

IWONA MISZTALEWSKA-TURKOWICZ

KATALIZATORY METALOORGANICZNE IMMOBILIZOWANE NA NANOCZĄSTKACH MAGNETYCZNYCH

STRESZCZENIE

Rozprawa doktorska rozwija tematykę heterogenicznych katalizatorów metaloorganicznych znajdujących się na powierzchni magnetycznej fazy stałej (na nanocząstkach magnetycznych). W części literaturowej przedstawiono przegląd stosowanych nanocząstek magnetycznych oraz powłok je stabilizujących. Dodatkowo zestawiono różne rodzaje katalizatorów oraz przedyskutowano właściwości katalityczne kompleksów metaloorganicznych zaczepianych na magnetycznej fazy stałej.

W części badawczej opisano dwie strategie syntezy takich katalizatorów: 1. bezpośrednią syntezę ligandów na powierzchni nanocząstek oraz 2. wprowadzanie ligandów za pomocą reakcji polimeryzacji RAFT/MADIX inicjowanej bezpośrednio z powierzchni fazy stałej. W obu metodach kompleks z metalem (pallad bądź miedź) był syntezowany bezpośrednio na powierzchni nanocząstek (taka strategia tworzenia kompleksów jest najczęściej wykorzystywana). W obu metodach wykorzystano nanocząstki tlenków żelaza jako fazę stałą. Nanocząstki te pokryto powłoką siloksanową zawierającą terminalne grupy aminowe, które w następnych etapach posłużyły jako substraty do syntezy ligandów NHC oraz zaczepienia ditiowęgłanu (wykorzystanego w reakcji polimeryzacji RAFT/MADIX).

W niniejszej pracy podjęto się próby porównania aktywności katalizatorów palladowych otrzymanych różnymi metodami. Dodatkowo badano wpływ budowy ligandu na tę aktywność (podejście pierwsze) oraz budowy powłoki polimerowej (podejście drugie) na aktywność katalityczną otrzymanych kompleksów.

Metodą pierwszą zsyntezowano trzy różne ligandy NHC na powierzchni nanocząstek, które następnie posłużyły do otrzymania jednego katalizatora palladowego oraz czterech katalizatorów miedziowych. Katalizator palladowy wykorzystano w reakcji sprzęgania C-C, reakcji Hecka. Otrzymany katalizator wykazywał bardzo dobrą aktywność w stosunku do bromo- i jodoarenów oraz pozostawał aktywny przez pięć powtórzeń. Otrzymano również cztery katalizatory miedziowe aktywne w reakcji CuAAC. Sporządzono dwa kompleksy miedzi(I) oraz dwa kompleksy miedzi(II) różniące się między sobą budową ligandu NHC. Sprawdzono ich aktywność w reakcji typu „click” prowadzącą do wytworzenia 1,2,3-triazoli. Okazało się, iż kompleksy miedzi(II) wykazują znacznie lepszą aktywność w tej reakcji niż kompleksy miedzi(I). Zastosowanie kompleksów miedzi(II) w reakcji CuAAC zmniejsza koszty jej przeprowadzenia. Sole miedzi(II) są tańsze i łatwiejsze w operowaniu (nie są wrażliwe na wilgoć czy powietrze). Zazwyczaj dodatek kompleksu miedzi(II) do reakcji musi być uzupełniony przez dodanie reduktora, aby w trakcie procesu katalitycznego zredukować Cu(II) do aktywnej formy Cu(I). W przypadku opisanych katalizatorów były one aktywne bez dodatku reduktora.

W drugiej metodzie na nanocząstkach magnetycznych tworzono powłokę polimerową o właściwościach kompleksujących. Zsyntezowano trzy dwufunkcyjne monomery winylowe: dwie pochodne acetyloacetonu oraz prekursor ligandu NHC (sól imidazoliową). Następnie wykorzystano dwa z nich do tworzenia powłoki polimerowej na nanocząstkach magnetycznych. Wytworzono kilka rodzajów powłok: powłoki homopolimerowe oraz o budowie kopolimerowej (kopolimery blokowe oraz gradientowe). Uzyskane hybrydy polimerowo-nieorganiczne poddano reakcji kompleksowania palladu otrzymując szereg katalizatorów palladowych aktywnych w reakcji Hecka oraz jonami lantanowców. Najlepsze wyniki uzyskano dla hybryd z powłoką o budowie homopolimerowej. Katalizatory stosowano w ilości 1mol%, co pozwoliło na uzyskanie produktu reakcji Hecka, cynamonianu *n*-butylu, z maksymalną wydajnością 64%.

W części eksperymentalnej przedstawiono szczegółowe opisy wykonanych reakcji zarówno w roztworze jak i na powierzchni nanocząstek magnetycznych oraz przedstawiono analizę spektroskopową produktów otrzymanych podczas testów katalitycznych – produktów reakcji CuAAC oraz sprzęgania C-C typu Hecka.

30.08.2018 Jacek Mintaleńko-Turkowi