

Streszczenie w języku polskim

Tematyka podjęta w rozprawie doktorskiej wpisuje się w światowy nurt poszukiwania nowych katalizatorów zasadowych, które będą aktywne w procesach prowadzących do otrzymywania biopaliw oraz wysokogatunkowych chemikaliów.

Celem pracy doktorskiej była synteza, charakterystyka oraz sprawdzenie właściwości katalitycznych nowych heterogenicznych katalizatorów zasadowych posiadających mezoporowatą strukturę typu SBA-15 oraz MCF, w których centrum zasadowe jest generowane poprzez zakotwiczenie związków krzemoorganicznych zawierających azot lub wprowadzenie jonów wapnia.

W ramach pracy doktorskiej otrzymano katalizatory z wykorzystaniem mezoporowatych krzemionek typu SBA-15 i MCF modyfikowanych podczas syntezy lub posyntezy niobem, cerem lub wapniem oraz/lub imidazolem, 1,2,3-triazolem lub (3-aminopropyl)trimetoksylsilanem. W ten sposób otrzymano cztery serie materiałów, których dokładną charakterystykę opisano w czterech publikacjach.

W publikacji [I] wykorzystano mezoporowate krzemionki typu SBA-15 i MCF modyfikowane niobem jako nośnik do zakotwiczenia imidazolu. Efektywność wprowadzenia imidazolu zależy od struktury nośnika i jest wyższa dla materiału SBA-15 niż MCF. Wykazano również, że obecność niobu w strukturze zwiększa ilość zakotwiczonego modyfikatora. Badania stabilności termicznej otrzymanych materiałów wykazały, że pod wpływem ogrzewania w temperaturze 250°C pierścień imidazolowy odrywa się od łańcucha propylowego i zakotwicza na kationie krzemu. Badane katalizatory wykazują wysoką aktywność w reakcji kondensacji Knoevenagla pomiędzy benzaldehydem i cyjanooctanem etylu. Udowodniono, że aktywność imidazolu wzrasta w obecności niobu.

W ramach [III] publikacji otrzymano materiały typu SBA-15 i MCF modyfikowane za pomocą impregnacji niobem lub cerem oraz imidazolem lub triazolem, które zbadano jako katalizatory w reakcji kondensacji Knoevenagla. Struktura nośnika (SBA-15 vs MCF) nie wpływa na aktywność w reakcji kondensacji pomiędzy benzaldehydem i cyjanooctanem etylu lub malonianem dietylu. W reakcji pomiędzy benzaldehydem i acetylooctanem etylu katalizatory o strukturze MCF wykazują wyższą konwersję niż te o strukturze typu SBA-15. CeO₂ obecny w nośniku powoduje wzrost aktywności katalitycznej materiałów zawierających imidazol wraz ze wzrostem pK_a związku metylenowego. Przeciwną zależność zaobserwowano

dla materiałów zawierających niob. Imidazolowe centra aktywne wykazywały najwyższą aktywność spośród badanych azotowych związków krzemoorganicznych.

Trzecia seria katalizatorów, którą opisano w pracy [III], składa się z materiałów typu MCF modyfikowanych niobem oraz posynteżowo wapniem. Sposób wprowadzenia niobu (podczas syntezy lub posynteżowo) ma znaczący wpływ na powstawanie różnych powierzchniowych form wapnia. Dla materiału otrzymanego jednoetapowo dominuje forma tlenku wapnia oraz węglanu wapnia. Natomiast metoda dwuetapowa pozwoliła na otrzymanie tlenku wapnia, węglanu wapnia oraz wodorotlenku wapnia. Aktywność katalityczną otrzymanych materiałów zbadano w reakcji transestryfikacji maślanu etylu z metanolem. Aktywność katalizatorów jest zależna od ich zasadowości oraz od ilości wapnia na powierzchni materiałów.

Publikacja [IV] obejmuje materiały typu SBA-15 modyfikowane wapniem oraz imidazolem lub (3-aminopropylotrimetoksylanem) (APTMS). Obecność wapnia w strukturze mezoporowatej krzemionki zwiększa aktywność katalityczną zakotwiczonego związku krzemoorganicznego w reakcji kondensacji Knoevenagla pomiędzy benzaldehydem i malononitrylem. Układy zawierające imidazol wykazują wyższą konwersję aldehydu niż odpowiednie układy zawierające APTMS .