

ABSTRAKT

Byla popsána příprava nového typu rigidních konjugovaných polymerních sítí s vysokým obsahem permanentních mikropórů a mesopórů vykazujících vysoké specifické povrchy, a to až $1469\text{ m}^2/\text{g}$. Sítě byly připraveny řetězovou koordinační homopolymerizací katalyzovanou inzertními katalyzátory na bázi komplexů rhodia, která byla nově aplikována na bifunkční acetylenické monomery typu diethynylarenů (1,4-diethynylbenzen, 1,3-diethynylbenzen a 4,4'-diethynylbifenyl). Kovalentní strukturu sítí tvoří substituované polyacetylenové řetězce vzájemně hustě propojené arylenovými spojkami. W a Mo metathesní katalyzátory se ukázaly jako neúčinné pro přípravu těchto sítí. Bylo prokázáno, že průměr mesopórů (až 22 nm) a jejich zastoupení v sítích je možno zvyšovat zvýšením polymerizační teploty a prodloužením doby polymerizace. Byl navržen mechanismus popisující tvorbu mesopórů vzájemným propojováním drobných částic mikroporézního polymeru. S použitím emulzní polymerizační techniky byly připraveny texturně hierarchizované polyacetylenové sítě obsahující otevřené vzájemně propojené makropóry s průměrem až $4,8\text{ }\mu\text{m}$, jejichž stěny vykazovaly mikro/mesoporézní texturu. Bylo prokázáno, že rozsah síťování polyacetylenových sítí různé textury lze zvýšit postpolymerizačně termicky indukovanou reakcí volných ethynyllových skupin sítí.

Bylo prokázáno, že diethynylareny (1,4-diethynylbenzen a 2,6-diethynylnaftalen) lze s použitím katalytického systému $\text{TaCl}_5/\text{Ph}_4\text{Sn}$ účinně polycyklotrimerizovat na mikro/mesoporézní intenzivně větvené a částečně sesíťované polycyklotrimery, ve kterých jsou arenová jádra monomerů propojena benzentriylovými spojkami. Polycyklotrimery vykazují neobvyklé chování při záchytu plynů (N_2 a CO_2) projevující se zejména výraznými hysterezemi na adsorpčních/desorpcních izotermách. Pro toto chování bylo navrženo vysvětlení na základě duálního mechanismu záchytu plynů, kdy k záchytu plynu přispívá nejen jeho adsorpce na povrchu permanentních pórů, ale i pronikání plynu do původně neporézních částí adsorbentu za vzniku dočasných pórů. Možná tvorba dočasných pórů byla diskutována v souvislosti s konformační flexibilitou strukturních segmentů polycyklotimerů.