

## STRESZCZENIE PRACY DOKTORSKIEJ

### ***Synteza i charakteryzacja polimerów funkcjonalnych aktywnych w procesie katalitycznego utleniania węglowodorów***

**Piotr Łątka**

PROMOTOR: *dr hab. Ewa Witek*

Praca wykonana na Wydziale Chemii Uniwersytetu Jagiellońskiego  
w Zespole Chemii Polimerów Zakładu Technologii Chemicznej

Procesy utleniania stosowane są w wielu kluczowych technologiach przetwarzania podstawowych surowców chemicznych w wartościowe półprodukty i produkty, takie jak: kwasy, alkohole, ketony, epoksydy i wodoronadtlenki. Związki te znajdują zastosowanie prawie w każdej dziedzinie przemysłu chemicznego, m.in. do otrzymywania włókien syntetycznych, tworzyw sztucznych, środków czystości, farmaceutyków i barwników

Zastąpienie tradycyjnych metod syntez przez procesy ekologiczne, co w przypadku utleniania oznacza użycie tlenu lub nadtlenu wodoru jako czynników utleniających wraz z selektywnymi katalizatorami. W licznych artykułach, badając właściwości *N*-hydroksyftalimidu (NHPI) wykazano jego aktywność katalityczną w wolnorodnikowych procesach utleniania węglowodorów tlenem.

W roku 1986 NHPI użyto w reakcji utleniania terpenów do wodoronadtlenków tlenem molekularnym w ilościach stechiometrycznych. W oparciu o te podstawowe prace Ishii i współpracownicy w 1995 r. wykazali, że NHPI jest także efektywnym katalizatorem procesów utleniania alkanów i alkoholi. Od tego czasu rozpoczęły się intensywne badania nad możliwością wykorzystania NHPI jako katalizatora w szeregu procesach utleniania.

NHPI jest użytecznym katalizatorem procesów utleniania tlenem, lecz w większości przypadków efektywne działanie zapewnia ilość rzędu 10-20 mol%. Użycie NHPI w przemyśle generuje zatem koszty spowodowane stosowaniem dużych ilości katalizatora, a także faktem, że NHPI jest w tych procesach katalizatorem homogenicznym, co utrudnia jego wydzielenie z mieszaniny poreakcyjnej i ponowne użycie. Komercjalizacja procesów utleniania tlenem

molekularnym z udziałem NHPI wymaga opracowania efektywnych metod usuwania katalizatora z mieszaniny poreakcyjnej.

Powszechnie stosowaną strategią otrzymywania heterogenicznych katalizatorów jest immobilizacja reaktywnej cząsteczki w lub na nierozpuszczalnym nośniku z wykorzystaniem silnego wiązania kowalencyjnego lub znacznie słabszych oddziaływań w adsorpcji fizycznej.

Badania przeprowadzone na potrzeby niniejszej pracy doktorskiej dotyczyły opracowania metod otrzymywania heterogenicznego katalizatora z ugrupowaniem *N*-hydroksyftalimidowym aktywnym w procesach utleniania tlenem molekularnym. Inspiracją do podjęcia takich badań były możliwości, jakie stwarzają nierozpuszczalne usieciowane syntetyczne polimery funkcjonalne, na których można immobilizować NHPI za pomocą trwałych wiązań kowalencyjnych, lub prowadzić immobilizację fizyczną w polimerowej matrycy.

Sformułowany problem badawczy realizowano w następujących wątkach: (i) badano fizyczną immobilizację NHPI i jego pochodnych o zwiększonej rozpuszczalności w hydrofobowych i hydrofilowych polimerach usieciowanych metodą sorpcji z roztworu i immobilizacji „in situ” na etapie wolnorodnikowej polimeryzacji sieciującej, (ii) badano proces immobilizacji NHPI na usieciowanych polimerach z merami winyloaminowymi za pomocą wiązania amidowego, (iii) badano immobilizację NHPI na modyfikowanych kopolimerach styrenu i diwinylobenzenu, do których wprowadzono grupy aminowe i hydroksylowe (iv) syntezowano monomery winylowe z grupami aminowymi i hydroksylowymi ulokowanymi na końcach alifatycznego łańcucha o różnej ilości atomów węgla i na uformowanych z nich polimerowych nośnikach immobilizowano NHPI, (v) zsyntetyzowano dwa monomeryczne prekursorsy NHPI i jeden z nich poddano sieciującej polimeryzacji rodnikowej otrzymując heterogeniczny katalizator.

Wszystkie polimerowe nośniki charakteryzowano w oparciu o analizę spektroskopową FT-IR, zsyntetyzowane monomery charakteryzowano w oparciu o analizę <sup>1</sup>HNMR i <sup>13</sup>CNMR. Efektywność immobilizacji oceniano w oparciu o analizę spektroskopową i wyniki testów katalitycznych.

Na etapie planowania badań założono, że na bazie poliwinylaminy zostanie opracowany heterogeniczny katalizator do utleniania węglowodorów tlenem molekularnym. Przeprowadzone badania wykazały, że immobilizacja chlorku bezwodnika trimelitowego (prekursora NHPI) na liniowych i usieciowanych polimerach z merami winyloaminowymi za pomocą wiązania amidowego jest nieefektywna. W serii katalizatorów otrzymanych przez chemiczną immobilizację NHPI na polimerach z merami winyloaminowymi najlepszą aktywność katalityczną w procesie utleniania *p*-metoksytoluenu bez rozpuszczalnika wykazuje katalizator, w którym NHPI

immobilizowano na terpolimerze NVF, *N,N'*- dimetyloakrylamid (DMAAm) i DVB o akronimie pVAm/DMAAm/DVB/1-NHPI. Ten wynik potwierdza słuszność koncepcji zakładającej zwiększenia hydrofobowości polimerowej sieci przez dodanie trzeciego komonomeru *N,N*-dimetloakrylamidu. W tym katalizatorze udział hydrofobowego monomeru był największy.

Na opracowanych w trakcie badań funkcjonalnych polimerach z grupami aminowymi i hydroksylowymi ulokowanymi na końcach alifatycznych bocznych podstawników i wymienionych grupach funkcyjnych podstawionych do pierścieni aromatycznych kopolimerów styrenu immobilizacja chlorku bezwodnika trimelitowego przebiega z zadowalającą efektywnością.

Immobilizacja NHPI na modyfikowanych kopolimerach styrenu przebiegała efektywnie, co wykazały badania spektroskopowe. W testach katalitycznych wszystkie katalizatory otrzymane na drodze immobilizacji NHPI na nośnikach otrzymanych przez modyfikację kopolimerów styrenu nie wykazały aktywności katalitycznej lub aktywność na niskim poziomie mimo, że w analizie spektroskopowej ujawniono obecność ugrupowania *N*-hydroksyftalimidowego

Przygotowano polimerowe nośniki oparte na zsyntetyzowanych pochodnych monomerach akryloamidu z grupami hydroksylowymi i aminowymi zlokalizowanymi na końcach alifatycznych podstawnikach z różną ilością atomów węgla. Otrzymano trzy nośniki oparte na 1-akryloamido-6-aminoheksanie jako monomerze funkcyjnym. Z trzech monomerów z zabezpieczoną grupą aminową otrzymano 9 nośników o różnym udziale molowym monomeru funkcyjnego. Na dwóch nośnikach z grupą aminową nieudało się zaimmobilizować prekursora NHPI. W pozostałych przypadkach widma FT-IR potwierdzają obecność grup karbonylowych pochodzących od NHPI. Na tym etapie badań potwierdzono zasadność postawionej wcześniej tezy, że ulokowanie grupy aminowej w alifatycznym łańcuchu bocznym polimeru pozwala skutecznie przeprowadzić reakcję amidowania w aprotonowym rozpuszczalniku. W alifatycznym łańcuchu z 6 atomami węgla amidowanie przeprowadzono skutecznie tylko w polimerze zawierającym 79% mol. monomeru funkcyjnego, co daje wskazówkę odnośnie długości łańcucha alifatycznego korzystnego w takich aplikacjach. Do syntezy nośników z grupami hydroksylowymi użyto handlowo dostępnych monomerów *N*-2-hydroksyetanoakrylamidu oraz *N*-hydroksymetyloakrylamidu. Wybrano monomery z grupą –OH ulokowaną na końcu alifatycznego łańcucha z 2 i 1 atomem węgla. Reakcję estryfikacji grupy hydroksylowej w aprotonowym rozpuszczalniku przeprowadzono w merach z grupą hydroksylową ulokowaną na końcu alifatycznego łańcucha z 2 atomami węgla we wszystkich nośnikach bez względu na udział monomeru funkcyjnego w kopolimerze. W przypadku usieciowanych kopolimerów, w których monomer funkcyjny zawierał grupę hydroksylową ulokowaną na końcu podstawnika metylowego, reakcja estryfikacji w kopolimerze z największym udziałem tego monomeru nie zaszła.

Ten fakt stanowi ważną przesłankę dotyczącą projektowania polimerowych nośników do immobilizacji NHPI za pomocą wiązania estrowego. Przeprowadzone badania wskazują ponadto, że utworzenie wiązania estrowego między chlorkiem trimelitowym, a polimerowym nośnikiem jest łatwiejsze niż utworzenie wiązania amidowego w tych samych warunkach. W procesach utleniania *p*-metoksytoluenu otrzymane katalizatory wykazywały małą aktywność nieproporcjonalną do ilości zaimobilizowanego NHPI wynikające z analizy spektroskopowej

Skutecznie przeprowadzono immobilizację NHPI za pomocą wiązania estrowego na nośniku uformowanym z 2-hydroksyetyloakrylanu (HEA) i diwinylobenzenu (DVB). Wyniki testów katalitycznych w procesie utleniania *p*-metoksytoluenu w kwasie octowym wobec tego katalizatora wykazały jego aktywność na poziomie akceptowalnym w zastosowaniach praktycznych. W trzech cyklach osiągnięto konwersję 68,9%.

W pracy zaprezentowano szeroką bazę polimerów funkcjonalnych, które mogą być podstawą do opracowania heterogenicznego katalizatora z ugrupowaniem *N*-hydroksyftalimidowym. Opracowano metodę syntezy nieopisanych w literaturze dwóch monomerycznych prekursorów NHPI *N*-fenylo-4-winyloftalimidu (NPVPI) i *N*-etylo-4-winyloftalimidu (NEVPI). Na drodze kopolimeryzacji rodnikowej NPVPI ze styrenem i diwinylobenzenem otrzymano polimer który następnie przeprowadzono aktywację prekursorów katalizatora, której celem było utworzenie ugrupowania *N*-hydroksyimidowego. Wyniki testów katalitycznych dla polimerycznych katalizatorów z merami NHVPI potwierdziły aktywność katalityczną otrzymanych katalizatorów w procesie utleniania *p*-metoksytoluenu. Aktywności jednak były niskie. Najwyższą uzyskaną konwersję obserwowano dla katalizatora o akronimie WNPPI/S/DVB-2 (konw. 11.9 %)

Wykazano również że immobilizacja NHPI na ziarnach mezoporowatej krzemionki SBA-15 i na powierzchni ziaren żelu krzemionkowego jest możliwa po uprzednim sfunkcjonalizowaniu chlorku bezwodnika trimelitowego za pomocą 3-aminipropylu trietosylanu (APTES). Jednakże otrzymane katalizatory nie ujawniły aktywności większej niż te, które otrzymano dla katalizatorów immobilizowanych na polimerowych matrycach.