

ABSTRAKT

Byla popsána a optimalizována atomově úsporná jednokroková řetězová koordinační homopolymerizace poskytující ve vysokých výtěžcích funkcionalizované hypersesíťované polyacetyleny s permanentní mikro/mesoporézní texturou a specifickým povrchem až 1062 m²/g. Jako monomery této homopolymerizace sloužily substituované 1,3-diethynylbenzeny, které zajišťovaly současně jak funkcionalizaci tak hypersesíťování vznikajících produktů. Homopolymerizace byla kompatibilní s heteroatomickými skupinami monomerů a dovolila přípravu polyacetylenových sítí se širokým spektrem univalentních funkčních skupin: -F, -Cl, -Br, -NO₂, -COOCH₃, -CH₂OH, -COOH a -CH=O navázaných ve vysokém rozsahu (7,87 mmol/g) na aromatické segmenty sítí.

Byla zavedena nová dvoukroková metoda přípravy mikro/mesoporézních funkcionalizovaných hypersesíťovaných polyacetylenů kombinující řetězovou koordinační polymerizaci acetylenických monomerů a kovalentní templátování chránícími skupinami typu acetalů a Schiffových bazí. Postpolymerizačním hydrolytickým odstraněním chránících segmentů z primárních sítí byly vytvořeny sítě s vysokým obsahem (až 9,61 mmol/g) univalentních funkčních skupin -CH₂OH, -CH=O a -NH₂. Tyto skupiny bylo možné umístit na síťující nebo na lineární (aromatické i alifatické) jednotky sítí, a to i do těsné blízkosti hlavních polyacetylenových řetězců. Odchránění fungovalo současně též jako detemplátování a vedlo k modifikaci porézní textury ve smyslu zvýšení objemu pórů a specifického povrchu sítí. Porézní textura některých sítí byla dokonce tímto detemplátováním kompletně vytvořena.

Charakter a rozsah funkcionalizace výrazně ovlivňoval sorpční aktivitu a selektivitu připravených porézních sítí. Funkční skupiny obecně zvyšovaly kapacitu reverzibilního zachytu CO₂ až na 10 hm. % (1 bar, 273 K). Sítě s kyslík obsahujícími skupinami vykazovaly vysoké a potenciálně aplikačně zajímavé kapacity cyklického reverzibilního zachytu vodní páry ze vzduchu (kapacita až 445 mg/g, při relativní vlhkosti 90 %). Halogenované sítě byly naopak vysoce aktivní při zachytu par benzenu ze vzduchu (kapacita až 971 mg/g, laboratorní teplota). Porézní sítě s aldehydovými skupinami účinně, selektivně a reverzibilně chemisorbovaly aminy a alkoholy z kapalně fáze (kapacita až 350 mg/g). Funkční vlastnosti sítí s aldehydovými skupinami bylo dále možné modifikovat postpolymerizačním kovalentním zabudováním různě funkcionalizovaných aminů probíhajícím při zachování porézní textury.