

Natalia Sienkiewicz

Promotor: dr hab. inż. Krzysztof Strzelec, prof. PŁ

EPOKSYDOWE NOŚNIKI KATALIZATORÓW KOMPLEKSOWYCH SYNTEZA, CHARAKTERYSTYKA I ZASTOSOWANIE

STRESZCZENIE

Prezentowana praca doktorska poświęcona jest badaniom nad syntezą, charakterystyką i wykorzystaniem selektywnych układów katalitycznych złożonych z kompleksów metali przejściowych heterogenizowanych na żywicach epoksydowych usieciowanych oligomerami tiouretanowymi. Prowadzone badania dawały możliwość precyzyjnego modelowania właściwości katalitycznych dla potrzeb konkretnych procesów chemicznych już na etapie syntezy matrycy polimerowej dzięki zastosowaniu utwardzaczy o kreślonej budowie chemicznej.

W przedłożonej rozprawie przedstawiono wyniki badań dotyczące syntezy oraz aktywności katalitycznej nowych metalicznych katalizatorów kompleksowych immobilizowanych na nośnikach epoksydowych w warunkach standardowych, jak i w warunkach nadkrytycznego dwutlenku węgla. Zastosowanie nadkrytycznego dwutlenku węgla ($scCO_2$) jest rozwiązaniem innowacyjnym i brak jest w literaturze doniesień na temat wykorzystania $scCO_2$ do immobilizacji kompleksów metali na matrycy polimerowej.

Zastosowanie oligomerów tiouretanowych o różnej budowie chemicznej, otrzymanych w wyniku reakcji dwu i wielofunkcyjnych merkaptanów oraz izocyjanianów jako utwardzaczy żywic epoksydowych pozwala na łatwe otrzymanie efektywnych nośników katalizatorów kompleksowych, które nie wymagają dalszej funkcjonalizacji. Ich zastosowanie jako nośników katalizatorów zarówno w skali laboratoryjnej jak i w procesach przemysłowych jest bardzo ważne z racji, iż oferują znacznie wyższą gęstość funkcjonalizacji niż konwencjonalne nośniki nieorganiczne. W przypadku zastosowania żywic jako nośników katalizatorów kompleksowych główną zaletą pozostaje możliwość ich łatwego oddzielenia od produktów i substratów poprzez zwykłą filtrację. Pozwala to na ich wielokrotne użycie oraz umożliwia ich zastosowanie w procesach ciągłych. Ponadto zastosowanie w badaniach

warunków nadkrytycznych w procesie immobilizacji metalu na nośniku epoksydowym umożliwiło poprawę dyspersji kompleksu metalu na powierzchni matrycy polimerowej w stosunku do standardowej immobilizacji w procesie równoważenia z roztworu prekursora. Przeprowadzone badania pozwoliły również uzyskać szereg dodatkowych informacji na temat metody modyfikacji morfologii powierzchni nośników katalizatorów kompleksowych w warunkach nadkrytycznych.

Aktywność katalityczną i selektywność otrzymanych układów zbadano w dwóch reakcjach modelowych, którymi były: reakcja Mizoroki-Hecka oraz uwodornienie aldehydu cynamonowego. Zastosowane reakcje mają szerokie znaczenie technologiczne i przemysłowe. W celu określenia struktury chemicznej nośników i katalizatorów oraz sposobu związania metalu z matrycą przeprowadzono charakterystykę właściwości spektroskopowych układów przy wykorzystaniu technik takich jak: FT-IR, XPS, AAS, SEM-EDX, ToF-SIMS i $^1\text{H NMR}$.

Katalizatory palladowe i platynowe immobilizowane na epoksydowym nośniku posiadają dużą aktywność oraz stabilność podczas ich wielokrotnego użycia. Ponadto nowy typ nośników charakteryzuje się lepszymi właściwościami użytkowymi, takimi jak odporność termiczna i chemiczna w porównaniu do najczęściej stosowanych matryc polimerowych a nawet nośników nieorganicznych. Duży aplikacyjny potencjał nowej grupy żywic funkcjonalnych wynika, zarówno z ich relatywnie korzystnych parametrów fizykochemicznych oraz względów ekonomicznych związanych z prostą technologią ich otrzymywania, czy formowania do postaci użytkowej. Prosta technologia syntezy, wysoka dostępność, a co za tym idzie niska cena szerokiej gamy żywic epoksydowych, stanowiących główny substrat w syntezie badanych żywic sprawia, że szacunkowe koszty wytworzenia proponowanych materiałów są niewielkie.

Natalia Siemkiewicz