

Univerzita Pardubice

Fakulta chemicko-technologická

Ústav organické chemie a technologie

**Studium kondenzací benzen-1,3,5-triacetonitrilu
s aromatickými (di)karbaldehydy**

Bc. Marcela Chrtková

Diplomová práce

2021

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

**Study of condensation of benzene-1,3,5-triacetonitrile
with aromatic (di)carbaldehydes**

Bc. Marcela Chrtková

Diploma thesis

2021

ZADÁNÍ DIPLOMOVÉ PRÁCE

(projektu, uměleckého díla, uměleckého výkonu)

Jméno a příjmení: **Bc. Marcela Chrtková**
Osobní číslo: **C19562**
Studijní program: **N1407 Chemie**
Studijní obor: **Organická chemie**
Téma práce: **Studium kondenzací benzen-1,3,5-triacetonitrilu s aromatickými (di)karbaldehydy**
Zadávající katedra: **Ústav organické chemie a technologie**

Zásady pro vypracování

1. Proveďte literární rešerši vlastností, příprav a využití kovalentních organických sítí.
2. Syntetizujte vhodné prekurzory kovalentních organických sítí a jejich monomerních analogů, konkrétně uzlovou molekulu benzen-1,3,5-triacetonitril a rozmanité aromatické (di)karbaldehydy.
3. Kondenzací benzen-1,3,5-triacetonitrilu s karbaldehydy syntetizujte alespoň šest příslušných monomerních analogů.
4. Studujte možnosti příprav konjugovaných kovalentních organických sítí budovaných kondenzací uzlového benzen-1,3,5-triacetonitrilu se spojovacími dikarbaldehydy.
5. 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. Patrik Pařík, 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

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

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

V Pardubicích dne 16. 7. 2021

Marcela Chrtková

Touto cestou bych ráda poděkovala v první řadě Ing. Patrikovi Paříkovi, Ph.D. za jeho vřelý přístup, bezmeznou ochotu a spoustu nových znalostí, rad a dovedností, které mi pod svým vedením předal. Dále bych chtěla poděkovat celému kolektivu Oddělení organických materiálů za jejich vstřícnost a všestrannou pomoc, zejména pak Martině Sebránkové a Ing. Zuzaně Burešové, Ph.D. za změření absorpčních a emisních spekter a Ing. Milanovi Klikarovi, Ph.D. za DSC analýzu. Děkuji také Sylvě Hladíkové za elementární analýzu a Ing. Ludřkovi Hromádkovi z Centra materiálů a nanotechnologií za rentgenová měření a pomoc s jejich interpretací. Velké poděkování patří mé rodině, partnerovi a přátelům, kteří mě po celou dobu studia podporovali a díky jejichž trpělivosti a pochopení mohla tato práce vzniknout.

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

ANOTACE

Byla sepsána literární rešerše na téma kovalentních organických sítí shrnující základní parametry, možnosti příprav a oblasti využití těchto materiálů. Byly popsány nejvýznamnější typy kovalentních organických sítí včetně sp^2 kovalentních organických sítí s olefinickým spojovacím motivem. V experimentální části byly provedeny pilotní experimenty, které měly ověřit možné syntetické cesty vedoucí k novým sp^2 kovalentním organickým sítím. Jako stavební jednotky byly vybrány benzen-1,3,5-triacetonitril a jedno- až tříjaderné dikarbaldehydy na bázi benzenu, resp. thiofenu. Z deseti experimentů lišících se použitou bází, rozpouštědlovým systémem, reakční teplotou a časem byly na základě práškové rentgenové difrakce shledány dva jako potenciálně nadějně. Souběžně byly syntetizovány trojramenné nepolymerní analogy navržených sítí (tzv. modelové sloučeniny), jež byly charakterizovány a studovány z hlediska vztahu struktura-vlastnosti. Celkem bylo připraveno šest modelových sloučenin, z toho pět dosud nepublikovaných molekul.

KLÍČOVÁ SLOVA

kovalentní organická síť, Knoevenagelova kondenzace, benzen-1,3,5-triacetonitril, (di)karbaldehyd, modelová sloučenina

ANNOTATION

A literary review focused on covalent organic frameworks summarizing the basic parameters, preparation options and fields of applications of these materials was written. The most important types of covalent organic frameworks including sp^2c covalent organic frameworks with an olefinic linking motif were described. In the experimental section, pilot experiments were performed to verify possible synthetic pathways leading to new sp^2c covalent organic frameworks. As building blocks, benzene-1,3,5-triacetonitrile and dicarbaldehydes consisting of one to three benzene, resp. thiophene rings were selected. Two out of ten experiments differing in base, solvent system, reaction temperature, and time were found to be potentially promising based on powder X-ray diffraction analysis. Simultaneously, three-branched non-polymer analogs of the designed frameworks (so-called model compounds) were synthesized, characterized and studied in terms of the structure-property relationships. In total, six model compounds were prepared; five of them are unpublished molecules.

KEYWORDS

covalent organic framework, Knoevenagel condensation, benzene-1,3,5-triacetonitrile, (di)carbaldehyde, model compound

Obsah

ÚVOD.....	13
1 TEORETICKÁ ČÁST	15
1.1 Kovalentní organické sítě.....	15
1.1.1 Základní parametry	15
1.1.2 Syntetické přístupy a mechanismy růstu	18
1.1.3 Syntetické metody.....	19
1.1.4 Charakterizace	21
1.2 Typy kovalentních organických sítí.....	21
1.2.1 Kovalentní organické sítě na bázi boroxinů a boronových esterů	22
1.2.2 Kovalentní organické sítě na bázi iminů.....	26
1.2.3 Kovalentní organické sítě na bázi hydrazonů a azinů.....	29
1.2.4 Kovalentní organické sítě na bázi ketoenaminů	31
1.2.5 Kovalentní organické sítě na bázi vazeb C=C	32
1.2.6 Ostatní typy.....	36
1.3 Funkcionalizace kovalentních organických sítí	37
1.4 Aplikace kovalentních organických sítí	39
2 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST	41
2.1 Obecné metody.....	41
2.2 Příprava benzen-1,3,5-triacetonitrilu	42
2.2.1 Příprava trimethylbenzen-1,3,5-trikarboxylátu 43	42
2.2.2 Příprava benzen-1,3,5-triyltrimethanolu 44	42
2.2.3 Příprava 1,3,5-tris(brommethyl)benzenu 45	43
2.2.4 Příprava benzen-1,3,5-triyltriacetonitrilu 35	43
2.3 Obecný postup přípravy (di)karbaldehydů (Suzukiho-Miyaurův cross-coupling)	43
2.3.1 Příprava 2,2'-bithiofen-5-karbaldehydu 46	44
2.3.2 Příprava 1,1':4',1''-terfenyl-4-karbaldehydu 47	44
2.3.3 Příprava 2,2':5',2''-terthiofen-5-karbaldehydu 48	44
2.3.4 Příprava bifenyl-4,4'-dikarbaldehydu 39	45
2.4 Obecný postup přípravy modelových sloučenin (Knoevenagelova kondenzace).....	45
2.4.1 Příprava modelové sloučeniny MS1	45
2.4.2 Příprava modelové sloučeniny MS2	46
2.4.3 Příprava modelové sloučeniny MS3	46

2.4.4	Příprava modelové sloučeniny MS4	47
2.4.5	Příprava modelové sloučeniny MS5	48
2.4.6	Příprava modelové sloučeniny MS6	48
2.5	Příprava kovalentních organických sítí.....	49
3	VÝSLEDKY A DISKUZE.....	51
3.1	Syntéza.....	51
3.1.1	Příprava stavebních jednotek.....	51
3.1.2	Příprava modelových sloučenin.....	52
3.1.3	Studium přípravy kovalentních organických sítí.....	53
3.2	Strukturní analýza.....	59
3.2.1	^1H a ^{13}C NMR spektroskopie modelových sloučenin.....	59
3.2.2	IR spektroskopie modelových sloučenin a kovalentních organických sítí.....	60
3.2.3	PXRD kovalentních organických sítí.....	61
3.2.4	UV/Vis spektroskopie modelových sloučenin.....	62
3.2.5	DSC modelových sloučenin.....	64
	ZÁVĚR.....	67
	Literatura.....	68
	Přílohy.....	75

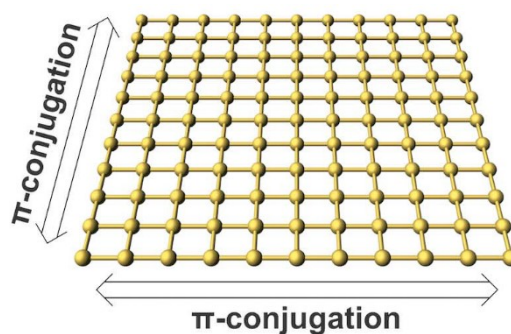
Seznam zkratek

AcOH	kyselina octová
ACQ	agregací způsobené zhášení (Aggregation-Caused Quenching)
AIE	agregací indukovaná emise (Aggregation-Induced Emission)
APT	test připojených protonů (Attached Proton Test)
aq	vodný (aqueous) roztok
b. t.	bod tání
d	den
DMAc	dimethylacetamid
DMSO-d ₆	dimethylsulfoxid deuterovaný
DSC	diferenční snímací kalorimetrie (Differential Scanning Calorimetry)
ekv.	ekvivalent
Et ₄ NOH	tetraethylamonium hydroxid
EtOAc	ethyl-acetát
EtOH	ethanol
FT	Fourierova transformace (Fourier Transform)
H	hexan
h	hodina
HOMO	nejvyšší obsazený molekulový orbital (Highest Occupied Molecular Orbital)
HR	vysoké rozlišení (High Resolution)
IR	infračervené (Infrared) záření
lab. t.	laboratorní teplota
lit.	literatura
LUMO	nejnižší neobsazený molekulový orbital (Lowest Unoccupied Molecular Orbital)
MALDI	matricí asistovaná laserová desorpce/ionizace (Matrix-Assisted Laser Desorption/Ionization)
MS	hmotností spektrometrie (Mass Spectrometry)
<i>n</i> -BuOH	<i>n</i> -butanol
NMR	nukleární magnetická rezonance (Nuclear Magnetic Resonance)
<i>o</i> -DCB	<i>o</i> -dichlorbenzen
OFET	organický palem řízený tranzistor (Organic Field-Effect Tranzistor)
OLED	organická světlo emitující dioda (Organic Light-Emitting Diode)
Pd(OAc) ₂	octan palladnatý

$\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$	tetrakis(trifenylfosfin)palladium
PXRD	prášková rentgenová difrakce (Powder X-Ray Diffraction)
R_f	retenční faktor
T_d	teplota rozkladu
THF	tetrahydrofuran
UV/Vis	ultrafialovo/viditelné (Ultraviolet/Visible) záření
WOLED	bílá organická světlo emitující dioda (White Organic Light-Emitting Diode)

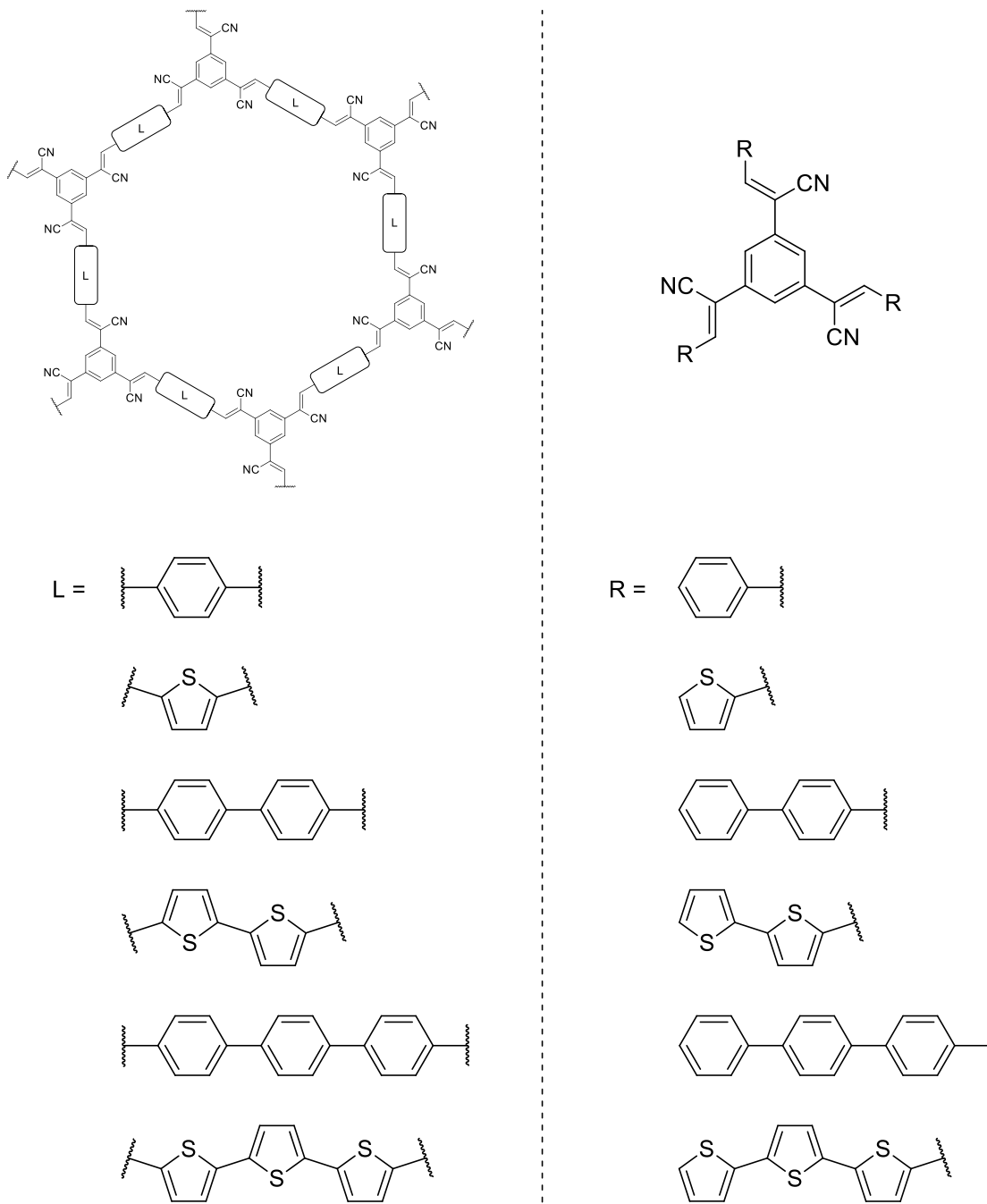
ÚVOD

Kovalentní organické sítě představují fascinující typ organických porézních materiálů vystavěných na principech retikulární chemie. Kanálky a prostory uvnitř sítí jsou svým nanoměřítkem ideální pro molekulární skladování a separace, velké a definované rozhraní zase pro katalýzu a snímání. Strukturní pravidelnost a propojení stavebních jednotek z nich činí zajímavé kandidáty též pro aplikace založené na přenosu náboje, včetně organické (opto)elektroniky a elektrochemického skladování energie. Tato práce se zaměřuje na nejnovější typ těchto materiálů, a sice sp^2c kovalentní organické sítě propojené olefinickými vazbami, jež vynikají rozsáhlou π -elektronovou delokalizací (*Obrázek 1*), díky čemuž nabývají jedinečných optoelektronických vlastností. Velký zájem o ně dokládá více než čtyřicet připravených struktur během pouhých čtyř let (od jejich vzniku v roce 2016).^[1,2]



Obrázek 1: Znárodnění π -konjugace napříč sítí^[3]

Z literární rešerše vyplývá, že podmínky syntézy kovalentních organických sítí silně závisí na struktuře použitých stavebních jednotek. Dosažení krystalinity, jež je jejich klíčovou vlastností, je tak podmíněno nalezením vhodných reakčních podmínek pro daný reakční systém. K tomu je zpravidla zapotřebí několik desítek experimentů a bezprostřední kontrola míry krystalinity připravených produktů. S těmito poznatky bylo přistoupeno k experimentální části této práce, která se soustředí na hledání optimálních podmínek pro syntézu zamýšlené série sítí využívající jako stavební jednotky benzen-1,3,5-triacetonitril a dikarbaldehydy tvořené různým počtem benzenových, resp. thiofenových jader (*Obrázek 2*, vlevo). Vzhledem k omezeným možnostem studování těchto materiálů pomocí klasických metod organické analýzy byly v rámci experimentální části syntetizovány i jim odpovídající nepolymerní analogy (*Obrázek 2*, vpravo) připodobňující jejich vlastnosti a usnadňující jejich charakterizaci.



Obrázek 2: Navržená série sítí (vlevo) a jejich nepolymerní analogy (vpravo)

1 TEORETICKÁ ČÁST

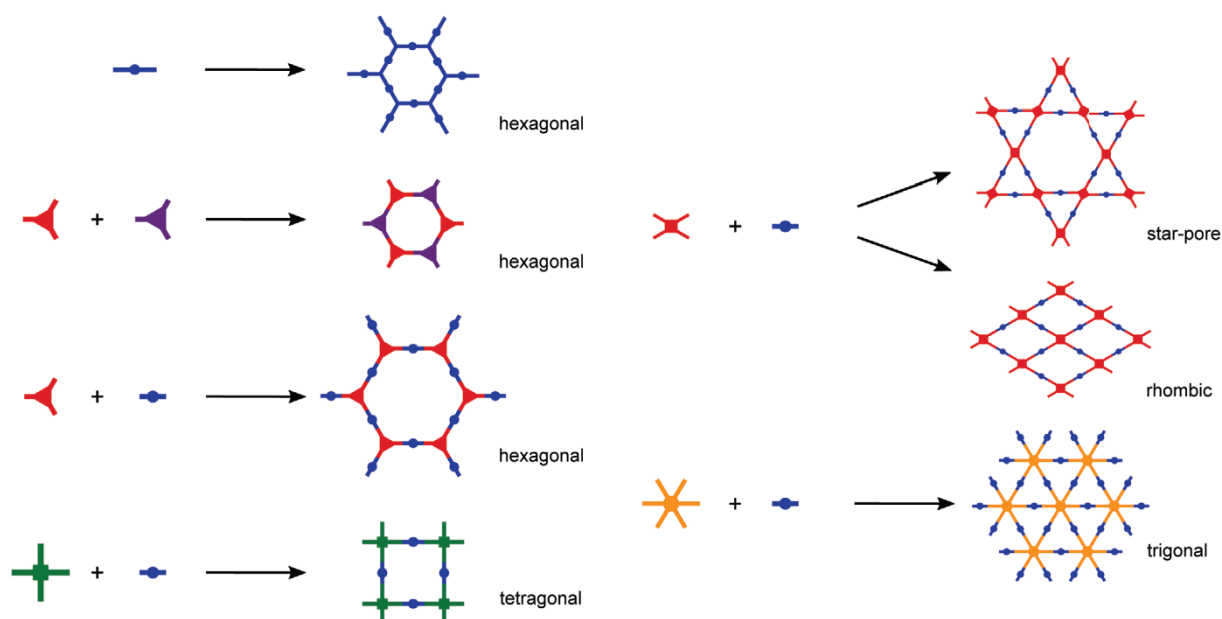
1.1 Kovalentní organické sítě

Kovalentní organické sítě (Covalent Organic Frameworks, COFs) jsou relativně novou třídou organických materiálů konstruovaných z organických stavebních jednotek prostřednictvím kovalentních vazeb. Tyto krystalické porézní polymery doplňují svým organickým charakterem již známé krystalické a porézní materiály – anorganické zeolity a hybridní organokovové sítě (Metal-Organic Frameworks, MOFs) založené na koordinaci iontů kovů s organickými ligandy. Ve srovnání s nimi přinášejí kovalentní organické sítě řadu výhod, a to nízkou hustotu díky lehkým prvkům, z nichž jsou složeny (C, H, B, O, N, ...), velký povrch, laditelnou velikost pórů a struktury či možnost funkcionalizace. Díky tomu je lze poměrně snadno přizpůsobit konkrétním požadavkům, což spolu s obrovským množstvím možných struktur dělá z kovalentních organických sítí materiály s potenciálním i reálným využitím v nejrůznějších odvětvích. To vyvolává zájem u řady výzkumných týmů a vede k rapidnímu rozvoji této oblasti.^[1,4]

1.1.1 Základní parametry

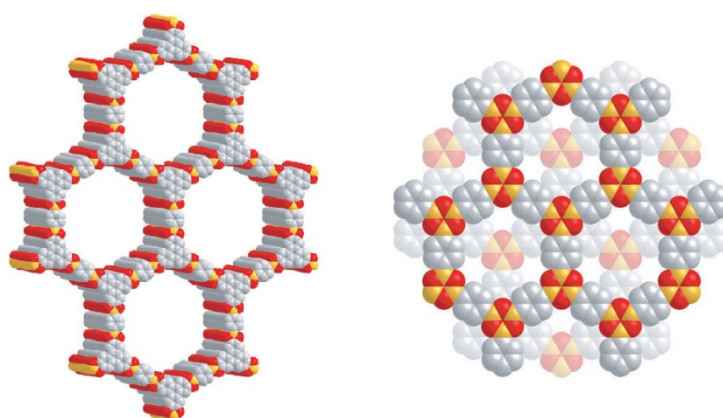
Klíčovou strategií syntézy kovalentních organických sítí je multikonektivita a rigidita stavebních jednotek umožňující přípravu předem definovaných struktur. Z tohoto důvodu jsou preferovány stavební jednotky obsahující aromatický systém a nesoucí takové funkční skupiny, reakcí nichž dochází k planárnímu spojení. V zásadě je přitom možné využít veškeré postupy organické syntézy vedoucí ke vzniku kovalentních vazeb, určitá omezení jsou však dána důrazem kladeným na porozitu a hlavně strukturní pravidelnost připravovaných sítí.^[4]

Prvním ze základních parametrů je tedy porozita. Pro úspěšnou konstrukci trvale porézních struktur je důležitá především rigidita stavebních jednotek, přičemž jejich velikost určuje průměr pórů a tvar geometrii sítě. Lze si představit, že v případě dvou různých lineárních dvoufunkčních stavebních jednotek bude i jejich polymer lineární, zatímco pokud bude symetrie jedné nebo obou stavebních jednotek jiná a zároveň ponese více než dvě funkční skupiny, budou utvářeny sítě s rozmanitě tvarovanými póry. Základní z nich vyobrazuje *Obrázek 3*.^[1,4]



Obrázek 3: Běžné topologie kovalentních organických sítí^[1]

Jednotlivé rovinné sítě vznikající nejčastěji kombinací vícefunkčních stavebních jednotek, tzv. uzlů, a linkerů, dvoufunkčních stavebních jednotek coby spojovacích můstků, jsou následně skládány na sebe, čímž vytváří kanálky.^[1] Leží-li jednotlivé atomy sítí (vrstev) přesně nad sebou jako v nitridu boru, jedná se o uspořádání zákrytové označované jako AA. Pakliže je jejich uspořádání analogické grafitu, nazývá se střídavé neboli AB (*Obrázek 4*).^[5] Kovalentní organické sítě v tomto nadmolekulárním uspořádání se poté označují jako 2D. Kromě nich existují ještě méně zastoupené 3D kovalentní organické sítě vystavěné za použití stavebních jednotek s tetraedrálním uspořádáním funkčních skupin.^[1]



Obrázek 4: Typy vrstvení 2D kovalentních organických sítí AA (vlevo) a AB (vpravo)^[5]

Druhým a problematičtějším parametrem kovalentních organických sítí je krystalinita. Právě ta je totiž odlišuje od klasických organických polymerů, a je proto vynakládáno velké úsilí k pochopení toho, co ji ovlivňuje. V první řadě je nutné konstatovat, že porozita nezaručuje

krystalinitu, jelikož tvorba silných kovalentních vazeb mezi stavebními jednotkami může vést k neuspořádaným amorfním strukturám s širokou distribucí velikosti pórů. Lze tedy říci, že charakter budovaných vazeb do jisté míry určuje krystalinitu produktu. V souladu s tím bylo vyzorováno, že vyšší krystalinity je dosahováno reakcemi s mírně reverzibilní povahou umožňující korekci chyb ve struktuře. Přílišná reverzibilita na druhou stranu ohrožuje stabilitu vznikajících sítí.^[1,4,6]

První protokoly zabývající se syntézou kovalentních organických sítí popisují jejich přípravu v zatavených skleněných ampulích za vysokých teplot. Provedením mikrovlnné syntézy za atmosférického tlaku však později Cooper a kol. dokázali, že přetlak není předpokladem pro získání krystalického materiálu.^[7] Dalším dobře známým faktorem ovlivňujícím krystalinitu je volba rozpouštědla, popř. směsi rozpouštědel, jejichž druh a poměr je specifický pro každý reakční systém.^[1,4] Jelikož bývají předloženy často málo rozpustné, vyvinuli Dichtel a kol. podmínky pro homogenní nukleaci. Při tvorbě sítí tak nedochází k zablokování pórů nerozpuštěnými stavebními jednotkami (kontaminaci), což v konečném důsledku zajišťuje nejen lepší porozitu, ale i kvalitu krystalů.^[8] Velice důležitý je také rozumný výběr stavebních jednotek a v případě potřeby rovněž katalyzátoru.^[1,4]

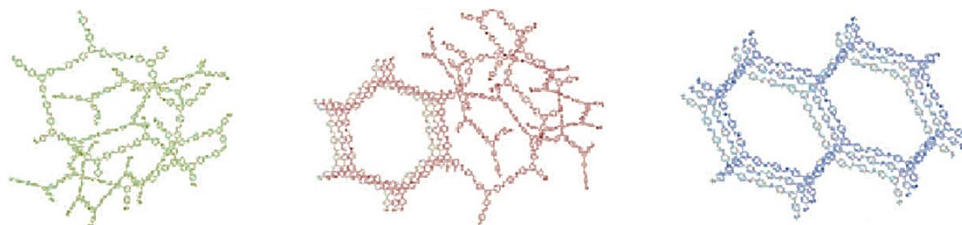
Různý dopad na krystalinitu má přítomnost terminálních stavebních jednotek v reakční směsi. Výrazné zlepšení zaznamenali kupříkladu Bein a kol., když k reagujícím komponentám přidali malé množství jednofunkční stavební jednotky. Na základě experimentů toto pozorování zobecnili a představili tzv. modulační přístup syntézy vysoce krystalických kovalentních organických sítí založený na opakovaném připojování a odpojování (kompetici) těchto neplnohodnotných stavebních jednotek, kterým zpomalují růst sítí a poskytují více času na opravu defektů.^[9] Více než 30% inkorporaci naopak pozorovali Bunck s Dichtelem při funkcionalizaci skeletu 3D kovalentní organické sítě třífunkčními tetraedrálními stavebními jednotkami. Krystalinita nefunkcionalizovaného skeletu přitom zůstala zachována.^[10]

I přes množství již existujících strategií syntéz není stále snadné dosáhnout při konstrukci kovalentních organických sítí jak porozity, tak krystalinity. Hlavním důvodem zůstává obtížná kontrola termodynamických a kinetických parametrů reverzibilních reakcí směrem k vysoké periodicitě, a strukturní pravidelnost je tak stále často nevelká. V případě 2D kovalentních organických sítí mohou být příčinou i příliš slabé π - π interakce mezi jednotlivými vrstvami, které nedovolují vzniknout integrované struktuře, což obrací část pozornosti k třírozměrným kovalentním organickým sítím.^[4]

1.1.2 Syntetické přístupy a mechanismy růstu

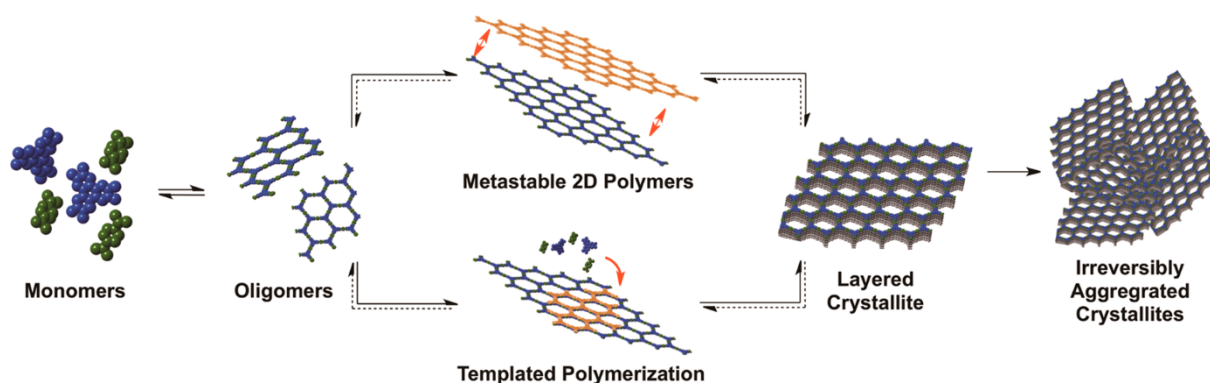
Syntéza organických sloučenin využívá z velké většiny kineticky řízenou ireverzibilní tvorbu chemických vazeb. Dosažení vysoké uspořádanosti u tak rozsáhlých systémů, jakými jsou kovalentní organické sítě, však vyžaduje termodynamickou kontrolu zajišťující reverzibilitu tvořících se vazeb a vznik termodynamicky nejstabilnějšího produktu. K tomu je vzhledem k vyšším energiím kovalentních vazeb obvykle zapotřebí vysoká reakční teplota a tlak. Hlavní roli v porozumění toho, jakým způsobem jsou výsledné struktury formovány, hrají mechanistické studie, na základě nichž byly navrženy různé růstové, resp. transformační mechanismy. Je třeba zmínit, že mezi různými typy reakcí jsou pozorovány zjevné rozdíly.^[6,11] Dva reprezentativní mechanismy budou přiblíženy v následujícím textu.

Poměrně běžným mechanismem aplikovatelným na širokou škálu kovalentních organických sítí je transformace rychle vzniklé amorfni sraženiny na krystalický produkt. Poprvé byl popsán Dichtelem a kol. v rámci studia růstu kovalentních organických sítí na bázi iminů za přítomnosti vody a kyseliny nezbytných pro reverzibilitu procesu vzniku a zániku iminových vazeb. Jejich přidavek do roztoku stavebních jednotek iniciuje již za laboratorní teploty vznik nejprve amorfniho polymeru, který se až posléze za zvolených podmínek (zahřívání) přeskupuje na krystalický (Obrázek 5). Během toho dochází k výraznému zvětšení povrchu, jehož měření umožňuje sledování průběhu děje.^[12]



Obrázek 5: Znárodnění přeměny amorfniho polymeru na krystalický^[12]

Zcela odlišný mechanismus formulovala dvojice Smith a Dichtel pro dvourozměrné sítě na bázi boronových esterů za podmínek homogenní nukleace. Stavební jednotky při zahřívání nejdříve kondenzují za vzniku rozpustných oligomerů, které spolu rovněž reagují a vytváří jednotlivé sítě. Ty dále po okrajích rostou, vrství se a opravují, až se po několika minutách vyloučí z roztoku jako polykrystaly (Obrázek 6). Zvyšování krystalinity není od této chvíle pozorováno, jelikož závěrečná agregace je nevratná. Postupně se tvořící sraženina má tedy na rozdíl od předchozího mechanismu již od počátku uspořádanou strukturu.^[13]



Obrázek 6: Navržený model růstu 2D kovalentních organických sítí na bázi boronových esterů^[13]

Přestože je krystalizace prostřednictvím reverzibilní tvorby kovalentních vazeb nejvýznamnější strategií při konstrukci kovalentních organických sítí a je obecně přijímaným zdůvodněním jejich krystalinity, v posledních letech si získaly pozornost i další syntetické přístupy slibující lepší krystalinitu a stabilitu. Prvním z nich je preorientace stavebních jednotek oddělující z pohledu mechanismu seskupování od tvorby silných kovalentních vazeb. Stavební jednotky jsou nejprve pomocí slabých vazebných interakcí zarovnány a teprve poté propojeny kovalentními vazbami. Druhým je princip tzv. single reaction pathway neboli jediné reakční cesty. Při něm může dojít k připevnění stavebních jednotek pouze v jediné – správné poloze a orientaci, a to snížením počtu jejich konformačních stupňů volnosti. Tvorba vysoce krystalických sítí je tak umožněna i čistě nevratnými reakcemi, čímž tento přístup významně doplňuje a rozšiřuje chemii kovalentních organických sítí.^[14]

Provedené mechanistické studie ukazují, že každý reakční systém se chová poměrně individuálně a krystalinita konečného produktu je ovlivněna jedním z mnoha navržených mechanismů růstu.

1.1.3 Syntetické metody

Nalezení vhodných reakčních podmínek představuje stěžejní bod přípravy kovalentních organických sítí. První a dodnes nejpoužívanější syntetickou metodou je solvotermální syntéza. Po vzoru přípravy anorganických zeolitů se provádí v uzavřené nádobě, díky čemuž lze reakční směs zahřívat nad teplotu varu rozpouštědel. Extrémně důležitý je nízký tlak uvnitř nádoby, kterého je dosahováno pomocí freeze-pump-thaw (zmrazit-evakuovat-rozmrazit) cyklů. Vakuum umožňuje difuzi vody z reakční směsi uvolňující se jako vedlejší produkt kondenzace a uzavřený systém zajišťuje její rovnováhu. Narušení této rovnováhy má nezvratný vliv na reverzibilitu tvorby kovalentních vazeb projevující se snížením krystalinity produktu. Přestože ve většině případech poskytuje solvotermální syntéza uspokojivé výsledky z hlediska porozity

i krystalinity, z podstaty metody není vhodná pro použití v průmyslu. Produkt je navíc obvykle získáván ve formě prášku, což výrazně limituje jeho použití.^[1,4,15]

Dlouhé reakční časy (3 – 7 dní) vyžadované při solvotermálních syntézách vedly k uskutečnění první mikrovlnné syntézy – rychlejší a čistší alternativy, která se již dříve osvědčila při přípravě krystalických organokovových sítí. Produkt byl získán už po 20 minutách mikrovlnného ozařování, tedy více jak dvěstěkrát rychleji než solvotermálně (72 hodin), a následně byl čištěn mikrovlnnou extrakcí za výrazného zvětšení povrchu. Mikrovlnná extrakce tak představuje efektivní způsob pro odstraňování nečistot uvíznutých uvnitř porézních struktur, a tím dosahování větších porozit.^[7]

Ačkoliv jsou kovalentní triazinové sítě (Covalent Triazine Frameworks, CTFs) řazeny mezi amorfní materiály, existují dva případy, kdy byly připraveny v krystalické formě, a to za podmínek ionotermální syntézy.^[16,17] Při ní je výchozí dinitril zahříván spolu se $ZnCl_2$ na teplotu 400 °C, přičemž roztavená sůl plní zároveň funkci rozpouštědla i katalyzátoru probíhající cyklotrimerizace. Vzhledem k drsným reakčním podmínkám má však tato metoda omezené použití, zúžený je především výběr stavebních jednotek.^[4]

Jelikož jsou solvotermální i mikrovlnná syntéza prováděny za poměrně složitých podmínek, představili Banerjee a kol. koncept jednoduché mechanochemické syntézy, s níž připravili hned tři sítě na bázi ketoenaminů. V základním uspořádání jsou spolu stavební jednotky bez rozpouštědla a za laboratorní teploty třeny v třecí misce a vznik produktu je indikován změnou barvy. Ke značnému zvýšení krystalinity a zvětšení povrchu dochází přidáním katalytického množství kapaliny (rozpuštědla, katalyzátoru) zajišťujícího lepší kontakt reaktantů. V důsledku exfoliace během mechanického zpracování má výsledný materiál podobu tenkých vrstevnatých struktur s malou hloubkou pórů.^[18,19] Jako reakce v pevné fázi má mechanochemická syntéza potenciál hlavně v průmyslovém měřítku.^[15]

Mezi další nekonvenční syntetické metody patří např. sonochemická syntéza využívající jev tzv. ultrazvukové kavitace^[20] nebo světlem podporovaná syntéza.^[21] V obou případech se jedná rovněž o metody prováděné za laboratorní teploty a atmosférického tlaku, které jsou z důvodů diskutovaných v úvodu kapitoly 1.1.2 obecně problematické, avšak obzvlášť žádoucí pro reakce málo stabilních stavebních jednotek.^[11]

1.1.4 Charakterizace

Hlavními oblastmi charakterizace kovalentních organických sítí jsou strukturní pravidelnost, konektivita, specifický povrch a nadmolekulární uspořádání neboli morfologie. Díky rychlému vývoji moderních instrumentálních technik je dnes přitom možné zkoumat vlastnosti těchto materiálů mnohem podrobněji, než tomu bylo v jejich počátcích.^[4,22]

Charakterizace kovalentních organických sítí je v zásadě obdobná jako u krystalických organokovových sítí, ale složitější. Nelehkým úkolem zůstává především příprava monokrystalů umožňujících přímou strukturní identifikaci prostřednictvím monokrystalové rentgenové difrakce (SXR).^[4] První příklad byl reportován až v roce 2018 skupinou Yaghiho a kol.^[23] Informace o kvalitě krystalové struktury jsou tak získávány téměř výhradně práškovou rentgenovou difrakcí (PXRD) na základě srovnání změřeného a simulovaného difrakčního záznamu, čehož je využíváno i ke sledování chemické stability.^[4,22]

Dalším hodnotícím kritériem je rozsah průběhu reakce, resp. vzniku nových kovalentních vazeb. Nejvýznamnějšími metodami v tomto ohledu jsou nukleární magnetická rezonance v pevné fázi (ssNMR) a infračervená spektroskopie, jejíž výstupy však často nejsou dostatečně průkazné a vyžadují zapojení dalších analytických metod jako např. rentgenové fotoelektronové spektroskopie (XPS). Ta je vhodná též pro charakterizaci povrchu či určení oxidačního stavu iontů kovu zabudovaných ve struktuře.^[4,22]

Průměr a objem pórů spolu s velikostí povrchu jsou obvykle stanovovány ze sorpčních izoterem dusíku nebo argonu. Morfologie je studována pomocí skenovací elektronové mikroskopie (SEM), transmisní elektronové mikroskopie (TEM) nebo skenovací tunelovací mikroskopie (STM).^[4,22] Mezi další více či méně používané metody patří také elementární analýza, termogravimetrická analýza, UV/Vis spektroskopie aj.^[11]

1.2 Typy kovalentních organických sítí

Podle charakteristické skupiny vznikající mezi stavebními jednotkami v klíčovém kroku syntézy lze kovalentní organické sítě rozdělit do několika kategorií. Největší zájem byl/je směřován na boroxiny a estery boronových kyselin, iminy, hydrazony a aziny, ketoenaminy a v poslední době hlavně na deriváty s budovanými C=C vazbami. Všechny tyto a další spojovací motivy demonstrují rychlý vývoj v oblasti syntézy kovalentních organických sítí. Zvolený typ pak závisí především na zamýšleném použití.^[1]

1.2.1 Kovalentní organické sítě na bázi boroxinů a boronových esterů

Vůbec první kovalentní organické sítě navrhli a úspěšně syntetizovali Yaghi a kol. V roce 2005 představili solvotermální přípravu dvou sítí COF-1 a COF-5 spočívající v samokondenzaci benzen-1,4-diboronové kyseliny **1** (dále jen BDBA) a kondenzační reakci BDBA **1** s 2,3,6,7,10,11-hexahydroxytrifenylemem **2** (dále jen HHTP) (*Schéma 1*). Vznikající šestičlenné B_3O_3 , resp. pětičlenné C_2O_2B kruhy spojují jednotlivé stavební jednotky v planární síť vrstevící se v uspořádání AB pro COF-1, resp. AA pro COF-5. Oba materiály jsou vysoce tepelně stabilní.^[5]

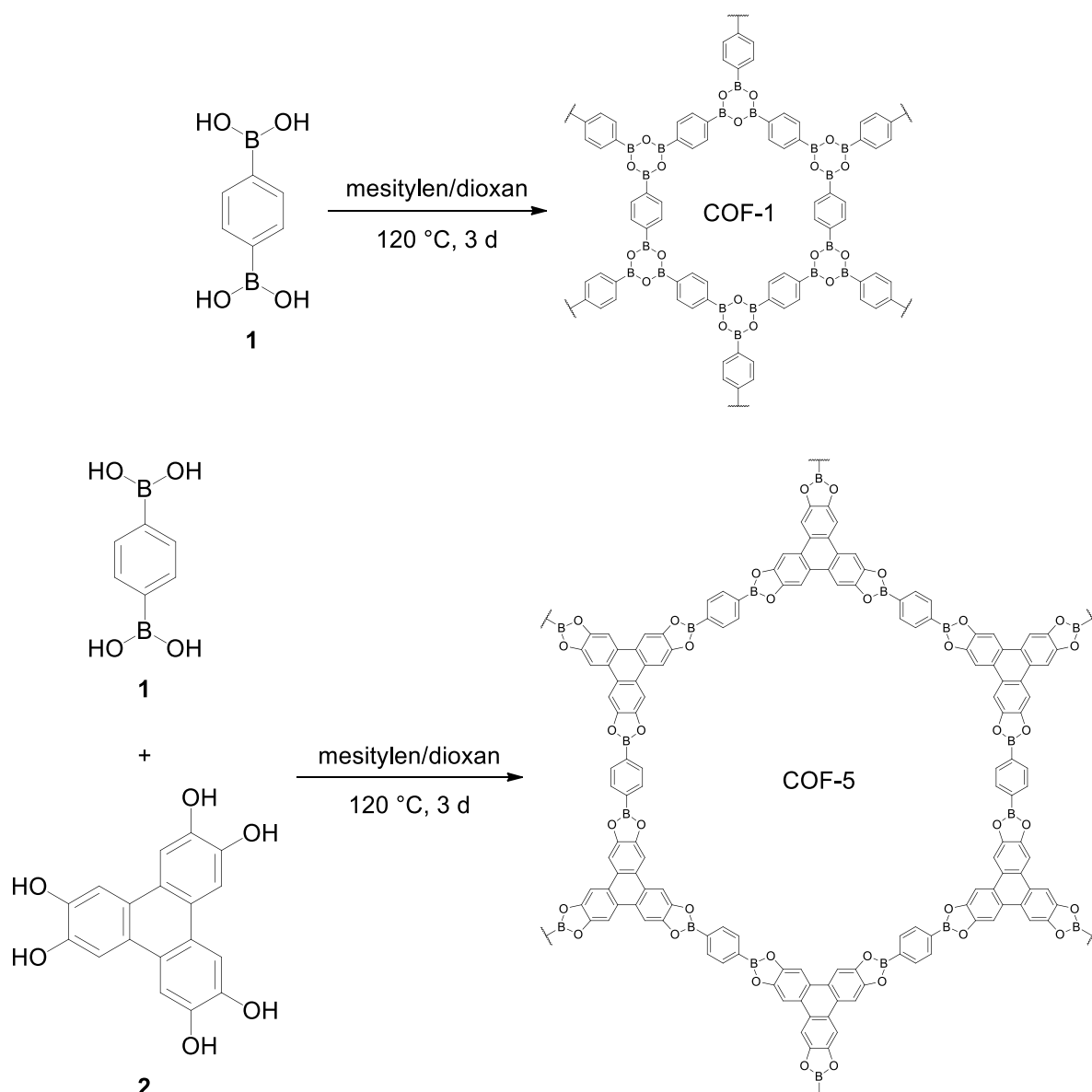
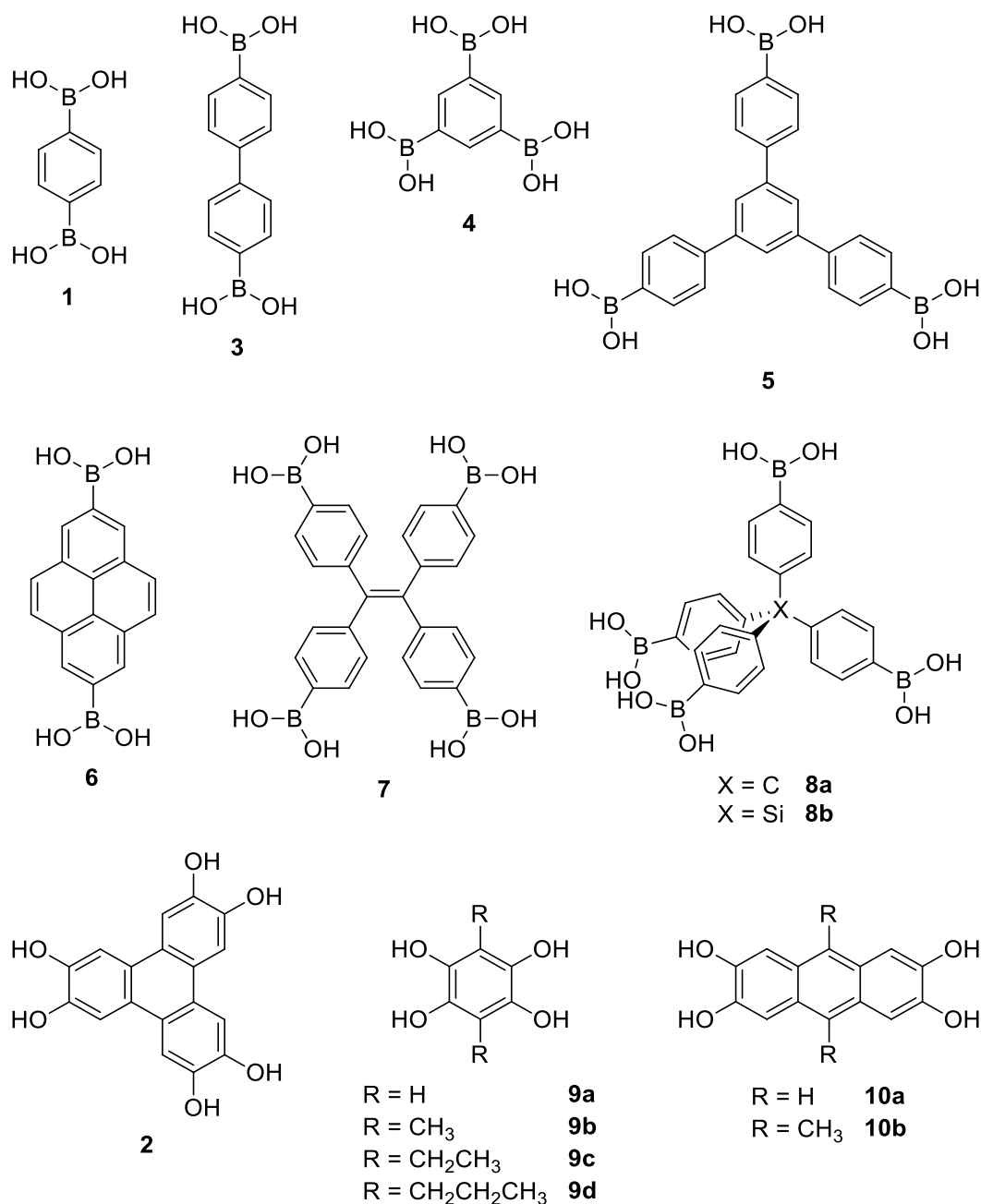


Schéma 1: Příprava prvních kovalentních organických sítí COF-1 a COF-5

Velký zájem o toto téma vedl ke vzniku i mnoha dalších struktur využívajících jako stavební jednotky boronové kyseliny a katecholy. Některé z nich uvádí následující přehled (Obrázek 7).



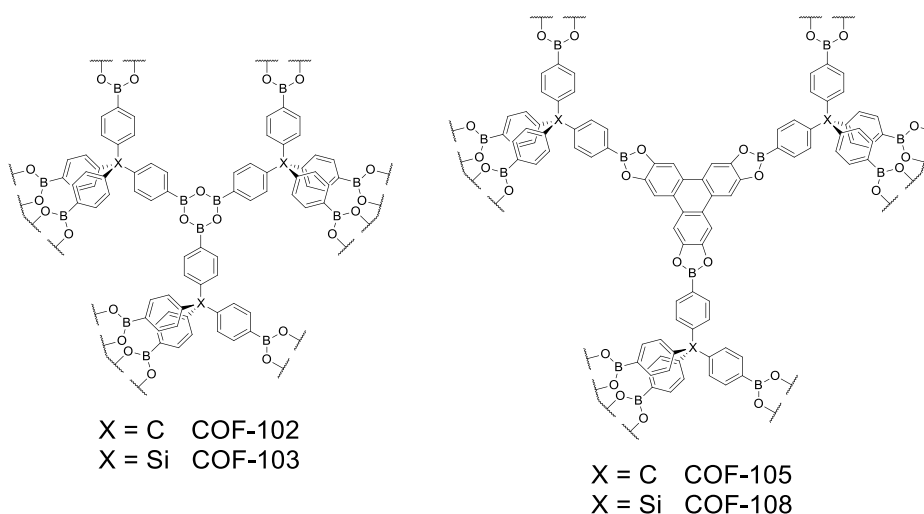
Obrázek 7: Výběr stavebních jednotek pro syntézu sítí na bázi boroxinů a boronových esterů

Záměnou BDBA v COF-5 za 4,4'-bifenyldiboronovou kyselinu **3** připravili posléze Yaghi a kol. COF-10 s průměrem hexagonálních pórů 3,2 nm. V porovnání s COF-5 (2,7 nm) vedlo prodloužení diboronové kyseliny ke zvětšení pórů o 0,5 nm. Současně uvedli použití triboronových kyselin **4** a **5**.^[24]

Vysoce uspořádaný systém π -konjugovaných jednotek vykazující intenzivní luminiscenci a polovodičový charakter (TP-COF) připravili kondenzací pyren-2,7-diboronové kyseliny **6** a HHTP **2** Jiang a kol.^[25] Zanedlouho poté představili také fotovodivý PPy-COF s polypyrenovou strukturou.^[26] V obou případech se jedná o první kovalentní organické sítě s těmito vlastnostmi. Jelikož je ale vysoké emise u těchto materiálů dosahováno z důvodu ACQ efektu jen zřídka, navrhla Jiangova skupina strategii syntézy využívající AIE aktivní stavební jednotku tetrafenylethylen-tetraboronovou kyselinu **7**, která s 1,2,4,5-tetrahydroxybenzenem **9a** (dále jen THB) poskytla vysoce emisivní strukturu.^[27]

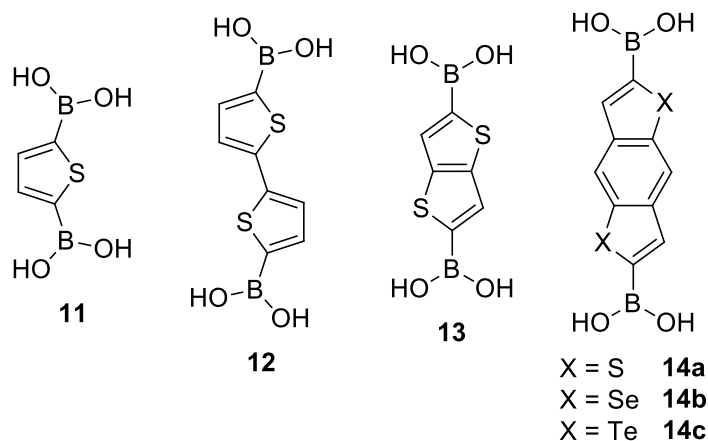
Stavební princip založený na multifunkční boronové kyselině a lineárním katecholu využili již dříve i Lavigne a kol., kteří syntetizovali řadu mikroporézních kovalentních organických sítí z benzen-1,3,5-triboronové kyseliny **4** (dále jen BTBA) a různě substituovaného THB **9a** – **9d**. S rostoucím alkylovým řetězcem se přitom zmenšuje průměr pórů z 1,8 nm pro nesubstituovaný THB **9a** až na 1,1 nm pro THB **9d** nesoucí propylové skupiny.^[28] Alkylace navíc výrazně zpomaluje degradaci ve vodě.^[29] Dalšími kombinacemi stavebních jednotek se stejnou geometrií jsou např. BTBA **4** s 2,3,6,7-tetrahydroxyantracemem **10a**,^[30] popř. jeho dimethylderivát **10b** s triboronovou kyselinou **5**.^[31]

V roce 2007 publikovali Yaghi a kol. první třírozměrné kovalentní organické sítě připravené dehydratací tetraedrálních boronových kyselin **8a** a **8b** (COF-102 a COF-103) a jejich kondenzačními reakcemi s HHTP **2** (COF-105 a COF-108) (Obrázek 8). Vyznačují se velkým povrchem a nízkou hustotou.^[32]



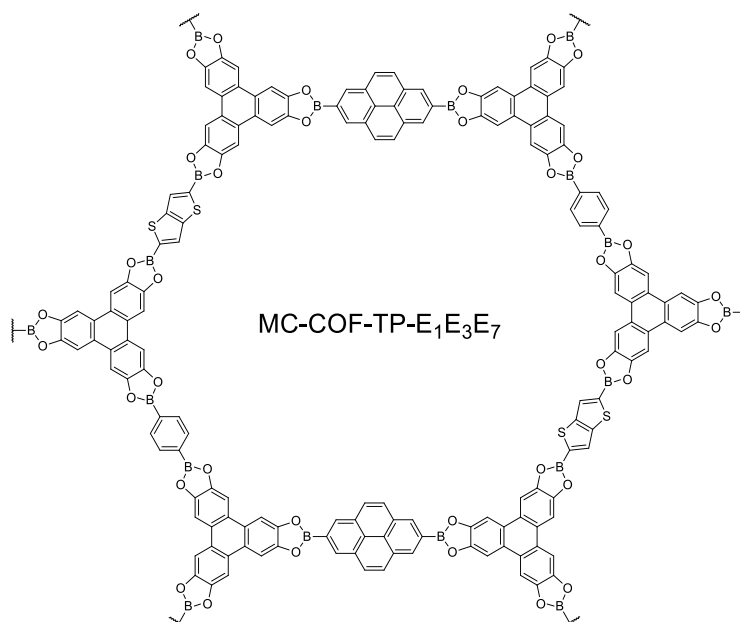
Obrázek 8: První 3D kovalentní organické sítě COF-102, COF-103, COF-105 a COF-108

Thiofen a jeho deriváty patří mezi oblíbené monomery vodivých a polovodivých organických polymerů. Z tohoto důvodu byly v podobě diboronových kyselin **11** – **14a** (Obrázek 9) použity také jako stavební jednotky kovalentních organických sítí.^[33,34] Náhradou síry v benzodithiofenovém skeletu za více polarizovatelné chalkogeny selen a tellur (**14b** a **14c**) schopnost vodivosti ještě narůstá.^[35]



Obrázek 9: Diboronové kyseliny na bázi thiofenu

Množství již realizovaných struktur výrazně navýšili Jiang a kol. širokou sérií sítí na bázi boronových esterů obsahujících až tři různé linkery v jediné struktuře. Výsledkem jsou anizotropní systémy s neobvykle tvarovanými póry (Obrázek 10).^[36]



Obrázek 10: Příklad multikomponentní kovalentní organické sítě na bázi boronových esterů

Jiang se spolupracovníky přišli rovněž s nápadem aplikovat jako stavební jednotku makrocycly, konkrétně cyklotrimer fenanthren-9,10-diolu, jehož kondenzací s lineárními

diboronovými kyselinami **1**, **3** a **6** byly získány sítě s hvězdicovitou topologií (Star-COFs) a dvojí velikostí pórů. Zatímco mezopóry vznikají při výstavbě skeletu, mikropóry tvoří přítomné makrocykly.^[37]

Hojně využívanými stavebními jednotkami jsou volné nebo kovem komplexované ftalocyaniny – planární aromatické makrocykly se silnou absorpcí v oblasti viditelného záření a dobré elektrondonory atraktivní zvláště pro syntézu kovalentních organických sítí s uplatněním v optoelektronice.^[1,4] První taková síť na bázi boronových esterů byla připravena z ftalocyaninu nesoucího acetonidem chráněné katecholové skupiny a BDBA **1** za Lewisovské katalýzy $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$.^[38] Z metaloftalocyaninu **15** a strukturně podobného porfyrinu ve formě diboronové kyseliny **16** byla jinými autory připravena síť kombinující dva dobré elektrondonory (*Schéma 2*).^[39] Stejná porfyrinová stavební jednotka s elektronakceptorovým HHTP **2** naopak vytváří systém donor-akceptorový.^[40]

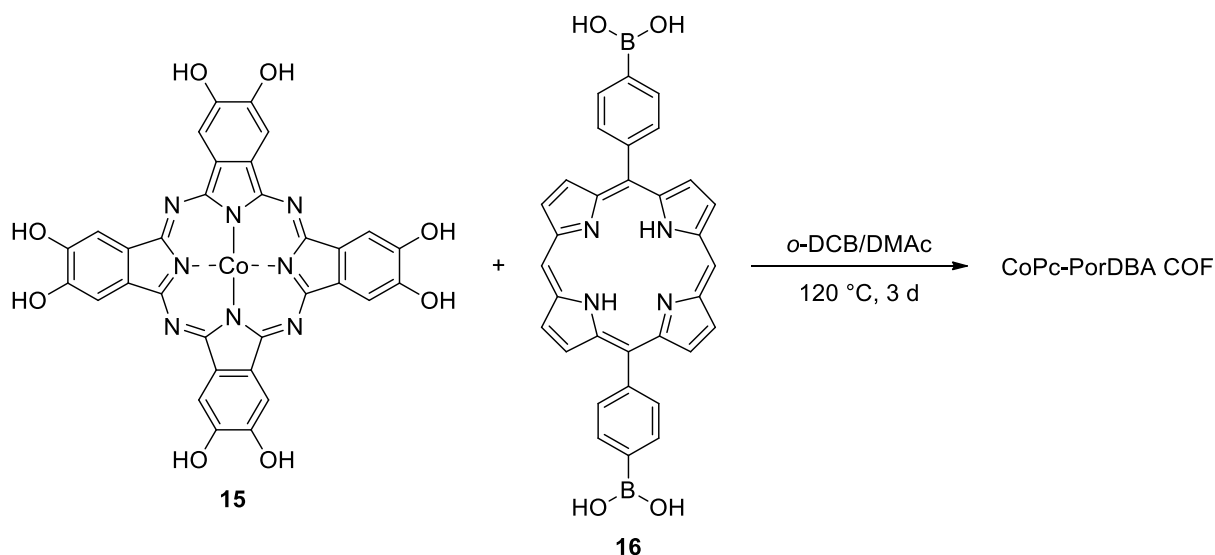
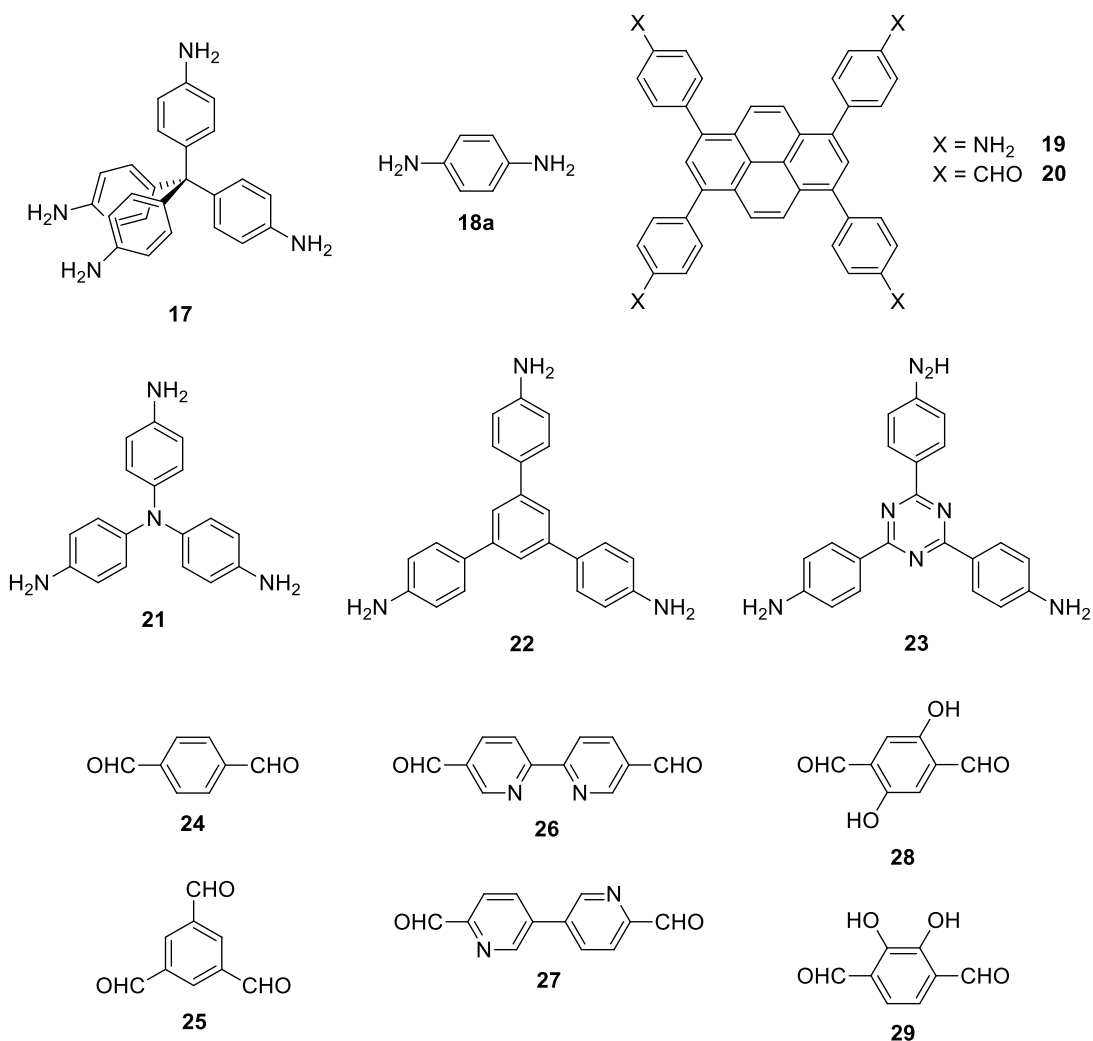


Schéma 2: Příprava sítě na bázi boronových esterů z ftalocyaninové a porfyrinové stavební jednotky

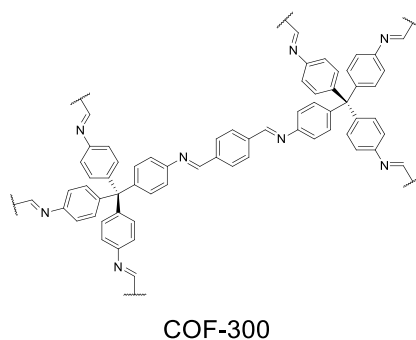
1.2.2 Kovalentní organické sítě na bázi iminů

Kondenzací aldehydů s aminy vznikají iminové vazby. Jsou-li použity ke spojení stavebních jednotek (vybrané viz *Obrázek 11*), hovoříme o kovalentních organických sítích na bázi iminů, resp. Schiffových bází. Oproti kovalentním organickým sítím obsahujícím bor jsou stabilnější vůči vlhkosti a navíc v případě reakce aromatických aldehydů s aromatickými aminy dochází ke konjugaci π -systémů obou stavebních jednotek, a tedy k prokonjugování celých sítí. Kromě toho mohou být přítomné atomy dusíku koordinovány řadou přechodných kovů.^[1,4]



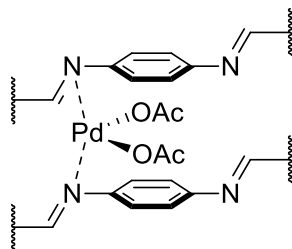
Obrázek 11: Výběr stavebních jednotek pro syntézu sítí na bázi iminů

Syntézu první kovalentní organické sítě na bázi iminů představili v roce 2009 Yaghi a kol. Za stavební jednotky zvolili tetrakis(4-aminofenyl)methan **17** (dále jen TAPM) a tereftaldehyd **24**, které zahříváním s vodnou kyselinou octovou poskytly třírozměrné vzájemně prostoupené sítě (*Obrázek 12*).^[41]



Obrázek 12: První kovalentní organická síť na bázi iminů COF-300

Prvním 2D zástupcem a zároveň prvním příkladem využití této třídy materiálů v katalýze je Pd/COF-LZU1 připravený Wangem a kol. z *p*-fenylendiaminu **18a** (dále jen PPD), 1,3,5-benzotrikarbaldehydu **25** (dále jen BTCA) a Pd(OAc)₂. Zatímco poměrně velká vzdálenost mezi atomy dusíku v 3D struktuře COF-300 neumožňuje efektivní koordinaci iontů kovů, vzdálenost jednotlivých vrstev COF-LZU1 je pro tento účel ideální (přibližně 3,7 Å), o čemž svědčí snadné zavedení palladia (*Obrázek 13*). Katalytická aktivita byla úspěšně demonstrována na Suzukiho-Miyaurově cross-couplingu.^[42]



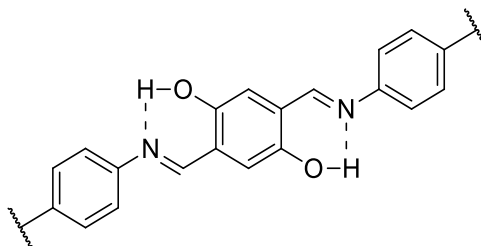
Obrázek 13: Koordinace Pd(OAc)₂ na dusících mezi vrstvami iminové 2D sítě

S výtěžkem 94 % byla za použití bimetalové kovalentní organické sítě tvořené z 1,3,6,8-tetrakis(4-aminofenyl)pyrenu **19** a bipyridindikarbaldehydu **26** realizována tandemová reakce zahrnují palladiem katalyzovanou Heckovu olefinaci a následnou manganem katalyzovanou epoxidací dvojně vazby. MnCl₂ byl přítom koordinován pouze mezi bipyridinovými dusíky, kdežto Pd(OAc)₂ obsazoval dusíky iminové.^[43] Obdobný příklad popsali také Gao a kol.^[44]

Další zkoumanou oblastí uplatnění kovalentních organických sítí na bázi iminů je skladování a separace plynů. S tímto záměrem byla z TAPM **17** a bipyridindikarbaldehydu **27** konstruována síť schopná reverzibilní transformace krystalové struktury spočívající v expanzi pórů při absorpci a jejich zpětné kontrakci při desorpci. Zároveň bylo pozorováno navýšení absorpční kapacity oxidu uhličitého při vyšší vlhkosti přispívající k rozpínání sítě.^[45] Selektivní absorpci oxidu uhličitého vykazuje 3D-Py-COF vystavený z TAPM **17** a 1,3,6,8-tetrakis(4-formylfenyl)pyrenu **20** (dále jen TFPPy), který je současně první publikovanou fluorescentní 3D kovalentní organickou sítí.^[46] Z TFPPy **20** a PPD **18a** byla připravena tentokrát dvourozměrná kovalentní organická síť s potenciálním využitím pro vysokotlaké skladování plynů, kdy za její robustní strukturou stojí silné π - π interakce mezi pyrenovými jednotkami v sousedních vrstvách.^[47] Vliv planarity stavebních jednotek na krystalinitu, porozitu a s nimi související schopnost absorpce a separace studovali pro

uhlovodíky methan a ethan Zhao a kol. Za tímto účelem syntetizovali sérii tří kovalentních organických sítí z BTCA **25** a triaminů různé planarity **21** – **23**.^[48]

Užitečnou taktikou pro zvýšení krystalinity a chemické stability je použití hydroxylovaných aldehydů, jako v případě reakce 1,3,5-tris(4-aminofenyl)benzenu **22** s 2,5-, popř. 2,3-dihydroxytereftaldehydem **28/29** tvořících kromě iminových ještě silné intramolekulární O–H...N=C vodíkové vazby (*Obrázek 14*).^[49,50]



Obrázek 14: Stabilizující O–H...N=C vodíkové vazby

Stejně jako u kovalentních organických sítí na bázi boronových esterů, i zde jsou hojně využívány jako stavební jednotky porfyriny,^[51,52] sírné heterocykly^[53] a mnoho dalších. Právě nepřeborné množství stavebních jednotek spolu s nejrozmanitějšími topologiemi^[54–58] činí z iminových kovalentních organických sítí nejrozšířenější typ s širokým okruhem aplikací.^[1]

1.2.3 Kovalentní organické sítě na bázi hydrazonů a azinů

Kovalentní organické sítě na bázi hydrazonů reprezentují malou skupinu struktur nalézajících uplatnění hlavně ve fotokatalýze^[59] a snímání.^[60] Vznikají kondenzačními reakcemi hydrazidů s aldehydy, přičemž tvorbu krystalických produktů podporuje substituce v *ortho*- polohách využívaných tereftalohydrazidů. Nabízejí rozumnou chemickou stabilitu a k hydrolýze jsou ještě méně náchylné než výše diskutované kovalentní organické sítě na bázi iminů.^[1,11]

První dvě sítě tohoto typu připravili a v roce 2011 zveřejnili Yaghi a kol. Jako stavební jednotky vybrali 2,5-diethoxytereftalohydrazid **30** a BTCA **25**, resp. 1,3,5-tris(4-formylfenyl)benzen **31** (dále jen TFPB) podléhající v přítomnosti vodné kyseliny octové dehydrataci za vzniku COF-42, resp. COF-43 (*Schéma 3*).^[61]

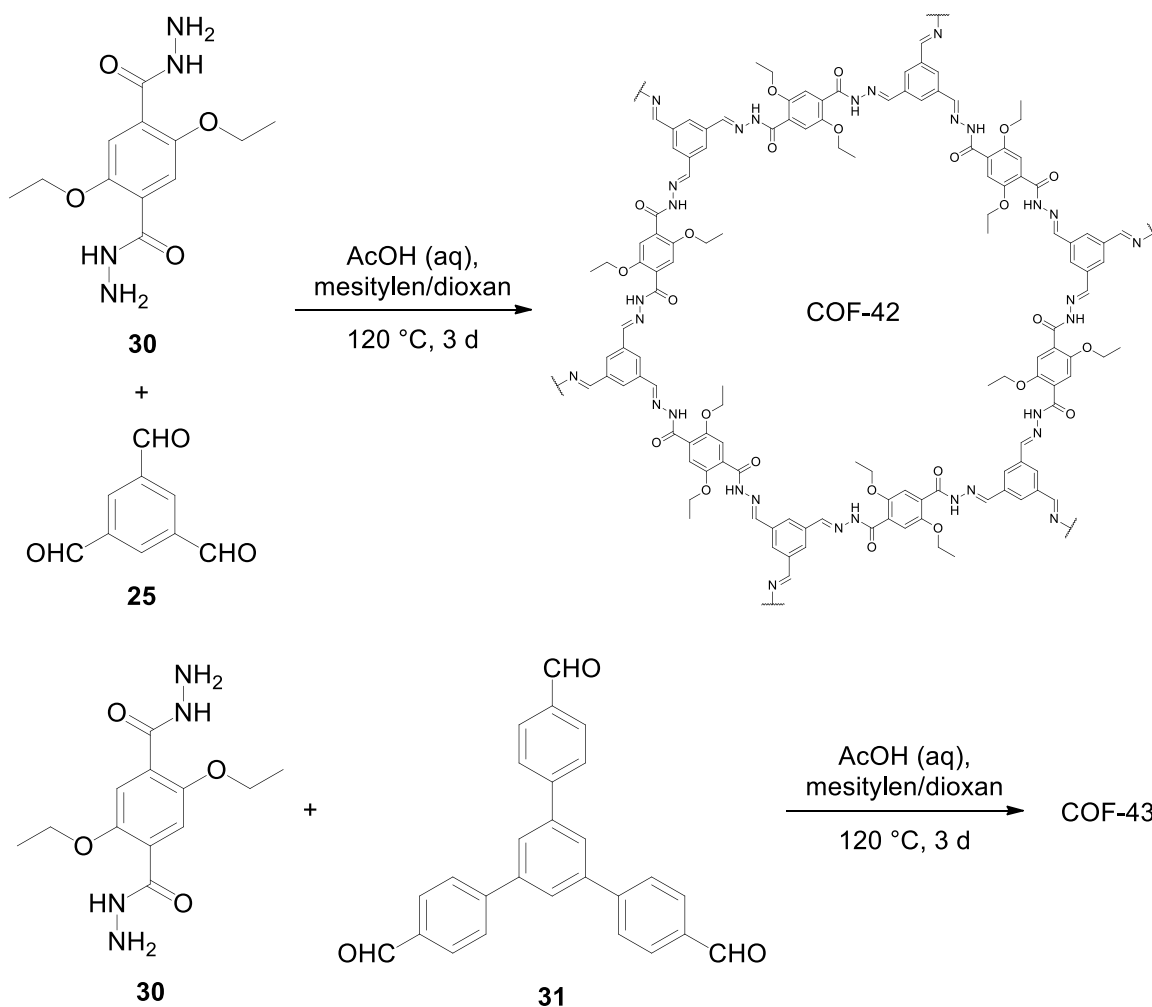


Schéma 3: Příprava prvních kovalentních organických sítí na bázi hydrazonů COF-42 a COF-43

Je-li namísto dihydrazidu použit hydrazin **32**, vznikají mezi aldehydy azinové můstky, jak poprvé reportovali Jiang a kol. (2013) (Schéma 4).^[62]

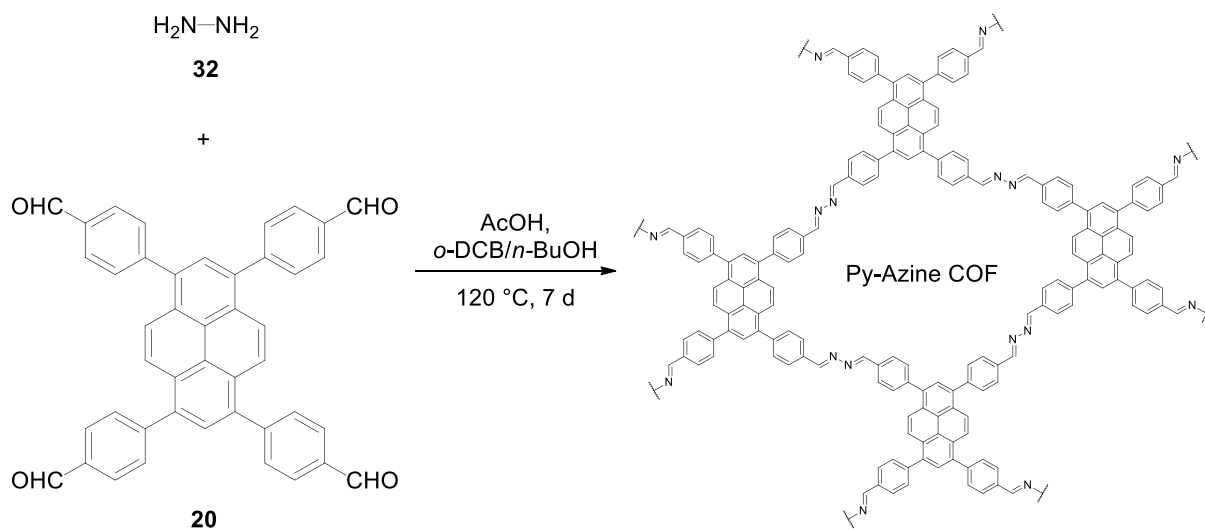


Schéma 4: Příprava první kovalentní organické sítě na bázi azinů Py-Azine COF

Jakožto nejkratší aplikovaná stavební jednotka vytváří hydrazin s aldehydy struktury disponující nejmenšími póry napříč známými spojovacími motivy.^[11] Jako příklad lze uvést pouhých 0,94 nm široké póry získané jeho kondenzací s BTCA **25**^[63] (vs. největší reportované póry mezi 2D sítěmi – 5,3 nm^[64]). Kromě klasických hexagonálních pórů byla s hydrazinem připravena i řada sítí s jinou geometrií.^[65,66]

1.2.4 Kovalentní organické sítě na bázi ketoenaminů

Pokud jde o aplikovatelnost kovalentních organických sítí v praxi, obzvlášť důležitou roli hraje jejich chemická stabilita. V roce 2012 představili Banerjee a kol. dvě dvourozměrné kovalentní organické sítě TpPa-1 a TpPa-2, jejichž syntéza kombinuje reverzibilní a ireverzibilní chemickou reakci (izomeraci). V prvním kroku reaguje 1,3,5-triformylfloroglucinol **33** (dále jen TFP) s PPD **18a**, resp. jeho dimethylderivátem **18b** za vzniku krystalické sítě na bázi iminů, načež struktura podléhá nevratné keto-enol tautomerii na β -ketoenaminovou formu (*Schéma 5*). Krystalinita přitom není přesmykem ovlivněna, jelikož pozice atomů tvořících skelet sítě se nemění. Díky tomu vykazují tyto sítě mimořádnou odolnost nejen vůči vodě a kyselinám, tzn. zachovávají si svou krystalinitu i povrch, ale TpPa-2 rovněž vůči silným zásadám.^[67] S různými diaminy připravili zanedlouho poté stejní autoři celou sérii sítí tohoto typu vykazujících snadnou mechanickou delaminaci na nanovrstvy.^[68] Do značné míry se zabývali i samotnou mechanochemickou syntézou^[18,19] (více viz kapitola 1.1.3).

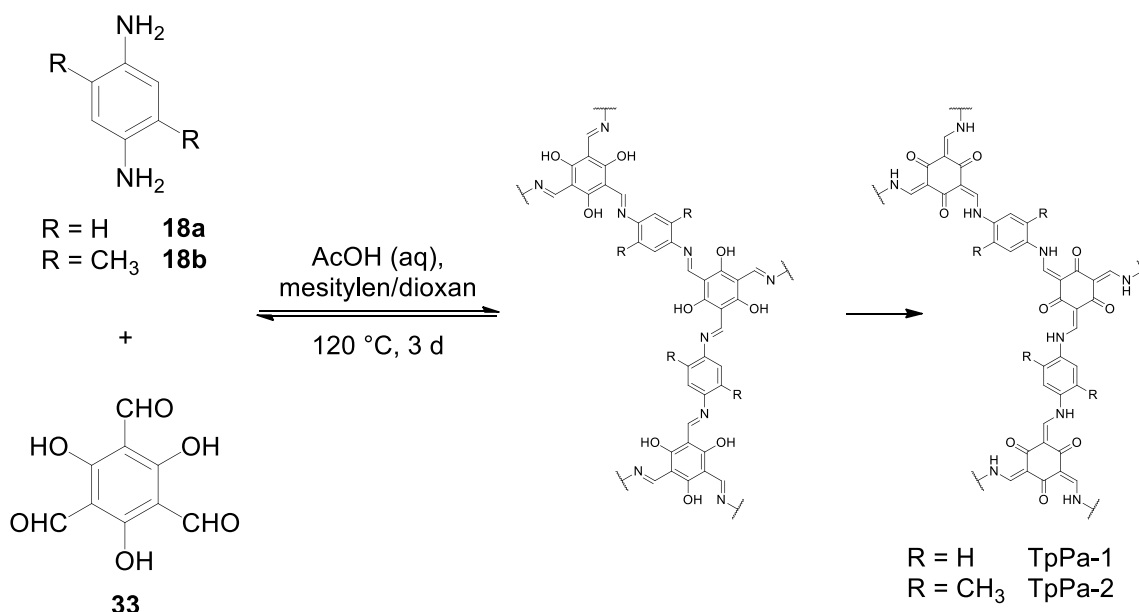


Schéma 5: Příprava prvních kovalentních organických sítí na bázi ketoenaminů TpPa-1 a TpPa-2

Jinou strategii založenou na Michaelově adici aminů na α,β -nenasycené karbonylové sloučeniny s následnou eliminací vody navrhli Perepichka a kol., přičemž TFP nahradili strukturně rozmanitými β -ketoenoly. Takto připravené π -konjugované kovalentní organické sítě se kromě vysoké stability vyznačují značně zúženým zakázaným pásem, možností kontroly delokalizace elektronů protonací (*Schéma 6*) vedoucí k bathochromnímu posunu jejich absorpčních pásů a některé schopností emise.^[69]

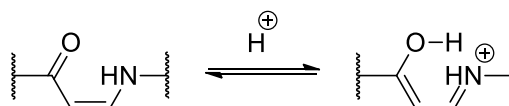
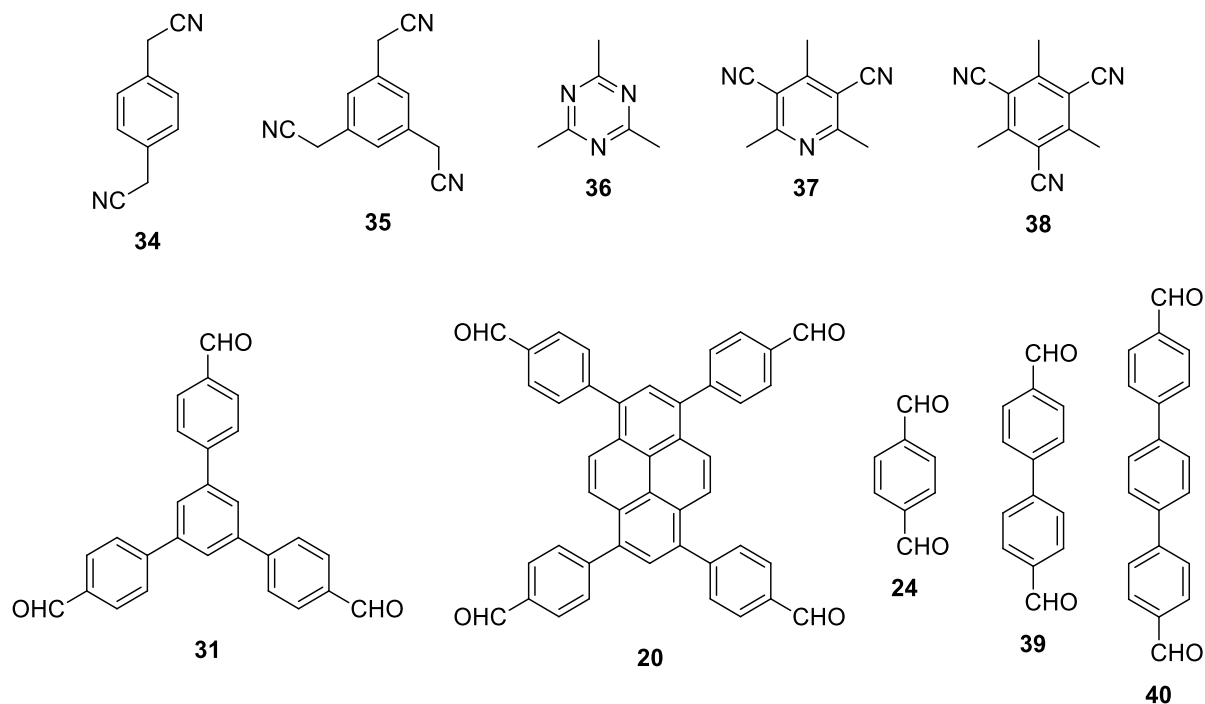


Schéma 6: Řízení π -konjugace protonací

Vynikající chemická stabilita kovalentních organických sítí na bázi ketoenaminů jim otevírá cestu k potenciálnímu využití jako redoxně aktivních materiálů pro elektrochemické skladování energie,^[70] pevných elektrolytů s protonovou vodivostí^[71,72] či v katalýze.^[73,74]

1.2.5 Kovalentní organické sítě na bázi vazeb C=C

Ve snaze redukovat nedostatky reverzibilního průběhu syntézy kovalentních organických sítí (snížená stabilita a strukturní celistvost produktů) byla vyvinuta nová generace těchto materiálů – olefinické/vinylénové kovalentní organické sítě (sp^2c -COFs). Ty kromě chemické stability vynikají také rozsáhlou π -elektronovou delokalizací představující též stinnou stránku dosavadních systémů. Oproti reverzibilně tvořeným sítím na bázi boru a většině dusíkatých sítí citlivých na chemicky agresivní prostředí vede omezeně vratná tvorba olefinických vazeb k mimořádné chemické stabilitě vůči světlu, vzduchu, kyselinám, zásadám i oxidačně-redukčnímu prostředí. Delokalizace π -elektronů navíc není narušována skupinami nezapojenými do konjugace (boroxiny, estery boronových kyselin), resp. polarizovanými iminovými vazbami, čímž je usnadněn pohyb fotonů, elektronů či děr hmotou. Ve srovnání s kovalentními organickými sítěmi na bázi iminů, které obecně nevykazují žádnou nebo jen malou luminiscenci, navíc podpořenou inkorporací chromoforních stavebních jednotek, se vyznačují také silnou spontánní emisí. Tyto unikátní optoelektronické vlastnosti v kombinaci s robustností, vysokou krystalinitou a rozrůstající se knihovnou stavebních jednotek (vybrané viz *Obrázek 15*) vysvětlují rapidní nárůst počtu sp^2c struktur od jejich vzniku v roce 2016 i rychlý pokrok v oblasti aplikací.^[2]



Obrázek 15: Výběr stavebních jednotek pro syntézu sítě na bázi vazeb C=C

Kovalentní organické sítě na bázi vazeb C=C jsou v současnosti získávány výhradně konvenční solvotermální metodou. Ze syntetického hlediska jsou připravovány převážně bazicky katalyzovanou Knoevenagelovou kondenzací vykazující pod termodynamickou kontrolou částečně dynamický charakter umožňující klasické „samohojení“ struktury, a bazicky, výjimečně kyselé katalyzovanou aldolizací. Výběr báze je přitom klíčový pro úspěšný výsledek syntézy, stejně jako volba rozpouštědel a jejich poměr.^[2]

Na základě existující či neexistující substituce dvojných vazeb lze dosud známé sp^2c kovalentní organické sítě rozdělit do dvou podskupin, a to na kyansubstituované a nesubstituované. Kyansubstituované sp^2c sítě vznikají polykondenzací acetonitrilů s aldehydy. Sterické překážky v podobě kyanskupin však způsobují zkroucení struktury a jejich silný elektronakceptorní efekt ohrožuje stabilitu budovaných dvojných vazeb. Jelikož je ale zájem hlavně o chemicky odolné struktury schopné udržet si vysokou krystalinitu, byly za tímto účelem navrženy nesubstituované sp^2c kovalentní organické sítě vycházející z aldehydů a elektronově chudých derivátů mesitylenu.^[2,75]

První kovalentní organickou sítí na bázi vazeb C=C syntetizovali z *p*-fenyldiacetonitrilu **34** (dále jen PDAN) a TFPB **31** po vzoru lineárních polyfenylvinyleňů Feng a kol (*Schéma 7*).^[76]

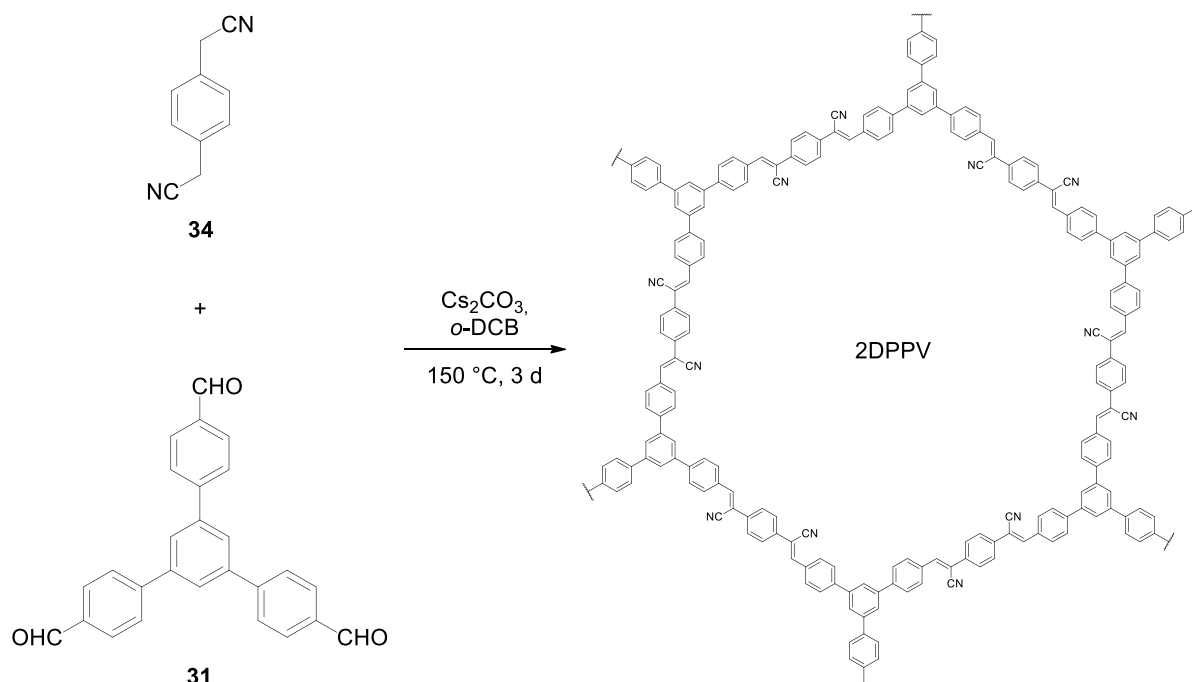


Schéma 7: Příprava první kovalentní organické sítě na bázi vazeb C=C 2DPPV

Z TFPPy **20** a PDAN **34** připravili posléze Jiang a kol. rhombický sp^2c -COF, jehož posun k vyšším vlnovým délkám v UV/Vis spektru v porovnání s absorpčním pásem jeho iminového analogu vypovídá o větší účinnosti přenosu elektronů přes vazby C=C než přes vazby C=N.^[3] V následující práci se autoři zabývali prodloužením nitrilového linkeru a jeho vlivu na vlnovou délku fluorescenčního záření.^[77]

S využitím elektrondonorní bithiofenové stavební jednotky **41** a elektronakceptorního hexa(4-formylfenyl)dichinoxalinfenazinu **42** (dále jen HATN-6CHO) byl připraven donor-akceptorový systém s dvojí velikostí pórů (*Schéma 8*) a separovanými hraničními molekulovými orbitaly – HOMO lokalizovaným na bithiofenových můstcích a LUMO na jádrech hexaazatrinaftalenu (HATN). Vzhledem k absorpci v širokém rozsahu vlnových délek (až 674 nm) a vysoko položenému LUMO orbitalu se jedná o slibného kandidáta pro výrobu fotokatod určených k redukci H^+ iontů z vody.^[78] Jako katodový materiál do lithium-iontových baterií byl s vynikajícími výsledky testován na dusík bohatý skelet tvořený z HATN-6CHO **42** a PDAN **34** syntetizovaný za účelem zvýšení vodivosti na povrchu uhlíkových nanotrubic. Kompozit se vyznačuje vysokou elektrochemickou stabilitou, dobrou kapacitou, vysokou mírou zapojení redoxně aktivních HATN jader a stabilitou při cyklování.^[79]

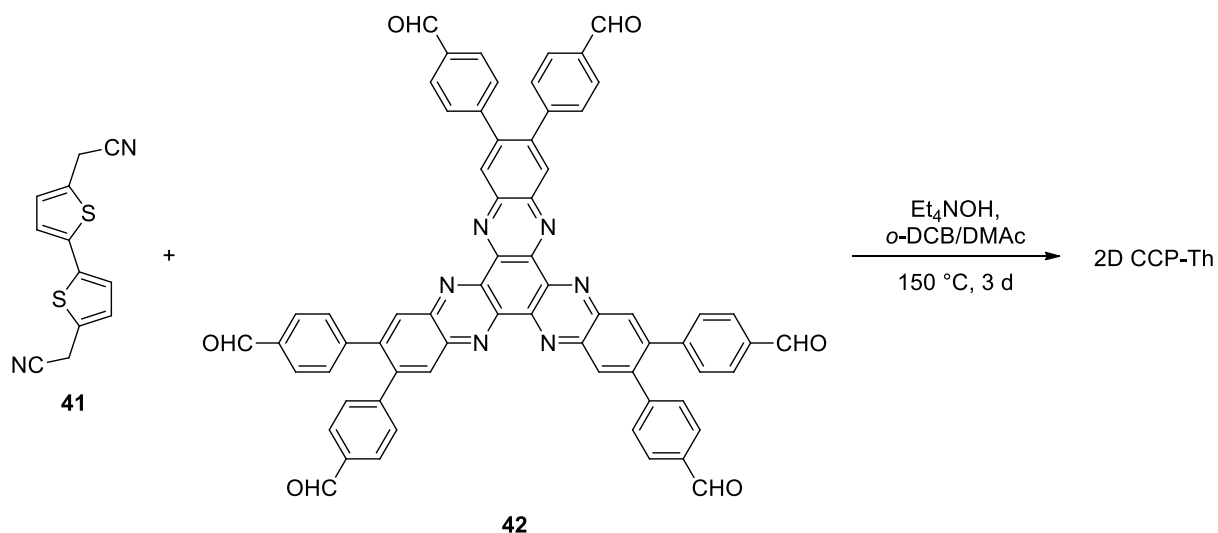


Schéma 8: Příprava donor-akceptorové kovalentní organické sítě na bázi C=C vazeb

Kromě uvedeného bylo popsáno také fotokatalytické působení^[80] či použití k radionuklidové detekci a záchytu uranu z mořské vody. Qiuho skupina, která se poslední zmíněné problematice věnuje, připravila za tímto účelem z benzen-1,3,5-triyltriacetonitrilu **35** a různých dialdehydů, resp. jednoho trialdehydu hned několik sítí s následným převedením kyanskupin na amidoximy zajišťující selektivitu vůči uranu.^[81–83]

V roce 2019 byla Yaghim a kol. představena první nesubstituovaná sp^2c síť COF-701 připravená aldolovou kondenzací mezi 2,4,6-trimethyl-1,3,5-triazinem **36** (dále jen TMT) a bifenyl-4,4'-dikarbaldehydem **39** (Schéma 9). Vznikající nepolarizované dvojné vazby nejeví náchylnost k ataku nukleofilů, a chemická stabilita sítě je tak ještě více navýšena.^[75]

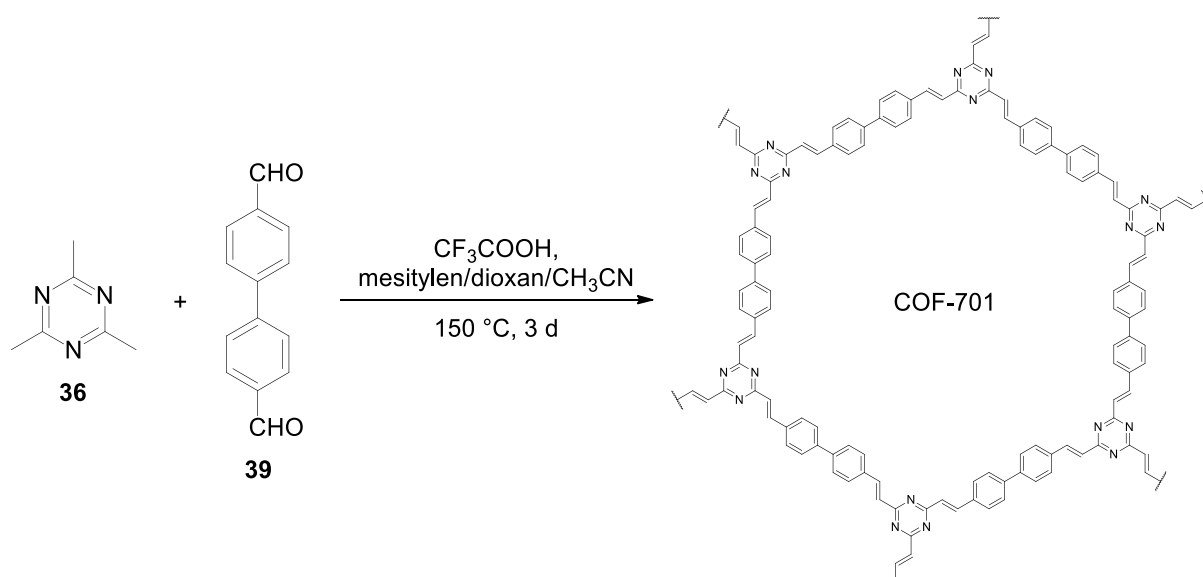


Schéma 9: Příprava první kovalentní organické sítě s nesubstituovanými C=C vazbami COF-701

Zkrátka nato publikovaly nezávisle na sobě týmy Thomase a Zhanga dvě polovodivé a silně luminiscentní sítě kombinující TMT **36** s tereftaldehydem **24** (V-COF-1), resp. TFPB **31** (V-COF-2).^[84,85] Kondenzací 3,5-dikyan-2,4,6-trimethylpyridinu **37** s dialdehydy **31**, **39** a **40** připravili dále Zhang a kol. sérii tří polovodivých sítí^[86] a následně z 2,4,6-trimethylbenzen-1,3,5-trikarbonitrilu **38** a stejných dialdehydů další tři sítě s potenciálním uplatněním ve fotokatalýze.^[87]

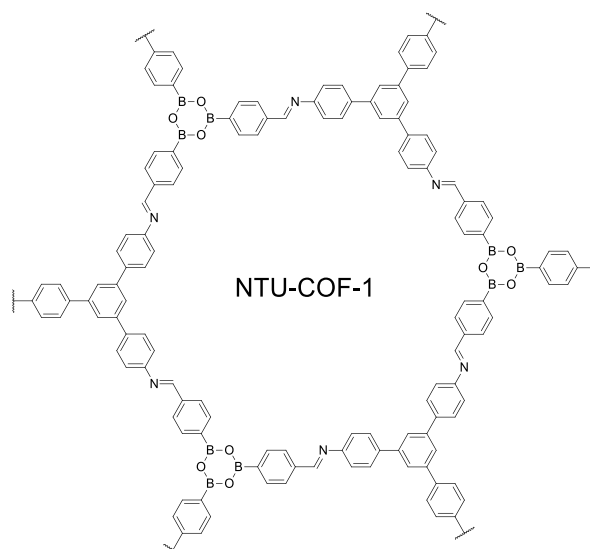
Zcela odlišně přistoupili k tvorbě dvojných vazeb mezi stavebními jednotkami Feng a kol. Vycházejí z arylfosfonátů a HATN-6CHO **42** uskutečnili bazicky katalyzovanou Hornerovu-Wadsworthovu-Emmonsovu reakci, při níž stabilizované ylidové karbanionty napomáhají reverzibilnímu formování C–C vazeb v počátečním stadiu reakce. Pozorovatelně lepší optoelektronické vlastnosti připravených sítí ve srovnání s kyansubstituovaným derivátem pak nasvědčují efektivnější delokalizaci π -elektronů přes nesubstituované dvojně vazby a činí z nesubstituovaných sp^2c sítí nadějně kandidáty pro optoelektronické aplikace,^[88] např. WOLED.^[89]

I přes nesporné výhody kovalentních organických sítí na bázi vazeb C=C je na místě zmínit rovněž přetrvávající nedostatky, které dosud brání naplnění jejich potenciálu. Jsou jimi zejména zdlohouvá solvotermální syntéza poskytující obtížně zpracovatelné práškovité produkty, s tím související limitovaný okruh využití s dominancí ve fotokatalýze, malá topologická diverzita a absence třírozměrných struktur, ale především chybějící hlubší mechanistické pochopení, jež by umožnilo jejich prediktivní syntézu.^[2]

1.2.6 Ostatní typy

Kromě výše uvedených typů kovalentních organických sítí převládajících počtem připravených struktur vznikla v průběhu let i řada dalších s nejrozmanitějšími spojovacími motivy. Mezi ně patří např. triazinové kovalentní sítě (více viz kapitola 1.1.3), sítě na bázi borosilikátů a silikátů, borazinů, imidů, fosfazenů, benzbisoxazolů, benzimidazolů, močoviny a další.^[14]

Kromě nich lze nalézt struktury vystavěné s použitím stavebních jednotek nesoucích dvě různé funkční skupiny, které mohou reagovat třemi způsoby: 1. jedna podléhá samokondenzaci a druhá reaguje s jinou stavební jednotkou, 2. každá zvlášť reaguje s jinou k sobě příslušnou stavební jednotkou nebo 3. obě reagují se stejnou stavební jednotkou. Výsledkem jsou sítě s dvěma druhy kovalentních vazeb (boroxiny/boronové estery + iminové vazby (*Obrázek 16*),^[90] iminové + hydrazonové vazby^[91]).

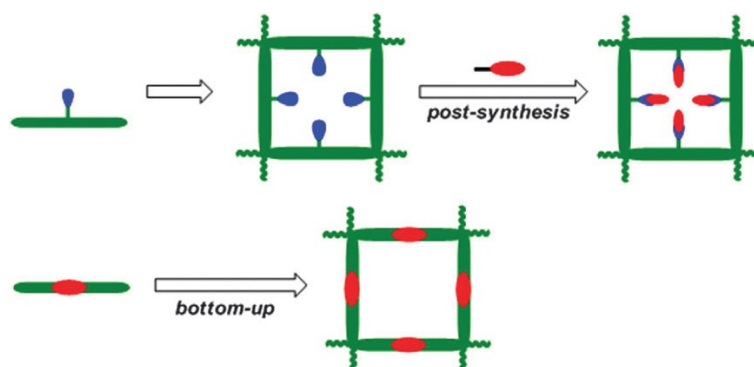


Obrázek 16: Příklad kombinované kovalentní organické sítě

Zajímavý je rovněž koncept spojení kovalentních organických sítí a organokovových sítí v jeden hybridní materiál tvořený pomocí kovalentních a zároveň koordinačních vazeb.^[92]

1.3 Funkcionalizace kovalentních organických sítí

Při konstrukci funkcionalizovaných kovalentních organických sítí vyvstává otázka, jak funkční skupiny zavést do jejich skeletu. První a využívanější strategií je postsyntetická modifikace, funkční skupiny však mohou být distribuovány nehomogenně, a narušovat tak krystalinitu výchozího materiálu. Přímou, ale obtížnější variantou je tzv. bottom-up strategie. Při ní jsou požadované funkční skupiny již součástí stavebních jednotek, čímž je zajištěna homogenita distribuce, jejich přítomnost je nicméně nutné zohlednit při návrhu syntézy (typ reakce, podmínky). Kromě problémů s dosažením strukturní pravidelnosti může být překážkou i příprava samotných funkcionalizovaných stavebních jednotek (Obrázek 17).^[4]



Obrázek 17: Dvě základní strategie funkcionalizace kovalentních organických sítí^[4]

Vzhledem k limitovaným možnostem syntézy a případné nutnosti selektivně chránit funkční skupiny není druhá varianta pro řadu zamýšlených funkčních skupin vhodná.^[1,93] Z mála příkladů lze vybrat přípravu alkylovaných dvou- a třírozměrných kovalentních organických sítí na bázi boroxinů a boronových esterů.^[10,28] Postsyntetická modifikace naopak představuje poměrně univerzální způsob funkcionalizace uplatňující tvorbu nových chemických vazeb, oxidačně-redukční reakce, popř. interkalaci.^[93]

Mezi nejčastěji prováděné transformace v rámci postmodifikací patří změna funkčních skupin pocházejících z použitých stavebních jednotek. Oblíbené jsou např. hydroxyskupiny, jež jsou malé, schopné tvořit kovalentní vazby s širokou škálou činidel, a příslušné stavební jednotky jsou navíc snadno dostupné.^[1] Konkrétně lze jmenovat zavedení fluoresceinu skrze *O*-thiokarbamátové vazby^[94] a z jiných např. thiol-enovou click reakci propanthiolu s dvojnými vazbami allylových skupin boroxinové 3D sítě^[95] či amidoximaci kyansubstituovaných sp^2 c kovalentních organických sítí hydroxylaminem.^[81–83] Kromě navázání činidla je možné přítomné funkční skupiny rovněž oxidovat nebo redukovat. Pro ilustraci lze uvést dvoukrokovou modifikaci zahrnující redukci původních nitroskupin na aminové a následnou *N*-acylaci.^[96]

Obsahují-li kovalentní organické sítě atomy s volnými elektronovými páry (N, O), mohou snadno koordinovat přechodné kovy s neúplně obsazenými *d*-orbitaly, a vystupovat tak jako supramolekulární ligandy.^[93] Koordinace je přitom možná v rovině jednotlivých sítí, jako v případě katecholových skupin poutajících vanadylové kationty,^[97] nebo v prostoru mezi nimi,^[42] přičemž komplexovány mohou být dokonce dva různé typy kovů^[43,44] (více viz kapitola 1.2.2). Popsána byla také postsyntetická demetalace a remetalace.^[98] Nejenom ionty kovů, ale i molekulové ionty, typicky anorganické a organické soli či iontové kapaliny, mohou být prostřednictvím iontových vazeb začleněny do struktury kovalentních organických sítí,^[93] např. anionty $H_2PO_4^-$ setrvávající v blízkosti protonovaných azoskupin v kanálcích dvourozměrné sítě.^[72]

Díky silně poréznímu charakteru mohou kovalentní organické sítě sloužit též jako hostitelské mřížky a vytvářet interkaláty založené na slabých vazebných interakcích mezi hostitelem a hostem, včetně Van der Waalsových sil, π - π interakcí a hydrofilních/hydrofobních interakcí.^[93] Příkladem může být inkorporace molekul fullerenu C₆₀.^[99]

Snaha zvýšit stabilitu připravovaných sítí, není-li v požadované míře dosažena jedнокrokovou reakcí (sp^2 c sítě) ani přechodem reverzibilní formy na ireverzibilní (sítě na bázi

ketoenaminů), vedla v některých případech k provedení postsyntetické konverze budovaných kovalentních vazeb.^[2,93] Zpravidla se přitom jedná o oxidačně-redukční reakce, kupříkladu oxidaci iminových vazeb na amidické (*Schéma 10*),^[100] nebo tvorbu kruhů (cyklizační reakce iminových vazeb s elementární sírou na thiazolová jádra^[101]).

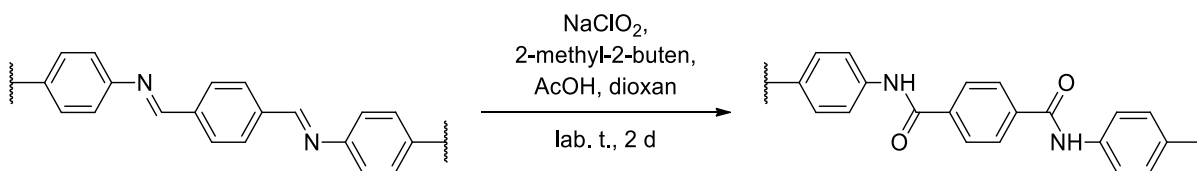


Schéma 10: Postsyntetická oxidace iminových vazeb na amidické

1.4 Aplikace kovalentních organických sítí

Stále více kovalentních organických sítí je v současnosti vyvíjeno pro konkrétní aplikace. Ty vyplývají z jejich vlastností, které lze požadovaným záměrům relativně snadno přizpůsobit. Zvláště v posledních několika letech se okruh uplatnění těchto materiálů ruku v ruce s rostoucím počtem struktur a jejich pestrostí značně rozšířil. Významně k tomu přispěla také zvyšující se chemická stabilita připravovaných sítí umožňující použití i v náročných podmínkách. Výrazné omezení naopak představuje skutečnost, že většina z nich je získávána v podobě nerozpustných obtížně zpracovatelných prášků.^[1,11] Již v roce 2011 však publikovali Dichtel a kol. přípravu kovalentních organických sítí jakožto tenkých filmů na jednovrstvém grafenu,^[102] která odstartovala vývoj nových syntetických metod vedoucích k dalším speciálním formám – jednovrstvým kovalentním organickým sítím, nanočásticím, nanovláknům, kompozitům,^[1] magnetickým kovalentním organickým sítím^[103] atd. Některé z konkrétních aplikací (a vlastností) byly uvedeny již v kapitole 1.2.

Pro svou permanentní porozitu bylo mnoho kovalentních organických sítí studováno za účelem skladování a separace plynů, nejčastěji vodíku, oxidu uhličitého a amoniaku.^[4] Výjimečně vysoká schopnost absorpce amoniaku vysvětlená jeho koordinací na atomy boru byla pozorována u dvourozměrného COF-10 na bázi boronových esterů.^[104] Obecně však platí, že čím větší povrch, tím větší kapacita sorbentu. Z tohoto důvodu jsou lepšími kandidáty 3D kovalentní organické sítě vyznačující se zároveň nižší hustotou.^[4] Kromě plynů je možná i absorpce látek z roztoků.^[1]

Jako nerozpustné pevné látky disponující dostatkem snadno přístupných katalyticky aktivních míst, stabilitou ve většině organických rozpouštědlech a některé ve vodě, tepelnou odolností a strukturou umožňující efektivní transport hmoty byla řada kovalentních

organických sítí s úspěchem využita v heterogenní katalýze s možností recyklace. Používány jsou přitom buď samotné nebo dopované přechodnými kovy, a to jak v klasické katalýze, včetně asymetrických syntéz, tak ve fotokatalýze a elektrokatalýze. Elektrochemická aktivita je zvyšována přítomností heteroatomů (obvykle N) ve struktuře.^[4,105]

Slibnými materiály jsou kovalentní organické sítě rovněž v oblasti snímání, zejména fluorescentní detekce výbušnin a iontů těžkých kovů, ale také jako indikátory pH, vlhkosti, plynů a biosenzory.^[106] Jako příklad lze uvést silně fluorescentní síť pro detekci iontů Hg^{2+} , jejíž selektivita je dána thioetherovými řetězci čnějícími do prostoru jejich porů. Koordinace Hg^{2+} je indikována zhášením emise.^[60]

Zapojením fotoelektricky aktivních skupin do vysoce uspořádané struktury kovalentních organických sítí nabývají tyto systémy zajímavých optických a elektrických vlastností. V tomto smyslu se osvědčily především pyrenové, ftalocyaninové a porfyrinové stavební jednotky a zákrytové uspořádání vrstev příznivé pro přenos náboje. Potenciál nacházejí v organických elektronických a optoelektronických zařízeních (OFET, OLED, fotovoltaické články) a jako elektrodové materiály elektrochemických akumulátorů,^[1,4] převážně lithium-iontových baterií, jejichž přednostmi jsou nerozpustnost, vysoká kapacita, porozita, designovatelná struktura, popř. π -konjugovaný skelet.^[107]

2 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

2.1 Obecné metody

Chemikálie a rozpouštědla použité při syntéze byly zakoupeny od firem Sigma-Aldrich, Fluka nebo Penta a byly použity bez dalšího čištění. Suchý tetrahydrofuran byl destilován z Na/K slitiny a difenylmethanonu pod atmosférou argonu. Rozpouštědla byla odpařována na vakuových rotačních odparkách Heidolph Laborota 4000 a 4001. Reakce vyžadující inertní atmosféru byly prováděny na lince vakuum-inert ve Schlenkových baňkách pod atmosférou argonu. Sloupcová chromatografie byla prováděna na silikagelu (SiO₂ 60, 0,040 – 0,063 mm, Merck) a za použití komerčně dostupných rozpouštědel. Tenkovrstvá chromatografie byla prováděna na aluminiových destičkách potažených silikagelem (SiO₂ 60 F₂₅₄, Merck) s vizualizací pomocí UV lampy ($\lambda = 254$ nebo 360 nm). Body tání byly stanoveny v otevřených kapilárách na přístroji Büchi B-540.

¹H a ¹³C NMR spektra byla měřena v CDCl₃ a DMSO-d₆ 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 spektra. Chemické posuny jsou uvedeny v jednotkách ppm relativně k signálu (CH₃)₄Si. Jako vnitřní standard jsou použity reziduální signály rozpouštědel (CDCl₃ – 7,24/77,23, DMSO-d₆ – 2,50/39,51 ppm pro ¹H, resp. ¹³C spektra). Interakční konstanty jsou uvedeny v Hz. Pozorované signály jsou popsány jako s (singlet), d (dublet), t (triplet) a m (multiplet). Infračervená spektra byla měřena na FT-IR spektrometru Thermo Scientific Nicolet iS50 s diamantovým ATR nástavcem. UV/Vis spektra byla měřena na fluorescenčním a absorpčním spektrometru Horiba Duetta, absorpční spektra v dichlormethanu při koncentraci 1·10⁻⁵ mol·dm⁻³, emisní spektra v dichlormethanu a v pevné fázi. Emisní spektra byla zaznamenána po excitaci při vlnové délce nejdélnějšího absorpčního pásu. Hmotnostní spektra s vysokým rozlišením byla měřena metodou dried-droplet na MALDI hmotnostním spektrometru Thermo Scientific LTQ Orbitrap XL vybaveném dusíkovým UV laserem (337 nm, 60 Hz). Měření bylo prováděno v režimu pozitivních iontů v normálním hmotnostním rozsahu s rozlišením 100000 při $m/z = 400$. Jako matrice byla použita 2,5-dihydroxybenzoová kyselina (DHB). Elementární analýzy byly prováděny na přístroji Fisons EA 1108.

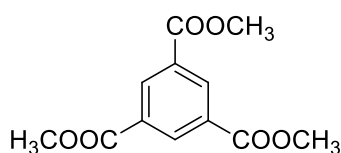
Termické vlastnosti byly zjišťovány pomocí diferenční skenovací kalorimetrie na přístroji Mettler Toledo STARe System DSC 2/700 vybaveným keramickým senzorem FRS 6 a chladícím systémem Huber TC100-MT RC 23 v hliníkových kelímech pod atmosférou

dusíku. DSC křivky byly zaznamenány v rozmezí 25 – 500 °C při skenovací rychlosti 5 °C/min. Body tání a teploty rozkladu byly odečteny v místech průsečíků základní linie DSC křivky a tangent daných píků, tzv. onset bodech.

Míra krystalinity byla ověřována metodou práškové rentgenové difrakce na rentgenovém difraktometru Malvern Panalytical Empyrean s měděnou anodou ($\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$). Měření bylo prováděno v uspořádání Bragg-Brentano. Na straně dopadajícího svazku byla použita programovatelná divergenční clona zajišťující konstantní délku ozařovaného vzorku nastavená na 10 mm. Šířka svazku byla maskou omezena na 10 mm. Na difraktující straně je přístroj opatřen detektorem PIXcel^{3D}. Vzorky byly měřeny v rozsahu 2θ 2,5 – 50 °, s krokem 0,026 °. Čas měření vzorku: 75 minut.

2.2 Příprava benzen-1,3,5-triacetonitrilu

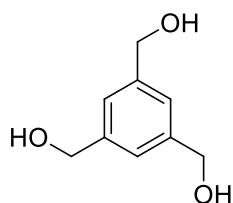
2.2.1 Příprava trimethylbenzen-1,3,5-trikarboxylátu 43



43

Do baňky byla předložena kyselina trimesinová (10 g, 0,0476 mol) a methanol (200 ml). Následně byla přidána koncentrovaná kyselina sírová (2,5 ml) a reakční směs byla přes noc refluxována. Po ochlazení na laboratorní teplotu byla směs zneutralizována nasyceným vodným roztokem NaHCO₃ (100 ml) a vyloučená pevná látka zfiltrována. Na závěr byl produkt promyt vodou.^[108,109] Získáno bylo 10,94 g (91 %) bílé pevné látky. B. t. = 145 – 146 °C (lit.^[108] 144 – 145 °C). ¹H NMR (500 MHz, 25 °C, CDCl₃): δ = 8,81 (s, 3H, Ar); 3,95 (s, 9H, OCH₃) ppm. ¹³C NMR (125 MHz, 25 °C, CDCl₃): δ = 165,6; 134,8; 131,3; 52,8 ppm.

2.2.2 Příprava benzen-1,3,5-triyltrimethanolu 44

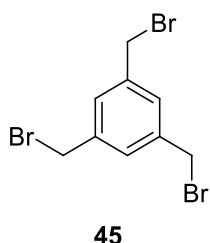


44

Do vysekurované Schlenkovy baňky byl předložen LiAlH₄ (1,6 g, 0,0421 mol) a suchý tetrahydrofuran (70 ml). Baňka byla umístěna do ledové lázně a přes septum byl nadávkován roztok trimethylbenzen-1,3,5-trikarboxylátu 43 (4 g, 0,0159 mol) v suchém tetrahydrofuranu (70 ml) připravený rovněž pod inertní atmosférou. Reakční směs byla přes noc refluxována a po ochlazení na laboratorní teplotu byla reakce ukončena pomalým přidavkem ledové vody (40 ml). Suspenze byla zfiltrována přes vrstvu celitu, který byl dále promyt methanolem (40 ml) a tetrahydrofuranem (40 ml). Spojené filtráty byly vysušeny bezvodým Na₂SO₄ a rozpouštědla byla oddestilována.^[108,109] Získáno bylo

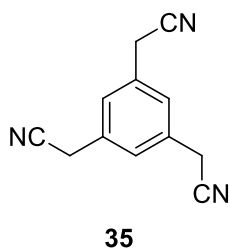
2,40 g (90 %) bílé pevné látky. B. t. = 74 – 76 °C (lit.^[108] 75 – 76 °C). ¹H NMR (400 MHz, 25 °C, DMSO-d₆): δ = 7,12 (s, 3H, Ar); 5,18 (t, *J* = 5,5 Hz, 3H, OH); 4,47 (d, *J* = 5,2 Hz, 6H, CH₂) ppm. ¹³C NMR (100 MHz, 25 °C, DMSO-d₆): δ = 142,1; 123,0; 63,1 ppm.

2.2.3 Příprava 1,3,5-tris(brommethyl)benzenu 45



V baňce byl smíchán benzen-1,3,5-triyltrimethanol **44** (2 g, 0,0119 mol), toluen (30 ml) a 48% kyselina bromovodíková (20 ml). Vzniklá emulze byla přes noc refluxována a po ochlazení na laboratorní teplotu byla oddělena organická vrstva. K vodné vrstvě byla přidána voda (40 ml), načež byla extrahována etherem (5 × 40 ml). Spojené organické fáze byly vysušeny bezvodým Na₂SO₄ a rozpouštědla byla oddestilována. Surový produkt byl čištěn flash chromatografií (SiO₂, petrolether/toluen 1:1).^[109] Získáno bylo 3,21 g (76 %) bílé pevné látky. B. t. = 93 – 95 °C (lit.^[109] 95 °C). *R_f* = 0,7 (SiO₂, petrolether/toluen 1:1). ¹H NMR (400 MHz, 25 °C, CDCl₃): δ = 7,33 (s, 3H, Ar); 4,44 (s, 6H, CH₂) ppm. ¹³C NMR (100 MHz, 25 °C, CDCl₃): δ = 139,3; 129,8; 32,4 ppm.

2.2.4 Příprava benzen-1,3,5-triyltriacetonitrilu 35



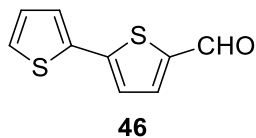
V baňce byl rozpuštěn 1,3,5-tris(bromomethyl)benzen **45** (2 g, 5,604 mmol) v tetrahydrofuranu (20 ml). Následně byl přidán nasycený vodný roztok NaHCO₃ (20 ml), kyanid sodný (2,78 g, 56,72 mmol) a voda (20 ml). Reakční směs byla 2 dny míchána při laboratorní teplotě a poté opatrně zneutralizována 1M kyselinou chlorovodíkovou. Vzniklá sraženina byla zfiltrována a několikrát promyta vodou.^[110] Získáno bylo 0,83 g (76 %) béžové pevné látky. B. t. = 126 – 128 °C (lit.^[111] 123 – 125 °C). ¹H NMR (500 MHz, 25 °C, CDCl₃): δ = 7,28 (s, 3H, Ar); 3,77 (s, 6H, CH₂) ppm. ¹³C NMR (125 MHz, 25 °C, CDCl₃): δ = 132,5; 127,6; 117,2; 23,5 ppm. FT-IR (neat): ν = 2946, 2918, 2249, 1611, 1466, 1413, 941, 829, 685, 439 cm⁻¹.

2.3 Obecný postup přípravy (di)karbaldehydů (Suzukiho-Miyaurův cross-coupling)

Do vysekurované Schlenkovy baňky byla předložena příslušná boronová kyselina (4,845 mmol), odpovídající bromid (3,926 mmol), tetrahydrofuran (50 ml) a voda (10 ml). Roztok byl 15 minut probubláván argonem a následně byl přidán K₂CO₃ (0,82 g, 5,933 mmol) a Pd(PPh₃)₄ (15 mg, 0,0130 mmol). Reakční směs byla přes noc refluxována a po ochlazení na laboratorní teplotu naředěna vodou (40 ml) a extrahována dichlormethanem (3 × 50 ml).

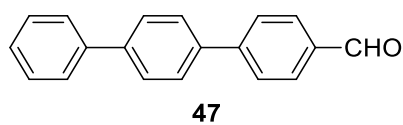
Spojené organické extrakty byly vysušeny bezvodým Na₂SO₄ a rozpouštědla byla oddestilována. Surový produkt byl čištěn sloupcovou chromatografií.^[112]

2.3.1 Příprava 2,2'-bithiofen-5-karbaldehydu 46



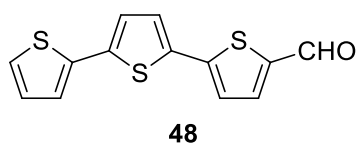
Karbaldehyd **46** byl připraven podle obecného postupu (viz kapitola 2.3) s využitím thiofen-2-ylboronové kyseliny (0,62 g, 4,845 mmol) a 5-bromthiofen-2-karbaldehydu (0,75 g, 3,926 mmol). Surový produkt byl čištěn sloupcovou chromatografií (SiO₂, H/EtOAc 4:1). Získáno bylo 0,54 g (71 %) světle oranžové pevné látky. B. t. = 49 – 50 °C (lit.^[113] 52 – 55 °C). *R_f* = 0,5 (SiO₂, H/EtOAc 4:1). ¹H NMR (400 MHz, 25 °C, CDCl₃): δ = 9,84 (s, 1H, CHO); 7,65 (d, *J* = 3,9 Hz, 1H, Th); 7,35 – 7,34 (m, 2H, Th); 7,23 (d, *J* = 3,9 Hz, 1H, Th); 7,07 – 7,04 (m, 1H, Th) ppm. ¹³C NMR (100 MHz, 25 °C, CDCl₃): δ = 182,8; 147,4; 141,9; 137,5; 136,2; 128,6; 127,3; 126,4; 124,5 ppm.

2.3.2 Příprava 1,1':4',1''-terfenyl-4-karbaldehydu 47



Karbaldehyd **47** byl připraven podle obecného postupu (viz kapitola 2.3) z polovičních navážek a objemů rozpouštědel s využitím bifenyl-4-boronové kyseliny (0,48 g, 2,423 mmol) a 4-brombenzaldehydu (0,36 g, 1,963 mmol). Surový produkt byl čištěn sloupcovou chromatografií (SiO₂, CH₂Cl₂/H 1:1). Získáno bylo 0,35 g (69 %) bílé pevné látky. B. t. = 206 – 209 °C (lit.^[114] 201 – 203 °C). *R_f* = 0,2 (SiO₂, CH₂Cl₂/H 1:1). ¹H NMR (500 MHz, 25 °C, CDCl₃): δ = 10,05 (s, 1H, CHO); 7,97 – 7,95 (m, 2H, Ar); 7,80 – 7,79 (m, 2H, Ar); 7,73 – 7,69 (m, 4H, Ar); 7,65 – 7,63 (m, 2H, Ar); 7,48 – 7,45 (m, 2H, Ar); 7,39 – 7,36 (m, 1H, Ar) ppm. ¹³C NMR (125 MHz, 25 °C, CDCl₃): δ = 192,2; 146,9; 141,6; 140,5; 138,7; 135,4; 130,6; 129,1; 128,0; 127,9; 127,9; 127,7; 127,3 ppm.

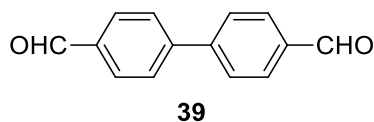
2.3.3 Příprava 2,2':5',2''-terthiofen-5-karbaldehydu 48



Karbaldehyd **48** byl připraven podle obecného postupu (viz kapitola 2.3) z polovičních navážek a objemů rozpouštědel s využitím thiofen-2-ylboronové kyseliny (0,31 g, 2,423 mmol) a 5'-brom-2,2'-bithiofenkarbaldehydu (0,54 g, 1,963 mmol). Surový produkt byl čištěn sloupcovou chromatografií (SiO₂, CH₂Cl₂/H 1:1). Získáno bylo 0,44 g (81 %) oranžové pevné látky. B. t. = 136 – 138 °C (lit.^[115] 136 – 138 °C). *R_f* = 0,3 (SiO₂, CH₂Cl₂/H 1:1). ¹H NMR (500 MHz, 25 °C, CDCl₃): δ = 9,84 (s, 1H, CHO); 7,65 (d, *J* = 4,0 Hz, 1H, Th); 7,26 – 7,25 (m,

2H, Th); 7,22 – 7,20 (m, 2H, Th); 7,11 (d, $J = 3,9$ Hz, 1H, Th); 7,03 (m, 1H, Th) ppm. ^{13}C NMR (125 MHz, 25 °C, CDCl_3): $\delta = 182,6; 147,0; 141,8; 139,4; 137,5; 136,6; 134,7; 128,3; 127,1; 125,6; 124,9; 124,7; 124,2$ ppm.

2.3.4 Příprava bifenylyl-4,4'-dikarbaldehydu **39**

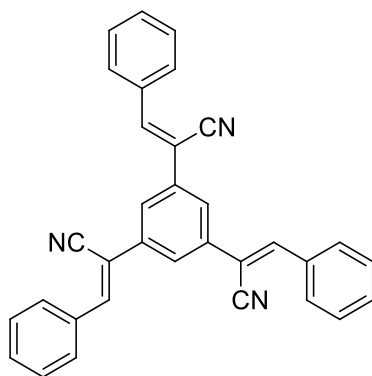


Dikarbaldehyd **39** byl připraven podle obecného postupu (viz kapitola 2.3) s využitím 4-formylfenylboronové kyseliny (0,73 g, 4,845 mmol) a 4-brombenzaldehydu (0,73 g, 3,926 mmol). Surový produkt byl čištěn sloupcovou chromatografií (SiO_2 , H/EtOAc 4:1). Získáno bylo 0,72 g (87 %) světle růžové pevné látky. B. t. = 145 – 146 °C (lit.^[116] 144 – 146 °C). $R_f = 0,30$ (SiO_2 , H/EtOAc 4:1). ^1H NMR (400 MHz, 25 °C, CDCl_3): $\delta = 10,06$ (s, 2H, CHO); 7,99 – 7,97 (m, 4H, Ar); 7,79 – 7,77 (m, 4H, Ar) ppm. ^{13}C NMR (100 MHz, 25 °C, CDCl_3): $\delta = 191,9; 145,7; 136,2; 130,6; 128,2$ ppm. FT-IR (neat): $\nu = 2832, 2741, 1684, 1597, 1384, 1312, 1206, 1006, 808, 653, 499$ cm^{-1} .

2.4 Obecný postup přípravy modelových sloučenin (Knoevenagelova kondenzace)

Ke směsi benzen-1,3,5-triyltriacetonitrilu **35** (1 ekv.), příslušného karbaldehydu (3 ekv.), ethanolu (30 ml) a tetrahydrofuranu (3 ml) byl přidán roztok NaOH v ethanolu (10 ml). Po třech hodinách míchání za laboratorní teploty byla vzniklá sraženina zfiltrována a opakovaně promyta ethanolem, popř. směsí ethanol/tetrahydrofuran.^[117] Modelové sloučeniny **MS1** a **MS2** byly navíc čištěny sloupcovou chromatografií.

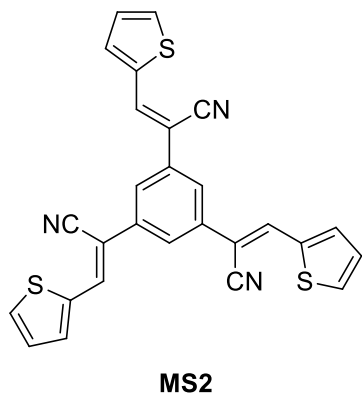
2.4.1 Příprava modelové sloučeniny **MS1**



Modelová sloučenina **MS1** byla připravena podle obecného postupu (viz kapitola 2.4) s využitím triacetonitrilu **35** (100 mg, 0,5122 mmol) a benzaldehydu (169 mg, 1,593 mmol) za katalýzy NaOH (123 mg, 3,075 mmol). Surový produkt byl promyt ethanolem a čištěn sloupcovou chromatografií (SiO_2 , CH_2Cl_2 /H 5:1). Získáno bylo 149 mg (63 %) bílé pevné látky. $R_f = 0,6$ (SiO_2 , CH_2Cl_2 /H 5:1). ^1H NMR (500 MHz, 25 °C, CDCl_3): $\delta = 7,95 - 7,93$ (m, 9H, Ar + C_6H_5); 7,68 (s, 3H, C=CH); 7,52 – 7,46 (m, 9H, Ar) ppm. ^{13}C NMR (125 MHz, 25 °C, CDCl_3): $\delta = 144,8; 136,8; 133,3; 131,5; 129,8; 129,3; 124,3; 117,8; 110,2$ ppm. FT-IR (neat): $\nu = 3051, 3022, 2211, 1590, 1446, 1219, 866, 753, 680, 492$ cm^{-1} . UV/Vis (CH_2Cl_2): $\lambda_{\text{max}}^{\text{A}}$ (ϵ) = 312 nm

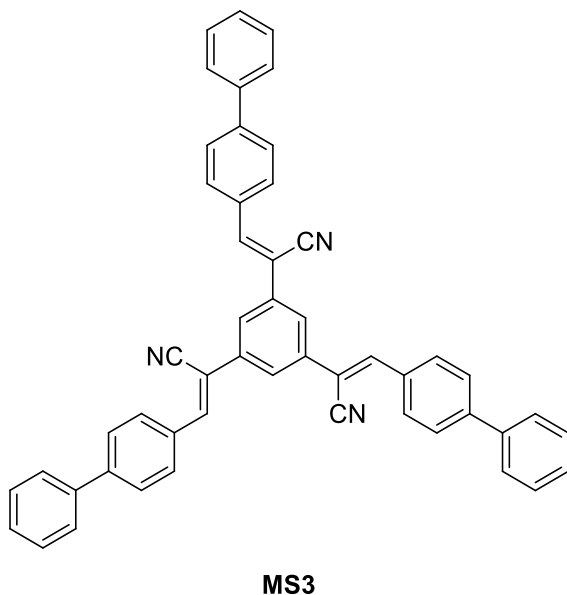
($58803 \text{ dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$). UV/Vis (solid): $\lambda_{\text{max}}^{\text{E}} = 438 \text{ nm}$. HR-FT-MALDI-MS (DHB): m/z pro $\text{C}_{33}\text{H}_{21}\text{N}_3\text{Na}^+$ ($[\text{M}+\text{Na}]^+$) vypočteno 482,16277, nalezeno 482,16334 ($\Delta = 1,18 \text{ ppm}$).

2.4.2 Příprava modelové sloučeniny MS2



Modelová sloučenina **MS2** byla připravena podle obecného postupu (viz kapitola 2.4) s využitím triacetonitrilu **35** (100 mg, 0,5122 mmol) a thiofen-2-karbaldehydu (179 mg, 1,593 mmol) za katalýzy NaOH (123 mg, 3,075 mmol). Surový produkt byl promyt ethanolem a čištěn sloupcovou chromatografií (SiO_2 , $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{H}$ 8:1). Získáno bylo 142 mg (58 %) světle žluté pevné látky. $R_f = 0,7$ (SiO_2 , $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{H}$ 8:1). ^1H NMR (500 MHz, 25°C , CDCl_3): $\delta = 7,80 - 7,79$ (m, 6H, $\text{C}_6\text{H}_3 + \text{C}=\text{CH}$); $7,74 - 7,73$ (m, 3H, Th); $7,62 - 7,61$ (m, 3H, Th); $7,19 - 7,17$ (m, 3H, Th) ppm. ^{13}C NMR (125 MHz, 25°C , CDCl_3): $\delta = 137,6$; $136,5$; $136,2$; $134,1$; $131,5$; $128,3$; $123,2$; $118,0$; $106,5$ ppm. FT-IR (neat): $\nu = 3090$, 3054 , 2205 , 1584 , 1412 , 1226 , 1049 , 860 , 712 cm^{-1} . UV/Vis (CH_2Cl_2): $\lambda_{\text{max}}^{\text{A}} (\epsilon) = 329 \text{ nm}$ ($46748 \text{ dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$). HR-FT-MALDI-MS (DHB): m/z pro $\text{C}_{27}\text{H}_{15}\text{N}_3\text{S}_3\text{Na}^+$ ($[\text{M}+\text{Na}]^+$) vypočteno 500,03203, nalezeno 500,03253 ($\Delta = 1,00 \text{ ppm}$).

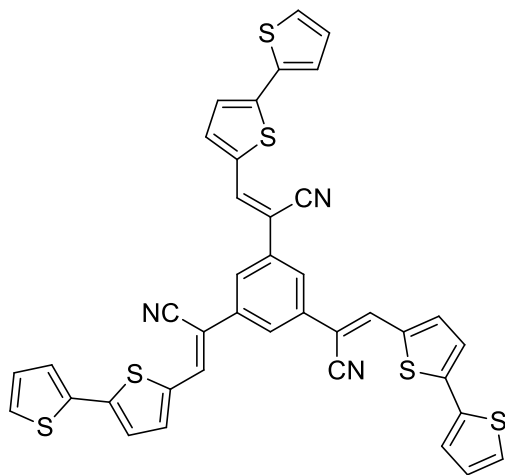
2.4.3 Příprava modelové sloučeniny MS3



Modelová sloučenina **MS3** byla připravena podle obecného postupu (viz kapitola 2.4) s využitím triacetonitrilu **35** (70 mg, 0,3586 mmol) a 4-fenylbenzaldehydu (203 mg, 1,115 mmol) za katalýzy NaOH (86 mg, 2,153 mmol). Produkt byl promyt ethanolem a směsí ethanol/tetrahydrofuran 2:1. Získáno bylo 216 mg (87 %) žluté pevné látky. ^1H NMR (500 MHz, 25°C , CDCl_3): $\delta = 8,04 - 8,02$ (m, 6H, Ar); $7,94$ (s, 3H, C_6H_3); $7,73 - 7,71$ (m, 9H, Ar + $\text{C}=\text{CH}$); $7,65 - 7,63$ (m, 6H, Ar); $7,48 - 7,45$ (m, 6H, Ar); $7,41 - 7,38$ (m, 3H, Ar) ppm. ^{13}C NMR (125 MHz, 25°C , CDCl_3): $\delta = 144,1$; $144,1$; $139,9$; $136,8$; $132,2$; $130,4$; $129,9$; $128,4$; $127,8$; $127,3$; $124,1$; $118,0$; $109,6$ ppm. FT-IR (neat): $\nu = 3029$, 2212 , 1588 , 1486 , 1193 , 1006 , 834 , 762 , 692 , 494 cm^{-1} .

UV/Vis (CH₂Cl₂): λ_{\max}^A (ϵ) = 339 nm (77108 dm³·mol⁻¹·cm⁻¹). HR-FT-MALDI-MS (DHB): m/z pro C₅₁H₃₃N₃Na⁺ ([M+Na]⁺) vypočteno 710,25667, nalezeno 710,25824 (Δ = 2,21 ppm).

2.4.4 Příprava modelové sloučeniny MS4

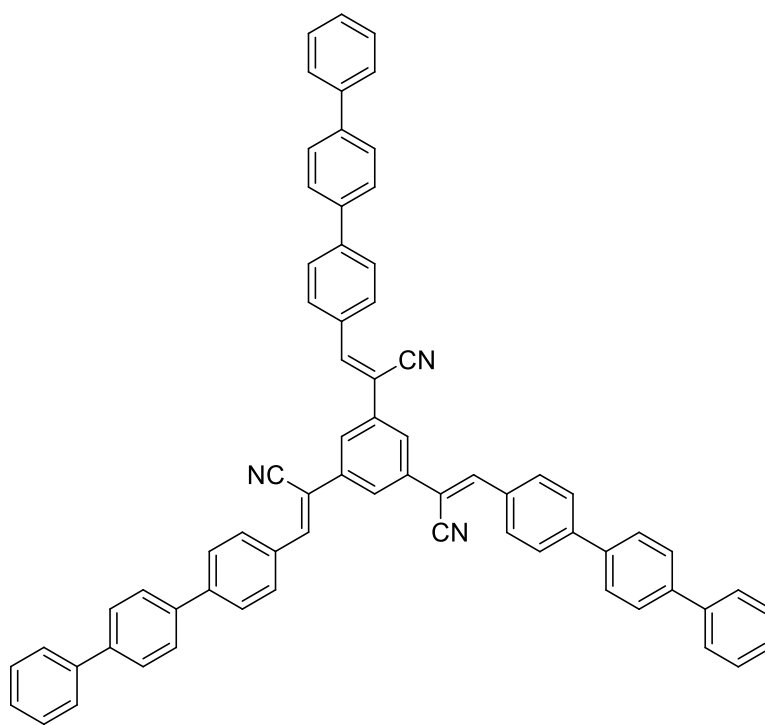


MS4

Modelová sloučenina **MS4** byla připravena podle obecného postupu (viz kapitola 2.4) s využitím triacetonitrilu **35** (70 mg, 0,3586 mmol) a karbaldehydu **46** (217 mg, 1,115 mmol) za katalýzy NaOH (86 mg, 2,153 mmol). Produkt byl promyt ethanolem a směsí ethanol/tetrahydrofuran 2:1. Získáno bylo 231 mg (89 %) oranžové pevné látky. ¹H NMR (500 MHz, 25 °C, DMSO-d₆): 8,35 (s, 3H, C₆H₃); 7,87 (s, 3H, C=CH); 7,75 – 7,74 (m, 3H, Th); 7,65 – 7,64 (m, 3H, Th); 7,48 – 7,45 (m, 6H, Th);

7,15 – 7,13 (m, 3H, Th) ppm. ¹³C NMR (125 MHz, 25 °C, DMSO-d₆): 142,1; 137,1; 137,0; 135,7; 135,4; 135,4; 128,8; 127,6; 126,0; 124,5; 122,3; 117,8; 104,2 ppm. FT-IR (neat): ν = 3107, 3068, 2208, 1578, 1434, 1229, 1054, 795, 694, 473 cm⁻¹. UV/Vis (CH₂Cl₂): λ_{\max}^A (ϵ) = 387 nm (69478 dm³·mol⁻¹·cm⁻¹). HR-FT-MALDI-MS (DHB): m/z pro C₃₉H₂₁N₃S₆Na⁺ ([M+Na]⁺) vypočteno 745,99519, nalezeno 745,99565 (Δ = 0,62 ppm); pro C₃₉H₂₁N₃S₆⁺ ([M]⁺) vypočteno 723,00542, nalezeno 723,00630 (Δ = 1,22 ppm).

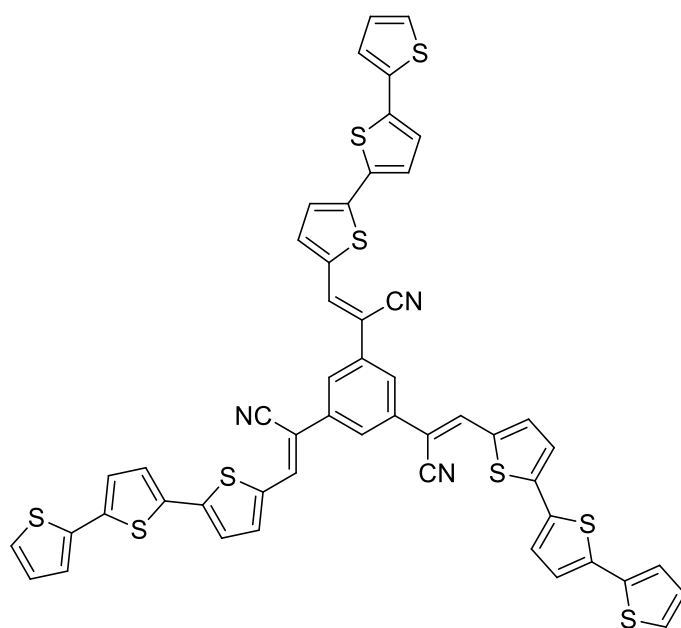
2.4.5 Příprava modelové sloučeniny MS5



MS5

Modelová sloučenina **MS5** byla připravena podle obecného postupu (viz kapitola 2.4) s využitím triacetonitrilu **35** (50 mg, 0,2561 mmol) a karbaldehydu **47** (206 mg, 0,7965 mmol) za katalýzy NaOH (62 mg, 1,538 mmol). Produkt byl promyt ethanolem a směsí ethanol/tetrahydrofuran 3:2. Získáno bylo 218 mg (93 %) žluté pevné látky. FT-IR (neat): $\nu = 3027, 2212, 1586, 1483, 1192, 1003, 818, 761, 692, 487 \text{ cm}^{-1}$. UV/Vis (CH_2Cl_2): $\lambda_{\text{max}}^{\text{A}}$ (ϵ) = 347 nm (98580 $\text{dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$). HR-FT-MALDI-MS (DHB): m/z pro $\text{C}_{69}\text{H}_{45}\text{N}_3\text{Na}^+$ ($[\text{M}+\text{Na}]^+$) vypočteno 938,35057, nalezeno 938,35090 ($\Delta = 0,35 \text{ ppm}$); pro $\text{C}_{69}\text{H}_{46}\text{N}_3^+$ ($[\text{M}+\text{H}]^+$) vypočteno 916,36862, nalezeno 916,36839 ($\Delta = -0,25 \text{ ppm}$).

2.4.6 Příprava modelové sloučeniny MS6

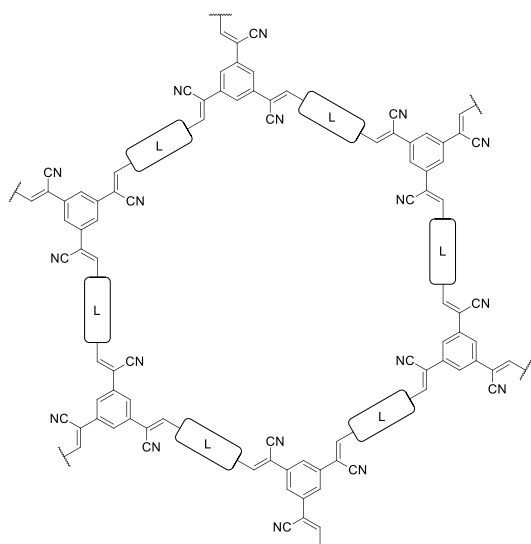


MS6

Modelová sloučenina **MS6** byla připravena podle obecného postupu (viz kapitola 2.4) s využitím triacetonitrilu **35** (50 mg, 0,2561 mmol) a karbaldehydu **48** (220 mg, 0,7965 mmol) za katalýzy NaOH (62 mg, 1,538 mmol). Produkt byl promyt ethanolem a směsí ethanol/tetrahydrofuran 3:2. Získáno bylo 239 mg (96 %) červené pevné látky. FT-IR (neat): $\nu = 3066, 2206, 1575, 1425, 1221, 1046, 788, 688,$

468 cm^{-1} . UV/Vis (CH_2Cl_2): $\lambda_{\text{max}}^A (\epsilon) = 436 \text{ nm}$ ($87380 \text{ dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$). HR-FT-MALDI-MS (DHB): m/z pro $\text{C}_{51}\text{H}_{27}\text{N}_3\text{S}_9\text{Na}^+$ ($[\text{M}+\text{Na}]^+$) vypočteno 991,95836, nalezeno 991,95884 ($\Delta = 0,48 \text{ ppm}$); pro $\text{C}_{51}\text{H}_{27}\text{N}_3\text{S}_9^+$ ($[\text{M}]^+$) vypočteno 968,96859, nalezeno 968,96938 ($\Delta = 0,82 \text{ ppm}$).

2.5 Příprava kovalentních organických sítí



Do vysekurované skleněné ampule byl předložen benzen-1,3,5-triyltriacetonitril **35** (1 ekv.), příslušný dikarbaldehyd (tereftaldehyd **24**, $\text{L} = \text{C}_6\text{H}_4$, resp. bifenyl-4,4'-dikarbaldehyd **39**, $\text{L} = \text{C}_{12}\text{H}_8$, 1,5 ekv.), báze a rozpouštědla. Ampule byla uzavřena a její obsah sonifikován (2 – 30 minut). Následně byla reakční směs degasována pomocí několika freeze-pump-thaw cyklů (3 – 5) a poté umístěna do olejové lázně a bez míchání zahřívána. Po skončení reakční doby byla

ampule ochlazená na laboratorní teplotu a zavzdušněna. Vzniklá sraženina byla zfiltrována a opakovaně promyta malými množstvími rozpouštědel. Na závěr byl produkt promýván v Soxhletově extraktoru a několik hodin sušen ve vakuové pídce při teplotě 110 °C.

Provedené experimenty:

Exp1: Triacetonitril **35** (50 mg, 0,2561 mmol), dikarbaldehyd **24** (52 mg, 0,3842 mmol), Cs_2CO_3 (250 mg, 0,7683 mmol), *o*-dichlorbenzen (6 ml), 120 °C, 3 dny. Promývací rozpouštědla: chloroform, voda, aceton. Soxhletova extrakce: tetrahydrofuran, 2 dny.^[118] Získáno 16 mg (16 %) světle zelené pevné látky.

Exp2: Triacetonitril **35** (50 mg, 0,2561 mmol), dikarbaldehyd **24** (52 mg, 0,3842 mmol), Cs_2CO_3 (250 mg, 0,7683 mmol), *o*-dichlorbenzen (3,25 ml), dimethylacetamid (3,25 ml), 120 °C, 3 dny.^[79] Promývací rozpouštědla: chloroform, voda, aceton. Soxhletova extrakce: ethanol, 2 dny; tetrahydrofuran, 2 dny. Získáno 96 mg (94 %) tmavě hnědé pevné látky.

Exp3: Triacetonitril **35** (50 mg, 0,2561 mmol), dikarbaldehyd **24** (52 mg, 0,3842 mmol), NaOH (31 mg, 0,7683 mmol), *o*-dichlorbenzen (3,25 ml), dimethylacetamid (3,25 ml), 120 °C, 3 dny. Promývací rozpouštědla: chloroform, voda, aceton. Soxhletova extrakce: ethanol, 2 dny; tetrahydrofuran, 2 dny. Získáno 99 mg (97 %) černé pevné látky.

Exp4: Triacetonitril **35** (50 mg, 0,2561 mmol), dikarbaldehyd **24** (52 mg, 0,3842 mmol), NaOH (0,2 ml, 4M aq), mesitylen (1,5 ml), dioxan (7,5 ml), 90 °C, 3 dny. Promývací rozpouštědla: voda, tetrahydrofuran. Soxhletova extrakce: tetrahydrofuran, 2 dny.^[3] Získáno 110 mg žluté pevné látky.

Exp5: Triacetonitril **35** (50 mg, 0,2561 mmol), dikarbaldehyd **24** (52 mg, 0,3842 mmol), Cs₂CO₃ (0,2 ml, 4M aq), mesitylen (1,5 ml), dioxan (7,5 ml), 90 °C, 3 dny. Promývací rozpouštědla: voda, tetrahydrofuran. Soxhletova extrakce: tetrahydrofuran, 2 dny. Získáno 67 mg (66 %) oranžovo-hnědé pevné látky.

Exp6: Triacetonitril **35** (50 mg, 0,2561 mmol), dikarbaldehyd **24** (52 mg, 0,3842 mmol), NaOH (0,64 ml, 5M aq), *o*-dichlorbenzen (5,76 ml), *n*-butanol (0,64 ml), 120 °C, 3 dny. Promývací rozpouštědla: methanol, dichlormethan, tetrahydrofuran. Soxhletova extrakce: dichlormethan, 1 den; tetrahydrofuran, 1 den.^[82] Získáno 207 mg žluté pevné látky.

Exp7: Postup viz kapitola 2.4. Triacetonitril **35** (50 mg, 0,2561 mmol), dikarbaldehyd **24** (52 mg, 0,3842 mmol), NaOH (62 mg, 1,538 mmol). Promývací rozpouštědla: ethanol, tetrahydrofuran. Soxhletova extrakce: tetrahydrofuran, 2 dny. Získáno 79 mg (77 %) světle žluté pevné látky. EA: pro C₄₈H₂₄N₆ (684,74) vypočteno C 84,19; H 3,53; N 12,27, pro C₄₈H₃₀N₆O₆ (786,79) vypočteno C 73,27; H 3,84; N 10,68, nalezeno C 73,80; H 3,90; N 10,91.

Exp8: Triacetonitril **35** (50 mg, 0,2561 mmol), dikarbaldehyd **24** (52 mg, 0,3842 mmol), NaOH (62 mg, 1,538 mmol), ethanol (12 ml), tetrahydrofuran (1 ml), 85 °C, 3 dny. Promývací rozpouštědla: ethanol, tetrahydrofuran Soxhletova extrakce: tetrahydrofuran, 2 dny. Získáno 93 mg (91 %) žluté pevné látky.

Exp9: Triacetonitril **35** (50 mg, 0,2561 mmol), dikarbaldehyd **24** (52 mg, 0,3842 mmol), Cs₂CO₃ (501 mg, 1,538 mmol), ethanol (12 ml), tetrahydrofuran (1 ml), 85 °C, 3 dny. Promývací rozpouštědla: voda, tetrahydrofuran Soxhletova extrakce: tetrahydrofuran, 2 dny. Získáno 88 mg (86 %) žluté pevné látky.

Exp10: Triacetonitril **35** (50 mg, 0,2561 mmol), dikarbaldehyd **39** (81 mg, 0,3842 mmol), NaOH (0,64 ml, 5M aq), *o*-dichlorbenzen (5,76 ml), *n*-butanol (0,64 ml), 120 °C, 3 dny. Promývací rozpouštědla: methanol, dichlormethan, tetrahydrofuran. Soxhletova extrakce: dichlormethan, 1 den; tetrahydrofuran, 1 den.^[82] Získáno 110 mg žluté pevné látky.

3 VÝSLEDKY A DISKUZE

V návaznosti na práce publikované do roku 2019 byl pro studium přípravy nových kyansubstituovaných sp^2c kovalentních organických sítí a jejich „monomerních“ analogů (modelových sloučenin) zvolen jako uzlová stavební jednotka benzen-1,3,5-triacetonitril. O tom, že je toto téma více než aktuální, svědčí použití tohoto nitrilu skupinou Qiu a kol. již o rok později v roce 2020.^[81] K němu byly pro konstrukci zamýšlených sítí a modelových sloučenin vybrány lineární (di)karbaldehydy sestávající z jednoho až tří benzenových, resp. thiofenových jader. Následující text pojednává o využitých syntetických postupech; hledáním optimálních podmínek pro syntézu krystalických kovalentních organických sítí se zabývá kapitola 3.1.3. Další kapitoly jsou věnovány charakterizaci připravených sítí včetně modelových sloučenin coby jejich srovnávacích nízkomolekulárních analogů.

3.1 Syntéza

3.1.1 Příprava stavebních jednotek

Benzen-1,3,5-triyltriacetonitril **35** byl připraven z komerčně dostupné kyseliny trimesinové (benzen-1,3,5-trikarboxylové) dle literatury.^[108–110] Čtyřkroková reakční cesta k uzlové stavební jednotce zahrnovala klasickou (Fischerovu) esterifikaci, redukci na alkohol a nukleofilní substituci bromidovým a následně kyanidovým iontem (*Schéma 11*). Syntéza byla reprodukována s výtěžky odpovídajícími literárním či mírně nižšími.

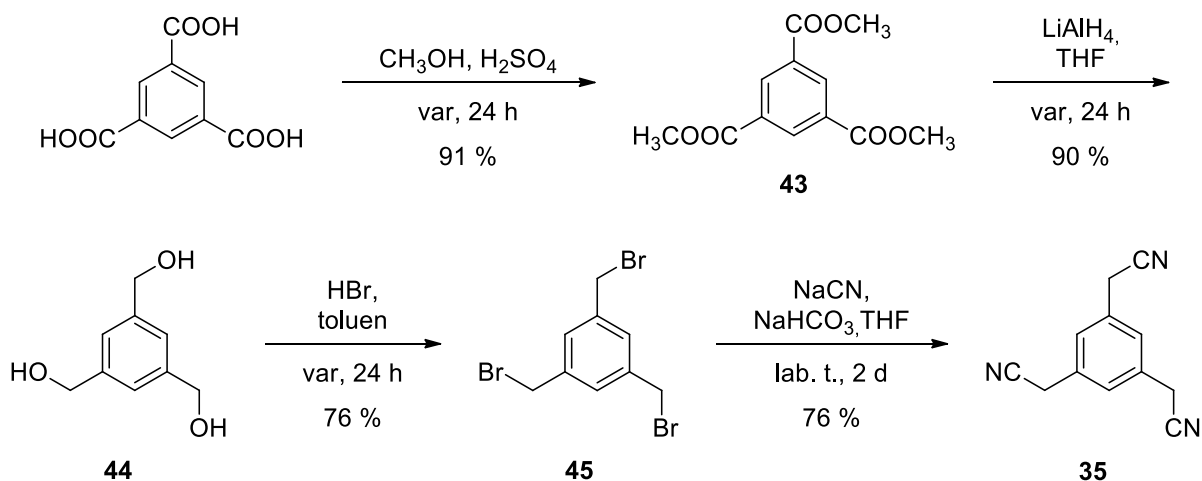


Schéma 11: Příprava benzen-1,3,5-triacetonitrilu

Aromatické karbaldehydy pro přípravu modelových sloučenin a spojovací dikarbaldehydy byly použity komerční nebo syntetizovány Suzukiho-Miyaurovou reakcí

(obecné schéma viz *Schéma 12*) s výtěžky pohybujícími se v rozmezí 69 – 87 %.^[112] Příslušnou formylovou skupinu nesl výchozí arylbromid, resp. oba reaktanty.



Schéma 12: Obecné schéma přípravy di(karbaldehydů) (Suzukiho-Miyauriův cross-coupling)

3.1.2 Příprava modelových sloučenin

Modelové sloučeniny **MS1** – **MS6** byly připraveny bazicky katalyzovanou Knoevenagelovou kondenzací benzen-1,3,5-triyltriacetonitrilu **35** s příslušnými karbaldehydy (*Schéma 13*). Z hlediska typu reakce se jedná o nukleofilní adici karbaniontu na karbonylovou sloučeninu za vzniku vazby C–C následovanou eliminací molekuly vody. Příprava karbaniontu je v případě benzen-1,3,5-triacetonitrilu usnadněna sníženou elektronovou hustotou na methylenových uhlících v sousedství kyanskupin. Preferovaným produktem Knoevenagelovy kondenzace je olefin s *cis*- konfigurací dvojně vazby.

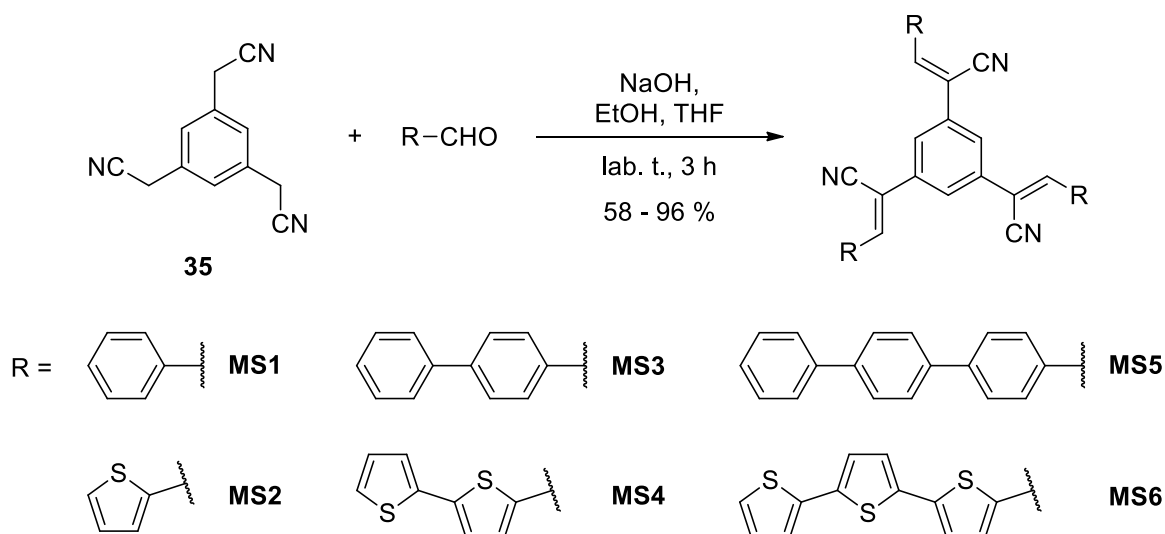


Schéma 13: Příprava modelových sloučenin

Syntéza byla vedena podle literárního postupu pro sloučeninu **MS1**^[117] – jedinou publikovanou z šestice navržených modelových sloučenin. Výchozí látky byly spolu s rozpouštědly předloženy do baňky a rozpuštěny. K lepšímu rozpuštění přitom výrazně napomáhala malé množství přítomného tetrahydrofuranu. Vznik produktu byl iniciován přidávkem roztoku NaOH, po němž došlo během několika sekund k vysrážení pevné látky. Vzhledem k tomu byla reakční doba zkrácena oproti návodu na 3 hodiny. Nežádoucí byl vznik produktů jedno- a dvojnásobné kondenzace vylučujících se společně s produktem. K jejich

doreagování nicméně nevedlo ani dodržení původní reakční doby, ani zahřátí reakční směsi z laboratorní teploty na 40 °C. Nečistoty byly odstraněny sloupcovou chromatografií (v případě lépe rozpustných derivátů) či promýváním filtračního koláče směsí ethanol/tetrahydrofuran v různém poměru. Celkem bylo připraveno šest cílových molekul, z toho pět dosud nepublikovaných (**MS2** – **MS6**).

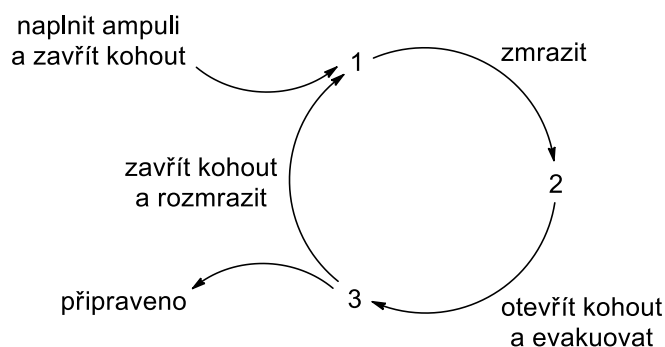
Výtěžek reakce se pohyboval od 58 do 96 % v závislosti na počtu jader použitého karbaldehydu. S větším počtem jader, tj. se zvyšující se molekulovou hmotností, rostla nerozpustnost připravených modelových sloučenin a úměrně s ní i výtěžek. Snižující se rozpustnost však zároveň znesnadňovala jejich čištění a charakterizaci. O něco méně rozpustné se v porovnání s benzenovými deriváty jevíly deriváty thiofenové.

3.1.3 Studium přípravy kovalentních organických sítí

Hlavním bodem experimentální části této práce bylo studium přípravy nových kovalentních organických sítí zahrnující hledání nejlépe vyhovujících reakčních podmínek a způsobu provedení reakce tak, aby poskytovala kýžené krystalické produkty. Nalezení optimální kombinace rozpouštědla/el, reakční teploty a času, popř. katalyzátoru pro daný reakční systém přitom obnáší provedení řady experimentů a následných analýz připravených produktů. Podstatnou roli v otázce vzniku uspořádané struktury hraje také míra reverzibility použité syntetické reakce, zde Knoevenagelovy kondenzace. V případě zvoleného benzen-1,3,5-triacetonitrilu je bazicky generovaný karbanion částečně stabilizován sousedními kyanskupinami, a může tak za podmínek termodynamické rovnováhy přispívat k vratné tvorbě vazeb v adičním stádiu reakce, která je zásadní pro utváření krystalických sítí.^[76]

Jako první bylo třeba vyřešit technické zázemí solvotermální syntézy vyžadující dlouhodobé zahřívání za vysokých teplot a udržení tlaku uvnitř reakční nádoby. S ohledem na to byla vybrána uzavíratelná ampule ze silnostěnného skla s bočním kohoutem umožňujícím napojení na linku vakuum-inert (*Obrázek 18*, vlevo). Předpokladem úspěšného výsledku syntézy je pečlivé degasování reakční směsi prováděné prostřednictvím freeze-pump-thaw cyklů (*Obrázek 18*, vpravo). Po naplnění ampule reakčními komponentami pod inertní atmosférou (1) je reakční směs nejprve zmrazena v Dewarově nádobě s tekutým dusíkem nebo suchým ledem (2). Následně je otevřen boční kohout a prostor nad zmrazenou hladinou vevakuován (ampule je stále ponořena v chladicí lázni) (3). Asi po deseti minutách je kohout napojený na vývěvu uzavřen a ampule vložena do vodní lázně. Během tání dochází k přechodu plynů rozpuštěných v předložených rozpouštědlech do vevakuovaného prostoru nad hladinou,

což lze pozorovat jako uvolňování bublinek z reakční směsi. Po úplném rozmražení následuje návrat k bodu 1 a celý proces je opakován, dokud není reakční směs co nejlépe odplyněna (obvykle tři- až pětkrát).



Obrázek 18: Reakční ampule (vlevo) a schéma freeze-pump-thaw cyklů (vpravo)

Ideální podmínky pro syntézu navržené série sítí byly hledány na modelové reakci, jež zobrazuje *Schéma 14*, a to zejména kvůli snadné dostupnosti výchozího tereftaldehydu **24**.

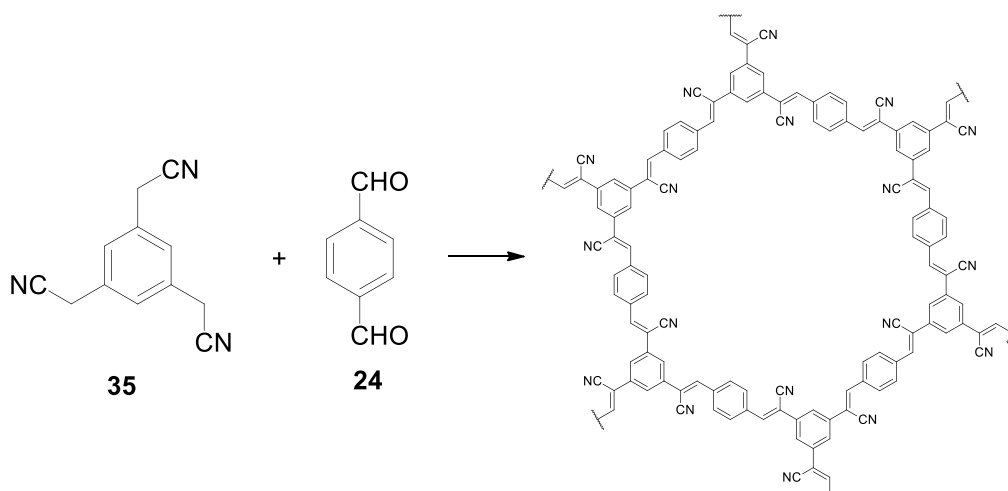


Schéma 14: Studovaná modelová reakce

Pro nalezení podmínek, jež by vedly ke krystalickému produktu, bylo třeba učinit sadu experimentů lišících se použitou bází, rozpouštědlovým systémem, reakční teplotou a časem. Provedené experimenty shrnuje *Tabulka 1*. Vzhledem k omezeným časovým možnostem a absenci bezprostřední zpětné vazby, jež by poskytovala informaci o míře krystalinity připravených produktů, byla volba podmínek inspirována především literaturou. Samotné provedení reakce (s výjimkou Exp7) bylo přitom vždy stejné a zahrnovalo předložení výchozích látek, báze a rozpouštědel do ampule, homogenizaci reakční směsi v ultrazvukové lázni, degasování pomocí freeze-pump-thaw cyklů a několikadenní zahřívání bez míchání, které by narušovalo růst krystalů.

Tabulka 1: Experimenty provedené na modelové reakci benzen-1,3,5-triyltriacetonitrilu **35** s tereftaldehydem **24**

Experiment	Báze	Rozpouštědlový systém	Teplota, čas	Krystalinita	Literatura
Exp1	Cs ₂ CO ₃	<i>o</i> -DCB	120 °C, 3 d	ne	[118]
Exp2	Cs ₂ CO ₃	<i>o</i> -DCB/DMAc 1:1	120 °C, 3 d	ne	[79]
Exp3	NaOH	<i>o</i> -DCB/DMAc 1:1	120 °C, 3 d	ne	–
Exp4	NaOH (aq)	mesitylen/dioxan 1:5	90 °C, 3 d	ne	[3]
Exp5	Cs ₂ CO ₃ (aq)	mesitylen/dioxan 1:5	90 °C, 3 d	nízká	–
Exp6	NaOH (aq)	<i>o</i> -DCB/ <i>n</i> -BuOH 9:1	120 °C, 3 d	ne	[82]
Exp7	NaOH	EtOH/THF 40:3	lab. t., 3 h	ne	[117]
Exp8	NaOH	EtOH/THF 40:3	85 °C, 3 d	ne	–
Exp9	Cs ₂ CO ₃	EtOH/THF 40:3	85 °C, 3 d	ne	–

Na základě obdobné geometrie stavebních jednotek byl pro Exp1 zvolen literární postup využívající jako bázi Cs₂CO₃, který byl z pohledu krystalinity vznikajícího produktu autory vyhodnocen jako nejlepší z testovaných anorganických bází. Tuto skutečnost vysvětlují důležitou úlohou cesného kationtu, jenž svou koordinací významně snižuje energetickou bariéru tvorby vazeb C–C, a tím i zpětného děje (zániku intermediátu).^[118] Přesto tento experiment nevedl k materiálu s uspořádanou strukturou (dle PXRD) a poskytl jen nízký výtěžek (16 %). Kromě samotného *o*-dichlorbenzenu v roli rozpouštědla byla vyzkoušena směs *o*-dichlorbenzen/dimethylacetamid v kombinaci se stejnou bází i reakční teplotou (Exp2).^[79] Výtěžek byl již velmi povzbudivý (94 %). Hojně využívaným rozpouštědlovým systémem pro přípravu kovalentních organických sítí je mesitylen/dioxan. Vyzkoušen byl spolu s vodným NaOH jakožto bází, tentokrát při nižší teplotě 90 °C (Exp4).^[3] Výtěžek byl rovněž vysoký a žlutá barva produktu navíc korespondovala s podobnými již popsány materiály. Podmínky experimentů Exp2 a Exp4 byly dále modifikovány záměnou báze za NaOH (Exp3), resp. vodný Cs₂CO₃ (Exp5), přičemž obě reakce poskytly taktéž uspokojivý výtěžek.

Slibně se jevil postup navržený skupinou Qiu a kol. pracující se stejnou uzlovou stavební jednotkou i lineárními dikarbaldehydy.^[82] Podle něj byl veden nejen Exp6, ale za účelem ověření jeho reprodukovatelnosti také Exp10 s bifenylyl-4,4'-dikarbaldehydem **39**

namísto tereftaldehydu **24** (Schéma 15). V obou případech byly získány žluté prášky ve vysokých výtěžcích.

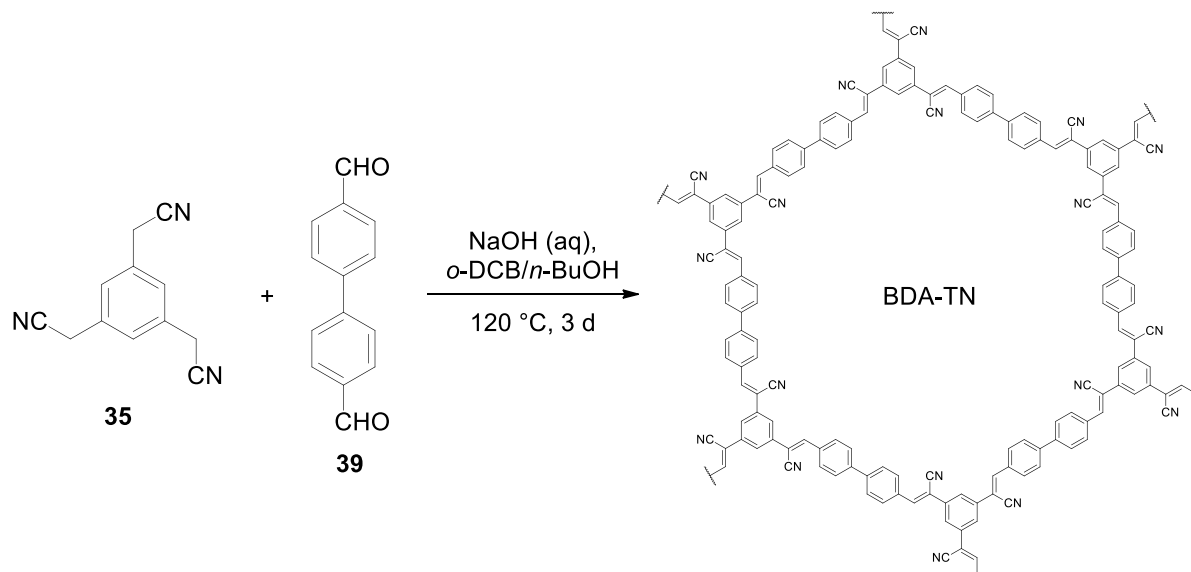
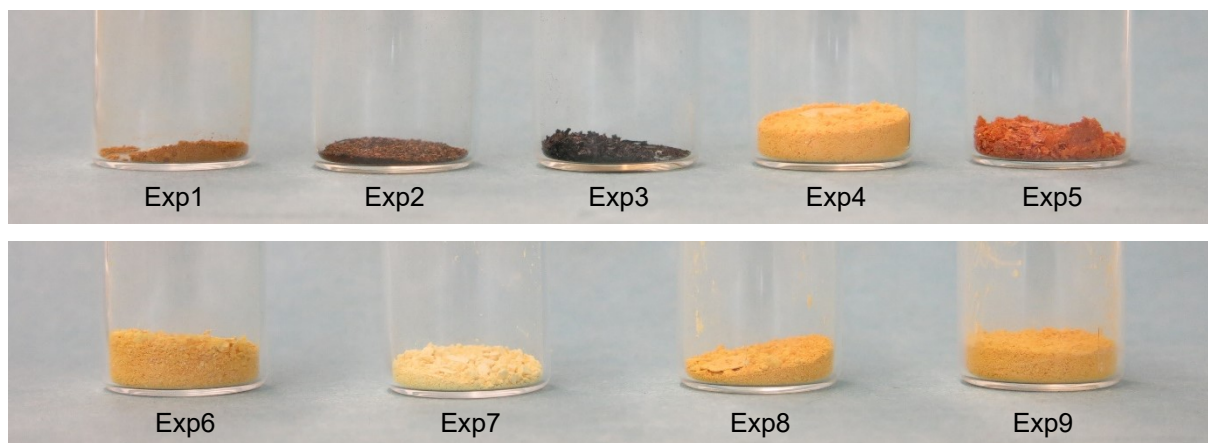


Schéma 15: Příprava publikované sítě BDA-TN dle literatury (Exp10)

Provedena byla též série experimentů vycházejících z reakčních podmínek pro syntézu modelových sloučenin (Exp7 – Exp9). I zde byly izolovány žluté prášky v přijatelných výtěžcích. Použitím stejných podmínek v Exp7 (polární rozpouštědla, 3 hodiny míchání při laboratorní teplotě) pak byla potvrzena domněnka, že takto připravený materiál nemá krystalickou strukturu a tyto podmínky nejsou přenositelné na přípravu kovalentních organických sítí. Z výsledků elementární analýzy tohoto vzorku, které se shodují s procentuálním zastoupením prvků pro analogickou, avšak nedehydratovanou síť (viz kapitola 2.5, Exp7), lze navíc usuzovat, že při těchto podmínkách nedochází k prokonjugování v důsledku eliminace vody a vzniká hydroxylovaný produkt. Ostatně takový derivát byl již záměrně připraven a publikován (COP-100).^[110] Vyzkoušena byla i obrácená varianta – pokus o přípravu modelové sloučeniny (**MS1**) solvotermální metodou, jak popisuje řada literárních zdrojů. Ačkoliv je právě tato reakce autory často volena jako modelová pro nalezení vhodných reakčních podmínek syntézy kovalentních organických sítí, produkt nebyl izolován, a lze tak předpokládat, že drastické podmínky reakce vedly k jeho rozkladu.

Přestože by měly být všechny produkty připravené v rámci hledání optimálních reakčních podmínek chemicky totožné, jejich barva i charakter materiálu se liší. Převažují však žluté načechnuté prášky (Obrázek 19).



Obrázek 19: Vzhled produktů připravených v rámci experimentů Exp1 – Exp9

Celkem bylo uskutečněno deset experimentů (včetně Exp10) kombinujících různé báze a rozpouštědla. Jako jedna z bází byl na základě literatury vybrán Cs_2CO_3 , podle které sehrává velikost cesného kationtu podstatnou roli při formování uspořádané struktury.^[118] V kontrastu s tím jsou výsledky jiných autorů pro strukturně obdobné sítě, jimž se jako báze nejvíce osvědčil NaOH, tedy báze s malým kationtem.^[82] Použity přitom byly buď v tuhém skupenství nebo ve formě vysoce koncentrovaných vodných roztoků. Jelikož voda vzniká i jako vedlejší produkt probíhající kondenzace, může její přídavek do uzavřeného reakčního systému výrazně ovlivnit krystalinitu produktu, a to kladným i záporným směrem. Zatímco vhodné množství přispívá pod termodynamickou kontrolou k přiměřené reverzibilitě reakce, která je žádoucí, přebytek usnadňuje zpětnou reakci až příliš a vede k dekompozici.^[15] Rozpouštědlový systém pak typicky sestává ze směsi středně- či vysokovroucího nepolárního (*o*-dichlorbenzen, mesitylen) a polárního rozpouštědla (dimethylacetamid, dioxan, *n*-butanol).

Nerozpustné sraženiny vyloučené v závislosti na reakčních podmínkách okamžitě po přidání báze nebo pozvolna během reakční doby byly čištěny promýváním rozpouštědly na fritě a posléze v Soxhletově extraktoru, aby došlo k vymytí veškerých rozpustných nečistot (katalyzátoru, výchozích látek, rozpustných oligomerů,...) a zbytků vysokovroucích rozpouštědel. Získané prášky byly sušeny do konstantní hmotnosti ve vakuové píci při teplotě 110 °C. Převážná většina provedených experimentů poskytla produkty v uspokojivých až vysokých výtěžcích a se žlutou barvou, stejně jako u doposud známých kovalentních organických sítí na bázi arenacetonitrilů a karbaldehydů. Nelze si však nevšimnou vyšší hmotnosti některých vzorků, než odpovídá jejich látkovému množství. Z infračervených spekter (více viz kapitola 3.2.2) a DSC křivek zachycujících charakteristický pík odparu vody

při teplotách do 100 °C je pak zřejmé, že získané materiály obsahují větší či menší množství vody, kterou se extrakcemi ani sušením nepodařilo odstranit.

Výsledky elementárních analýz uváděné pro materiály typu COF se s vypočítaným zastoupením prvků obvykle shodují s přesností jednotek procent, přičemž ani odchylky větší než 5 % nejsou v případě atomů uhlíku výjimkou. Oproti tomu ale vykazovaly výsledky elementárních analýz připravených sítí (vyjma Exp7) podstatně nižší obsah uhlíku a dusíku než teoretický. Pro uhlík činil tento rozdíl více než 12 %, pro dusík více než 3 %. Shoda nebyla nalezena ani v případě obsahu atomů vodíku. I z těchto výsledků je tak možné se domnívat, že materiály i přes důkladně sušení zadržují vodu, jak již nepřímo potvrdily i jiné analýzy.

Změřené práškové difraktogramy dokládají (více viz kapitola 3.2.3), že jen dva z připravených materiálů (Exp5 a Exp10) vykazují malé množství krystalické fáze. První z nadějných pokusů, Exp5, byl veden dle modifikovaného literárního postupu za následujících podmínek: vodný Cs₂CO₃ jako báze, rozpouštědlová směs mesitylen/dioxan 1:5, 3 dny zahřívání při 90 °C. Následné experimenty optimalizující tyto podmínky (změna poměru rozpouštědel, teploty či reakční doby) by tak v budoucnu mohly vést k dosažení vysoce uspořádané struktury. Otázkou ale je, zdali by tyto podmínky byly aplikovatelné i na ostatní deriváty navržené série sítí. Částečně lze odpovědět při srovnání experimentů Exp6 a Exp10 lišících se pouze v délce použitého dikarbaldehydu. Zatímco reprodukováný postup pro stavební jednotky benzen-1,3,5-triyltriacetonitril **35** a bifenyl-4,4'-dikarbaldehyd **39** (vodný NaOH, *o*-dichlorbenzen/*n*-butanol 9:1, 120 °C, 3 dny)^[82] poskytl z hlediska krystalinity přívětivý výsledek (Exp10), zkrácením linkeru o jedno benzenové jádro (Exp6) byl získán již produkt čistě amorfní. Naneštěstí i dosud publikované poznatky hovoří pro to, že reakční podmínky syntézy kovalentních organických sítí nejsou jednoduše přenositelné mezi jednotlivými strukturními analogy.

Na základě povahy připravených materiálů a kontroly prostřednictvím infračervené spektroskopie lze předpokládat, že Knoevenagelova kondenzace mezi benzen-1,3,5-triacetonitrilem a aromatickými dikarbaldehydy probíhá. Výsledky práškové rentgenové difrakce však bohužel ukazují na žádnou nebo jen velmi nízkou krystalinitu vznikajících sítí, tedy že připravené materiály jsou převážně amorfní a vyloučit nelze ani přítomnost nízemolekulárních produktů. Proto se lze domnívat, že na vině může být i systematická chyba významně ovlivňující průběh syntéz, která neumožňuje vznik uspořádaných struktur a jejíž vliv se nepodařilo odhalit a eliminovat. Může se jednat

o nevhodný výběr reakční nádoby, může to být ale také měřítko provedených syntéz, které vycházely z 50 mg uzlového benzen-1,3,5-triacetonitrilu, ovšem v literatuře popisované syntézy jsou obvykle prováděny v množstvích jednotek miligramů vstupních monomerů. Závěrem lze konstatovat, že cesta k optimálním reakčním podmínkám, jež by zajistily pravidelnou hexagonální strukturu a vrstevnaté uspořádání navržených sítí, tedy materiály s vysokou krystalinitou, je ještě dlouhá. Výzkum vyžaduje mnohem více experimentů, které by systematicky mapovaly vliv rozpouštědel a jejich poměru, typu báze, reakční teploty a času na míru krystalinity vznikajících produktů. To vše bude předmětem dalšího studia.

3.2 Strukturní analýza

Struktura připravených stavebních jednotek a meziproductů byla potvrzena prostřednictvím ^1H a ^{13}C NMR spektroskopie. Modelové sloučeniny byly charakterizovány dostupnými analytickými metodami, málo rozpustné modelové sloučeniny **MS5** a **MS6** pak byly identifikovány pomocí HR-MALDI hmotnostní spektrometrie. Odchytky naměřených hodnot od hodnot kalkulovaných přitom nepřekračují maximální tolerovanou chybu 4 ppm. Potvrzení struktury připravených polymerních sítí bylo vzhledem k jejich nerozpustnosti omezeno na infračervenou spektroskopii a PXRD.

3.2.1 ^1H a ^{13}C NMR spektroskopie modelových sloučenin

Vzhledem k malé rozpustnosti modelových sloučenin **MS5** a **MS6** neumožňující přípravu dostatečně koncentrovaných vzorků byla pomocí ^1H a ^{13}C NMR spektroskopie ověřena struktura (a čistota) pouze u modelových sloučenin **MS1** – **MS4**.

Signály atomů vodíku modelových sloučenin se v ^1H NMR spektrech pohybují mezi 8,5 – 7 ppm. Všechna tato spektra obsahují singlet připadající třem chemicky ekvivalentním atomům vodíku na dvojných vazbách s chemickým posunem 7,9 – 7,7 ppm. Druhým charakteristickým signálem ve spektrech je singlet atomů vodíku 1,3,5-trisubstituovaného benzenového jádra s integrální intenzitou odpovídající třem vodíkům a chemickým posunem 7,9 – 7,8 ppm pro **MS1** – **MS3**, resp. 8,4 ppm pro **MS4**. Zbylé signály tvoří multiplety atomů vodíku benzenových, resp. thiofenových ramen.

^{13}C NMR spektra měřená metodou APT vykazují signály v rozmezí 145 – 105 ppm a jsou v souladu se strukturou připravených sloučenin. Typickým signálem, který lze v těchto spektrech pozorovat, je signál kvartérních uhlíků kyanskupin s charakteristickým posunem přibližně 118 ppm.

3.2.2 IR spektroskopie modelových sloučenin a kovalentních organických sítí

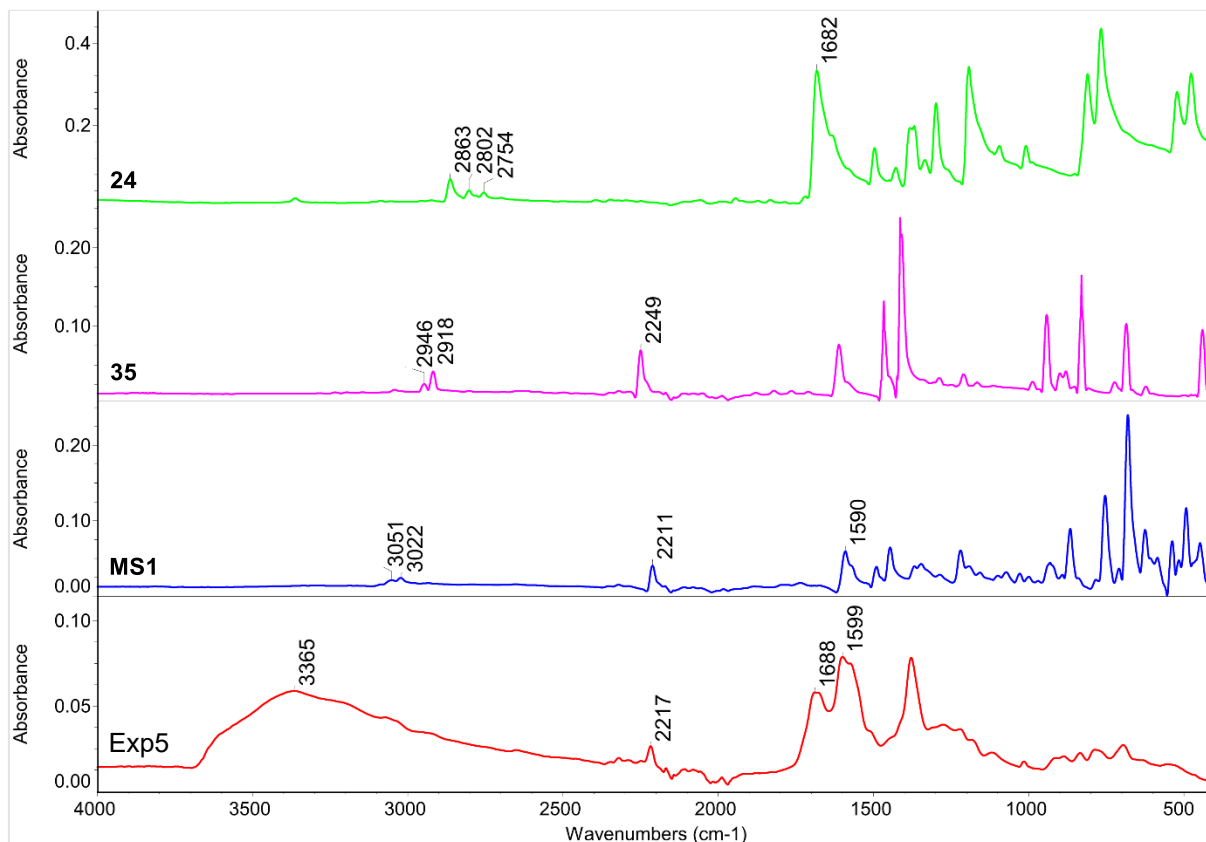
Rozsah průběhu reakce mezi stavebními jednotkami, tj. vznik/zánik kovalentních vazeb, byl studován prostřednictvím infračervené absorpční spektroskopie, která pro málo rozpustné modelové sloučeniny **MS5** a **MS6** a nerozpustné polymerní sítě představuje (z dostupných metod) jediný způsob ověření jejich konstituce. Všechna níže komentovaná spektra jsou uvedena v přílohách nebo zapsána v experimentální části.

Charakteristickým pásem ve spektrech modelových sloučenin je středně silný pás valenčních vibrací nitrilových skupin, tzv. nitrilová jehla, pohybující se v intervalu 2212 – 2205 cm^{-1} . Odpovídající pás lze pozorovat i ve spektrech připravených sítí (2218 – 2214 cm^{-1}), přestože je slabý a leží v oblasti absorpce krystalu měřicího přístroje. V porovnání s kyanskupinami výchozího benzen-1,3,5-triyltriacetonitrilu **35**, jež se projevují při vlnočtu 2249 cm^{-1} , tak dochází konjugací s dvojnou vazbou k posunu tohoto pásu k nižším vlnočtům.

Určující pro uskutečnění kondenzace mezi benzen-1,3,5-triacetonitrem a příslušnými (di)karbaldehydy je absence, resp. potlačení pásu valenčních vibrací karbonylových skupin (1682 cm^{-1} pro tereftaldehyd **24**, 1684 cm^{-1} pro bifenyl-4,4'-dikarbaldehyd **39**) ve spektrech jejich produktů. Zatímco žádné ze spekter modelových sloučenin tento pás nevykazuje, u připravených sítí lze v této oblasti (1698 – 1658 cm^{-1}) pozorovat různě intenzivní pás, jenž lze s největší pravděpodobností přiřadit formylovým skupinám na periferiích vznikajících sítí. To může mimo jiné nasvědčovat vzniku menších útvarů namísto rozsáhlých struktur.

Pásem společným pro modelové sloučeniny i sítě je relativně silný pás valenčních vibrací alifatických konjugovaných C=C vazeb objevující se v rozmezí 1590 – 1575 cm^{-1} pro modelové sloučeniny, resp. 1604 – 1574 cm^{-1} pro připravené sítě. Ve spektrech modelových sloučenin lze rovněž nalézt pásy valenčních vibrací C(sp²)-H vazeb při vlnočtech 3107 – 3022 cm^{-1} . V obou případech se jedná o strukturní motiv budovaný při prováděné Knoevenagelově kondenzaci. Oproti tomu vykazuje výchozí benzen-1,3,5-triyltriacetonitril **35** dva pásy při 2946 a 2918 cm^{-1} odpovídající antisymetrickým a symetrickým valenčním vibracím vazeb C(sp³)-H methylenových skupin. Ty se podle očekávání ve spektrech modelových sloučenin neobjevují, stejně jako pásy valenčních vibrací C-H vazeb formylových skupin (2863 – 2754 cm^{-1} pro tereftaldehyd **24**, 2832 – 2741 cm^{-1} pro bifenyl-4,4'-dikarbaldehyd **39**). V oblasti „otisku prstu“ spekter lze dále pozorovat typické pásy deformačních vibrací vazeb C-H a skeletálních vibrací (hetero)aromatických jader.

Obrázek 20 přináší srovnání spekter tereftaldehydu **24**, benzen-1,3,5-triyltriacetonitrilu **35**, modelové sloučeniny **MS1** a odpovídající sítě (Exp5).



Obrázek 20: Srovnání infračervených spekter tereftaldehydu **24**, benzen-1,3,5-triyltriacetonitrilu **35**, modelové sloučeniny **MS1** a odpovídající sítě (Exp5)

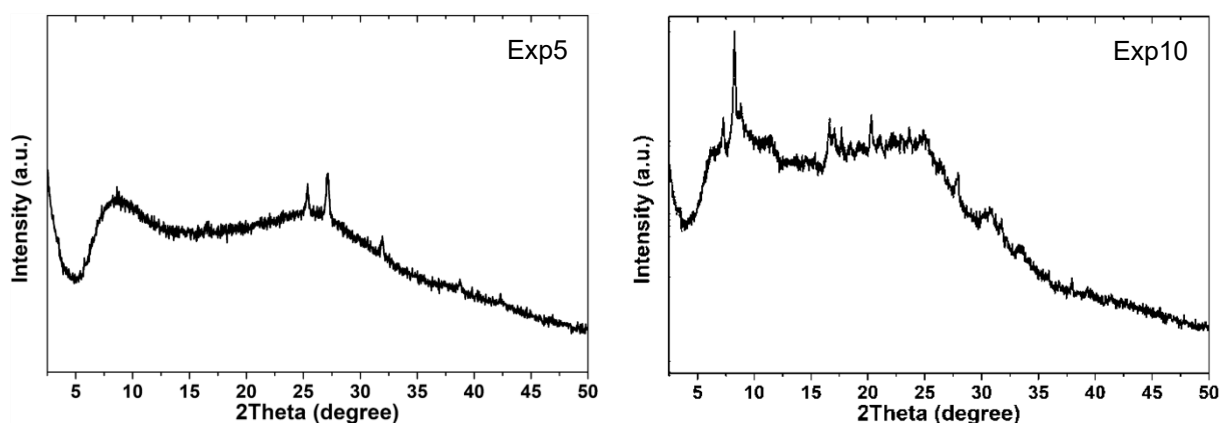
Z přítomnosti širokého pásu ve spektrech studovaných sítí při vlnočtech kolem 3300 cm^{-1} lze usuzovat, že jsou látky kontaminovány zbytkovou vodou, navzdory tomu, že byly extrahovány tetrahydrofuranem, popř. ethanolem a dlouhodobě sušeny ve vakuové pídce při teplotě nad 100 °C (viz také kapitola 3.1.3). Měření spekter bezprostředně po dodatečném sušení pak neprokázalo signifikantní snížení intenzity toho pásu, které by odráželo významný pokles obsahu vody ve vzorcích.

3.2.3 PXRD kovalentních organických sítí

S ohledem na specifické vlastnosti kovalentních organických sítí (nerozpustné prášky), kvůli kterým u nich převážná většina tradičních metod strukturní analýzy selhává, byla stěžejní metodou pro posouzení kvality produktů připravených experimenty Exp1 – Exp10 prášková rentgenová difrakce, jež měla zhodnotit míru jejich krystalinity. Z výsledků bohužel vyplývá, že zvolené podmínky nevedly k materiálům s vysoce uspořádanou dvourozměrnou strukturou, jak je patrné z difuzního charakteru získaných difraktogramů s absencí ostrých píků nebo s jen

málo intenzivními píky. Takové materiály jsou amorfní, potažmo převážně amorfní s malou koncentrací krystalické látky.

Jako nadějně se jeví vzorky Exp5 a Exp10 vykazující kromě amorfni fáze také malé množství krystalické fáze. Z difrakčních záznamů pak plyne, že Exp10 vykazuje větší množství krystalické fáze než Exp5 (Obrázek 21). V případě Exp5 se přitom jedná o derivát připravený v rámci optimalizace podmínek modelové reakce benzen-1,3,5-triyltriacetonitrilu **35** s tereftaldehydem **24**, zatímco derivát Exp10 konstruovaný z benzen-1,3,5-triyltriacetonitrilu **35** a bifenyl-4,4'-dikarbaldehydu **39** byl syntetizován dle literatury a jedná se o již publikovanou kovalentní organickou síť (BDA-TN).^[82] Ostatní experimenty poskytly materiály zcela amorfni.

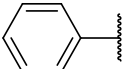
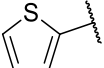


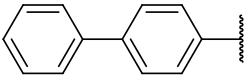
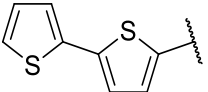
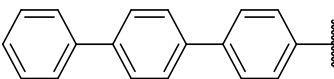
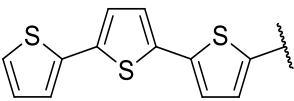
Obrázek 21: Práškové rentgenové difraktogramy sítě Exp5 (vlevo) a Exp10 (vpravo)

3.2.4 UV/Vis spektroskopie modelových sloučenin

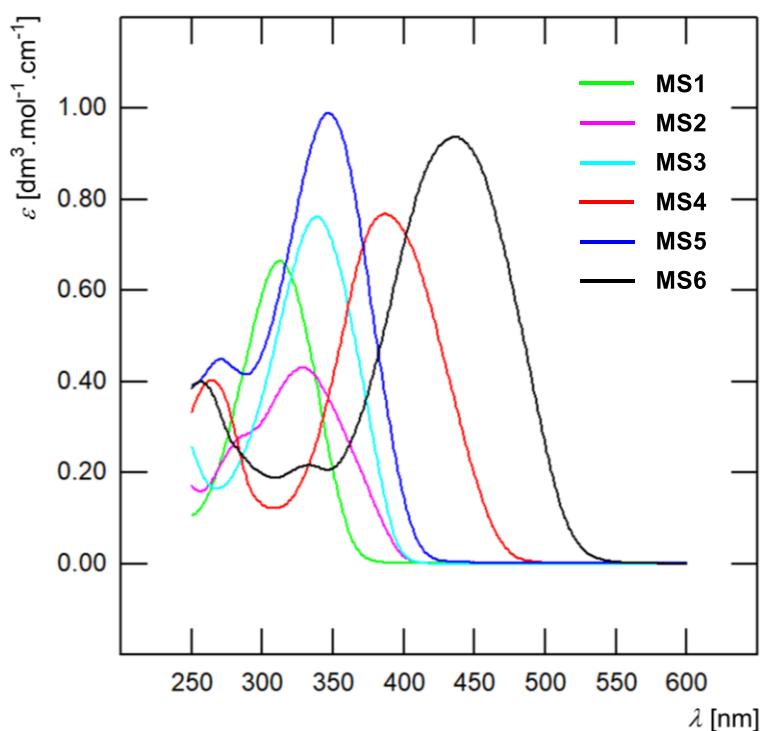
Absorpční spektra modelových sloučenin byla měřena v dichlormethanu při koncentraci $1 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ jako závislost absorbance (molárního absorpčního koeficientu) na vlnové délce použitého záření. Absorpční maxima nejdélnějších pásů a jim odpovídající molární absorpční koeficienty uvádí *Tabulka 2*.

Tabulka 2: Absorpční maxima a molární absorpční koeficienty modelových sloučenin

Sloučenina	R	$\lambda_{\text{max}}^{\text{A}}$ [nm]	ϵ [$\text{dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$]
MS1		312	58803
MS2		329	46748

MS3		339	77108
MS4		387	69478
MS5		347	98580
MS6		436	87380

Změřená absorpční spektra vykazují absorpční maxima v rozmezí 312 – 436 nm (Obrázek 22). V sérii látek lze pozorovat následující trendy: 1. absorpční maxima nejdélnějších pásů se s rostoucím počtem jader v ramenech molekul posouvají k vyšším vlnovým délkám, 2. s rostoucím počtem připojených jader roste molární absorpční koeficient modelových sloučenin a 3. bathochromní efekt thiofenových derivátů.



Obrázek 22: Absorpční spektra modelových sloučenin

Ad 1. S prodlužujícími se aromatickými rameny dochází k bathochromnímu posunu absorpčních maxim modelových sloučenin, a to až o 124 nm. Tento trend lze pozorovat také zvláště pro benzenové a zvláště thiofenové deriváty, přičemž rozdíly mezi thiofenovými deriváty

jsou znatelně větší. Zatímco rozdíl vlnových délek absorpčních maxim modelových sloučenin **MS1** a **MS5** je pouhých 35 nm, pro modelové sloučeniny **MS2** a **MS6** činí tento rozdíl 107 nm.

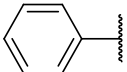
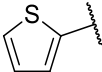
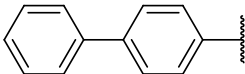
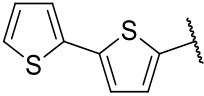
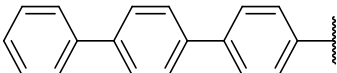
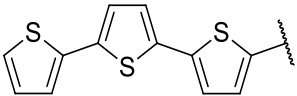
Ad 3. Jednotlivé thiofenové deriváty vykazují oproti svým benzenovým analogům posun absorpčních maxim k vyšším vlnovým délkám. Ten je nejvýraznější u modelových sloučenin **MS4** a **MS6**, jež svými nejdélnějšími absorpčními pásy zasahují již do oblasti viditelného záření. Největším absorpčním maximem (436 nm) se z šestic modelových sloučenin spolu s podstatnou částí absorpčního pásu ve viditelné oblasti spektra vyznačuje modelová sloučenina **MS6** se třemi thiofenovými jádry v každém z ramen.

Měřena byla rovněž emisní spektra modelových sloučenin v roztoku (v dichlormethanu) a v pevné fázi. V roztoku nebyla fluorescence pozorována pro žádný z derivátů. V pevné fázi vykazovala emisní pás pouze modelová sloučenina **MS1** ($\lambda_{\max}^E = 438$ nm), jí odpovídající síť (Exp5) však emisi nevykazovala. Podobně nevykazovala emisi ani bifenylová síť (Exp 10).

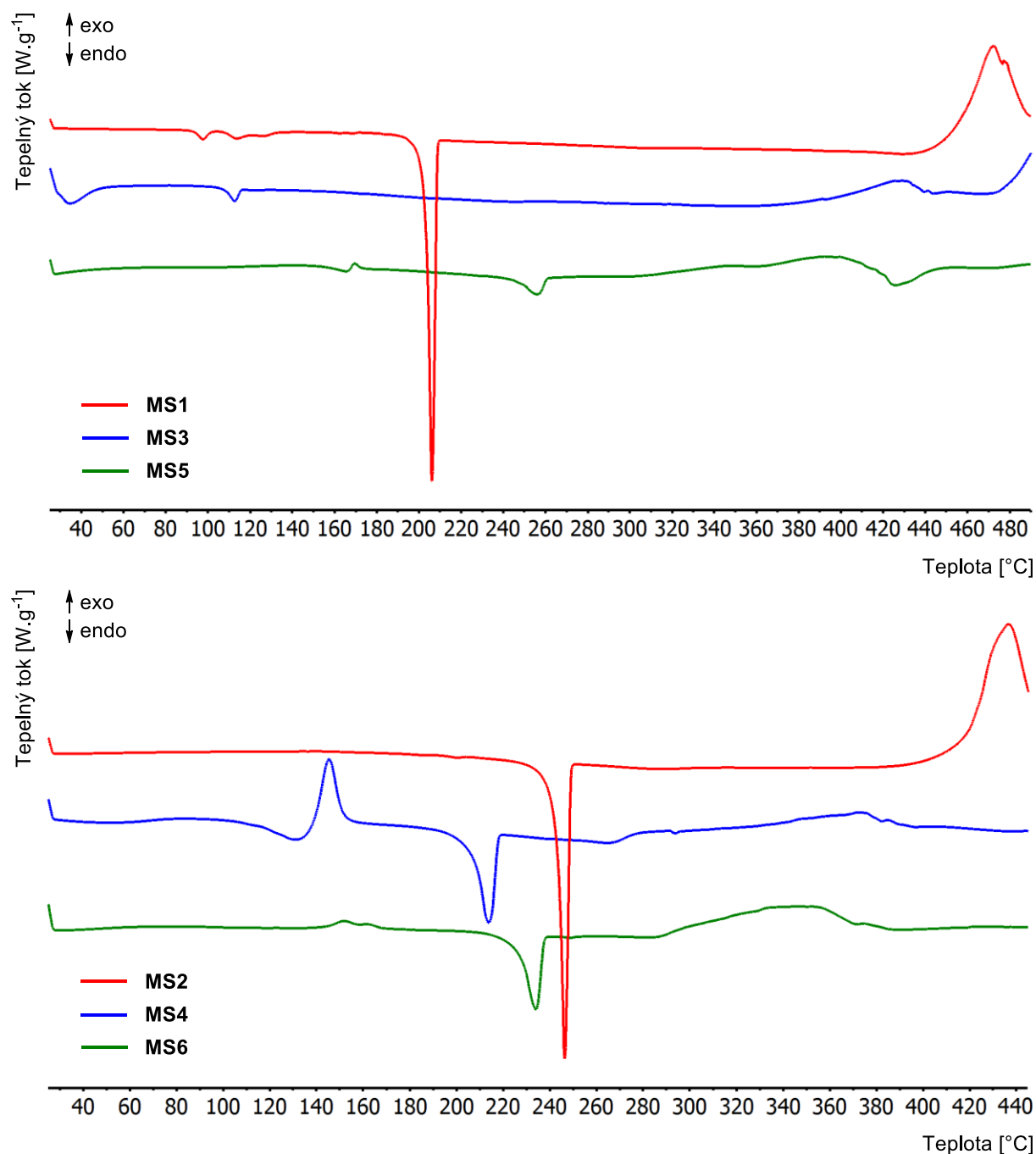
3.2.5 DSC modelových sloučenin

Termické chování modelových sloučenin bylo popsáno pomocí diferenční snímací kalorimetrie. Zjištěné body tání a teploty rozkladu (pyrolýzy v atmosféře dusíku) uvádí následující tabulka (*Tabulka 3*).

Tabulka 3: Body tání a teploty rozkladu modelových sloučenin

Sloučenina	R	b. t. [°C]	T_d [°C]
MS1		204	445
MS2		244	410
MS3		–	370
MS4		207	270
MS5		–	305
MS6		226	290

Stanovené body tání se pohybují v rozmezí 204 – 244 °C, k viditelnému rozkladu pak dochází mezi 270 – 500 °C. DSC křivky modelových sloučenin rozdělené pro větší přehlednost na benzenové a thiofenové deriváty zobrazuje *Obrázek 23*.



Obrázek 23: DSC křivky modelových sloučenin **MS1**, **MS3** a **MS5** (nahore) a **MS2**, **MS4** a **MS6** (dole)

U modelových sloučenin **MS1** a **MS2** s jednojadernými rameny dochází při postupném zahřívání nejprve k ostrému tání při teplotách 204, resp. 244 °C, v tavenině zůstávají stabilní a teprve při teplotách nad 400 °C dochází k jejich energickému rozkladu. Výrazně širší píky tání při 207, resp. 226 °C byly zaznamenány pro modelové sloučeniny **MS4** a **MS6** s dvěma

a třemi thiofenovými jádry v aromatických větvích. Ty již nejsou při dalším zahřívání tak tepelně robustní jako **MS2** a počínaje teplotami 270, resp. 290 °C dochází k jejich velmi pozvolnému tepelnému rozkladu. Pozvolný rozklad lze pozorovat i u jim odpovídajících benzenových analogů **MS3** a **MS5**, nicméně u nich probíhá dekompozice přímo bez předchozího procesu tání. U modelové sloučeniny **MS4** navíc dochází mezi 110 až 155 °C k monotropnímu solid-solid přechodu metastabilní formy na stabilní.

U modelových sloučenin **MS1** a **MS3** je dále kolem 100 °C zachycena desorpce zbytkových rozpouštědel. Tepelně málo zabarvené exo- a endotermní procesy u terfenylového (**MS5**) a terthiofenového derivátu (**MS6**) při teplotách zhruba 160 a 250, resp. 150 °C lze pak pravděpodobně přisoudit probíhajícím termickým dějům nečistot přítomných v těchto vzorcích.

Z DSC záznamů vyplývá, že obě struktury s jednojadernými větvemi **MS1** a **MS2** poskytují ostrý pík tání a jsou tepelně stabilní až do teplot nad 400 °C, kdy podléhají bouřlivému rozkladu. S vyšším počtem jader v ramenech molekul se tepelná stabilita modelových sloučenin snižuje – klesají teploty rozkladu a v případě thiofenových derivátů **MS4** a **MS6** také body tání (oproti **MS2**), zatímco jim analogické benzenové deriváty **MS3** a **MS6** nevykazují tání vůbec. Výrazné rozdíly jsou rovněž v intenzitě tepelného zabarvení těchto procesů, které mají oproti modelovým sloučeninám **MS1** a **MS2** znatelně mírnější průběh.

ZÁVĚR

Předkládaná práce otevírá nové perspektivní téma z oblasti materiálové chemie zahajované na našem pracovišti, kterým je syntéza a charakterizace kovalentních organických sítí s olefinickým spojovacím motivem (sp^2c COFs). V úvodu práce byla provedena literární rešerše, jež podává přehled jednotlivých typů doposud známých kovalentních organických sítí a jejich parametrů, možností příprav a využití. Díky svým jedinečným vlastnostem nalézají tyto porézní a krystalické organické polymery uplatnění v celé řadě odvětví jako uchovávání plynů, heterogenní katalýza, selektivní zachytávání iontů, organická elektronika a další.

V experimentální části práce bylo připraveno šest modelových sloučenin **MS1 – MS6** coby nízkomolekulárních strukturních analogů budoucích sp^2c sítí, jejichž syntéza měla ověřit tvorbu dvojných vazeb mezi vybranými stavebními jednotkami (benzen-1,3,5-triacetonitrilem a dikarbaldehydy na bázi benzenu, resp. thiofenu) prostřednictvím Knoevenagelovy kondenzace. Připravené trojramenné sloučeniny, z toho pět zcela nových, byly identifikovány 1H a ^{13}C NMR spektroskopii, infračervenou spektroskopii a HR-MALDI hmotností spektrometrií. Jejich fotofyzikální vlastnosti byly studovány za pomoci UV/Vis spektroskopie a jejich termické chování popsáno pomocí diferenční snímací kalorimetrie.

Hlavním cílem práce bylo hledat možné syntetické cesty (reakční podmínky) vedoucí ke kovalentním organickým sítím s vysoce uspořádanou strukturou. Zatímco modelové sloučeniny vznikaly relativně snadno již při laboratorní teplotě, příprava kovalentních organických sítí se ukázala jako daleko komplexnější. Syntetické variace prováděné na modelové reakci benzen-1,3,5-triyltriacetonitrilu **35** s tereftaldehydem **24** (Exp1 – Exp9) sice poskytly v převážné většině produkty ve vysokých výtěžcích a v podobě nerozpustných prášků, stejně jako reakce benzen-1,3,5-triyltriacetonitrilu **35** s bifenyl-4,4'-dikarbaldehydem **39** (Exp10) realizovaná dle literatury, jako potenciálně nadějně se však podle výsledků práškové rentgenové difrakce jeví pouze dva experimenty – Exp5 a Exp10. Na základě infračervené spektroskopie se lze nicméně domnívat, že Knoevenagelova kondenzace mezi stavebními jednotkami skutečně probíhá, a optimalizace těchto podmínek by tak mohla vést ke krystalickým produktům. To bude i s hledáním vhodných reakčních podmínek pro syntézu ostatních navržených derivátů předmětem dalšího zkoumání. Do té doby budou připravené materiály studovány i jako amorfni.

Literatura

- [1] Lohse, M. S., Bein, T., *Adv. Funct. Mater.* **2018**, *28*, 1705553.
- [2] Li, X., *Mater. Chem. Front.* **2021**, *5*, 2931–2949.
- [3] Jin, E., Asada, M., Xu, Q., Dalapati, S., Addicoat, M. A., Brady, M. A., Xu, H., Nakamura, T., Heine, T., Chen, Q., Jiang, D., *Science* **2017**, *357*, 673–676.
- [4] Ding, S.-Y., Wang, W., *Chem. Soc. Rev.* **2013**, *42*, 548–568.
- [5] Côté, A. P., Benin, A. I., Ockwig, N. W., O’Keeffe, M., Matzger, A. J., Yaghi, O. M., *Science* **2005**, *310*, 1166–1170.
- [6] Huang, X., Sun, C., Feng, X., *Sci. China Chem.* **2020**, *63*, 1367–1390.
- [7] Campbell, N. L., Clowes, R., Ritchie, L. K., Cooper, A. I., *Chem. Mater.* **2009**, *21*, 204–206.
- [8] Smith, B. J., Hwang, N., Chavez, A. D., Novotney, J. L., Dichtel, W. R., *Chem. Commun.* **2015**, *51*, 7532–7535.
- [9] Calik, M., Sick, T., Dogru, M., Döblinger, M., Datz, S., Budde, H., Hartschuh, A., Auras, F., Bein, T., *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 1234–1239.
- [10] Bunck, D. N., Dichtel, W. R., *Angew. Chemie - Int. Ed.* **2012**, *51*, 1885–1889.
- [11] Geng, K., He, T., Liu, R., Dalapati, S., Tan, K. T., Li, Z., Tao, S., Gong, Y., Jiang, Q., Jiang, D., *Chem. Rev.* **2020**, *120*, 8814–8933.
- [12] Smith, B. J., Overholts, A. C., Hwang, N., Dichtel, W. R., *Chem. Commun.* **2016**, *52*, 3690–3693.
- [13] Smith, B. J., Dichtel, W. R., *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 8783–8789.
- [14] Haase, F., Lotsch, B. V., *Chem. Soc. Rev.* **2020**, *49*, 8393–8870.
- [15] Kandambeth, S., Dey, K., Banerjee, R., *J. Am. Chem. Soc.* **2019**, *141*, 1807–1822.
- [16] Kuhn, P., Antonietti, M., Thomas, A., *Angew. Chemie - Int. Ed.* **2008**, *47*, 3450–3453.
- [17] Bojdys, M. J., Jeromenok, J., Thomas, A., Antonietti, M., *Adv. Mater.* **2010**, *22*, 2202–2205.
- [18] Biswal, B. P., Chandra, S., Kandambeth, S., Lukose, B., Heine, T., Banerjee, R., *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 5328–5331.
- [19] Das, G., Shinde, D. B., Kandambeth, S., Biswal, B. P., Banerjee, R., *Chem. Commun.* **2014**, *50*, 12615–12618.
- [20] Yang, S.-T., Kim, J., Cho, H.-Y., Kim, S., Ahn, W.-S., *RSC Adv.* **2012**, *2*, 10179–10181.
- [21] Kim, S., Choi, H. C., *Commun. Chem.* **2019**, *2*, 60.
- [22] Guo, H., Zhang, L., Xue, R., Ma, B., Yang, W., *Rev. Anal. Chem.* **2019**, *38*, 1–24.

- [23] Ma, T., Kapustin, E. A., Yin, S. X., Liang, L., Zhou, Z., Niu, J., Li, L.-H., Wang, Y., Su, J., Li, J., Wang, X., Wang, W. D., Wang, W., Sun, J., Yaghi, O. M., *Science* **2018**, *361*, 48–52.
- [24] Côté, A. P., El-Kaderi, H. M., Furukawa, H., Hunt, J. R., Yaghi, O. M., *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 12914–12915.
- [25] Wan, S., Guo, J., Kim, J., Ihee, H., Jiang, D., *Angew. Chemie - Int. Ed.* **2008**, *47*, 8826–8830.
- [26] Wan, S., Guo, J., Kim, J., Ihee, H., Jiang, D., *Angew. Chemie - Int. Ed.* **2009**, *48*, 5439–5442.
- [27] Dalapati, S., Jin, E., Addicoat, M., Heine, T., Jiang, D., *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 5797–5800.
- [28] Tilford, R. W., Mugavero, S. J. I., Pellechia, P. J., Lavigne, J. J., *Adv. Mater.* **2008**, *20*, 2741–2746.
- [29] Lanni, L. M., Tilford, R. W., Bharathy, M., Lavigne, J. J., *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 13975–13983.
- [30] Huang, N., Ding, X., Kim, J., Ihee, H., Jiang, D., *Angew. Chemie - Int. Ed.* **2015**, *54*, 8704–8707.
- [31] Dogru, M., Sonnauer, A., Gavryushin, A., Knochel, P., Bein, T., *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 1707–1709.
- [32] El-Kaderi, H. M., Hunt, J. R., Mendoza-Cortés, J. L., Côté, A. P., Taylor, R. E., O’Keeffe, M., Yaghi, O. M., *Science* **2007**, *316*, 268–272.
- [33] Bertrand, G. H. V., Michaelis, V. K., Ong, T.-C., Griffin, R. G., Dincă, M., *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* **2013**, *110*, 4923–4928.
- [34] Medina, D. D., Werner, V., Auras, F., Tautz, R., Dogru, M., Schuster, J., Linke, S., Döblinger, M., Feldmann, J., Knochel, P., Bein, T., *ACS Nano* **2014**, *8*, 4042–4052.
- [35] Duhović, S., Dincă, M., *Chem. Mater.* **2015**, *27*, 5487–5490.
- [36] Huang, N., Zhai, L., Coupry, D. E., Addicoat, M. A., Okushita, K., Nishimura, K., Heine, T., Jiang, D., *Nat. Commun.* **2016**, *7*, 12325.
- [37] Feng, X., Dong, Y., Jiang, D., *CrystEngComm* **2013**, *15*, 1508–1511.
- [38] Spitler, E. L., Dichtel, W. R., *Nat. Chem.* **2010**, *2*, 672–677.
- [39] Neti, V. S. P. K., Wu, X., Deng, S., Echegoyen, L., *CrystEngComm* **2013**, *15*, 6892–6895.
- [40] Calik, M., Auras, F., Salonen, L. M., Bader, K., Grill, I., Handloser, M., Medina, D. D., Dogru, M., Löbermann, F., Trauner, D., Hartschuh, A., Bein, T., *J. Am. Chem. Soc.* **2014**,

- 136, 17802–17807.
- [41] Uribe-Romo, F. J., Hunt, J. R., Furukawa, H., Klöck, C., O’Keeffe, M., Yaghi, O. M., *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 4570–4571.
- [42] Ding, S.-Y., Gao, J., Wang, Q., Zhang, Y., Song, W.-G., Su, C.-Y., Wang, W., *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 19816–19822.
- [43] Leng, W., Ge, R., Dong, B., Wang, C., Gao, Y., *RSC Adv.* **2016**, *6*, 37403–37406.
- [44] Leng, W., Peng, Y., Zhang, J., Lu, H., Feng, X., Ge, R., Dong, B., Wang, B., Hu, X., Gao, Y., *Chem. - A Eur. J.* **2016**, *22*, 9087–9091.
- [45] Ma, Y.-X., Li, Z.-J., Wei, L., Ding, S.-Y., Zhang, Y.-B., Wang, W., *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139*, 4995–4998.
- [46] Lin, G., Ding, H., Yuan, D., Wang, B., Wang, C., *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 3302–3305.
- [47] Rabbani, M. G., Sekizkardes, A. K., Kahveci, Z., Reich, T. E., Ding, R., El-Kaderi, H. M., *Chem. - A Eur. J.* **2013**, *19*, 3324–3328.
- [48] Dong, J., Wang, Y., Liu, G., Cheng, Y., Zhao, D., *CrystEngComm* **2017**, *19*, 4899–4904.
- [49] Kandambeth, S., Venkatesh, V., Shinde, D. B., Kumari, S., Halder, A., Verma, S., Banerjee, R., *Nat. Commun.* **2015**, *6*, 6786.
- [50] Mo, Y.-P., Liu, X.-H., Sun, B., Yan, H.-J., Wang, D., Wan, L.-J., *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2017**, *19*, 539–543.
- [51] Chen, X., Gao, J., Jiang, D., *Chem. Lett.* **2015**, *44*, 1257–1259.
- [52] Liao, H., Wang, H., Ding, H., Meng, X., Xu, H., Wang, B., Ai, X., Wang, C., *J. Mater. Chem. A* **2016**, *4*, 7416–7421.
- [53] Jin, S., Sakurai, T., Kowalczyk, T., Dalapati, S., Xu, F., Wei, H., Chen, X., Gao, J., Seki, S., Irle, S., Jiang, D., *Chem. - A Eur. J.* **2014**, *20*, 14608–14613.
- [54] Dalapati, S., Addicoat, M., Jin, S., Sakurai, T., Gao, J., Xu, H., Irle, S., Seki, S., Jiang, D., *Nat. Commun.* **2015**, *6*, 7786.
- [55] Cai, S.-L., Zhang, K., Tan, J.-B., Wang, S., Zheng, S.-R., Fan, J., Yu, Y., Zhang, W.-G., Liu, Y., *ACS Macro Lett.* **2016**, *5*, 1348–1352.
- [56] Tian, Y., Xu, S.-Q., Qian, C., Pang, Z.-F., Jiang, G.-F., Zhao, X., *Chem. Commun.* **2016**, *52*, 11704–11707.
- [57] Yin, Z.-J., Xu, S.-Q., Zhan, T.-G., Qi, Q.-Y., Wu, Z.-Q., Zhao, X., *Chem. Commun.* **2017**, *53*, 7266–7269.
- [58] Qian, C., Qi, Q.-Y., Jiang, G.-F., Cui, F.-Z., Tian, Y., Zhao, X., *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139*, 6736–6743.

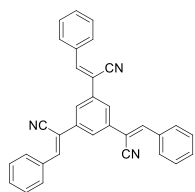
- [59] Stegbauer, L., Schwinghammer, K., Lotsch, B. V., *Chem. Sci.* **2014**, *5*, 2789–2793.
- [60] Ding, S.-Y., Dong, M., Wang, Y.-W., Chen, Y.-T., Wang, H.-Z., Su, C.-Y., Wang, W., *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 3031–3037.
- [61] Uribe-Romo, F. J., Doonan, C. J., Furukawa, H., Oisaki, K., Yaghi, O. M., *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 11478–11481.
- [62] Dalapati, S., Jin, S., Gao, J., Xu, Y., Nagai, A., Jiang, D., *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 17310–17313.
- [63] Li, Z., Feng, X., Zou, Y., Zhang, Y., Xia, H., Liu, X., Mu, Y., *Chem. Commun.* **2014**, *50*, 13825–13828.
- [64] Jin, S., Furukawa, K., Addicoat, M., Chen, L., Takahashi, S., Irle, S., Nakamura, T., Jiang, D., *Chem. Sci.* **2013**, *4*, 4505–4511.
- [65] Alahakoon, S. B., Thompson, C. M., Nguyen, A. X., Occhialini, G., McCandless, G. T., Smaldone, R. A., *Chem. Commun.* **2016**, *52*, 2843–2845.
- [66] Zhu, Y., Wan, S., Jin, Y., Zhang, W., *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 13772–13775.
- [67] Kandambeth, S., Mallick, A., Lukose, B., Mane, M. V., Heine, T., Banerjee, R., *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 19524–19527.
- [68] Chandra, S., Kandambeth, S., Biswal, B. P., Lukose, B., Kunjir, S. M., Chaudhary, M., Babarao, R., Heine, T., Banerjee, R., *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 17853–17861.
- [69] Rao, M. R., Fang, Y., De Feyter, S., Perepichka, D. F., *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139*, 2421–2427.
- [70] DeBlase, C. R., Silberstein, K. E., Truong, T.-T., Abruña, H. D., Dichtel, W. R., *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 16821–16824.
- [71] Chandra, S., Kundu, T., Dey, K., Addicoat, M., Heine, T., Banerjee, R., *Chem. Mater.* **2016**, *28*, 1489–1494.
- [72] Chandra, S., Kundu, T., Kandambeth, S., Babarao, R., Marathe, Y., Kunjir, S. M., Banerjee, R., *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 6570–6573.
- [73] Thote, J., Aiyappa, H. B., Deshpande, A., Díaz, D. D., Kurungot, S., Banerjee, R., *Chem. - A Eur. J.* **2014**, *20*, 15961–15965.
- [74] Aiyappa, H. B., Thote, J., Shinde, D. B., Banerjee, R., Kurungot, S., *Chem. Mater.* **2016**, *28*, 4375–4379.
- [75] Lyu, H., Diercks, C. S., Zhu, C., Yaghi, O. M., *J. Am. Chem. Soc.* **2019**, *141*, 6848–6852.
- [76] Zhuang, X., Zhao, W., Zhang, F., Cao, Y., Liu, F., Bi, S., Feng, X., *Polym. Chem.* **2016**, *7*, 4176–4181.
- [77] Jin, E., Li, J., Geng, K., Jiang, Q., Xu, H., Xu, Q., Jiang, D., *Nat. Commun.* **2018**, *9*,

- 4143.
- [78] Xu, S., Sun, H., Addicoat, M., Biswal, B. P., He, F., Park, S., Paasch, S., Zhang, T., Sheng, W., Brunner, E., Hou, Y., Richter, M., Feng, X., *Adv. Mater.* **2021**, *33*, 2006274.
- [79] Xu, S., Wang, G., Biswal, B. P., Addicoat, M., Paasch, S., Sheng, W., Zhuang, X., Brunner, E., Heine, T., Berger, R., Feng, X., *Angew. Chemie - Int. Ed.* **2019**, *58*, 849–853.
- [80] Chen, R., Shi, J.-L., Ma, Y., Lin, G., Lang, X., Wang, C., *Angew. Chemie - Int. Ed.* **2019**, *58*, 6430–6434.
- [81] Cui, W.-R., Zhang, C.-R., Jiang, W., Li, F.-F., Liang, R.-P., Liu, J., Qiu, J.-D., *Nat. Commun.* **2020**, *11*, 436.
- [82] Cui, W.-R., Li, F.-F., Xu, R.-H., Zhang, C.-R., Chen, X.-R., Yan, R.-H., Liang, R.-P., Qiu, J.-D., *Angew. Chemie - Int. Ed.* **2020**, *59*, 17684–17690.
- [83] Zhang, C.-R., Cui, W.-R., Xu, R.-H., Chen, X.-R., Jiang, W., Wu, Y.-D., Yan, R.-H., Liang, R.-P., Qiu, J.-D., *CCS Chem.* **2021**, *3*, 168–179.
- [84] Acharjya, A., Pachfule, P., Roeser, J., Schmitt, F.-J., Thomas, A., *Angew. Chemie - Int. Ed.* **2019**, *58*, 14865–14870.
- [85] Wei, S., Zhang, F., Zhang, W., Qiang, P., Yu, K., Fu, X., Wu, D., Bi, S., Zhang, F., *J. Am. Chem. Soc.* **2019**, *141*, 14272–14279.
- [86] Bi, S., Yang, C., Zhang, W., Xu, J., Liu, L., Wu, D., Wang, X., Han, Y., Liang, Q., Zhang, F., *Nat. Commun.* **2019**, *10*, 2467.
- [87] Bi, S., Thiruvengadam, P., Wei, S., Zhang, W., Zhang, F., Gao, L., Xu, J., Wu, D., Chen, J.-S., Zhang, F., *J. Am. Chem. Soc.* **2020**, *142*, 11893–11900.
- [88] Pastroetter, D. L., Xu, S., Borrelli, M., Addicoat, M., Biswal, B. P., Paasch, S., Dianat, A., Thomas, H., Berger, R., Reineke, S., Brunner, E., Cuniberti, G., Richter, M., Feng, X., *Angew. Chemie - Int. Ed.* **2020**, *59*, 23620–23625.
- [89] Yang, S., Streater, D., Fiankor, C., Zhang, J., Huang, J., *J. Am. Chem. Soc.* **2021**, *143*, 1061–1068.
- [90] Zeng, Y., Zou, R., Luo, Z., Zhang, H., Yao, X., Ma, X., Zou, R., Zhao, Y., *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 1020–1023.
- [91] Mitra, S., Sasmal, H. S., Kundu, T., Kandambeth, S., Illath, K., Díaz, D. D., Banerjee, R., *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139*, 4513–4520.
- [92] Dutta, A., Koh, K., Wong-Foy, A. G., Matzger, A. J., *Angew. Chemie - Int. Ed.* **2015**, *54*, 3983–3987.
- [93] Yusran, Y., Guan, X., Li, H., Fang, Q., Qiu, S., *Natl. Sci. Rev.* **2020**, *7*, 170–190.

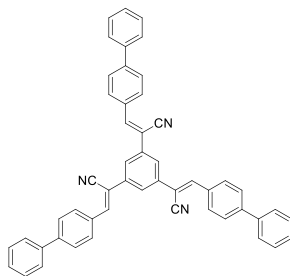
- [94] Rager, S., Dogru, M., Werner, V., Gavryushin, A., Götz, M., Engelke, H., Medina, D. D., Knochel, P., Bein, T., *CrystEngComm* **2017**, *19*, 4886–4891.
- [95] Bunck, D. N., Dichtel, W. R., *Chem. Commun.* **2013**, *49*, 2457–2459.
- [96] Lohse, M. S., Stassin, T., Naudin, G., Wuttke, S., Ameloot, R., De Vos, D., Medina, D. D., Bein, T., *Chem. Mater.* **2016**, *28*, 626–631.
- [97] Chen, X., Huang, N., Gao, J., Xu, H., Xu, F., Jiang, D., *Chem. Commun.* **2014**, *50*, 6161–6163.
- [98] Liu, Y., Ma, Y., Zhao, Y., Sun, X., Gándara, F., Furukawa, H., Liu, H., Zhu, C., Suenaga, K., Oleynikov, P., Alshammari, A. S., Zhang, X., Teresaki, O., Yaghi, O. M., *Science* **2016**, *351*, 365–369.
- [99] Guo, J., Xu, Y., Jin, S., Chen, L., Kaji, T., Honsho, Y., Addicoat, M. A., Kim, J., Saeki, A., Ihee, H., Seki, S., Irle, S., Hiramoto, M., Gao, J., Jiang, D., *Nat. Commun.* **2013**, *4*, 2736.
- [100] Waller, P. J., Lyle, S. J., Popp, T. M. O., Diercks, C. S., Reimer, J. A., Yaghi, O. M., *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 15519–15522.
- [101] Haase, F., Troschke, E., Savasci, G., Banerjee, T., Duppel, V., Dörfler, S., Grundei, M. M. J., Burow, A. M., Ochsenfeld, C., Kaskel, S., Lotsch, B. V., *Nat. Chem.* **2018**, *9*, 2600.
- [102] Colson, J. W., Woll, A. R., Mukherjee, A., Levendorf, M. P., Spitler, E. L., Shields, V. B., Spencer, M. G., Park, J., Dichtel, W. R., *Science* **2011**, *332*, 228–231.
- [103] He, S., Zeng, T., Wang, S., Niu, H., Cai, Y., *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2017**, *9*, 2959–2965.
- [104] Doonan, C. J., Tranchemontagne, D. J., Glover, T. G., Hunt, J. R., Yaghi, O. M., *Nat. Chem.* **2010**, *2*, 235–238.
- [105] Sharma, R. K., Yadav, P., Yadav, M., Gupta, R., Rana, P., Srivastava, A., Zbořil, R., Varma, R. S., Antonietti, M., Gawande, M. B., *Mater. Horizons* **2020**, *7*, 411–454.
- [106] Liu, X., Huang, D., Lai, C., Zeng, G., Qin, L., Wang, H., Yi, H., Li, B., Liu, S., Zhang, M., Deng, R., Fu, Y., Li, L., Xue, W., Chen, S., *Chem. Soc. Rev.* **2019**, *48*, 5266–5302.
- [107] Wang, Z., Jin, W., Huang, X., Lu, G., Li, Y., *Chem. Rec.* **2020**, *20*, 1198–1219.
- [108] Castaldi, M. P., Gibson, S. E., Rudd, M., White, A. J. P., *Chem. - A Eur. J.* **2006**, *12*, 138–148.
- [109] Lauer, J. C., Zhang, W.-S., Rominger, F., Schröder, R. R., Mastalerz, M., *Chem. - A Eur. J.* **2018**, *24*, 1816–1820.
- [110] Özdemir, E., Thirion, D., Yavuz, C. T., *Rev. Anal. Chem.* **2015**, *5*, 69010–69015.

- [111] Kanishi, M., Kunizaki, J., Inanaga, J., Yamaguchi, M., *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1981**, *54*, 3828–3831.
- [112] Yang, X., Zhao, J., Wang, L., Tian, J., Sun, L., *RSC Adv.* **2014**, *4*, 24377–24383.
- [113] Meshkovaya, V. V., Yudashkin, A. V., Bushueva, P. Y., Eremeeva, N. B., Klimochkin, Y. N., *Tetrahedron* **2014**, *70*, 3211–3217.
- [114] Fan, F., Tang, J., Luo, M., Zeng, X., *J. Org. Chem.* **2018**, *83*, 13549–13559.
- [115] Wei, Y., Yang, Y., Yeh, J. M., *Chem. Mater.* **1996**, *8*, 2659–2666.
- [116] Meguellati, A., Ahmed-Belkacem, A., Nurisso, A., Yi, W., Brillet, R., Berqouch, N., Chavoutier, L., Fortuné, A., Pawlotsky, J.-M., Boumendjel, A., Peuchmaur, M., *Eur. J. Med. Chem.* **2016**, *115*, 217–229.
- [117] Lim, Y., Choi, I., Lee, H., Kim, I. W., Chang, J. Y., *J. Mater. Chem. C* **2014**, *2*, 5963–5968.
- [118] Becker, D., Biswal, B. P., Kaleńczuk, P., Chandrasekhar, N., Giebeler, L., Addicoat, M., Paasch, S., Brunner, E., Leo, K., Dianat, A., Cuniberti, G., Berger, R., Feng, X., *Chem. - A Eur. J.* **2019**, *25*, 6562–6568.

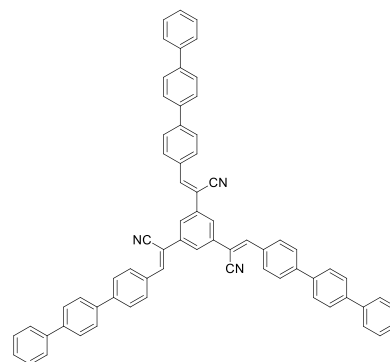
Přílohy



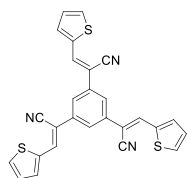
MS1



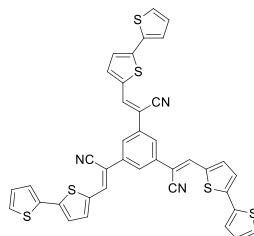
MS3



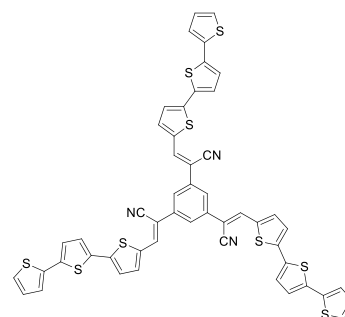
MS5



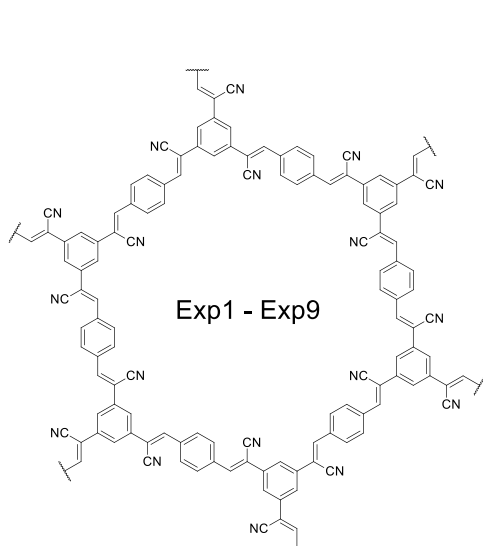
MS2



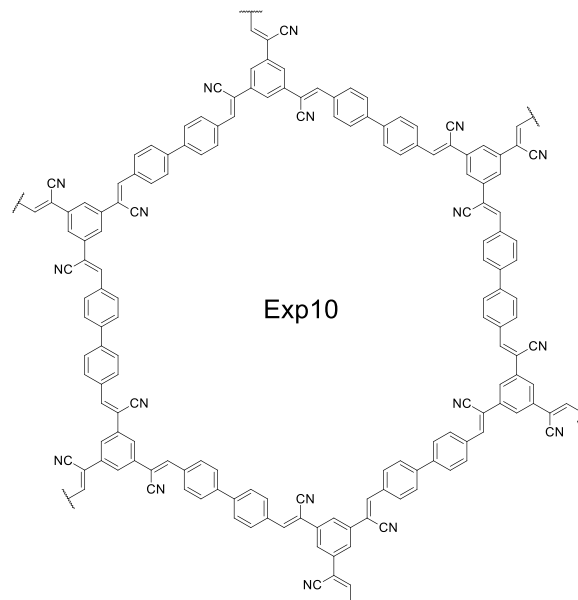
MS4



MS6

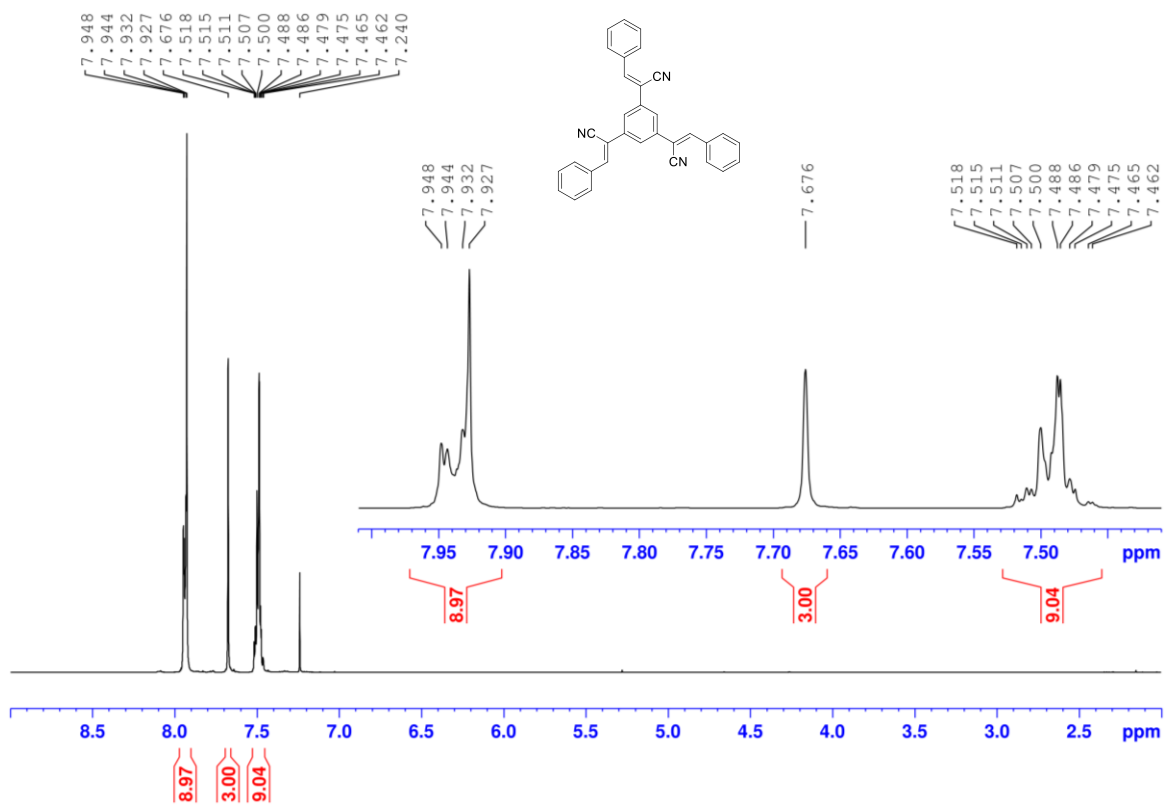
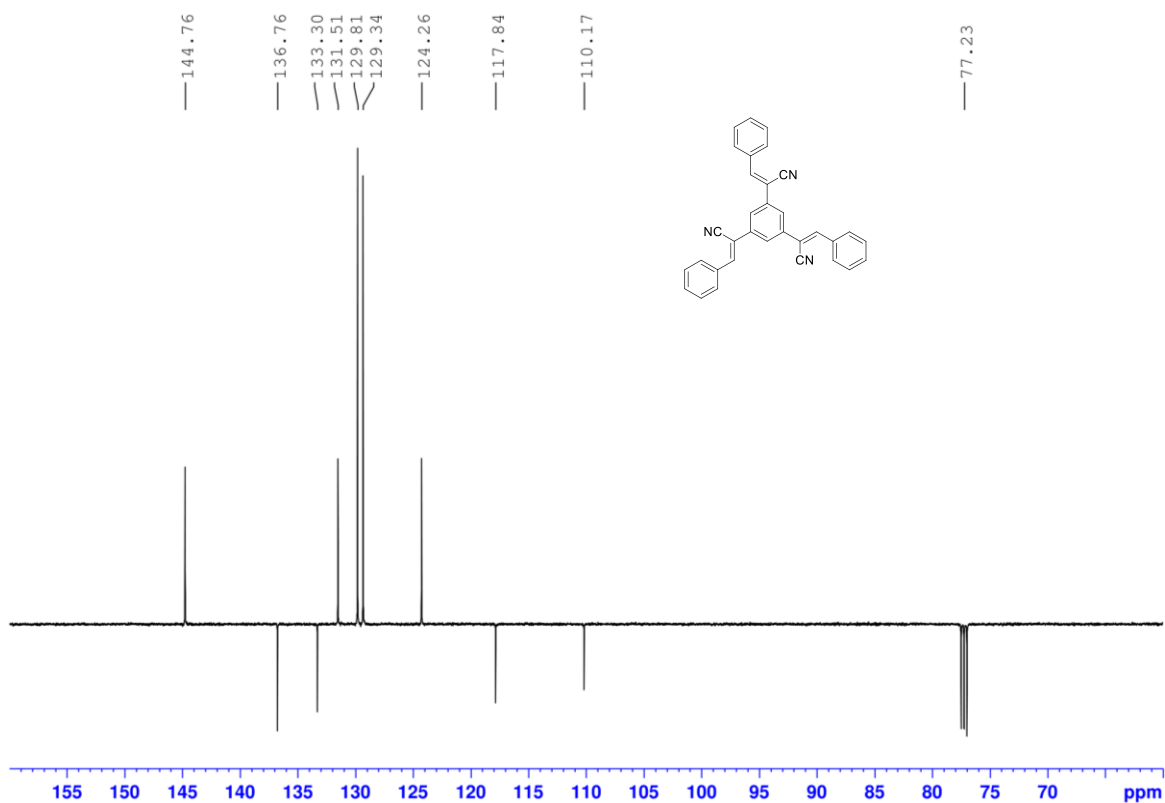


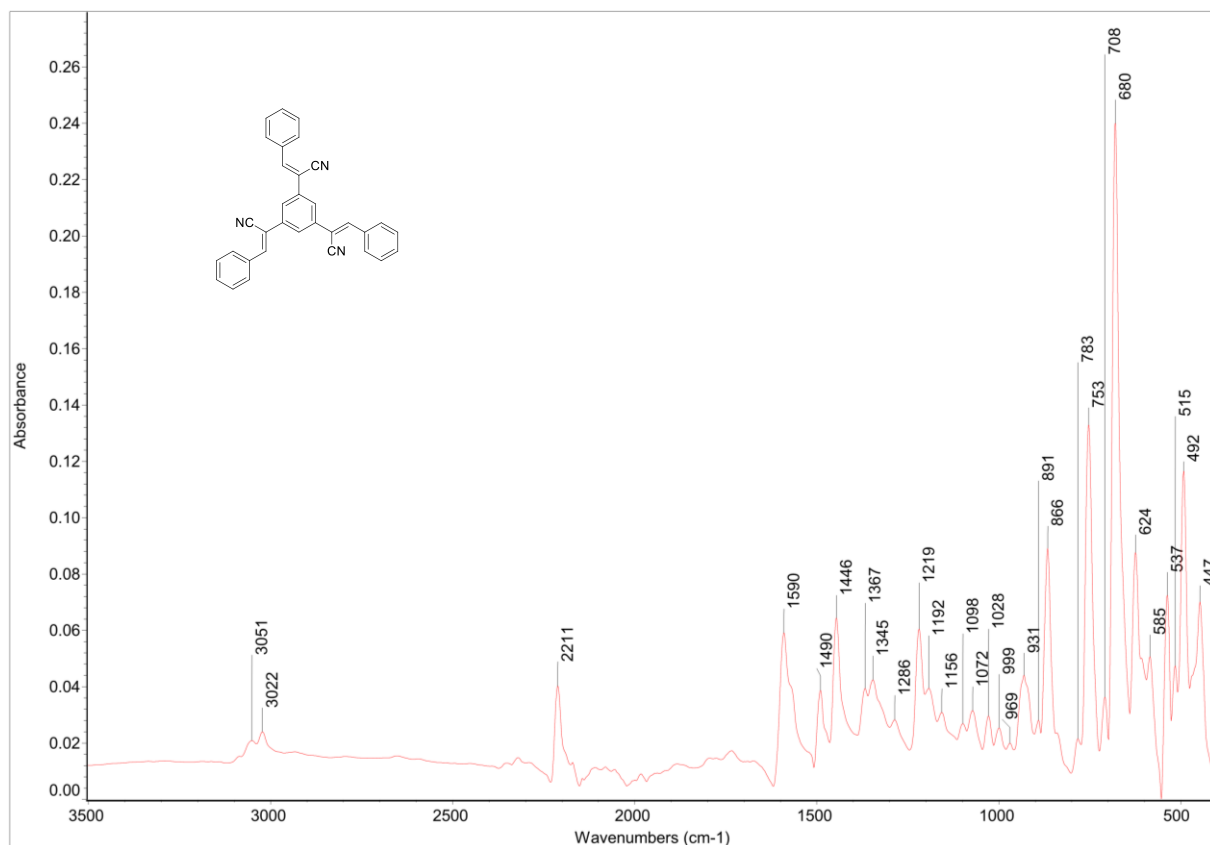
Exp1 - Exp9



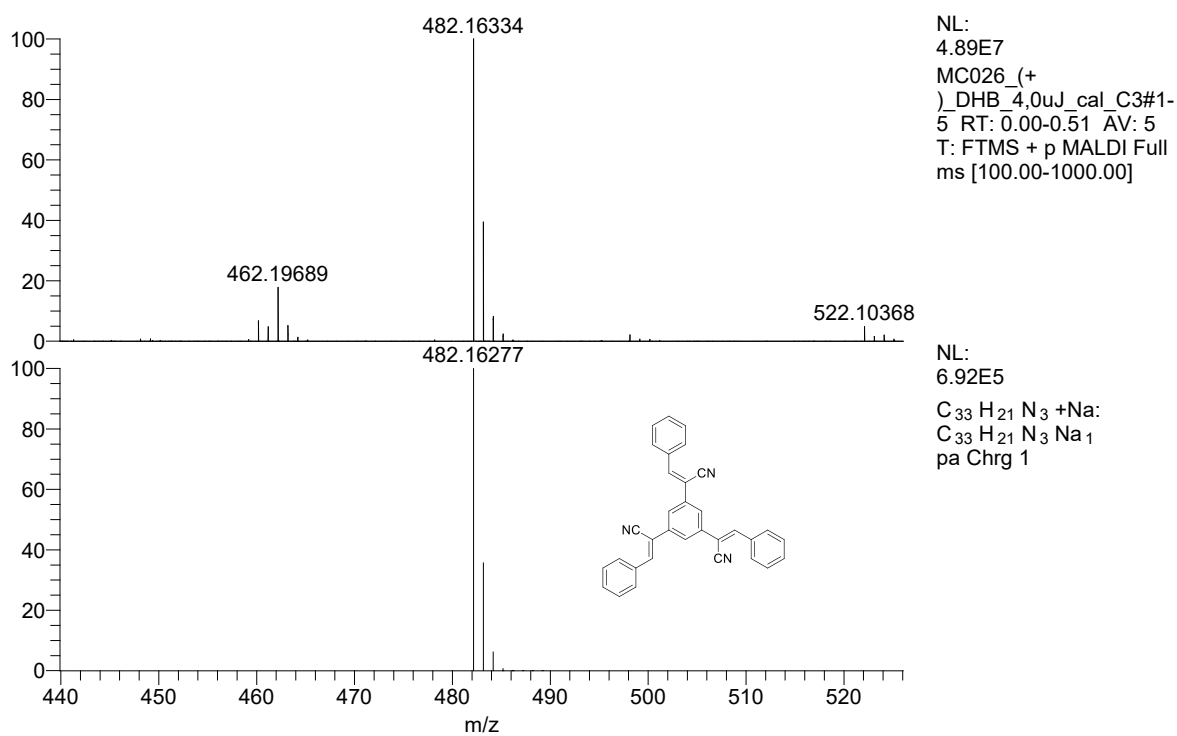
Exp10

Příloha 1: Přehled připravených modelových sloučenin a sítí

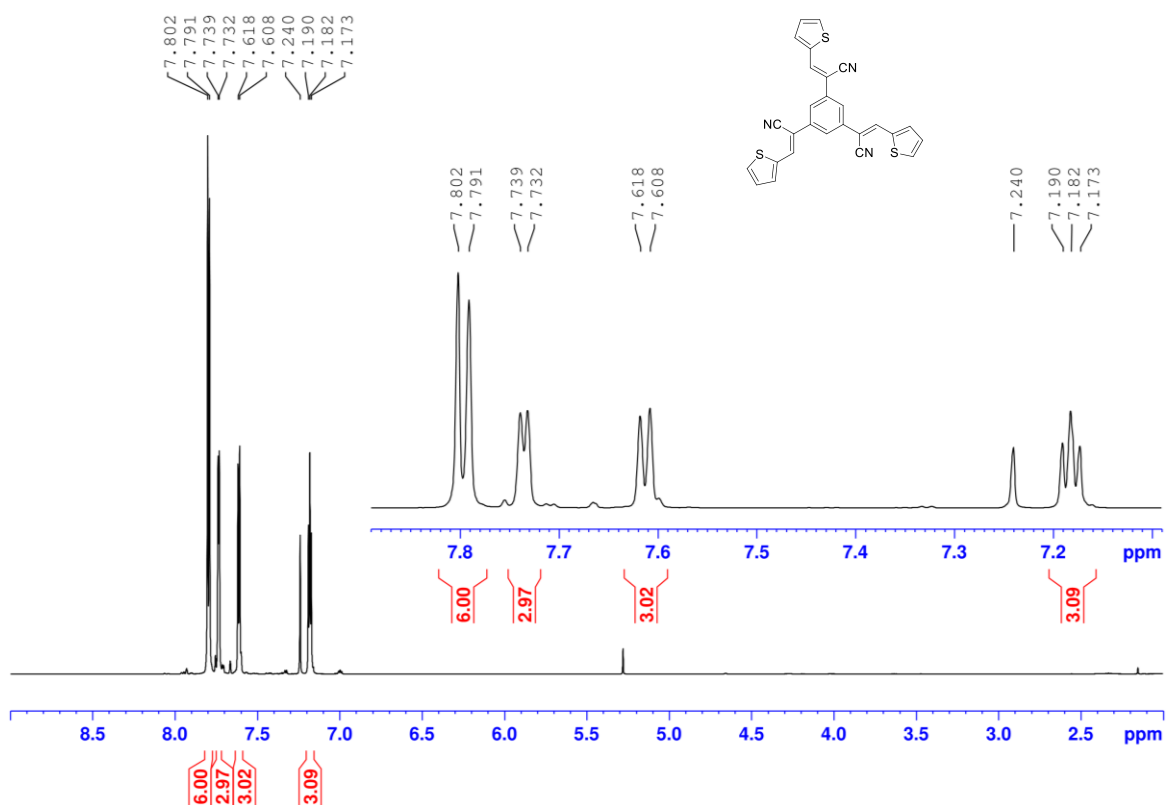
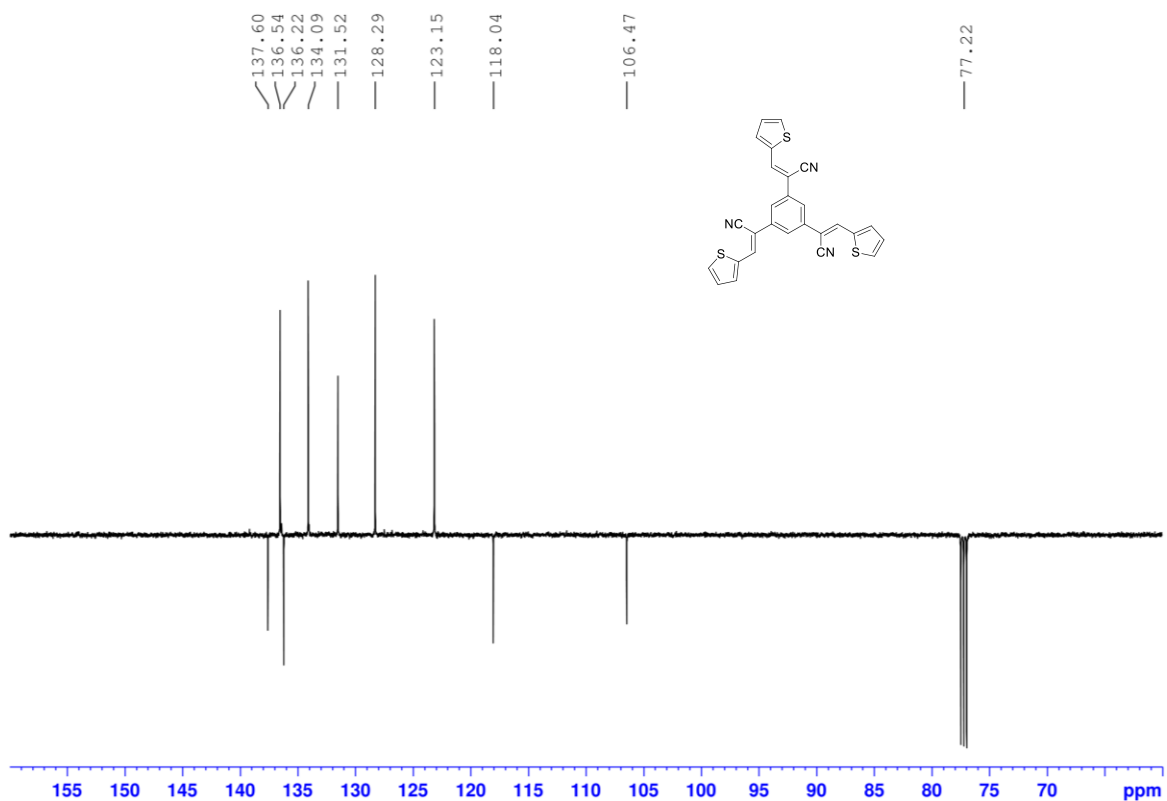
Příloha 2: ¹H NMR spektrum modelové sloučeniny MS1Příloha 3: ¹³C-APT NMR spektrum modelové sloučeniny MS1

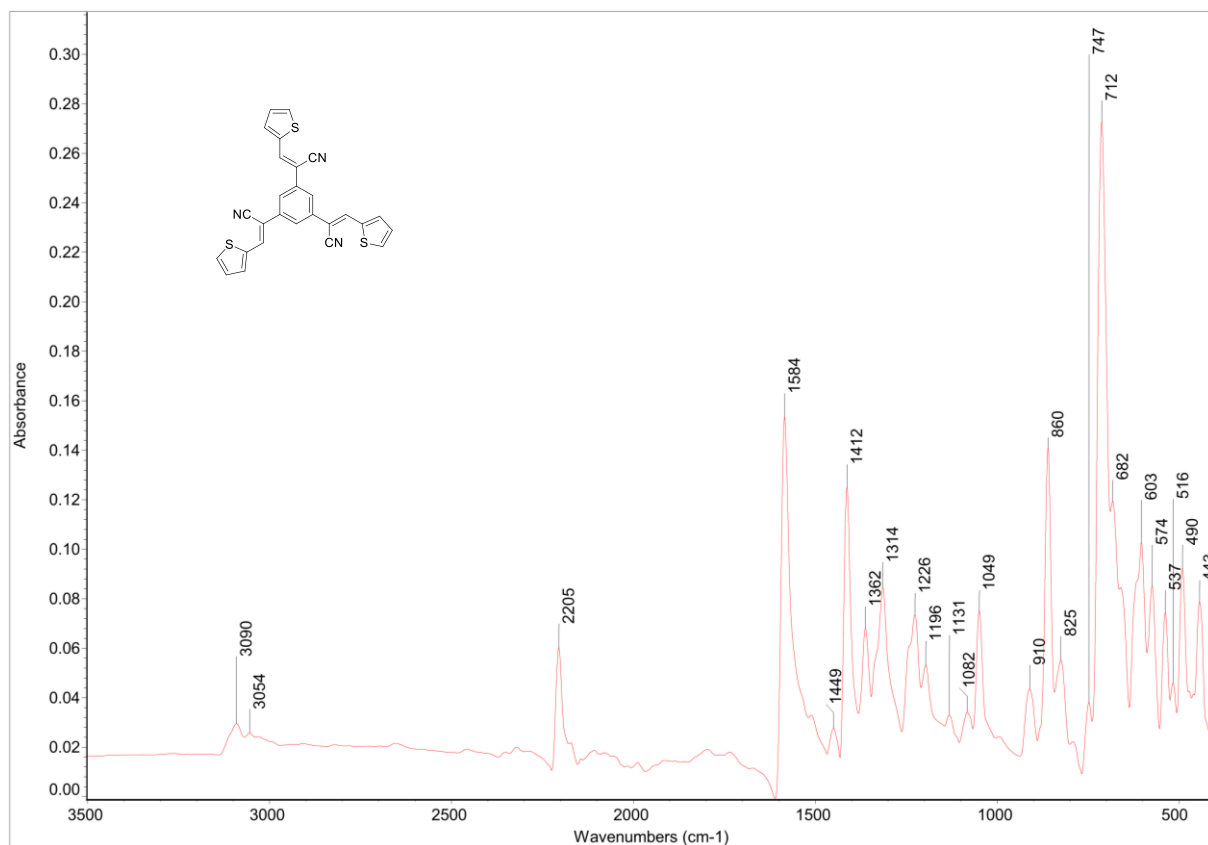


Příloha 4: Infračervené spektrum modelové sloučeniny MS1

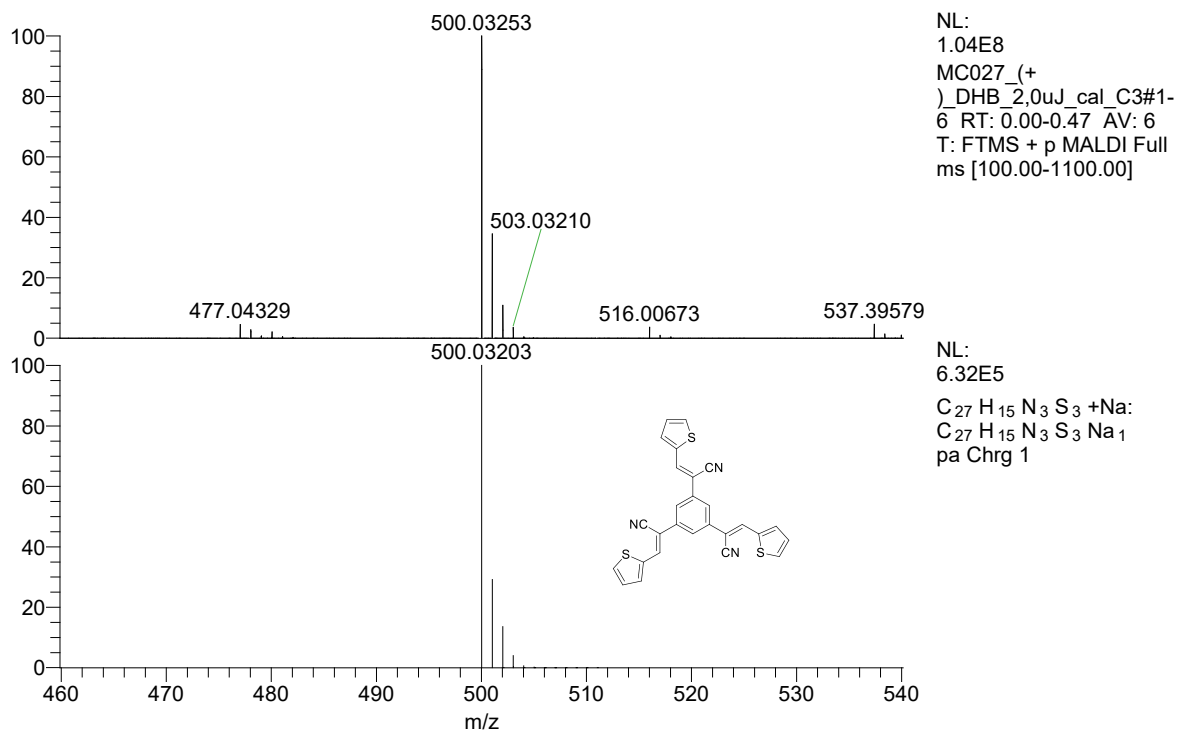


Příloha 5: HR-MALDI hmotnostní spektrum modelové sloučeniny MS1

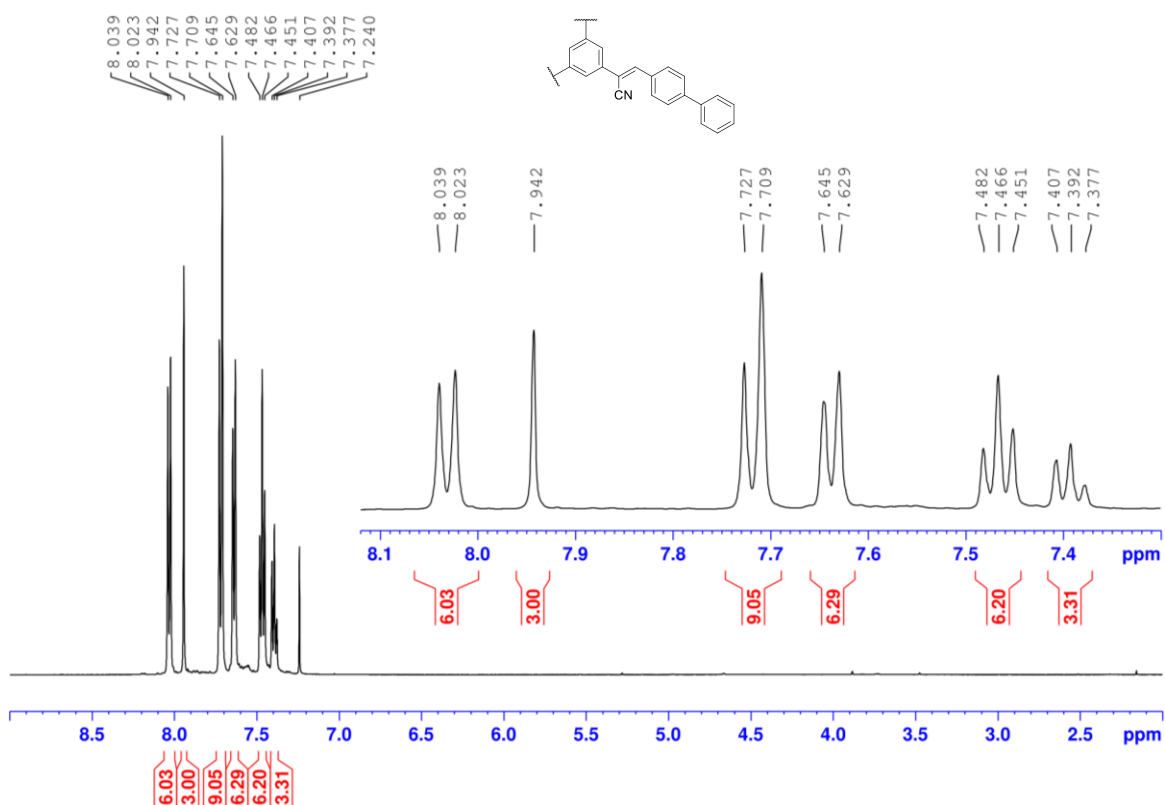
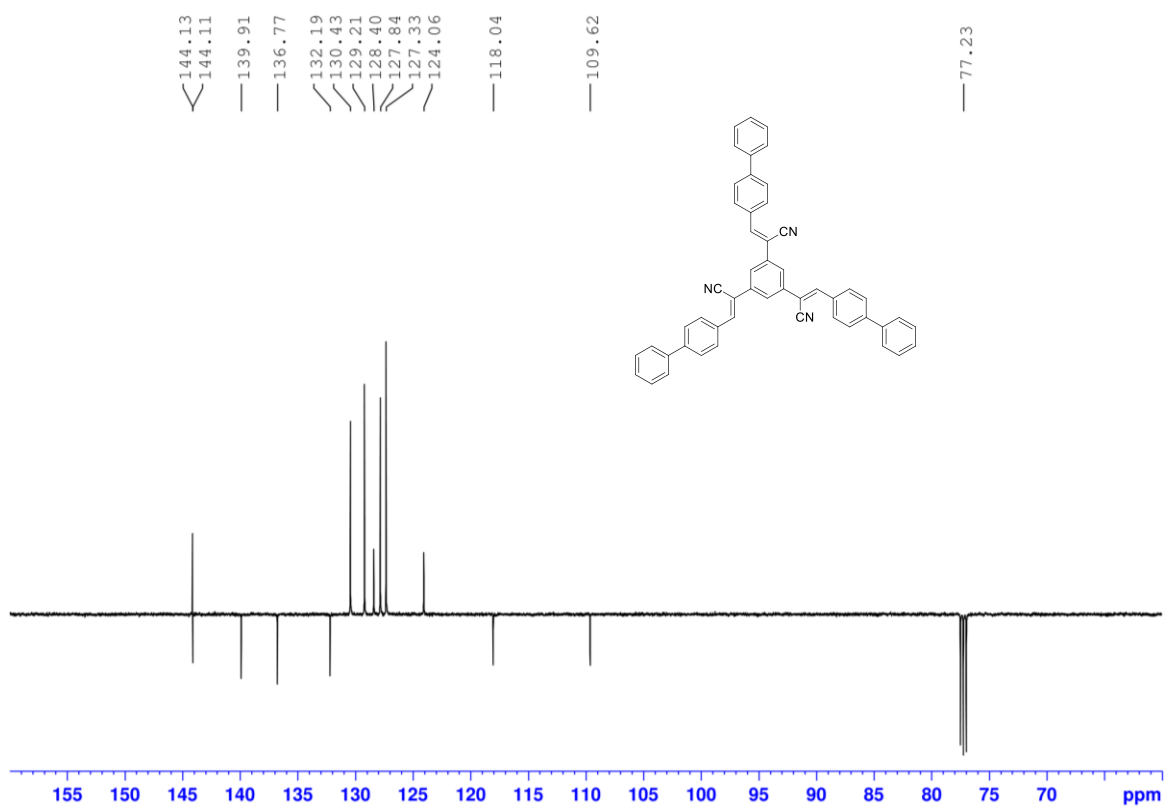
Příloha 6: $^1\text{H NMR}$ spektrum modelové sloučeniny MS2Příloha 7: $^{13}\text{C-APT NMR}$ spektrum modelové sloučeniny MS2

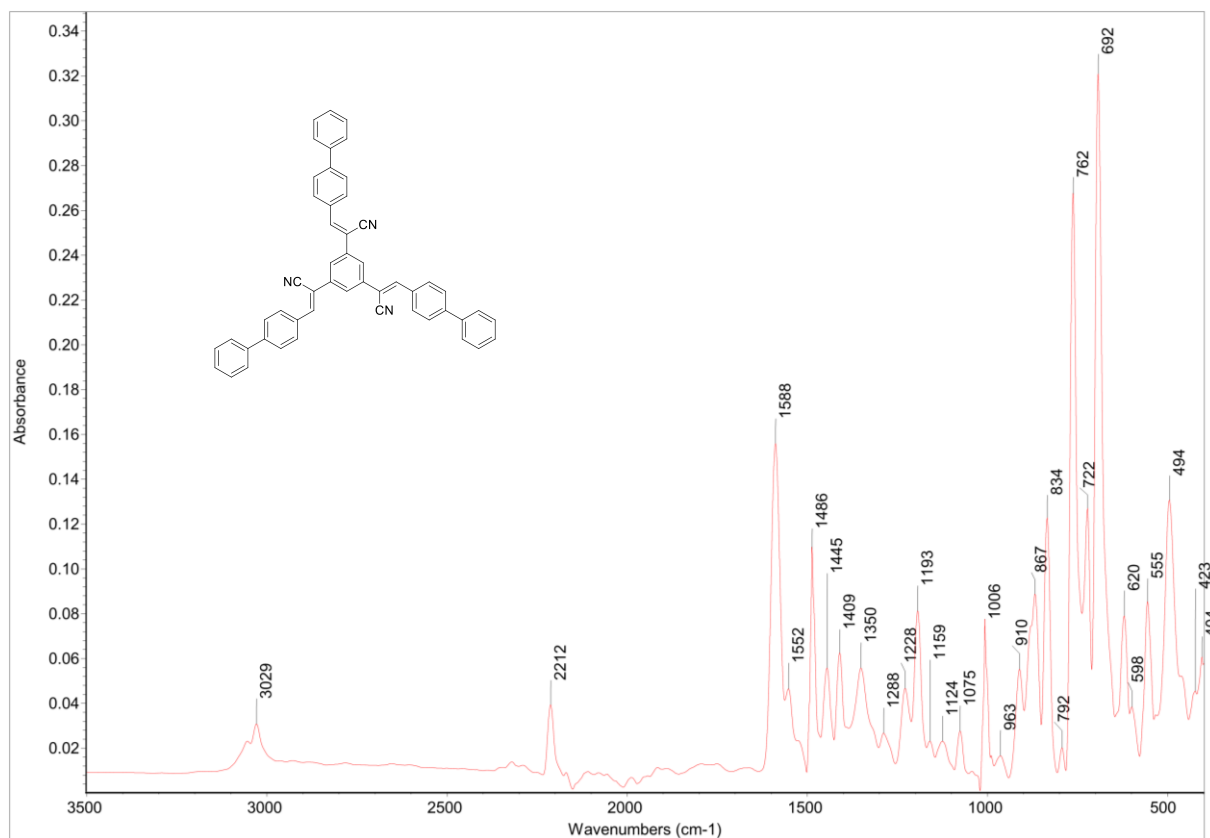


Příloha 8: Infračervené spektrum modelové sloučeniny **MS2**

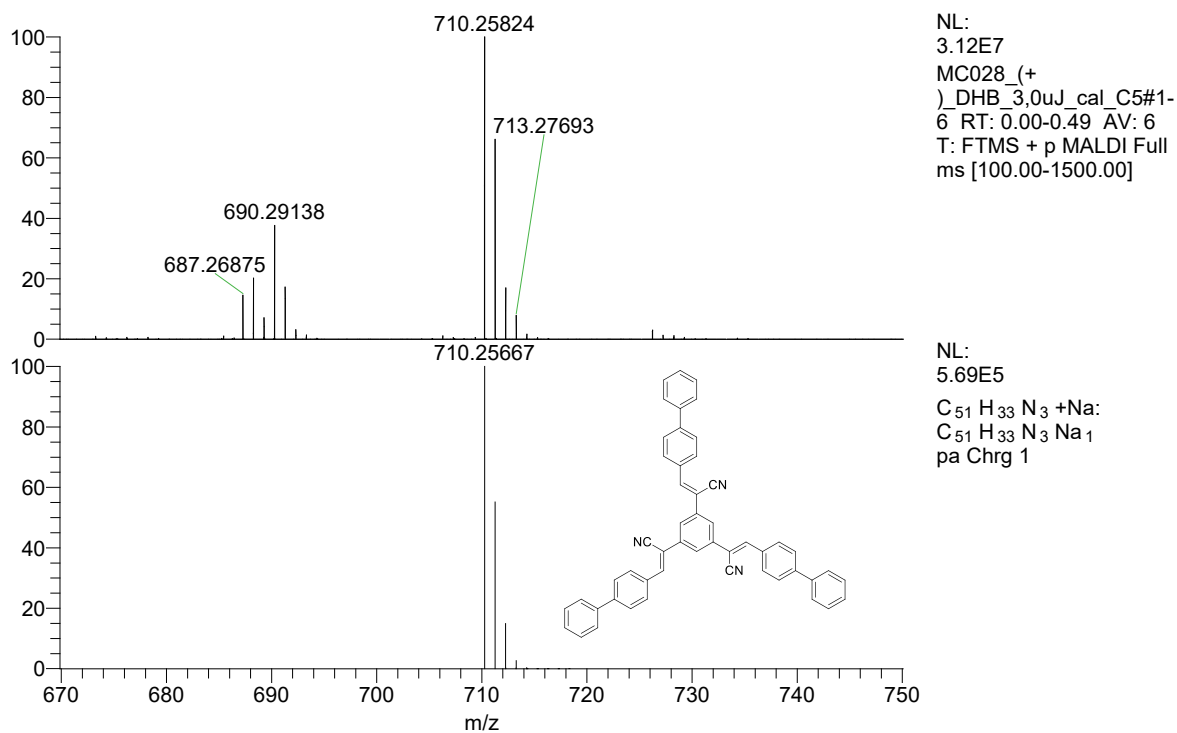


Příloha 9: HR-MALDI hmotnostní spektrum modelové sloučeniny **MS2**

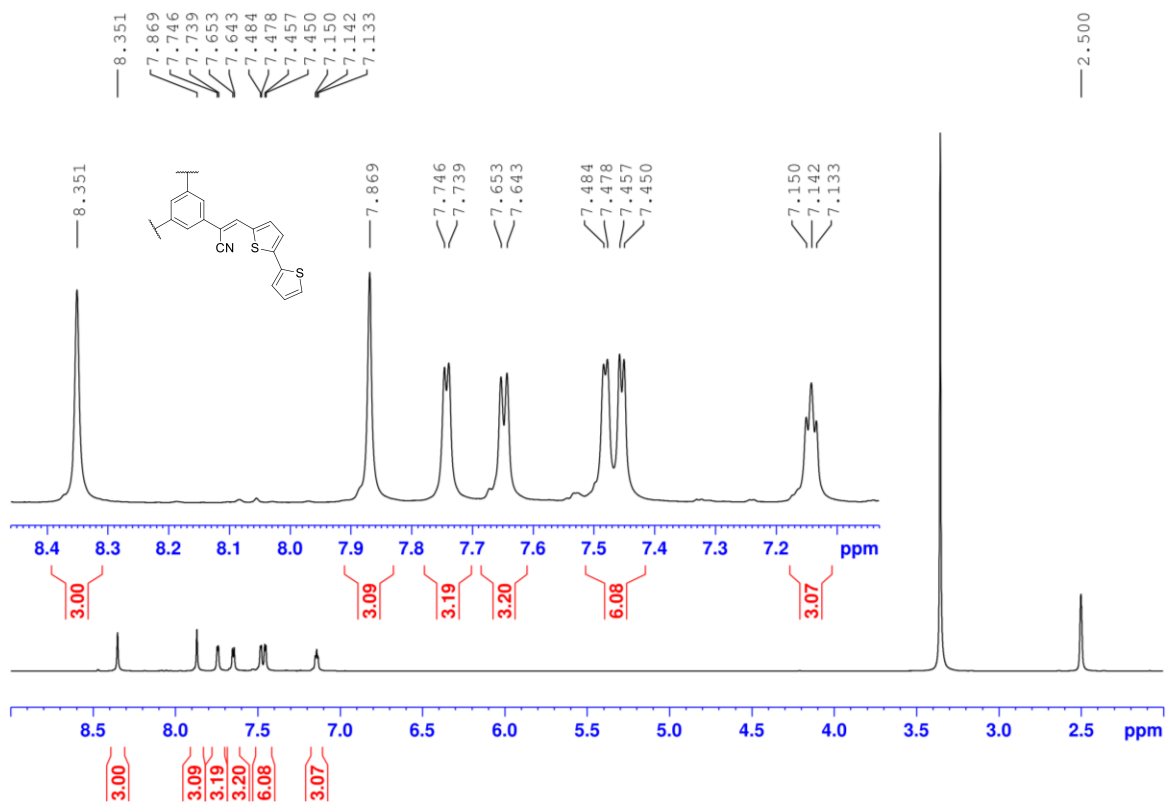
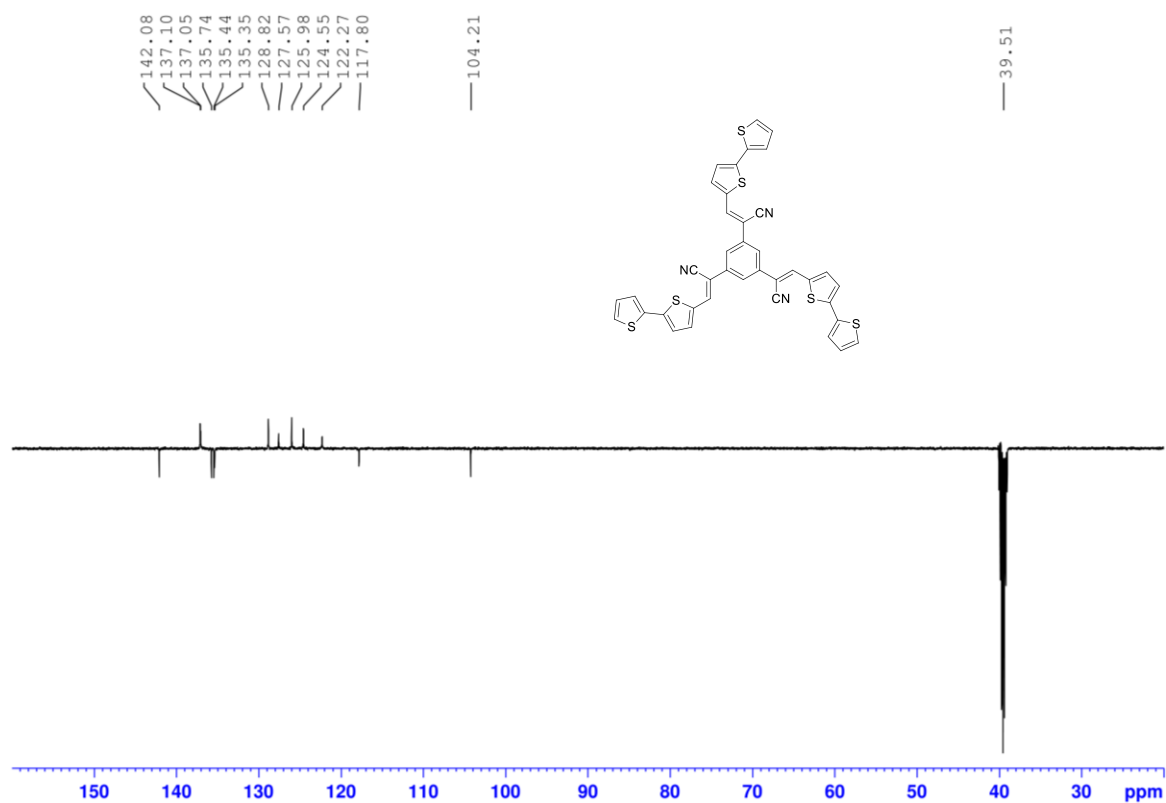
Příloha 10: ¹H NMR spektrum modelové sloučeniny MS3Příloha 11: ¹³C-APT NMR spektrum modelové sloučeniny MS3

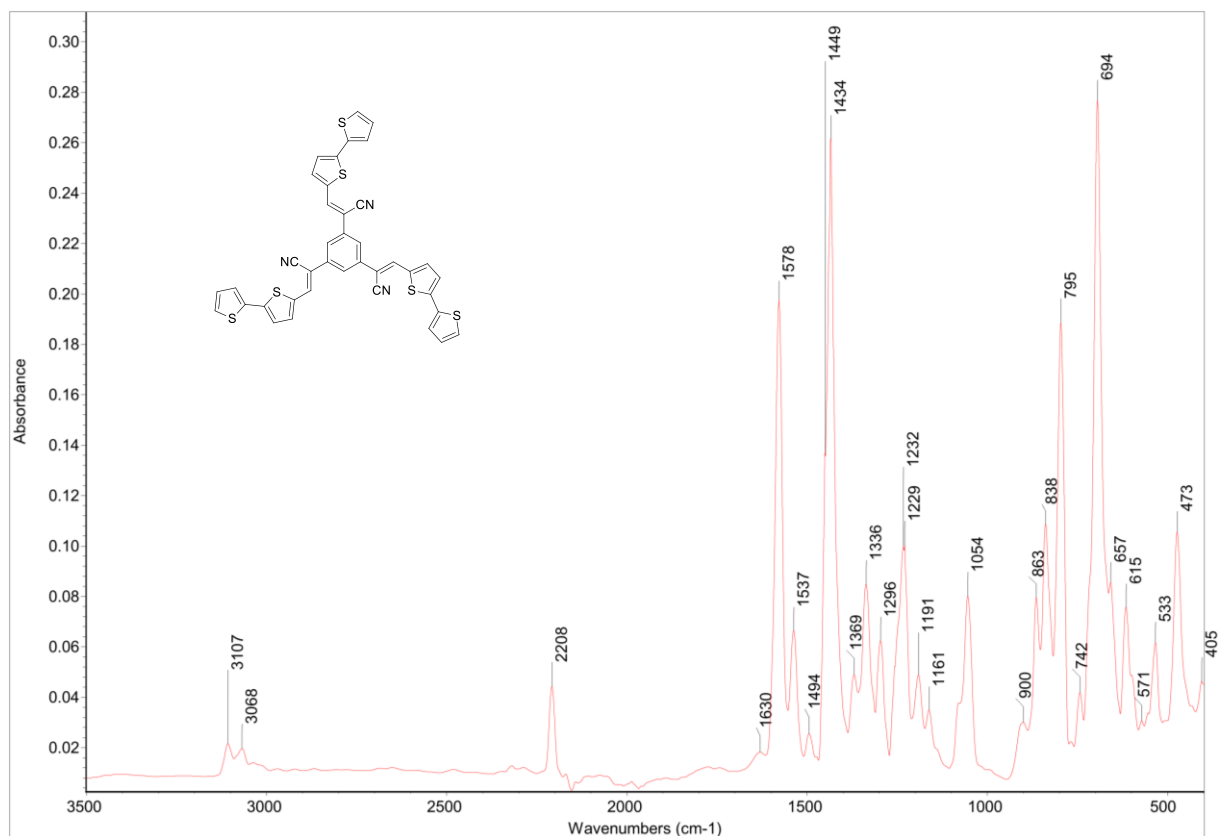


Příloha 12: Infračervené spektrum modelové sloučeniny MS3

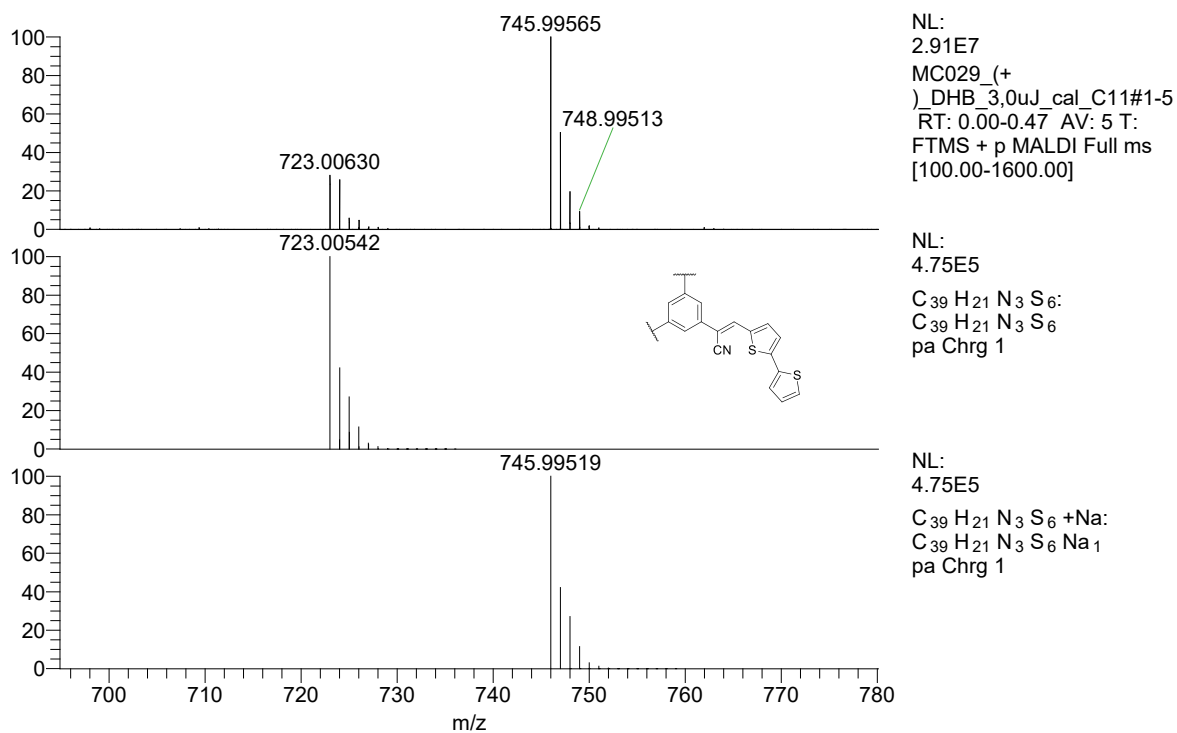


Příloha 13: HR-MALDI hmotnostní spektrum modelové sloučeniny MS3

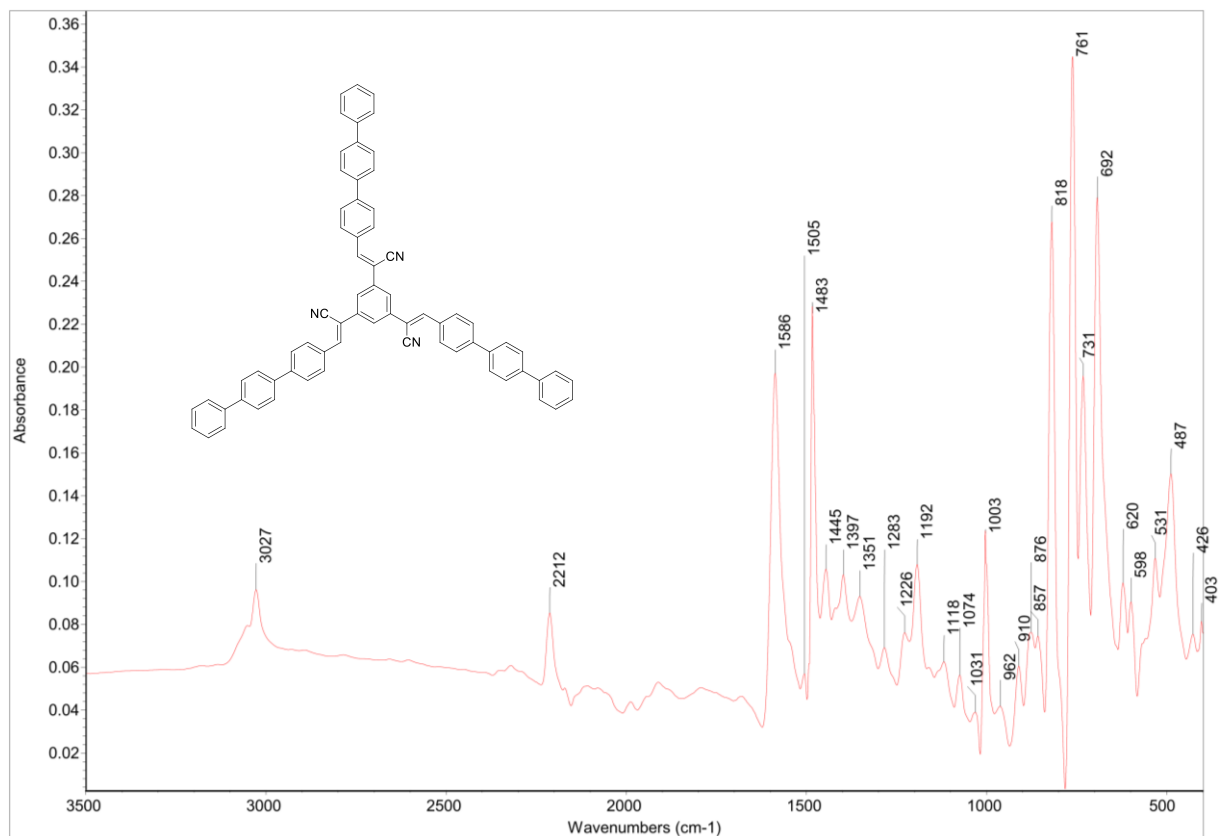
Příloha 14: ¹H NMR spektrum modelové sloučeniny MS4Příloha 15: ¹³C-APT NMR spektrum modelové sloučeniny MS4



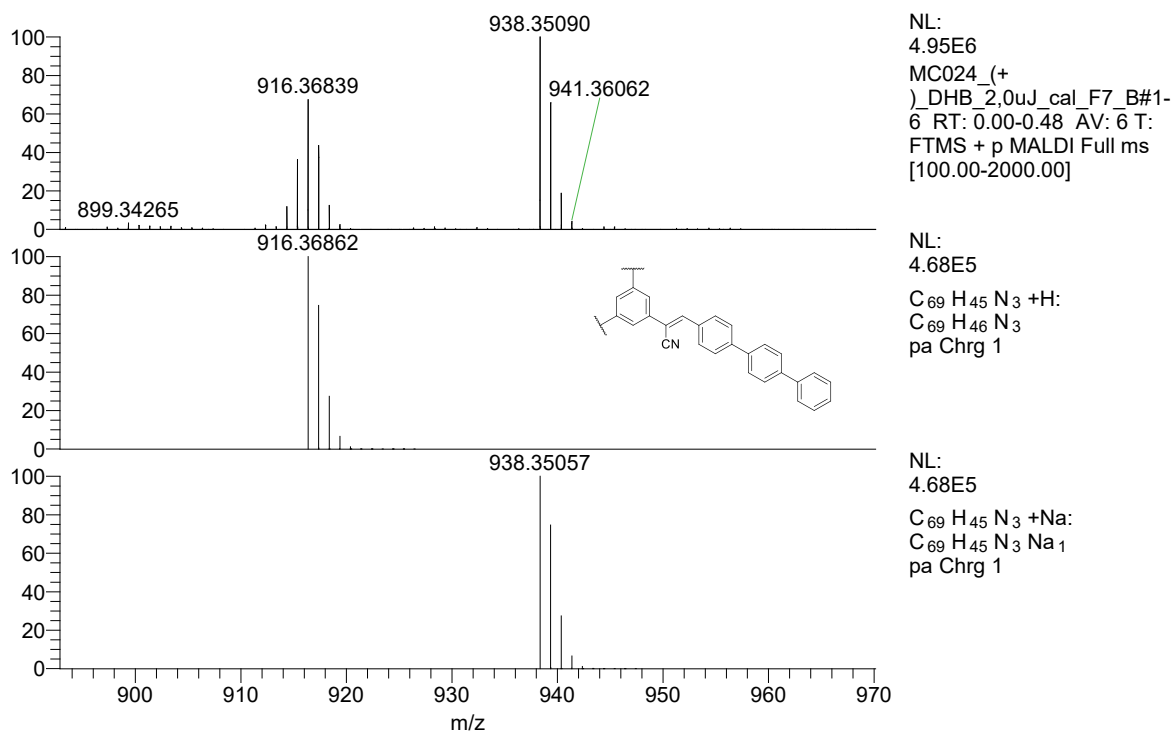
Příloha 16: Infráčervené spektrum modelové sloučeniny MS4



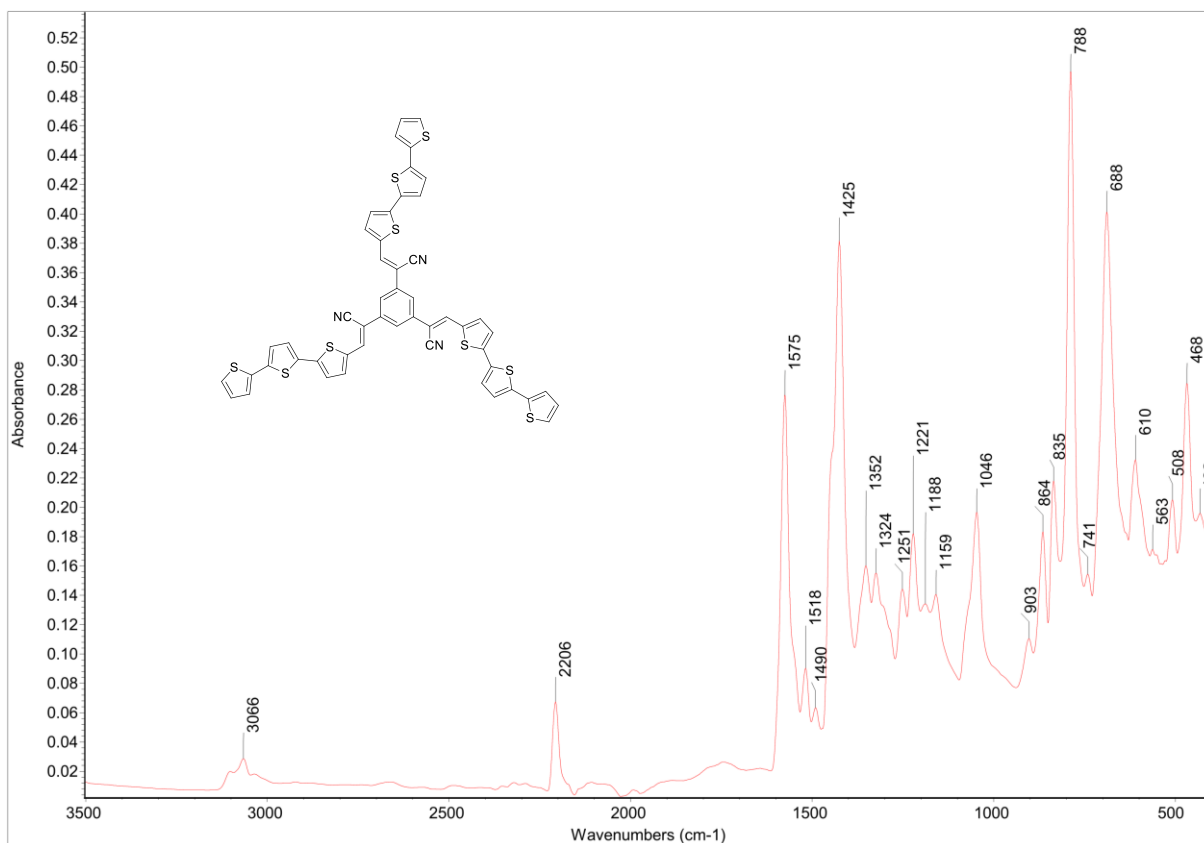
Příloha 17: HR-MALDI hmotnostní spektrum modelové sloučeniny MS4



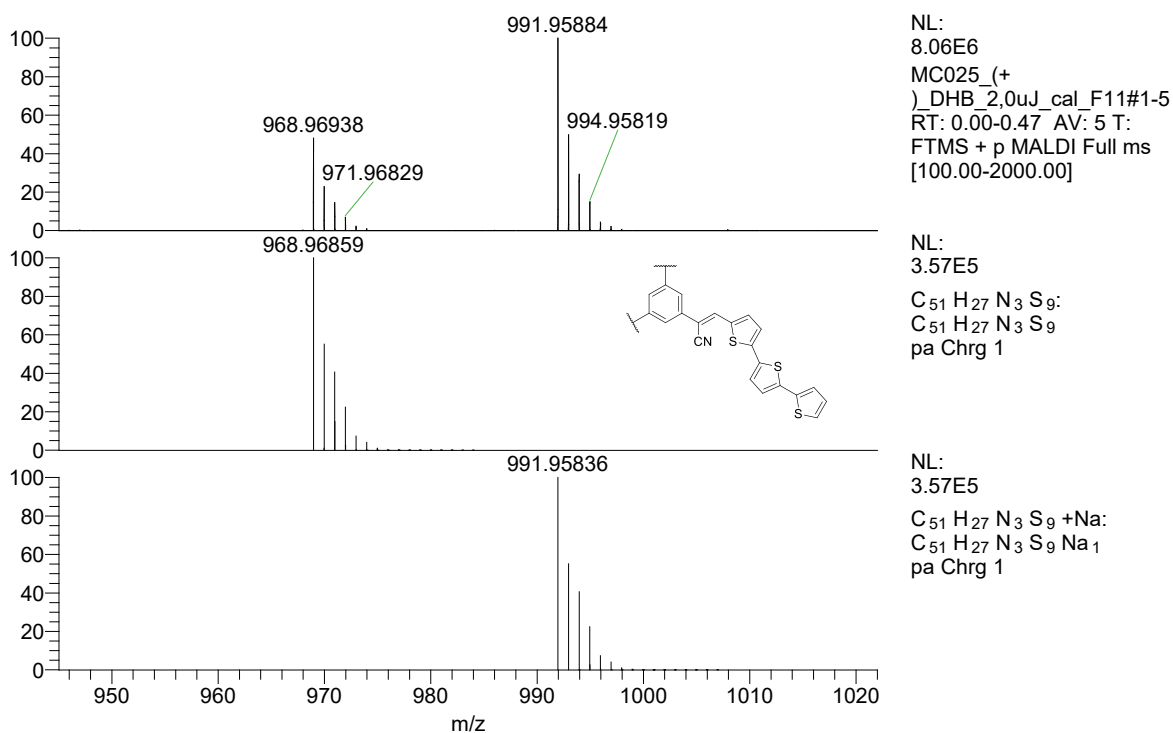
Příloha 18: Infračervené spektrum modelové sloučeniny MS5



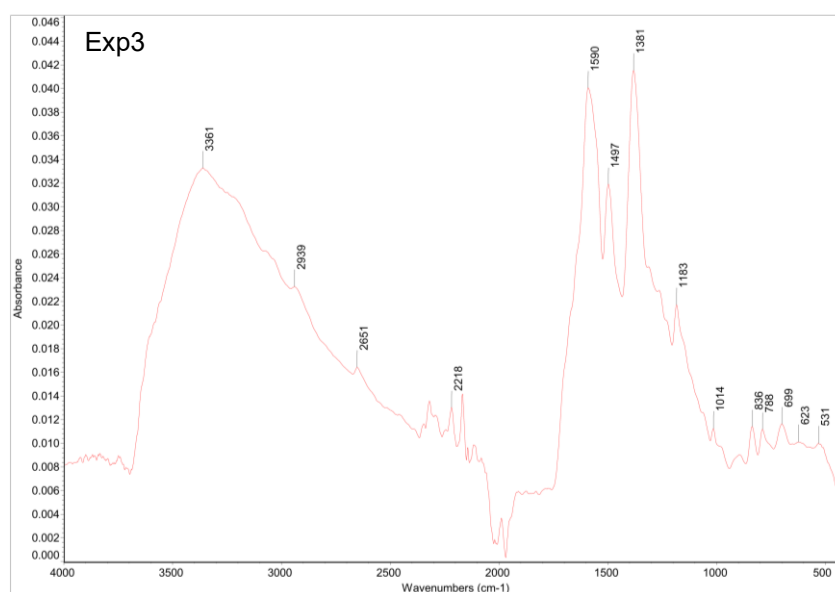
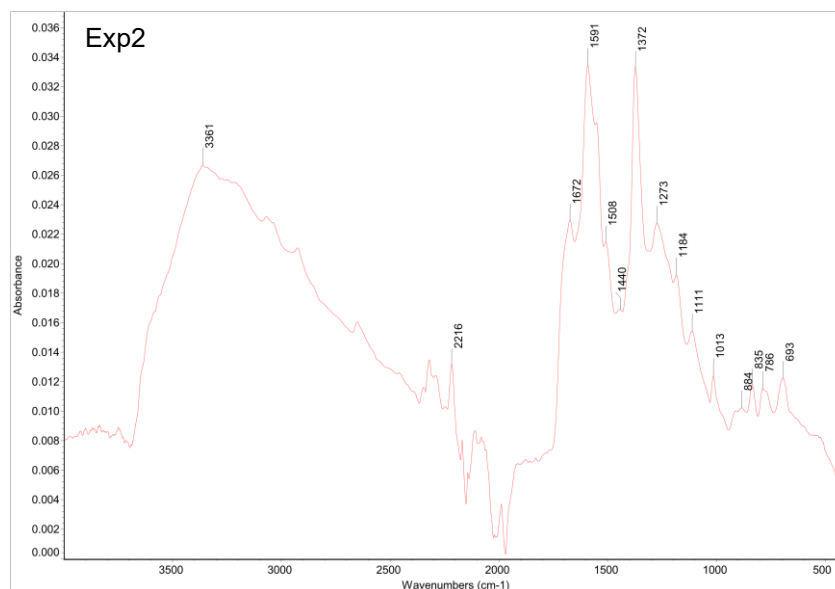
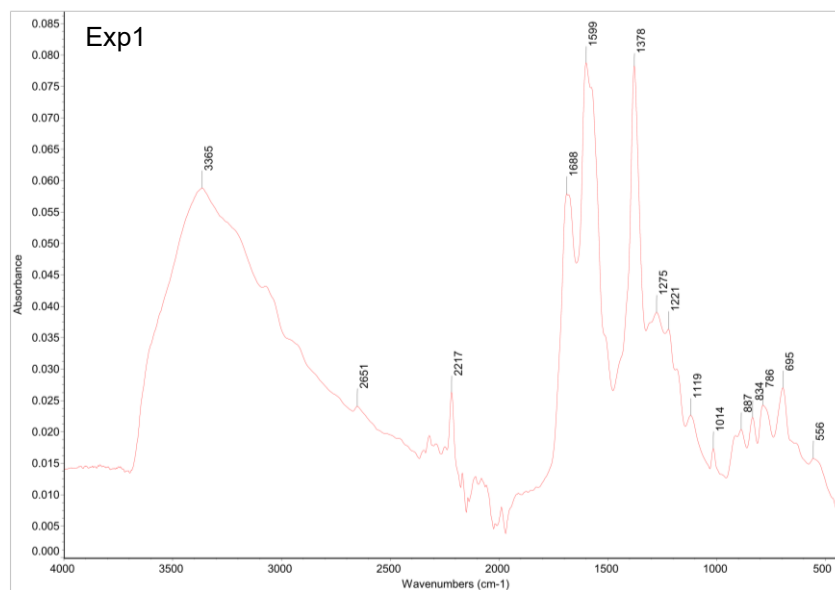
Příloha 19: HR-MALDI hmotností spektrum modelové sloučeniny MS5



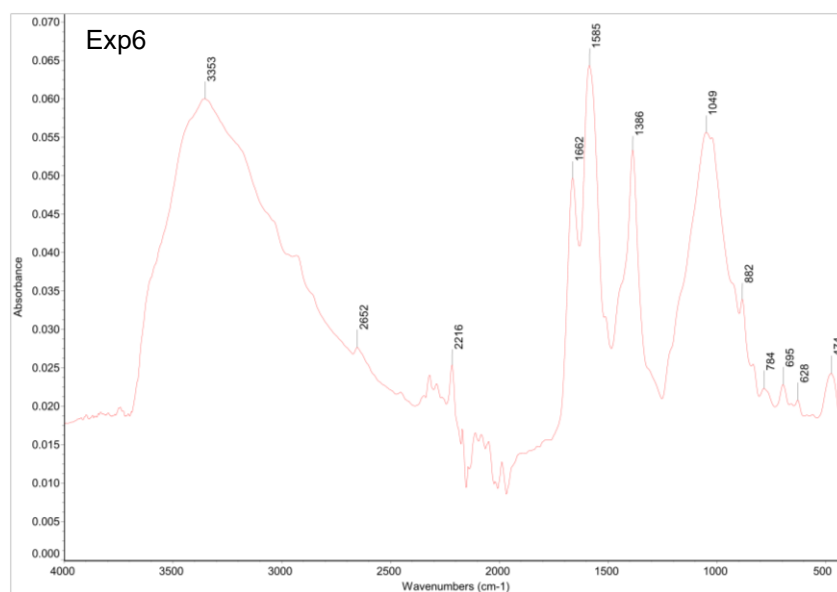
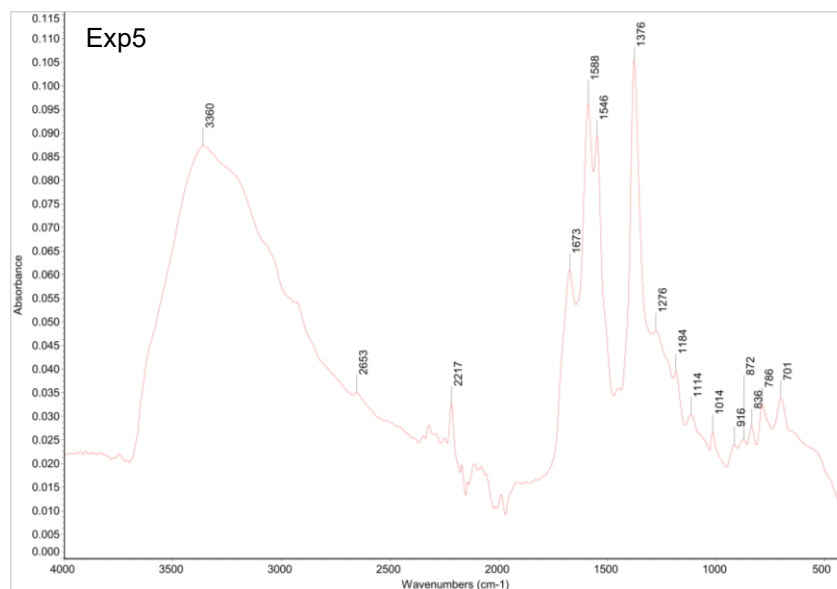
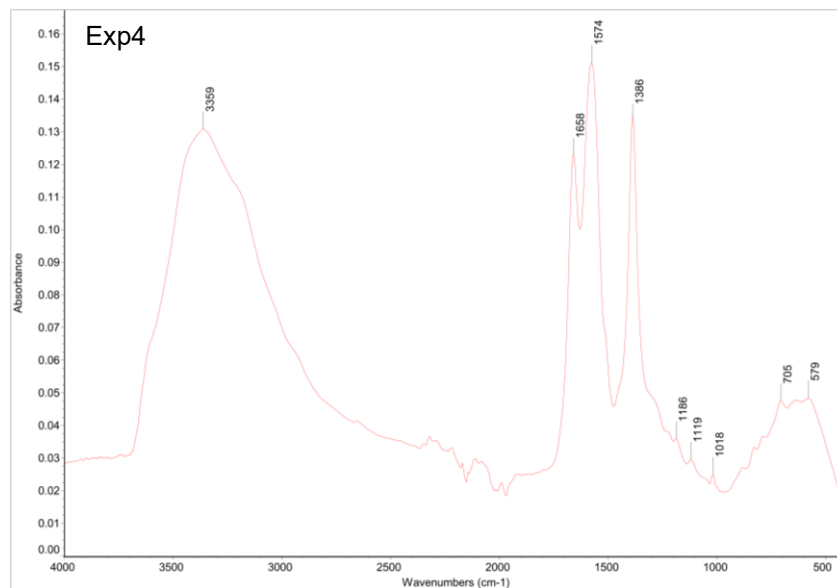
Příloha 20: Infračervené spektrum modelové sloučeniny MS6



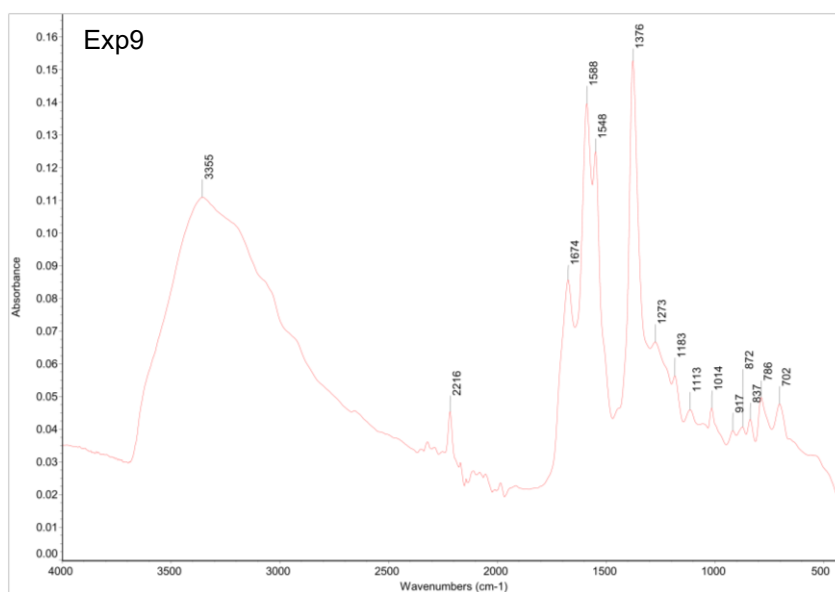
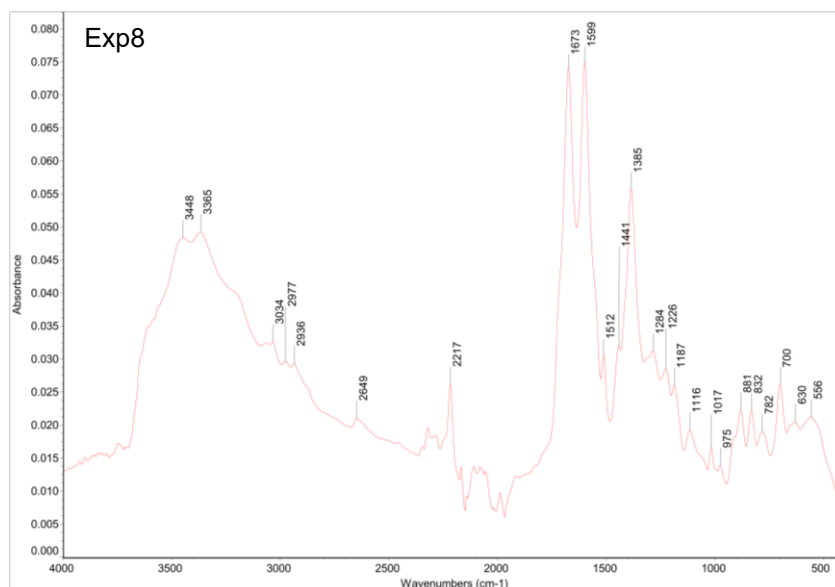
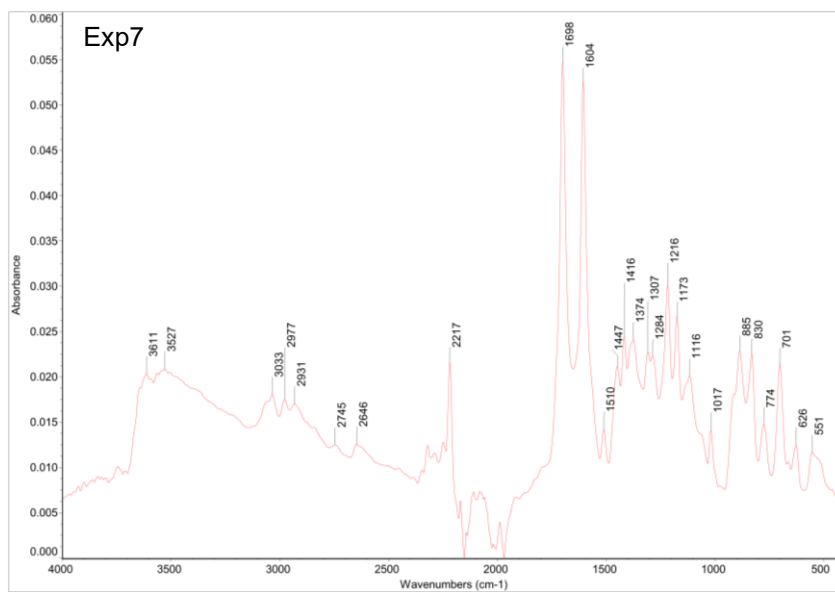
Příloha 21: HR-MALDI hmotností spektrum modelové sloučeniny MS6



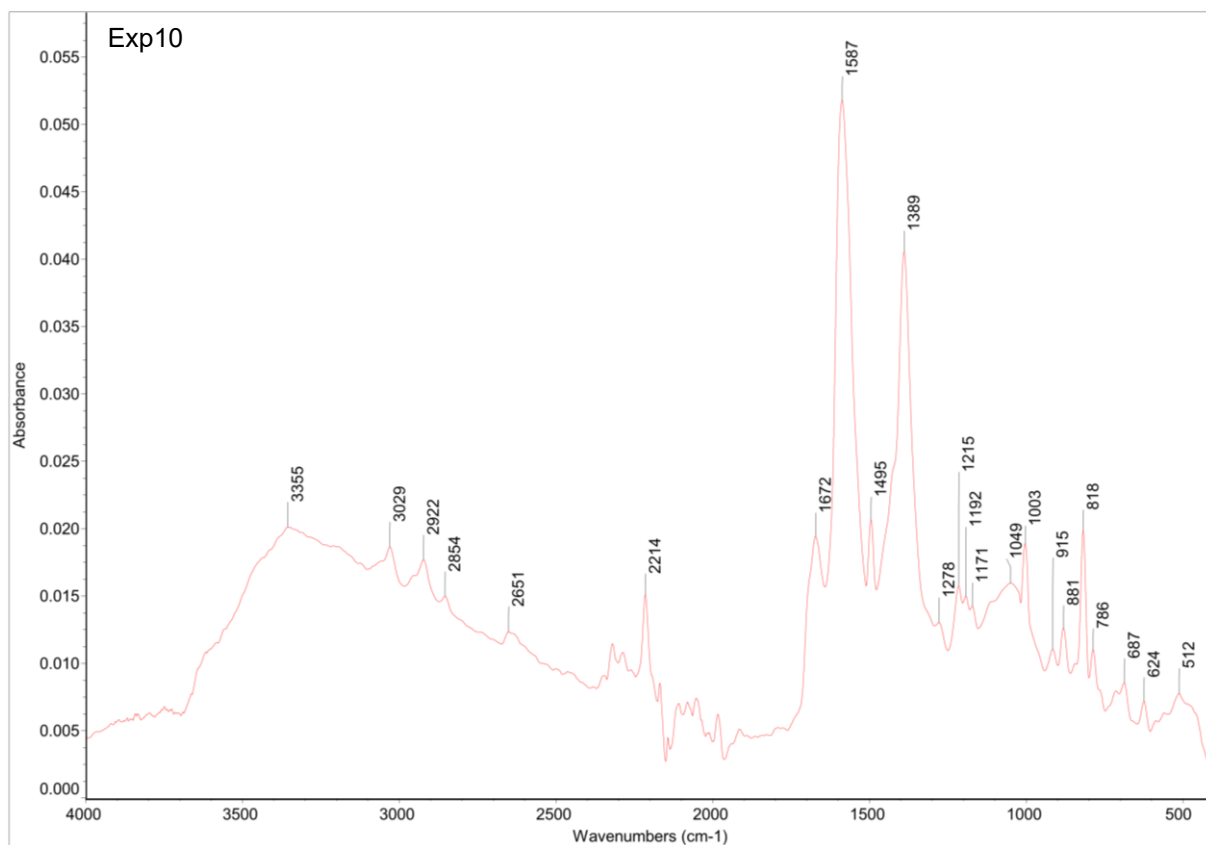
Příloha 22: Infračervená spektra sítí Exp1 – Exp3



Příloha 23: Infračervená spektra sítí Exp4 – Exp6



Příloha 24: Infráčervená spektra sítí Exp7 – Exp9



Příloha 25: Infračervené spektrum síť Exp10