

Streszczenie rozprawy doktorskiej pt.

Amino-functionalization of mesoporous silicas by post-synthetic modification with selected polymers

Uporządkowane mezoporowate materiały krzemionkowe, od momentu opracowania w 1992 roku przez badaczy z firmy Mobil Research and Development Corporation, cieszą się wielkim zainteresowaniem ze względu na ich potencjalne możliwości aplikacyjne. Unikalne właściwości strukturalne i teksturalne tj. uporządkowana struktura porowata o wąskim rozkładzie wielkości porów (2-10 nm), rozwinięta powierzchnia właściwa (500-1500 m²/g) oraz duża objętość porów sprawiają, że mezoporowate materiały krzemionkowe spełniają idealnie wymagania stawiane nośnikom faz aktywnych katalitycznie i adsorpcyjnie. Bez wyraźnego efektu blokowania porów można do ich wnętrza wprowadzać różnego rodzaju modyfikatory organiczne, generując w ten sposób aktywność powierzchni krzemionkowej. Jedną z możliwych metod modyfikacji, prowadząca do wytworzenia nowych organiczno-nieorganicznych materiałów hybrydowych, polega na funkcjonalizacji powierzchni sit krzemionkowych polimerami. Otrzymane materiały hybrydowe łączą w sobie zalety nieorganicznego nośnika (m.in. duża stabilność termiczna, ułatwiona dyfuzja reagentów w systemie kanałów) i polimerów zawierających pożądane grupy funkcyjne.

Celem niniejszej rozprawy doktorskiej było opracowanie nowych polimerowo-krzemionkowych materiałów hybrydowych do zastosowań w procesach katalizowanych zasadowo. W pierwszym etapie badań wytypowano poliwinylloaminę zawierającą pierwszorzędowe grupy aminowe (centra zasadowe) jako podstawowy czynnik modyfikujący oraz mezoporowatą krzemionkę SBA-15 (o heksagonalnie uporządkowanych cylindrycznych porach) jako nośnik. Organiczno-nieorganiczne materiały hybrydowe otrzymano stosując trzy różne metody depozycji: (i) polimeryzację *in situ*, (ii) grafting from oraz (iii) grafting onto. Pierwsza z opracowanych metod polega na osadzeniu łańcuchów polimerowych na powierzchni nośnika za pomocą wiązań wodorowych i/lub oddziaływań

elektrostatycznych. W pozostałych dwóch metodach przyłączenie łańcuchów polimerowych do powierzchni krzemionki przebiega z utworzeniem wiązań kowalencyjnych i wymaga wcześniejszej funkcjonalizacji nośnika na drodze szczepienia odpowiednich organofunkcyjnych silanów. Do określenia właściwości fizykochemicznych otrzymanych materiałów hybrydowych wykorzystany został bogaty warsztat technik eksperymentalnych: niskotemperaturowa sorpcja azotu, proszkowa dyfrakcja rentgenowska (XRD), analiza termiczna (TG, DTG, DTA), spaleniowa analiza elementarna (EA), spektroskopia odbicia rozproszonego w podczerwieni (DRIFT), spektroskopia fotoelektronów wzbudzanych promieniowaniem rentgenowskim (XPS) oraz mikroskopia elektronowa SEM i TEM. Wymienione metody umożliwiły wyznaczenie właściwości strukturalnych i teksturalnych, struktury chemicznej i powierzchniowego składu chemicznego oraz morfologii powierzchni. Finalne materiały hybrydowe poliwinylamina/SBA-15 przebadano w roli katalizatorów w reakcji kondensacji Knoevenagla zachodzącej między benzaldehydem a cyjanooctanem etylu. W oparciu o uzyskane wyniki badań wykazano wpływ metody modyfikacji, ilości wprowadzonej poliwinylaminy oraz dostępności grup aminowych dla reagentów na aktywność katalityczną otrzymanych materiałów hybrydowych w badanej reakcji katalitycznej.

W kolejnym etapie badań, porównano materiały hybrydowe otrzymane z użyciem uporządkowanych mezoporowatych sit krzemionkowych o różnej aranżacji przestrzennej i wielkości kanałów (SBA-16, SBA-15 oraz MCF). Łańcuchy polimerowe zostały przyłączone do powierzchni nieorganicznego nośnika przy wykorzystaniu metody grafting from. Analizując zebrane dane dowiedziono występowania korelacji pomiędzy rozmiarami porów nośnika krzemionkowego oraz ich przestrzenną architekturą a efektywnością depozycji poliwinylaminy oraz aktywnością katalityczną w badanej reakcji kondensacji Knoevenagla.