

Univerzita Pardubice
Fakulta chemicko-technologická

**Moderní sp^2 -konjugované kovalentní
organické sítě (COFs) se stavební jednotkou
na bázi s-triazinu**

Bakalářská práce

2022

Tomáš Černý

University of Pardubice
Faculty of Chemical Technology

**Modern sp^2 carbon-conjugated covalent organic
frameworks (COFs) based on the s-triazine
building block**

Bachelor thesis

2022

Tomáš Černý

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

ZADÁNÍ BAKALÁŘSKÉ PRÁCE

(projektu, uměleckého díla, uměleckého výkonu)

Jméno a příjmení: **Tomáš Černý**
Osobní číslo: **C19010**
Studijní program: **B0531A130012 Farmakochemie a medicínální materiály**
Téma práce: **Moderní sp^2 c -konjugované kovalentní organické sítě (COFs) se stavební jednotkou na bázi s-triazinu**
Téma práce anglicky: **Modern sp^2 carbon-conjugated covalent organic frameworks (COFs) based on the s-triazine building block**
Zadávající katedra: **Ústav organické chemie a technologie**

Zásady pro vypracování

1. Proveďte literární rešerši týkající se přípravy kovalentních organických sítí se zaměřením na moderní sp^2 c -konjugované polymerní sítě na bázi s-triazinu.
2. Systematickou optimalizací reakčních podmínek se pokuste připravit alespoň jednu kovalentní organickou síť na bázi s-triazinu s dostatečným stupněm krystalinity.
3. Sepište závěrečnou zprávu.

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

Seznam doporučené literatury:
Veškerá dostupná odborná literatura.

Vedoucí bakalářské práce: **Ing. Milan Klikar, Ph.D.**
Ústav organické chemie a technologie

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

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

L.S.

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

V Pardubicích dne 28. února 2022

Prohlašuji:

Tuto práci jsem vypracoval samostatně. Veškeré literární prameny a informace, které jsem v práci využil, jsou uvedeny v seznamu použité literatury.

Byl jsem seznámen 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: 29.06.2022

Tomáš Černý

PODĚKOVÁNÍ

Rád bych poděkoval Ing. Milanu Klikarovi Ph.D. a Ing. Marcele Chrtkové za pevné vedení a věcné rady při tvorbě mé bakalářské práce, taktéž za velkou trpělivost s mojí osobou při organické syntéze a práci v laboratoři jako takové. Velice oceňuji vstřícný a přátelský přístup celého pátého patra ÚOCHT. V neposlední řadě bych chtěl poděkovat celé rodině a přátelům za podporu během mých studií.

Tento výzkum byl podpořen Ministerstvem školství, mládeže a tělovýchovy České republiky (č. projektu LTAIN19101, program INTER-EXCELLENCE).



MINISTERSTVO ŠKOLSTVÍ,
MLÁDEŽE A TĚLOVÝCHOVY

ANOTACE

Moderní sp^2 -konjugované kovalentní organické sítě (COFs) jsou založeny na tvorbě velice pevné kovalentní vazby vinylového typu (C=C), díky které vykazují mimořádnou chemickou stabilitu v kyselých i zásaditých prostředích. Tyto 2D polymerní materiály se vyznačují pravidelnou nadmolekulární strukturou, která odpovídá za jejich přesně definovaný porézní povrch a vysoce krystalický charakter, navíc je díky π -konjugované páteři umožněna vysoká elektronová mobilita uvnitř sítě. Tyto vlastnosti předurčují COFs jako vhodné kandidáty uplatnitelné v různých materiálových odvětvích, jako je například skladování plynů či elektrické energie, fotokatalýza, separační technologie, optoelektronika a mnoha dalších.

Nová generace olefinických sp^2 -COFs se připravuje pomocí bazicky/kyselé katalyzované Knoevenagelovy kondenzace mezi stavebními monomery s vhodnou symetrií. Typickými stavebními bloky při syntéze sp^2 -COFs jsou zejména (hetero)aromatické aldehydy a sloučeniny s aktivní (kyselou) metyl(en)ovou skupinou. Na základě počtu a prostorové orientace jednotlivých reaktivních míst ve stavebních jednotkách jsou tvořeny sítě s různou topologií a rozměry základní buňky. Výsledná krystalinita materiálu se odvíjí od reverzibility kondenzační reakce. Vysoká reverzibilita umožňuje opravy uvnitř polymerní sítě, síťování pak probíhá ve smyslu termodynamicky nejvýhodnějšího nadmolekulárního uspořádání. Reverzibilita kondenzace je jasně řízena nastavenými reakčními podmínkami, kdy se s výhodou využívá metodiky solvotermální syntézy.

2,4,6-trimethyl-*s*-triazin reprezentuje v dnešní době velmi populární stavební jednotku s C_3 -symetrií pro tvorbu olefinických sp^2 -COFs. Vybrané příklady olefinických kovalentních sítí založených na *s*-triazinu budou podrobně diskutovány v teoretické části této práce. Experimentální část je poté zaměřena na přípravu jedné známé triazinové sítě. Zde je hlavní náplní především optimalizace reakčních podmínek, které by zpřístupnily solvotermální syntézu běžným laboratorním podmínkám za současného zachování vysokého stupně krystalinity tohoto materiálu.

KLÍČOVÁ SLOVA

Kovalentní organická síť, *s*-triazin, krystalinita, solvotermální syntéza, Knoevenagelova kondenzace

ANNOTATION

Modern sp^2 carbon-conjugated covalent organic frameworks (COFs) are based on the formation of a very strong covalent vinylic bond (C=C), which brings an extraordinary chemical stability of sp^2 -COFs under both acidic and basic conditions. These 2D polymeric materials are characterized by a regular supramolecular structure, which is responsible for their precisely defined porous surface and highly crystalline character. In addition, thanks to the π -conjugated backbone, high electron mobility within the framework is readily enabled. These properties predetermine the COFs as suitable candidates for utilization in the various fields of material chemistry, such as gas or electricity storages, photocatalysis, separation technologies, optoelectronics, and many others.

A new generation of vinylic sp^2 -COFs is prepared by Knoevenagel condensation between corresponding building monomers possessing suitable symmetry. Typical building blocks constitute (hetero)aromatic aldehydes and compounds with an active (acidic) methyl or methylene group. Based on the number and spatial orientation of individual reactive sites within building units, frameworks with different topologies and unit cell sizes are formed. The crystallinity of the final COFs clearly depends on the reversibility of the condensation reaction. High reversibility allows structural corrections within the polymer, whereas the reticulation is thermodynamically controlled providing energetically the most stable framework. Condensation reversibility is clearly dictated by the reaction conditions, which are generally based on the solvothermal methodology.

2,4,6-Trimethyl-*s*-triazine represents a very popular C_3 -symmetrical building block providing olefinic sp^2 -COFs. Selected examples of *s*-triazine-based vinylic COFs are presented in the theoretical part of this work. Hence, the experimental investigation of this thesis is focused on the synthesis of one known triazine COF. The main goal of this synthesis is to optimize the reaction conditions that would make solvothermal synthesis accessible to routine laboratory conditions while maintaining a high degree of crystallinity.

KEYWORDS

Covalent organic framework, *s*-triazine, crystallinity, solvothermal synthesis, Knoevenagel condensation

OBSAH

ÚVOD.....	11
1. TEORETICKÁ ČÁST.....	12
1.1. Kovalentní organické sítě.....	12
1.2. Struktura a topologie COFs.....	14
1.3. Analýza a charakterizace COFs	16
1.4. Aplikace COF materiálů	17
1.5. Syntéza kovalentních organických sítí.....	17
1.6. Vybrané příklady sp^2 c-COFs na bázi <i>s</i> -triazinu.....	20
1.6.1. Příklady vybraných kovalentních triazinových sítí vycházejících z 2,4,6-tris(4-formylfenyl)- <i>s</i> -triazinu 2	21
1.6.2. Příklady vybraných kovalentních triazinových sítí vycházejících z 2,4,6-tris(4'-formylbifenyl)- <i>s</i> -triazinu 3	24
1.6.3. Příklady vybraných kovalentních triazinových sítí vycházejících z 2,4,6-trimethyl- <i>s</i> -triazinu 1	26
2. EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST	30
2.1. Obecné metody.....	30
2.2. Příprava modelové sloučeniny A1	31
3. VÝSLEDKY A DISKUSE.....	33
3.1. Úvodní shrnutí.....	33
3.2. Syntéza 2D kovalentní olefinické sítě COF-7	33
3.2.1. Syntetické modifikace přípravy COF-7	35
3.2.2. Modelová sloučenina A1	37
3.3. Rentgenová strukturní analýza.....	38
3.4. Infračervená spektroskopie	40
4. ZÁVĚR.....	42
5. LITERATURA	44
6. PŘÍLOHY	47

SEZNAM ZKRATEK

AcCN	acetonitril
AcONH ₄	octan amonný
BET	metoda pro stanovení specifického povrchu pevných materiálů (<i>Brauner-Emmett-Teller Theory</i>)
<i>n</i> -BuOH	butan-1-ol
COF	kovalentní organická síť (<i>Covalent Organic Framework</i>)
CTF	kovalentní triazinová síť (<i>Covalent Triazine Framework</i>)
DBU	1,8-diazobicyklo[5.4.0]undec-7-en
<i>o</i> -DCB	1,2-dichlorbenzen
DCM	dichlormethan
DHB	2,5-dihydroxybenzoová kyselina
DMF	<i>N,N</i> -dimethylformamid
FT-IR	infračervená spektroskopie s Fourierovou transformací
HOF	organická síť založená na vodíkových vazbách (<i>Hydrogen-bonded Organic Framework</i>)
LiTFSI	bis(trifluormethansulfonyl)imid lithný
MALDI	matricí asistovaná laserová desorpce/ionizace
MeOH	methanol
MOF	organokovová síť (<i>Metal Organic Framework</i>)
NMR	nukleární magnetická rezonance
PEO	polyethylen oxid
PSI	fotosystém I
PXRD	prášková rentgenová difrakce
SEM	skenovací elektronová mikroskopie
THF	tetrahydrofuran
TMT	1,3,5-trimethyl- <i>s</i> -triazin
ÚOCHT	Ústav organické chemie a technologie

ÚVOD

V posledním desetiletí zažívá výzkum a vývoj kovalentních organických sítí (COFs) mohutný rozmach, a to díky zcela revolučním fyzikálně-chemickým vlastnostem těchto porézních materiálů. Na rozdíl od konvenčních polymerů s amorfním charakterem mají tyto kovalentní sítě zcela pravidelné vnitřní uspořádání ve více dimenzích, které se jasně odráží v jejich definované nadmolekulární struktuře. Díky pravidelnému uspořádání jednotlivých 2D sítí vykazují COFs vysokou krystalinitu a porozitu, což je reflektováno nízkými hustotami a vysokými hodnotami povrchových ploch těchto materiálů. Díky těmto vlastnostem pak nacházejí COFs uplatnění v různorodých oblastech materiálové chemie.

Teoretická část této bakalářské práce nejprve seznámí čtenáře s obecnou problematikou kovalentních organických sítí a historickým vývojem, následně je provede jejich chemickou strukturou a topologií na molekulární úrovni. Pozornost bude věnována i analýze a charakterizaci těchto nerozpustných materiálů, zmíněny budou i možnosti z pohledu jejich aplikačního využití. Dále budou rozebrány hlavní úskalí syntézy krystalických COFs a představeny hlavní syntetické metodiky poskytující materiály s vysokým stupněm krystalinity. Hlavní pasáž této rešerše pak bude věnována nové generaci kovalentních organických sítí založených na stabilním olefinickém spojovacím motivu. V této moderní generaci sp^2c -COFs zaujímají výsostné postavení stavební jednotky na bázi *s*-triazinu, proto bude pozornost upřena zejména na vybrané příklady sp^2c -COFs obsahující tuto heteroaromatickou elektron-deficitní jednotku.

2,4,6-trimethyl-*s*-triazin (TMT) je velmi oblíbeným monomerem pro výstavbu sp^2c -COFs, neboť díky jeho „kyselým“ methylskupinám snadno podléhá Knoevenagelově kondenzaci/aldolizaci s (hetero)aromatickými aldehydy. Jedna z dnes již známých sp^2c -COFs je tvořena kondenzací právě mezi TMT a tereftaldehydem. Odpovídající krystalický **COF-7** lze získat za solvotermálních podmínek kyselou i bazickou katalýzou. Nicméně tyto podmínky obecně zahrnují zatavitelnou tlustostěnnou ampuli, hluboké vakuum, sonifikaci či manipulaci s kapalným N_2 . Experimentální část této práce se proto věnuje možnosti optimalizace reakčních podmínek přípravy **COF-7**, které by poskytovaly za kyselých katalýz produkt s vysokým stupněm krystalinity bez nutnosti využití specifického laboratorního nádobí či specifických technik a podmínek. Výsledky těchto optimalizačních pokusů budou shrnuty v diskusní části této práce spolu s charakterizací připravených materiálů pomocí dostupných analytických technik.

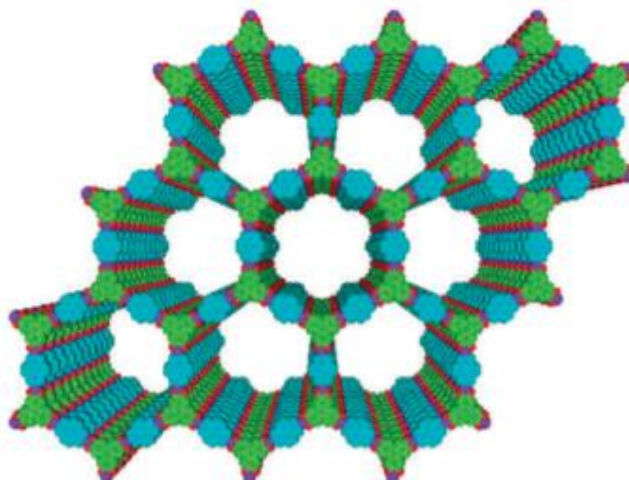
1. TEORETICKÁ ČÁST

1.1. Kovalentní organické sítě

Porézní materiály jsou již po desetiletí předmětem intenzivního výzkumu a aplikovány v řadě technologických procesů (separace, katalýza, adsorpce, apod.), a to díky svým unikátním hostitelským vlastnostem vyplývajícím z pravidelného strukturálního uspořádání, které utváří přesně definovaný systém (nano)kanálků. Z historického pohledu byla nejprve upřena pozornost na přírodní porézní materiály, jako jsou zeolity či látky na bázi aktivního uhlí, které jsou dnes již běžnou součástí mnoha komerčních procesů. Z chemického pohledu jsou tyto anorganické materiály tvořeny systémem kovalentních vazeb mezi opakujícími se atomy (např. -Si-O-Si-), čímž je tvořena pravidelná polymerní síť s vysokým stupněm uspořádanosti. Díky tomu je dosaženo vysokého krystalického charakteru takovýchto síťovaných materiálů. Značnou nevýhodou porézních anorganických materiálů, jakými jsou právě zeolity, je však omezená možnost přesného ladění tvaru a velikosti jednotlivých pórů či limitující vaznost využívaných prvků (Si, Al, apod.).^[1] Proto bylo snahou materiálové obce v posledních desetiletích využít k tvorbě porézních krystalických sítí i organických stavebních jednotek, které by odstraňovaly výše zmíněné nedostatky anorganických materiálů. Nicméně do té doby známé přístupy vedoucí ke klasickým organickým polymerům (1D systémy) poskytovaly z pohledu pravidelnosti struktury zcela neuspořádané systémy s amorfním charakterem, neboť byly síťovány nevratnou, kineticky řízenou reakcí. Aby bylo možné získat organické systémy vzorně uspořádané do více rozměrů (2D a 3D systémy), musí být samoskladba takovýchto vícerozměrných systémů přesně řízena a termodynamicky kontrolována, pouze tak může být umožněna tvorba pravidelné porézní sítě s laditelnými fyzikálně-chemickými vlastnostmi.^[2] Až tímto přístupem molekulárního designu lze budovat organické sítě s jasně definovanou strukturou, vysokou makromolekulární uspořádaností a s požadovanou porézností a krystalinitou. Moderní trend materiálového výzkumu je tedy v současnosti zaměřen na termodynamicky kontrolovanou samoskladbu malých, organických, rigidních komponent do větších retikulárních celků, čímž jsou získávány materiály s permanentní a definovanou pórovitostí.^[3]

Využití principů molekulárního designu pro přípravu vícerozměrných polymerních sítí znamenalo v posledních dvou dekadách doslova revoluci v přípravě nanoporézních materiálů s širokým portfoliem komercializace. Mezi první průkopnické sítě této nové generace porézních materiálů jsou řazeny tzv. MOFs (z angl. „*Metal Organic Frameworks*“), které jsou uspořádány do nadmolekulárních architektur díky tvorbě koordinačních vazeb mezi vhodnými

organickými ligandy a příslušnými kovovými ionty. Na principu slabých vazebných interakcí jsou založeny i tzv. HOFs (z angl. „*Hydrogen-bonded Organic Frameworks*“), v nichž jsou stavební jednotky uspořádány do pravidelných celků na základě vzájemné tvorby vodíkových vazeb.^{[1],[4],[5]} Nicméně stabilita a robustnost těchto sítí založených na slabých vazebných interakcích je značně limitována a zapojení (přechodných) kovů není z ekonomického i ekologického hlediska příliš perspektivní. Koncem 20. století tak vzrůstal tlak na vývoj nových vícerozměrných polymerních systémů založených pouze na rigidních vazbách. Snahou vědecké obce tak bylo vybudovat organické porézní sítě, které budou z chemického hlediska založeny pouze na pevných, čistě kovalentních vazbách, což povede k značnému navýšení chemické stability a odolnosti těchto sítí.^[2] Průlomem v této oblasti byl objev prvních organických porézních sítí, které byly tvořeny čistě kovalentními boronesterovými vazbami. Pionýrskou skupinou se v tomto ohledu stal v roce 2005 Yaghiho kolektiv, od této chvíle pak nastal doslova boom ve výzkumu a vývoji nových porézních materiálů nazývaných **kovalentní organické sítě COFs** (z angl. „*Covalent Organic Frameworks*“).^[6] Tímto objevem tak vznikla zcela nová skupina nanoporézních látek, jež jsou z chemického hlediska tvořeny kontrolovanou samoskladbou organických stavebních bloků, které jsou vzájemně propojeny pevnou kovalentní vazbou do více rozměrů (*Obrázek 1*). Jedná se tak o organické polymerní systémy s vysokou nadmolekulární uspořádaností, díky níž dosahují značného krystalického charakteru.^[2]



Obrázek 1: Příklad vícerozměrné (2D) kovalentní organické sítě COF.^[2]

Důvodem současného intenzivního výzkumu kovalentních organických sítí je jejich obrovský potenciál v konstrukčních možnostech, kdy vhodnou volbou stavebních bloků lze již na molekulární úrovni přesně definovat velikost a tvar vznikajících pórů. Navíc kovalentní charakter vazeb uvnitř polymerní sítě zajišťuje zvýšenou stabilitu a permanentní porozitu. Nicméně právě boronesterová vazba v původních COFs je značně náchylná k hydrolýze,

což vede k její chemické nestabilitě již působením vzdušné vlhkosti, čímž je výrazně limitován aplikační potenciál COFs tvořených kovalentní B–O vazbou. V poslední dekádě bylo proto věnováno značné úsilí hledání nových generací COFs, jejichž formované kovalentní vazby budou odolné vůči hydrolyze i ve značně kyselých či alkalických prostředích. Chemickou stabilitu těchto COFs lze dále výrazně navýšit i vhodnou funkcionalizací monomerních stavebních jednotek či jejich post-syntetickou modifikací. Do portfolia dnes známých kovalentních organických sítí proto již zcela běžně řadíme COFs, jejichž spojovací motiv je tvořen iminovými, hydrazonovými, azinovými či amidovými vazbami.^[7] Formování C=N či C–N vazeb s atomem dusíku v sp^2 -hybridizaci výrazně navyšuje chemickou stabilitu a krystalinitu takovýchto COFs. Nicméně i tato částečně polarizovaná vazba je v zásadě náchylná k hydrolyze za silně kyselých či alkalických podmínek, navíc výrazně ovlivňuje elektronový tok uvnitř konjugovaného systému, čímž zhoršuje luminiscentní vlastnosti a nábojovou mobilitu výsledných COFs, a tím potlačuje jejich možné využití v oblastech optoelektroniky a systémů pro uskladnění energie.^{[8], [9]}

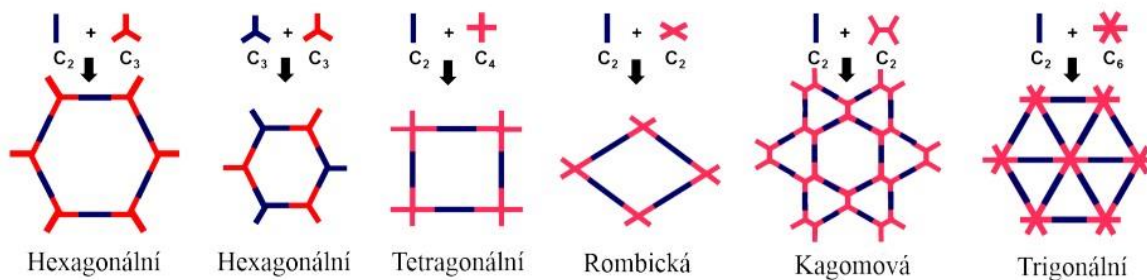
Aktuální výzkum kovalentních organických sítí je proto dnes výhradně zaměřen na sp^2 c-COFs, u nichž je spojovací motiv tvořen nepolarizovanou olefinickou vazbou. První sp^2 c-COF byl představen v roce 2016 a od té doby tyto materiály představují novou nastupující generaci kovalentních organických sítí s obrovským aplikačním potenciálem, neboť již netrpí neduhy výše zmíněných COFs.^[9] Nepolarizovaná olefinická vazba je stabilní, nenáchylná k hydrolyze a umožňuje účinnější elektronovou mobilitu skrze vlastní π -konjugovanou páteř. Díky tomu sp^2 c-COFs disponují mimořádnými optickými, elektronickými a magnetickými vlastnostmi, přičemž si stále zachovávají vysokou krystalinitu, permanentní porozitu i syntetickou dostupnost.^[10]

1.2. Struktura a topologie COFs

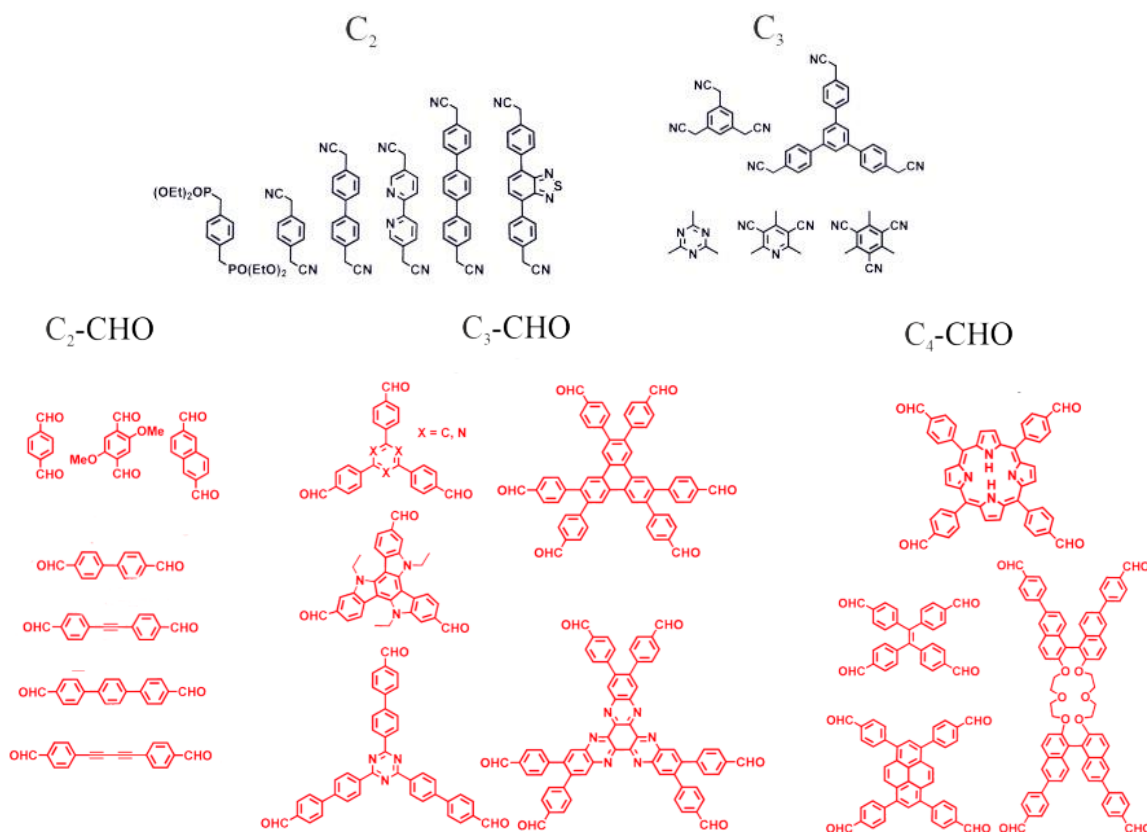
Molekulární design je klíčovým faktorem při návrhu kovalentní organické sítě, pomocí něhož je možné definovat vlastnosti materiálu v makroskopické rovině prostřednictvím strukturálních operací uskutečněných na molekulární úrovni. Topologie sítě se pak jasně odvíjí od předem dané geometrie využitých stavebních jednotek. Jejich tvar, velikost, symetrie a konektivita pak určuje finální nadmolekulární architekturu kovalentní organické sítě.^[9] Správnou volbou stavebních monomerních bloků lze tak jednoduše „ušít“ porozitu materiálu a jeho strukturální pravidelnost na míru požadovaným vlastnostem. V principu existují dva parametry, které definují geometrii a topologii designovaných sítí: 1) počet a vzájemné

prostorové uspořádání reaktivních míst u jednotlivých monomerů a 2) typ formované spojovací vazby, která má ve většině případů rigidní a rovinný charakter.^[3] Proto se pro návrh COFs v drtivé většině případů využívají stavební jednotky založené na planárních (hetero)aromatických skeletech.^[7] Reaktivní místa pak umožňují vzájemnými kondenzačními reakcemi spojování stavebních jednotek do vícerozměrných sítí.

A)



B)



Obrázek 2: Topologie 2D COFs (A) a využívané stavební bloky pro konstrukci *sp*²*c*-COFs (B).^[9]

Na základě počtu a vzájemné prostorové geometrie reaktivních míst uvnitř monomerů může docházet k tvorbě nekonečné kovalentní sítě, jejímž výsledkem je 2D COF. Při využití stavebních bloků, jejichž reaktivní místa jsou rozmístěna do tří dimenzí (typicky deriváty tetraarylmethanu s centrálním atomem uhlíku v *sp*³-hybridizaci), lze tvořit i tzv. 3D COFs.^[3] Rigidní monomerní jednotky používané pro konstrukci 2D COFs mají vysoký stupeň symetrie,

typicky C_2 , C_3 , C_4 a C_6 , D_{2h} , apod. Na *Obrázku 2A* jsou pak demonstrovány výsledné topologie 2D sítí tvořené stavebními bloky s příslušnými prvky symetrie, respektive počtem reaktivních míst. Na základě zvolené kombinace monomerních bloků lze generovat 2D COFs s trigonální, romboickou, tetragonální či hexagonální topologií. *Obrázek 2B* pak uvádí příklady stavebních jednotek využívaných pro syntézu sp^2 c-COFs, kdy velikost a tvar buňky, respektive póru, jsou jasně definovány geometrií stavební jednotky a rozsahem jejího π -systému.^[9]

Geometrie a konektivita stavebních bloků jasně řídí topologii vznikajících COFs ve dvou dimenzích. V rámci makroskopické roviny následně dochází k řazení jednotlivých 2D sítí do trojrozměrných supramolekulárních architektur díky jejich vzájemné π - π interakci (π -stacking). Toto vrstvení má za následek vznik pravidelných dutin a kanálků, díky čemuž se z 2D COFs stávají materiály s definovanou pórovitostí a s vysokou krystalinitou. Nejčastějším a nejstabilnějším typem „ π -stackingu“ je zákrytové vrstvení AA, kdy jsou jednotlivé 2D sítě vzájemně řazeny ve smyslu maximálního překryvu jejich π -systémů, viz *Obrázek 1*.^[11]

1.3. Analýza a charakterizace COFs

Kovalentní organické sítě jsou izolovány z reakční směsi ve formě nadýchaných prášků, které jsou zcela nerozpustné a netavitelné. Tyto mikrokrystalické prášky mají ze své podstaty porézního materiálu nízkou hustotu a velkou povrchovou plochu. Díky nerozpustnosti je obtížné dosáhnout strukturní charakterizace COFs, k níž může být využito pouze takových analytických technik, jež umožňují analýzu vzorku v pevné fázi. Mezi tyto techniky spadá především infračervená spektroskopie (FT-IR) a NMR spektroskopie v pevné fázi, tyto metodiky pak poskytují užitečné informace o konektivě nově vznikajících vazeb. Běžně se získaná spektra porovnávají se záznamy obdrženými pro monomerní jednotky a modelové sloučeniny. Elementární a termogravimetrickou analýzou lze dále sledovat strukturální integritu a tepelnou stabilitu připravených sítí.^[3]

Základním sledovaným parametrem každé připravené kovalentní sítě je její krystalinita, která odráží dosaženou strukturní pravidelnost daného materiálu a odlišuje COFs od ostatních amorfních organických polymerů. Stupeň krystalinity COFs lze snadno ověřit pomocí práškové rentgenové difrakce (PXRD). Difraktogramy s úzkými reflexními liniemi značí vysokou uspořádanost vícerozměrného systému. Z izotermly adsorbovaných plynů či BET izotermly lze dále získat informace o povrchové ploše COFs a jejich pórovitosti. Skenovací elektronová mikroskopie (SEM) slouží k pozorování morfologie připravených sítí.^[7]

1.4. Aplikace COF materiálů

COF materiály reprezentují díky svojí uspořádané struktuře, permanentní porozitě a termální či chemické stabilitě materiály s širokým aplikačním potenciálem.^[12] Nicméně nízká zpracovatelnost těchto kyprých práškových sítí (nerozpustnost, netavitelnost) a jejich obtížná syntéza v multigramovém měřítku dosud výrazně limituje jejich komerční využití oproti anorganickým porézním materiálům.^[13] Aby byly tyto materiály aplikačně uchopitelné, musí se dále lisováním formovat do specifických tvarů či podstupovat techniky umožňující tvorbu tenkých, orientovaných filmů. Vývoj nových preparačních technik navyšujících zpracovatelnost COFs je tedy zcela nezbytný.^[14]

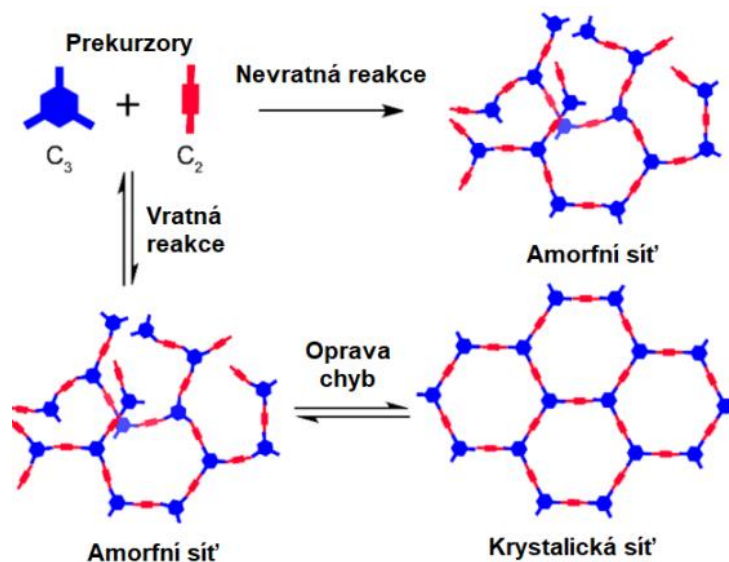
Nicméně přesně definované prostory vznikajících pórů představují na molekulární úrovni ideální úložiště pro plyny (velké povrchové plochy) či prostor pro řízenou membránovou separaci. Naopak velké a přesně ohraničené rozhraní je vhodným povrchem například pro katalytické účely. Definovaná porozita je rovněž u COF materiálů využitelná pro vycytávání a přenášení specifických iontů a látek ve smyslu host-hostitelské chemie, což lze aplikovat zejména v enviromentálních a farmakologických odvětvích.^[3] Analogicky lze vyvíjet COFs se specifickou interakcí ke škodlivým a nebezpečným látkám, čímž plní funkci citlivého senzoru se specifickou optickou odezvou.^[15] Pravidelnost π -systému a precizní řazení jednotlivých sítí na základě π - π interakcí předurčují COFs rovněž jako ideální materiály pro aplikace založené na transportu náboje, jako je optoelektronika a úložiště elektrické energie. V těchto oblastech jsou COFs považovány za materiály budoucnosti a je zde očekáván jejich intenzivní vývoj.^[3]

1.5. Syntéza kovalentních organických sítí

Syntéza kovalentních organických sítí typicky zahrnuje vratnou kondenzační reakci mezi dvěma reaktivními místy jednotlivých stavebních bloků formující novou spojovací vazbu za současného odštěpení molekuly vody. U přípravy olefinických sp^2 c-COFs hraje dominantní roli především Knoevenagelova kondenzace, minoritně se lze i setkat s kondenzacemi na bázi Hornerovy-Wadsworthovy reakce či aldolizace.^[9] Knoevenagelova kondenzace při přípravě sp^2 c-COFs reprezentuje kyselé/bazicky katalyzovanou dehydratační reakci mezi symetrickými (hetero)aromatickými aldehydy a sloučeninami s aktivní (kyselou) methyl(en)ovou skupinou (více viz kapitola 1.6.).

První pokusy o přípravu čistě organické kovalentní sítě s krystalickým charakterem selhávaly a poskytovaly pouze neuspořádané, amorfnní materiály. Vytvoření uspořádaného

retikulárního systému pevných kovalentních vazeb je značně obtížné a vyžaduje speciální reakční podmínky, které umožňují vysoký stupeň reverzibility vznikajících vazeb mezi jednotlivými stavebními bloky. Dosažení dostatečného stupně reverzibility kondenzačních reakcí je možné pouze pod termodynamickou kontrolou, naopak důsledkem kineticky řízené, nedostatečně kontrolované kondenzace jsou získávány amorfni produkty.^[3] Reverzibilní povaha kondenzačních reakcí může opravit nahodilé propojení stavebních bloků, a tím organizovat celý systém do energeticky nejvýhodnějšího uspořádání s vysokou pravidelností/krytalinitou (Obrázek 3).^[13] Tyto korekce chyb v krystalové mřížce probíhají ve smyslu zpětného štěpení a znovuformování kovalentních spojovacích vazeb. Tento přístup vychází z principu dynamické kovalentní chemie, která dovoluje pod termodynamickou kontrolou vznik energeticky nejstabilnějších systémů.^[3]



Obrázek 3: Schéma přípravy krystalických/amorfních sítí vratnými/nevratnými reakcemi.^[16]

Nastavení termodynamických podmínek obecně obnáší vedení kondenzační reakce v roztoku, mezi laditelné parametry typicky patří výběr vhodného systému rozpouštědel, typ použité katalýzy (katalyzátoru), koncentrace monomerů, množství (reakční) vody a kontrola rychlosti reakce (faktor času a teploty).^[12] Tyto parametry ovlivňují nejen uspořádanost vznikající 2D polymerní sítě, ale i π - π řazení jednotlivých vrstev do nadmolekulárních architektur. Každý dílčí parametr pak hraje roli při optimalizaci reakčních podmínek poskytujících finální COF s vysokým stupněm krystalinity.^[14]

Nejpoužívanějším syntetickým přístupem přípravy COFs je *solvotermální metoda*, která z pohledu univerzality zůstává dodnes nepřekonána (Obrázek 4). Při této metodě je reakce vedena za sníženého tlaku a za zvýšené teploty v systému výševroucích rozpouštědel. Solvotermální metoda je prakticky realizována ve skleněné zatavitelné trubici či v uzavíratelné

ampuli/autoklávu. Do nádoby se následně předloží výchozí monomerní prekursor (běžně desítky mg), zvolená rozpouštědla a katalyzátor. Po vytvoření roztoku/suspenze následují obvykle tři tzv. „freeze-pump-thaw“ cykly, které vedou k odplynění nádoby a zavedení vysokého vakua (< 1 Torr). Nejprve dochází k zmražení vsádky ponořením nádoby do kapalného dusíku a poté k evakuaci atmosféry nad ztuhlým roztokem. Posledním krokem tohoto cyklu je roztavení vsádky například ponořením nádoby do ultrazvukové lázně za nepřístupu vakua. Sonifikace dále způsobí odplynění roztoku/suspenze. Následně je reakční nádoba hermeticky uzavřena (např. zatavení trubice) a reakční směs je za nízkého tlaku zahřívána standardně na teplotu 80–180 °C po dobu 3–5 dnů. Po uplynutí reakčního času je získaná sraženina COF odfiltrována, promyta řadou rozpouštědel (Soxhletův extraktor) a za sníženého tlaku vysušena.^[1,2,9,13]

Pro vratný průběh Knoevenagelovy kondenzace, zajišťující požadovanou krystalinitu finálního materiálu, je klíčové udržení rovnovážného množství (reakční) vody v systému, to je zajištěno hermeticky uzavřenou nádobou. Odpaření vody ze systému nebo jiné narušení této rovnováhy vede k amorfním produktům. Žádoucí pomalá nukleace je výsledkem pomalé difúze vody z reakčního systému, čehož je často docíleno právě sníženým tlakem v aparatuře. Uvedené reakční podmínky jsou však udržitelné pouze v malém měřítku. Škálovatelnost solvotermálních podmínek do multigramového měřítka, za současného udržení krystalinity a uspokojivých výtěžků připravovaných COFs, je zatím bohužel nedosažitelná, což značně limituje průmyslovou výrobu těchto materiálů a jejich širší komercializaci.^[14]



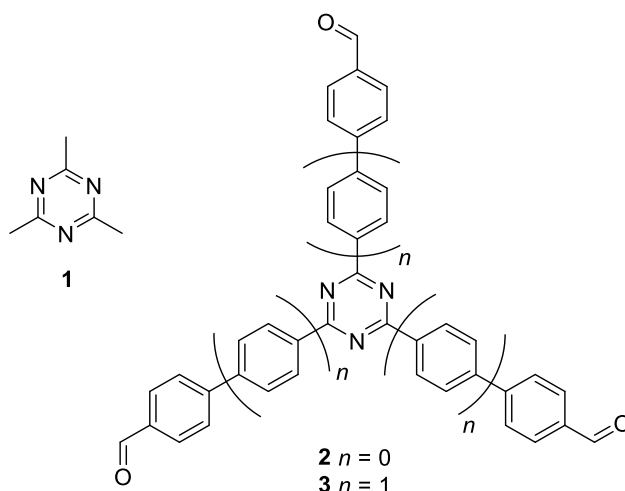
Obrázek 4: Solvotermální metoda přípravy COFs vedená v zatavitelné skleněné trubici.^[16]

V posledních letech jsou vyvíjeny nové syntetické přístupy, které by umožňovaly reakční „scaling“, zkracovaly reakční čas či omezovaly využití organických rozpouštědel tak, aby tyto syntézy byly atraktivní i z průmyslového hlediska. Do těchto metodik spadá např. mechanochemická, sonochemická, mikrovlnná či ionotermální syntéza. Nicméně i tyto

techniky stále vykazují řadu nedostatků, zejména nízkou krystalinitu finálních COF materiálů, proto je solvotermální syntéza stále nejpopulárnější metodikou pro přípravu vysoce uspořádaných kovalentních sítí.^[11,17]

1.6. Vybrané příklady sp^2c -COFs na bázi *s*-triazinu

Z portfolia monomerních jednotek využívaných pro budování kovalentních sítí jsou velmi populární stavební bloky založené na heteroaromatickém *s*-triazinu, jak je demonstrováno i na *Obrázku 2*. Jeho popularita v rámci kovalentních sítí je reflektována i běžně užívanou zkratkou CTF (z angl. *Covalent Triazine Frameworks*). Výhody CTFs jsou spatřovány především v jejich vysoké chemické a termální stabilitě, která je dána robustností triazinového heteroaromatického skeletu. Cenné je rovněž bohaté zastoupení atomů dusíku uvnitř sítě (možná koordinační místa, ovlivnění elektronové distribuce, atd.), což přináší výhody v řadě potenciálních aplikací. Díky tomu jsou sp^2c -COFs na bázi *s*-triazinu považovány za jednu z nejslibnějších tříd porézních materiálů pro reálné využití.^[18] V této podkapitole proto budou představeny vybrané příklady olefinických triazinových COFs a rovněž bude přiblížena jejich syntéza.



Obrázek 5: Typické monomerní prekurzory na bázi *s*-triazinu.

Ve své podstatě existují dvě možné cesty zavedení C_3 -symetrické triazinové jednotky do páteře CTF. Historicky původní variantou je využití cyklotrimerizační reakce odpovídajícího nitrilu vytvářející triazinový skelet přímo při vlastní syntéze CTF, takto připravený materiál má však často amorfni charakter díky nízké reverzibilitě cyklotrimerizace.^[19] Druhou možností je nepřímé budování COF, při níž se využívají takové monomerní prekurzory, které jsou již vystavěny na triazinovém jádře. Druhá varianta jednoznačně dominuje při přípravě nové generace olefinických sp^2c -COFs, proto na ni bude v této podkapitole upřena hlavní pozornost. Aby bylo možné *s*-triazinové prekurzory zakotvit

do polymerní sítě ve smyslu kondenzační reakce za solvotermálních podmínek, musejí být dekorovány vhodnými funkčními skupinami. Typické triazinové prekurzory, umožňující vznik olefinické spojovací vazby, jsou uvedeny na *Obrázku 5*. Elektronově chudý 2,4,6-trimethyl-*s*-triazin (**1**) je hojně využívaným monomerem, přičemž se využívá „okyselujícího“ efektu triazinového jádra, díky němuž přítomné methylové skupiny hladce podléhají Knoevenagelově kondenzaci s aromatickými aldehydy za kyselé i bazické katalýzy. Opačnou variantou je dekorování *s*-triazinu fenylenovými jednotkami nesoucími formylové skupiny (**2–3**), které mohou opět podstupovat kondenzaci se substráty obsahující kyselé methyl(en)ové můstky. Nevýhodou uvedených prekurzorů však je, že nejsou běžně komerčně dostupné. Nicméně TMT **1** lze laboratorně velice snadno připravit z acetonitrilu a ethanolu.^[20]

1.6.1. Příklady vybraných kovalentních triazinových sítí vycházejících z 2,4,6-tris(4-formylfenyl)-*s*-triazinu **2**

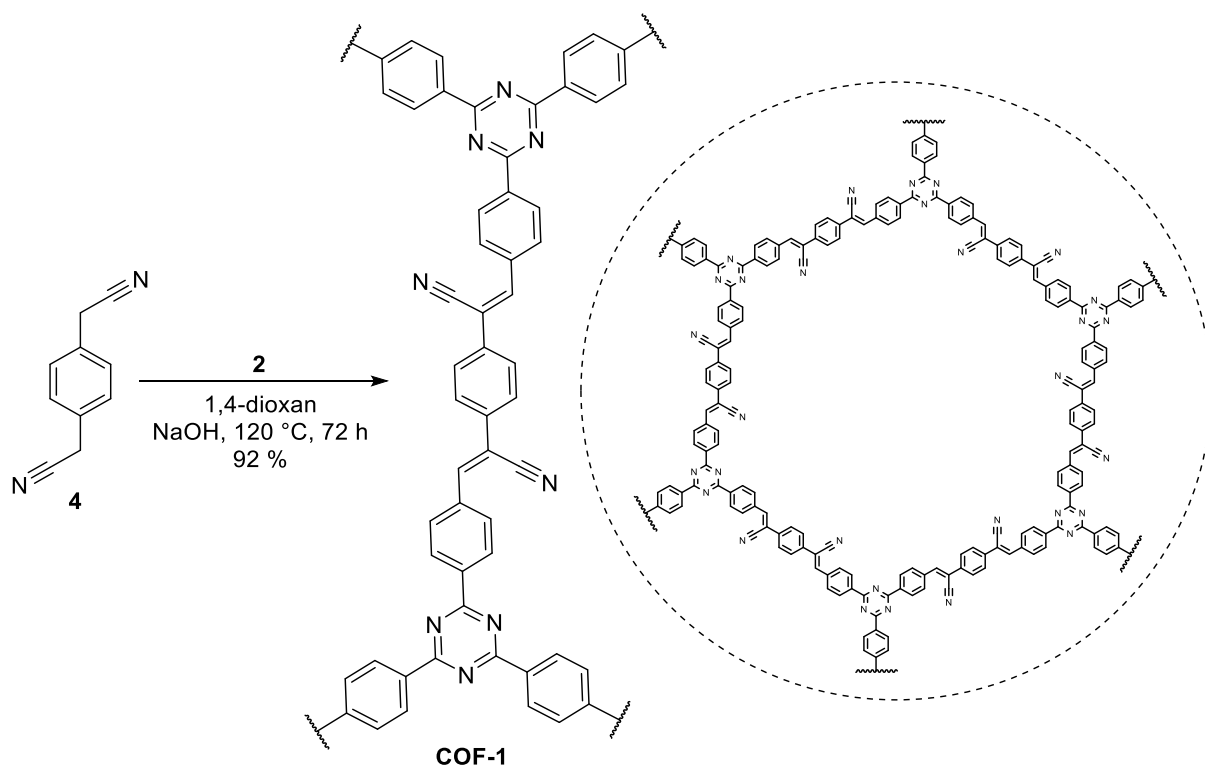


Schéma 1: Syntéza kyan-substituovaného sp^2c -**COF-1** s hexagonální topologií.

Jednou z prvních publikovaných 2D olefinických triazinových sítí byl v roce 2019 **COF-1** (*Schéma 1*). Ten byl konstruován z C_3 -symetrického triazinového aldehydu **2** a z C_2 -symetrického benzendiaceonitrilu **4**, jež disponuje kyselými methylenovými můstky přístupnými pro Knoevenagelovu kondenzaci. Syntéza byla vedena za bazické katalýzy a solvotermálních podmínek poskytující kyan-substituovaný sp^2c -**COF-1** v 92% výtěžku.

Tento materiál vykazoval výborné absorpční vlastnosti světelné energie, a byl proto zkoumán jako uměle vytvořený fotosystém (PSI) pro účely fotosyntézy. **COF-1** demonstroval bezprecedentní katalytickou účinnost při regeneraci příslušného koenzymu a nejlepší výsledky ze všech dosud uměle syntetizovaných PSI.^[21]

Analogicky lze pro tvorbu 2D polymerní sítě využít i benzotriacetonitril **5** s C_3 symetrií. Knoevenagelovou kondenzací s triazinovým prekurzorem **2** vzniká podobný kyan-substituovaný **COF-2** s hexagonální topologií, nicméně s menšími rozměry základní buňky (póry) oproti **COF-1** (Schéma 2). Optimalizované solvotermální podmínky syntézy zahrnovaly DBU jako bázi a *o*-DCB jako výševroucí rozpouštědlo. Při zahřívání reakční směsi na 90 °C byl izolován **COF-2** s vysokým stupněm krystalinity. Následnou post-syntetickou modifikací nitrilových skupin (reagujících s $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$) byl získán vysoce stabilní fluorescenční materiál s amidoximovými terminálními skupinami. Tento materiál vykazuje velice slibné výsledky detekce a extrakce uranových solí UO_2^{2+} .^[22]

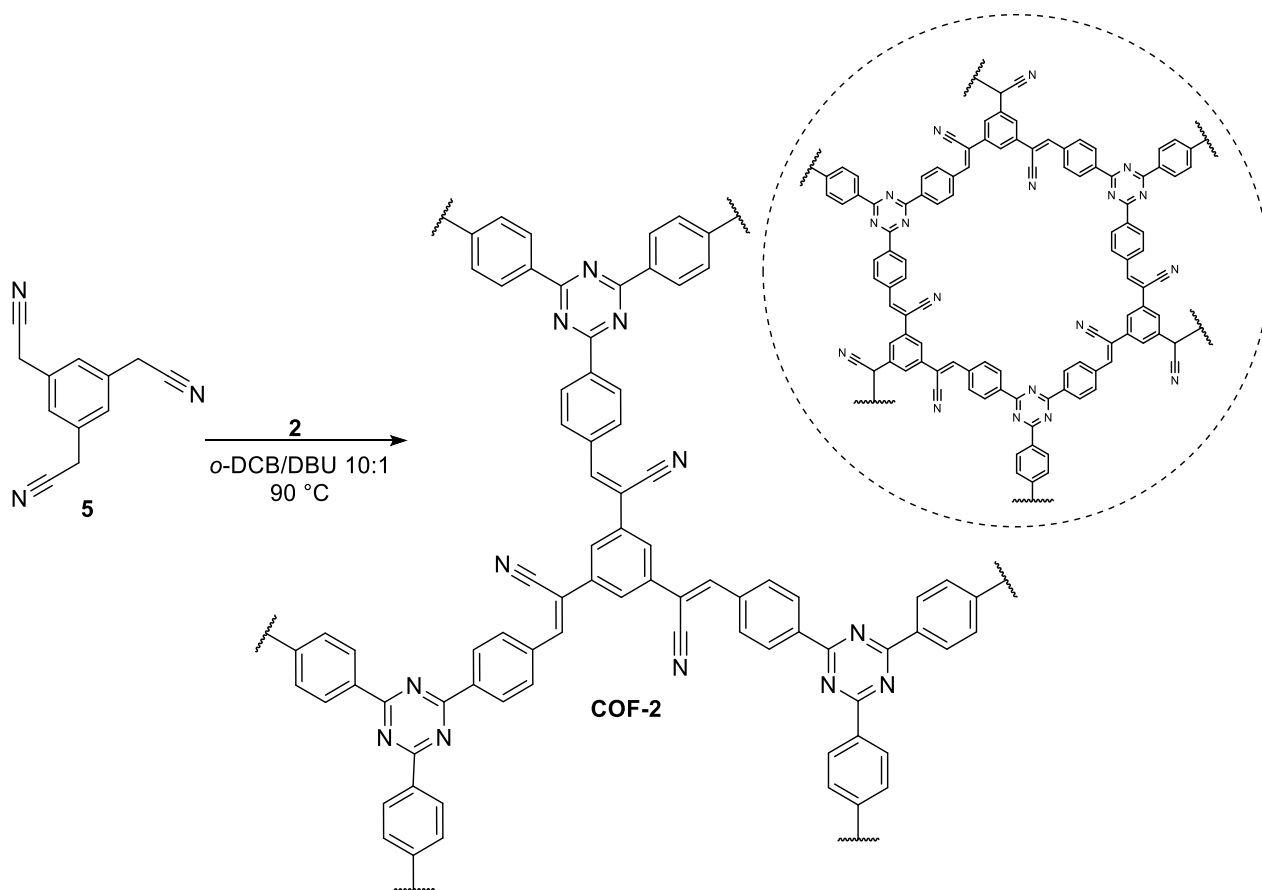


Schéma 2: Syntéza kyan-substituovaného sp^2c -**COF-2** s hexagonální topologií.

„Okyselujícího“ efektu methyl(en)ových skupin na aromatickém jádře lze dosáhnout nejen pomocí výše uvedeného 2-fenylethannitrilového uspořádání, ale rovněž zavedením elektron-akceptorních skupin s $-M$ efektem přímo na aromatické jádro. Takovýmto stavebním

prekurzorem může být např. 2,4,6-trimethylbenzen-1,3,5-trikarbonitril **6**, kde přítomné kyanskupiny umožňují snadnou deprotonaci sousedních methylskupin, které jsou díky tomu opět přístupné Knoevenagelově kondenzaci za vzniku stabilních, nepolarizovaných C=C vazeb. Této olefinační reakce bylo využito při syntéze sp^2c -**COF-3** konstruovaného z C_3 -symetrických monomerů **2** a **6** (Schéma 3). Podmínky poskytující vysoce krystalický 2D **COF-3** zahrnovaly piperidin jako bázi, DMF jako výševroucí rozpouštědlo a vysokou reakční teplotu (170 °C). Výše zmíněná amidoximační reakce dále poskytovala ultrastabilní materiál, který dosahoval výborných optoelektronických a fotokatalytických vlastností. Tento materiál byl tak opět testován v rámci fotoindukované extrakce uranových solí z mořských vod.^[23] Aplikační stránka **COF-3** tak navazuje na předchozí výzkum stejné pracovní skupiny, která vyvinula i výše uvedený **COF-2**.

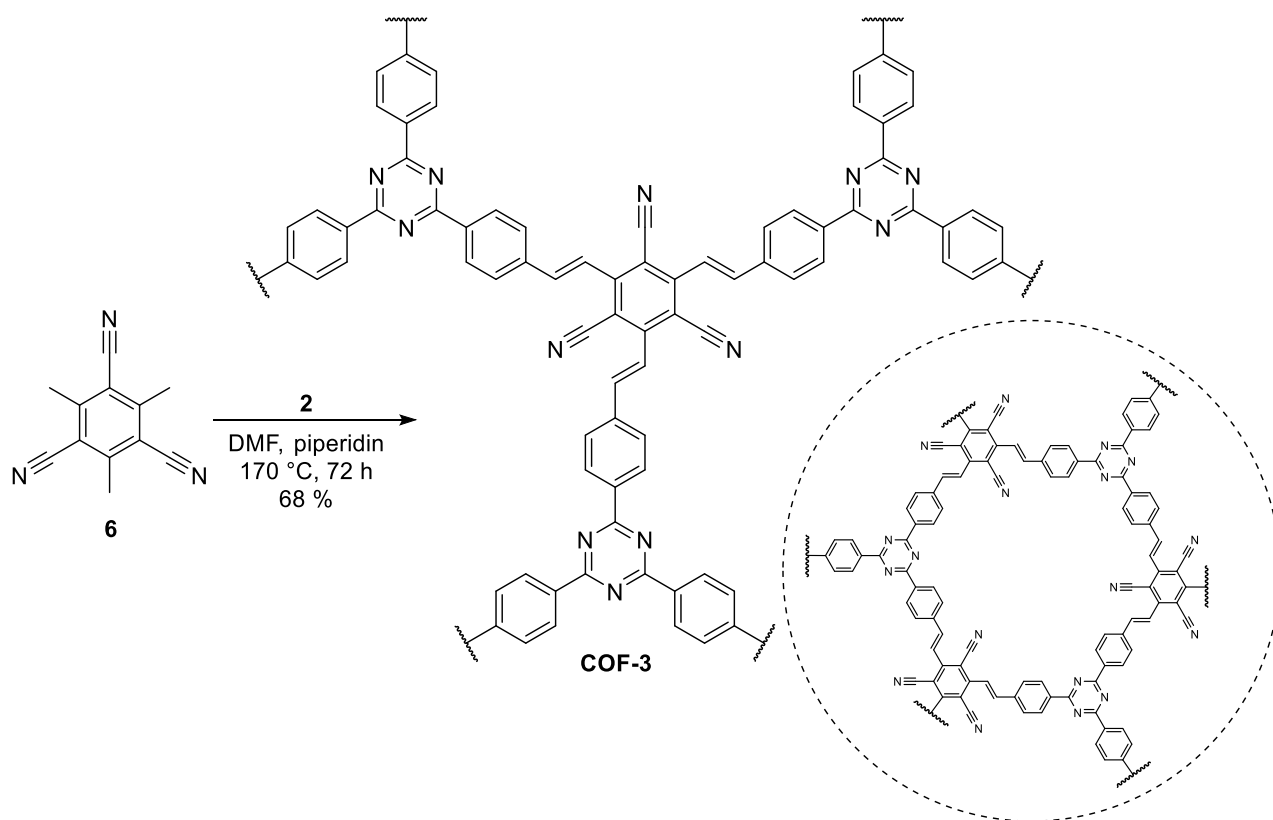


Schéma 3: Syntéza sp^2c -**COF-3** s nepolarizovanou olefinickou vazbou.

Náhrada klasického aromatického π -můstku za heteroaromatický skelet reprezentuje další strategii strukturální modifikace COF výrazně ovlivňující rozložení elektronové hustoty podél 2D polymerní sítě, a tím její optoelektronické vlastnosti. Z tohoto pohledu se jako velmi zajímavý C_2 -symetrický analog k výše uvedenému benzendiacetonitrilu **4** jeví diacetonitril na bázi kondenzovaného benzobisthiazolu **7**. Nicméně všechny pokusy Zhaovy skupiny o přípravu krystalické kovalentní sítě se zabudovaným prekurzorem **7** pomocí bazicky

katalyzované kondenzace selhávaly. Byly proto hledány další možné způsoby katalýzy této kondenzace, přičemž tato výzkumná skupina jako vůbec první nedávno využila octan amonný jako neutrální katalyzátor Knoevenagelovy kondenzace k přípravě odpovídajícího **COF-4** s vysokým stupněm krystalinity (*Schéma 4*). Tento typ katalýzy se jeví jako univerzální platforma pro polykondenzace poskytující řadu krystalických polymerních sítí s kyanovinolenými spojkami. Využití neutrálního katalyzátoru tak přináší novou a jednoduchou cestu přípravy sp^2c -COFs a díky toleranci řady funkčních skupin rozšiřuje škálu potencionálních výchozích monomerů.^[24]

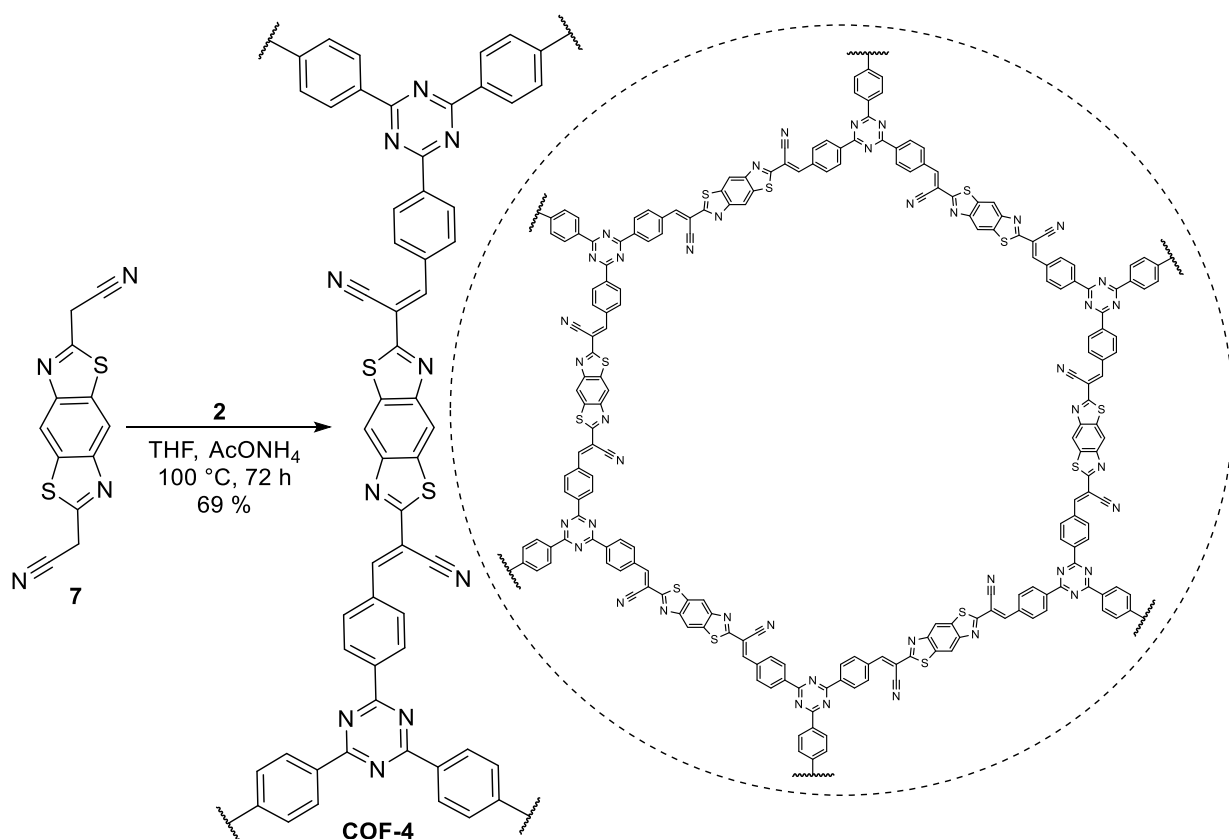


Schéma 4: Syntéza kyan-substituovaného sp^2c -COF-4 s π -můstkem na bázi benzobisthiazolu.

1.6.2. Příklady vybraných kovalentních triazinových sítí vycházejících z 2,4,6-tris(4'-formylbifenyl)-s-triazinu **3**

Prodloužení π -systému o 1,4-fenylenovou jednotku u triazinového prekurzoru **2** vede k trialdehydu **3** s bifenylovými větvemi. Touto snadnou strukturální modifikací lze docílit prodloužení hrany buňky a tím i zvětšení rozměrů jednotlivých pórů 2D CTFs. Oba triazinové prekurzory **2** a **3** vykazují obdobnou reaktivitu (elektrofilitu), v Knoevenagelových kondenzacích tedy C_3 -symetrický aldehyd **3** opět reaguje se substráty nesoucími kyselé methyl(en)ové skupiny (skryté nukleofily). Dalším příkladem takového substrátu může být

2,4,6-trimethylpyridin-3,5-dikarbonitril **8**. Ve své podstatě se jedná o analog trinitrilu **6**, v němž je $-M$ efekt jedné z kyanskupin kompenzován akceptorním charakterem sp^2 -hybridizovaného atomu dusíku uvnitř pyridinového kruhu za současného zachování analogické kyselosti všech tří methylskupin. Těchto předpokladů bylo využito například při syntéze triazinového **COF-5** s nepolarizovanými vinylenovými spojkami (Schéma 5).^[25] V tomto případě byly solvotermální podmínky poskytující krystalický produkt podobné těm, které byly aplikovány u strukturně podobného **COF-3**.

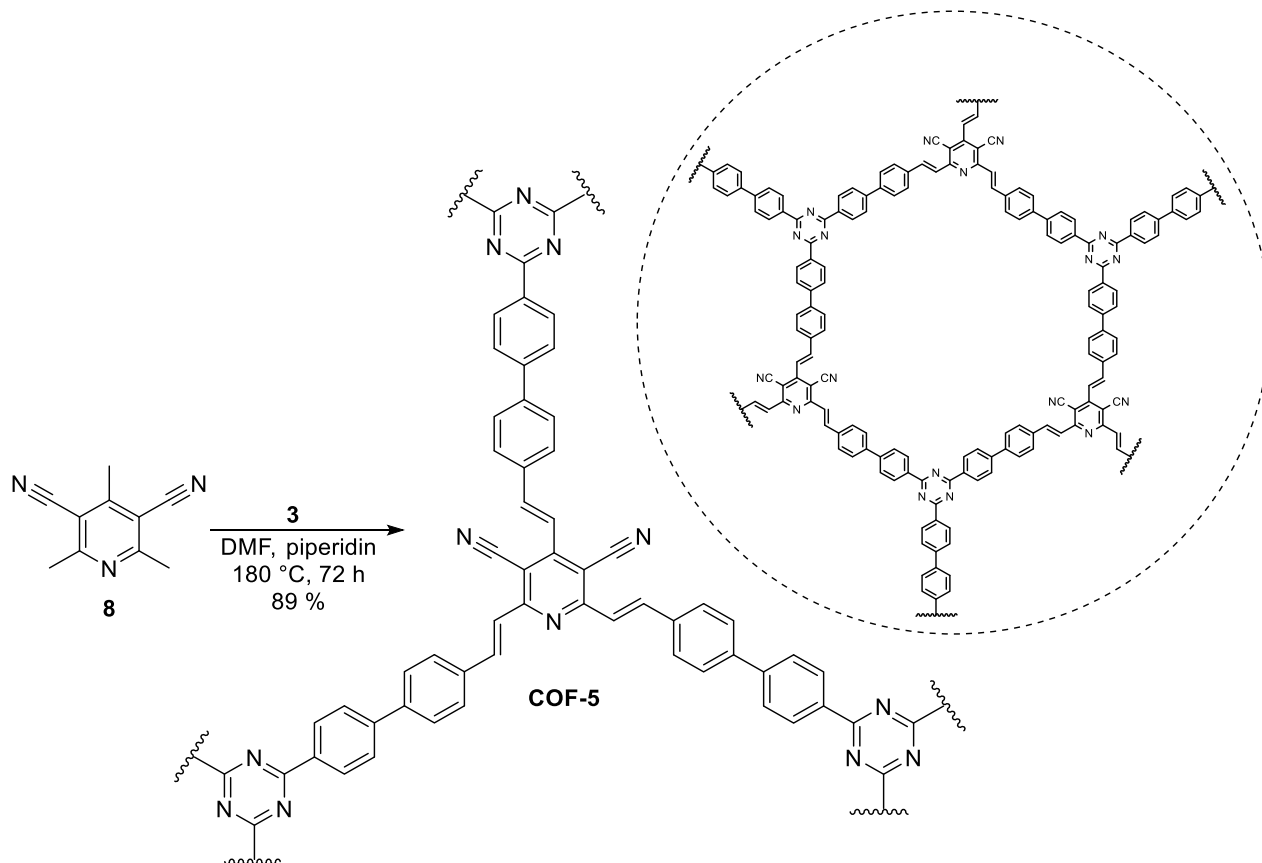


Schéma 5: Syntéza sp^2c -**COF-5** vycházející z 2,4,6-trimethylpyridin-3,5-dikarbonitrilu **8**.

Zcela nový koncept designu COF publikovala v roce 2021 Zhangova výzkumná skupina. Ta vyvinula jednoduchou metodiku přípravy olefinických 2D COFs mající unikátní iontový charakter. Jako nosič iontové povahy vystupuje kvarternizovaný pyridin, jehož prekurzorem je *N*-ethyl-2,4,6-trimethylpyridinium bromid **9**. I tato kvarterní sůl vykazuje dostatečnou kyselost přítomných methylskupin, které mohou opět podléhat polykondenzačním reakcím. Optimalizované solvotermální podmínky poskytující krystalický **COF-6** zahrnují systém výševroucích rozpouštědel (DMF/*o*-DCB) a dimethylamin jako bázi (Schéma 6). Polymerní síť **COF-6** nesoucí ve své páteři centra s permanentním kladným nábojem představuje z hlediska zpracovatelnosti a aplikačního potenciálu zcela novou třídu COFs. Vlastnosti takovýchto sítí lze snadno modifikovat i typem *N*-alkylace a použitého aniontu. Díky

definované struktúre nanokanáleků a rovnoměrné distribuci pozitivně nabitých center uvnitř 2D polymerní sítě lze **COF-6** jednotně složit s polymerní maticí (PEO) a lithnou solí (LiTFSI) za vzniku flexibilního kompozitního materiálu, který vykazuje uspokojivou lithium-iontovou (Li-ion) vodivost. Tento nový typ stabilních iontových COFs může být aplikován zejména v oblasti technologií pro uskladnění elektrické energie.^[26]

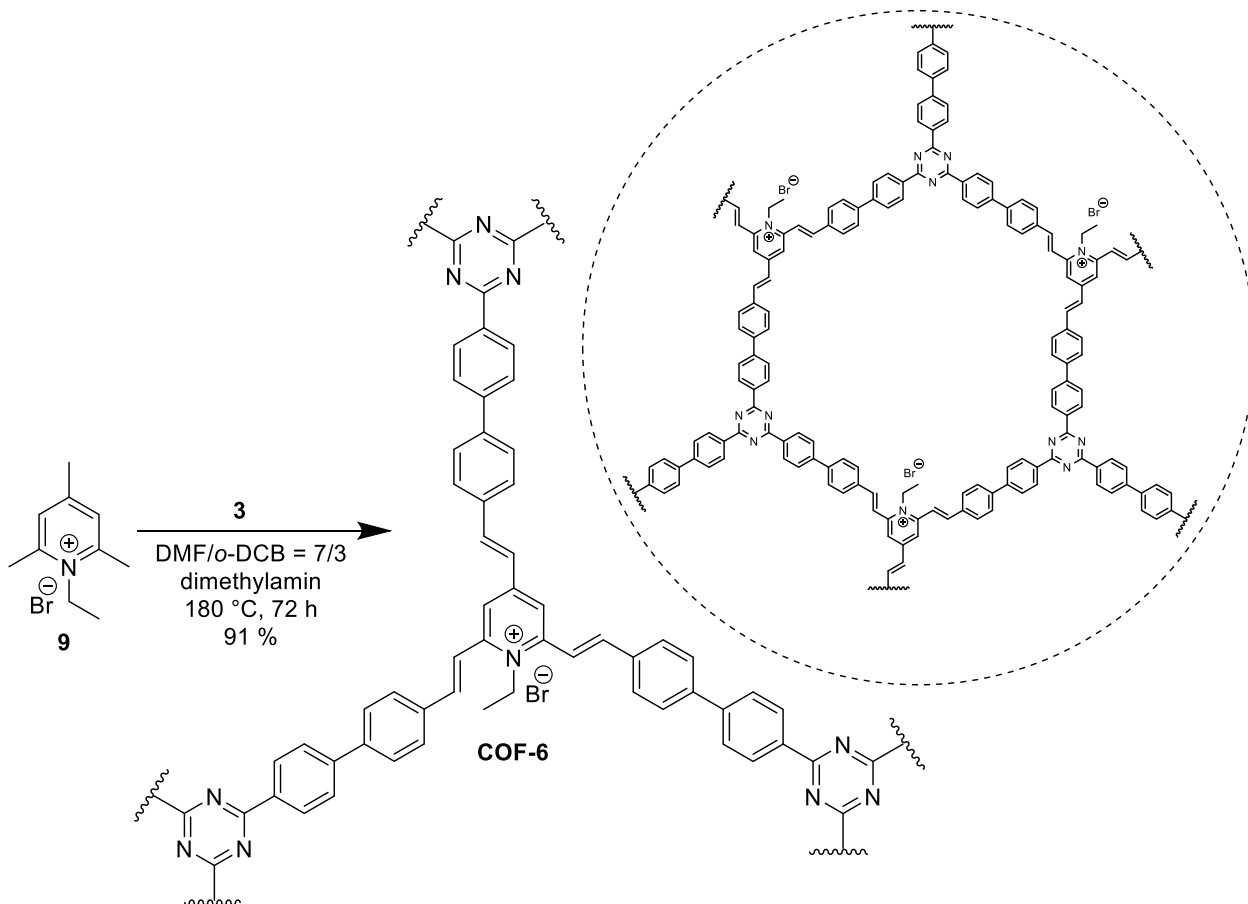


Schéma 6: Syntéza sp^2c -COF-6 s permanentním, definovaným iontovým charakterem.

1.6.3. Příklady vybraných kovalentních triazinových sítí vycházejících z 2,4,6-trimethyl-*s*-triazinu 1

Nejpopulárnější stavební jednotka na bázi triazinu využívaná pro tvorbu nepolarizovaných olefinických vazeb v rámci sp^2c -COFs je reprezentována 2,4,6-trimethyl-*s*-triazinem (TMT) 1.^{[18],[19]} Z pohledu reaktivity v polykondenzačních reakcích vystupuje TMT jako prekurzor s aktivními methylovými skupinami (skryté nukleofily), a to díky silně elektron-akceptornímu charakteru triazinového jádra. TMT tedy velmi snadno podléhá Knoevenagelově kondenzaci za bazické i kyselé katalýzy, a to s širokým portfoliem aromatickým aldehydů. Polykondenzace jsou výhradně vedeny za solvotermálních podmínek,

kteří poskytují materiály s vysokou mírou krystalinity a stability, a to i v silně kyselých a bazických prostředích.^[20]

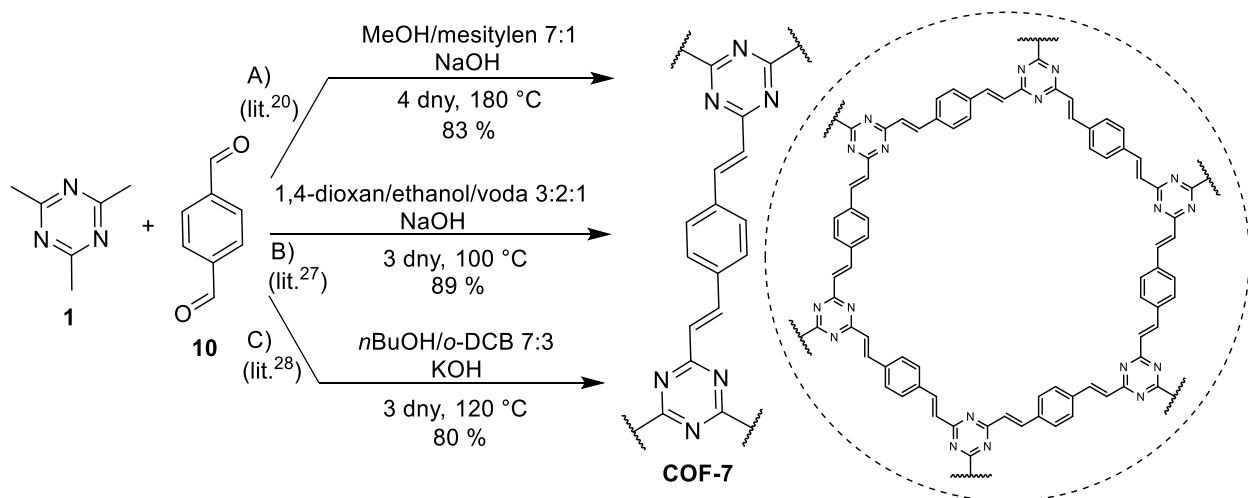


Schéma 7: Bazicky katalyzovaná syntéza sp^2c -COF-7 za optimalizovaných solvotermálních podmínek.

Tereftaldehyd **10** představuje nejjednodušší a současně i komerčně dostupný aromatický aldehyd s C_2 symetrií. Proto první pokusy o přípravu krystalických polymerních sítí založených na TMT **1** byly vedeny právě s tereftaldehydem **10**. V roce 2019 představily tři pracovní skupiny nezávisle na sobě odpovídající COF-7, přičemž krystalického materiálu bylo dosaženo za bazické katalýzy až po rozsáhlé optimalizaci reakčních podmínek, viz podmínky A–C ve Schématu 7.^[20,27,28]

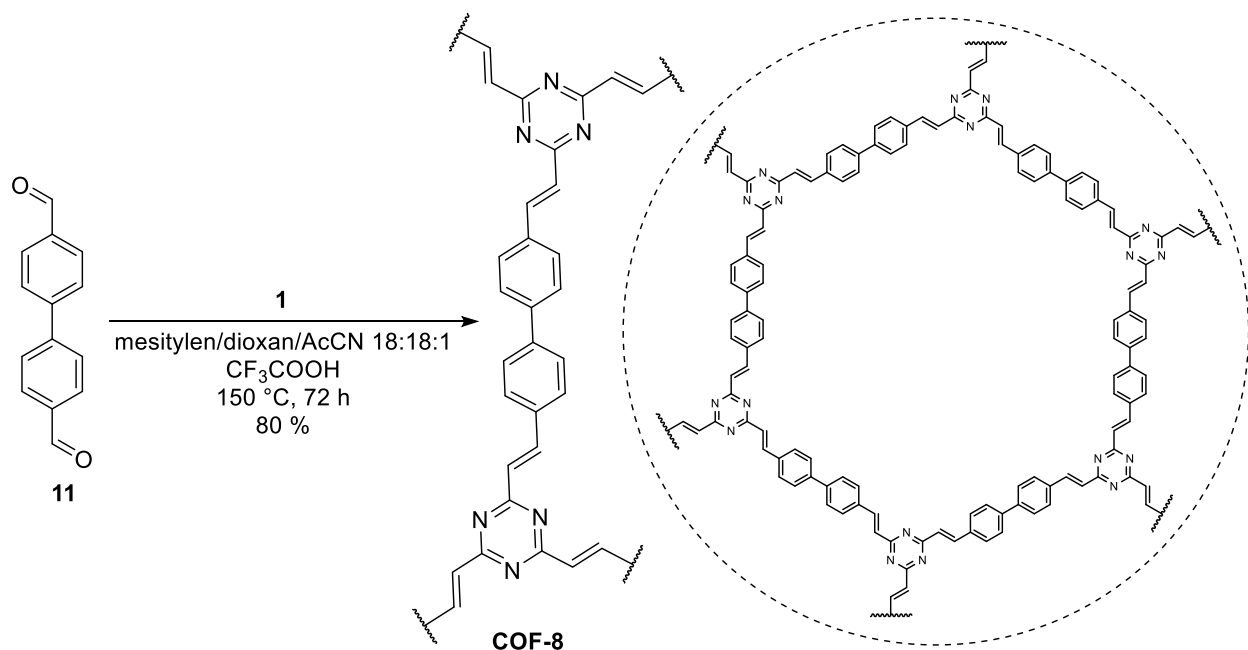


Schéma 8: Kyselé katalyzovaná syntéza sp^2c -COF-8.

Tyto vyladěné podmínky bazicky katalyzovaných kondenzací se staly jistou předlohou při syntézách dalších COFs založených na TMT jednotce. Například podmínky A a B

s optimalizovanými poměry uvedených rozpouštědel byly aplikovány i na kondenzace s dalšími C_2/C_3 -symetrickými di/trialdehydy, jako jsou například 2,5-dimethoxy- nebo 2,5-dihydroxybenzen-1,4-dikarbaldehyd, naftalen-2,6-dikarbaldehyd či tris(4-formyl-fenyl)benzen.^{[19], [26], [27]}

V témže roce (2019) představila Yaghiho pracovní skupina revoluční solvotermální podmínky, které zahrnovaly zcela novou možnost kyselou katalyzovanou kondenzace vedoucí rovněž ke krystalickým COFs. Jako kyselého katalyzátoru bylo využito kyseliny trifluoroctové v rozpouštědlovém systému mesitylen/1,4-dioxan/AcCN 18:18:1. Jako modelová byla představena kondenzace TMT **1** s 4,4'-bifenyldikarbaldehydem **11** poskytující krystalický 2D **COF-8** v 80% výtěžku (*Schéma 8*). Krystalický **COF-8** byl tímto způsobem syntetizován vůbec poprvé, neboť předchozí snahy o jeho syntézu za podmínek bazické katalýzy selhávaly a poskytovaly pouze amorfni produkt.^[29] O dva roky později byla kyselá katalýza aplikována i při přípravě mateřského **COF-7**, který byl za analogických reakčních podmínek izolován v 71% výtěžku rovněž s vysokým stupněm krystalinity.^[30]

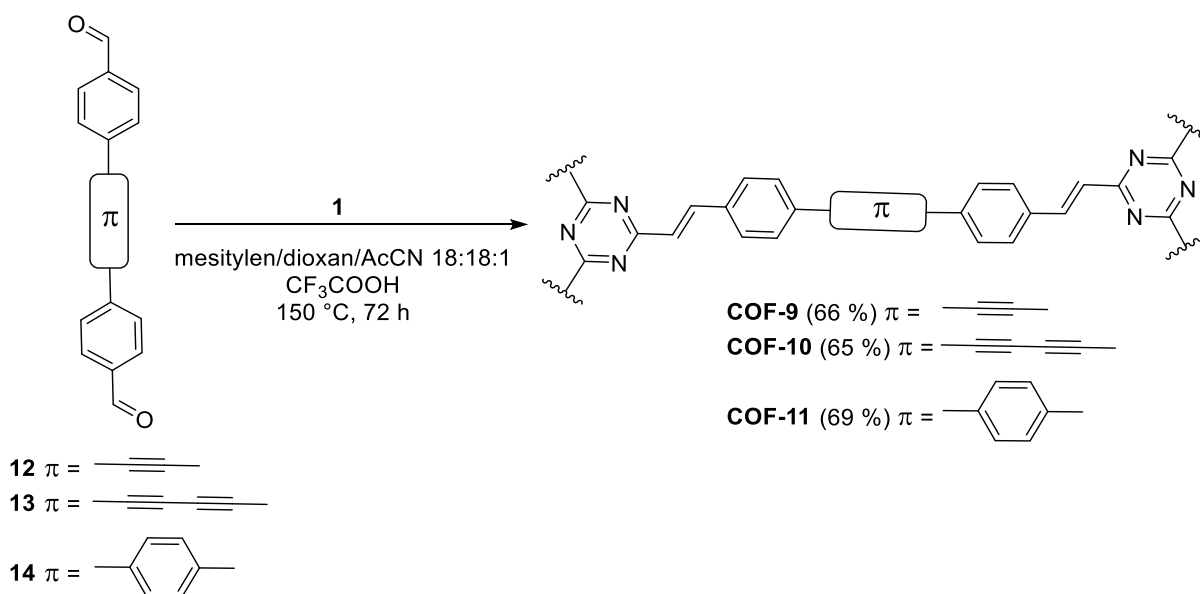


Schéma 9: Syntéza olefinických sp^2c -**COF-9–COF-11** s rozšířeným π -můstkem za univerzální kyselou katalýzou.

Uvedené podmínky kyselou katalyzovanou aldolovou kondenzací zahrnující TMT prekurzor **1** se ukázaly zcela univerzální pro širokou škálu aromatických aldehydů, jak je demonstrováno např. Qiuovou výzkumnou skupinou, která v roce 2021 publikovala syntézu tří nových triazinových kovalentních sítí (*Schéma 9*). Hrany odpovídajících hexagonálních buněk jsou tvořeny π -můstky na bázi difenylacetylenů (**COF-9**), difenylbutadienu (**COF-10**) a terfenylu (**COF-11**). Uvedené materiály byly testovány v rámci fotokatalytické degradace organických kontaminantů. Bylo zjištěno, že inovativní zavedení diacetylenových můstků

zlepšuje delokalizaci π -elektronů a optimalizuje tvary/posuny absorpčních pásů, čímž je významně navýšena fotokatalytická aktivita. Díky tomu zejména **COF-10** vykazoval vynikající aktivitu a mimořádnou stabilitu, čehož bylo využito při ultrarychlé fotokatalytické degradaci organických polutantů, jako je fenol či norfloxacin.^[31]

V rámci dostupných triazinových jednotek je zcela logickou volbou přípravy vinylenových COFs i vzájemná kombinace nukleofilního prekurzoru TMT **1** s elektrofilními aldehydy **2** nebo **3**. Vzájemná aldolová kondenzace prekurzorů **1** a **2** poskytuje stabilní polymerní síť **COF-12**, která je bohatá na triazinové jednotky, což může být žádoucí v řadě aplikačních oborů. Její přípravu je možné katalyzovat jak za bazických (metoda D), tak i kyselých podmínek (metoda E, viz *Schéma 10*), oba přístupy poskytují velmi stabilní olefinický **COF-12** s vysokým stupněm krystalinity.^{[32], [33]}

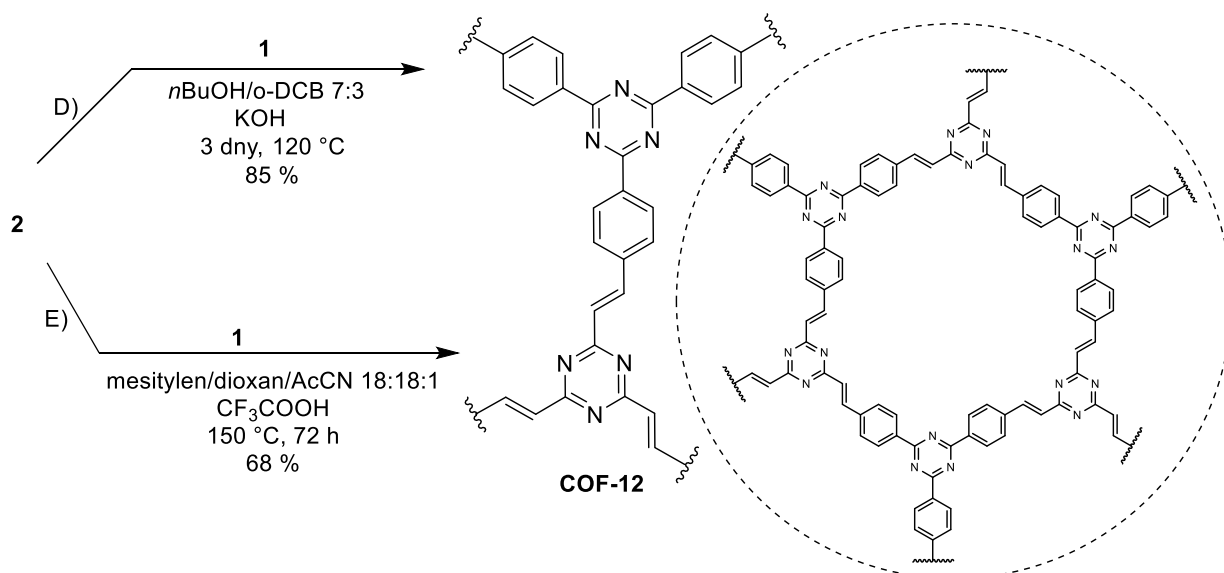


Schéma 10: Syntéza olefinické triazinové sítě **COF-12** pomocí bazické i kyselé katalýzy.

Z uvedených příkladů syntéz nových triazinových COFs spojených stabilními vinylenovými vazbami jasně vyplývá, že požadované krystalinity cílových materiálů je docíleno pouze tehdy, jsou-li solvotermální podmínky nastaveny přesně tak, aby zaručovaly dostatečnou reverzibilitu vzájemné kondenzační reakce mezi oběma stavebními prekurzory. Je zcela zřejmé, že zásadní vliv na reverzibilitu kondenzace má především typ zvolené katalýzy a konkrétní výběr katalyzátoru, elektrofilita a planarita výchozích aromatických aldehydů, acidita methyl(en)ových můstků u nukleofilních substrátů, respektive rozloha π -systému definující velikost hrany patřičné buňky. Syntéza nových sp^2c -COFs s dostatečnou mírou krystalinity tedy není vůbec banální a vyžaduje skutečně důslednou optimalizaci reakčních podmínek.

2. EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

2.1. Obecné metody

Rozpouštědla a činidla použitá při syntéze byla zakoupena od komerčních dodavatelů, jako je Aldrich, TCI, Fluka nebo Penta a byla použita bez dalšího čištění. Použitá rozpouštědla byla odpařována na odparce Heidolph Laborota 4001. Sloupcová chromatografie byla prováděna na silikagelu (SiO₂ 60, velikost částic 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 (254 nebo 360 nm). Bod tání byl stanoven v otevřené kapiláře na přístroji Buchi B-540. ¹H a ¹³C NMR spektra byla měřena v CDCl₃ při 25 °C na přístroji *Bruker AscendTM* při frekvencích 500/125 MHz pro ¹H resp. ¹³C spektrum. Chemické posuny jsou uvedeny v jednotkách ppm relativně k signálu Me₄Si. Reziduální signál rozpouštědla byl použit jako vnitřní standard (CDCl₃ – 7,25 a 77,23 ppm pro ¹H- resp. ¹³C-NMR spektrum). Interakční konstanty (*J*) jsou uvedeny v Hz. Pozorované signály jsou popsány jako d (dublet) a m (multiplet). IČ spektra byla měřena na FT-IR spektrometru Nicolet iS50 s diamantovým ATR nástavcem. Hmotnostní spektrum s vysokým rozlišením bylo měřeno metodou „dried droplet“ pomocí MALDI hmotnostního spektrometru *LTQ Orbitrap XL* (Thermo Fisher Scientific) vybaveného dusíkovým UV laserem (337 nm, 60 Hz). Spektrum bylo měřeno v režimu pozitivních iontů, v normálním hmotnostním rozsahu s rozlišením 100 000 při *m/z* = 400. Jako matrice byla použita 2,5-dihydroxybenzoová kyselina (DHB). Míra krystalinity byla ověřována metodou práškové rentgenové difrakce na rentgenovém difraktometru Malvern Panalytical Empyrean s měděnou anodou ($\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$). Měření bylo prováděno v uspořádání Bragg Brentano. Na straně dopadajícího svazku byla použita programovatelná divergenční clona zajišťující konstantní délku ozařovaného vzorku nastavená na 10 mm. Šířka svazku byla maskou omezena na 10 mm. Byla použita nožová clona pro snížení rozptýleného záření při velmi malých úhlech. Na difraktující straně je přístroj opatřen detektorem PIXcel^{3D}. Vzorky byly měřeny v rozsahu 2–50 ° 2 θ , s krokem 0,026 °. Některé vzorky byly nanášeny na tenkou vrstvu Lukosanu pro lepší planaritu vzorku.

Obecná metoda syntézy COF-7: Knoevenagelova kondenzace byla vedena dle modifikovaného literárního postupu.^[30] Do uzavíratelné nádoby bylo předloženo 50 mg (0,375 mmol) tereftaldehydu **15** a 31 mg (0,25 mmol) TMT **1**. Výchozí látky byly rozpuštěny v příslušných organických rozpouštědlech (2,25 ml mesitylenu, 2,25 ml 1,4-dioxanu) a poté byl

EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

přidán 1 ml kyseliny trifluoroctové. Po zajištění požadované reakční atmosféry a tlaku byla nádoba hermeticky uzavřena. Reakční směs byla zahřívána na teplotu 150 °C po dobu 72 hodin. Vyloučená sraženina byla odfiltrována a výsledný produkt byl promýván acetonem, methanolem a roztokem 0,1 mol/l NH₄OH ve vodném methanolu (50 wt%). Následně byl produkt umístěn do patrony Soxhletova extraktoru, v níž byl promýván horkým methanolem po dobu 12 hodin. Poté byl produkt sušen za vakua při teplotě 110 °C po dobu 5 h. Po vysušení byl produkt zvážen a v lékovce umístěn do exsikátoru.

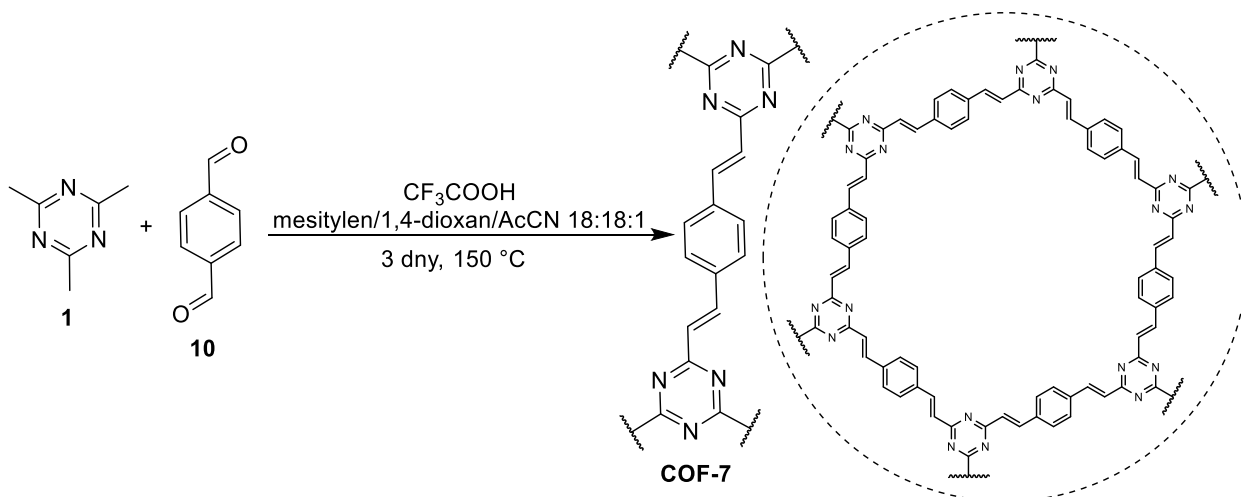


Schéma 11. Obecné schéma kyselého katalyzované přípravy COF-7.

2.2. Příprava modelové sloučeniny A1

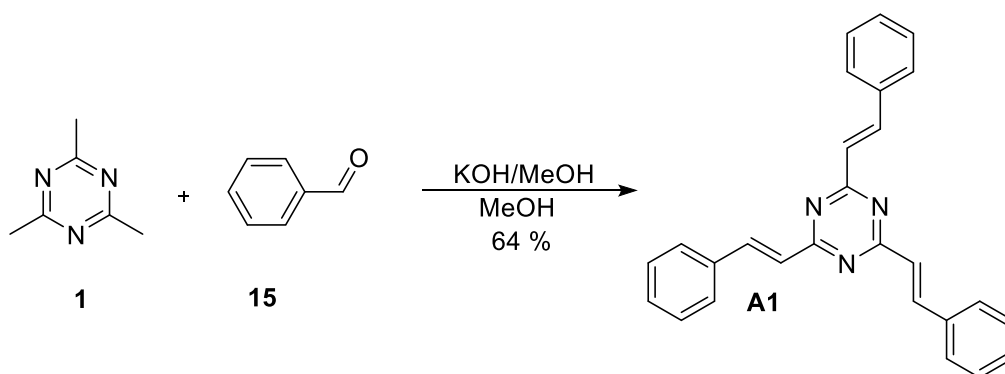


Schéma 12: Syntéza modelové sloučeniny A1 Knoevenagelovou kondenzací.

Do 50 ml baňky byl předložen TMT 1 (30 mg, 0,24 mmol) a 2,5 ml 20% roztoku KOH v MeOH, roztok byl míchán po dobu 10 min. Následně byl k roztoku přidán benzaldehyd 15 (104 mg, 0,96 mmol) rozpuštěný v 2,5 ml MeOH. Reakční směs byla za míchání pod zpětným chladičem zahřívána k varu po dobu 3 hodin. Reakční směs byla ochlazena na 0 °C a vyloučený produkt byl odfiltrován a promyt studeným MeOH (30 ml). Surový produkt byl čištěn pomocí sloupcové chromatografie. Tímto způsobem bylo izolováno 60 mg (64%) (lit.^[16] 77 %) bílé

EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

pevné látky **A1**. $R_f = 0,6$ (SiO₂; DCM/hexan 2:1). $B_t = 226\text{--}228$ °C (lit.^[34] 225–227 °C). ¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃, 25 °C): $\delta = 8,29$ (d, 3H, $J = 16,0$ Hz, $-\text{CH}=\text{}$), $7,69$ (d, 6H, $J = 7,0$ Hz, CH_{Ar}), $7,45\text{--}7,38$ (m, 9H, CH_{Ar}), $7,18$ ppm (d, 3H, $J = 16,0$ Hz, $-\text{CH}=\text{}$). ¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃, 25 °C): $\delta = 171,52$; 141,95; 135,69; 130,14; 129,16; 128,4; 126,47 ppm. HR-FT-MALDI-MS (DHB) m/z : vypočteno pro C₂₇H₂₂N₃ ([M+H]⁺): 388,18082; nalezeno 388,18082. IR (neat): $\nu = 3003, 1637, 1500, 1371, 988, 740, 686, 555$ cm⁻¹.

3. VÝSLEDKY A DISKUSE

3.1. Úvodní shrnutí

Tato práce se věnuje problematice syntézy nové generace 2D kovalentních organických sítí založených na olefinickém spojovacím motivu. Rozšiřuje tak předchozí výzkum vědecké skupiny prof. Bureše, která se daným tématem zabývá od roku 2020. Tato bakalářská práce tak plynule navazuje na diplomovou práci Ing. Kateřiny Štursově,^[16] která se ve svém výzkumu rovněž věnovala syntéze sp^2 c-COF vycházejících z TMT. Jelikož v době jejího studia nebyl kvůli pandemické situaci dostatečný časový prostor pro systematickou optimalizaci všech navržených reakčních podmínek, jsou tyto optimalizační experimenty, a to konkrétně pro **COF-7**, dokončeny v této bakalářské práci. Cílem tohoto výzkumu bylo tedy především využít předchozích poznatků o syntéze **COF-7** a dokončit systematický „screening“ reakčních podmínek. Hlavní výzvou pak bylo sledování vývoje krystalinity připraveného **COF-7**, jehož syntéza byla vedena od experimentálně i laboratorně specifických podmínek po rutinní postupy zahrnující běžné laboratorní vybavení. Krystalinita a konektivita vazeb všech syntetizovaných materiálů byla blíže zkoumána pomocí rentgenové práškové difrakce (PXRD) a IČ spektroskopie.

3.2. Syntéza 2D kovalentní olefinické sítě **COF-7**










Experimentální část této bakalářské práce se primárně věnuje kyselé katalyzované syntéze polymerního **COF-7**, který lze připravit Knoevenagelovou kondenzací mezi TMT **1** a tereftaldehydem **10** (viz kapitola 1.6.3 a *Schéma 11*). **COF-7** s vysokou mírou krystalinity byl do roku 2021 připraven pouze za bazické katalýzy, proto se Ing. Štursová ve své diplomové práci věnovala přípravě krystalického **COF-7** za využití kyselé katalýzy, analogicky s originálně vyvinutým protokolem.^[29] Na základě pilotních optimalizací tohoto protokolu byly skutečně v rámci její diplomové práce připraveny materiály na bázi **COF-7** s vysokou mírou krystalinity,^[16] nicméně v témže roce (2021) byla tato kyselé katalyzovaná syntetická cesta poskytující krystalický **COF-7** oficiálně publikována čínskými autory.^[30] Publikovaná syntetická cesta se shoduje s původním Yaghiho protokolem,^[29] využívá tedy tlustostěnnou zatavitelnou skleněnou ampuli, zdroj hlubokého vakua, sonifikaci anebo manipulaci s kapalným N_2 . Představené podmínky však můžeme dodržet pouze na specializovaném pracovišti, s použitím vhodného laboratorního nádobí a vybavení.

Primární snahou této experimentální práce tedy bylo připravit **COF-7** za podmínek, které dle možností našeho pracoviště co možná nejlépe kopírují postup čínských autorů,^[30]

VÝSLEDKY A DISKUSE

a poté ověřit krystalinitu získaného materiálu. Následně systematicky měnit reakční podmínky tak, aby byla postupně zjednodušována syntéza a odbourávány nároky na specifické laboratorní vybavení a techniky. Závěrečné porovnání krystalinity materiálů získaných „benchmarkovou“ reakcí a optimalizačními postupy by mělo jasně odpovědět na otázku závislosti kvality produktu na nastavených reakčních podmínkách.

Tabulka 1. Shrnutí experimentálních modifikací při syntéze **COF-7**.

Exp.	Reakční nádoba		Uzavřeno za tlaku	Přítomnost AcCN	Ostatní modifikace	Výtěžek (%)	Foto produktu
	Zatavitelná zábrusová zkumavka	ampule Schlenkova typu					
1 (OP)	<input checked="" type="checkbox"/>		vakuum (< 1 Torr)	<input checked="" type="checkbox"/>		17	
2	<input checked="" type="checkbox"/>		vakuum (< 1 Torr)	<input checked="" type="checkbox"/>	zahříváno v oleji	15	
3	<input checked="" type="checkbox"/>		vakuum (< 1 Torr)	<input checked="" type="checkbox"/>	pětinasobná navážka	34	
4	<input checked="" type="checkbox"/>		vakuum (< 1 Torr)	<input checked="" type="checkbox"/>		16	
5	<input checked="" type="checkbox"/>		vakuum (< 1 Torr)	<input checked="" type="checkbox"/>	1x „freeze-pump- thaw“ cyklus	63	
6	<input checked="" type="checkbox"/>		vakuum (~ 10 Torr)	<input checked="" type="checkbox"/>		56	
7		<input checked="" type="checkbox"/>	vakuum (~ 10 Torr)	<input checked="" type="checkbox"/>		75	
8		<input checked="" type="checkbox"/>	atm. (vzduch)	<input checked="" type="checkbox"/>		25	
9		<input checked="" type="checkbox"/>	atm. (Ar)	<input checked="" type="checkbox"/>		24	

Obecný postup přípravy **COF-7** je uveden v kapitole 2.1 a zahrnuje informace o navážkách výchozích látek, objemech rozpouštědel a o izolaci a purifikaci připravených materiálů. *Tabulka 1* následně shrnuje syntetické modifikace původního čínského protokolu

(OP).^[30] K dispozici jsou i fotografie izolovaných prášků, jejichž barva se pohybuje od žluté po hnědooranžovou.

3.2.1. Syntetické modifikace přípravy COF-7

V rámci prvního experimentu (OP) bylo snahou syntetizovat **COF-7** analogicky dle čínského originálního protokolu.^[30] Jako zatavitelná reakční nádoba byla zvolena silnostěnná zábrusová zkumavka NZ 14/23 o průměru 18 mm, délce 180 mm, tloušťce stěny 1,8 mm a objemu 18 ml. Zúžené hrdlo v horní třetině (vnitřní průměr 5 mm) umožňovalo snadné zatavení zkumavky za vakua. Přítomný zábrus dále umožňoval propojení zkumavky s vakuuminertní linkou pomocí fajfky. Do silnostěnné zkumavky bylo předloženo 0,075 mmol tereftaldehydu **10** a 0,05 mmol TMT **1**. Pro přesné navážení výchozích látek byly využity analytické váhy. Pomocí automatické pipety byla do zkumavky přidána rozpouštědla (450 μ l mesitylenu, 450 μ l 1,4-dioxanu a 25 μ l AcCN) a 200 μ l kyseliny trifluoroctové. Zkumavka byla následně umístěna do Dewarovy nádoby s kapalným N₂, čímž došlo ke ztuhnutí celé reakční směsi. Poté byla zkumavka připojena k vakuuminertní lince a reakční atmosféra nad ztuhlou směsí byla evakuována pomocí rotační olejové vývěvy poskytující tlak nižší než 1 Torr. Přívod vakua byl na lince uzavřen a zkumavka byla sonifikována ve vodní lázni při teplotě 25 °C, čímž došlo k roztavení reakční směsi a jejímu odplynění. Tento popsáný tzv. „freeze-pump-thaw“ cyklus byl ještě dvakrát opakován. Následné finální zmrazení reakční směsi a přivedení hlubokého vakua umožnilo zatavení zkumavky v místě zúženého hrdla pomocí ručního propanbutanového hořáku (torch), což zaručovalo udržení hlubokého vakua po celou dobu syntézy. Zkumavka byla zanořena do bloku s pískem (do výšky hladiny reakční směsi) a reakční směs byla zahřívána na teplotu 150 °C po dobu 72 h. V průběhu reakce byl pozorován vznik sraženiny v roztoku a rovněž tvorba amorfního prstence po obvodu zkumavky nad hladinou (vzlínání reakční směsi). Po uplynutí reakční doby byla zkumavka ochlazená a její vrchní část byla naříznuta po obvodu nožem na sklo. Otevření zatavené nádoby bylo realizováno mechanicky lomem, a to po zahřátí vrypu pomocí hořáku a následném prudkém zchlazení skla mokrou manžetou. Po otevření byla vzniklá sraženina odfiltrována, nežádoucí amorfní prsteneček přitom zůstal nalepen na stěně zkumavky. Sraženina produktu byla izolována jako nadýchaný žlutý prášek (viz foto v *Tabulce 1*), naopak prsteneček byl tvořen oranžovočerveným amorfním materiálem připomínajícím fólii. Tvorba tohoto nežádoucího prstence rovněž významně snižovala izolovaný výtěžek produktu (17 %). Tento „benchmarkový“ postup se stal odrazovým bodem pro další syntetické modifikace. Princip purifikace sraženiny **COF-7** je popsán v obecné metodě (kapitola 2.1.) a v průběhu všech modifikací byl vždy zachován.

Smyslem purifikace bylo odstranění všech rozpustných nečistot a neutralizace zbytkové kyseliny trifluoroctové. Během sušení docházelo k nabití materiálu statickou elektřinou, což znesnadňuje veškerou další manipulaci. Proto bylo nutné vzorky po vysušení zbavit náboje uzemněním. Díky pozorované silné hygroskopicitě **COF-7** v přechozí práci^[16] byly materiály skladovány v exsikátoru.

Díky významné tvorbě amorfního prstence zahrnovala první syntetická modifikace (**experiment 2**) změnu v zahřívání reakční směsi. Zatavená zkumavka byla zanořena až po svůj horní okraj do olejové lázně, což garantuje rovnoměrné vyhřívání po celém povrchu zkumavky. Nicméně tvorba amorfního prstence nebyla změnou zahřívacího média potlačena a sraženina **COF-7** byla opět izolována ve srovnatelném výtěžku (15 %). Přesto byl tento typ záhřevu aplikován i u všech navazujících experimentů.

Postupy izolace, purifikace a následné manipulace s materiálem **COF-7**, který je získán pouze v řádu jednotek mg, jsou obtížné a ztrátové. Reakční „scale-up“ byl proto další logickou variantou syntetické modifikace. V rámci **experimentu 3** bylo tedy navýšeno množství reaktantů a rozpouštědel na pětinasobné množství (navážky a objemy součástí obecného postupu v kapitole 2.1.). Díky tomu byl již **COF-7** izolován v uživatelsky přívětivějším množství v řádu desítek mg (34 %). Pětinasobné navážky reaktantů a objemy rozpouštědel byly dále využity i u všech navazujících experimentů.

Dále byl sledován vliv přítomnosti AcCN na kvalitu izolovaného **COF-7**. Dle originálního protokolu zaujímá pouze 1/37 objemu ve směsi rozpouštědel (mesitylen/dioxan/AcCN 18:18:1), proto se jeví jeho význam v reakční směsi jako diskutabilní až bezvýznamný. Reakční směs v rámci **experimentu 4** tedy neobsahovala žádný AcCN, rozpouštědlový systém byl tvořen pouze směsí mesitylen/dioxan 1:1.

Úplné odstranění vzdušné atmosféry nad reakční směsí a odplynění rozpouštědel je realizováno třemi opakujícími se „freeze-pump-thaw“ cykly. Opakování těchto cyklů výrazně prodlužuje přípravu vlastního experimentu. Proto byl následně studován vliv počtu těchto cyklů na kvalitu výsledného materiálu **COF-7**. **Experiment 5** tedy zahrnoval pouze jeden „freeze-pump-thaw“ cyklus. Nicméně následné experimenty 6 a 7 byly opět realizovány se třemi cykly.

Drahé rotační olejové vývěvy poskytující hluboké vakuum (< 1 Torr) rovněž nejsou standardním vybavením každé organické laboratoře. Levnější variantu, dostupnou ve většině laboratoří, reprezentují membránové vývěvy, které však poskytují výrazně nižší vakuum (běžně více jak 10 Torr). Proto byl dále sledován vliv tlaku na kvalitu izolovaného **COF-7**. V rámci **experimentu 6** byla tedy reakční směs zatavena za tlaku ~ 10 Torr.

Ekonomická náročnost syntézy spočívá i v použití jednorázových zábrusových zkumavek. Rovněž jejich zatavování za hlubokého vakua a mechanické otevírání lomem nepatří z pohledu bezpečnosti práce ke zcela běžným postupům. Tyto postupy již vyžadují určitou zručnost, samozřejmostí je využití všech standardních ochranných pomůcek. Odbourání výše zmíněných neduhů je možné pomocí náhrady tlustostěnné zkumavky za komerční skleněnou ampuli Schlenkova typu. Tato ampule o objemu 25 ml je opatřena zábrusovým uzávěrem a bočním skleněným kohoutem pro přívod vakua. Šroubovací uzávěr a boční kohout umožňují bezproblémové uzavírání a otevírání této nádoby a rovněž její opětovné využití. Nicméně obě tyto části nezaručují z konstrukčního hlediska úplnou těsnost Schlenkovy nádoby, s postupujícím časem tedy může docházet k nárůstu tlaku v ampuli, což může výrazně ovlivnit rovnováhu vody v reakční směsi a proces nukleace. Vliv reakční nádoby byl tedy sledován v rámci **experimentu 7**, přičemž ostatní parametry reakce byly analogické s experimentem 6.

Dokonale uzavíratelná reakční nádoba, „freeze-pump-thaw“ cykly a potřeba hlubokého vakua patří spolu s dlouhým reakčním časem mezi hlavní faktory nízké průmyslové atraktivity solvotermální metody syntézy COF. Vliv těchto faktorů byl studován v rámci **experimentu 8**, ve kterém došlo k výraznému zjednodušení vlastní přípravy **COF-7**. Do Schlenkovy ampule byly předloženy výchozí látky a rozpouštědla a po homogenizaci směsi byla ampule uzavřena za laboratorního tlaku pod vzdušnou atmosférou. Reakční doba a teplota zůstaly neměnné. Je samozřejmé, že zahřátím reakční směsi došlo k nárůstu tlaku v ampuli díky varu směsi rozpouštědel. Tento tlak však nebyl blíže detekován.

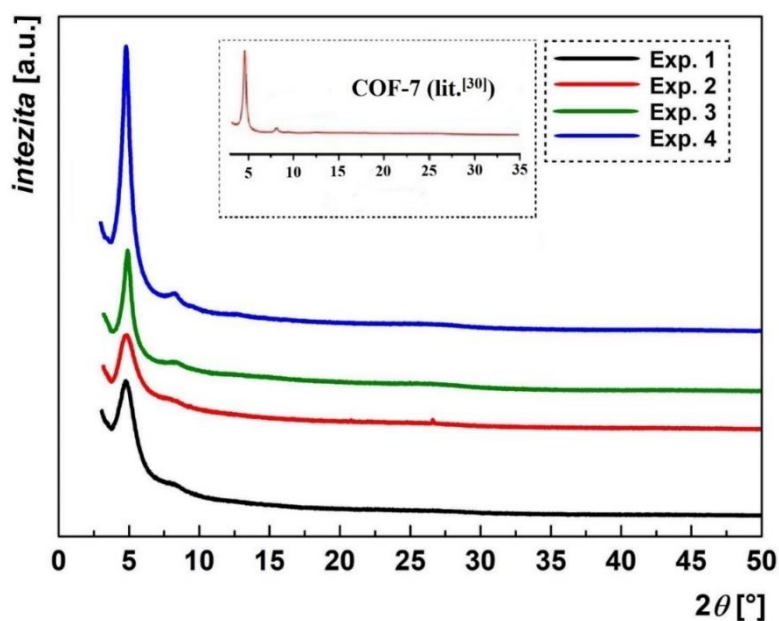
Poslední syntetická modifikace spočívala v náhradě vzdušné atmosféry za inertní atmosféru argonu a v mírném navýšení tlaku ve skleněné ampuli. V rámci **experimentu 9** byla ampule s reakční směsí profouknuta Ar a uzavřena pod nátokem argonu za mírného přetlaku.

3.2.2. Modelová sloučenina A1

V rámci experimentální části byla rovněž syntetizována a plně charakterizována nízkomolekulární modelová sloučenina **A1** (viz kapitola 2.2.). Tato látka byla připravena bazicky katalyzovanou kondenzací mezi TMT **1** a benzaldehydem **15** dle postupu z diplomové práce K. Štursové.^[16] Tato nízkomolekulární sloučenina **A1** obsahuje stejné strukturní motivy a typy vazeb jako polymerní **COF-7**. Dá se proto využít jako srovnávací analog při strukturní charakterizaci **COF-7** v rámci analýzy IČ spekter.

3.3. Rentgenová strukturní analýza

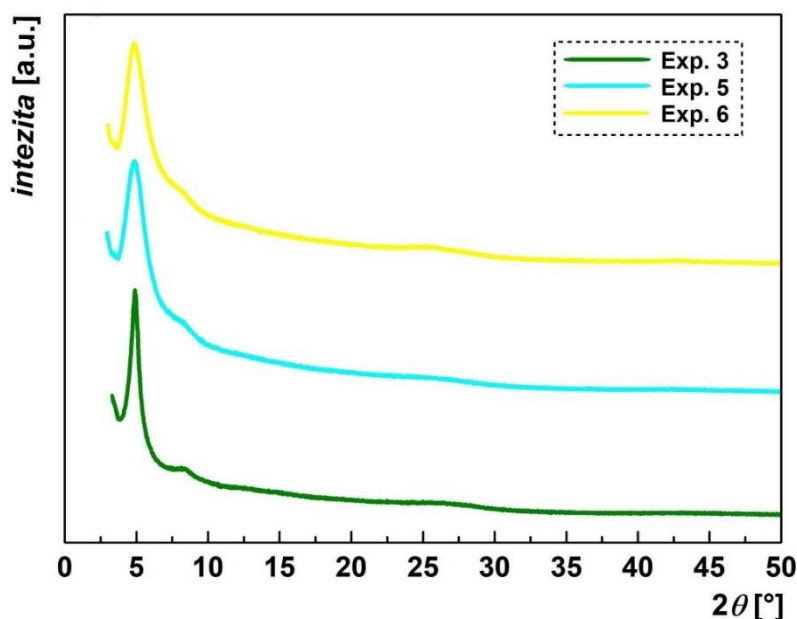
Krystalinita připravených prášků **COF-7** byla ověřena pomocí práškové rentgenové difrakce (PXRD). Jedná se o metodu, která je založena na difrakci rentgenových paprsků s mikrokrytalickými prášky, ze získaného difrakčního záznamu lze pak posuzovat míru pravidelnosti/uspořádanosti analyzovaného materiálu. Odezvou amorfního materiálu v PXRD záznamu je pouze zvlněná základní linie bez přítomných píků. Přítomnost píků v záznamu naopak indikuje jistou míru krystalinity vzorku. Typický difrakční záznam krystalické polymerní COF sítě je tvořen ostrým píkem při nízkých úhlech ($2\theta = 3\text{--}6^\circ$). Ten je pro tyto materiály zcela charakteristický. Jeho nejsilnější difrakční intenzita v celkovém záznamu je dána vysoce pravidelným (periodickým) nadmolekulárním uspořádáním analyzovaného vzorku a odráží tak přítomnost vysoce organizované a řazené polymerní sítě (viz *Obrázek 1*). S rostoucími úhly se mohou v PXRD záznamu vyskytovat i malé píky s nízkou difrakční intenzitou, které lze dále využít ke stanovení parametrů buňky a typu vrstvení. Nicméně difrakční intenzita je vždy dána experimentálním nastavením přístroje, dobou měření, množstvím vzorku, kvalitou jeho nanesení na měrnou kyvetu apod. Pokud tedy chceme mezi sebou porovnávat difrakční záznamy jednotlivých materiálů, je hlavním kritériem ostrost difrakčních linií, nikoliv jejich intenzita (výška). Obecně lze říci, že úzké difrakční linie jsou typické pro materiál s vysokou mírou krystalinity, naopak rozšiřující se signál značí narůstající amorfní podíl ve vzorku.



Obrázek 6. PXRD spektra materiálů **COF-7** připravené v rámci experimentů 1-4. Pro porovnání vložen PXRD záznam **COF-7** publikovaný čínskými autory. [30]

VÝSLEDKY A DISKUSE

Na *Obrázku 6* jsou zobrazeny difrakční záznamy materiálů **COF-7** získaných v rámci experimentů 1–4. Je patrné, že materiál získaný dle originálního protokolu (exp. 1) vykazuje uspokojivou míru krystalinity, nicméně v porovnání s publikovaným PXRD záznamem je jeho difrakční linie u $2\theta = 5^\circ$ širší, což značí nižší uspořádanost systému. Změna typu záhřevu (exp. 2) dále neměla vliv na krystalinitu izolovaného produktu. Naopak reakční „scale-up“ spočívající v pětinasobném navýšení reaktantů a rozpouštědel (exp. 3) výrazně zúžil difrakční linii izolovaného **COF-7**, tento PXRD záznam tak již odpovídá publikovanému spektru. Analogický záznam s velmi ostrou difrakční linií byl získán i v rámci experimentu 4, u něhož systém rozpouštědel neobsahoval AcCN.

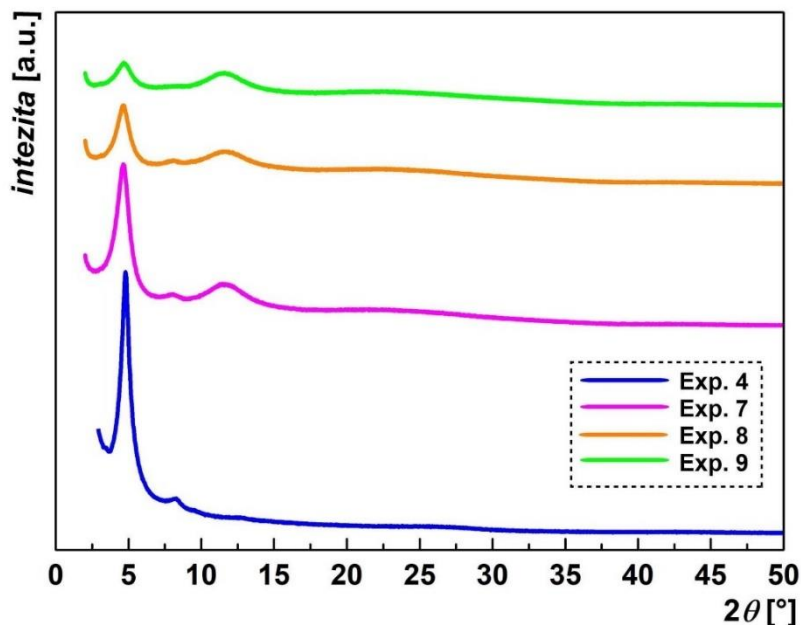


Obrázek 7. PXRD spektra materiálů **COF-7** připravené v rámci experimentů 3, 5 a 6.

Pokud porovnáme difrakční linie materiálů získaných pomocí experimentů 5 a 6 s úspěšným experimentem 3, lze spatřit opět jisté rozšíření píků (*Obrázek 7*). Syntetické modifikace spočívající ve snížení počtu „freeze-pump-thaw“ cyklů (exp. 5) a navýšení tlaku v reakční nádobě (exp. 6) nicméně opět poskytují **COF-7** s uspokojivou mírou krystalinity.

Práškovité materiály získané v rámci experimentů 7–9 byly analyzovány ve vrstvě tuku (Lukosan), čímž bylo zajištěno jejich pravidelnější a planárnější nanesení na měrnou kyvetu. To je důvod, proč tyto PXRD záznamy obsahují široký pík mezi $2\theta = 9\text{--}14^\circ$, který odpovídá právě Lukosanu a nevztahuje se tedy k analyzovaným vzorkům. Jak je zřejmé z *Obrázku 8*, změna reakční nádoby za ampuli Schlenkova typu nemá zásadní vliv na krystalinitu materiálu (exp. 7). Ampule tedy udrží požadovanou těsnost po dlouhou dobu a tím umožní vznik **COF-7** s uspokojivou mírou krystalinity, a to i v porovnání s vysoce krystalickým **COF-7** (exp. 4). Naopak průběh reakce za atmosférického tlaku (exp. 8) již vede k částečnému rozšíření

difrakční linie izolovaného materiálu a jisté ztrátě krystalinity. Velmi nízký stupeň uspořádanosti byl pak zaznamenán pro **COF-7** získaný v rámci **experimentu 9**, který probíhal pod atmosférou argonu. Z těchto analýz tedy jasně vyplývá, že krystalinita **COF-7** je zásadně ovlivňována tlakem v reakční nádobě a přítomnou atmosférou nad reakční směsí.



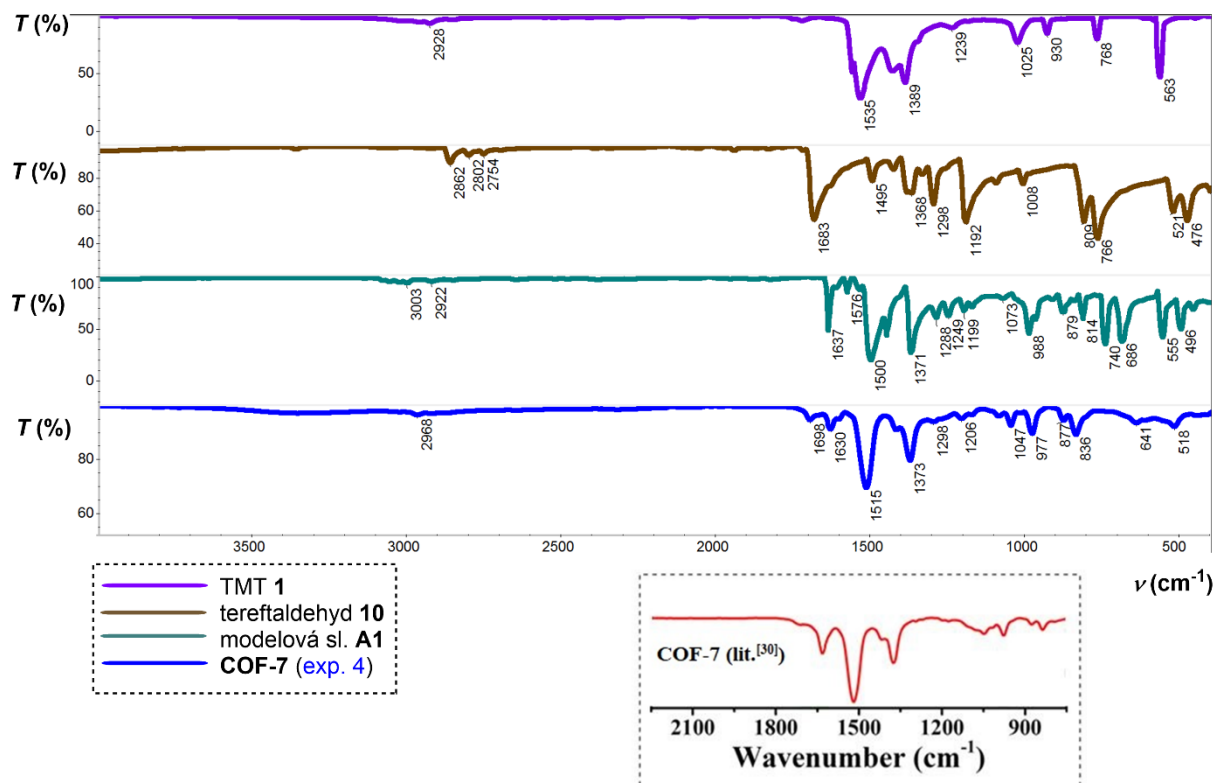
Obrázek 8. PXRD spektra materiálů **COF-7** připravené v rámci experimentů 4 a 7–9.

3.4. Infračervená spektroskopie

Připravené materiály **COF-7** byly podrobeny strukturální charakterizaci pomocí IČ spektroskopie. Jelikož připravená nízkomolekulární sloučenina **A1** odpovídá strukturně i typem vazeb opakující se uzlové struktúře uvnitř polymerní sítě **COF-7**, byla modelová látka **A1** využita pro porovnání vibračních pásů s připravenými materiály. Jak vyplývá z *Obrázku 9*, vibrační linie vysoce krystalického **COF-7** (**exp. 4**) jsou velmi blízké modelové molekule **A1** v oblasti mezi $1650\text{--}1300\text{ cm}^{-1}$. Rovněž porovnání vibračních pásů tohoto materiálu (**exp. 4**) s publikovaným IČ spektrem^[30] je zcela shodné. IČ analýza tedy jasně potvrdila strukturu izolovaného **COF-7**. Charakteristická C=O vibrace u $\nu = 1690\text{ cm}^{-1}$ (viz tereftaldehyd **10**) je významně potlačena, což značí silné zesíťování monomerních jednotek a minimální přítomnost formylskupin v **COF-7** (pouze na periférii sítě).

Vzájemné porovnání IČ spekter připravených materiálů **COF-7** v rámci všech provedených experimentů/modifikací odhalilo naprostou shodu jejich vibračních pásů (viz *Přílohy 1–3*). To znamená, že z chemického pohledu se jedná o materiály se shodnou strukturou buňky a uspořádáním vazeb. Nicméně pravidelnost nadmolekulárního uspořádání

připravených polymerních sítí se již liší, což je dokumentováno rozdílnou krystalinitou jednotlivých materiálů v rámci rentgenové strukturní analýzy.



Obrázek 9. IČ spektra krystalického COF-7 (exp. 4), modelové sloučeniny A1, a výchozích látek 1 a 10. Pro porovnání vloženo IČ spektrum COF-7 publikované čínskými autory.^[30]

4. ZÁVĚR

V teoretické části této bakalářské práce byl čtenář proveden a blíže seznámen s problematikou 2D kovalentních organických sítí. Pozornost byla věnována především moderním materiálům vybudovaným na pevné spojovací C=C vazbě. Zde byly představeny zejména sp^2c polymerní sítě založené na triazinových prekurzorech a přiblížena jejich syntéza. V této oblasti reprezentuje 2,4,6-trimethyl-s-triazin jeden z nejpůvodnějších stavebních bloků pro konstrukci sp^2c -COF a jeho kondenzací s prostým terftaldehydem lze získat jednoduchý **COF-7**. Ten byl poprvé syntetizován bazicky katalyzovanou kondenzací^[20,27,28], nicméně v roce 2021 byla představena i kysele katalyzovaná reakční cesta poskytující **COF-7** s vysokým stupněm krystalinity.^[30]

V návaznosti na diplomovou práci K. Štursově^[16] byly v experimentální části této práce dále systematicky optimalizovány reakční podmínky kysele katalyzované přípravy **COF-7**. Nejprve byl reprodukován originální protokol^[30] a poté bylo provedeno celkem 8 optimalizačních experimentů. Snahou bylo zjednodušit syntetický postup obsažený v originálním protokolu a solvotermální podmínky tak více přiblížit běžné laboratorní praxi za současného udržení dostatečné krystalinity izolovaného materiálu. Tyto modifikace zahrnovaly zejména zvýšení navážek výchozích látek, variaci reakčních nádob, zjednodušení rozpouštědlového systému i sledování vlivu vakua a reakční atmosféry na nukleaci materiálu.

Na základě rentgenové práškové difrakční analýzy bylo zjištěno, že originální postup přípravy **COF-7** skutečně poskytuje tento materiál s uspokojivým stupněm krystalinity. Nicméně materiály **COF-7** s nejvyššími stupni krystalinity byly získány v rámci experimentů 3 a 4. Tyto experimenty stále vyžadují silnostěnnou zatažitelnou reakční nádobu, zdroj hlubokého vakua a provedení „freeze-pump-thaw“ cyklů, ale rovněž z nich vyplývá, že vysoké krystalinity lze dosáhnout i s mnohem vyššími navážkami výchozích látek (5×) a bez využití tříložkového rozpouštědlového systému (bez AcCN). Dále bylo zcela jasně dokumentováno, že dostatečného stupně nadmolekulární uspořádanosti **COF-7** lze dosáhnout i v uzavíratelné ampuli Schlenkova typu za tlaku ~ 10 Torr (**exp. 7**). Tento postup stále vyžaduje provedení „freeze-pump-thaw“ cyklů, nicméně díky využití šroubovací ampule odpadá nutnost zatažování a otevírání tlustostěnných zkumavek, což je příznivé jak z ekonomického, tak i bezpečnostního hlediska. Navíc tento tlak jsou schopné poskytovat běžné membránové vývěvy. Díky této optimalizaci byla potvrzena možnost solvotermální syntézy **COF-7** za laboratorně výrazně zjednodušených podmínek při současném zachování dostatečného stupně krystalinity izolovaného materiálu. Rovněž bylo ověřeno, že nízké vakuum opravdu

hraje klíčovou roli z pohledu rovnováhy vody v reakčním systému (reverzibility reakce) a při procesu nukleace. Za běžného tlaku pod vzdušnou i inertní atmosférou výrazně vzrůstá zastoupení amorfního podílu v izolovaných materiálech. Analýza IČ spekter pak potvrdila přítomnost očekávaných vibračních pásů u všech izolovaných materiálů **COF-7**. Uvedené výtěžky připravených materiálů **COF-7** přímo nesouvisí s konverzí reakce, naopak jsou značně ovlivněny mírou tvorby amorfního prstence a následnou manipulací s nabitými práškovitými vzorky během procesů purifikace a adjustace.

Tato bakalářská práce dále rozvíjí předchozí poznatky nabitě na téma kovalentních organických sítí v pracovní skupině prof. Bureše. Výsledky výzkumu a vyvozené závěry v rámci této bakalářské práce tak mohou dále sloužit jako odrazový můstek pro vývoj a syntézu nových kovalentních organických sítí v rámci aktuálního projektu.

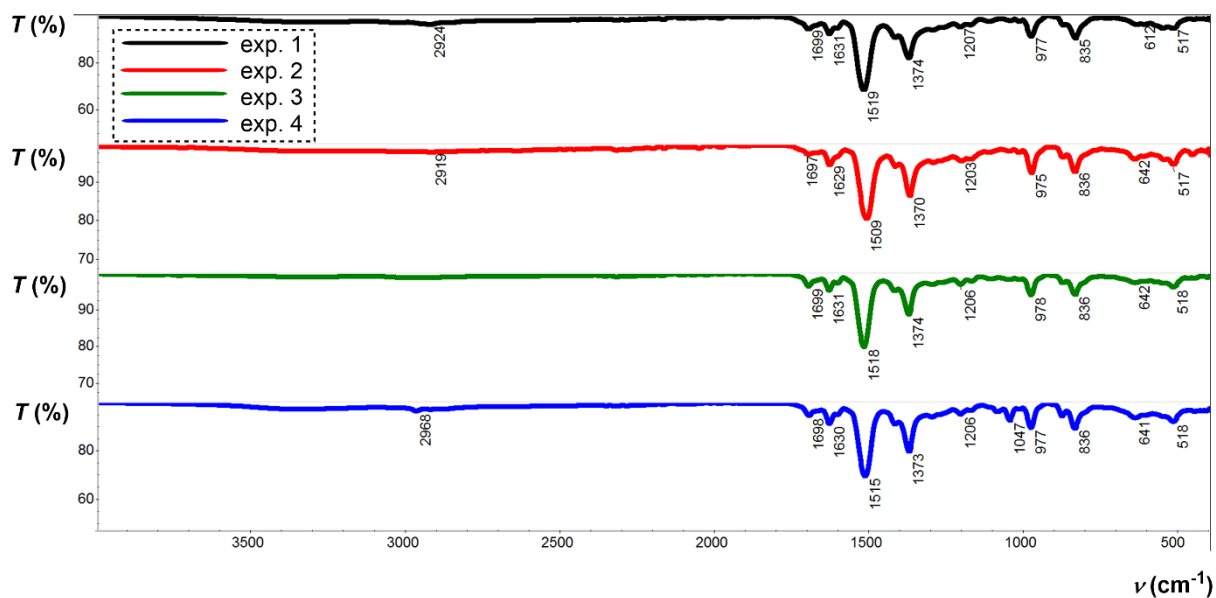
5. LITERATURA

- [1] Ding, S. Y., Wang, W., *Chem. Soc. Rev.* **2013**, *42*, 548–568.
- [2] Feng, X., Ding, X., Jiang, D., *Chem. Soc. Rev.* **2012**, *41*, 6010–6022.
- [3] Beuerle, F., Gole, B., *Angew. Chemie - Int. Ed.* **2018**, *57*, 4850–4878.
- [4] Li, B., Chrzanowski, M., Zhang, Y., Ma, S., *Coord. Chem. Rev.* **2016**, *307*, 106–129.
- [5] Chen, L., Zhang, B., Chen, L., Liu, H., Hu, Y., Qiao, S., *Mater. Adv.* **2022**, *3*, 3680–3708.
- [6] Ockwig, N. W., Co, A. P., Keeffe, M. O., Matzger, A. J., Yaghi, O. M., *Science* **2005**, *310*, 1166–1171.
- [7] Lohse, M. S., Bein, T., *Adv. Funct. Mater.* **2018**, *28*, 1–71.
- [8] Gao, Q., Li, X., Ning, G. H., Leng, K., Tian, B., Liu, C., Tang, W., Xu, H. Sen, Loh, K. P., *Chem. Commun.* **2018**, *54*, 2349–2352.
- [9] Li, X., *Mater. Chem. Front.* **2021**, *5*, 2931–2949.
- [10] Guo, J., Jiang, D., *ACS Cent. Sci.* **2020**, *6*, 869–879.
- [11] *Dynamic Covalent Chemistry* v knize *Supramolecular Chemistry: From molecules to nanomaterials*; Gasparini, G., Dal Molin, M., Lovato, A., Prins, L. J.; John Wiley & Sons, Ltd., 2012.
- [12] Díaz de Greñu, B., Torres, J., García-González, J., Muñoz-Pina, S., de los Reyes, R., Costero, A. M., Amorós, P., Ros-Lis, J. V., *ChemSusChem* **2021**, *14*, 208–233.
- [13] Kandambeth, S., Dey, K., Banerjee, R., *J. Am. Chem. Soc.* **2019**, *141*, 1807–1822.
- [14] Dogru, M., Bein, T., *Chem. Commun.* **2014**, *50*, 5531–5546.
- [15] Dalapati, S., Jin, S., Gao, J., Xu, Y., Nagai, A., Jiang, D., *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 17310–17313.
- [16] ŠTURSOVÁ, K. *2,4,6-Trimethyl-s-triazin jako stavební jednotka pro tvorbu kovalentních organických sítí (COF)*. Pardubice, 2021. Diplomová práce. Univerzita Pardubice, Fakulta chemicko-technologická, Ústav organické chemie a technologie. Vedoucí práce Ing. Milan Klikar Ph.D.

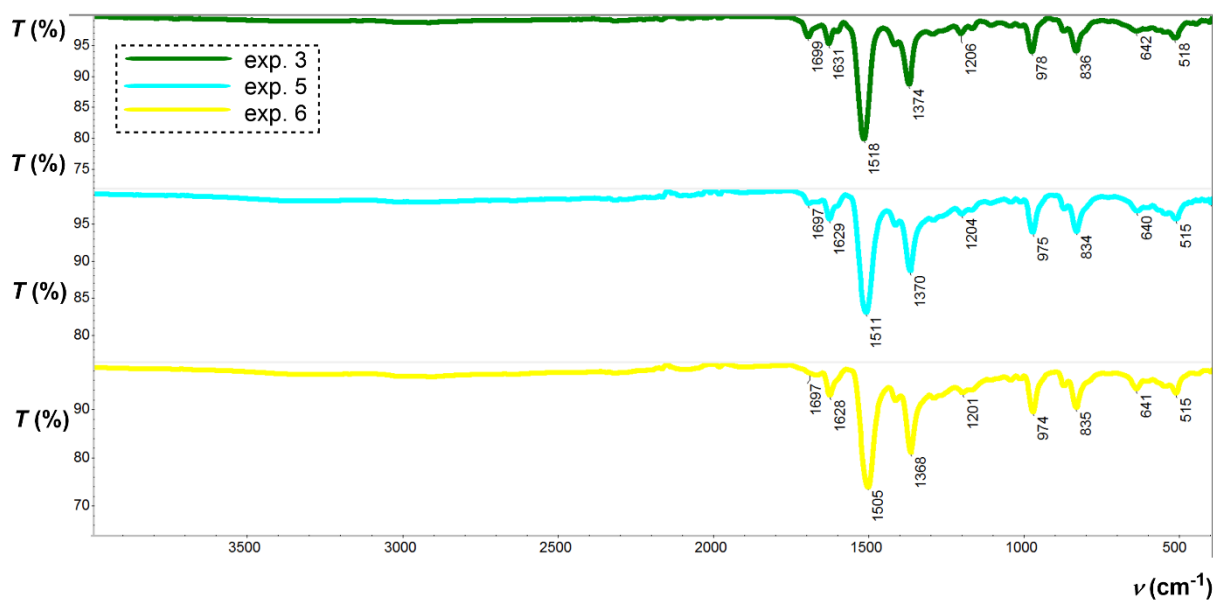
- [17] Biswal, B. P., Chandra, S., Kandambeth, S., Lukose, B., Heine, T., Banerjee, R., *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 5328–5331.
- [18] Liu, M., Guo, L., Jin, S., Tan, B., *J. Mater. Chem. A* **2019**, *7*, 5153–5172.
- [19] Krishnaraj, C., Jena, H. S., Leus, K., Van Der Voort, P., *Green Chem.* **2020**, *22*, 1038–1071.
- [20] Acharjya, A., Pachfule, P., Roeser, J., Schmitt, F.-J., Thomas, A. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2019**, *58*, 14865–14870.
- [21] Zhao, Y., Liu, H., Wu, C., Zhang, Z., Pan, Q., Hu, F., Wang, R., Li, P., Huang, X., Li, Z. *Angew. Chem.* **2019**, *131*, 5430–5435.
- [22] Cui, W., Zhang, C., Jiang, W., Li, F., Liang, R., Liu, J., Qiu, J., *Nat. Commun.* **2020**, *11*, 436.
- [23] Cui, W.-R., Zhang, C.-R., Xu, R.-H., Chen, X.-R., Yan, R.-H., Jiang, W., Liang, R.-P., Qiu, J.-D., *ACS ES&T Water* **2021**, *1*, 440–448.
- [24] Wang, Y., Hao, W., Liu, H., Chen, R., Pan, Q., Li, Z., *Nat. Commun.* **2022**, *13*, 100.
- [25] Xu, J., Yang, C., Bi, S., Wang, W., He, Y., Wu, D., Liang, Q., Wang, X., Zhang, F., *Angew. Chemie - Int. Ed.* **2020**, *59*, 23845–23853.
- [26] Meng, F., Bi, S., Sun, Z., Jiang, B., Wu, D., Chen, J. S., Zhang, F., *Angew. Chemie - Int. Ed.* **2021**, *60*, 13614–13620.
- [27] Jadhav, T., Fang, Y., Patterson, W., Liu, C. H., Hamzehpoor, E., Perepichka, D. F., *Angew. Chemie - Int. Ed.* **2019**, *58*, 13753–13757.
- [28] Wei, S., Zhang, W., Qiang, P., Yu, K., Fu, X., Wu, D., Bi, S., Zhang, F., *J. Am. Chem. Soc.* **2019**, *141*, 14272–14279.
- [29] Lyu, H., Diercks, C. S., Zhu, C., Yaghi, O. M., *J. Am. Chem. Soc.* **2019**, *141*, 6848–6852.
- [30] Cui, W., Zhang, C., Xu, R., Chen, X., Jiang, W., Li, Y., Liang, R., Zhang, L., Qiu, J., *Appl. Catal. B Environ.* **2021**, *294*, 120250.
- [31] Chen, X. R., Cui, W. R., Liang, R. P., Zhang, C. R., Xu, R. H., Jiang, W., Qiu, J. D., *ACS Appl. Bio Mater.* **2021**, *4*, 6502–6511.

- [32] Zhang, F., Wei, S., Wei, W., Zou, J., Gu, G., Wu, D., Bi, S., *Sci. Bull.* **2020**, *65*, 1659–1666.
- [33] Zhai, L., Yang, S., Yang, X., Ye, W., Wang, J., Chen, W., Guo, Y., Mi, L., Wu, Z., Soutis, C., Xu, Q., Jiang, Z., *Chem. Mater.* **2020**, *32*, 9747–9752.
- [34] Cui, Y. Z., Fang, Q., Lei, H., Xue, G., Yu, W. T., *Chem. Phys. Lett.* **2003**, *377*, 507–511.

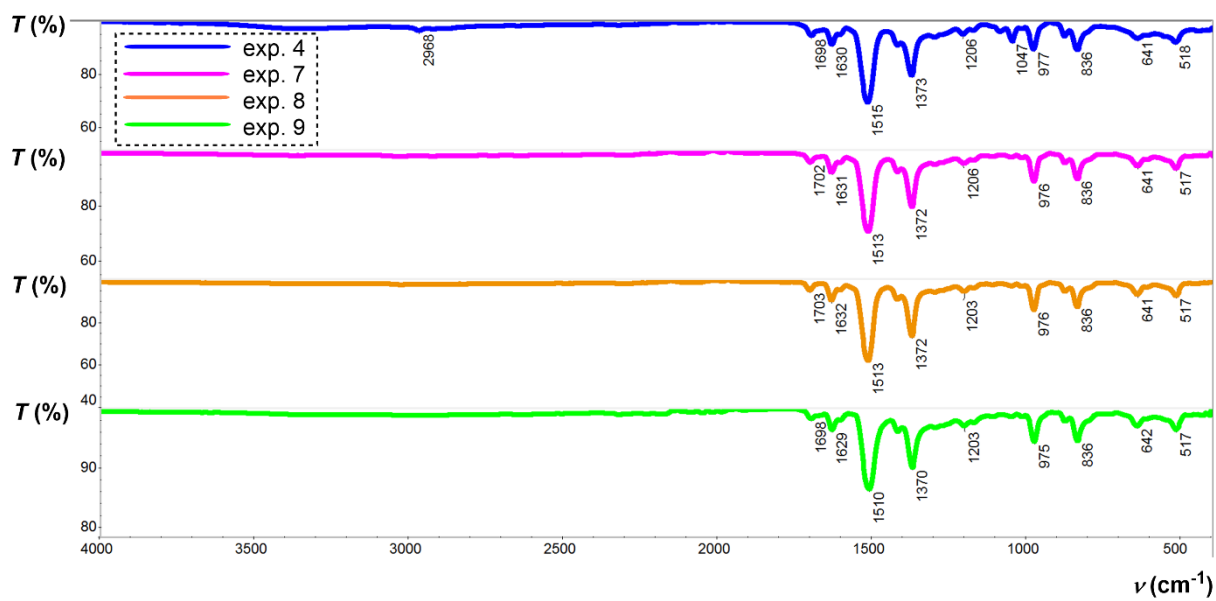
6. PŘÍLOHY



Příloha 1. IČ spektra materiálů COF-7 získaných v rámci jednotlivých syntetických modifikací (exp. 1, exp. 2, exp. 3, exp. 4)



Příloha 2. IČ spektra materiálů COF-7 získaných v rámci jednotlivých syntetických modifikací (exp. 3, exp. 5, exp. 6)



Příloha 3 IČ spektra materiálů **COF-7** získaných v rámci jednotlivých syntetických modifikací (*exp. 4, exp. 7, exp. 8, exp. 9*)