

## STRESZCZENIE ROZPRAWY DOKTORSKIEJ W JĘZYKU POLSKIM

---

Zasadniczym celem zrealizowanej pracy doktorskiej, pt. „Kompleksy rodu i platyny z cieczami jonowymi jako efektywne katalizatory reakcji hydrosililowania” były badania procesów hydrosililowania ze szczególnym uwzględnieniem aktywności katalitycznej nowych kompleksów rodu i platyny w skład których wchodziły ciecze jonowe. Badania wykonywane w ramach niniejszej rozprawy obejmowały:

- optymalizację warunków prowadzenia reakcji hydrosililowania katalizowanych nowymi katalizatorami rodu i platyny,
- wyznaczenie różnic w aktywności poszczególnych kompleksów rodu i platyny,
- reakcje hydrosililowania ketonów i acetylenów katalizowane badanymi kompleksami rodu i platyny,
- syntezę nośników tlenkowych oraz nośników tlenkowych z ligniną, ich pełną charakterystykę fizykochemiczną,
- wytworzenie układów SILP (Supported Ionic Liquid Phase) z rodem i platyną, ich pełną charakterystykę fizykochemiczną i adsorpcyjną oraz badania nad ich aktywnością katalityczną w reakcji hydrosililowania olefin.

Rozprawa doktorska obejmuje cykl dziewięciu publikacji naukowych (w tym dwóch o charakterze przeglądowym), charakteryzujący aktywność katalityczną:

- anionowych kompleksów rodu i platyny, w których kationy pochodzą od cieczy jonowych a prekursorami anionów były homogeniczne kompleksy rodu i platyny,
- kompleksów rodu i platyny zawierających ligandy fosfinowe funkcjonalizowane imidazoliowymi cieczami jonowymi z anionem  $\text{Br}^-$  lub  $\text{Ntf}_2^-$ ,
- układów Rh-SILP oraz Pt-SILP otrzymanych na bazie mezoporowatych układów tlenkowych.

Zakres prac obejmował także syntezę i charakterystykę fizykochemiczną powyższych tlenków hybrydowych. Badania katalityczne z wykorzystaniem katalizatorów rodu i platyny zawierających funkcjonalizowane cieczami jonowymi ligandy fosfinowe (**I**, **II**) wykazały wysoką aktywność tego typu układów w reakcji hydrosililowania olefin. Kompleksy fosfinowe zawierające w swej budowie anion  $\text{Br}^-$ , charakteryzowały się lepszą aktywnością katalityczną oraz trwałością zarówno w reakcjach hydrosililowania olefin polarnych, jak i niepolarnych, niż kompleksy zawierające anion  $\text{Ntf}_2^-$ . Fosfinowe kompleksy rodu zastosowano także w reakcji hydrosililowania terminalnych alkinów. Reakcje z ich udziałem odznaczały się wysoką konwersją substratów, a selektywność użytych katalizatorów w dużej mierze uzależniona była od rodzaju zastosowanego alkinu oraz donora wiązania  $\equiv\text{Si-H}$ .

Kolejne trzy publikacje dotyczą aktywności katalitycznej anionowych kompleksów platyny w reakcji hydrosililowania polarnych i niepolarnych olefin z 1,1,1,3,5,5,5-heptametylotrisiloksanem

oraz aktywności katalitycznej anionowych kompleksów rodu w reakcji hydrosililowania cyklicznych ketonów z HMTS ([III-V]). W niniejszym przewodniku zawarto również informacje, które nie zostały jeszcze opublikowane, dotyczące aktywności katalitycznej anionowych kompleksów rodu i platyny w reakcji hydrosililowania olefin i wpływu rodzaju olefiny oraz związku krzemoorganicznego ( $\equiv\text{Si-H}$ ) na przebieg badanych procesów. Przeprowadzone badania pozwoliły na dobranie optymalnych warunków reakcji dla poszczególnych układów katalitycznych, umożliwiających wyeliminowanie produktów ubocznych, a także wykazały możliwość zawrotu poszczególnych katalizatorów z układów reakcyjnych oraz ponowne ich wykorzystanie w kolejnych cyklach katalitycznych. Zbadano również wpływ kationu oraz anionu na aktywność katalityczną w poszczególnych układach reakcyjnych. Monitorowanie reakcji katalitycznej w czasie rzeczywistym (analiza FT-IR *in situ*) umożliwiło wyznaczenie profili reakcji oraz ujawniło różnice w aktywności, zarówno rodowych, jak i platynowych układów katalitycznych. Wśród badanych heterogenicznych kompleksów anionowych, najlepsze rezultaty wykazywały kompleksy z kationami imidazoliowymi i pirydynowym, których aktywność katalityczna w reakcji hydrosililowania 1-oktenu z HMTS nie ulegała zmianie w ciągu 10, kolejnych cykli katalitycznych. Z kolei w reakcji hydrosililowania eteru allilowo-glicydyłowego z HMTS, decydujący wpływ na trwałość i aktywność katalityczną miał charakter anionu w danym kompleksie.

Dalsze dwie publikacje ([VI, VII]) przedstawione w niniejszej pracy doktorskiej dotyczą nowych materiałów SILP z nośnikami tlenkowymi ( $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$  oraz  $\text{MgO-SiO}_2$ ) oraz nośnikami tlenkowymi z ligniną ([VI, VII]). W syntezie powyższych układów SILP zastosowano ciecze jonowe z kationem pirydynowym, imidazoliowym, fosfoniowym oraz sulfoniowym oraz anionem metylosiarczanowym i *bis*(trifluorometylosulfonylo)imidowym. Jako prekursorzy platyny i rodu wykorzystane zostały standardowe kompleksy homogeniczne reakcji hydrosililowania (katalizator Wilkinsona oraz dichloro(1,5-cyklooktadien)platyna(II)). Zarówno zsyntetyzowane układy nośnikowe, jak i przygotowane materiały SILP poddane zostały pełnej charakterystyce fizykochemicznej i adsorpcyjnej. Aktywność katalityczna układów Pt-SILP oraz Rh-SILP została zbadana w reakcji hydrosililowania 1-oktenu z HMTS, a w przypadku materiałów zawierających nośnik  $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$  zbadano również wpływ innych olefin na wydajność reakcji katalizowanej materiałami Pt- oraz Rh-SILP. Uzyskane wyniki pozwoliły na potwierdzenie trwałości oraz skuteczności katalitycznej większości z otrzymanych układów SILP w reakcji hydrosililowania, a immobilizacja otrzymanych homogenicznych katalizatorów rodu i platyny na powierzchni otrzymanych nośników, z zastosowaniem powyższych cieczy jonowych, pozwoliła na łatwą izolację układu katalitycznego z mieszaniny poreakcyjnej oraz jego ponowne wykorzystanie w kolejnych cyklach katalitycznych. Podsumowanie rozważań niniejszej rozprawy doktorskiej stanowią dwie publikacje przeglądowe ([VIII, IX]) będące kompilacją wyników badań nad zastosowaniem cieczy jonowych zarówno w układach dwufazowych cieczech-ciecz, jak i w innych potencjalnych katalitycznych układach heterogenicznych.