobnými mírami krystalinity lze získat jak při reakci za hlubokého vakua, tak i při kondenzaci v běžném skleněném autoklávu pod inertní Ar atmosférou. Odpadá tedy nutnost zdlouhavých „freeze-pump-thaw“ cyklů. Výševroucí směs rozpouštědel mesitylen/1,4-dioxan 1:1 je dále dostačující pro zajištění optimálního průběhu reakce, vliv přítomnosti AcCN na krystalinitu materiálu nebyl prokázán. Naopak míchání reakční směsi mělo spíše nežádoucí efekt. Tyto poznatky budou využity při dalších optimalizačních experimentech kyselé katalyzované kondenzace **COF-22**.

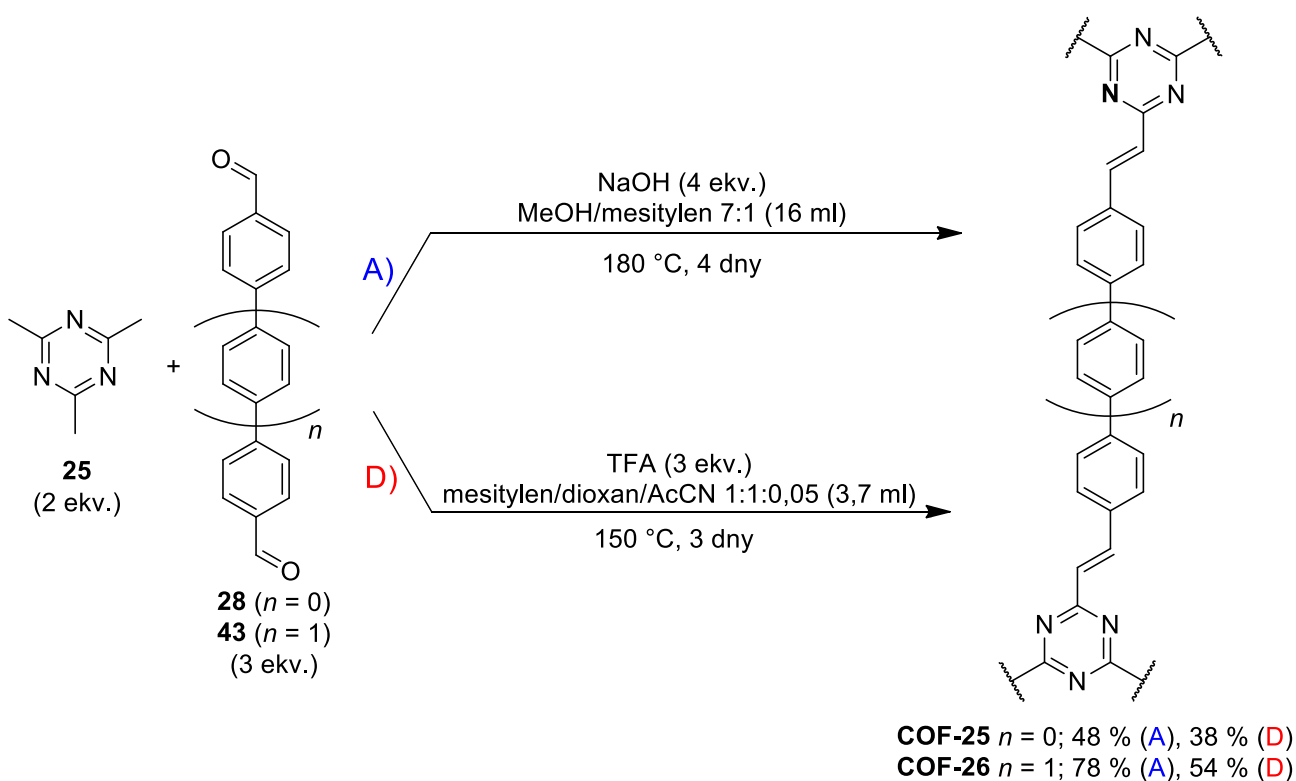
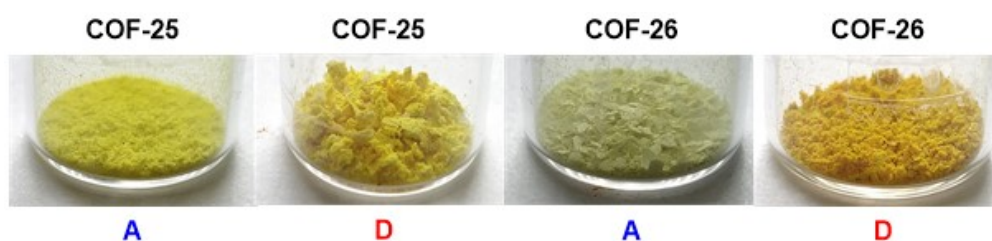


Schéma 41 – Příprava navržených kovalentních sítí **COF-25** a **COF-26** pomocí *bazicky* (podmínky *A*) a *kyselé* katalyzované kondenzace (podmínky *D*).

Pozornost byla zaměřena i na přípravu dále navržených sp^2c -CTFs, konkrétně na syntézu bifenylového **COF-25** a terfenylového analoga **COF-26**. **COF-25** s bifenylovým π -můstkem byl dosud připraven pouze Yaghiho skupinou,^[71] úspěšná syntéza krystalického terfenylového **COF-26** nebyla dosud v literatuře uvedena. *Kyselé* katalyzovanou kondenzací mezi bifenyldikarbaldehydem **28** a TMT **25** (Schéma 41) byl Yaghiho modifikovaným postupem za podmínek **D** izolován **COF-25** v 38% výtěžku (lit.^[71] 68%). Nicméně krystalinita připraveného **COF-25** byla ve srovnání s Yaghiho materiálem zanedbatelná (viz kapitola 3.5). Pravděpodobným důvodem může být nedodržení striktních experimentálních

podmínek (zatavitelná Pyrexová trubice, hluboké vakuum < 1 Torr, apod.). Nejvyšší krystalinity bylo při syntéze základního **COF-22** *bazickou* cestou dosaženo za reakčních podmínek **A** (kapitola 2.5). Proto byly tyto podmínky aplikovány i při syntéze analogů **COF-25** a **COF-26** (*Schéma 41*). Nicméně *bazická* cesta poskytovala pouze čistě amorfní materiál **COF-25**. V případě terfenylového **COF-26** docházelo za podmínek **A** pouze k nízkému zesíťování monomerních jednotek (**25+43**). *Kysele* katalyzovanou kondenzací (podmínky **A**) byl izolován **COF-26** s nežádoucím, vysoce amorfním charakterem. Fotografie izolovaných materiálů **COF-25** a **COF-26** je k dispozici na *Obrázku 13*. Další optimalizace reakčních podmínek, které by poskytovaly krystalické **COF-25** a **COF-26**, bude předmětem následujícího výzkumu.



Obrázek 13. Fotografie prášků **COF-25** a **COF-26** získané *bazicky* (podmínky **A**) a *kysele* katalyzovanou kondenzací (podmínky **D**).

Úspěšné začlenění thiofenových jednotek do kovalentních organických sítí je velmi vzácné,^[84] proto je tato heterocyklická jednotka dosud součástí pouze jednoho známého sp^2c -COFs.^[85] Nicméně v rámci experimentální části byly provedeny pilotní experimenty ve snaze syntetizovat navržené **COF-27–COF-29** z TMT **25** a dialdehydů **46–48** za *bazické* katalýzy (podmínky **A**). Při těchto pilotních syntézách však docházelo pouze k zčernání (karbonizaci) reakčních směsí bez možnosti izolace jakýchkoli nerozpustných produktů. Z časových důvodů však nebyly tyto syntetické snahy dále rozvíjeny.

3.5 Charakterizace připravených kovalentních organických sítí

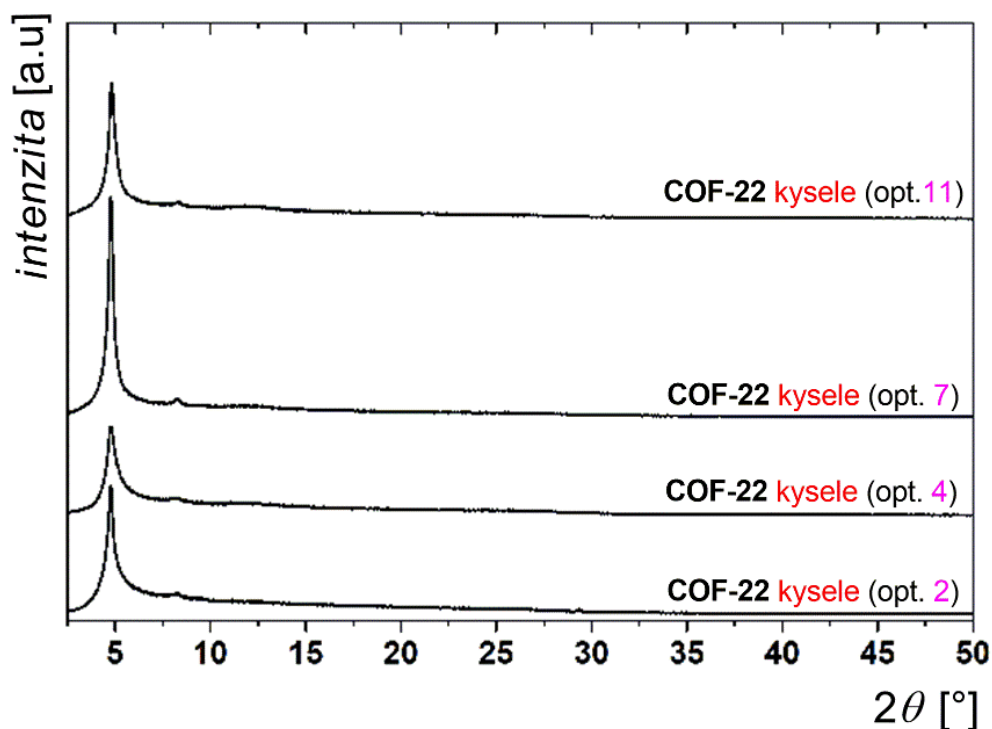
Jelikož jsou COFs obecně nerozpustné a netavitelné materiály, nebylo možné připravené polymerní materiály charakterizovat např. pomocí NMR spektroskopie. Proto byly zvoleny takové analytické techniky, které nevyžadují rozpustnost vzorků. Jak bývá i literatuře běžné, tyto připravené materiály byly charakterizovány pomocí rentgenové práškové difrakce (PXRD), IČ spektroskopie, elementární analýzy a diferenční skenovací kalorimetrie (DSC).

V publikacích nebývá obecně uvedeno, jak připravené polymerní sp^2c -CTFs skladovat. Proto byly syntetizované polymerní materiály po vysušení běžně umístěny do zavíčkovaných lékovek, ve kterých byly skladovány po dobu několika dnů až měsíců před jejich následnou

analýzou/charakterizací. Pórovitá struktura těchto materiálů je předurčena pro uskladnění běžných plynů, nicméně nebylo předpokládáno, že k výrazné sorpci např. vzdušné vlhkosti by mohlo docházet již za uvedených podmínek skladování. Proto byly všechny analýzy uskutečněny s polymerními materiály, které byly sice vakuově vysušeny, ale zdaleka ne ihned před vlastními měřeními. Následná přítomnost vody ve vzorcích byla potvrzena pomocí DSC a IČ spektroskopie, což demonstruje velmi silnou hygroskopicitu připravených materiálů. Nicméně z časových důvodů již nebylo možné vybrané vzorky podrobit uvedeným analýzám ihned po jejich vakuovém vysušení.

3.5.1 Rentgenová strukturní analýza

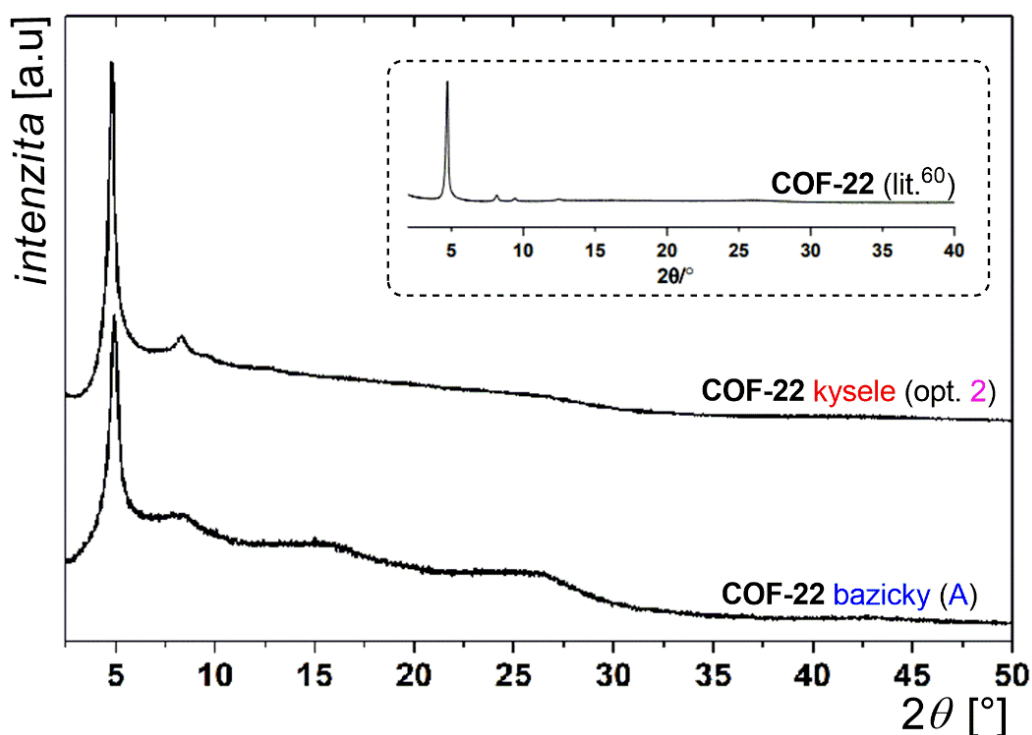
Hlavní technikou, která se využívá pro určení krystalinity připravených polymerních sítí, je prášková rentgenová difrakce (PXRD). Typický difrakční záznam, definující vysokou krystalinitu COF, je tvořen prvním ostrým píkem (značícím nejsilnější difrakční intenzitu) indikujícím vysoce periodickou strukturu vzorku a jeho krystalický charakter. Následující píky s malou difrakční intenzitou lze využít při znalosti simulovaných spekter k určení parametrů buňky a typu vrstvení. Platí tedy, že analyzovaný materiál je tím víc krystalický (pravidelný), čím intenzivnější a ostřejší je pík ležící kolem hodnoty $2\theta \approx 5^\circ$, naopak široké, málo intenzivní píky vystupující z pozadí PXRD záznamu jsou typické pro nepravidelné struktury s vysokým amorfním podílem.



Obrázek 14 – PXRD spektra vybraných COF-22 připravené optimalizovanými *kysele* katalyzovanými kondenzacemi.

VÝSLEDKY A DISKUZE

Z kapacitních a časových důvodů bylo pro PXRD analýzu vybráno celkově 11 vzorků: **COF-22** – **bazicky** (A, B) a **kysele** (opt. 1, 2, 4, 7, 11); **COF-25** – **bazicky** (A) a **kysele** (D); **COF-26** – **bazicky** (A) a **kysele** (D). Z *Obrázku 14* je patrné, že difraktogramy materiálů **COF-22** jsou si velmi podobné, přičemž se v zásadě liší pouze intenzitou hlavního difrakčního píku ($2\theta \approx 5^\circ$). Z toho vyplývá, že všechny vybrané optimalizační experimenty **kysele** katalyzované kondenzace poskytovaly **COF-22** s krystalickým charakterem. Nejvyšší míru krystalinity vykazoval **COF-22** připravený optimalizačním experimentem 7 (viz *Tabulka 1*, kapitola 2.5). Nicméně i ostatní měřené **COF-22** v rámci této série vykazovaly dostatečnou míru krystalinity. V literatuře dosud nebyla uvedena žádná studie, ve které by byl představen krystalický **COF-22** získaný **kysele** katalyzovanou kondenzací. Naopak syntetické pokusy Thomasovy skupiny poskytovaly pouze amorfní **COF-22**.^[60]



Obrázek 15 – Srovnání PXRD záznamů **COF-22** připraveného **bazickou** (A) a **kysele** (opt. 2) katalyzovanou kondenzací. Vložen PXRD záznam **COF-22**, který byl připraven modifikovanou bazickou cestou A^[60].

Srovnání PXRD paternu **COF-22** získaného **kysele** (opt. 2) a **bazicky** (A) katalyzovanou kondenzací hovoří z pohledu míry krystalinity ve prospěch kyselé cesty (*Obrázek 15*). Pozadí difraktogramu **COF-22** (**bazicky** A) má vyšší difúzní charakter, což značí i vyšší podíl amorfni složky. Pro porovnání je do *Obrázku 15* vloženo PXRD spektrum **COF-22** získané Thomasovou skupinou za srovnatelných syntetických podmínek.^[60] Bazické podmínky B poskytovaly pouze amorfni **COF-22**. Obdobná situace nastala i u ostatních vzorků **COF-25** a **COF-26**, ani zde nebyl pozorován typický PXRD patern. Difrakční záznam

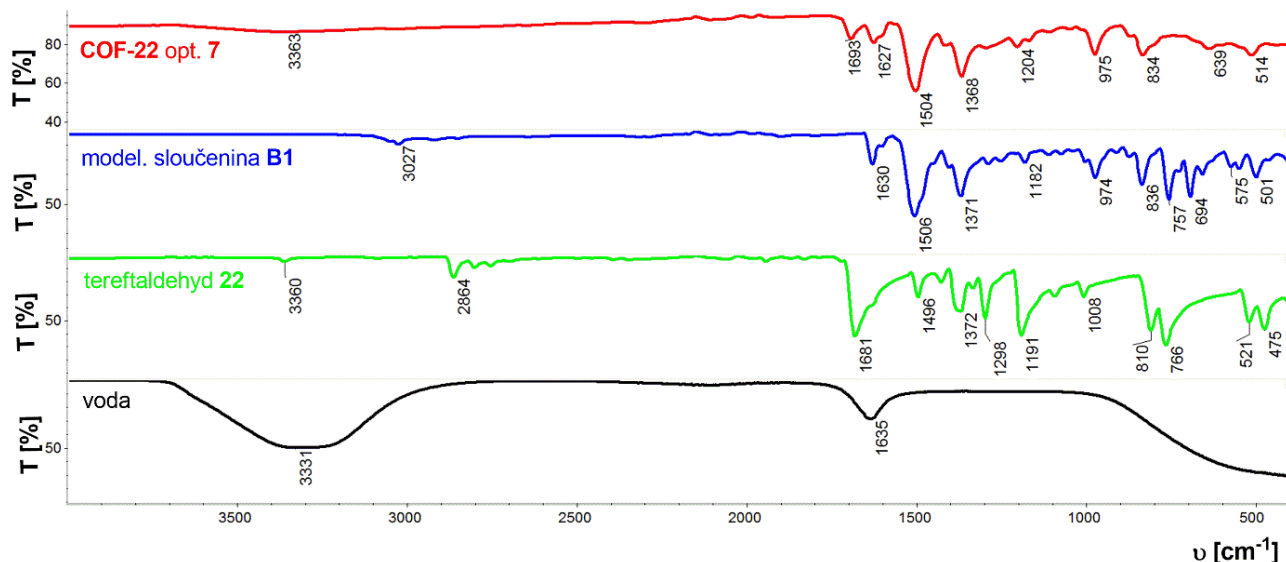
bifenylového **COF-25** připraveného modifikovaným Yaghiho protokolem^[71] vykazoval pouze velmi nízkou míru krystalinity (*Příloha 14*). Naopak difraktogram terfenylového **COF-26**, připraveného bazicky katalyzovanou reakcí, vykazoval velký počet intenzivních difrakcí, což naznačuje přítomnost pouze nízkomolekulárních krystalických aduktů (nízký stupeň zesíťování).

3.5.2 Infračervená spektroskopie

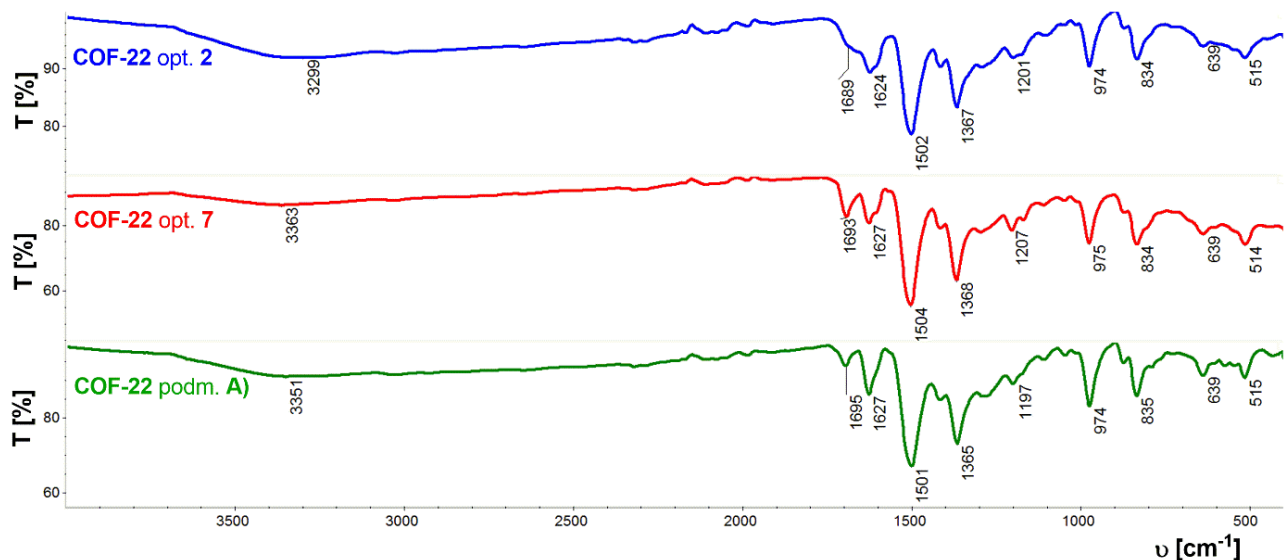
Nejvyšší míru krystalinity difraktogramy odhalily u **COF-22** připraveného **kysele** (opt. 2 a 7) a **bazicky** (A) katalyzovanou kondenzací. Proto byly tyto materiály dále podrobeny strukturální charakterizaci pomocí IČ spektrometrie. Jelikož **COF-22** byl vždy izolován jako zcela nerozpustný materiál, lze očekávat úspěšný průběh kondenzace poskytující polymerní síť za tvorby kovalentních olefinických vazeb. IČ spektrum **COF-22** by mělo být takřka identické s modelovou sloučeninou **B1**. Navíc by ve spektru měla být silně potlačena charakteristická C=O vibrace formylskupin, které se mohou v určité míře vyskytovat pouze na periférii 2D sítě. Tyto skutečnosti jsou zcela jasně demonstrovány na *Obrázku 16*, v němž jsou vyobrazena IČ spektra polymerní sítě **COF-22** (opt. 7), modelové molekuly **B1**, odpovídajícího tereftaldehydu **22** a vody. Je zcela zřejmé, že IČ spektra modelové sloučeniny **B1** a **COF-22** (opt. 7) jsou v rozmezí vlnočtů 1700–800 cm⁻¹ takřka identická. Tato shoda naznačuje, že oba materiály obsahují analogické strukturální motivy, což do značné míry potvrzuje strukturu připraveného **COF-22**. IČ spektrum **COF-22** (opt. 7) navíc dále obsahuje zbytkový signál charakteristické C=O vibrace [$\nu = 1693$ cm⁻¹, viz IČ spektrum tereftaldehydu **22** ($\nu = 1681$ cm⁻¹)] a velmi široký signál v oblasti 3700–3000 cm⁻¹ (vibrace O–H) značící přítomnost vody v analyzovaném vzorku (viz kapitola 3.6).

Na *Obrázku 17* jsou dále demonstrována IČ spektra polymerní sítě **COF-22** získané **bazicky** (A) nebo **kysele** (opt. 2 a opt. 7) katalyzovanou kondenzací. Je zřejmé, že tyto tři materiály vykazují téměř identické IČ záznamy, což potvrzuje stejnou strukturu polymerní sítě bez ohledu na typ použité katalýzy při její syntéze. Tyto tři záznamy se drobně liší pouze v intenzitě O–H vibrace (množstvím přítomné vody) a různě rozvinutým pásem C=O vibrace zbytkových formylskupin.

IČ spektroskopie tedy potvrdila přítomnost stejných strukturálních motivů v analyzovaných materiálech **COF-22**, které jsou shodné s modelovou sloučeninou **B1**. Tato skutečnost potvrzuje očekávanou (navrženou) strukturu polymerní sítě **COF-22**.



Obrázek 16 – IČ spektra polymerního **COF-22** (opt. 7), modelové sloučeniny **B1**, tereftaldehydu **22** a vody.



Obrázek 17 – IČ spektra polymerní sítě **COF-22** získané bazicky (A) nebo kyselé (opt. 2 a opt. 7) katalyzované kondenzace.

3.5.3 Elementární analýza

Nejvyšší míru krystalinity odhalily difraktogramy u **COF-22** připraveného **kyselé** (opt. 2 a 7) a **bazicky** (A) katalyzovanou kondenzací. Proto byly tyto materiály dále podrobeny charakterizaci pomocí elementární analýzy pro určení jejich čistoty.

V literatuře jsou zcela běžně publikovány výsledky elementární analýzy, ve kterých se zastoupení prvků (zejména C a N) liší oproti teorii běžně v jednotkách %. Nicméně procentuální zastoupení prvků v analyzovaných materiálech **COF-22** se oproti teorii liší mnohem výrazněji (Tabulka 2). Zastoupení C i N (v %) je dramaticky nižší, což značí přítomnost dalšího prvku v analyzovaných vzorcích, pravděpodobně kyslíku. Důvodem této

značné odchylky je podle všeho vysoká hygroskopicita připravených materiálů **COF-22**, neboť analyzované vzorky nebyly vakuově sušeny přímo před vlastní analýzou.

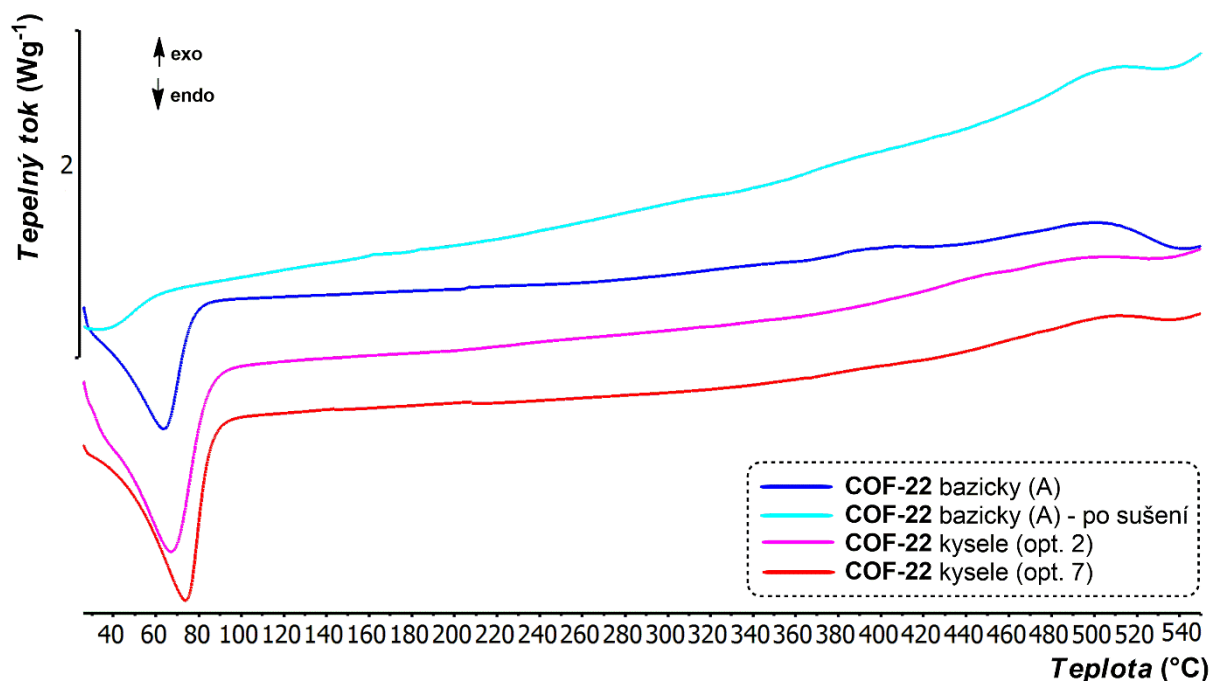
Tabulka 2. Výsledky elementární analýzy polymerní sítě **COF-22**.

Vzorek	C [%] (teorie: 79,31)	H [%] (teorie: 5,14)	N [%] (teorie: 15,42)
COF-22 (opt. 2)	65,93	5,60	10,22
COF-22 (opt. 7)	65,27	4,75	11,86
COF-22 (bazický A)	69,38	4,56	13,37

3.6 Termální vlastnosti

Termální vlastnosti vybraných krystalických kovalentních sítí **COF-22** (bazický A; kysele opt. 2 a opt. 7) byly studovány pomocí diferenční skenovací kalorimetrie (DSC), získané termogramy jsou k dispozici na *Obrázku 18*. DSC záznamy všech studovaných vzorků byly normalizovány k navažované hmotnosti ($W \cdot g^{-1}$). Jelikož byl termální analýzou studován teoreticky vždy stejný materiál, byly očekávány i velmi podobné DSC záznamy. Tento fakt je jasně dokumentován na *Obrázku 18*, v němž je termální průběh všech tří vzorků srovnatelný, potvrzující netavitelný charakter připravených sítí. Široký a výrazný endotermní pík mezi 25–90 °C značí intenzivní dehydrataci adsorbované vody. Přítomnost vázané vody ve vzorcích je tedy zcela jasně potvrzena i další analytickou metodou. Integrační plocha této dehydratace je menší u vzorku **COF-22** (bazický A) oproti vzorkům **COF-22** připravených kysele katalyzovanou kondenzací, což značí vyšší přítomnost vody v posledně jmenovaných vzorcích. Tyto závěry jsou ve shodě s výsledky elementární analýzy (viz *Tabulka 2*). Pokud byl však vzorek **COF-22** (bazický A) vysušen ve vakuové pícce (při 120 °C po dobu 5 hod) a poté okamžitě podroben DSC analýze, byl detekován značný pokles vázaného množství vody. Endotermní dehydratační pík v odpovídajícím termogramu je tedy výrazně potlačen (*Obrázek 18*). DSC analýza tedy jasně potvrdila silné hygroskopické vlastnosti připravených porézních sítí. Při dlouhodobém skladování je tedy vhodné jejich umístění do exsikátorů nebo nádob vyplněných inertní atmosférou bez přístupu vzdušné vlhkosti.

Z DSC záznamů vzorků **COF-22** nelze zcela jednoznačně určit teplotu rozkladu, jelikož průběh termální dekompozice je velmi pozvolný. Pro přesnější stanovení termální robustnosti **COF-22** by bylo vhodné DSC techniku doplnit další metodou termální analýzy, např. termogravimetrickou analýzou. Nicméně všechny vzorky byly termálně stabilní minimálně do teploty 300 °C.



Obrázek 18. DSC termogramy kovalentní organické sítě **COF-22** stanovené při snímací rychlosti $5\text{ °C}\cdot\text{min}^{-1}$ pod inertní N_2 atmosférou v rozmezí teplot $25\text{--}550\text{ °C}$.

Termální vlastnosti modelových sloučenin byly studovány rovněž pomocí diferenční skenovací kalorimetrie (DSC). *Obrázek 19* zobrazuje termogramy uvedených modelových sloučenin **B1–B2** a **T1–T3**, zatímco v *Tabulce 3* jsou uvedeny naměřené body tání B_t a teploty rozkladu T_d . Stanovené body tání leží v rozmezí $222\text{ až }249\text{ °C}$, teploty rozkladu se pohybují v rozmezí $255\text{–}340\text{ °C}$.

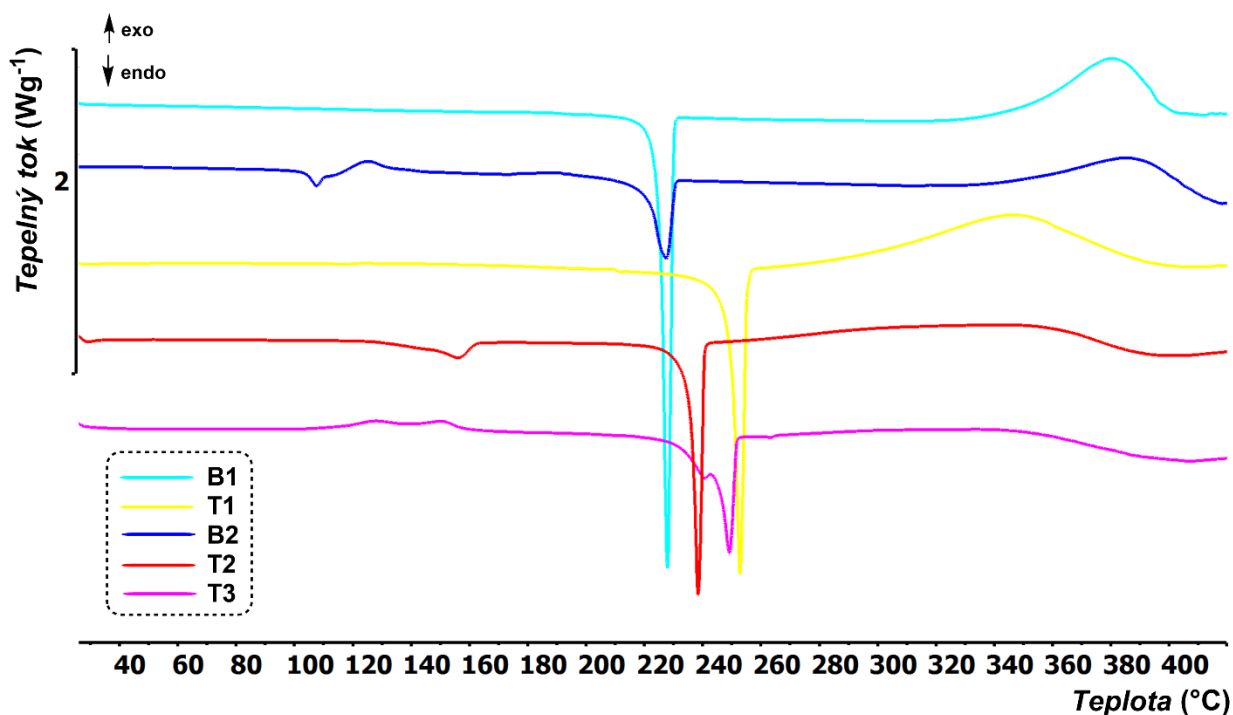
Tabulka 3 – Termální vlastnosti modelových sloučenin **B1–2 a **T1–3**.**

Sloučenina	B_t ($^{\circ}\text{C}$)	T_d ($^{\circ}\text{C}$)
B1	226	340
T1	249	270
B2	222	340
T2	236	255
T3	245	265

B_t = bod tání (bod průsečíku základní linie a tangenty termálního efektu = onset); T_d = termální rozklad (pyrolýza v atmosféře N_2).

Jak vyplývá z *Obrázku 19*, strukturální změny u modelových sloučenin ovlivňují jejich teplotu tání pouze nepatrně (úzký interval $222\text{–}249\text{ °C}$), naopak mají výrazný vliv na teplotu rozkladu. Modelové sloučeniny **B1–B2** s fenyl(en)ovými větvemi jsou stabilní v kapalně fázi a k jejich termální dekompozici dochází až při teplotách nad 340 °C . Dále se termogram modelové nízkomolekulární sloučeniny **B1** zásadně liší o termogramu odpovídajícího polymerního **COF-22** (viz *Obrázek 18*), což je ve shodě s předpokládaným charakterem obou

látek. Naopak modelové sloučeniny **T1–T3** jsou nestabilní v kapalně fázi a k jejich rozkladu dochází vzápětí po jejich roztavení. Přítomnost thienyl(en)ových jednotek tedy výrazně snižuje tepelnou robustnost u modelových sloučenin **T1–T3** (viz *Tabulka 3*). K očekávaným polymorfním přechodům navíc dochází u modelových molekul s vyšším počtem (hetero)aromatických jader (**B2**, **T2**, **T3**).



Obrázek 19. Termální DSC křivky modelových nízkomolekulárních sloučenin stanovené při skenovací rychlosti 5 °C/min pod inertní atmosférou N₂.

3.7 Fotofyzikální vlastnosti

Modelové sloučeniny **B1–B2** a **T1–T3** jsou barevné pevné látky (světle žluté až červené), proto byly jejich absorpční a emisní vlastnosti stanoveny pomocí absorpční a fluorescenční spektroskopie v roztocích CH₂Cl₂ při koncentracích $c \approx 1 \times 10^{-5}$ M. Emisní spektra byla zaznamenána po excitaci při vlnové délce odpovídající maximu nejdélnějšího absorpčního pásu. Kvantové výtěžky emise nebyly stanoveny. Hodnoty vlnových délek maxim nejdélnějších absorpčních a emisních pásů λ_{\max}^A a λ_{\max}^E jsou spolu s hodnotami molárních absorpčních koeficientů ε_{\max}^A a Stokesovými posuny uvedeny v *Tabulce 4*. Absorpční a fluorescenční spektra modelových sloučenin **B1–B2** a **T1–T3** jsou zobrazena na *Obrázku 20*.

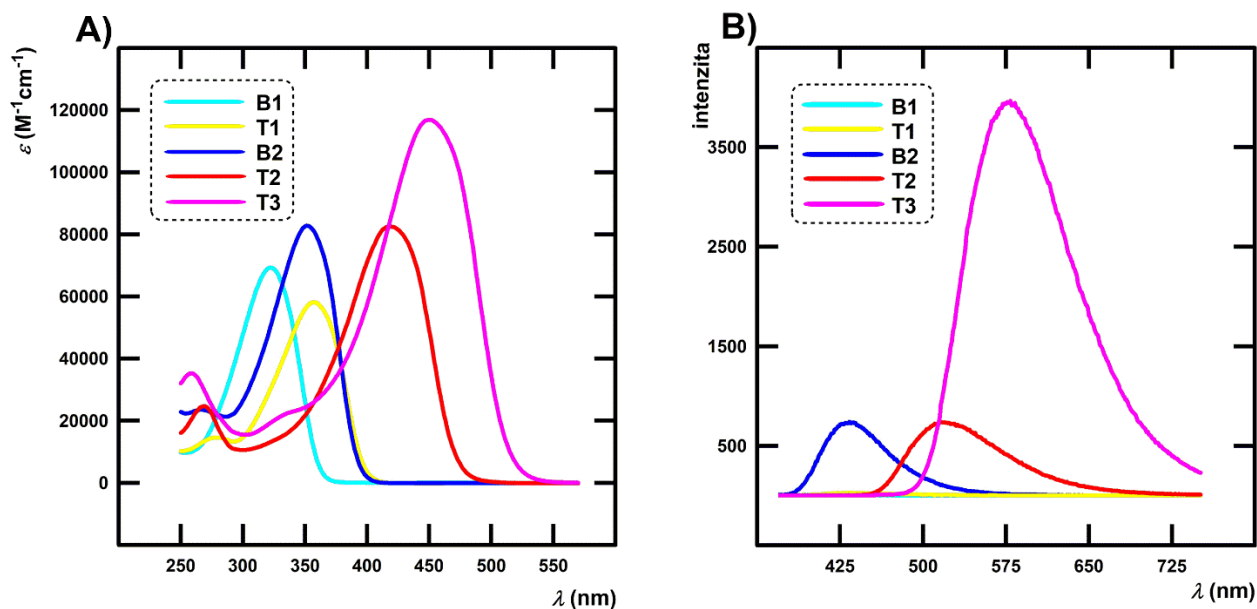
Jak vyplývá z *Obrázku 20A*, s narůstajícím donorně-akceptorním charakterem (vzrůstajícím ICT) dochází u sloučenin **T1–T2** s elektrondonorními thienyl(en)ovými jádry

k očekávanému bathochromnímu posunu nejdouhovlnějších absorpčních pásů oproti fenyl(en)ovým analogům **B1–B2** (např. $\lambda_{\max}^A = 419$ vs. 352 nm pro **T2** vs. **B2**). Analogický trend je pozorován i s narůstajícím počtem (hetero)aromatických jader v periferních větvích. Proto byl nejvíce bathochromně posunutý CT-pás detekován u sloučeniny **T3** s nejrozsáhlejším π -systémem thienylenových jednotek ($\lambda_{\max}^A = 450$ nm). S narůstajícím počtem (hetero)aromatických jader v periferních větvích rovněž adekvátně stoupají i hodnoty molárních absorpčních koeficientů ϵ_{\max}^A .

Tabulka 4 – Absorpční a emisní vlastnosti modelových sloučenin **B1–B2** a **T1–T3**.

Sloučenina	λ_{\max}^A [nm] ^[a]	ϵ_{\max}^A $\times 10^3$ [M ⁻¹ .cm ⁻¹] ^[a]	λ_{\max}^E [nm] ^[a]	Stokesův posun [nm]
B1	323	69,4	-	-
T1	357	58,2	-	-
B2	352	82,8	435	83
T2	419	82,6	516	97
T3	450	116,9	578	128

[a] Měřeno v CH₂Cl₂ při koncentraci 10⁻⁵ M.



Obrázek 20 – Absorpční (A) a emisní spektra (B) modelových sloučenin **B1–B2** a **T1–T3** stanovená v CH₂Cl₂ při koncentracích $c \approx 1 \times 10^{-5}$ M.

Emisní spektra modelových sloučenin **B1–B2** a **T1–T3** jsou k dispozici na Obrázku 20B. Z něho vyplývá, že modelové sloučeniny **B1** a **T1** s jedním (hetero)aromatickým jádrem v periferních větvích prakticky neemitují. Navýšení počtu

VÝSLEDKY A DISKUZE

(hetero)jader současně vede k navýšení fluorescenční intenzity (**B2**, **T2**), přičemž přítomnost tří thienylenových jednotek (**T3**) má za následek rapidní nárůst emisivní odezvy. Trendy posunů emisních maxim (λ_{\max}^E) kopírují ty, které jsou diskutovány pro absorpční chování. Stokesovy posuny se pak pohybují přibližně mezi 80–130 nm (*Tabulka 4*).

Modelová sloučenina **B1** navíc nevykazovala emisivní vlastnosti ani při měření v pevné fázi. To je ve shodě s polymerním analogem **COF-22** (*bazicky A*, *kysele opt. 2* a *opt. 7*), jenž v pevné fázi rovněž neemitoval. Lze tedy očekávat, že fotofyzikální vlastnosti navržených CTFs (*Obrázek 9*) budou odpovídat stanovenému emisivnímu chování odpovídajících nízkomolekulárních sloučenin **B1–B2** a **T1–T3**.

4 ZÁVĚR

V rámci této diplomové práce byly představeny kovalentní organické sítě jako nová třída krystalických, porézních polymerních materiálů. Pozornost byla zaměřena zejména na sp^2c -COFs spojené olefinickou vazbou, které díky vysoké chemické stabilitě tvoří novou třídu COFs s obrovským aplikačním potenciálem. Velmi populárním stavebním prekurzorem při konstrukci sp^2c -COFs je v poslední době heteroaromatická molekula *s*-triazinu, jejíž elektron-akceptorní charakter a koordinační vlastnosti přináší celou řadu výhod z pohledu syntézy i vlastností připravovaných sp^2c -CTFs.

Proto byla v rámci experimentální části navržena série sp^2c -CTFs založených na centrální triazinové jednotce. Jejich syntéza je založena na bazicky či kyselé katalyzované Knoevenagelově kondenzaci mezi 2,4,6-trimethyl-*s*-triazinem a odpovídajícími (hetero)aromatickými dialdehydy. Proto byla pozornost nejprve zaměřena na přípravu těchto monomerních jednotek, respektive na sérii nízkomolekulárních modelových sloučenin (srovnávací série), které mají analogické strukturní motivy k navrženým polymerním sítím. V rámci těchto experimentů byly připraveny a plně charakterizovány 4 zcela nové sloučeniny (**B2**, **T1–T3**). Pro přípravu polymerní sítě **COF-22** byla následně provedena ucelená série optimalizačních experimentů, které by zjednodušovaly popsané literární postupy. Díky těmto optimalizacím byla poprvé syntetizována krystalická, porézní síť **COF-22** pomocí kyselé katalyzované kondenzace. Pro přípravu ostatních navržených sp^2c -CTFs s vysokým krystalickým charakterem je třeba dále optimalizovat reakční podmínky. Vybrané vzorky **COF-22**, získané kyselou i bazickou cestou, byly podrobeny dostupným charakterizačním technikám. Krystalická povaha vzorků byla ověřena práškovou RTG difrakcí. Struktura **COF-22** byla studována pomocí IČ spektroskopie, přičemž získaná IČ spektra se shodovala s modelovou molekulou **B1**. Ač nebyla čistota připravených vzorků **COF-22** prokázána pomocí elementární analýzy, byla naopak díky DSC analýze jasně demonstrována vysoká hygroskopicitata tohoto porézního materiálu ovlivňující výsledky ostatních analýz.

Tato DP byla vedena jako pilotní práce, jejíž hlavním cílem bylo seznámit se s novou problematikou kovalentních organických sítí a osvojit si metodologii a syntetické techniky jejich příprav. Správná interpretace charakterizačních dat těchto nerozpustných a netavitelných polymerních materiálů byla rovněž novou výzvou v rámci tohoto tématu. Proto mohou nabyté poznatky a vyvozené závěry v této DP sloužit především jako odrazový můstek pro následný vývoj nových sp^2c -CoFs v rámci ÚOChT a pro naplnění cílů podaného projektu (LTAIN19101).

5 LITERATURA

- [1] S. Y. Ding, W. Wang, *Chem. Soc. Rev.* **2013**, *42*, 548–568.
- [2] F. Beuerle, B. Gole, *Angew. Chemie. Int. Ed.* **2018**, *57*, 4850–4878.
- [3] H. Wang, Z. Zeng, P. Xu, L. Li, G. Zeng, R. Xiao, Z. Tang, D. Huang, L. Tang, C. Lai, et al., *Chem. Soc. Rev.* **2019**, *48*, 488–516.
- [4] G. Lin, H. Ding, D. Yuan, B. Wang, C. Wang, *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 3302–3305.
- [5] S. Dalapati, S. Jin, J. Gao, Y. Xu, A. Nagai, D. Jiang, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 17310–17313.
- [6] M. S. Lohse, T. Bein, *Adv. Funct. Mater.* **2018**, *28*, 1705553.
- [7] B. Li, M. Chrzanowski, Y. Zhang, S. Ma, *Coord. Chem. Rev.* **2016**, *307*, 106–129.
- [8] S. Kandambeth, K. Dey, R. Banerjee, *J. Am. Chem. Soc.* **2019**, *141*, 1807–1822.
- [9] F. Haase, B. V. Lotsch, *Chem. Soc. Rev.* **2020**, *49*, 8469–8500.
- [10] H. Furukawa, K. E. Cordova, M. O’Keeffe, O. M. Yaghi, *Science* **2013**, *341*, 1230444.
- [11] H.-C. Zhou, J. R. Long, O. M. Yaghi, *Chem. Rev.* **2012**, *112*, 673–1268.
- [12] N. W. Ockwig, A. P. Côté, M. O. Keeffe, A. J. Matzger, A. I. Benin, O. M. Yaghi, *Science* **2005**, *310*, 1166–1171.
- [13] H. V. Babu, M. G. M. Bai, M. Rajeswara Rao, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2019**, *11*, 11029–11060.
- [14] G. V. Knighten, A. Weber, R. D. Turner, R. W. Smith, Y. R. Shen, R. Fitzgibbon, B. Lax, C. L. Evans, X. S. Xie, N. Dudovich, et al., *Science* **2007**, *13*, 268–273.
- [15] J. Cheng, T. J. Deming, *Pept. Mater.* **2011**, *310*, 1–26.
- [16] X. Feng, X. Ding, D. Jiang, *Chem. Soc. Rev.* **2012**, *41*, 6010–6022.
- [17] *Dynamic Covalent Chemistry v knize Supramolecular Chemistry: From Molecules to Nanomaterials*; G. Gasparini, M. Dal Molin, A. Lovato, L. J. Prins; John Wiley & Sons, Ltd. 2012.
- [18] X. Wu, X. Han, Y. Liu, Y. Liu, Y. Cui, *J. Am. Chem. Soc.* **2018**, *140*, 16124–16133.
- [19] M. Dogru, T. Bein, *Chem. Commun.* **2014**, *50*, 5531–5546.
- [20] B. J. Smith, N. Hwang, A. D. Chavez, J. L. Novotney, W. R. Dichtel, *Chem. Commun.* **2015**, *51*, 7532–7535.
- [21] B. P. Biswal, S. Chandra, S. Kandambeth, B. Lukose, T. Heine, R. Banerjee, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 5328–5331.
- [22] S. Karak, S. Kandambeth, B. P. Biswal, H. S. Sasmal, S. Kumar, P. Pachfule,

- R. Banerjee, *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139*, 1856–1862.
- [23] H. Guo, L. Zhang, R. Xue, B. Ma, W. Yang, *Rev. Anal. Chem.* **2019**, *38*, 1–24.
- [24] N. Huang, P. Wang, M. A. Addicoat, T. Heine, D. Jiang, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, *56*, 4982–4986.
- [25] N. Huang, L. Zhai, H. Xu, D. Jiang, *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139*, 2428–2434.
- [26] S. Mitra, H. S. Sasmal, T. Kundu, S. Kandambeth, K. Illath, D. Díaz Díaz, R. Banerjee, *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139*, 4513–4520.
- [27] V. S. Vyas, M. Vishwakarma, I. Moudrakovski, F. Haase, G. Savasci, C. Ochsenfeld, J. P. Spatz, B. V. Lotsch, *Adv. Mater.* **2016**, *28*, 8749–8754.
- [28] S. Dalapati, S. Jin, J. Gao, Y. Xu, A. Nagai, D. Jiang, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 17310–17313.
- [29] S. Y. Ding, J. Gao, Q. Wang, Y. Zhang, W. G. Song, C. Y. Su, W. Wang, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 19816–19822.
- [30] Z. Wang, W. Jin, X. Huang, G. Lu, Y. Li, *Chem. Rec.* **2020**, *20*, 1198–1219.
- [31] C. J. Doonan, D. J. Tranchemontagne, T. G. Glover, J. R. Hunt, O. M. Yaghi, *Nat. Chem.* **2010**, *2*, 235–238.
- [32] A. P. Côté, H. M. E. Kaderi, H. Furukawa, J. R. Hunt, O. M. Yaghi, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 12914–12915.
- [33] S. Dalapati, E. Jin, M. Addicoat, T. Heine, D. Jiang, *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 5797–5800.
- [34] Q. Gao, X. Li, G. H. Ning, K. Leng, B. Tian, C. Liu, W. Tang, H. Sen Xu, K. P. Loh, *Chem. Commun.* **2018**, *54*, 2349–2352.
- [35] J. L. Segura, M. J. Mancheño, F. Zamora, *Chem. Soc. Rev.* **2016**, *45*, 5635–5671.
- [36] S. L. Cai, Y. B. Zhang, A. B. Pun, B. He, J. Yang, F. M. Toma, I. D. Sharp, O. M. Yaghi, J. Fan, S. R. Zheng, et al., *Chem. Sci.* **2014**, *5*, 4693–4700.
- [37] F. J. Uribe-Romo, C. J. Doonan, H. Furukawa, K. Oisaki, O. M. Yaghi, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 11478–11481.
- [38] X. Li, *Mater. Chem. Front.* **2021**, *5*, 2931–2949.
- [39] D. Jiang, *Chem* **2020**, *6*, 1–23.
- [40] X. Zhuang, W. Zhao, F. Zhang, Y. Cao, F. Liu, S. Bi, X. Feng, *Polym. Chem.* **2016**, *7*, 4176–4181.
- [41] D. Becker, B. P. Biswal, P. Kalenczuk, N. Chandrasekhar, L. Giebeler, M. Addicoat, S. Paasch, E. Brunner, K. Leo, A. Dianat, et al., *Chem. Eur. J.* **2019**, *25*, 6562–6568.
- [42] E. Jin, Z. Lan, Q. Jiang, K. Geng, G. Li, X. Wang, D. Jiang, *Chem* **2019**, *5*, 1632–1647.

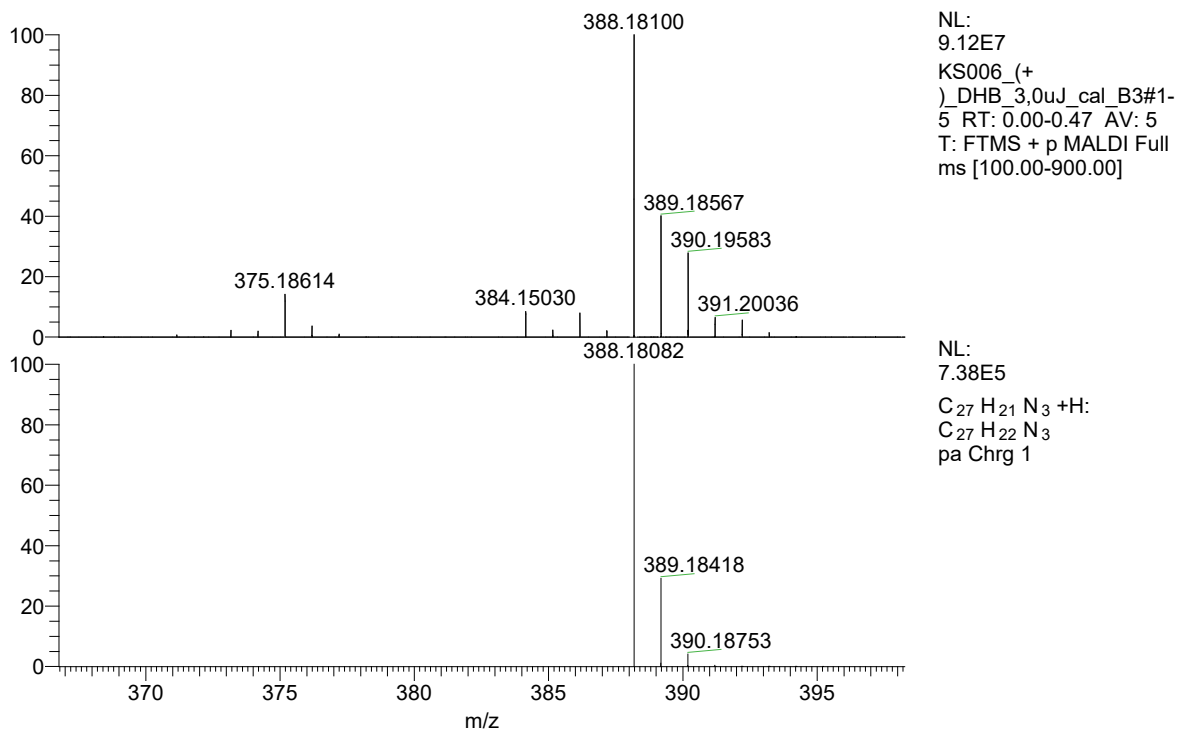
- [43] E. Jin, J. Li, K. Geng, Q. Jiang, H. Xu, Q. Xu, D. Jiang, *Nat. Commun.* **2018**, *9*, 1–10.
- [44] S. Xu, Y. Li, B. P. Biswal, M. A. Addicoat, S. Paasch, P. Imbrasas, S. W. Park, H. Shi, E. Brunner, M. Richter, et al., *Chem. Mater.* **2020**, *32*, 7985–7991.
- [45] S. Xu, G. Wang, B. P. Biswal, M. Addicoat, S. Paasch, W. Sheng, X. Zhuang, E. Brunner, T. Heine, R. Berger, et al., *Angew. Chem. Int. Ed.* **2019**, *58*, 849–853.
- [46] R. Chen, J. L. Shi, Y. Ma, G. Lin, X. Lang, C. Wang, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2019**, *58*, 6430–6434.
- [47] W. R. Cui, F. F. Li, R. H. Xu, C. R. Zhang, X. R. Chen, R. H. Yan, R. P. Liang, J. D. Qiu, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2020**, *59*, 17684–17690.
- [48] S. Bi, C. Yang, W. Zhang, J. Xu, L. Liu, D. Wu, X. Wang, Y. Han, Q. Liang, F. Zhang, *Nat. Commun.* **2019**, *10*, 1–10.
- [49] J. Xu, C. Yang, S. Bi, W. Wang, Y. He, D. Wu, Q. Liang, X. Wang, F. Zhang, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2020**, *59*, 23845–23853.
- [50] M. Liu, L. Guo, S. Jin, B. Tan, *J. Mater. Chem. A* **2019**, *7*, 5153–5172.
- [51] C. Krishnaraj, H. S. Jena, K. Leus, P. Van Der Voort, *Green Chem.* **2020**, *22*, 1038–1071.
- [52] P. Kuhn, M. Antonietti, A. Thomas, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 3450–3453.
- [53] M. J. Bojdys, J. Jeromenok, A. Thomas, M. Antonietti, *Adv. Mater.* **2010**, *22*, 2202–2205.
- [54] P. Katekomol, J. Roeser, M. Bojdys, J. Weber, A. Thomas, *Chem. Mater.* **2013**, *25*, 1542–1548.
- [55] A. Bhunia, V. Vasylyeva, C. Janiak, *Chem. Commun.* **2013**, *49*, 3961–3963.
- [56] S. Y. Yu, J. Mahmood, H. J. Noh, J. M. Seo, S. M. Jung, S. H. Shin, Y. K. Im, I. Y. Jeon, J. B. Baek, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2018**, *57*, 8438–8442.
- [57] S. Ren, M. J. Bojdys, R. Dawson, A. Laybourn, Y. Z. Khimyak, D. J. Adams, A. I. Cooper, *Adv. Mater.* **2012**, *24*, 2357–2361.
- [58] K. Wang, L. M. Yang, X. Wang, L. Guo, G. Cheng, C. Zhang, S. Jin, B. Tan, A. Cooper, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, *56*, 14149–14153.
- [59] M. Liu, Q. Huang, S. Wang, Z. Li, B. Li, S. Jin, B. Tan, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2018**, *57*, 11968–11972.
- [60] A. Acharjya, P. Pachfule, J. Roeser, F. J. Schmitt, A. Thomas, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2019**, *58*, 14865–14870.
- [61] R. Gomes, P. Bhanja, A. Bhaumik, *Chem. Commun.* **2015**, *51*, 10050–10053.
- [62] L. Stegbauer, K. Schwinghammer, B. V. Lotsch, *Chem. Sci.* **2014**, *5*, 2789–2793.

- [63] V. S. Vyas, F. Haase, L. Stegbauer, G. Savasci, F. Podjaski, C. Ochsenfeld, B. V. Lotsch, *Nat. Commun.* **2015**, *6*, 1–9.
- [64] Y. Zhao, H. Liu, C. Wu, Z. Zhang, Q. Pan, F. Hu, R. Wang, P. Li, X. Huang, Z. Li, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2019**, *58*, 5376–5381.
- [65] J. Xu, Y. He, S. Bi, M. Wang, P. Yang, D. Wu, J. Wang, F. Zhang, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2019**, *58*, 12065–12069.
- [66] T. Jadhav, Y. Fang, W. Patterson, C. H. Liu, E. Hamzehpoor, D. F. Perepichka, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2019**, *58*, 13753–13757.
- [67] S. Wei, W. Zhang, P. Qiang, K. Yu, X. Fu, D. Wu, S. Bi, F. Zhang, *J. Am. Chem. Soc.* **2019**, *141*, 14272–14279.
- [68] L. Zhai, S. Yang, X. Yang, W. Ye, J. Wang, W. Chen, Y. Guo, L. Mi, Z. Wu, C. Soutis, et al., *Chem. Mater.* **2020**, *32*, 9747–9752.
- [69] F. Zhang, S. Wei, W. Wei, J. Zou, G. Gu, D. Wu, S. Bi, *Sci. Bull.* **2020**, *65*, 1659–1666.
- [70] Y. Yang, H. Niu, L. Xu, H. Zhang, Y. Cai, *Appl. Catal. B Environ.* **2020**, *269*, 118799.
- [71] H. Lyu, C. S. Diercks, C. Zhu, O. M. Yaghi, *J. Am. Chem. Soc.* **2019**, *141*, 6848–6852.
- [72] M. Klikar, K. Seintis, I. Polyzos, O. Pytela, T. Mikysek, N. Almonasy, M. Fakis, F. Bureš, *ChemPhotoChem* **2018**, *2*, 465–474.
- [73] H. Meier, H. C. Holst, A. Oehlhof, *Eur. J. Org. Chem.* **2003**, 4173–4180.
- [74] J. Guo, Z. Huang, T. Wang, L. Zhang, J. Shao, F. Guo, *Lett. Org. Chem.* **2013**, *10*, 22–26.
- [75] S. V. Baykov, A. A. Zharov, G. A. Stashina, I. V. Zavarzin, E. R. Kofanov, *Mendeleev Commun.* **2016**, *26*, 264–265.
- [76] A. Naghipour, A. Fakhri, *Catal. Commun.* **2016**, *73*, 39–45.
- [77] F. Fan, J. Tang, M. Luo, X. Zeng, *J. Org. Chem.* **2018**, *83*, 13549–13559.
- [78] Y. N. Luponosov, J. Min, A. N. Solodukhin, A. V. Bakirov, P. V. Dmitryakov, M. A. Shcherbina, S. M. Peregudova, G. V. Cherkaev, S. N. Chvalun, C. J. Brabec, et al., *J. Mater. Chem. C* **2016**, *4*, 7061–7076.
- [79] R. M. F. Batista, S. P. G. Costa, M. Belsley, C. Lodeiro, M. M. M. Raposo, *Tetrahedron* **2008**, *64*, 9230–9238.
- [80] B. Kaboudin, R. Mostafalu, T. Yokomatsu, *Green Chem.* **2013**, *15*, 2266–2274.
- [81] A. Modak, M. Nandi, J. Mondal, A. Bhaumik, *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 248–250.
- [82] Y. Z. Cui, Q. Fang, H. Lei, G. Xue, W. T. Yu, *Chem. Phys. Lett.* **2003**, *377*, 507–511.
- [83] A. Herrera, R. Martínez-Alvarez, P. Ramiro, M. Chioua, R. Chioua, *Synthesis* **2004**, *4*

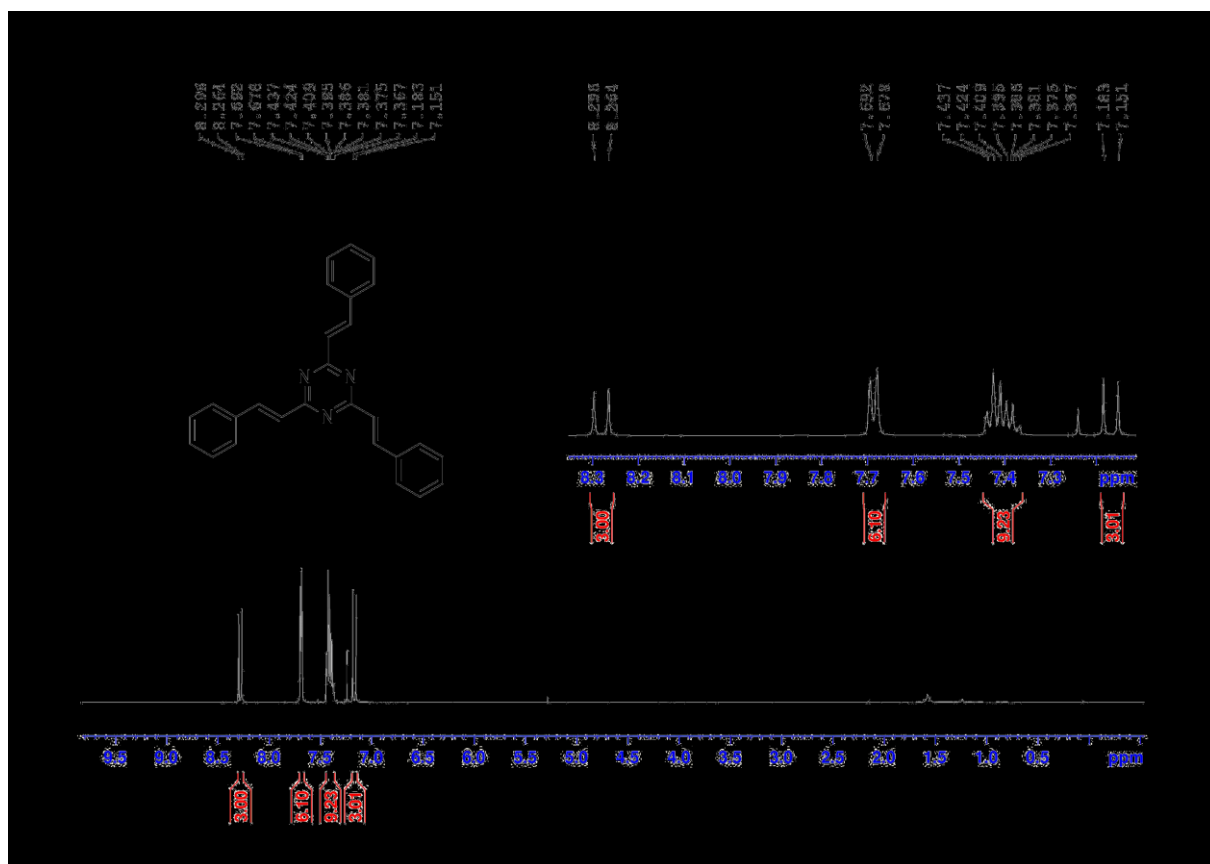
503–505.

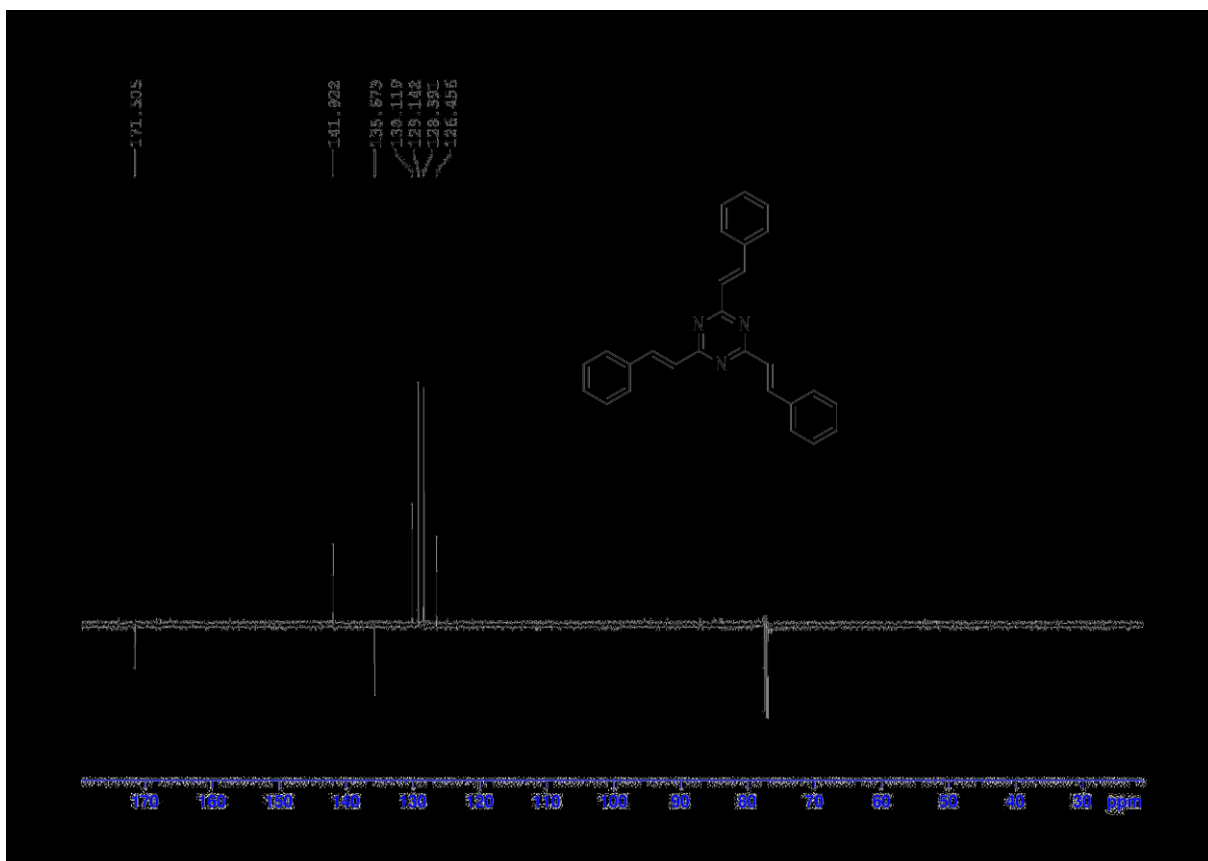
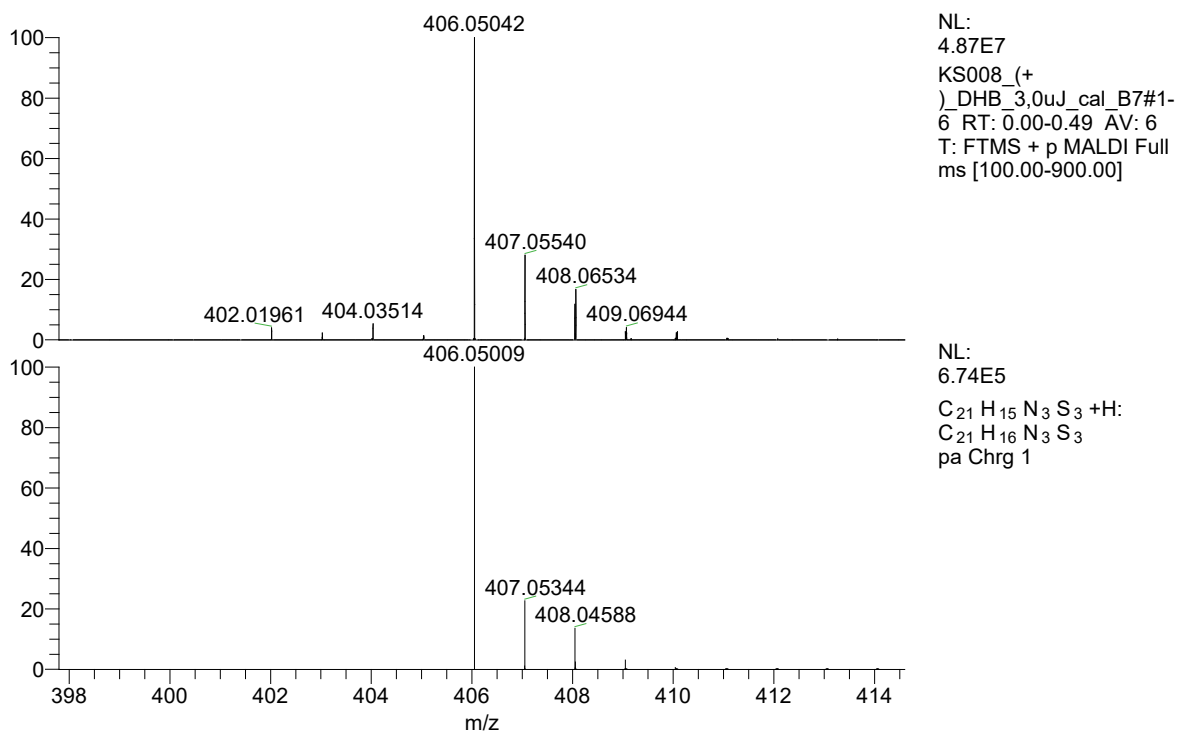
- [84] N. Keller, D. Bessinger, S. Reuter, M. Calik, L. Ascherl, F. C. Hanusch, F. Auras, T. Bein, *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139*, 8194–8199.
- [85] S. Xu, H. Sun, M. Addicoat, B. P. Biswal, F. He, S. W. Park, S. Paasch, T. Zhang, W. Sheng, E. Brunner, et al., *Adv. Mater.* **2021**, *33*, 2006274.

6 PŘÍLOHY

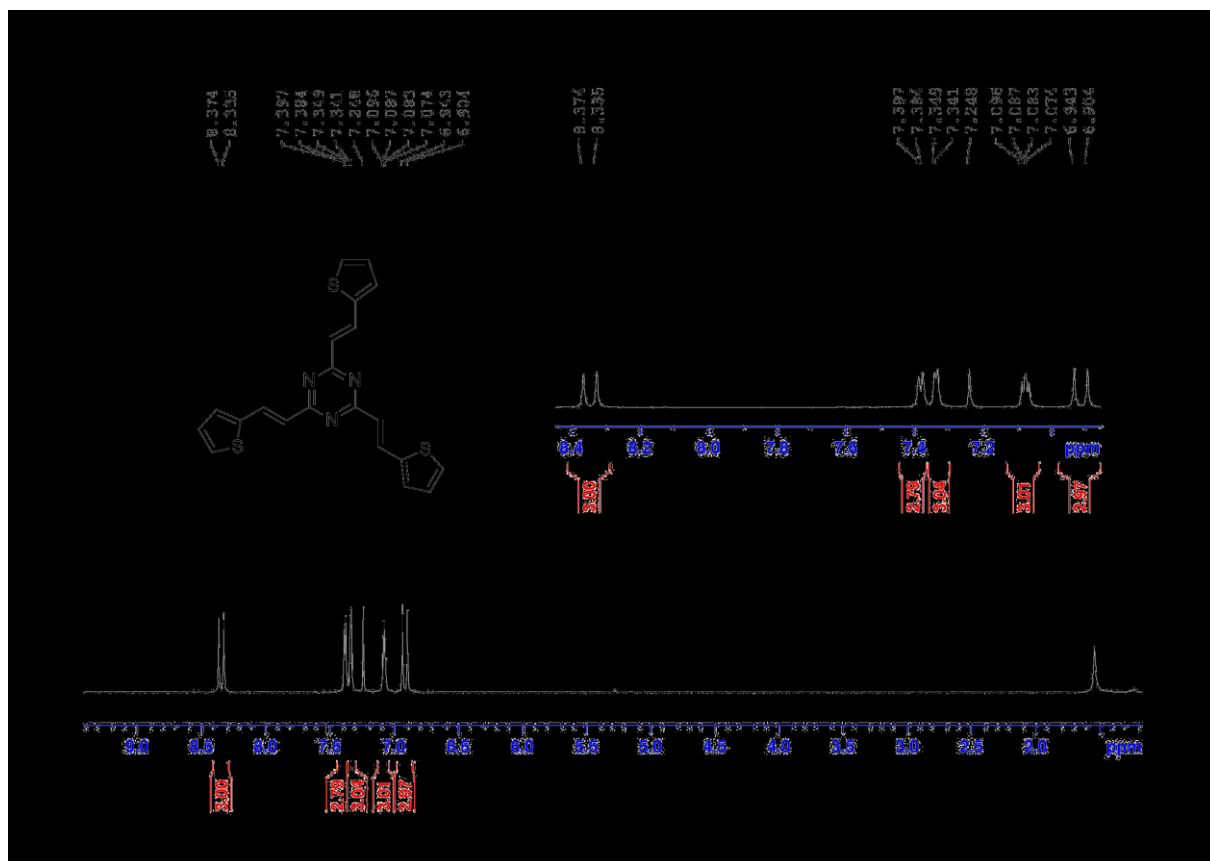
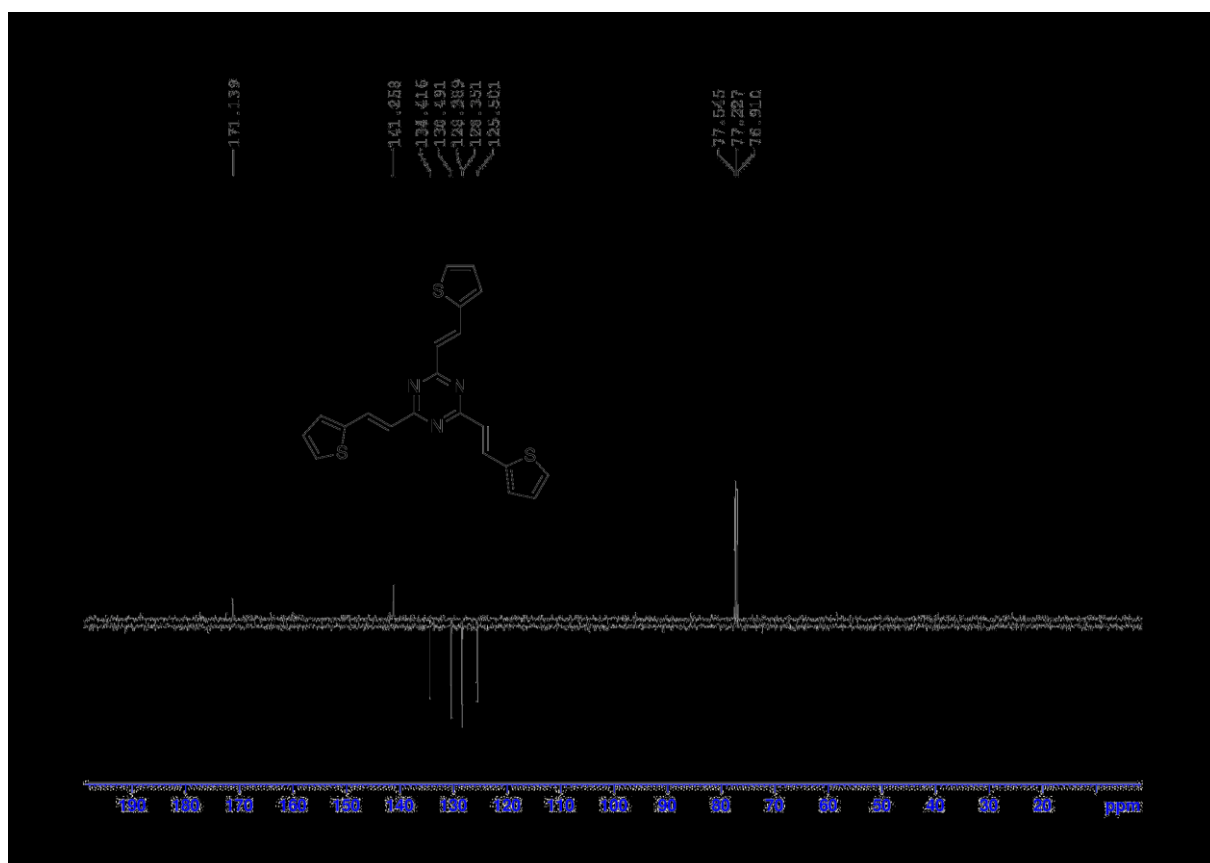


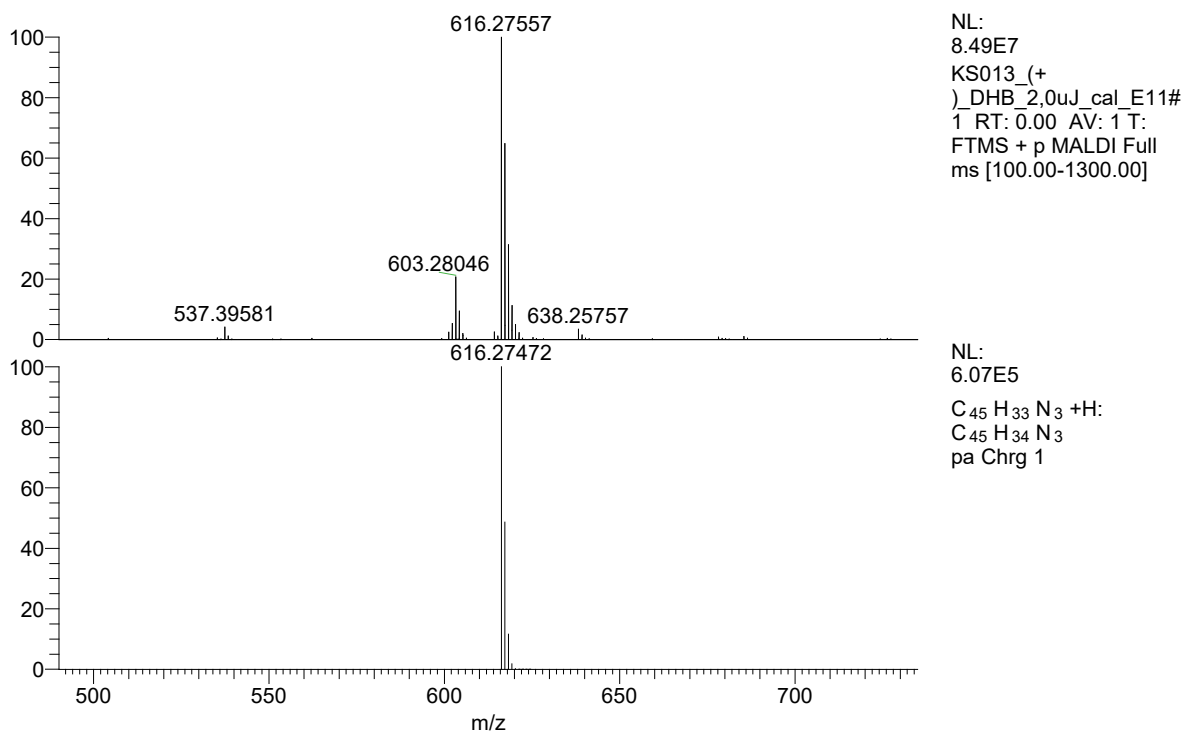
Příloha 1 – HR-FT-MALDI-MS spektrum sloučeniny B1.

Příloha 2 – ¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃, 25 °C) spektrum sloučeniny B1.

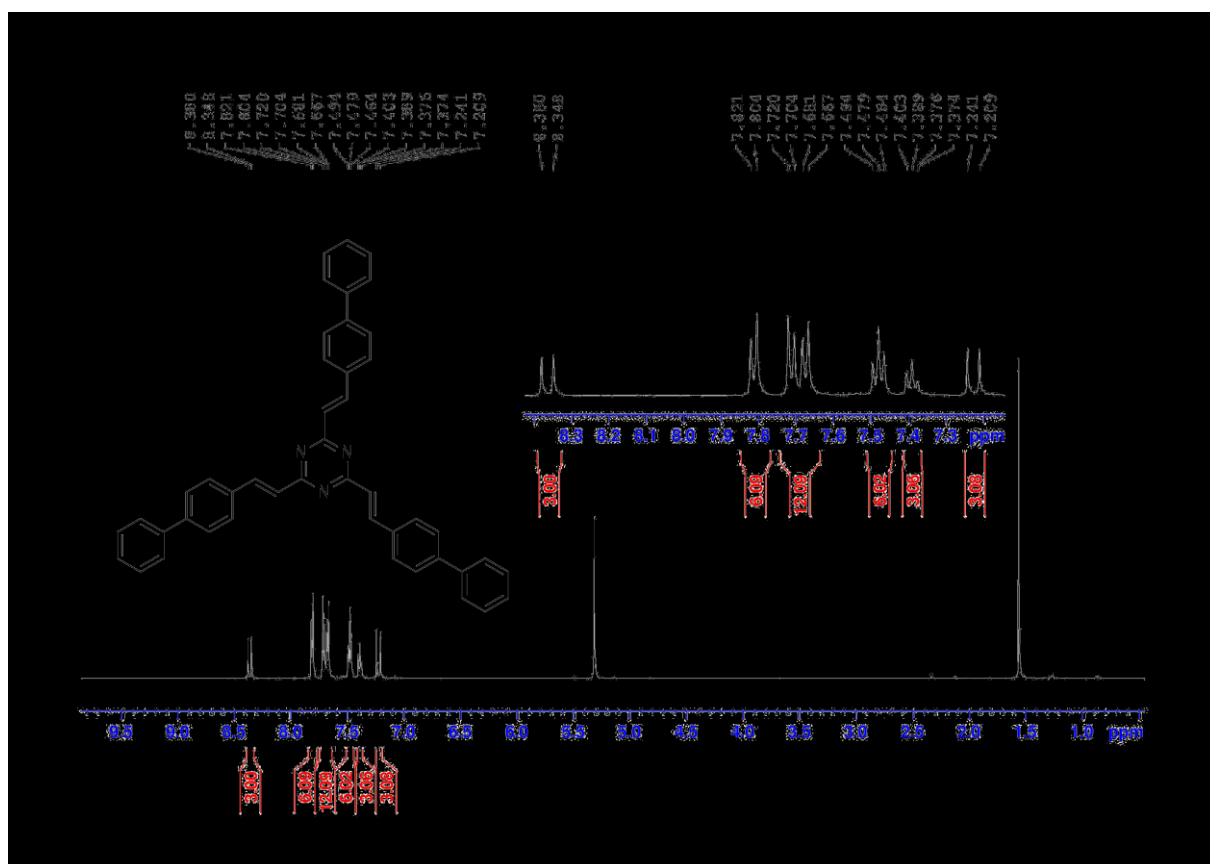
Příloha 3 – ^{13}C -APT NMR (125 MHz, CDCl_3 , 25 °C) spektrum sloučeniny B1.

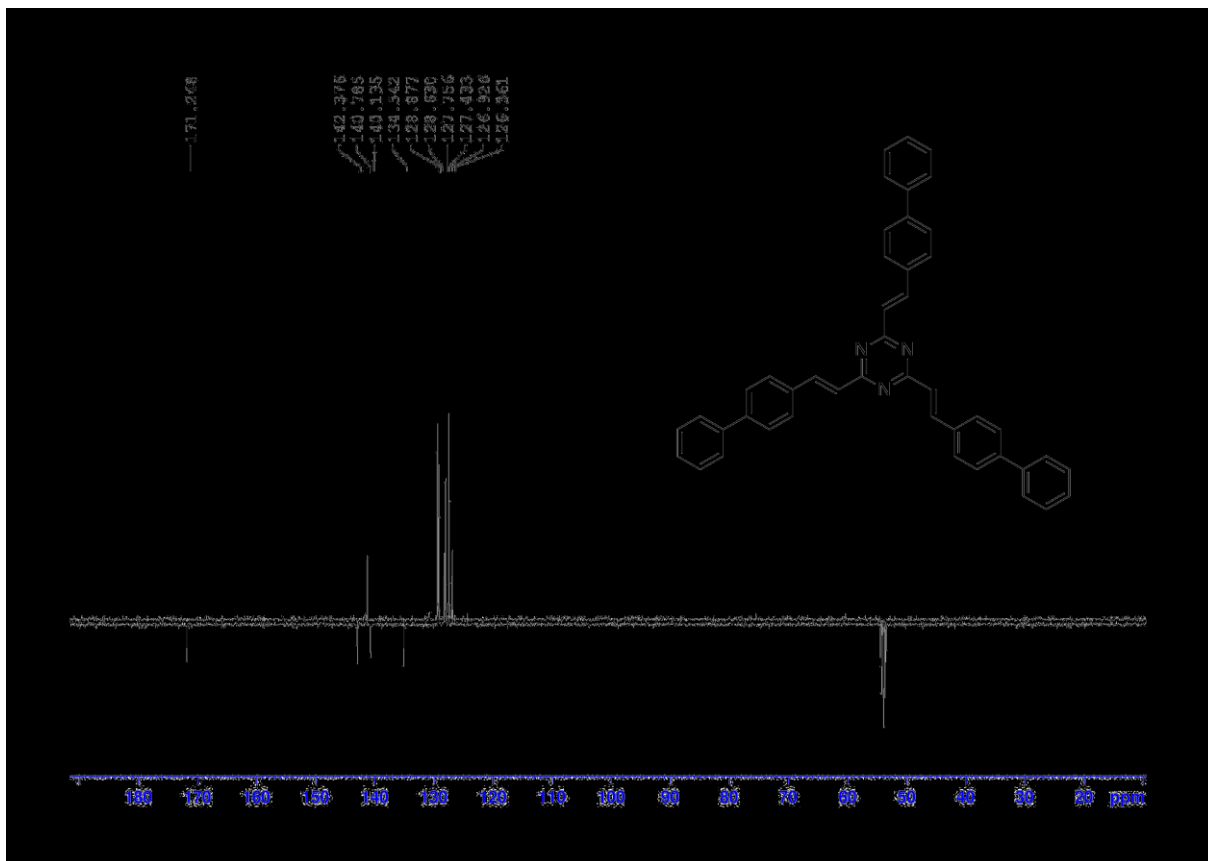
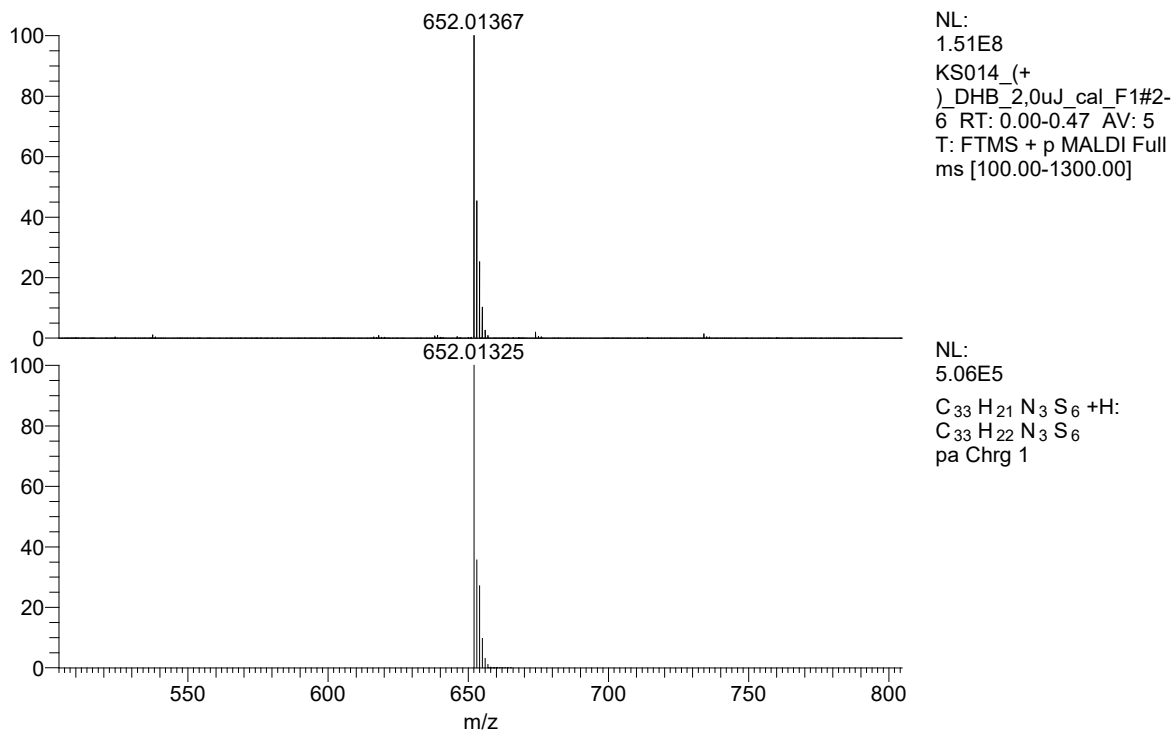
Příloha 4 – HR-FT-MALDI-MS spektrum sloučeniny T1.

Příloha 5 – ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃, 25 °C) spektrum sloučeniny T1.Příloha 6 – ¹³C-APT NMR (100 MHz, CDCl₃, 25 °C) spektrum sloučeniny T1.

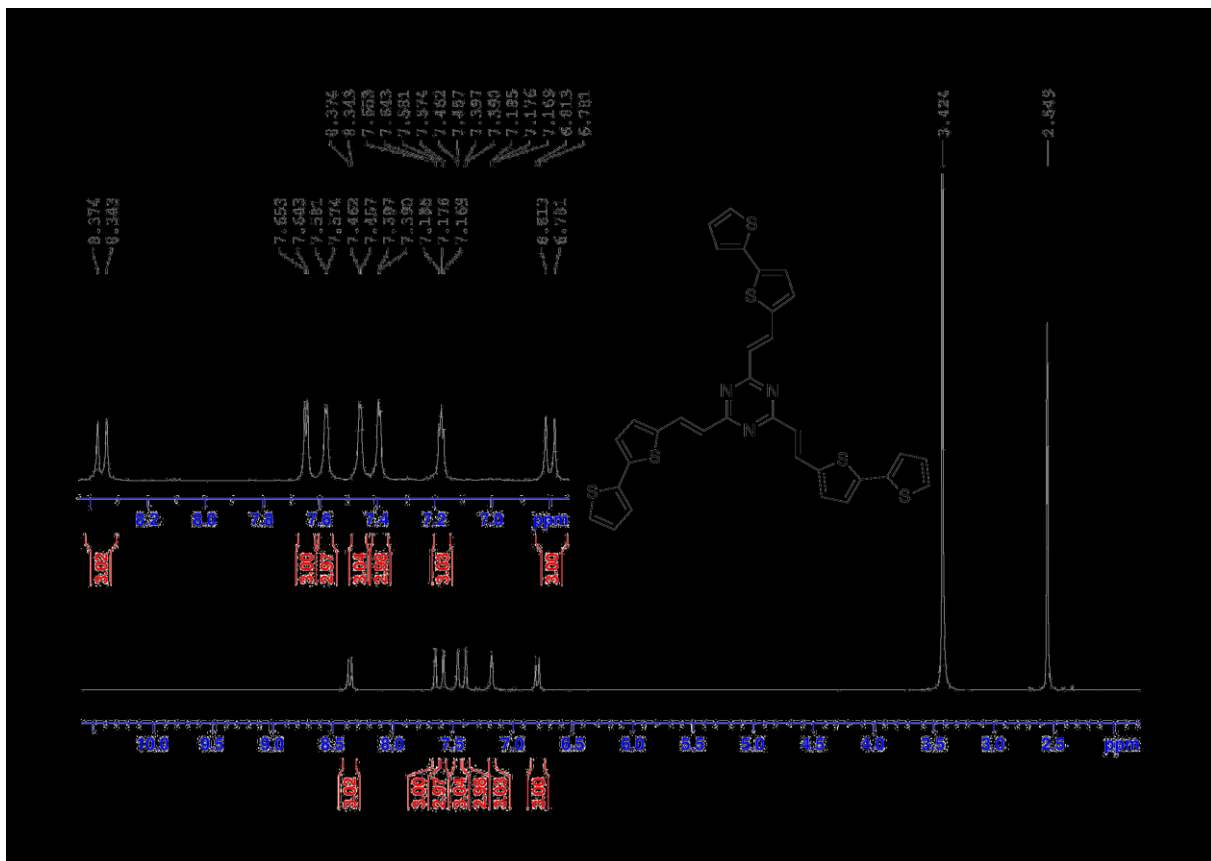


Příloha 7 – HR-FT-MALDI-MS spektrum sloučeniny B2.

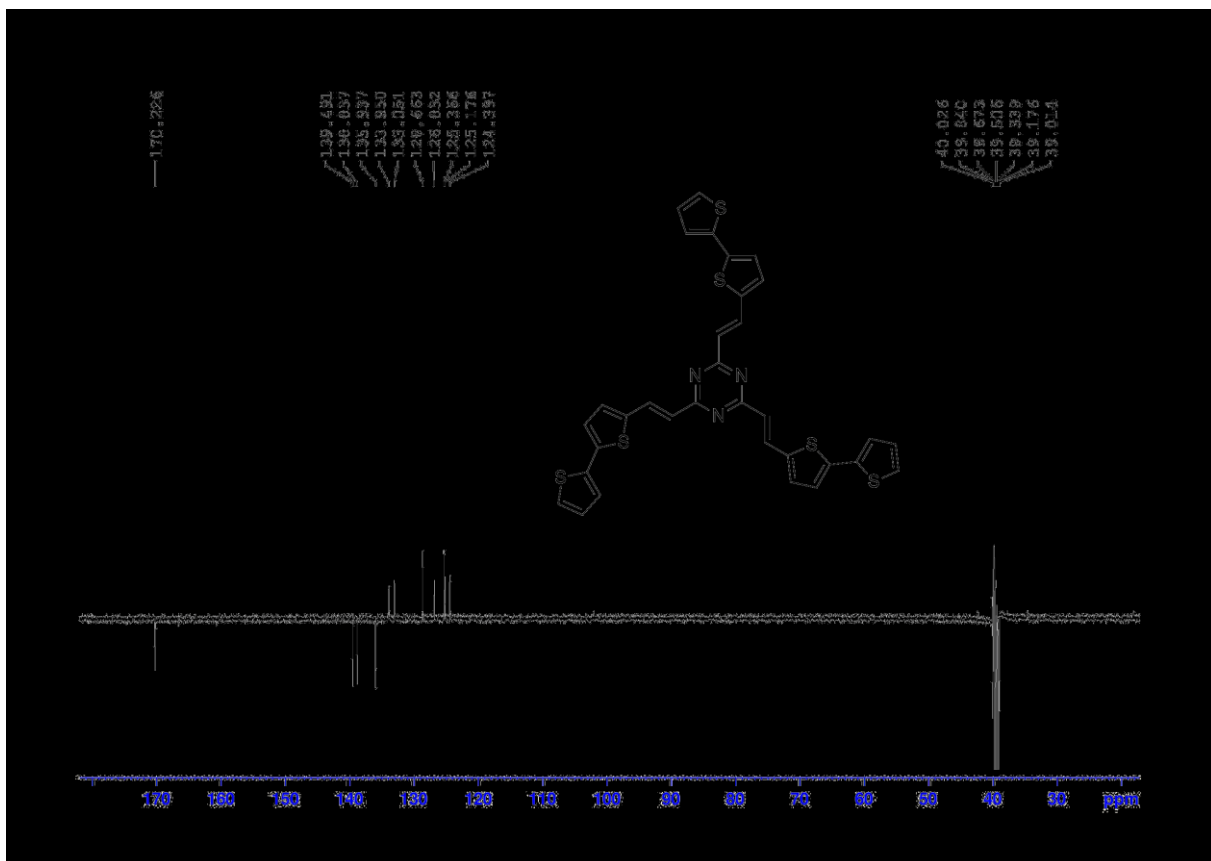
Příloha 8 – ¹H-NMR (500 MHz, CD₂Cl₂, 25 °C) spektrum sloučeniny B2.

Příloha 9 – ^{13}C -APT NMR (125 MHz, CD_2Cl_2 , 25 °C) spektrum sloučeniny B2.

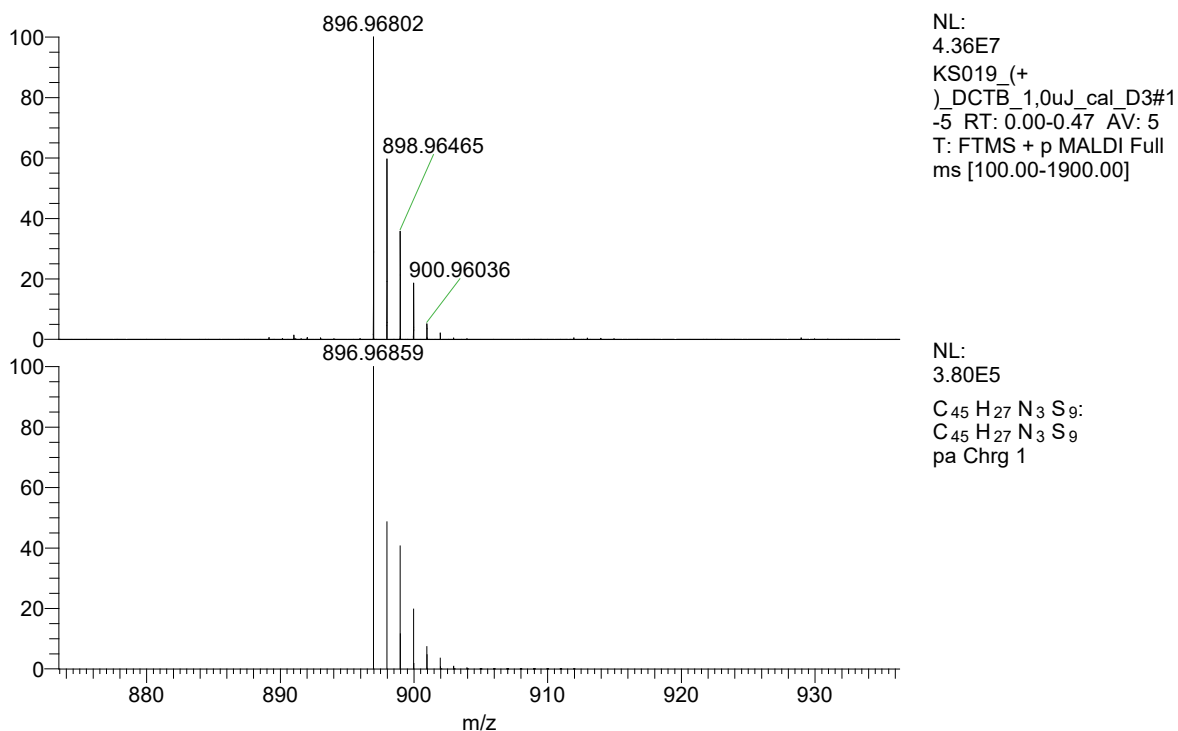
Příloha 10 – HR-FT-MALDI-MS spektrum sloučeniny T2.



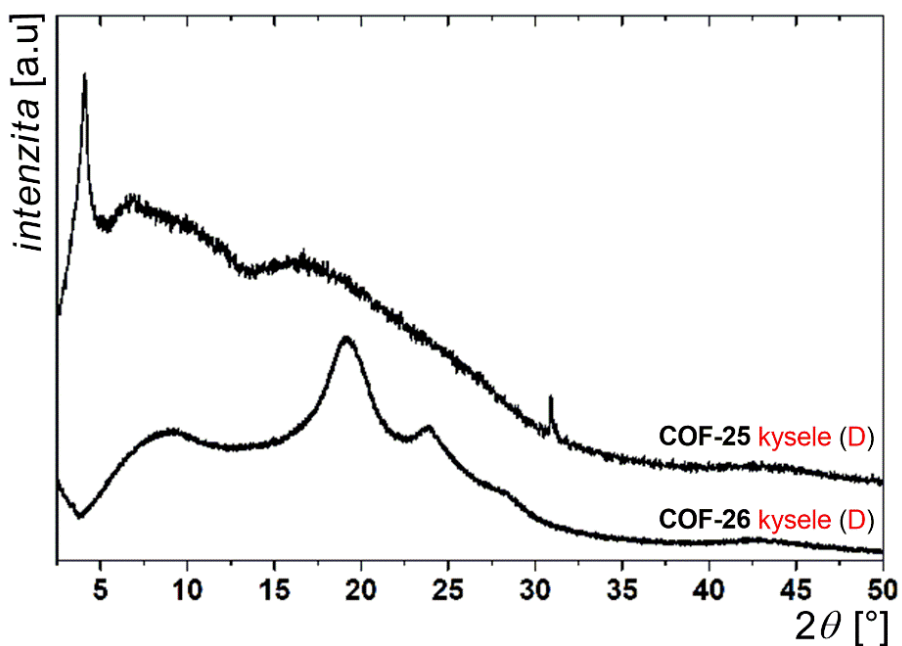
Příloha 11 – ¹H-NMR (500 MHz, DMSO, 25 °C) spektrum sloučeniny T2.



Příloha 12 – ¹³C-APT NMR (125 MHz, DMSO, 25 °C) spektrum sloučeniny T2.



Příloha 13 – HR-FT-MALDI-MS spektrum sloučeniny T3.



Příloha 14 – PXRD záznamy COF-25 a COF-26 připravené kyselým katalyzovanou kondenzací (D).