

Streszczenie

Prace prowadzone w ramach niniejszej pracy doktorskiej obejmowały badania nad nowymi układami katalitycznymi dla dwóch typów reakcji z udziałem związków epoksydowych i bezwodników kwasowych – reakcji kopolimeryzacji z otwarciem pierścienia (ROCOP) oraz cykloaddycji do pierścienia epoksydowego. W roli katalizatorów modelowej reakcji kopolimeryzacji bezwodnika ftalowego ze związkami epoksydowymi przebadano serię amino-bis(fenolanowych) kompleksów chromu(III) (**AB1-AB8**), które zostały zsyntezowane wcześniej w KTMCh WCh PRz. Katalizatory dla reakcji cykloaddycji CO₂ do epoksydów zostały zaprojektowane i otrzymane w ramach pracy.

Badania katalityczne z udziałem amino-bis(fenolanowych) kompleksów chromu(III) (**AB1-AB8**), przeprowadzono na przykładzie modelowej reakcji kopolimeryzacji bezwodnika ftalowego (PA) z tlenkiem cykloheksenu (CHO) w środowisku toluenu, w temperaturze 110°C, przy stosunku molowym reagentów [PA]₀: [CHO]₀: [Cr]: [DMAP] = 250:250:1:1, analizując produkty reakcji uzyskane po założonym czasie reakcji (30-240 min) metodami ¹H-NMR i GPC. Przeprowadzone badania pokazały, że wszystkie przebadane amino-bis(fenolanowe) kompleksy chromu(III) wykazują aktywność katalityczną w przedmiotowej reakcji po ich zastosowaniu w dodatkiem równomolowej ilości DMAP. Najaktywniejszym z nich okazał się być związek **AB3** (R₁-X = CH₂N(CH₃)₂ i R₂ = F), który pozwolił na ilościową polimeryzację równomolowych mieszanin bezwodnika ftalowego i różnych epoksydów w czasie 240 min.

Układy katalityczne złożone z kompleksów **AB4** i **AB8**, zawierających grupy (metoksy)metylenowe jako donorową część podstawnika R₁-X charakteryzowały się wyższą aktywnością katalityczną, niż kompleksy **AB1** i **AB7** z grupami (dimetyloamino)metylenowymi. Ponadto, zamiana alifatycznych ugrupowań R₁-X (kompleksy **AB4**, **AB1**), na grupy heterocykliczne – tetrahydrofurfuryłową (**AB8**) i pirydyłową (**AB7**) – skutkowała obniżeniem aktywności katalitycznej odpowiedniego kompleksu. Kompleksy zawierające w swojej strukturze ligandy typu [ONNO] (**AB1-AB3** i **AB7**) umożliwiły uzyskanie poliestrów o większych masach cząsteczkowych w porównaniu do mas produktów otrzymywanych dla układów katalitycznych z ligandami typu [ONOO] (**AB4-AB6** i **AB8**), zawierającymi analogiczne podstawniki w pierścieniach fenolanowych. Uzyskanie liniowej korelacji pomiędzy masą molową powstającego polimeru a konwersją PA było dowodem kontrolowanego przebiegu kopolimeryzacji pomiędzy CHO i PA w obecności układów katalitycznych złożonych z kompleksów **AB1-AB8** i DMAP. W obecności kompleksu **AB3**, w reakcjach bezwodnika ftalowego z różnymi związkami epoksydowymi otrzymano naprzemienne poli(ftalany alkilenowe), które charakteryzowały się liczbowo średnimi masami

molowymi (M_n) do 20,6 kg/mol, wąskimi rozkładami mas oraz temperaturami zeszklenia (T_g) w zakresie od 47,7 do 141,8°C.

Badania nad katalizatorami dla reakcji cykloaddycji CO₂ do związków epoksydowych obejmowały syntezę serii ligandów typu salphen i ich kompleksów chromu(III), a także syntezę serii związków typu salan. Ligandy salphenowe otrzymano w wyniku bezpośredniej lub dwustopniowej kondensacji 1,2-fenyleneodiaminy z różnymi pochodnymi aldehydu salicylowego, w tym aldehydów zawierających wbudowane funkcje soli pirydynowych. Zsyntezowane salany, zawierały w swojej strukturze N,N'-metylopodstawione jednostki etyleneodiaminy, piperazyny, 1,2-cykloheksyleneodiaminy lub 1,2-fenyleneodiaminy połączone mostkami metylenowymi w pozycji *orto* z dwoma jednostkami odpowiednio podstawionych fenoli. Pochodne etyleneodiaminy i piperazyny zsyntezowano bezpośrednio w reakcjach kondensacji Mannicha z udziałem odpowiednich amin, formaldehydu i 2,4-di-*tert*-butylofenolu. Salan będący pochodną 1,2-cykloheksyleneodiaminy otrzymano wykorzystując metodę pośrednią. W pierwszej kolejności zsyntezowano odpowiednią pochodną salenową, a następnie przeprowadzono trójstopniową redukcję grup iminowych z metylowaniem obu atomów azotu. Salan z jednostkami 1,2-fenyleneodiaminy otrzymano w kilku etapach, obejmujących wstępną syntezę N,N'-dimetylo-1,2-fenyleneodiaminy oraz 2-bromometylo-4,6-di-*tert*-butylofenolu i odpowiednią reakcję N-alkilowania. Zsyntezowane pochodne salphenowe i salanowe zbadano następnie w charakterze katalizatorów modelowych reakcji cykloaddycji CO₂ do związków epoksydowych.

Badania katalityczne z wykorzystaniem ligandów salphenowych **S1-S5** i odpowiednich kompleksów chromu(III) **CrS1-CrS5** prowadzono w pierwszej kolejności w modelowej reakcji cykloaddycji ditlenku węgla do eteru fenyloowo-glicydyłowego (PGE). Do badań wykorzystano szklany reaktor ciśnieniowy Büchi Tynclave. W zastosowanych warunkach reakcji (2 bar CO₂, 120°C, 2 h, 0,05 mol% katalizatora) zarówno kompleksy, jak i część ligandów (**S3-S5**) gwarantowała selektywną przemianę substratów w kierunku cyklicznego węglanu. Przeprowadzone testy katalityczne wykazały zdecydowanie wyższą aktywność kompleksów w porównaniu z odpowiednimi ligandami. Najaktywniejszy z kompleksów, niesymetrycznie podstawiony kompleks **CrS4**, zawierający w swojej strukturze pojedynczą jednostkę soli 4-(dimetyloamino)pirydyniowej, już przy stężeniu katalizatora 0,05 mol% umożliwił uzyskanie 71% konwersji PGE, w dwugodzinnym eksperymencie przeprowadzonym w temperaturze 120°C, przy ciśnieniu CO₂ 2 bar, (TOF = 700 h⁻¹). Katalizator ten wykorzystano również w reakcjach z dziesięcioma innymi terminalnymi epoksydami, obserwując w większości przypadków wysoką aktywność katalityczną i selektywną przemianę substratów w kierunku

odpowiednich cyklicznych węglanów ($\text{TOF} = 220\text{--}5045 \text{ h}^{-1}$). Kompleks **CrS4** był nieaktywny katalitycznie w reakcji CO_2 z eterem allilowo-glicydylowym.

Zwiększając 10-krotnie stężenie katalizatora, w stosunku do pierwotnie stosowanego, przeprowadzono dodatkowe badania katalityczne z udziałem ligandów salphenowych **S1-S7**. Jako modelową reakcję wykorzystano reakcję CO_2 z epichlorohydryną. Uzyskane wyniki potwierdziły organokatalityczną aktywność tych związków w reakcji cykloaddycji. Po zmianie wyjściowych warunków reakcji, najaktywniejszym z przebadanych organokatalizatorów okazał się być związek **S3**, zawierający w swojej strukturze dwie jednostki chlorku 4-(dimetyloamino)pirydyniowego, który umożliwił uzyskanie 83% konwersji epichlorohydryny do odpowiedniego cyklicznego węglanu ($\text{TOF} = 78 \text{ h}^{-1}$). Zastąpienie jonów chlorkowych w soli 4-(dimetyloamino)pirydyniowej jonami bromkowymi (związek **S6**) poprawiło nieznacznie aktywność katalityczną odpowiedniego organokatalizatora salphenowego ($\text{TOF} = 79 \text{ h}^{-1}$) w stosunku do związku **S3**. Takiej poprawy aktywności nie zaobserwowano natomiast dla związku **S7** z funkcjami jodków 4-(dimetyloamino)pirydyniowych. Aktywność organokatalizatora **S3** wzrastała wyraźnie ze wzrostem ciśnienia CO_2 z 2 do 6 bar. Związek **S3** użyty w reakcjach CO_2 z ośmioma innymi epoksydami wykazywał aktywność organokatalityczną względem wszystkich badanych terminalnych epoksydów, które w zastosowanych warunkach reakcji były selektywnie przekształcane w odpowiednie cykliczne węglany. Był on jednak nieaktywny katalitycznie w reakcjach CO_2 z wewnętrznymi związkami epoksydowymi, takimi jak tlenek cykloheksenu i tlenek limonenu.

Wstępne testy katalityczne z udziałem związków typu salan (**DAB1-DAB4**), które przeprowadzono na przykładzie modelowej reakcji CO_2 z epichlorohydryną w warunkach analogicznych jak dla związków **S1-S7** (2 bar CO_2 , 120°C , 2 h, 0,5 mol% katalizatora) nie wykazały aktywności organokatalitycznej tego typu pochodnych zawierających w strukturze fenolowe funkcje kwasowe oraz zasadowe funkcje aminowe.