



Uniwersytet w Białymstoku  
Wydział Biologiczno-Chemiczny

Iwona Misztalewska-Turkowicz

**Katalizatory metaloorganiczne immobilizowane na nanocząstkach  
magnetycznych**

*Rozprawa doktorska*

Promotor: dr hab. Agnieszka Zofia Wilczewska

Białystok, 2018





Składam serdeczne podziękowania promotorce niniejszej pracy doktorskiej pani **dr hab. Agnieszce Zofii Wilczewskiej** za nieocenioną pomoc, wsparcie oraz zaufanie pozwalające rozwinąć naukowe skrzydła.

Serdecznie dziękuję **kolegom i koleżankom z Zakładu Chemii Produktów Naturalnych**, którzy wspierali mnie swoją radą i pomocą w codziennej pracy. W szczególności dziękuję **dr Karolinie Halinie Markiewicz** za pomoc, serdeczną atmosferę oraz motywację do dalszej pracy.



Dziękuję również mojej rodzinie, **mężowi Michałowi** i **córcie Zosi**, którzy okazali wielką cierpliwość i wyrozumiałość w czasie gdy powstawała niniejsza praca.

Dziękuję **Rodzicom** za okazane wsparcie i wiarę w moje siły.

Autorka





**NINIEJSZA PRACA POWSTAŁA DZIĘKI FINANSOWEMU WSPARCIU NARODOWEGO CENTRUM NAUKI:**

- Grant PRELUDIUM, 2016/21/N/ST5/01316, kierownik Iwona Misztalewska-Turkowicz;
- Grant ETIUDA, 2017/24/T/ST5/00214, kierownik Iwona Misztalewska-Turkowicz;
- Grant OPUS, 2011/03/B/ST5/02691, kierownik dr hab. Agnieszka Z. Wilczewska.





## SPIS TREŚCI

SPIS TREŚCI .....	7
WSTĘP .....	11
CEL PRACY .....	13
CZĘŚĆ LITERATUROWA .....	15
WSTĘP .....	15
<b>ROZDZIAŁ 1: NANOCZĄSTKI MAGNETYCZNE - FAZA STAŁA W KATALIZIE HETEROGENICZNEJ</b> .....	16
1.1 MODYFIKACJA NANOCZĄSTEK ZA POMOCĄ POWŁOKI SILOKSANOWEJ. ....	17
<b>ROZDZIAŁ 2: LIGANDY STOSOWANE DO KOMPLEKSOWANIA JONÓW LUB NANOCZĄSTEK METALI</b> .....	18
2.1 TEORIA TWARDYCH I MIĘKKICH ZASAD LEWISA A TRWAŁOŚĆ KOMPLEKSÓW METALOORGANICZNYCH. ....	18
2.2 AMINY .....	19
2.3 LIGANDY ZAWIERAJĄCE SIARKĘ .....	30
2.4 ZASADY SCHIFFA .....	33
2.4.1 POCHODNE ALDEHYDU SALICYLOWEGO .....	38
2.5 POCHODNE ACETYLOACETONU .....	45
2.6 LIGANDY FOSFOROORGANICZNE .....	48
2.7 CIECZE JONOWE .....	52
2.8 KARBENY <i>N</i> -HETEROCYKLICZNE .....	55
2.9 INNE LIGANDY KOMPLEKSUJĄCE IMMOBILIZOWANE Z WYKORZYSTANIEM POLIKONDENSACJI SILOKSANÓW ....	59
<b>ROZDZIAŁ 3: INNE ZWIĄZKI MODYFIKUJĄCE NANOCZĄSTKI MAGNETYCZNE</b> .....	67
3.1 KWASY KARBOKSYLOWE .....	67
3.2 POLIMERY .....	72
3.3 POLISACHARYDY I CUKRY .....	79
3.4 INNE .....	85
PODSUMOWANIE CZĘŚCI LITERATUROWEJ .....	90
CZĘŚĆ BADAWCZA .....	93
WSTĘP .....	93
<b>ROZDZIAŁ 4: SYNTEZA NANOCZĄSTEK MAGNETYCZNYCH</b> .....	93
4.1 BADANIA STABILNOŚCI $MNP@NH_2$ W ROZTWORACH O ZASADOWYM PH .....	96
<b>ROZDZIAŁ 5: CHEMICZNA MODYFIKACJA POWIERZCHNI NANOCZĄSTEK</b> .....	97
<b>ROZDZIAŁ 6: SYNTEZA LIGANDÓW, PREKURSORÓW KARBENÓW <i>N</i>-HETEROCYKLICZNYCH NA POWIERZCHNI NANOCZĄSTEK MAGNETYCZNYCH</b> .....	99
6.1 SYNTEZA KATALIZATORA PALLADOWEGO $MNP@NHC-Pd$ DO ZASTOSOWANIA W REAKCJI HECKA .....	99

6.1.1 OTRZYMYWANIE KOMPLEKSU PALLADOWEGO .....	101
6.1.2 BADANIE RECYKLINGU .....	105
6.2 PRZYGOTOWANIE KATALIZATORA MIEDZIOWEGO DO ZASTOSOWANIA W REAKCJI CUAAC .....	106
6.2.1 AKTYWNOŚĆ KATALITYCZNA KOMPLEKSÓW MIEDZI(I) ORAZ MIEDZI(II) ZACZEPIONYCH NA NANOCZĄSTKACH MAGNETYCZNYCH .....	108
6.2.2 BADANIE AKTYWNOŚCI KATALITYCZNEJ W STOSUNKU DO RÓŻNYCH AZYDKÓW ORAZ ALKINÓW .....	110
6.2.3 PONOWNE UŻYCIE KATALIZATORA .....	112
6.2.4 BADANIA ZAWARTOŚCI MIEDZI W KOMPLEKSACH 26, 27, 28 ORAZ 29.....	112
6.2.5 CHARAKTERYSTYKA OTRZYMANYCH KOMPLEKSÓW .....	114
6.2.5.1 SPEKTROSKOPIA FT-IR.....	114
6.2.5.2 ANALIZA TERMOGRAWIMETRYCZNA.....	115
6.2.6 SYNTEZA KOMPLEKSÓW NHC-CU(II) W ROZTWORZE .....	116
PODSUMOWANIE .....	117
<b>ROZDZIAŁ 7: TWORZENIE POWŁOK POLIMEROWYCH NA POWIERZCHNI NANOCZĄSTEK MAGNETYCZNYCH ...</b>	<b>119</b>
7.1 NANOCZĄSTKI ZMODYFIKOWANE DITIOWĘGLANEM .....	119
7.2 POCHODNE ACETYLOACETONU JAKO LIGANDY KOMPLEKSUJĄCE .....	120
7.2.1 CHARAKTERYSTYKA HYBRYD POLIMEROWO-NIEORGANICZNYCH ZA POMOCĄ SPEKTROSKOPII W PODCZERWIENI .....	126
7.2.2 BADANIE WŁAŚCIWOŚCI KOMPLEKSUJĄCYCH .....	128
7.2.3 PRZYGOTOWANIE KOMPLEKSÓW HYBRYD POLIMEROWO-NIEORGANICZNYCH Z PALLADEM .....	129
7.2.4 WŁAŚCIWOŚCI KATALITYCZNE HYBRYD 51 ORAZ 52 .....	131
7.3 KARBENY IMIDAZOLIDYNOWE IMMOBILIZOWANE NA POWIERZCHNI NANOCZĄSTEK W WYNIKU POLIMERYZACJI RODNIKOWEJ .....	133
7.3.1 TWORZENIE KOMPLEKSÓW Z PALLADEM .....	136
7.3.2 CHARAKTERYSTYKA FT-IR ORAZ TGA.....	138
7.3.3 AKTYWNOŚĆ KATALITYCZNA OTRZYMANYCH HYBRYD POLIMEROWO-NIEORGANICZNYCH 57-61.....	141
PODSUMOWANIE I WNIOSKI .....	145
CZĘŚĆ EKSPERYMENTALNA .....	147
<b>ROZDZIAŁ 8: APARATURA NAUKOWO-BADAWCZA .....</b>	<b>147</b>
<b>ROZDZIAŁ 9: BEZPOŚREDNIA SYNTEZA PRZEPROWADZONA NA POWIERZCHNI NANOCZĄSTEK MAGNETYCZNYCH .....</b>	<b>151</b>
9.1 SYNTEZA NANOCZĄSTEK MAGNETYCZNYCH (1) .....	151
9.2 TWORZENIE POWŁOKI AMINOSILOKSANOWEJ NA NANOCZĄSTKACH MAGNETYCZNYCH (2) .....	151
9.3 MODYFIKACJA NANOCZĄSTEK BEZWODNIKIEM KWASU BURSZTYNOWEGO .....	152
9.4 REAKCJA NANOCZĄSTEK Z 1,2-DIBROMOETANEM.....	153
9.5 REAKCJA Z AZYDKIEM SODU .....	153



9.6 SYNTEZA SOLI IMIDAZOLINIOWEJ PODEJŚCIE I.....	153
9.6.1 ETAP 1: REAKCJA Z 2,3-DIHYDROKSY-1,4-DIOKSANEM.....	153
9.6.2 ETAP 2: REAKCJA REDUKCJI.....	154
9.6.3 ETAP 3: CYKLIZACJA Z UTWORZENIEM SOLI IMIDAZOLIOWEJ .....	154
9.7 SYNTEZA SOLI IMIDAZOLINIOWEJ PODEJŚCIE II.....	155
9.7.1 ETAP 1: REAKCJA Z ORTOMRÓWCZANEM TRIETYLU .....	155
9.7.2 ETAP 2.1: REAKCJA Z AMINĄ AROMATYCZNĄ – CIECZĄ W TEMPERATURZE POKOJOWEJ.....	155
9.7.3 ETAP 2.2: REAKCJA Z AMINĄ AROMATYCZNĄ – CIAŁEM STAŁYM W TEMPERATURZE POKOJOWEJ.....	156
9.9.4 ETAP 3 CYKLIZACJA Z UTWORZENIEM SOLI IMIDAZOLIOWEJ.....	156
9.8 OTRZYMYWANIE KATALIZATORA PALLADOWEGO <b>12</b> .....	157
9.9 OGÓLNA PROCEDURA PRZEPROWADZANIA REAKCJI HECKA Z UŻYCIEM KATALIZATORA PALLADOWEGO ZACZEPIONEGO NA MNP ( <b>12</b> ).....	157
9.10 CHARAKTERYSTYKA PRODUKTÓW ZSYNTEZOWANYCH W WYNIKU REAKCJI HECKA:.....	158
9.11 OGÓLNA PROCEDURA OTRZYMYWANIA KOMPLEKSÓW MIEDZIOWYCH <b>26-29</b> :.....	160
9.12 OGÓLNA PROCEDURA SYNTEZY (1-BENZYLO-1H-1;2;3-TRIAZOL-4-YLO)METANOLU ( <b>32</b> ) Z UŻYCIEM KATALIZATORÓW MIEDZIOWYCH ZACZEPIONYCH NA MNP .....	161
9.14 CHARAKTERYSTYKA PRODUKTÓW ZSYNTEZOWANYCH W WYNIKU REAKCJI CUAAC .....	162
9.15 PRÓBY OTRZYMYWANIA KOMPLEKSU NHC-MIEDŹ (II): .....	164
9.16 SYNTEZA DITIOWĘGLANU NA POWIERZCHNI NANOCZĄSTEK .....	165
9.16.1 ETAP 1 REAKCJA NANOCZĄSTEK <b>2</b> Z BROMKIEM KWASU 2-BROMOPROPIONOWEGO .....	165
9.16.2 ETAP 2 REAKCJA PRODUKTU <b>41A</b> Z DITIOWĘGLANEM O-ETYLOWOPOTASOWYM .....	165
<b>ROZDZIAŁ 10: SYNTEZA MONOMERÓW WINYLOWYCH, POCHODNYCH ACETYLOACETONU .....</b>	<b>166</b>
10.1 OTRZYMYWANIE 3-PROPARGILOACETYLOACETONU.....	166
10.2 SYNTEZA 3-((1-(4-WINYLOBENZYLO)-1H-1,2,3-TRIAZOLO-4(5)-YL)METYLO)ACETYLOACETONU .....	167
10.3 SYNTEZA 3-(4-WINYLOBENZYLO)ACETYLOACETONU .....	168
<b>ROZDZIAŁ 11: REAKCJE POLIMERYZACJI ORAZ OTRZYMYWANIE KOMPLEKSÓW Z PALLADEM .....</b>	<b>169</b>
11.1 OTRZYMYWANIE NANOCZĄSTEK Z POWŁOKĄ POLIMEROWĄ <b>45-48</b> .....	169
11.2 OTRZYMYWANIE NANOCZĄSTEK Z POWŁOKĄ POLIMEROWĄ <b>49</b> ORAZ <b>50</b> .....	170
11.3 REAKCJA KOMPLEKSOWANIA JONÓW SAMARU .....	171
11.4 OTRZYMYWANIE KATALIZATORÓW PALLADOWYCH <b>51</b> ORAZ <b>52</b> .....	171
<b>ROZDZIAŁ 12: SYNTEZA JODKU 1,3-BIS(4-WINYLOBENZYLO)-1H-IMIDAZOLIOWEGO.....</b>	<b>172</b>
<b>ROZDZIAŁ 13: OTRZYMYWANIE NANOCZĄSTEK Z POWŁOKĄ POLIMEROWĄ <b>54-56</b> ORAZ KATALIZATORÓW PALLADOWYCH <b>57-61</b>.....</b>	<b>173</b>
13.1 OTRZYMYWANIE NANOCZĄSTEK Z POWŁOKĄ POLIMEROWĄ <b>54-56</b> .....	173
13.2 OGÓLNA PROCEDURA SYNTEZY POWŁOKI POLIMEROWEJ, Z ZASTOSOWANIEM MONOMERÓW <b>53</b> , WINYLOIMIDAZOLU ORAZ STYRENU, NA POWIERZCHNI NANOCZĄSTEK MAGNETYCZNYCH <b>39</b> .....	174

13.3 OTRZYMYWANIE KATALIZATORÓW PALLADOWYCH <b>57, 59</b> ORAZ <b>61</b> .....	174
13.4 OTRZYMYWANIE KATALIZATORÓW PALLADOWYCH <b>58</b> ORAZ <b>60</b> .....	175
STRESZCZENIE .....	177
WYKAZ SKRÓTÓW .....	181
SPIS RYSUNKÓW .....	185
SPIS SCHEMATÓW .....	187
SPIS TABEL .....	189
SPIS WYKRESÓW .....	191
DOROBK NAUKOWY AUTORA .....	193
BIBLIOGRAFIA .....	195

## WSTĘP

Szybko rozwijające się społeczeństwo stawia coraz bardziej rygorystyczne wymagania dotyczące m.in. przeprowadzania procesów chemicznych. Jedno jest pewne, bez odpowiedzialnego, nowoczesnego podejścia do rozwoju m.in. procesów katalitycznych (spełniającego wymagania ekologii, ekonomii oraz oczekiwania społeczne) nie będzie możliwy dalszy, dynamiczny postęp współczesnego świata.

Kataliza homogeniczna opiera się na zastosowaniu katalizatorów rozpuszczalnych w medium reakcyjnym, np. kompleksów metaloorganicznych. Metalami bardzo często używanymi w tego typu katalizie są ruten, rod, pallad czy inne metale rzadkie, których zasoby światowe nie są zbyt duże i ciągle się kurczą. Skutkuje to podniesieniem cen tych metali, co prowadzi do podwyższenia kosztów produkcji katalizatorów, zwiększenia wydatków na przeprowadzenie procesów katalitycznych i wpływa na wysokie koszty uzyskania produktów. Co to oznacza dla przeciętnego konsumenta? Oczywiście wzrost cen (lub w najlepszym wypadku brak spadku cen) najnowocześniejszych lekarstw, kosmetyków, środków ochrony roślin itp. Biorąc pod uwagę, że około 80% procesów wykorzystywanych w przemyśle chemicznym wymaga użycia katalizatora<sup>1</sup> stanowi to duże wyzwanie technologiczne. Idealnym rozwiązaniem, aby zapobiec ciągłemu wzrostowi kosztów procesów chemicznych wymagających użycia katalizatora, byłoby wynalezienie takiego systemu katalitycznego, który rozwiązywałby podstawowe problemy przeprowadzania kosztochłonnych syntez. Wśród tych problemów możemy wyróżnić między innymi wspomniany już wysoki koszt katalizatorów metaloorganicznych, brak możliwości ponownego użycia katalizatora (koszty utylizacji odpadów) czy też wysokie koszty oczyszczania produktu syntezy z pozostałości metali ciężkich. Na te podstawowe problemy idealnym remedium wydaje się być kataliza heterogeniczna. Z zasady katalizator heterogeniczny można łatwo i szybko odseparować z mieszaniny reakcyjnej (niweluje to koszty oczyszczania produktów z pozostałości katalizatora), dodatkowo konstrukcja katalizatora powinna umożliwiać jego ponowne użycie bez strat w wydajności. Zastąpienie katalizatorów homogenicznych katalizatorami heterogenicznymi wydaje się idealnym rozwiązaniem na obecne bolączki przemysłu chemicznego, np. dostosowanie procesów chemicznych do wymogów tzw. „zielonej chemii”. „Zielony” katalizator powinien być łatwy i tani w otrzymaniu, posiadać wysoką aktywność, bardzo dobrą selektywność, być stabilny, mieć możliwość ponownego, wydajnego wykorzystania.<sup>2</sup> Te idealne cechy nie są jednak proste do uzyskania, choć heterogenizacja katalizatorów pozwala na osiągnięcie kilku z nich. Pomimo mnogości opracowań naukowych, według danych z 2015 roku<sup>3</sup>, żaden heterogeniczny katalizator metaloorganiczny (dotyczy to kompleksów metali przejściowych) nie znalazł jeszcze zastosowania w przemyśle. Dlaczego przemysł chemiczny patrzy ze sceptycyzmem na takie rozwiązanie? Istnieje kilka powodów. Jednym z nich są koszty otrzymywania katalizatorów metaloorganicznych. To, co z definicji powinno obniżać kosztochłonność procesów

chemicznych niejednokrotnie je podwyższa. Jest to związane z wysoką ceną nośnika - fazy stałej stosowanej do zaczepienia kompleksów metaloorganicznych. Katalizator heterogeniczny jest niejednokrotnie o wiele droższy niż jego homogeniczny odpowiednik. Drugim ważnym powodem jest reaktywność katalizatora. Zakotwiczenie katalizatora na fazie stałej, w większości przypadków, obniża jego aktywność prowadząc do uzyskania mniejszych wydajności produktów syntezy. Oczywiście generuje to dodatkowe koszty (przemysł chemiczny wymaga od katalizatora wysokich wartości TON z *ang. Turnover Number*, im wyższa ta wartość tym mniej katalizatora zużywa się podczas procesu chemicznego). Kolejnym powodem jest zmniejszanie aktywności katalizatora podczas każdego kolejnego użycia. Ze względów formalnych narzucanych na firmy farmaceutyczne licznymi regulacjami (m.in. Dobrej Praktyki Produkcyjnej, czyli GMP z *ang. Good Manufacturing Practice*), produkcja substancji chemicznych (w tym leków) musi odbywać się według tej samej procedury. Niedopuszczalne jest, aby powtarzając proces uzyskiwać np. różne wydajności czy czystości produktów. W takiej sytuacji katalizator, którego aktywność zmienia się podczas ponownego użycia nie może być stosowany na skalę przemysłową. Skoro status katalizatorów heterogenicznych na rynku chemicznym wygląda tak pesymistycznie skąd mnogość prac opisujących coraz to nowe katalizatory heterogeniczne? W małotonażowym przemyśle chemicznym ciągle brakuje katalizatorów heterogenicznych. Z danych statystycznych wynika, że około 95% katalizatorów heterogenicznych wykorzystywanych jest w tzw. przemyśle wielkotonażowym (z *ang. bulk chemicals*) a zaledwie 3-5% w przemyśle farmaceutycznym czy małotonażowym przemyśle chemicznym (z *ang. fine chemicals*). Z kolei te skromne 5% generuje aż 20% przychodów.<sup>4</sup> Dodatkowe zainteresowanie katalizą heterogeniczną związane jest z zastosowaniem ligandów zwiększających aktywność katalizatorów, z zastosowaniem tańszych faz stałych oraz ciągłą potrzebą rynku na „idealny” katalizator. Jednakże sama heterogenizacja katalizatora nie zapewni mu stabilności i dużej reaktywności. Większość prac poświęconych tej tematyce skupia się jedynie na samym procesie heterogenizacji i ponownego użycia katalizatora, rzadko badając wpływ sposobu zaczepienia katalizatora na jego aktywność.

Z tego względu autorka niniejszej dysertacji postanowiła włączyć się w poszukiwania idealnego systemu katalitycznego, którego synteza nie wymaga dużych kosztów, można go szybko odseparować oraz ponownie użyć. W tym celu przebadano różne sposoby zaczepienia katalizatora na fazie stałej oraz zastosowano różne ligandy stabilizujące kompleks metaloorganiczny na jej powierzchni.

## CEL PRACY

Jednym z podstawowych utrudnień związanych z komercyjnym zastosowaniem katalizatorów heterogenicznych jest brak powtarzalności wyników. Duża dyspersyjność takich układów powoduje różnice w ich aktywności. Pomimo wielu zalet, np. szybka separacja i możliwość ponownego użycia, wciąż są one niewykorzystywane przez przemysł. Postanowiono opracować nowe metody syntezy i immobilizacji katalizatorów oraz kompleksów metali przejściowych na fazie stałej, katalizatorów spełniających rygorystyczne wymagania stawiane współczesnej chemii.

W niniejszej pracy zdecydowano się podjąć próbę rozwiązania problemów związanych z katalizacją heterogeniczną, takich jak np. powtarzalność uzyskiwanych wyników, aktywność przy ponownym użyciu oraz cena katalizatora. Celem badań było opracowanie katalizatorów metaloorganicznych zaczepionych na magnetycznej fazie stałej. Katalizatorów niewymagających skomplikowanych procedur otrzymywania, trwałych w warunkach laboratoryjnych, łatwych do wydzielenia z mieszaniny reakcyjnej, aktywnych w testowanych reakcjach oraz podczas ponownych zastosowań.

Prezentowaną pracę można podzielić na dwie części. Celem pierwszej z nich było opracowanie szybkiej, wydajnej i niewymagającej zastosowania skomplikowanych procedur syntezy katalizatorów metaloorganicznych (kompleksów karbenów *N*-heterocyklicznych) na powierzchni nanocząstek magnetycznych, metody bezpośredniej syntezy na powierzchni fazy stałej. Metoda ta polegała na przeprowadzeniu wszystkich etapów syntezy katalizatora na powierzchni fazy stałej (traktując nanocząstki magnetyczne jako jeden z substratów, który bierze udział w reakcji). Reakcje wykorzystane do syntezy katalizatora są odpowiednio dobierane i opracowywane tak, aby otrzymać jak największe przereagowanie grup funkcyjnych dostępnych na powierzchni fazy stałej. Kolejnym celem tej części pracy było zbadanie czy opisana wyżej metoda znajduje zastosowanie w syntezie kompleksów różnych metali przejściowych. Z tego powodu zdecydowano się zsyntezować kompleksy palladu oraz miedzi i zbadać ich aktywność katalityczną w reakcjach sprzęgania C-C (pallad) oraz addycji azydek-alkin (miedź).

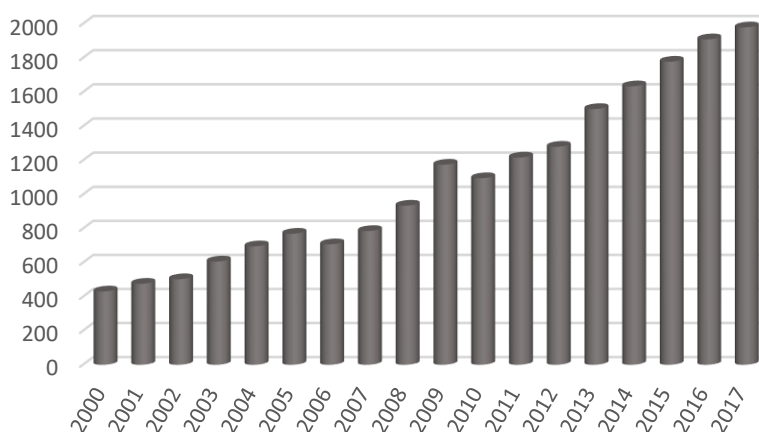
Celem drugiej części było opracowanie metody syntezy katalizatorów heterogenicznych przy użyciu reakcji polimeryzacji inicjowanej z powierzchni fazy stałej. Do tego zadania wybrano reakcję polimeryzacji RAFT/MADIX, jako czynniki kontroli łańcucha wykorzystując ditiowęglany. Ditiowęglan zaczepiono na powierzchni magnetycznej fazy stałej, co pozwoliło na inicjowanie reakcji polimeryzacji bezpośrednio z jej powierzchni. Celem szczegółowym było zbadanie czy skład oraz sposób syntezy powłoki polimerowej (powłoka o budowie homopolimeru, kopolimeru gradientowego oraz kopolimeru blokowego) wpłynie na aktywność zaczepionego na niej katalizatora. Dodatkowym celem było otrzymanie nowych ligandów zarówno posiadających właściwości kompleksujące metale przejściowe

jak i wykazujących zdolność do ulegania reakcjom polimeryzacji rodnikowej. Zdecydowano się zsyntezować winylowe pochodne acetyloacetonu oraz karbenów N-heterocyklicznych. Związki te wybrano ze względu na bardzo dobre właściwości kompleksujące ugrupowania diketonowego oraz silne właściwości elektrodonorowe karbenów N-heterocyklicznych. Ligandy te, po spolimeryzowaniu na powierzchni fazy stałej, miały posłużyć do wytworzenia katalizatorów palladowych wykorzystywanych w reakcji sprzęgania C-C.

## CZĘŚĆ LITERATUROWA

## WSTĘP

Katalizatory homogeniczne charakteryzują się dużą aktywnością ze względu na łatwy dostęp substratów do centrów katalitycznych. Jednakże z punktu widzenia przemysłu farmaceutycznego, w szczególności katalizatory metaloorganiczne, są kłopotliwe w zastosowaniu. Trudności w oddzieleniu katalizatora od produktów syntez limitują ich użycie. Podczas produkcji leków ważnym jest, aby produkt był wolny od pozostałości jonów metali. Kataliza heterogeniczna wychodzi naprzeciw rozwiązaniu problemu izolacji katalizatora oraz możliwości jego ponownego wykorzystania. W 2007 roku Gerhard Ertl otrzymał Nagrodę Nobla w dziedzinie chemii „za swoje badania nad procesami chemicznymi na fazie stałej”<sup>5</sup>. Od tego czasu, w literaturze naukowej obserwuje się znaczący wzrost prac poświęconych katalizie heterogenicznej (Wykres 1).



Wykres 1: Liczba doniesień literaturowych poświęconych katalizie heterogenicznej opublikowanych po 2000 roku. (Źródło: Baza Scopus, opracowanie własne)

Stosując proste metody takie jak filtracja czy odwirowanie można łatwo, i w miarę wydajnie oddzielić katalizator heterogeniczny od mieszaniny poreakcyjnej. Bardzo często sama filtracja nie wystarcza, a produkt nadal nosi ślady zanieczyszczenia katalizatorem lub produktami jego rozpadu. Dodatkowo katalizatory heterogeniczne są mniej aktywne i wykazują mniejszą selektywność niż ich homogeniczne odpowiedniki. Stąd bardzo duże zainteresowanie budzi tzw. kataliza semiheterogeniczna, w której katalizator zaczepiony jest na bardzo małym nośniku stałym posiadającym dużą powierzchnię a małą masę.<sup>6</sup> Katalizatory takie pozwalają na zaczepienie wielu jednostek katalitycznie aktywnych, do których dostęp nie będzie blokowany przez rozmiary fazy stałej. Kataliza semiheterogeniczna wykorzystuje fazę stałą o rozmiarach *nano*, jako narzędzie do pozyskania nowych katalizatorów.

Według zaleceń Komisji Europejskiej nanotechnologię możemy definiować na kilka różnych sposobów (w zależności od sposobu jej zastosowania), niemniej jednak w świecie naukowym najczęściej stosowana jest jedna z nich, tzn. *Nanotechnologia zajmuje się materiałami, które posiadają co najmniej*

*jeden ze swoich wymiarów mniejszy, bądź równy 100 nm.*<sup>7</sup> Skąd magiczna granica 100 nm? Materiały, które posiadają wymiary pomiędzy 0,2 a 100 nm cechują się znacząco innymi właściwościami fizykochemicznymi niż te w rozmiarze mikro czy makro. Zmiana właściwości jest spowodowana znacznym wzrostem stosunku powierzchni materiału do jego objętości (masy) jak również efektami kwantowymi, które w tym zakresie wymiarów zaczynają mieć znaczący wpływ na zachowanie się materiału.<sup>8</sup> Zastosowanie fazy stałej o rozmiarze *nano* przynosi wiele korzyści, jednakże separacja bardzo małego nośnika za pomocą filtracji czy odwirowania jest kłopotliwa i często nie prowadzi do całkowitego oczyszczenia mieszaniny reakcyjnej z pozostałości katalizatora. Z tego powodu poszukuje się innych metod separacji katalizatora, np. za pomocą pola magnetycznego (wykorzystanie, jako fazy stałej, nanocząstek o właściwościach magnetycznych).

### ROZDZIAŁ 1: NANOCZĄSTKI MAGNETYCZNE - FAZA STAŁA W KATALIZIE HETEROGENICZNEJ

Liczne metody są stosowane w celu otrzymania wysokosprawnego katalizatora heterogenicznego, który charakteryzowałby się szybką separacją, recyklingiem oraz wysokimi wartościami TON („Liczba obrotów” katalizatora - ilość cykli katalitycznych, czyli liczba moli substratu, który może doprowadzić do powstania produktu przez katalizator zanim ten ulegnie dezaktywacji, z *ang. TurnOver Number*) oraz TOF (TON/czas reakcji, z *ang. TurnOver Frequency*) podczas pierwszego oraz w kolejnych cyklach katalitycznych.<sup>9</sup> Wydajność katalityczna, selektywność oraz możliwość ponownego wykorzystania katalizatora silnie zależy od rozmiaru, kształtu oraz składu (budowy chemicznej) fazy stałej, na której dany katalizator jest zaczepiony.<sup>10</sup> Z tego względu podejmowanych jest wiele prac dotyczących budowy i funkcjonalizacji nanocząstek. Dobranie odpowiednich parametrów pomoże w otrzymaniu wysoko wydajnego katalizatora heterogenicznego aktywnego w wielu cyklach katalitycznych.

W przeciągu ostatniej dekady (źródło danych: Baza Scopus) nanocząstki magnetyczne (MNP z *ang. Magnetic NanoParticles*) stosowane, jako nośniki stałe, zaczęły się cieszyć dużym zainteresowaniem w katalizie heterogenicznej. Przyczyniło się do tego wiele czynników, przede wszystkim charakterystyka samych nanocząstek. Posiadają one różnorodne, a niejednokrotnie, unikatowe cechy między innymi takie jak duża powierzchnia właściwa (duży stosunek powierzchni do masy), łatwa separacja (za pomocą zewnętrznego pola magnetycznego) oraz ich bardzo mały rozmiar.<sup>11</sup> Same, niemodyfikowane nanocząstki magnetyczne, mają tendencję do aglomeracji i rozkładają się pod wpływem czynników atmosferycznych takich jak tlen<sup>12-15</sup> (np. utlenianie jonów  $Fe^{2+}$  obecnych w nanocząstkach tlenków żelaza znacznie zmniejsza ich właściwości magnetyczne) oraz chemicznych (silne kwasy, utleniacze, reduktory itd.). Stosuje się różne metody zabezpieczenia powierzchni nanocząstek przed czynnikami zewnętrznymi, np. wbudowywanie nanocząstek w matrycę o dużej powierzchni właściwej<sup>16</sup> czy otaczanie różnorodnymi powłokami (synteza tzw. nanocząstek typu *core@shell*). Najczęściej obejmują



one syntezę powłoki polimerowej, która nie tylko zabezpiecza nanocząstkę przed rozkładem, ale również wprowadza nowe grupy funkcyjne, które mogą posłużyć do dalszej modyfikacji fazy stałej. Oprócz modyfikacji polimerami do stabilizacji nanocząstek stosuje się również długołańcuchowe surfaktanty (np. CTAB), które wiążą się z nanocząstką za pomocą oddziaływań elektrostatycznych bądź kowalencyjnych (polarnym końcem łańcucha).<sup>17</sup> Synteza powłoki stabilizującej nanocząstki magnetyczne nie pozostaje jednak bez wpływu na ich właściwości magnetyczne. Okazuje się, że im grubsza powłoka tym właściwości magnetyczne maleją. Duża grubość warstwy polimerowej może doprowadzić do praktycznie całkowitej utraty zdolności separacji takich nanocząstek za pomocą pola magnetycznego.<sup>16,18,19</sup> Najczęściej stosowanymi nanocząstkami posiadającymi właściwości magnetyczne (superparamagnetyczne, ferrimagnetyczne czy też ferromagnetyczne) są te zbudowane z tlenków żelaza (magnetyt czy maghemit), mniej popularne są ferryty (o budowie  $Me_{1-x}Fe_{1+x}O_4$ , gdzie Me jest metalem dwuwartościowym) czy nanocząstki metali ferromagnetycznych takich jak kobalt, nikiel czy żelazo. Nanocząstki zbudowane z tlenków żelaza mają dużą przewagę nad pozostałymi z powodu prostoty metodologii ich otrzymywania, łatwości i podatności na modyfikacje chemiczne,<sup>4</sup> niewielkich kosztów substratów (sole żelaza(II) i (III)) oraz biokompatybilności i małej szkodliwości dla środowiska.<sup>16</sup>

Im mniejszy rozmiar nanocząstek tym większa potencjalna powierzchnia aktywna katalizatora.<sup>20</sup> Niestety nie możemy zmniejszać wymiarów fazy stałej w nieskończoność. Im mniejsza jest nanocząstka tym bardziej jest ona niestabilna i podatna na działanie czynników zewnętrznych. Katalizatory na takich nośnikach charakteryzują się małą trwałością, co negatywnie wpływa na ich aktywność.

### 1.1 MODYFIKACJA NANOCZĄSTEK ZA POMOCĄ POWŁOKI SILOKSANOWEJ.

Jedną z najczęstszych metod modyfikacji nanocząstek jest otaczanie ich powłoką siloksanową. Podejście to niesie za sobą wiele zalet. Powłoka siloksanowa chroni nanocząstki przed aglomeracją oraz czynnikami zewnętrznymi (np. niskie pH). Łatwa jest kontrola jej grubości. Również można ją w prosty sposób modyfikować chemicznie (wprowadzać różne substancje np. barwniki fluorescencyjne<sup>21</sup>). Tworzenie powłoki najczęściej odbywa się za pomocą jednego z dwóch procesów: metody zol-żel lub procesu Stöbera<sup>22</sup>. W metodzie zol-żel nanocząstki są zawieszane w roztworze rozpuszczalnika (tworząc zol – roztwór koloidalny) a powłoka jest kreowana w procesie żelowania. W punkcie żelowania (z *ang.* *Gel Point*) dochodzi do rozbudowy sieci siloksanowej.<sup>23</sup> Jest to proces prowadzący do powstania ciała stałego o różnej gęstości. Metoda Wernera Stöbera, opracowana w 1968 roku, jest jedną z najczęściej stosowanych metod otrzymywania powłok siloksanowych. Służy ona również do syntezy nanocząstek polisiloksanowych ( $SiO_2$ ). Metoda ta także opiera się na procesie żelowania. Otaczanie powłoką siloksanową odbywa się najczęściej w wodno-alkoholowym, alkalicznym (woda amoniakalna), koloidalnym roztworze nanocząstek. Na grubość powłoki mają wpływ: temperatura reakcji, stężenie

amoniaku oraz stosunek odczynnika krzemorganicznego do wody zawartej w mieszaninie reakcyjnej.<sup>16</sup> Powłoka siloksanowa jest kowalencyjnie związana z powierzchnią nanocząstki, a konkretnie z grupami hydroksylowymi znajdującymi się na powierzchni tlenków metali (np. tlenków żelaza). Rozmaitość związków krzemorganicznych, które mogą być wykorzystywane w tym procesie, pozwala na wprowadzenie różnorodnych grup funkcyjnych na powierzchnię nanocząstek. Najczęściej wykorzystywane związki to APTES (aminopropylotrietoksylan) oraz 3-chloropropylotrietoksylan. Częstym zabiegiem jest, najpierw synteza powłoki siloksanowej z TEOS (tetraetoksylan), a następnie utworzenie kolejnej warstwy wprowadzającej grupy funkcyjne.

Opisana wyżej metoda modyfikacji nanocząstek magnetycznych jest najczęściej stosowaną metodą do przygotowania kompleksów metaloorganicznych zakotwiczonych na ich powierzchni. Do tego celu stosuje się dwa podejścia: 1. bezpośrednią syntezę kompleksów na powierzchni fazy stałej oraz 2. zaczepianie już gotowego kompleksu (często syntezowany jest kompleks posiadający grupy siloksanowe, które następnie poddawano polikondensacji metodą zol-żel).

## ROZDZIAŁ 2. LIGANDY STOSOWANE DO KOMPLEKSOWANIA JONÓW LUB NANOCZĄSTEK METALI

### 2.1 TEORIA TWARDYCH I MIĘKKICH ZASAD LEWISA A TRWAŁOŚĆ KOMPLEKSÓW METALOORGANICZNYCH.

Wyniki badań nad powinowactwem metal-ligand w stosunku do koordynowanych atomów metali wskazują na dużą różnicę pomiędzy pierwszym pierwiastkiem z grupy a pozostałymi pierwiastkami. W celu usystematyzowania tych oddziaływań można posłużyć się teorią Pearsona słabych i mocnych kwasów Lewisa (HSAB z *ang. Hard and Soft Acids and Bases*).<sup>24</sup> Jony metali są kwasami Lewisa natomiast ligandy – zasadami. W tabeli 1 przedstawiono podział kationów metali na twarde i miękkie kwasy.

Tabela 1: Podział wybranych kationów metali zgodnie z teorią HSAB.

Twarde kwasy	$\text{Li}^+, \text{Na}^+, \text{K}^+, \text{Mg}^{2+}, \text{Al}^{3+}, \text{Ca}^{2+}, \text{Mn}^{2+}, \text{Cr}^{3+}, \text{Fe}^{3+}, \text{Co}^{3+}$
Średnie kwasy (na pograniczu miękkich i twardych)	$\text{Zn}^{2+}, \text{Cu}^{2+}, \text{Ni}^{2+}, \text{Fe}^{2+}, \text{Co}^{2+}, \text{Sn}^{2+}, \text{Pb}^{2+}, \text{Ru}^{2+}, \text{Rh}^{3+}, \text{Ir}^{3+}$
Miękkie kwasy	$\text{Cu}^+, \text{Ag}^+, \text{Au}^+, \text{Tl}^+, \text{Pd}^{2+}, \text{Pt}^{2+}, \text{Cd}^{2+}, \text{Au}^{3+}$ , metale na zerowym stopniu utlenienia

Twarde kwasy Lewisa niełatwo ulegają polaryzacji, mają duży ładunek i są małych rozmiarów. Dodatkowo posiadają puste orbitale elektronowe na powłoce walencyjnej oraz orbital LUMO (z *ang. Lowest Unoccupied Molecular Orbital*) o wysokiej energii. Miękkie kwasy natomiast nie wiążą silnie swoich elektronów, są stosunkowo duże oraz łatwo się polaryzują.

Rozpatrując ligandy jako zasady Lewisa możemy wyróżnić twarde, które posiadają bardzo elektroujemne atomy donorowe (N, F, O), trudno ulegają polaryzacji oraz się utleniają, a także posiadają wysokoenergetyczny orbital HOMO (z *ang. Highest Occupied Molecular Orbital*). Do takich ligandów

należą aminy, amoniak czy woda. Z drugiej strony miękkimi zasadami są ligandy, które zawierają atomy donorowe jak: fosfor (oprócz jonu  $\text{PO}_4^{3-}$ ), arsen lub siarkę, które łatwo ulegają polaryzacji. Podział ligandów przedstawiono w tabeli 2.

Tabela 2: Podział wybranych ligandów zgodnie z teorią HSAB.

Twarde zasady	$\text{H}_2\text{O}$ , $\text{OH}^-$ , $\text{ROH}$ , $\text{RO}^-$ , $\text{R}_2\text{O}$ , $\text{NH}_3$ , $\text{RNH}_2$ , $\text{N}_2\text{H}_4$ , $\text{NCS}^-$ , $\text{Cl}^-$ , $\text{PO}_4^{3-}$ , $\text{SO}_4^{2-}$ , $\text{F}^-$ , $\text{NO}_3^-$ , $\text{CO}_3^{2-}$ , $\text{CH}_3\text{COO}^-$ , $\text{ClO}_4^-$
Średnie zasady (na pograniczu miękkich i twardych)	pirydyna, anilina, $\text{N}_2$ , $\text{N}_3^-$ , $\text{NO}_2^-$ , $\text{Br}^-$
Miękkie zasady	alkeny, związki aromatyczne, $\text{RSH}$ , $\text{RS}^-$ , $\text{R}_2\text{S}$ , $\text{R}_3\text{P}$ , $\text{R}_3\text{As}$ , $\text{CO}$ , $\text{CN}^-$ , $\text{SCN}^-$ , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ , $\text{I}^-$

Trwały kompleks powinien się składać z twardego kwasu i twardej zasady bądź z miękkiego kwasu i miękkiej zasady. Oddziaływania pomiędzy twardymi kwasami a miękkimi zasadami (oraz odwrotnie) są słabe. Na tej podstawie można dobrać ligand do kompleksowania odpowiedniego kationu metalu. Nie tylko charakter kwasu (czy zasady) wpływa na powinowactwo ligandu do metalu. Istnieje wiele innych czynników jak np. potencjał jonowy. Posługiwanie się samą teorią HSAB do badania trwałości kompleksów ma sens wtedy tylko, gdy pozostałe czynniki możemy uznać za posiadające równy wpływ na trwałość kompleksu. Ogólnie mówiąc powinowactwo metal-ligand zmniejsza się w obecności mocnych donorów  $\sigma$  lub  $\pi$  a zwiększa się w obecności ligandów zmniejszających gęstość elektronową na atomie metalu (np. słaby donor  $\sigma$ / mocny akceptor  $\pi$ ).<sup>25</sup>

## 2.2 AMINY

Ze względu na obecność wolnej pary elektronowej na atomie azotu, aminy alifatyczne (cykliczne i liniowe) oraz aromatyczne (np. pirydyna), znajdują szerokie zastosowanie jako ligandy w kompleksach metaloorganicznych. Zgodnie z przytoczoną wcześniej teorią HSAB grupa aminowa należy do twardych zasad, dlatego najtrwalsze kompleksy powinna tworzyć z twardymi kwasami, czyli jonami metali takimi jak, np.  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Co}^{3+}$ . Natomiast mniej trwałe z jonami palladu(II) czy złota(I lub III). Pomimo tej zależności aminy znalazły szerokie zastosowanie do zaczepiania kompleksów palladu (w tym nanocząstek palladu) na powierzchni nanocząstek magnetycznych. W tabeli 3 zaprezentowano przegląd kompleksów zaczepionych na nośniku magnetycznym przy pomocy grupy aminowej. W podsumowaniu tym można znaleźć rodzaj nośnika magnetycznego, typ związku krzemoorganicznego użytego do stabilizacji nanocząstek, strukturę samego kompleksu, sposób jego przygotowania (czy był przygotowywany bezpośrednio na nośniku stałym – w tabeli zaznaczony jako *in situ* - czy syntezowany w roztworze a następnie kotwiczony na nanonośniku) oraz zastosowanie tak przygotowanego systemu w katalizie heterogenicznej. W tabeli umieszczono również najważniejsze informacje dotyczące ponownego wykorzystania (autorka przyjęła nieprzekraczalny próg spadku wydajności o 5 punktów

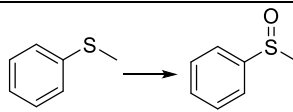
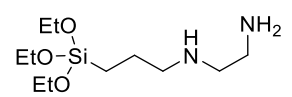
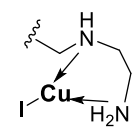
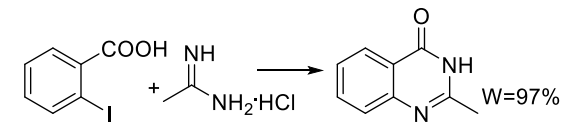
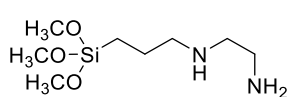
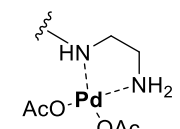
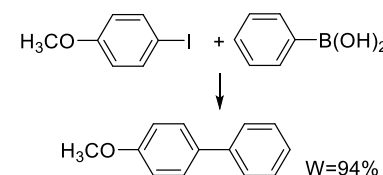
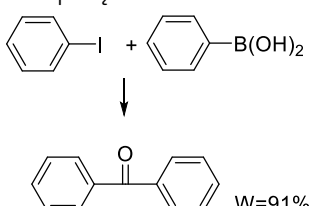
procentowych względem maksymalnej wydajności przeprowadzanej reakcji) oraz maksymalnej otrzymanej wydajności. Z punktu widzenia autorki informacje te dają możliwość porównania aktywności katalitycznej jak również stabilności zaczeplonego kompleksu.

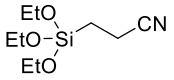
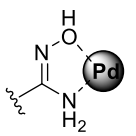
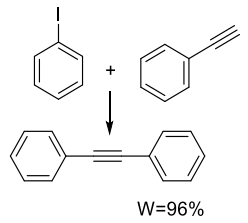
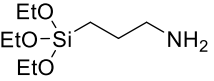
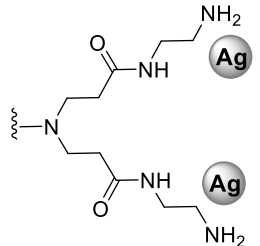
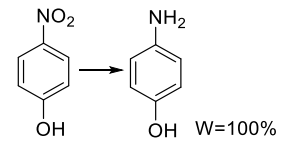
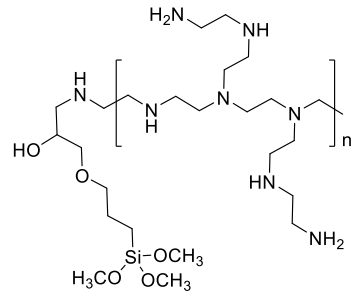
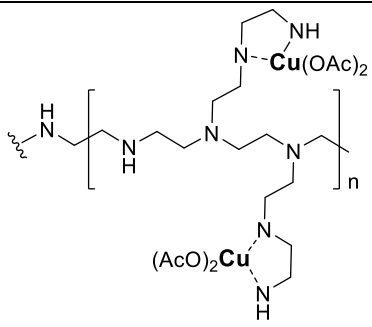
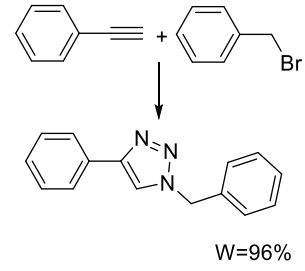
Jednym z najprostszych zabiegów stosowanych w celu otrzymania katalizatora metaloorganicznego na powierzchni nanocząstek magnetycznych jest bezpośrednio kompleksowanie jonów metali przez grupy aminowe powłoki siloksanowej (zsyntezowanej przy użyciu, np. 3-(trietoksylilo)propiononitrylu<sup>26</sup>, 3-aminopropylotrimetoksylilanu<sup>27-31</sup> lub *N*-[3-(trimetoksylilo)propylo]etylenodiaminy<sup>32,33</sup>). Pomimo, że katalizatory takie wykazują się bardzo dobrą aktywnością podczas pierwszego użycia ich wydajność spada z każdym kolejnym cyklem. Skutkuje to, w większości przypadków, niską liczbą cykli ponownego użycia i dotyczy przede wszystkim kompleksowania nanocząstek metali (palladu czy srebra). Powyższe świadczy o małej stabilności tworzonych w ten sposób kompleksów (grupa aminowa to twarda zasada a metal posiadający zerowy stopień utlenienia – słaby kwas). Na tle kompleksów otrzymanych tą metodą wyróżniają się katalizatory miedziowe stosowane w syntezie dwupierścieniowych związków heterocyklicznych<sup>34</sup> (Tabela 3, pozycja 7). Katalizator ten wykorzystano ponownie dziesięciokrotnie nie obserwując znaczących zmian w jego aktywności.

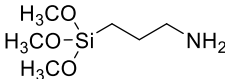
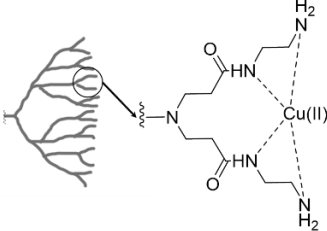
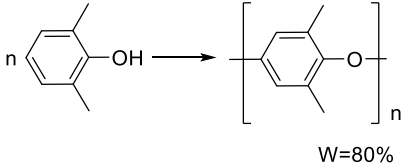
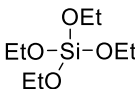
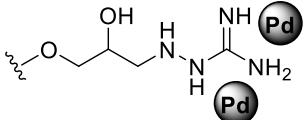
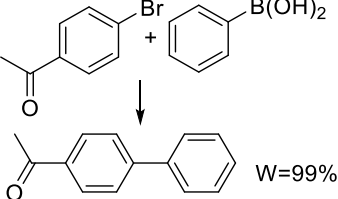
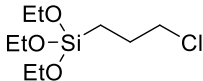
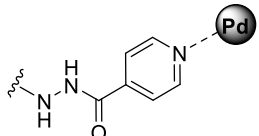
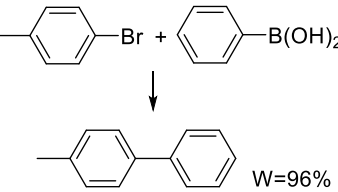
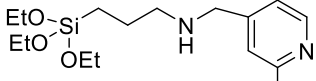
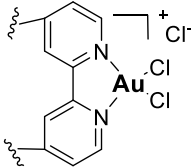
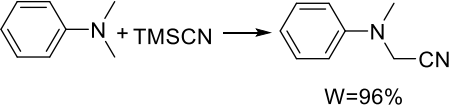
Zaczeplenie katalizatora na nośniku stałym bezpośrednio poprzez grupę aminową posiada jedną dużą zaletę, która uzasadnia jego powszechne stosowanie. Zaletą tą jest niski koszt syntezy. Za pomocą dostępnych handlowo odczynników w prosty i szybki sposób możliwe jest kompleksowanie jonów metali przejściowych<sup>30,32-34</sup> (lub nanocząstek metali szlachetnych<sup>26-29</sup>) na powierzchni nanocząstek magnetycznych. Dodatkowo grupa aminowa może zwiększać aktywność katalityczną nanocząstek palladu (w porównaniu do nieskompleksowanych nanocząstek, Tabela 3, pozycja 3).<sup>28</sup> W celu zwiększenia efektu kompleksującego jonu metalu często stosowanym zabiegiem jest wprowadzenie więcej niż jednej grupy aminowej na powierzchnię nanocząstek, np. zastosowanie etylenodiaminy<sup>32-34</sup> (Tabela 3, pozycje 7-9) i jej pochodnych<sup>37</sup> (Tabela 3, pozycja 11), w postaci polimeru<sup>38</sup> (Tabela 3, pozycja 12) lub tworzących strukturę dendrytu<sup>39</sup> (Tabela 3, pozycja 13). Innymi związkami kompleksującymi stosowanymi do zaczeplenia katalizatorów na powierzchni magnetycznych nośników stałych są aminy cykliczne, np. pochodne imidazolu<sup>51,52</sup> (Tabela 3, pozycje 25, 26). Są one bezpośrednio syntezowane na powierzchni nanocząstek, bądź w wyniku modyfikacji odpowiedniego związku krzemooorganicznego i następnie tworzenia powłoki siloksanowej. Katalizatory zaczeplone w ten sposób na nośniku stałym charakteryzują się dobrą aktywnością nawet podczas kolejnego zastosowania.

Tabela 3: Kompleksy metaloorganiczne zakotwiczone na nanocząstkach magnetycznych za pomocą oddziaływań z grupą aminową.

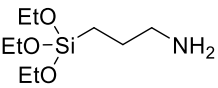
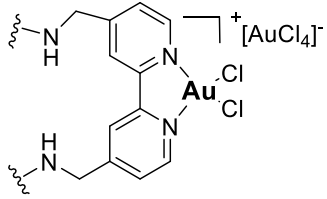
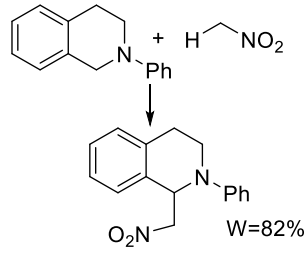
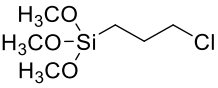
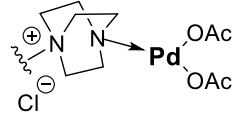
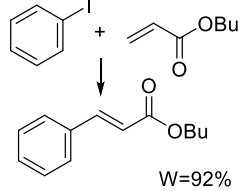
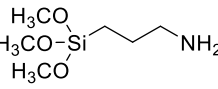
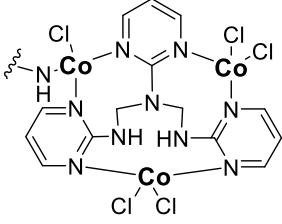
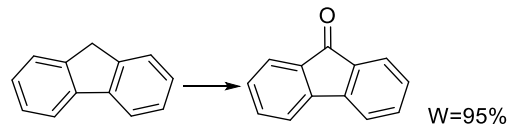
Lp.	Rdzeń	Czynnik powłokotwórczy	Struktura katalizatora	<i>In situ</i>	Katalizowana reakcja	Ilość cykli <sup>[a]</sup>	Lit.
1	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>			tak	Reakcja Suzuki 	8	26
2				tak	 W=96% (1) 97% (2)	6	27
3				tak	Redukcja nitroarenów  W=97%	5	28
4	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>			tak	Reakcja Mizoroki-Hecka  W=71%	1	29
5				tak	Synteza kwasu bursztynowego  W=58%	4	30
6	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>			tak	Utlenianie siarczków do sulfotlenków	1	35

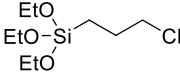
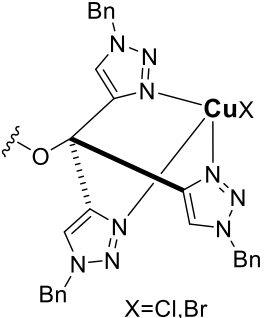
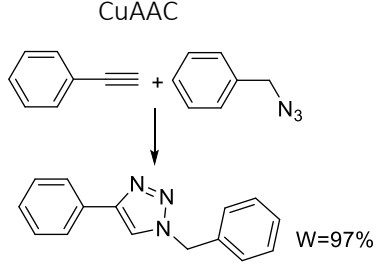
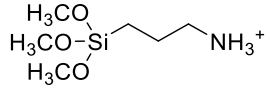
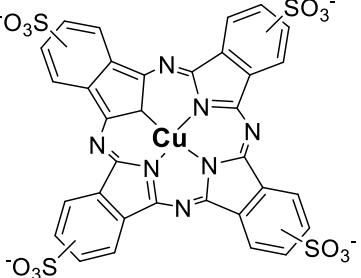
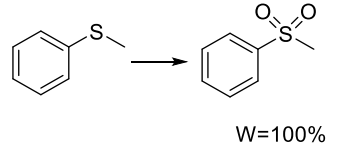
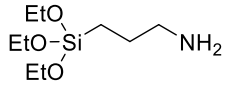
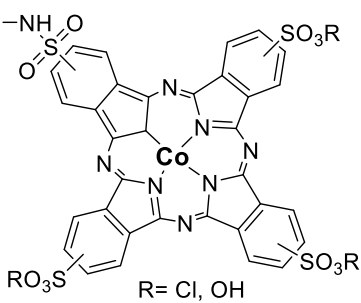
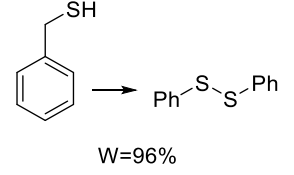
Lp.	Rdzeń	Czynnik powłokotwórczy	Struktura katalizatora	<i>In situ</i>	Katalizowana reakcja	Ilość cykli <sup>[a]</sup>	Lit.
					 <p>W=75% (8) 86% (9) 100% (10)</p>		
7	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>			tak	<p>Synteza związków heterocyklicznych</p>  <p>W=97%</p>	10	34
8	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>			tak	<p>Reakcja Suzuki</p>  <p>W=94%</p>	3	32
9				tak	<p>Utlenianie alkoholi do aldehydów oraz reakcja Suzuki połączona z utlenianiem</p>  <p>W=91%</p>	3	33

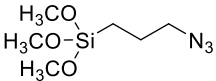
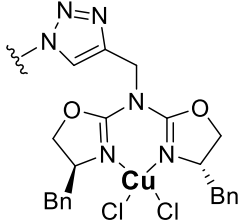
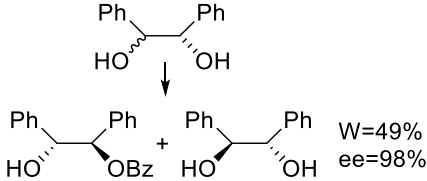
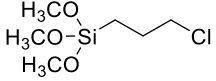
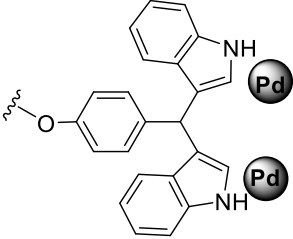
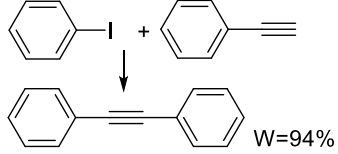
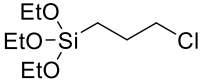
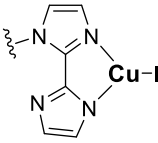
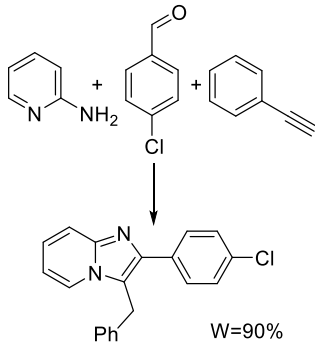
Lp.	Rdzeń	Czynnik powłokotwórczy	Struktura katalizatora	<i>In situ</i>	Katalizowana reakcja	Ilość cykli <sup>[a]</sup>	Lit.
10	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>			tak	<p>Reakcja Sonogashira</p> 	7	36
11	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>			tak	<p>Redukcja 4-nitrofenolu</p> 	2	37
12	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>			tak	<p>CuAAC</p> 	6	38

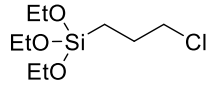
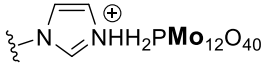
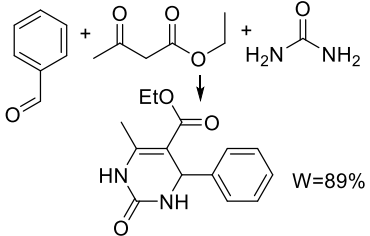
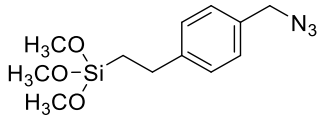
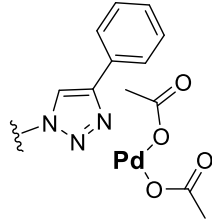
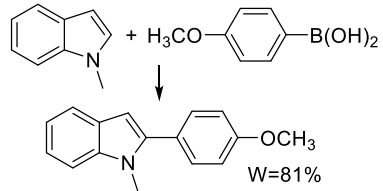
Lp.	Rdzeń	Czynnik powłokotwórczy	Struktura katalizatora	<i>In situ</i>	Katalizowana reakcja	Ilość cykli <sup>[a]</sup>	Lit.
13	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>			tak	Polimeryzacja 2,6-dimetylofenolu 	3	39
14	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>			tak	Reakcja Suzuki, np. 	6	40
15	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>			tak	Reakcja Suzuki 	7	41
16	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>			tak	α-cyjanowanie amin trzeciorzędowych 	10	42



Lp.	Rdzeń	Czynnik powłokotwórczy	Struktura katalizatora	<i>In situ</i>	Katalizowana reakcja	Ilość cykli <sup>[a]</sup>	Lit.
17	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>			nie	<p>Utleniające sprzężenie C-C</p> 	10	43
18	γ-Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>			tak	<p>Reakcja Mizoroki-Hecka</p> 	5	44
19	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>			nie	<p>Utlenianie alkanów do ketonów oraz alkenów do epoksydów</p> 	3	45

Lp.	Rdzeń	Czynnik powłokotwórczy	Struktura katalizatora	<i>In situ</i>	Katalizowana reakcja	Ilość cykli <sup>[a]</sup>	Lit.
20	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>			nie		6	46
21	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>			nie	<p>Utlennianie siarczków do sulfonów oraz utlenianie alkenów do epoksydów</p> 	7	47
22	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>			nie	<p>Utlennianie tioli</p> 	10	48

Lp.	Rdzeń	Czynnik powłokotwórczy	Struktura katalizatora	<i>In situ</i>	Katalizowana reakcja	Ilość cykli <sup>[a]</sup>	Lit.
23	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>			tak	Stereoselektywne benzylowanie 	5	49
24	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>			tak	Reakcja Sonogashira-Hagihara 	7	50
25	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>			tak	Synteza imidazo[1,2- $\alpha$ ]pirydyn 	9	51

Lp.	Rdzeń	Czynnik powłokotwórczy	Struktura katalizatora	<i>In situ</i>	Katalizowana reakcja	Ilość cykli <sup>[a]</sup>	Lit.
26	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>			tak	<p>Synteza pochodnych dihydropirydynonów (Reakcja Biginelli)</p> 	4	52
27	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>			tak	<p>Arylowanie indoli</p> 	4	53

<sup>[a]</sup> Liczba powtórnych zastosowań katalizatora bez znaczącego spadku aktywności (do 5 punktów procentowych).

Oprócz wyżej wymienionych stosowane są pochodne pirydyny<sup>41-43</sup>, DABCO<sup>44</sup> i inne aminy zarówno o budowie liniowej jak i cyklicznej (Tabela 3). Warto wyróżnić prace grupy W. Yanga (Tabela 3, pozycje 16 oraz 17), w których ten sam kompleks został zaczepiony na nanocząstkach w dwojaki sposób. Początkowo zsyntezowano powłokę siloksanową zawierającą ligand bipirydynowy (bipy) a następnie wykonano kompleksowanie jonów złota bezpośrednio na fazie stałej<sup>42</sup> (Tabela 3, pozycja 16). Tak przygotowany kompleks wykorzystano z powodzeniem w  $\alpha$ -cyjanowaniu amin trzeciorzędowych uzyskując bardzo dobre wydajności (96%) oraz aż 10-krotny recykling. W drugiej pracy zaczepiano taki sam kompleks na nośniku stałym, jednakże nie był on syntezowany bezpośrednio na nanocząstkach magnetycznych tylko uprzednio przygotowany w roztworze i w takiej postaci zaczepiany na nośniku otoczonym powłoką siloksanową zawierającą terminalne grupy aminowe<sup>43</sup> (Tabela 3, pozycja 17). Kompleks ten również wykazywał bardzo dobre właściwości katalityczne. Testowano go w reakcji utleniającego sprzęgania węgiel-węgiel (z 10-cio krotnym użyciem bez znaczącego spadku aktywności). W tych przypadkach nie zaobserwowano wpływu sposobu otrzymywania katalizatora na jego aktywność.

Kolejne dwie prace opisują zastosowanie ligandu – ftalocyjaniny. W pierwszej z nich (Tabela 3, pozycja 21) autorzy wykorzystują oddziaływania jonowe do zaczepienia gotowego kompleksu miedziowego na nanocząstkach magnetycznych. Nanocząstki otaczane są powłoką zawierającą terminale grupy aminowe, które po jonizacji oddziałują z grupami sulfonowymi zsyntezowanymi na powierzchni kompleksu ftalocyjanina-miedź. Otrzymany kompleks z powodzeniem zastosowano do utleniania sulfidów w wodzie. Nie stosowano surfaktantów do stabilizacji nanocząstek w roztworze wodnym, a katalizator użyto ponownie 7 razy.<sup>47</sup> W pracy Singh *et. al.* (Tabela 3, pozycja 22) zaczepiono ftalocyjaninowy kompleks kobaltu, tym razem za pomocą wiązań kowalencyjnych. Kompleks kobaltowy posłużył do katalizowania reakcji utleniania tioli w środowisku wodnym. Otrzymany katalizator był użyty dziesięciokrotnie bez znaczącego spadku aktywności.<sup>48</sup>

Jedną z cech, która świadczy o stabilności kompleksu jest obecność („wyciek”) jonów (lub nanocząstek) metalu w medium reakcyjnym po skończonym procesie katalitycznym. W pracach opisujących zastosowanie grupy aminowej do tworzenia kompleksów metaloorganicznych na powierzchni MNP największy ubytek zawartości jonów metalu obserwuje się dla układów wiążących nanocząstki metalu. Pomimo bardzo dużej aktywności kompleksu przy pierwszym użyciu ( $\text{TOF}=3749 \text{ h}^{-1}$  w reakcji Hecka – Tabela 3, pozycja 4) podczas następnej próby obserwowano znaczący spadek aktywności związany z dużym ubytkiem ilości palladu.<sup>29</sup> W przypadku nanocząstek palladu nie jest to jednak regułą. Grupa Veisi zastosowała jako ligand izoniazyd (Tabela 3, pozycja 15), w wyniku czego obecność palladu, w roztworze po reakcji, została zniwelowana do zaledwie 1,65%.<sup>41</sup> Zespół Khoshnood zsyntezował układ typu nanocząstka palladu-bisindol, w którym „wyciek” obserwowany po pierwszym użyciu wyniósł zaledwie 1%<sup>50</sup> (Tabela 3, pozycja 24). Do najtrwalszych układów należą między innymi

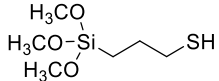
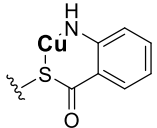
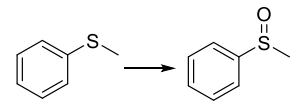
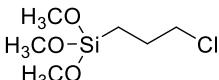
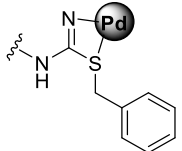
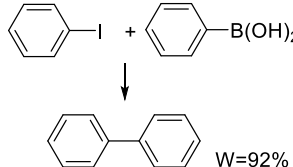
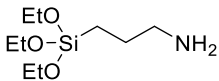
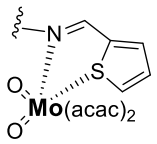
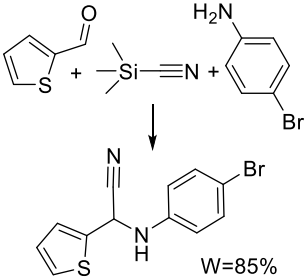
kompleksy złota<sup>42,43</sup> (Tabela 3, pozycje 16 oraz 17), niektóre kompleksy miedzi<sup>46,47,51</sup> (Tabela 3, pozycje 20, 21, 25) czy molibdenu<sup>52</sup> (Tabela 3, pozycja 26).

Liczba ponownych zastosowań zależy od wielu czynników, tylko jednym z nich jest stabilność kompleksu. Drugim jest ilość używanego katalizatora. Często autorzy nie badają minimalnej ilości katalizatora potrzebnej do przeprowadzenia reakcji z maksymalną wydajnością. Kiedy katalizator używany jest w dużej ilości, część z miejsc aktywnych nie jest aktywowana i pozostają one bierne podczas reakcji. W takim przypadku mniejsza jest szansa zniszczenia kompleksu. Przy następnym użyciu to miejsce aktywne będzie nadal dostępne i będzie katalizowało reakcję. Większa niż niezbędna ilość katalizatora stosowana podczas pierwszej reakcji jest jedną z metod zwiększenia liczby cykli. Dodatkowo wpływ na aktywność kompleksu zaczepionego na nanocząstkach ma czas prowadzonej reakcji. Im dłuższy tym większa wydajność reakcji. Niejednokrotnie w literaturze spotykamy się z tym, że czas ten jest mocno wydłużany tylko po to, aby zwiększyć liczbę cykli. W takim przypadku niezbędnym wydaje się podanie takiej informacji przy podawaniu liczby cykli (oprócz wartości TON podanie również wartości TOF).

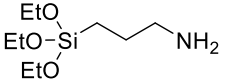
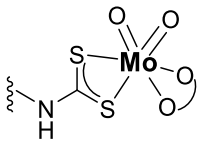
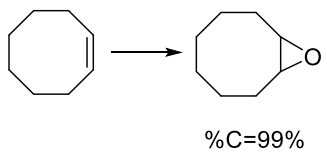
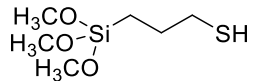
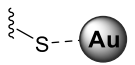
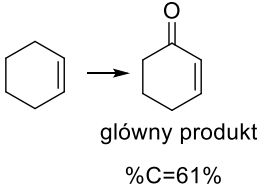
### 2.3 LIGANDY ZAWIERAJĄCE SIARKĘ

Pomimo silniejszych właściwości elektronodonorowych siarki niż azotu ligandy zawierające ten atom nie cieszą się dużą popularnością. Wśród ligandów zawierających siarkę duże zainteresowanie wzbudza jon  $RS^-$ , który jest jednym z najczęściej stosowanych ligandów siarkowych w chemii koordynacyjnej.<sup>54</sup> Ligand ten należy do miękkich zasad, powinien więc dobrze kompleksować jony srebra(I), miedzi(I) czy palladu(II) jak również stabilizować nanocząstki metali. W literaturze znaleziono jedynie pięć przykładów ligandów zawierających atomy siarki (Tabela 4) stosowanych do immobilizacji katalizatorów metaloorganicznych. Jednakże większość z nich to ligandy dwudonorowe zawierające dodatkowo grupę aminową. Zaprezentowane katalizatory nie wymagają stosowania skomplikowanych procedur czy warunków reakcji<sup>55,56</sup> (Tabela 4, pozycje 3, 4), są stabilne i trwałe w warunkach laboratoryjnych (mała wrażliwość na wilgoć i tlen, Tabela 4, pozycja 2)<sup>57</sup> oraz nie wymagają użycia skomplikowanych reagentów<sup>58</sup> (Tabela 4, pozycja 5). Wymienione kompleksy metaloorganiczne z ligandami posiadającymi atomy siarki poddano recyklingowi stosując je od 3 do 8 razy. Najbardziej stabilnym katalizatorem okazał się kompleks molibdenu wykorzystywany jako katalizator w reakcji Streckera. Tracił on swoją aktywność dopiero po ósmym cyklu<sup>55</sup> (Tabela 4, pozycja 3).

Tabela 4: Ligandy zawierające atom siarki.

Lp.	Rdzeń	Czynnik powłokotwórczy	Struktura katalizatora	<i>In situ</i>	Katalizowana reakcja	Ilość cykli <sup>[a]</sup>	Lit.
1	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>			tak	Synteza pochodnych polihydrochinoliny oraz utlenianie siarczków do sulfotlenków  W=96%	5	59
2	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>			tak	Synteza pochodnych polihydrochinoliny oraz reakcja Suzuki  W=92%	5	57
3	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>			tak	Reakcja Streckera  W=85%	8	55

Katalizatory metaloorganiczne immobilizowane na nanocząstkach magnetycznych

Lp.	Rdzeń	Czynnik powłokotwórczy	Struktura katalizatora	<i>In situ</i>	Katalizowana reakcja	Ilość cykli <sup>[a]</sup>	Lit.
4	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>			tak	<p>Utlenianie alkenów</p>  <p>%C=99%</p>	3	56
5	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>			tak	<p>Utlenianie alkenów</p>  <p>główny produkt %C=61%</p>	5	58

<sup>[a]</sup> Liczba powtórnych zastosowań katalizatora bez znaczącego spadku aktywności (do 5 punktów procentowych).

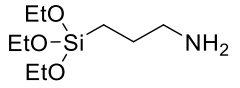
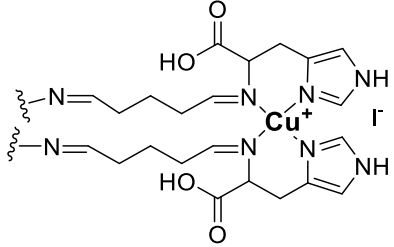
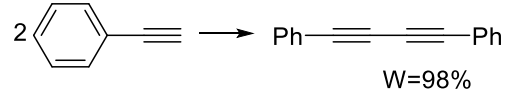
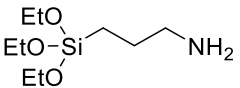
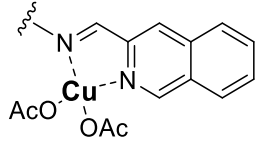
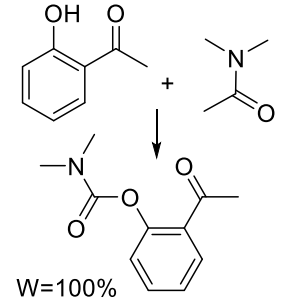
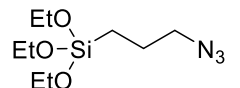
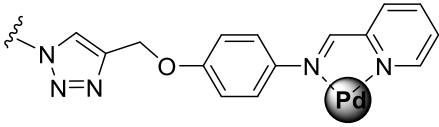
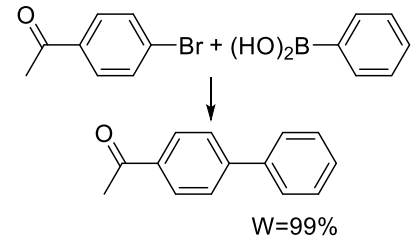


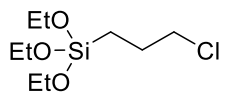
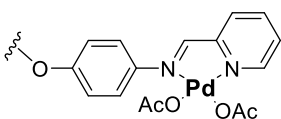
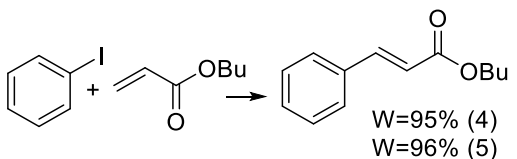
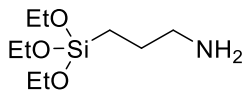
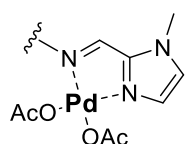
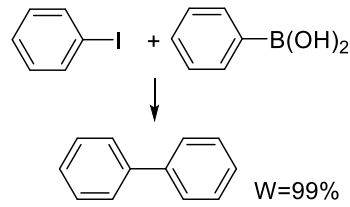
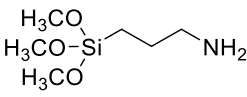
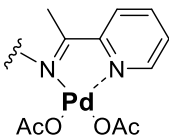
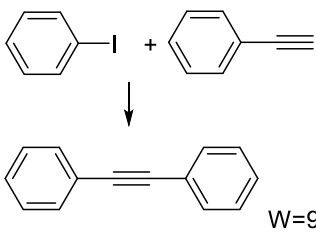
## 2.4 ZASADY SCHIFFA

Istnieje wiele powodów, dla których zasady Schiffa są jednymi z najczęściej wykorzystywanych wielodonorowych ligandów kompleksujących jony metali np. jony rutenu. Z powodu łatwej i wydajnej syntezy możliwe jest zaprojektowanie różnych zasad Schiffa, zsyntezowanych przez dodanie grup elektronodonorowych bądź elektronoakceptorowych.<sup>60</sup> Pozwala to na sterowanie efektami sterycznymi oraz elektronowymi tych ligandów, a przez to bezpośrednio wpływa na stabilność i aktywność kompleksu metaloorganicznego. Dwa atomy donorowe (zwykle azot i tlen) obecne w zasadach Schiffa, wywołują dwa różne efekty elektronowe.<sup>61</sup> Atom azotu jest miękkim donorem elektronów, który stabilizuje jony metali przejściowych na niższych stopniach utlenienia, natomiast atom tlenu jest mocnym donorem i stabilizuje on jony metali na wyższych stopniach utlenienia. Wymienione efekty mają szczególne znaczenie w kompleksach metali przejściowych, w których stopień utlenienia metalu zmienia się w trakcie procesu katalitycznego.<sup>62,63</sup> Najczęściej stosowanymi zasadami Schiffa w katalizatorach metaloorganicznych immobilizowanych na magnetycznej fazie stałej są pochodne aldehydu salicylowego oraz izatyna (Tabela 5). Kompleksy zawierające zasadę Schiffa zazwyczaj są syntezowane bezpośrednio na powierzchni nanocząstek magnetycznych. W pierwszym etapie zasada Schiffa jest zaczepiana na fazie stałej (np. przez reakcję aldehydu glutarowego oraz histydyny z terminalnymi grupami aminowymi obecnymi na MNP<sup>64</sup>; Tabela 5, pozycja 1), następnie przeprowadza się reakcję kompleksowania jonu metalu. Rzadkim przypadkiem jest immobilizacja gotowego kompleksu<sup>65</sup> (Tabela 5, pozycja 8). Kompleksy izatyny z miedzią znalazły zastosowanie w szeregu różnych reakcji np. sprzęgania C-C<sup>66</sup> (Tabela 5, pozycja 10) czy reakcji utleniania sulfotlenków<sup>67</sup> (Tabela 5, pozycja 11). Zastosowanie katalizatora zaczepionego na MNP pozwala na stosowanie przyjaznych dla środowiska utleniaczy takich jak np. nadtlenek wodoru<sup>67</sup> (Tabela 5, pozycja 11) oraz na prowadzenie reakcji w łagodnych warunkach (np. w środowisku woda-etanol<sup>68</sup> lub bez zastosowania rozpuszczalnika<sup>69</sup>). Zaobserwowano również, że w przypadku katalizatora z nanocząstkami palladu obecność wody w mieszaninie reakcyjnej ma znaczący wpływ na degradację tego katalizatora<sup>70</sup> (Tabela 5, pozycja 3). Na stabilność katalizatora również wpływają inne czynniki jak np. zasada stosowana w czasie prowadzenia reakcji. W badaniach przedstawionych przez grupę Luo katalizator palladowy stosowany w reakcji Hecka można było użyć aż sześciokrotnie, pod warunkiem, że użytą zasadą była trietyloamina. Po zastosowaniu węglanu potasu wydajność spadała znacząco już po drugim użyciu<sup>71</sup> (Tabela 5, pozycja 5).

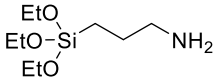
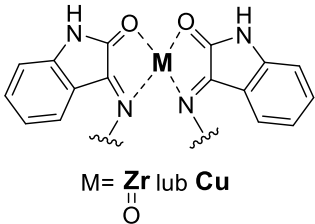
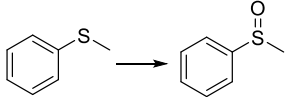
Katalizatory metaloorganiczne immobilizowane na nanocząstkach magnetycznych

Tabela 5: Zasady Schiffa używane do tworzenia kompleksów metaloorganicznych na powierzchni magnetycznej fazy stałej.

Lp.	Rdzeń	Czynnik powłokotwórczy	Struktura katalizatora	In situ	Katalizowana reakcja	Ilość cykli <sup>[a]</sup>	Lit.
1	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>			tak	<p>Sprzężanie terminalnych alkinów</p> 	3	64
2	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>			tak	<p>Synteza karbaminianów</p> 	8	69
3	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>			tak	<p>Reakcja Suzuki</p> 	3	70

Lp.	Rdzeń	Czynnik powłokotwórczy	Struktura katalizatora	<i>In situ</i>	Katalizowana reakcja	Ilość cykli <sup>[a]</sup>	Lit.
4	$\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$				Reakcja Hecka	8	72
5	$\text{Fe}_3\text{O}_4$			tak		6	71
6	$\text{NiFe}_2\text{O}_4$			tak	<p>Reakcja Suzuki</p> 	5	68
7	$\text{Fe}_3\text{O}_4$			tak	<p>Reakcja Sonogashira</p> 	5	73

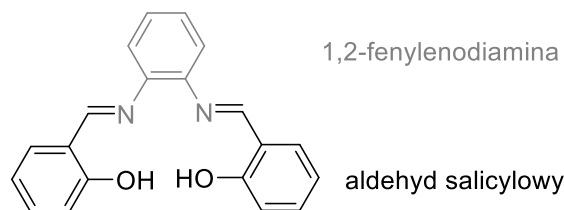
Lp.	Rdzeń	Czynnik powłokotwórczy	Struktura katalizatora	<i>In situ</i>	Katalizowana reakcja	Ilość cykli <sup>[a]</sup>	Lit.
8	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>			nie	<p>Utlencianie</p> <p>W=97%</p>	5	65
9					<p>Synteza 1<i>H</i>-tetrazoli podstawionych w pozycji 1 lub 5</p> <p>W=93% (Cu)</p>	6	74
10	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>		<p>M= <b>Zr</b> lub <b>Cu</b></p>	tak	<p>Reakcja Hecka</p> <p>W=100% (Cu)</p>	2	66

Lp.	Rdzeń	Czynnik powłokotwórczy	Struktura katalizatora	<i>In situ</i>	Katalizowana reakcja	Ilość cykli <sup>[a]</sup>	Lit.
11			 M= <b>Zr</b> lub <b>Cu</b>		Utlenianie siarczków do sulfotlenków 	4	67 W=99% (Cu) 98% (Zr)

<sup>[a]</sup> Liczba powtórných zastosowań katalizatora bez znaczącego spadku aktywności (do 5 punktów procentowych).

### 2.4.1 POCHODNE ALDEHYDU SALICYLOWEGO

Salofeny (z *ang.* *Salophens*) są jedną z najczęściej stosowanych grup kompleksujących w chemii koordynacyjnej.<sup>62</sup> Są to czterodonorowe zasady Schiffa pochodne aldehydu salicylowego oraz 1,2-fenylendiaminy (Rysunek 1).



Rysunek 1: Struktura salofenu.

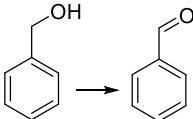
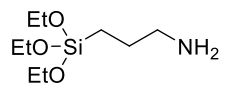
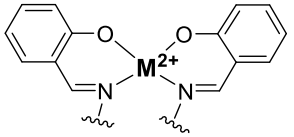
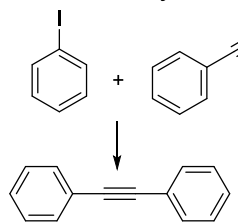
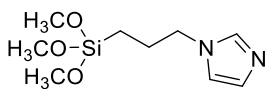
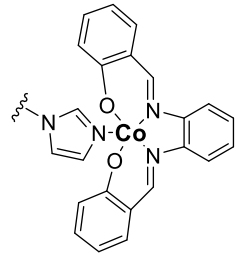
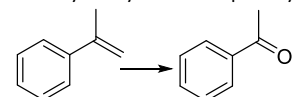
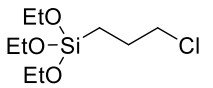
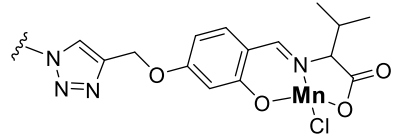
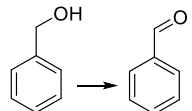
Salofen jest blisko związany z salenami czyli pochodnymi aldehydu salicylowego i amin alifatycznych. Saleny są uważane za tak zwane „uprzywilejowane ligandy”,<sup>75</sup> które mają zdolność do kompleksowania jonów metali przejściowych na różnych stopniach utlenienia<sup>76</sup>, a ich kompleksy wykazują dużą aktywność i selektywność w szeregu przemianach chemicznych. W swojej strukturze przypominają porfiryny (płaska budowa ligandu), jednakże są znacznie łatwiejsze w syntezie. Możliwość syntezy różnorodnych pochodnych aldehydu salicylowego oraz diamin zwiększa dostępność ligandów salenowych o różnorodnej strukturze nieznacznie różniących się właściwościami elektrodonorowymi.<sup>77</sup> Z powyższego wynika zainteresowanie tego typu ligandami do immobilizacji kompleksów metali na nanocząstkach magnetycznych. O wszechstronności zastosowania tych ligandów świadczy fakt, że używane są do kompleksowania wielu jonów metali takich jak: mangan, molibden, miedź, pallad, kobalt czy ruten. Nie można jednak jednoznacznie stwierdzić jaki jest wpływ ligandu salofenowego na stabilność kompleksu metaloorganicznego. W grupach Judy-Azar<sup>78</sup> (Tabela 6, pozycja 1) oraz Esmaeilpour<sup>79</sup> (Tabela 6, pozycja 2) podjęto próby sprawdzenia efektywności katalitycznej najprostszego kompleksu salofenowego z różnymi metalami. Pierwsza z grup badała katalizatory: miedziowy, kobaltowy, niklowy oraz cynkowy w reakcji utleniania alkoholi do aldehydów w warunkach bezrozpuszczalnikowych. Otrzymano produkty z bardzo dobrymi wydajnościami (powyżej 90%). Słabą stroną tych katalizatorów była niska liczba ponownych zastosowań bez znaczących strat w wydajnościach. Kompleksy używano zaledwie trzykrotnie. Druga grupa badała aktywność kompleksów aż ośmiu różnych metali (palladu, żelaza, niklu, miedzi, kobaltu, kadmu, manganu i cynku) w reakcji Sonogashira. Reakcje te były prowadzone bez dodatku miedzi co skutkowało różnorodnymi wydajnościami (od 94% dla katalizatora palladowego do 6% w przypadku katalizatora cynkowego). Badania nad możliwością ponownego wykorzystania katalizatora wykazały, że kompleks palladowy może być stosowany nawet pięciokrotnie bez strat w wydajności.

Kompleksy salofenowe immobilizowane na nanocząstkach magnetycznych najczęściej są wykorzystywane w reakcjach utlenienia, np. utlenianie siarczków<sup>35,80-82</sup>, alkoholi<sup>78,83</sup> czy alkenów<sup>84-88</sup>. W tych reakcjach stosowano różne utleniacze, od najprostszego nadtlenu wodoru<sup>81,82,84</sup> przez  $\text{NaIO}_4$ <sup>89</sup> czy  $(\text{CH}_3)_3\text{OOH}$ <sup>90</sup>. Najbardziej wydajnymi katalizatorami aktywnymi w reakcji utleniania siarczków okazały się kompleksy manganu<sup>80</sup> (Tabela 6, pozycja 6) oraz miedzi<sup>82</sup> (Tabela 6, pozycja 13), które zostały zsyntezowane w roztworze, a następnie zaczeplone na fazie stałej. Katalizator manganowy użyto siedmiokrotnie, natomiast miedziowy wykorzystano aż dziesięciokrotnie zanim zaobserwowano spadek wydajności prowadzonego procesu. W przypadku reakcji utleniania alkenów najbardziej wydajny był katalizator molibdenowy (katalizujący utlenianie wiązania C=C do epoksydu). Użyto go ponownie aż dziewięć razy zanim zaobserwowano jego dezaktywację (Tabela 6, pozycja 8). Co więcej w przytoczonej pracy porównywano katalizatory posiadające różną grubość powłoki siloksanowej. Zsyntezowano katalizatory z powłoką zbudowaną tylko z (3-chloropropylo)trietoksyilanu (CPTES) oraz z trietoksyilanu (TEOS) i CPTES. Okazało się, iż katalizator heterogeniczny posiadający cieńszą warstwę siloksanową (zbudowaną jedynie z CPTES) wykazuje większą aktywność katalityczną.<sup>86</sup>

Często katalizatory zaczeplone na magnetycznej fazie stałej pozwalają na skrócenie czasu prowadzenia reakcji, jak np. w syntezie enamionów<sup>91</sup> (Tabela 6, pozycja 14) lub pochodnych dihydropiryminy<sup>92</sup> (Tabela 6, pozycja 17).

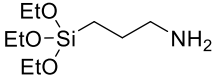
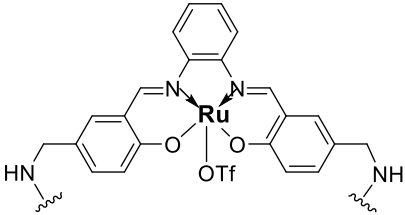
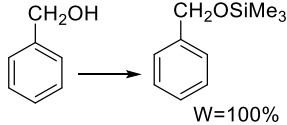
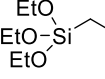
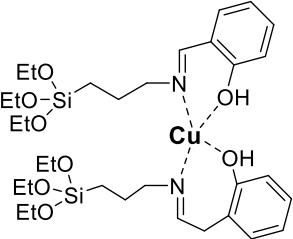
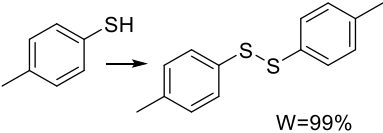
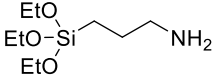
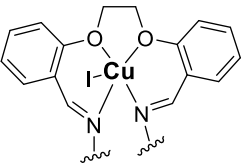
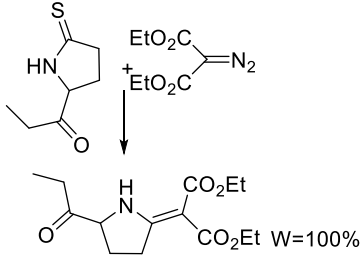
Niektóre heterogeniczne katalizatory salofenowe wykazują lepsze właściwości niż ich rozpuszczalne w medium reakcyjnym odpowiedniki, np. katalizator manganowy (Tabela 6, pozycja 7) wykorzystywany w reakcji utleniania tioli wykazywał lepszą selektywność niż jego homogeniczny odpowiednik.<sup>93</sup> Katalizatory heterogeniczne zawierające jako ligand pochodną aldehydu salicylowego wykazują się dużą stabilnością o czym świadczy niewielki bądź utrzymujący się poza granicami detekcji ubytek jonów metali z powierzchni nanocząstek.<sup>87,94</sup>

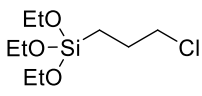
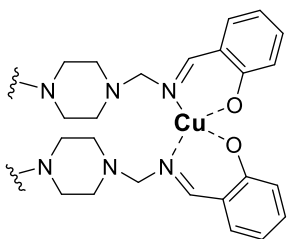
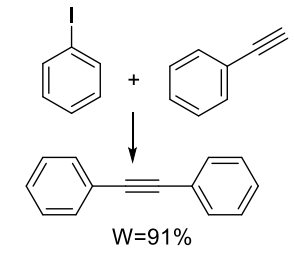
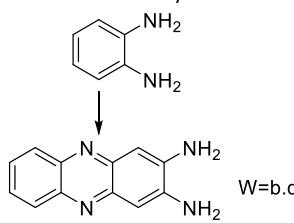
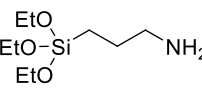
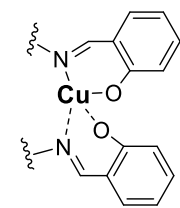
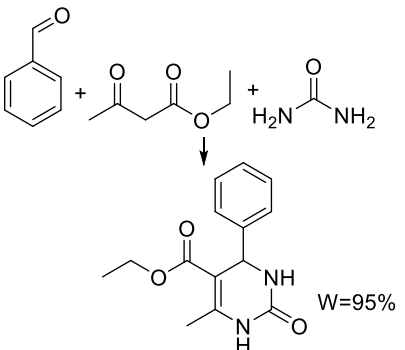
Tabela 6: Pochodne aldehydu salicylowego stosowane do kompleksowania związków metaloorganicznych na powierzchni MNP.

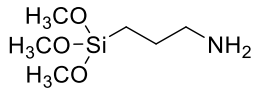
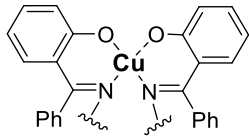
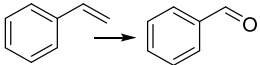
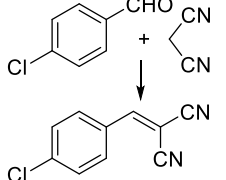
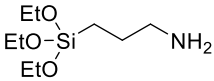
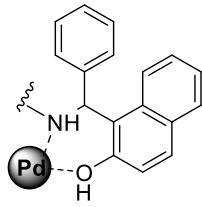
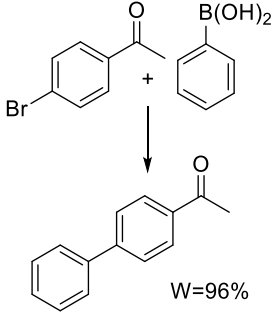
Lp.	Rdzeń	Czynnik powłokotwórczy	Struktura katalizatora	<i>In situ</i>	Katalizowana reakcja	Ilość cykli <sup>[a]</sup>	Lit.
1	Co				Utlenianie alkoholi do aldehydów  W=91% (Cu) 92% (Co) 94% (Ni) 91% (Zn)	3	78
2	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>			nie	Reakcja Sonogashira  W=94% (Pd) 81% (Fe) 78% (Ni) 50% (Cu) 48% (Co) 17% (Cd) 12% (Mn) 6% (Zn)	5(Pd)	79
3	CoFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>			nie	Utlenianie alkenów do związków karbonylowych lub epoksydów  W=95%	5	84
4	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>			nie	Utlenianie alkoholi do aldehydów lub ketonów  W=90%	2	83



Lp.	Rdzeń	Czynnik powłokotwórczy	Struktura katalizatora	<i>In situ</i>	Katalizowana reakcja	Ilość cykli <sup>[a]</sup>	Lit.
6	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>			nie	Utlenianie alkenów oraz siarczków 	7	80
7	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>			nie	Utlenianie tioli 	6	93
8	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>			nie	Epoksydowanie 	9	86
9	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>			tak	Utlenianie siarczków do sulfotlenków 	5	35
10				tak		5	81

Lp.	Rdzeń	Czynnik powłokotwórczy	Struktura katalizatora	<i>In situ</i>	Katalizowana reakcja	Ilość cykli <sup>[a]</sup>	Lit.
12	Fe			tak	Trimetylosililowanie alkoholi i tioli 	5	89
13	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>			nie	Utlenianie siarczków do sulfotlenków oraz utlenianie tioli 	10	82
14	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>			tak	Synteza enaminonów 	1	91

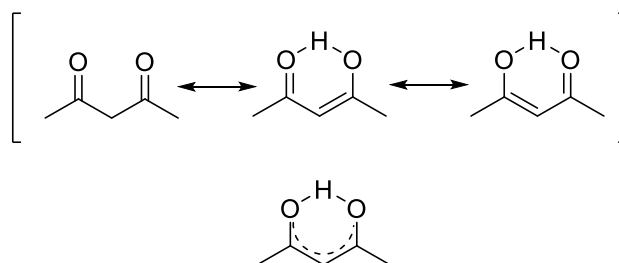
Lp.	Rdzeń	Czynnik powłokotwórczy	Struktura katalizatora	<i>In situ</i>	Katalizowana reakcja	Ilość cykli <sup>[a]</sup>	Lit.
16	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>			tak	<p>Reakcja Suzuki oraz Sonogashira</p>  <p>W=91%</p>	1	95
					<p>Utlenianie <i>o</i>-fenylenodiaminy</p>  <p>W=b.d.</p>	1	96
17	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>			tak	<p>Synteza pochodnych dihydropirymidynonów (Reakcja Biginelli)</p>  <p>W=95%</p>	6	92

Lp.	Rdzeń	Czynnik powłokotwórczy	Struktura katalizatora	<i>In situ</i>	Katalizowana reakcja	Ilość cykli <sup>[a]</sup>	Lit.
19	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>			tak	Utlenianie alkenów do związków karbonylowych  W=71%	1	97
20				tak	Reakcja Knoevenagla  W=96%	6	
21	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>			tak	Reakcja Suzuki  W=96%	3	94

<sup>[a]</sup> Liczba powtórnych zastosowań katalizatora bez znaczącego spadku aktywności (do 5 punktów procentowych).

## 2.5 POCHODNE ACETYLOACETONU

Ze względu na charakterystyczną budowę  $\beta$ -diketony, w tym acetyloaceton, wykazują bardzo dobre właściwości kompleksujące metale przejściowe.<sup>98</sup> Są to ligandy multidonorowe. Acetyloaceton (2,4-pentadion lub Hacac) jest najprostszym ligandem tego typu. Jako pierwszy jego syntezę opracował Claisen ponad sto lat temu. Opiera się ona na katalizowanej zasadą reakcji kondensacji pomiędzy acetonem a octanem etylu (reakcję tą nazwano imieniem odkrywcy kondensacją Claisena).<sup>99</sup> Kompleksy metali zawierające acetyloaceton jako ligand są bardzo stabilne i z tego względu są często wykorzystywane jako prekursory katalizatorów metaloorganicznych<sup>100</sup> oraz materiał wyjściowy do tworzenia bardziej zaawansowanych kompleksów<sup>101,102</sup>. Bardzo dobre właściwości kompleksujące acetyloacetonu związane są ze szczególnymi właściwościami chemicznymi tego ligandu spowodowanymi występującą tautomerią keto-enolową (przyjmuje się, że w warunkach standardowych acetyloaceton występuje głównie w formie enolowej - Rysunek 2).



Rysunek 2: Tautomeria keto-enolowa acetyloacetonu.

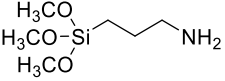
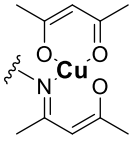
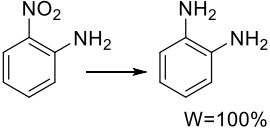
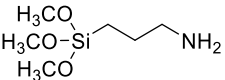
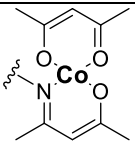
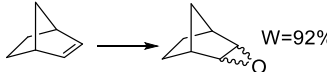
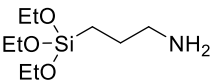
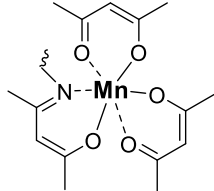
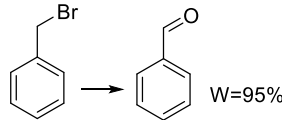
Ze względu na obecność dwóch grup karbonylowych występujących przy 2 oraz 4 atomie węgla, protony związane z 3 atomem węgla posiadają właściwości kwasowe. W wodnych roztworach pierwszy z protonów posiada  $pK_a$  równe 8,9, z tego względu acetyloaceton łatwo ulega deprotonowaniu, a powstający jon  $acac^-$  jest bardzo dobrym ligandem wiążącym metale przejściowe.<sup>103</sup> Jon  $acac^-$  posiada słabe właściwości kwasowe, porównywalne do amoniaku. Zwykle jony metali wiążą się z ligandem acetyloacetonowym poprzez związanie z dwoma atomami tlenu. Standardowym przykładem takiego kompleksu jest związek manganu  $Mn(acac)_3$ . Ze względu na stabilność i łatwość otrzymywania pochodne acetyloacetonu ( $\beta$ -diketony), są szeroko stosowane jako ligandy (np. Hdba - 1,3-difenylopropan-1,3-dion).<sup>104</sup> Pomimo dużej popularności stosowania acetyloacetonu w kompleksach metaloorganicznych, nie znalazł on szerokiego zastosowania w immobilizacji katalizatorów na nanocząstkach magnetycznych (Tabela 7).

Terminalna grupa aminowa obecna na powierzchni modyfikowanych nanocząstek magnetycznych pozwala na zaczepienie kompleksów metali przejściowych związanych z ligandem acetyloacetonowym (Hacac). Podczas otrzymywania tego typu ligandów na nanocząstkach magnetycznych jeden z atomów tlenu w pojedynczym ligandzie acetyloacetonowym reaguje z grupą aminową tworząc ugrupowanie iminowe.<sup>31,105,106</sup> Zastosowanie takiego samego ligandu (Hacac) do

## Katalizatory metaloorganiczne immobilizowane na nanocząstkach magnetycznych

tworzenia kompleksów z różnymi metalami przejściowymi nie gwarantuje powstania tak samo trwałych związków. Świadczą o tym różnice w aktywności katalitycznej kompleksów w kolejnych cyklach. Kompleks kobaltowy zastosowano z powodzeniem czterokrotnie zanim wydajność zaczęła spadać<sup>105</sup> (Tabela 7, pozycja 2), natomiast katalizator miedziowy (Tabela 7, pozycja 1) dopiero przy dziesiątym użyciu tracił swoją aktywność<sup>31</sup>. Katalizatory heterogeniczne posiadające ligand acetyloacetonowy wykazują się dużą stabilnością i reaktywnością. Katalizator miedziowy używany w reakcji redukcji nitroarenów (Tabela 7, pozycja 1) selektywnie redukuje grupę nitrową pomimo obecności w pierścieniu grup wrażliwych na redukcję<sup>31</sup>, natomiast kompleks manganowy katalizuje reakcje utleniania bez rozpuszczalnika (tylko w obecności  $H_2O_2$ )<sup>106</sup> - Tabela 7, pozycja 3.

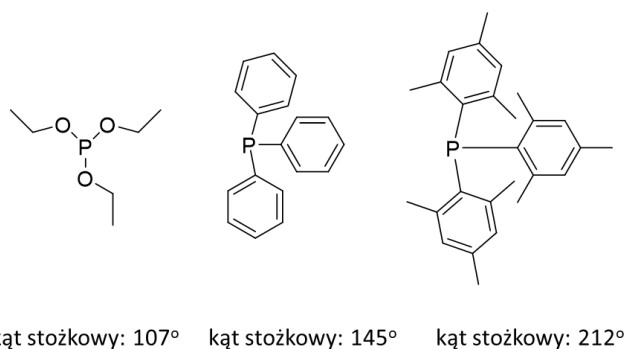
Tabela 7: Kompleksy zawierające jako ligand acetyloaceton zaczeplone na magnetycznej fazie stałej.

Lp.	Rdzeń	Czynnik powłokotwórczy	Struktura katalizatora	<i>In situ</i>	Katalizowana reakcja	Ilość cykli <sup>[a]</sup>	Lit.
1	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>			nie	Redukcja nitroarenów 	9	31
2	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>			nie	Epoksydowanie 	4	105
3	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>			nie	Utlenianie alkoholi oraz halogenków 	7	106

<sup>[a]</sup> Liczba powtórných zastosowań katalizatora bez znaczącego spadku aktywności (do 5 punktów procentowych).

## 2.6 LIGANDY FOSFOROORGANICZNE

Ligandy fosforoorganiczne (np. fosfiny, fosforyny) są obojętnymi ligandami dwuelektronowymi. Fosfiny wiążą się z jonami metali wiązaniem, na które składają się dwa komponenty. Pierwszy z nich to efekt  $\sigma$ -donorowy wolnej pary elektronowej występującej na atomie fosforu do pustego orbitalu metalu. Drugi to efekt donora wstecznego (z ang. *back donation*) polegający na przekazaniu elektronów z wypełnionego orbitalu metalu do pustego orbitalu ligandu fosfinowego. Tym pustym orbitalem obecnym na atomie fosforu może być orbital d bądź niewiążący orbital sigma. Grupy wyciągające elektrony powodują zmniejszenie właściwości  $\sigma$ -donorowych ligandu jednakże w tym samym czasie zmniejszają energię  $\pi$ -akceptorową na atomie fosforu zwiększając tym samym efekt wiązania wstecznego metal-fosfina.<sup>107</sup> Związki fosforoorganiczne - to wszechstronne ligandy szeroko stosowane do tworzenia kompleksów metali przejściowych.<sup>108,109</sup> Z powodu szczególnych właściwości elektronodonorowych mają zdolność stabilizacji jonów metali na niższych stopniach utlenienia.<sup>110</sup> Właściwości kompleksujące ligandów fosforoorganicznych można ściśle zdefiniować za pomocą tzw. kąta stożkowego (z ang. *cone angle*), który mówi o tym jak dużą objętość w ligandzie zajmują grupy organiczne - Rysunek 3.



Rysunek 3: Ligandy fosforoorganiczne oraz ich kąty stożkowe.

Dobierając odpowiednie podstawniki organiczne można manipulować kątem stożkowym w rezultacie zmieniając reaktywność ligandu fosforoorganicznego – następuje zmiana jego właściwości elektronodonorowych.<sup>107</sup> Zatłoczone (posiadające duże podstawniki), bogato elektronowe fosfiny często zwiększają aktywność katalityczną, np. w katalizatorach palladowych.<sup>111</sup> Kompleksy fosfin z metalami przejściowymi funkcjonują jako katalizatory chiralne (syntezuje się je na dwa sposoby – tworząc chiralny atom fosforu lub zaczepiając chiralne podstawniki do achiralnego fosforu). Niektóre fosfiny nie są łatwe w syntezie<sup>112</sup> jednakże szeroka dostępność ligandów fosforoorganicznych (w ofercie komercyjnej) niweluje ten problem i w konsekwencji powiększa ich zastosowanie.<sup>113</sup> Fosfiny wiążą się odwracalnie z jonami metali przejściowych dzięki temu mogą być wymieniane na inne ligandy (np. karben *N*-heterocykliczny w katalizatorze Grubbsa).<sup>114</sup>



Pomimo bardzo dobrych właściwości kompleksujących oraz dużej popularności związków fosforoorganicznych nie znalazły one dużego zastosowania jako ligandy w katalizatorach immobilizowanych na nanocząstkach magnetycznych. W literaturze odnaleziono zaledwie kilka przykładów zastosowania związków fosforu na tym polu. Ligandy fosforoorganiczne wykorzystano głównie do kompleksowania jonów<sup>115,116</sup> i nanocząstek palladu<sup>117,118</sup> oraz rutenu<sup>119,120</sup>. Heterogeniczne katalizatory posiadające ligandy fosforoorganiczne charakteryzują się dużą aktywnością, już niewielki dodatek (poniżej 1mol%) pozwala na uzyskanie bardzo dobrych wydajności (Tabela 8, pozycja 1, 2 oraz 3).<sup>115,117,118</sup> Dużą niedogodnością w niektórych katalizatorach zawierających ligand fosforoorganiczny jest mała zawartość jonu metalu zaczepionego na fazie stałej (mała zdolność do wiązania jonów metalu, mała dostępność ligandów). W takiej sytuacji do mieszaniny reakcyjnej wprowadza się duże ilości fazy stałej, która jest nośnikiem niewielkiej ilości katalizatora, co w rezultacie powoduje zwiększenie kosztów prowadzenia syntezy. W przypadku katalizatora palladowego stosowanego w reakcji Suzuki (Tabela 8, pozycja 1), dodawano aż 100 mg nośnika (0,5 mol% Pd) do przeprowadzenia reakcji 1 mmola 1-bromo-2-fenyloacetyleny.<sup>115</sup> W modelowej reakcji RuAAC (z *ang.* *ruthenium catalyzed azide-alkyne cycloaddition* – cykloaddycja azydek-alkin katalizowana rutenem) użyto ponad 60 mg nośnika (2 mol% Ru) (Tabela 8, pozycja 5).<sup>119</sup> W obu przypadkach masa fazy stałej stanowiła bardzo duży procent masy całego katalizatora heterogenicznego.

Ligandy fosforoorganiczne powodują, że zaczepiony kompleks jest stabilny oraz reaktywny, obserwuje się niewielki ubytek jonów metali z powierzchni nanocząstek<sup>115,120</sup> oraz bardzo dużą aktywność przy ponownym wykorzystaniu (katalizator palladowy - Tabela 8, pozycja 1 - użyto aż 16 razy bez spadku aktywności<sup>115</sup>).

Tabela 8: Katalizatory heterogeniczne zawierające ligandy fosforoorganiczne.

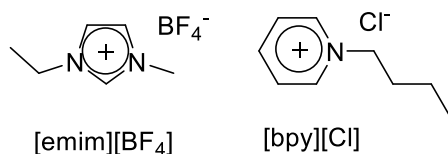
Lp.	Rdzeń	Czynnik powłokotwórczy	Struktura katalizatora	<i>In situ</i>	Katalizowana reakcja	Ilość cykli <sup>[a]</sup>	Lit.
1	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>			tak	<p>Reakcja Suzuki</p>	16	115
2	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>			tak	<p>Reakcja Suzuki oraz Hecka</p>	6	117
3	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>			tak	<p>Reakcja Suzuki</p>	4	118

Lp.	Rdzeń	Czynnik powłokotwórczy	Struktura katalizatora	<i>In situ</i>	Katalizowana reakcja	Ilość cykli <sup>[a]</sup>	Lit.
4	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>			nie	<p>Reakcja Suzuki</p> <p>W=99%</p>	7	116
5	γ-Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>			nie	<p>Cykloaddycja azydek-alkin</p> <p>W=91%</p>	1	119
6	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>			tak	<p>Synteza benzoksazoli</p> <p>W=78%</p>	3	120

<sup>[a]</sup> Liczba powtórnych zastosowań katalizatora bez znaczącego spadku aktywności (do 5 punktów procentowych).

## 2.7 CIECZE JONOWE

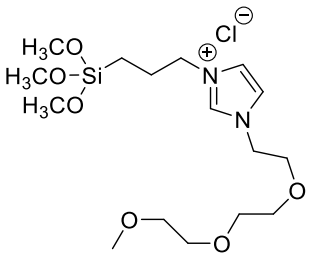
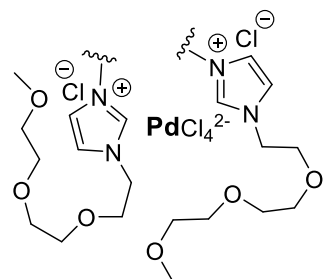
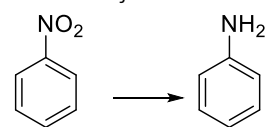
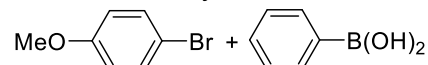
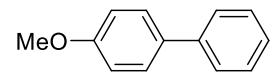
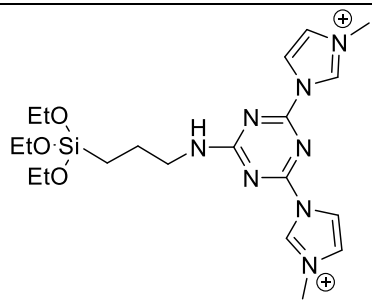
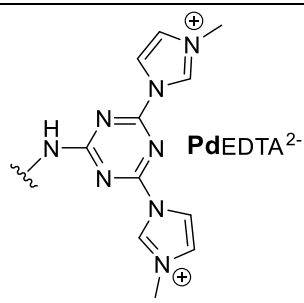
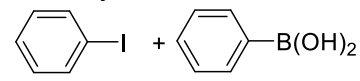
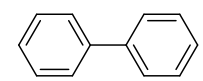
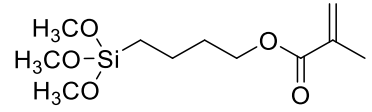
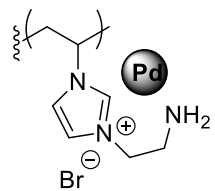
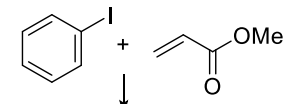
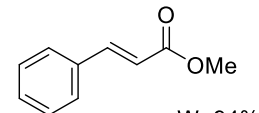
Ciecze jonowe są to organiczne bądź nieorganiczne sole (Rysunek 4), które z powodu słabo skoordynowanych jonów, posiadają niską energię sieci krystalicznej. Skutkuje to niską temperaturą topnienia (poniżej 100 °C) tych związków. Niektóre z nich są ciekłe już w temperaturze pokojowej.



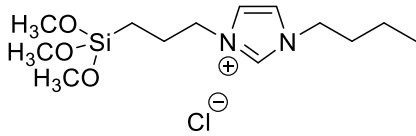
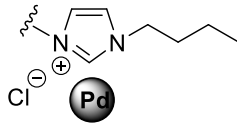
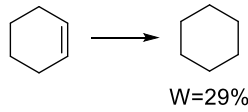
Rysunek 4: Przykłady cieczy jonowych.

Właściwości takie jak temperatura topnienia, lepkość czy rozpuszczalność są zdeterminowane przez rodzaj podstawnika obecnego w części organicznej cieczy jonowej oraz przez rodzaj przeciwnonu. Dobierając odpowiednie podstawniki można sterować tymi właściwościami. Z tego powodu są one często nazywane „zaprojektowanymi rozpuszczalnikami”. Ciecze jonowe znalazły szczególne zastosowanie jako stabilizatory nanocząstek metali, stosuje się je z powodzeniem podczas ich syntezy (budowa cieczy jonowej ma wpływ na rozmiar nanocząstek).<sup>121,122</sup> Stabilizują one nanocząstki tworząc wokół nich podwójną warstwę jonową (zwaną również warstwą Debye’a), która powoduje elektrostatyczne odpychanie pomiędzy nanocząstkami. To z kolei chroni je przed aglomeracją. Efektywność takiego odpychania zależy ściśle od warunków, np. pH, stężenia nanocząstek czy temperatury układu.<sup>123</sup> Stosowane do immobilizacji katalizatorów, zmniejszają ich przenoszenie do medium reakcyjnego.<sup>124</sup> Immobilizacja nanocząstek metalu w cieczach jonowych posiada jedną dużą przewagę nad immobilizacją na fazie stałej – nie zmniejsza aktywności katalitycznej.<sup>124</sup> W literaturze można jednak spotkać kilka przykładów cieczy jonowych zaczepionych na fazie stałej stosowanych do immobilizacji katalizatorów metaloorganicznych (nie tylko nanocząstek metali - Tabela 9). Immobilizowane są głównie katalizatory palladowe stosowane w reakcjach redukcji<sup>125</sup> lub sprzęgania C-C (Hecka lub Suzuki)<sup>126</sup>. Zastosowanie cieczy jonowych jako stabilizatorów takich katalizatorów wpływa na ich trwałość. Opisane katalizatory (związki cieczy jonowych i jonów palladu) używano z powodzeniem nawet dziesięciokrotnie bez straty w wydajności<sup>126</sup> (Tabela 9, pozycja 2). W przypadku kompleksu palladu stosowanego w reakcji Hecka (Tabela 9, pozycja 4) katalizator użyto ponownie aż pięciokrotnie jednakże po każdym cyklu wydłużano czas prowadzenia reakcji (od 25 minut do aż 150 minut).<sup>127</sup> Natomiast katalizator do redukcji alkenów nie był aktywny przy ponownym zastosowaniu (Tabela 9, pozycja 5).<sup>128</sup>

Tabela 9: Ciecze jonowe zaczepione na magnetycznej fazie stałej stosowane do immobilizacji katalizatorów palladowych.

Lp.	Rdzeń	Czynnik powłokotwórczy	Struktura katalizatora	In situ	Katalizowana reakcja	Ilość cykli <sup>[a]</sup>	Lit.
1	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>			tak	Redukcja nitroarenów  W=99%	8	125
2					Reakcja Suzuki  ↓  W=99%		
3	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>			tak	Reakcja Hecka oraz Suzuki  ↓  W=95%	6	129
4	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>			tak	Reakcja Hecka  ↓  W=94%	5	127

Katalizatory metaloorganiczne immobilizowane na nanocząstkach magnetycznych

Lp.	Rdzeń	Czynnik powłokotwórczy	Struktura katalizatora	<i>In situ</i>	Katalizowana reakcja	Ilość cykli <sup>[a]</sup>	Lit.
5	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>			tak	<p>Redukcja alkenów</p> 	1	128

<sup>[a]</sup> Liczba powtórných zastosowań katalizatora bez znaczącego spadku aktywności (do 5 punktów procentowych).

## 2.8 KARBENY *N*-HETEROCYKLIKZNE

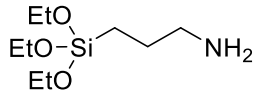
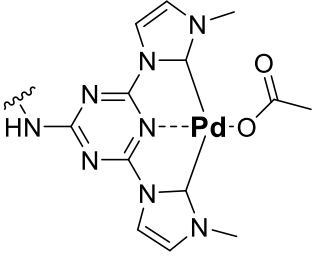
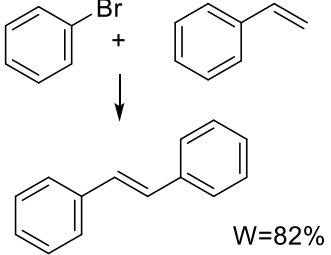
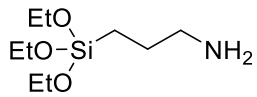
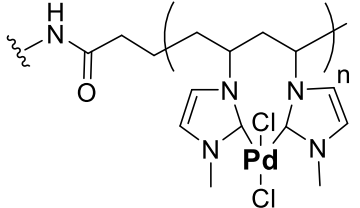
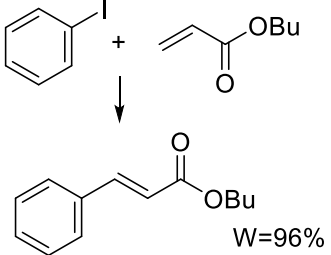
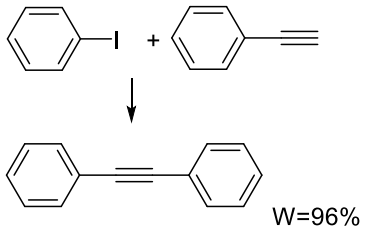
Karbeny są indywidualnymi chemicznymi posiadającymi sekstet elektronowy na atomie węgla. Przed wyizolowaniem pierwszego, stabilnego karbenu<sup>130</sup> były one postrzegane jako bardzo reaktywne i bardzo niestabilne indywidualne. Spośród stabilnych karbenów na większą uwagę zasługują, karbeny *N*-heterocykliczne (NHC), które są karbenami cyklicznymi, stabilizowanymi między innymi przez sąsiednie heteroatomy. Najczęściej badane są związki zawierające pięcio- lub sześcioczłonowe cykle (czasem układy bicykliczne np. benzimidazol-2-ylideny).<sup>131</sup> Karbeny NHC są zwykle syntezowane przez deprotonację soli azoliowych (imidazoliowych, tiazoliowych itp.). Z powodu bardzo dobrych właściwości nukleofilowych NHC są szeroko stosowane jako ligandy w kompleksach z metalami przejściowymi.<sup>132</sup> NHC jako ligandy z powodzeniem zastępują fosfiny na tym polu ponieważ są mniej toksyczne i posiadają lepsze właściwości elektronodonorowe.<sup>133</sup> Kompleksy metali przejściowych i ligandów NHC są używane jako katalizatory przede wszystkim w reakcjach tworzenia nowych wiązań C-C, np. reakcja metatezy olefin<sup>134,135</sup> czy sprzęgań węgiel-węgiel typu Suzuki czy Hecka<sup>136,137</sup>. Jednym ze sposobów immobilizacji kompleksów NHC-metal na MNP jest sprzęganie kompleksu z halogenkową pochodną trimetoksy- lub trietoksylanu.<sup>138,139</sup> Zsyntezowany w ten sposób związek, jest poddawany polikondensacji, w środowisku zasadowym, z utworzeniem powłoki siloksanowej wokół fazy stałej. Jest to dość prosta metoda jednakże niepozbawiona wad. Jedną z nich są duże straty kompleksu związane z formowaniem polimeru również w roztworze, nie tylko na nanocząstkach. Drugą wadą jest powstawanie sieci polimerowej o usieciowanej budowie, co często blokuje dostęp do, znajdujących wewnątrz powłoki, centrów aktywnych (zmniejszenie efektywności katalizatora). Najczęściej syntezowane są heterogeniczne katalizatory NHC-pallad wykorzystywane w reakcjach sprzęgania C-C (Suzuki, Hecka czy Sonogashira). Katalizatory te wykazują się dobrą aktywnością, a niektóre z nich mogą być wykorzystywane aż dziewięć- (Tabela 10, pozycja 1)<sup>140</sup> lub dziesięciokrotnie (Tabela 10, pozycja 7)<sup>139</sup> bez spadku aktywności. Przytoczony katalizator palladowy (Tabela 10, pozycja 6) wykazywał dużą aktywność w reakcjach z mniej reaktywnymi chloroarenami, podczas gdy pozostałe katalizatory palladowe były badane w stosunku do bardziej reaktywnych bromo- i jodoarenów. W niektórych kompleksach NHC-Pd obserwowano niewielką zawartość jonów palladu w mieszaninie poreakcyjnej (Tabela 10, pozycje 3, 5). Ma na to wpływ nie tylko budowa kompleksu, ale również warunki jego stosowania. Ten sam katalizator zastosowany w reakcji Hecka<sup>141</sup> (Tabela 10, pozycja 5) był mniej stabilny (obserwowano obecność palladu w mieszaninie na poziomie 0,6%) niż stosowany w reakcji Sonogashira, gdzie nie obserwowano jonów palladu w roztworze<sup>142</sup> (Tabela 10, pozycja 6).

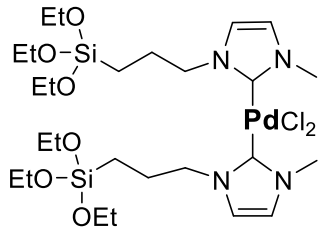
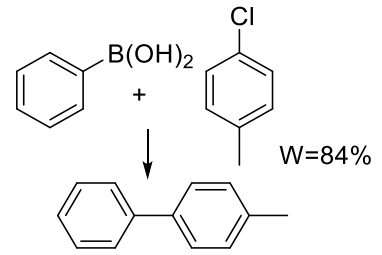
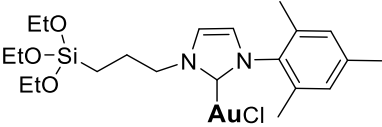
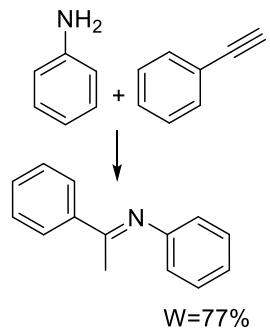
Oprócz kompleksów NHC-pallad, na nanocząstkach magnetycznych zaczepiono również kompleksy NHC-złoto, które użyto jako katalizatory w reakcji hydroformylowania alkinów<sup>138</sup> (Tabela 10, pozycja 8).

Tabela 10: Kompleksy metali oraz karbenów N-heterocyklicznych zaczeplone na nanocząstkach magnetycznych.

Lp.	Rdzeń.	Czynnik powłokotwórczy	Struktura katalizatora	In situ	Katalizowana reakcja	Ilość cykli <sup>[a]</sup>	Lit.
1	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>			tak	Reakcja Suzuki oraz Hecka. 	9	140
2	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>			tak	Reakcja Suzuki 	6	143
3	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>			nie	Reakcja Suzuki. 	4	144



Lp.	Rdzeń.	Czynnik powłokotwórczy	Struktura katalizatora	<i>In situ</i>	Katalizowana reakcja	Ilość cykli <sup>[a]</sup>	Lit.
4	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>			tak	<p>Reakcja Suzuki oraz Hecka</p> 	7	145
5	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>			tak	<p>Reakcja Suzuki oraz Hecka</p> 	5	141
6					<p>Reakcja Sonogashira</p> 	6	142

Lp.	Rdzeń.	Czynnik powłokotwórczy	Struktura katalizatora	<i>In situ</i>	Katalizowana reakcja	Ilość cykli <sup>[a]</sup>	Lit.
7	$\gamma$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>			nie	<p>Reakcja Suzuki</p> 	10	139
8	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>			nie	<p>Hydroaminowanie terminalnych alkinów</p> 	5	138

<sup>[a]</sup> Liczba powtórnych zastosowań katalizatora bez znaczącego spadku aktywności (do 5 punktów procentowych).

## 2.9 INNE LIGANDY KOMPLEKSUJĄCE IMMOBILIZOWANE Z WYKORZYSTANIEM POLIKONDENSACJI SILOKSANÓW

Katalizatory metaloorganiczne mogą być zaczepiane na nośniku magnetycznym za pomocą różnorodnych ligandów. Często są to ligandy wielodonorowe posiadające więcej niż jeden atom zdolny do związania metalu, np. kwas cytrynowy<sup>146</sup>, 1,4-dihydroksyantrachinon<sup>147</sup> czy 2-hydroksy-1-naftaldehyd<sup>148</sup>. Kompleks miedzi zaczepiony za pomocą pochodnej kwasu cytrynowego wykorzystano z powodzeniem jako katalizator w reakcji Henry'ego uzyskując produkt z wydajnością 87% (Tabela 11, pozycja 1). Niestety uzyskanie tak dobrego wyniku okupione jest bardzo długim czasem prowadzenia reakcji – 96 godzin.<sup>146</sup> W reakcji utleniania alkenów do epoksydów wykorzystano dwa kompleksy: kobaltu<sup>148</sup> (Tabela 11, pozycja 3) oraz molibdenu<sup>149</sup> (Tabela 11, pozycja 4). Obydwa kompleksy pozwalają na przeprowadzenie reakcji w krótszym czasie, jednakże są mniej aktywne od odpowiednich katalizatorów homogenicznych. Kompleks kobaltu katalizuje bardzo dobrze reakcje utleniania mniej zatłoczonych alkenów (np. norbornenu), podczas gdy zastosowany w reakcji z bardziej zatłoczonymi alkenami lub nawet ze styrenem jest mniej aktywny.<sup>148</sup> Możliwe jest również zaczepianie gotowego kompleksu, takie podejście wykorzystano do sporządzenia kompleksów rutenu stosowanych jako katalizatory w reakcji metatezy olefin<sup>150–152</sup> (Tabela 11, pozycje 5, 6, 7). Metateza olefin zajmuje ważne miejsce wśród reakcji stosowanych w syntezie nowych związków (m.in. leków)<sup>153</sup> stąd zainteresowanie katalizatorem heterogenicznym aktywnym w tej reakcji. Opisane katalizatory były aktywne podczas pierwszego zastosowania a także w trakcie następnych. W dwóch pracach zaczepiano katalizator Hoveydy-Grubbsa, którego pochodną siloksanową zsyntezowano wcześniej w roztworze a następnie polikondensowano na nanocząstkach. W obydwu pracach ten sam katalizator stosowano w reakcji RCM (z ang. *ring closing metathesis*) jednakże w pierwszej z nich zastosowano go sześciokrotnie<sup>150</sup> a w drugiej aż dziewięciokrotnie<sup>151</sup> zanim zaobserwowano spadek aktywności (Tabela 11, odpowiednio pozycja 5 oraz 6). Różnica w liczbie powtórzeń związana jest z czasem prowadzenia reakcji. W drugiej pracy, po szóstym zastosowaniu, wydłużono czas reakcji o połowę, co pozwoliło na uzyskanie bardzo dobrej konwersji substratu i na wydłużenie żywotności katalizatora do dziewiątego zastosowania.<sup>151</sup> Najbardziej aktywny był jednak katalizator Grubbsa zaczepiony na nanocząstkach magnetycznych (Tabela 11, pozycja 7). Autorzy zastosowali go aż dwadzieścia dwa razy zanim zaobserwowali spadek aktywności. Również i w tym przypadku bardzo dobre wydajności autorzy uzyskali zwiększając czas reakcji po kolejnych zastosowaniach. Podczas pierwszego zastosowania i dwunastu kolejnych (zastosowania 1-13) reakcja prowadzona była przez 2 godziny, następne pięć zastosowań (14-18) prowadzono przez 4 godziny a ostatnie cztery przez 10 godzin (19-22).<sup>152</sup>

Do immobilizacji katalizatorów wykorzystywano również polimery takie jak poliamidy<sup>154</sup>, polimocznik<sup>128</sup>, celulozę<sup>155</sup> czy cyklodekstryny<sup>156</sup>. Nanocząstki magnetyczne zmodyfikowane powłoką poliamidową zastosowano do tworzenia kompleksu z miedzią(II), który użyto w reakcji sprzęgania CuAAC (Tabela 11, pozycja 8). Kompleks ten można było wykorzystać dziesięciokrotnie zanim

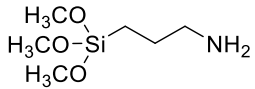
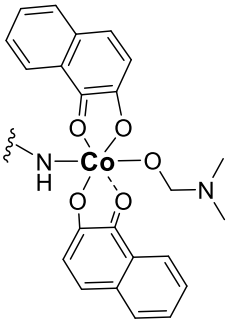
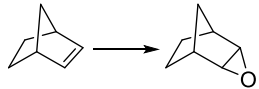
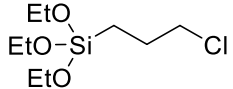
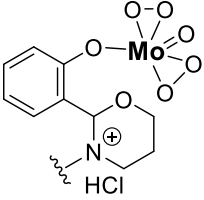
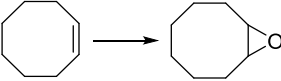
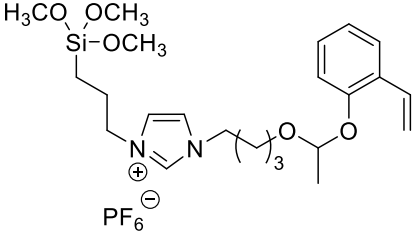
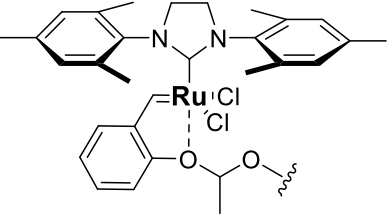
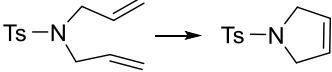
zaobserwowano zmniejszenie aktywności, jednakże po piątym użyciu zwiększono dwukrotnie czas prowadzenia reakcji. W celu zwiększenia biodegradowalności katalizatora, polimeryzację, mono i dipodstawionych akrylamidów, prowadzono w obecności skrobi, co doprowadziło do powstania powłoki częściowo biodegradowalnej.<sup>154</sup> Nanocząstki modyfikowane innym polimerem - polimocznikiem (Tabela 11, pozycja 9) - stosowano w reakcjach selektywnej redukcji wiązania podwójnego. Reakcje prowadzono w wodzie, uzyskując 100% wydajność. Autorzy porównywali aktywność katalizatora zawierającego jony palladu na powierzchni nanocząstek oraz drugiego, zawierającego jony palladu głównie wewnątrz powłoki polimocznikowej. Aktywność katalityczna takich katalizatorów znacznie się różniła, bardziej aktywny był katalizator zawierający jony palladu tylko na powierzchni. Jest to związane z dostępnością centrów aktywnych. W celu wytworzenia powłoki polimocznikowej na nanocząstkach najpierw zmodyfikowano je powłoką siloksanową zawierającą w strukturze ciecz jonową. Zabieg ten zwiększył powinowactwo nanocząstek do wody. Z tego powodu możliwe było przeprowadzenie polimeryzacji suspensyjnej w wodzie jako medium reakcyjnym.<sup>128</sup> Podobne cechy powłoki kompleksującej zapewnia zastosowanie celulozy niosącej grupy funkcyjne - ligandy. Celulozę zmodyfikowano etylenodiaminą, wprowadzając terminalne grupy aminowe, które pełniły funkcje wiążącą i stabilizującą nanocząstki palladu (Tabela 11, pozycja 10). Katalizator taki użyto z powodzeniem w reakcji utleniania wiązania C-H.<sup>155</sup>

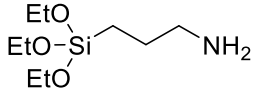
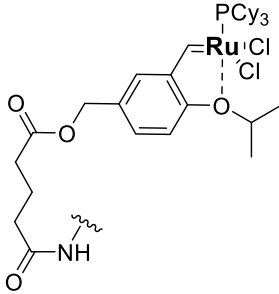
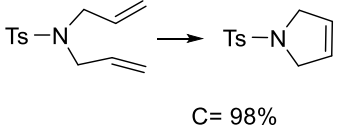
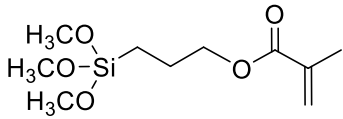
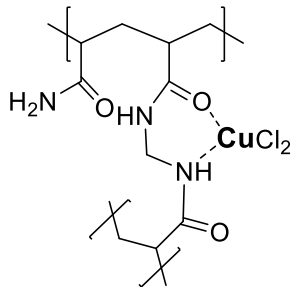
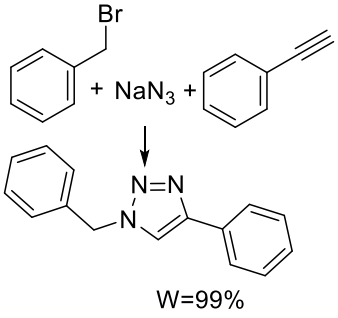
Porfiryny znalazły również zastosowanie jako ligandy zaczepiane na magnetycznej fazie stałej. Przygotowano kompleksy miedzi i manganu, które były aktywne w reakcjach utleniania. Kompleks miedzi zastosowano w selektywnym utlenianiu cykloheksenu do cykloheksenonu<sup>157</sup> (Tabela 11, pozycja 12), natomiast kompleks manganu w reakcji utleniania alkenów do epoksydów<sup>158</sup> (Tabela 11, pozycja 13).

Tabela 11: Inne ligandy używane do zakotwiczenia kompleksów metaloorganicznych na powierzchni nanocząstek magnetycznych.

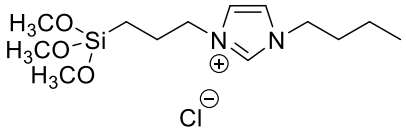
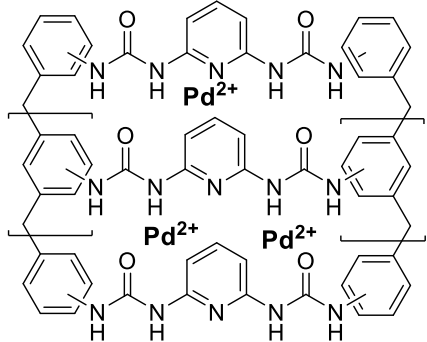
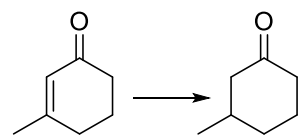
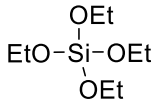
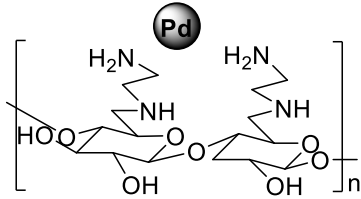
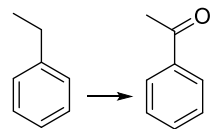
Lp.	Rdzeń magnet.	Czynnik powłokotwórczy	Struktura katalizatora	In situ	Katalizowana reakcja	Ilość cykli <sup>[a]</sup>	Lit.
1	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>			tak	Asymetryczna reakcja Henry'ego 	6	146
2	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>			tak	Synteza 1H-tetrazoli podstawionych w pozycji 1 lub 5 	5	147

Katalizatory metaloorganiczne immobilizowane na nanocząstkach magnetycznych

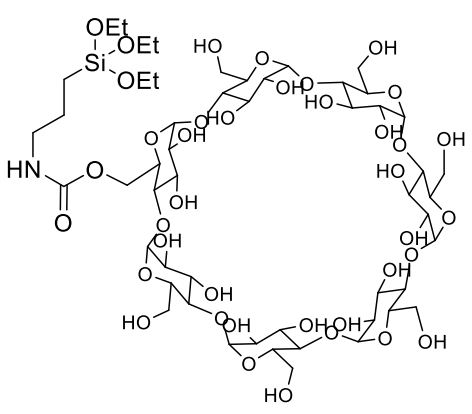
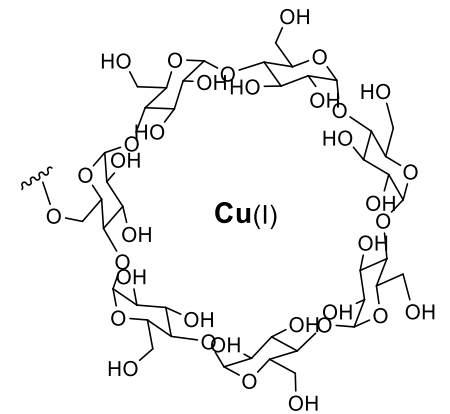
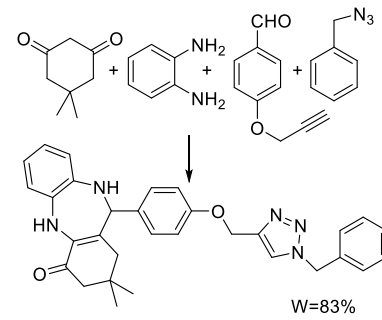
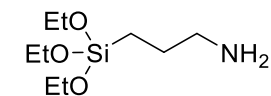
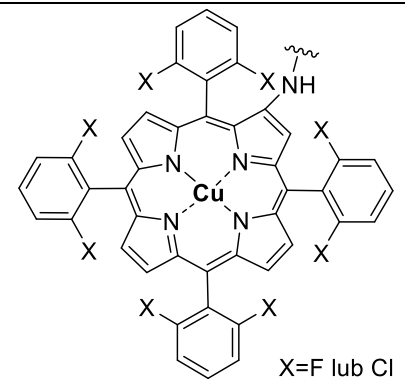
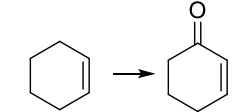
Lp.	Rdzeń magnet.	Czynnik powłokotwórczy	Struktura katalizatora	<i>In situ</i>	Katalizowana reakcja	Ilość cykli <sup>[a]</sup>	Lit.
3	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>			nie	Utlenianie alkenów  C=100%	5	148
4	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>			nie	Utlenianie alkenów  C=100%	8	149
5	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>			tak	Metateza olefin  C=99%(5,6)	6	150
6						9	151

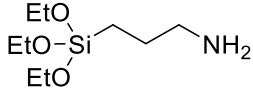
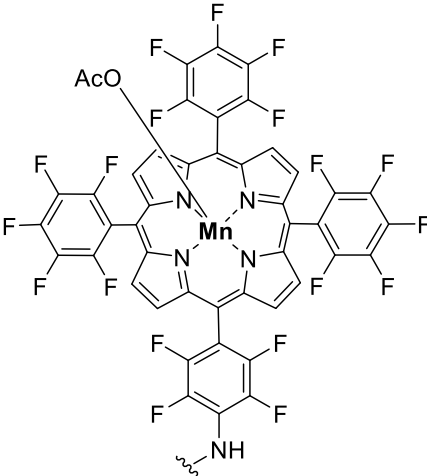
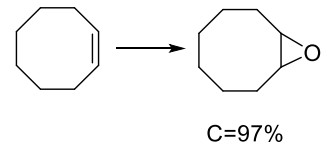
Lp.	Rdzeń magnet.	Czynnik powłokotwórczy	Struktura katalizatora	<i>In situ</i>	Katalizowana reakcja	Ilość cykli <sup>[a]</sup>	Lit.
7	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>			tak	<p>Metateza olefin</p> 	22	152
8	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>			tak	<p>CuAAC, np.</p> 	10	154

Katalizatory metaloorganiczne immobilizowane na nanocząstkach magnetycznych

Lp.	Rdzeń magnet.	Czynnik powłokotwórczy	Struktura katalizatora	<i>In situ</i>	Katalizowana reakcja	Ilość cykli <sup>[a]</sup>	Lit.
9	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>			tak	<p>Selektywna redukcja alkenów</p>  <p>W=100%</p>	5	128
10	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>		<p>Celuloza modyfikowana etylenodiaminą</p> 	tak	<p>Redukcyjne aminowanie lub utlenianie wiązania C-H</p>  <p>W=90%</p>	6	155



Lp.	Rdzeń magnet.	Czynnik powłokotwórczy	Struktura katalizatora	<i>In situ</i>	Katalizowana reakcja	Ilość cykli <sup>[a]</sup>	Lit.
11	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>			tak	Synteza pochodnych 1-benzyl-1 <i>H</i> -1,2,3-triazolodibenzodiazepinonu  W=83%	5	156
12	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>		 X=F lub Cl	nie	Utlenianie cykloheksenu  główny produkt %C=37% gdy X=F 42% gdy X=Cl	3	157

Lp.	Rdzeń magnet.	Czynnik powłokotwórczy	Struktura katalizatora	<i>In situ</i>	Katalizowana reakcja	Ilość cykli <sup>[a]</sup>	Lit.
13	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>			nie	<p>Utlenianie węglowodorów, lub epoksydowanie alkenów</p> 	2	158

<sup>[a]</sup> Liczba powtórnych zastosowań katalizatora bez znaczącego spadku aktywności (do 5 punktów procentowych).

## ROZDZIAŁ 3: INNE ZWIĄZKI MODYFIKUJĄCE NANOCZĄSTKI MAGNETYCZNE

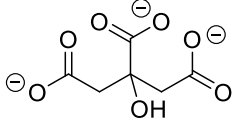
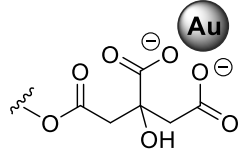
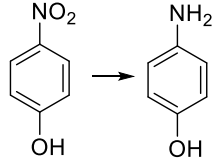
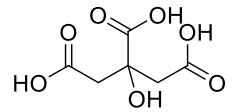
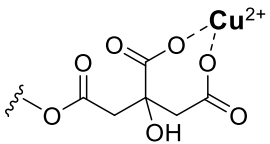
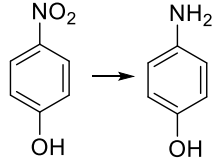
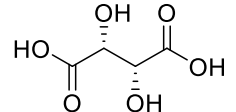
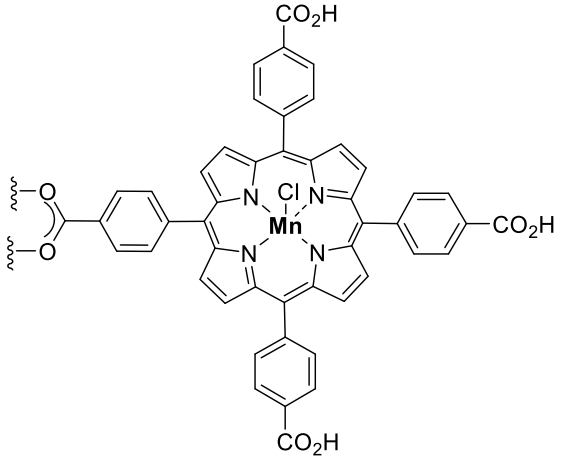
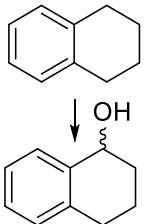
### 3.1 KWASY KARBOKSYLOWE

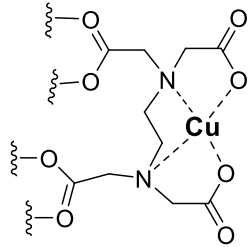
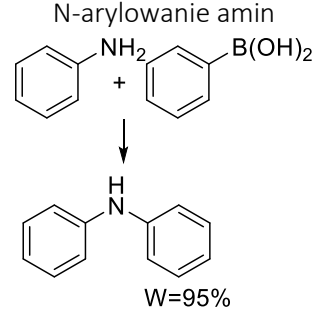
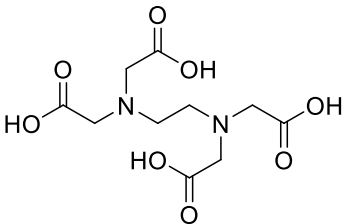
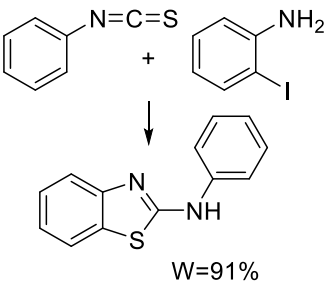
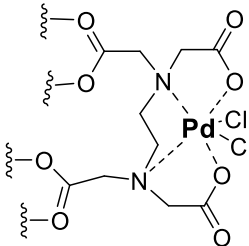
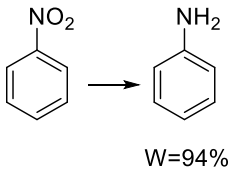
Kwasy karboksylowe są często używane jako stabilizatory i modyfikatory powierzchni nanocząstek magnetycznych np. kwas oleinowy<sup>159,160</sup>, foliowy<sup>161</sup> czy cytrynowy<sup>162</sup> (zwiększają ich stabilność, przeciwdziałają aglomeracji). Przyjętym jest, że grupa karboksylowa oddziałuje z grupami hydroksylowymi obecnymi na powierzchni nanocząstki.<sup>163,164</sup> Jeśli kwas posiada więcej niż jedną grupę karboksylową (np. kwas cytrynowy, EDTA – kwas wersenowy) efekt stabilizujący powiększony jest o oddziaływanie elektrostatyczne (negatywnie naładowane grupy karboksylowe obecne na powierzchni nanocząstek powodują ich elektrostatyczne odpychanie).<sup>162</sup> Kwas cytrynowy może przyczynić się do rozpuszczania tlenku żelaza, co wpływa na zmniejszenie wielkości oraz stabilności rdzenia magnetycznego.<sup>165</sup> Obecność grupy karboksylowej na powierzchni nanocząstek pozwala na kompleksowanie wielu jonów i nanocząstek metali.<sup>166</sup> Kwas cytrynowy wykorzystano m.in. do immobilizacji nanocząstek złota<sup>166</sup> (Tabela 12, pozycja 1) oraz tworzenia kompleksu z miedzią<sup>167</sup> (Tabela 12, pozycja 2). Obydwa katalizatory testowano w reakcji redukcji nitroarenów uzyskując bardzo dobre wydajności (95% konwersji w przypadku kompleksu ze złotem i 95% wydajności z kompleksem miedziowym). Obydwa układy były aktywne podczas kolejnych zastosowań, kompleks ze złotem zastosowano czterokrotnie a z miedzią sześciokrotnie, zanim zaobserwowano spadek aktywności. Również EDTA, popularny odczynnik chelatujący<sup>168</sup>, znalazł zastosowanie jako czynnik stabilizujący nanocząstki magnetyczne. W literaturze opisano kompleksy miedzi oraz palladu zakotwiczone na powierzchni nanocząstek za pomocą EDTA. Użyto je do katalizy reakcji *N*-arylowania amin<sup>169</sup> (kompleks miedzi, Tabela 12, pozycja 4), w syntezie 2-aminobenzotiazoli<sup>170</sup> (kompleks miedzi, Tabela 12, pozycja 5) czy w redukcji nitroarenów<sup>171</sup> (kompleks palladu, Tabela 12, pozycja 6). W reakcji *N*-arylowania amin badano wpływ ilości dodawanego katalizatora na wydajność reakcji. Okazało się, że zwiększenie dodatku katalizatora nie skutkuje zwiększeniem wydajności. W pewnym momencie obserwuje się nawet spadek aktywności katalitycznej przy większym zastosowaniu katalizatora. Było to spowodowane najprawdopodobniej aglomeracją fazy stałej, a tym samym zmniejszeniem powierzchni aktywnej katalizatora.<sup>169</sup> Dodatkowo, grupa karboksylowa może być dalej modyfikowana i służyć do zaczepiania bardziej skomplikowanych ligandów np. porfiryn (Tabela 12, pozycja 3). Kompleks użyty w reakcji enancjoselektywnego utleniania alkanów umożliwiał powstanie produktu z wydajnością 74% oraz nadmiarem enancjomerycznym rzędu 83%.<sup>172</sup> Kwasy karboksylowe zaczepione na nanocząstkach magnetycznych mogą również pełnić rolę pomocnika chiralnego, np. w katalizatorze manganowym stosowanym w reakcji utleniania alkanów (Tabela 12, pozycja 3) zastosowano kwas L-(+)-winowy do stabilizacji nanocząstek i jako linker łączący kompleks manganu z powierzchnią nanocząstki<sup>172</sup> (testy katalityczne nanocząstek z zaczepionym na nich kwasem L-(+)-winowym w reakcji utleniania olefin

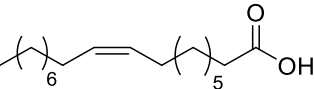
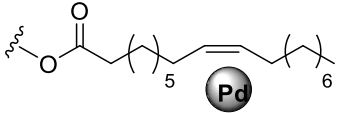
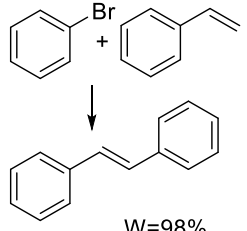
## Katalizatory metaloorganiczne immobilizowane na nanocząstkach magnetycznych

wykazały, że kwas winowy przyczynia się do zwiększenia enencjoselektywności reakcji<sup>173</sup>). Zastosowanie kwasów karboksylowych, jako czynników stabilizujących nanocząstki magnetyczne, umożliwia wprowadzenie na ich powierzchnię różnorodnych grup funkcyjnych. Z tego powodu możliwe jest wprowadzanie ligandów np. bogatoelektronowych wiązań wielokrotnych, które wiążą metal za pomocą oddziaływań typu  $\pi$  (Tabela 12, pozycja 7). Otrzymany w ten sposób katalizator palladowy wykorzystano w reakcji Hecka. Był on aktywny podczas czterech kolejnych zastosowań jednocześnie obserwowano śladowe ilości palladu w mieszaninie poreakcyjnej.<sup>174</sup>

Tabela 12: Kwasy karboksylowe stosowane do stabilizacji nanocząstek magnetycznych oraz do zaczepienia katalizatora.

Lp.	Rdzeń	Czynnik powłokotwórczy	Struktura katalizatora	In situ	Katalizowana reakcja	Ilość cykli <sup>[a]</sup>	Lit.
1	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>			tak	Redukcja nitroarenów 	4	166
2	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>			tak	 C=95% (1) W=95% (2)	6	167
3	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>			nie	Utlenianie alkanów  W=74% ee=83%(S)	4	172

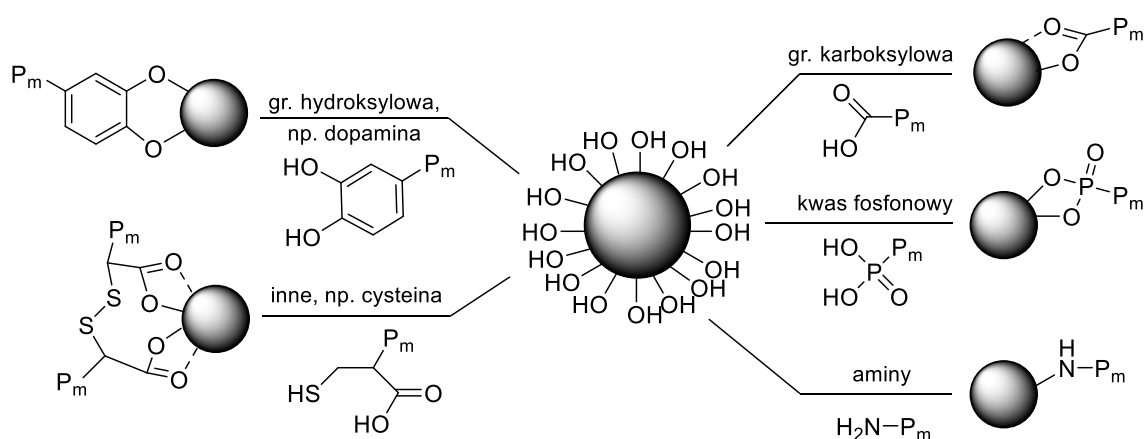
Lp.	Rdzeń	Czynnik powłokotwórczy	Struktura katalizatora	<i>In situ</i>	Katalizowana reakcja	Ilość cykli <sup>[a]</sup>	Lit.
4					N-arylowanie amin 	8	169
5	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>			tak	Synteza 2-aminobenzotiazoli 	3	170
6					Reakcja Suzuki oraz redukcja nitroarenów 	4	171

Lp.	Rdzeń	Czynnik powłokotwórczy	Struktura katalizatora	<i>In situ</i>	Katalizowana reakcja	Ilość cykli <sup>[a]</sup>	Lit.
7	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>			tak	Reakcja Hecka, np. 	4	174

<sup>[a]</sup> Liczba powtórnych zastosowań katalizatora bez znaczącego spadku aktywności (do 5 punktów procentowych).

### 3.2 POLIMERY

Nanocząstki modyfikowane powłokami polimerowymi największą popularność zyskały w aplikacjach biomedycznych takich jak: kontrast w jądrowym rezonansie magnetycznym, czy jako nośniki leków.<sup>175</sup> Warstwa polimerowa pozwala na otrzymanie stabilnych nanocząstek, bardzo dobrze rozproszonych w płynach biologicznych. Poza aplikacjami biomedycznymi mają one również szerokie zastosowanie jako faza stała do immobilizacji katalizatorów metaloorganicznych.<sup>176</sup> Powłoka polimerowa zwiększając stabilność nanocząstek magnetycznych chroni je przed niekorzystnym działaniem środowiska zewnętrznego oraz przeciwdziała aglomeracji. Odpowiednio dobrany polimer zmienia właściwości hydrofobowo/hydrofilowe nanocząstek, zmieniając tym samym „rozpuszczalność” (tworzą się stabilne roztwory koloidalne) powstałych hybryd organiczno-nieorganicznych w rozpuszczalnikach niepolarnych i polarnych. Oprócz tego, łańcuchy polimerowe wprowadzają różne grupy funkcyjne, które służą do zaczepienia nie tylko związków aktywnych biologicznie, ale również katalizatorów metaloorganicznych.<sup>177</sup> Istnieją różne sposoby syntezy powłok polimerowych na nanocząstkach magnetycznych. Obejmują one między innymi bezpośrednią syntezę łańcuchów polimerowych z powierzchni nanocząstki („szczepienie od”, z ang. „grafting from”) oraz immobilizację łańcuchów polimerowych na powierzchni MNP („szczepienie do”, z ang. „grafting to”). Podejście „grafting to” wymaga użycia polimerów zmodyfikowanych na jednym z końców łańcucha grupą funkcyjną posiadającą powinowactwo do powierzchni nanocząstek. Na rysunku 5 zamieszczono najczęściej stosowane grupy funkcyjne służące do zakotwiczenia łańcucha polimerowego na powierzchni nanocząstek zbudowanych z tlenków żelaza (z pominięciem, omówionej wcześniej, grupy siloksanowej).



Rysunek 5: Grupy funkcyjne stosowane do zaczepienia łańcucha polimerowego ( $P_m$ ) na powierzchni nanocząstek magnetycznych zbudowanych z tlenków żelaza.

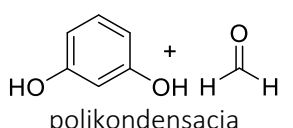
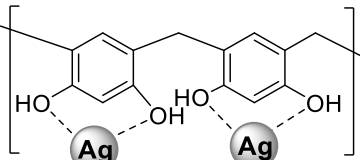
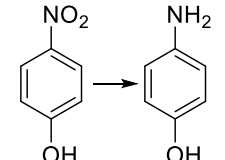
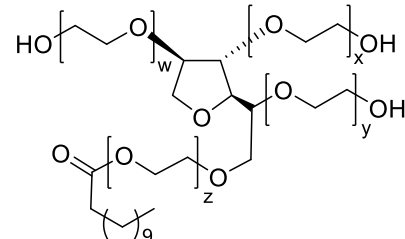
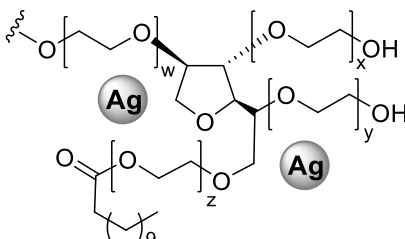
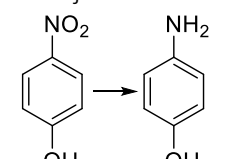
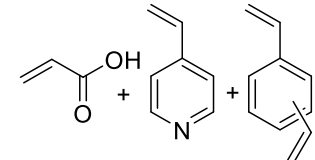
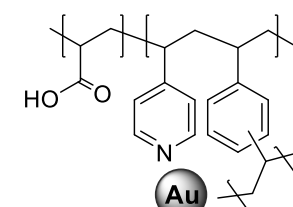
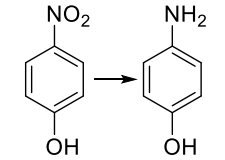
Do zaczepiania polimerów na powierzchni MNP stosuje się m.in. kwasy karboksylowe, aminy, aminokwasy czy kwas fosfonowy. Grupa karboksylowa może wiązać się z powierzchnią nanocząstek za pomocą oddziaływań koordynacyjnych.<sup>178</sup> Kwas fosfonowy posiada silne powinowactwo do powierzchni nanocząstek tlenków żelaza poprzez formowanie wiązań Fe-O-P. To wiązanie jest trwalsze niż tworzone


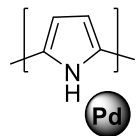
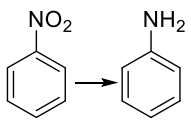

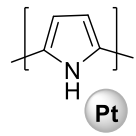
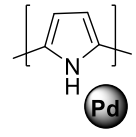
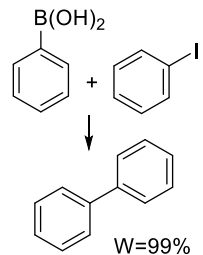
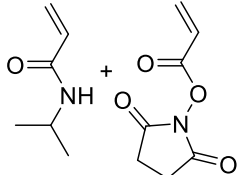
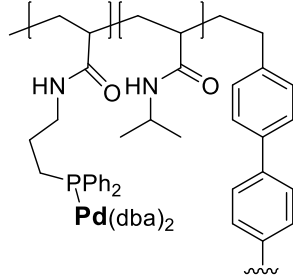


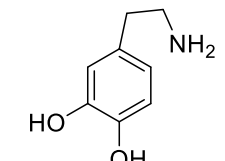
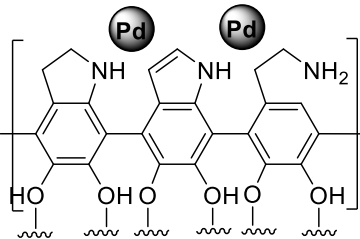
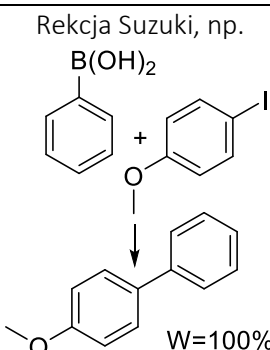
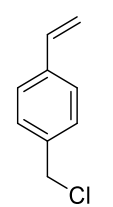
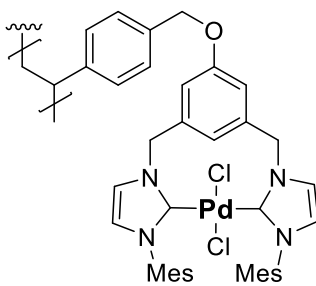
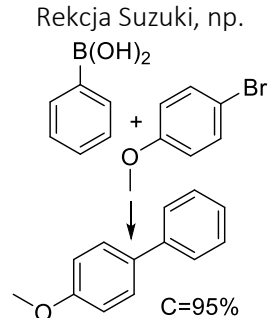
przez kwasy karboksylowe i wykazuje stabilność w roztworach o neutralnym pH nawet przez kilka tygodni.<sup>179</sup> Również związki zawierające kilka grup funkcyjnych są często wykorzystywane do zaczepienia polimerów, np. dopamina, która z grupami hydroksylowymi na powierzchni nanocząstek tworzy stabilny układ budową zbliżony do pierścienia pięciocłonowego.<sup>180</sup> Do stabilizacji nanocząstek stosuje się polimery o różnej budowie, od homopolimerów<sup>181–188</sup> przez kopolimery<sup>189–191</sup> aż do żywic formaldehydowych<sup>192</sup>. Polimery te są syntezowane bezpośrednio z powierzchni nanocząstek („szczepienie od”). Metodą tą otrzymać można cząstki o zróżnicowanych rozmiarach, często przekraczających 100 nm<sup>183,186,187</sup> (Tabela 13, pozycje 4, 5, 9). Drugą rzadziej spotykaną metodą jest zaczepianie polimerów na nanocząstkach w postaci gotowych łańcuchów<sup>193,194</sup> („szczepienie do”). Polega ona na strąceniu nanocząstek bezpośrednio w roztworze polimeru, co pozwala na otrzymanie małych nanocząstek bardzo dobrze zdyspergowanych w matrycy polimerowej (synteza nanocząstek „*in situ*”)<sup>194,195</sup> (Tabela 13, pozycja 12). Do syntezy powłoki polimerowej stosowane są różnorodne techniki polimeryzacji: polimeryzacja rodnikowa<sup>181,182,184,189,190</sup>, polimeryzacja elektrochemiczna np. pirolu<sup>186–188</sup>, polikondensacja<sup>192</sup> czy ROMP<sup>185</sup> (z *ang.* *Ring Opening Metathesis Polymerization*, metatetyczna polimeryzacja cyklicznych olefin z otwarciem pierścienia). Najczęściej stosowanymi reakcjami, w których wykorzystuje się kompleksy metaloorganiczne zaczepione na powierzchni magnetycznego nośnika stałego za pomocą ligandów obecnych w łańcuchu polimerowym, są: reakcja redukcji grupy nitrowej<sup>186–189,192,193</sup> oraz reakcja sprzęgania C-C – reakcja Suzuki<sup>183–185,188,190,191,194</sup>. Do katalizowania redukcji grupy nitrowej stosowano katalizator platynowy zaczepiony na nanocząstkach magnetytu za pomocą polipirolu<sup>188</sup> (Tabela 13, pozycja 6). Jedynie w przypadku tego katalizatora końcowy produkt redukcji wyodrębniano z mieszaniny reakcyjnej. W pozostałych przypadkach (Tabela 13, pozycje 1-5) badano jedynie stopień konwersji (np. za pomocą UV-Vis, reakcję prowadzono do momentu zaniku sygnału pochodzącego od substratu, zakładając tym samym 100% konwersji). Wszystkie katalizatory stosowane w reakcjach redukcji nitroarenów zawierały nanocząstki metali (palladu<sup>186–188</sup>, złota<sup>189</sup>, srebra<sup>192,193</sup> i platyny<sup>188</sup>). Stabilność takich układów potwierdzał fakt śladowej obecności jonów metali w mieszaninie poreakcyjnej. W przypadku katalizatora zawierającego nanocząstki złota (Tabela 13, pozycja 3) zawartość tego metalu w mieszaninie poreakcyjnej nie przekraczała 1,6%.<sup>189</sup> W układzie z palladowym katalizatorem polipirolowym (Tabela 13, pozycja 4) obserwowano jeszcze mniejszą zawartość jonów palladu (mniejszą niż 0,5%).<sup>186</sup>

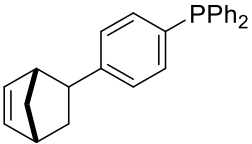
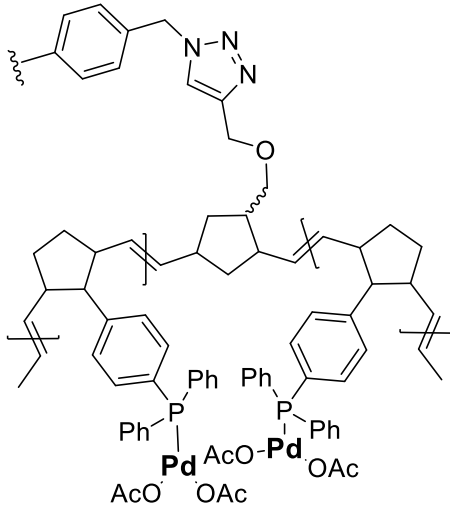
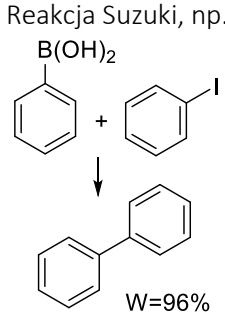
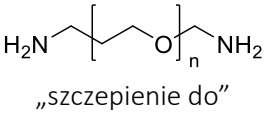
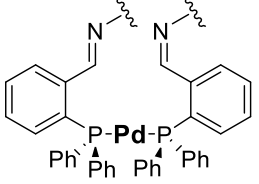
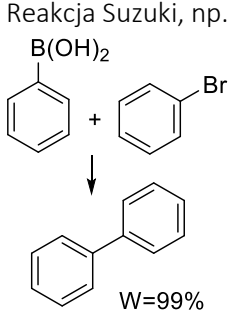
Katalizator organiczno-nieorganiczny zawierający nanocząstki srebra zaczepione na handlowo dostępnym polimerze Tween20 (Tabela 13, pozycja 2) był aktywny jedynie podczas pierwszego zastosowania. Przy każdym kolejnym cyklu (2-4), aby uzyskać 100% stopień konwersji substratu (4-nitrofenolu), zwiększano czas prowadzenia reakcji.<sup>193</sup>

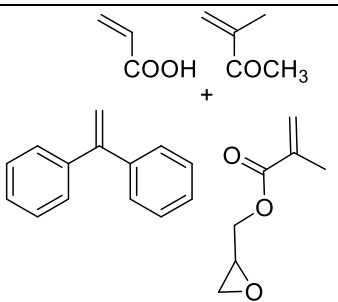
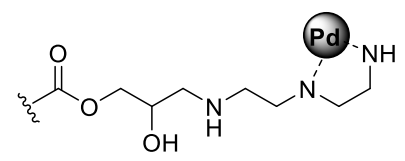
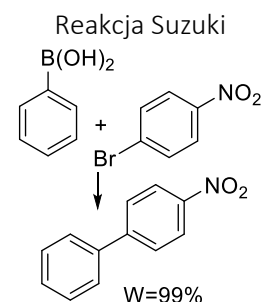
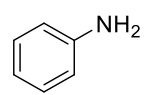
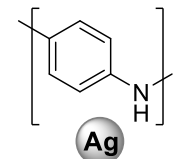
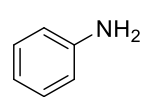
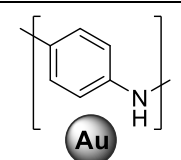
Tabela 13: Polimery stosowane do modyfikacji nanocząstek oraz zaczepiania jonów i nanocząstek metali.

Lp.	Rdzeń	Czynnik(i) powłokotwórczy(e)	Struktura katalizatora	<i>In situ</i>	Katalizowana reakcja	Ilość cykli <sup>[a]</sup>	Lit.
1	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	 <p>polikondensacja</p>		tak	<p>Redukcja barwników nitroarenowych</p>  <p>C=100%</p>	5	192
2	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	 <p>„szczepienie do”</p>		tak	<p>Redukcja nitroarenów</p>  <p>C=100%</p>	4	193
3	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	 <p>polimeryzacja rodnikowa</p>		tak	<p>Redukcja nitroarenów</p>  <p>C=100%</p>	1	189

Lp.	Rdzeń	Czynnik(i) powłokotwórczy(e)	Struktura katalizatora	<i>In situ</i>	Katalizowana reakcja	Ilość cykli <sup>[a]</sup>	Lit.
4	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	grafen +  polimeryzacja elektrochemiczna			Redukcja nitroarenów 	3	186
5					C=100%(4) C=100%(5) W= 99%(6)	5	187
6	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	 polimeryzacja elektrochemiczna		tak		5	188
7					Reakcja Suzuki, np. 	4	190
8	Co	 polimeryzacja rodnikowa					

Lp.	Rdzeń	Czynnik(i) powłokotwórczy(e)	Struktura katalizatora	<i>In situ</i>	Katalizowana reakcja	Ilość cykli <sup>[a]</sup>	Lit.
9	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	 samopolimeryzacja		tak	Rekcja Suzuki, np.  W=100%	5	183
10	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	 polimeryzacja rodnikowa i <i>post-</i> modyfikacja?		nie	Rekcja Suzuki, np.  C=95%	6	184

Lp.	Rdzeń	Czynnik(i) powłokotwórczy(e)	Struktura katalizatora	<i>In situ</i>	Katalizowana reakcja	Ilość cykli <sup>[a]</sup>	Lit.
11	Co	 <p>polimeryzacja metatetyczna</p>		tak	<p>Reakcja Suzuki, np.</p>  <p>W=96%</p>	6	185
12	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	 <p>„szczępienie do”</p>		nie	<p>Reakcja Suzuki, np.</p>  <p>W=99%</p>	5	194

Lp.	Rdzeń	Czynnik(i) powłokotwórczy(e)	Struktura katalizatora	<i>In situ</i>	Katalizowana reakcja	Ilość cykli <sup>[a]</sup>	Lit.
13	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	 <p>polimeryzacja rodnikowa i <i>post-</i>modyfikacja</p>		tak	<p>Reakcja Suzuki</p>  <p>W=99%</p>	5	191
14	MnFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	 <p>polimeryzacja rodnikowa</p>		tak	Degradacja eozyny Y oraz rodaminy B z użyciem NaBH <sub>4</sub> (C=100%)	1	181
15	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	 <p>polimeryzacja rodnikowa</p>		tak	Degradacja czerwieni Kongo z użyciem NaBH <sub>4</sub> (C=100%)	5	182

<sup>[a]</sup> Liczba powtórnych zastosowań katalizatora bez znaczącego spadku aktywności (do 5 punktów procentowych)

Katalizatory heterogeniczne, które stosowano w reakcji Suzuki odznaczały się różną aktywnością i trwałością. Najtrwalsze okazały się kompleksy palladu i polimeru zawierającego w łańcuchu bocznym ligandy NHC<sup>184</sup> (Tabela 13, pozycja 10) oraz ligandy fosforoorganiczne<sup>185</sup> (Tabela 13, pozycja 11). Obydwa kompleksy wykorzystano aż sześciokrotnie bez spadku aktywności. W przypadku kompleksu NHC-Pd zaczepionego na nanocząstkach stabilizowanych polimerem, powstałym w wyniku modyfikacji poli(4-chlorometylostyrenu), reakcja Suzuki była wspomagana mikrofalami.<sup>184</sup> Katalizatory zaczepione na nanocząstkach magnetycznych za pomocą polimeru znajdują również zastosowanie w reakcjach degradacji barwników takich jak rodamina B<sup>181</sup> czy czerwień Kongo<sup>182</sup> (Tabela 13, pozycje 14 oraz 15). Obydwa katalizatory zawierały nanocząstki srebra immobilizowane przy pomocy polianiliny. Polianilina została spolimeryzowana w obecności nanocząstek magnetycznych stabilizowanych dodecylosiarczanem sodu (SDS, z ang. *Sodium Dodecyl Sulphate*). Surfaktant ten powodował powstanie ujemnie naładowanej powłoki na nanocząstkach magnetycznych, do której, na zasadzie oddziaływań elektrostatycznych, wiązana była dodatnio naładowana sól anilinowa. Reakcja polimeryzacji była inicjowana bezpośrednio z powierzchni nanocząstek.

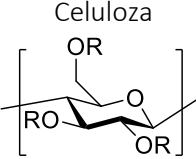
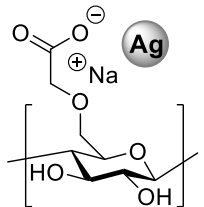
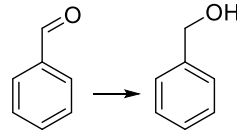
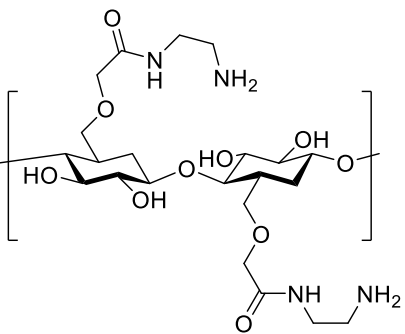
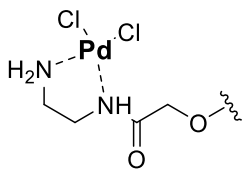
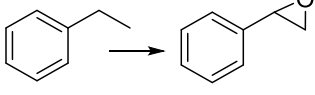
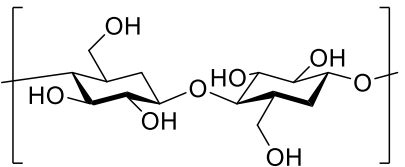
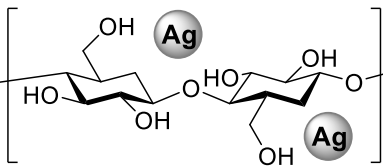
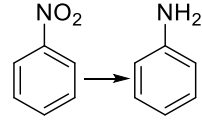
### 3.3 POLISACHARYDY I CUKRY

Spośród związków używanych do modyfikacji nanocząstek magnetycznych wyróżnić można polisacharydy oraz cukry proste.<sup>196</sup> Grupy funkcyjne obecne w polisacharydach, takie jak grupa hydroksylowa czy aminowa, oddziałują z powierzchnią nanocząstek magnetycznych.<sup>197</sup> Stabilizacja nanocząstek zachodzi poprzez oddziaływania elektrostatyczne lub tworzenie wiązań wodorowych.<sup>198</sup> Polisacharydy pełnią również inne role, np. kompleksując jony oraz wiążą nanocząstki metali. Na trwałość takich kompleksów wpływa wiele czynników m.in. liniowa gęstość ładunku, zasadowość grupy donorowej czy efekty chelatujące.<sup>199</sup> Najczęściej stosowanymi polisacharydami do tworzenia kompleksów metaloorganicznych były: celuloza<sup>200–202</sup> i chitozan<sup>203–208</sup>, agarozą<sup>209</sup> lub glukozą<sup>210</sup>. Rzadkim przypadkiem jest stosowanie niemodyfikowanych polisacharydów. Zwykle najpierw poddaje się je modyfikacji chemicznej, np. wprowadzając grupę aminową<sup>140,201,208</sup> lub inną grupę zdolną do kompleksowania jonów metali jak i nanocząstek metali<sup>200</sup>. Niemodyfikowane polisacharydy służą głównie do immobilizacji nanocząstek metali szlachetnych takich jak srebro czy pallad. Katalizator zawierający nanocząstki srebra oraz celulozę zaczepioną na nanocząstkach magnetytu posłużył w reakcji redukcji nitrofenoli (Tabela 14, pozycja 3).<sup>202</sup> Nanocząstki palladu immobilizowano na nanocząstkach magnetycznych pokrytych agarozą (Tabela 14, pozycja 10), a taki katalizator stosowano w reakcjach sprzęgania C-C, reakcjach: Suzuki, Hecka i Sonogashira (czterokrotne użycie bez spadku aktywności). Jednakże już po drugim zastosowaniu zaobserwowano aglomerację magnetycznej fazy stałej, co mogło się przyczynić do spadku aktywności podczas kolejnych zastosowań.<sup>209</sup> Na uwagę zasługuje układ nanocząstek złota i chitozanu (Tabela 14, pozycja 4), który stosowany w reakcji redukcji nitrofenoli

wykazywał bardzo dużą aktywność. Spadała ona dopiero po jedenastym zastosowaniu. We wspomnianym katalizatorze nanocząstki złota związane były z polimerem za pomocą oddziaływań elektrostatycznych.<sup>203</sup> Zastosowanie biopolimerów jakimi są polisacharydy do stabilizacji nanocząstek daje możliwość syntezy nośnika magnetycznego (zwykle strącania *in situ* nanocząstek magnetycznych) bezpośrednio w matrycy polimerowej co umożliwia kontrolę dyspersyjności nanocząstek oraz pozwala otrzymać materiał o jednolitej budowie<sup>200,201,205</sup> (Tabela 14, pozycje 1, 2 oraz 6).

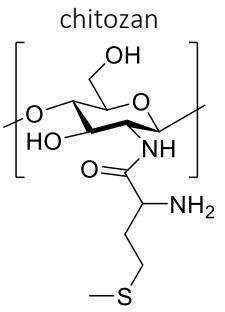
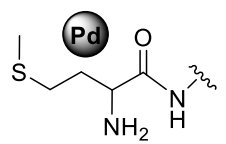
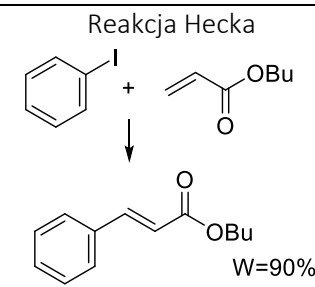
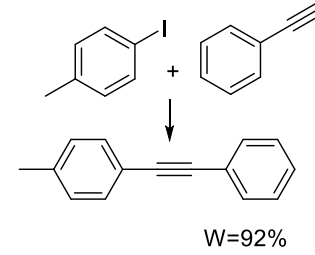
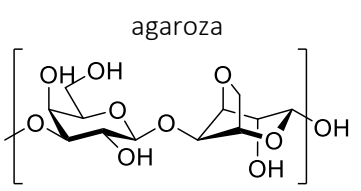
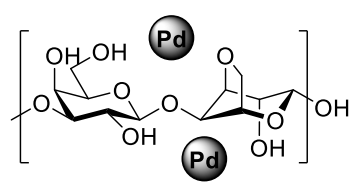
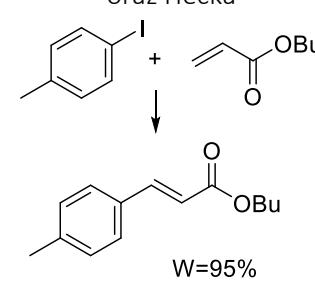


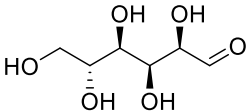
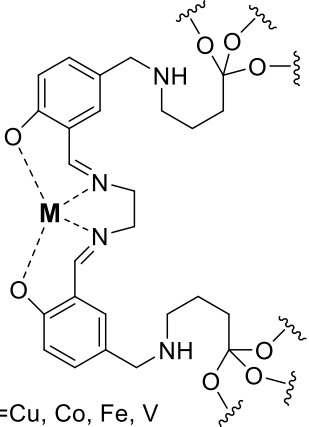
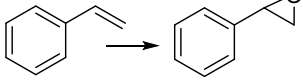
Tabela 14: Polisacharydy i cukry stosowane do otaczania nanocząstek magnetycznych.

Lp.	Rdzeń	Czynnik powłokotwórczy	Struktura katalizatora	<i>In situ</i>	Katalizowana reakcja	Ilość cykli <sup>[a]</sup>	Lit.
1	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	<p>Celuloza</p>  <p>R=H lub CH<sub>2</sub>CO<sub>2</sub><sup>-</sup>Na<sup>+</sup></p>		tak	<p>Redukcja grupy karbonylowej,</p> <p>np.</p>  <p>W=95%</p>	5	200
2	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	<p>Celuloza</p> 		tak	<p>Utlenianie etylobenzenu</p>  <p>W=88%</p>	4	201
3	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	<p>Celuloza</p> 		tak	<p>Redukcja 4-nitrofenolu</p>  <p>C=100%</p>	4	202

Katalizatory metaloorganiczne immobilizowane na nanocząstkach magnetycznych

Lp.	Rdzeń	Czynnik powłokotwórczy	Struktura katalizatora	<i>In situ</i>	Katalizowana reakcja	Ilość cykli <sup>[a]</sup>	Lit.
4					Redukcja 4-nitrofenolu  C=100%	11	203
5					Utlenianie siarczków do sulfotlenków  W=92%	4	204
6	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	chitozan 		tak	Reakcje redukcji  W>99%	7	205
7					Reakcja Hecka  W=95%	4	206

Lp.	Rdzeń	Czynnik powłokotwórczy	Struktura katalizatora	<i>In situ</i>	Katalizowana reakcja	Ilość cykli <sup>[a]</sup>	Lit.
8	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	<p>chitozan</p> 		tak	<p>Reakcja Hecka</p> 	3	208
9					<p>Reakcja Suzuki oraz Sonogashira</p> 	7	207
10	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	<p>agaroza</p> 		tak	<p>Reakcja Suzuki, Sonogashira oraz Hecka</p> 	4	209

Lp.	Rdzeń	Czynnik powłokotwórczy	Struktura katalizatora	<i>In situ</i>	Katalizowana reakcja	Ilość cykli <sup>[a]</sup>	Lit.
11	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	<p>tlenek grafenu oraz glukoza</p> 	 <p>M=Cu, Co, Fe, V</p>	tak	<p>Epoksydowanie styrenu</p>  <p>W=58%(Co) 44%(Cu) 42%(Fe) 44%(V)</p>	3	210

<sup>[a]</sup> Liczba powtórných zastosowań katalizatora bez znaczącego spadku aktywności (do 5 punktów procentowych).

### 3.4 INNE

Do modyfikacji nanocząstek magnetycznych stosuje się również szereg związków innych niż wymienione powyżej. W literaturze opisane są przypadki modyfikacji nanocząstek przez związki posiadające kilka grup funkcyjnych, np. dopaminę i jej pochodne<sup>211,212</sup> czy diaminogliksym<sup>213</sup>. Kompleksy manganu oraz żelaza zaczepione za pomocą dopaminy na magnetycznej fazie stałej testowano w reakcji utleniania alkenów do epoksydów (Tabela 15, pozycja 3) uzyskując odpowiednio 75% wydajności dla kompleksu manganu oraz 31% w przypadku kompleksu żelaza. Badania aktywności katalizatora homogenicznego w tej reakcji dały podobne wyniki jak w przypadku katalizatora heterogenicznego.<sup>211</sup> Zastosowanie dopaminy pozwala również na łatwe wprowadzenie katalizatora na powierzchnię nanocząstek, gdyż grupa aminowa występująca w dopaminie może być modyfikowana, np. przez ferrocen (Tabela 15, pozycja 4). Katalizatory metaloorganiczne zawierające, jako jeden z ligandów, ferrocen zostały użyte w reakcji hydroformylowania olefin (kompleks renu) oraz reakcji Hecka (kompleks palladowy). Obydwa katalizatory wykazywały aktywność przy ponownym użyciu, jednakże w przypadku kompleksu renu obserwowano duże stężenie tego jonu w mieszaninie poreakcyjnej po czwartym zastosowaniu.<sup>212</sup>

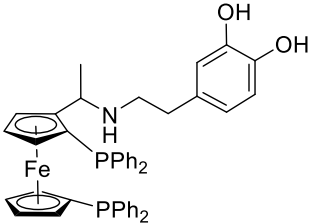
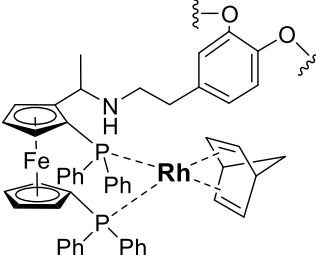
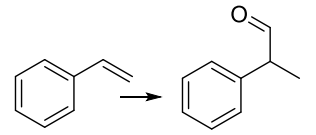
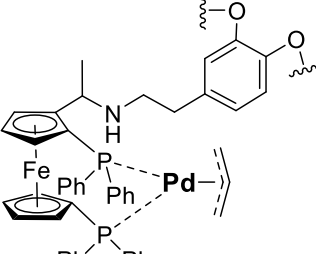
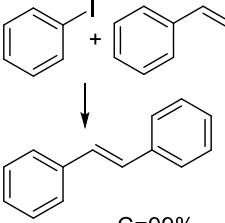
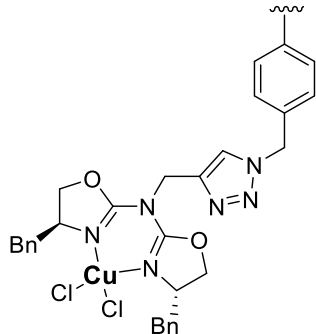
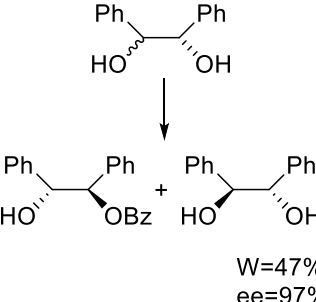
Do modyfikacji nanocząstek służą również pochodne kwasu fosfonowego, które posiadają duże powinowactwo do wiązania z powierzchnią nanocząstek magnetycznych zbudowanych z tlenków żelaza.<sup>179</sup> Łatwość syntezy różnorodnych kwasów fosfonowych daje wiele możliwości np. poprzez wprowadzenie elementu chiralnego (Tabela 15, pozycja 7)<sup>214</sup> czy zasady Schiffa<sup>215</sup> (Tabela 15, pozycja 8).

Jeszcze inną metodą modyfikacji nanocząstek w celu przeciwdziałania ich aglomeracji jest synteza powłoki węglowej. Była ona wykonywana w wyniku pirolizy odpowiedniego alkeny. W literaturze odnaleziono dwa przypadki zastosowania tak zmodyfikowanych nanocząstek do immobilizacji katalizatorów metaloorganicznych. Warstwa węglowa była syntezowana w wyniku pirolizy acetyleny<sup>216</sup> (Tabela 15, pozycja 5) oraz propylenu<sup>217</sup> (Tabela 15, pozycja 6). Powłoka węglowa była syntezowana z propylenu przy użyciu dwóch metod CVD (chemiczne osadzanie z fazy gazowej, z *ang. chemical vapour deposition*) oraz syntezę w płomieniu redukcyjnym (z *ang. reducing flame synthesis*). Druga z metod pozwalała na stworzenie powłok, na których możliwe było zaczepienie większej ilości katalizatora.

W celu modyfikacji nanocząstek posłużono się również hydroksyapatytem, który później zaktywowano katalizatorem manganowym wykorzystanym w reakcji utleniania alkoholi. Odpowiednie związki karbonylowe uzyskiwano z bardzo dobrymi wydajnościami, a sam katalizator wykorzystano ponownie aż pięć razy obserwując niewielką obecność jonów manganu w mieszaninie poreakcyjnej po pierwszych dwóch zastosowaniach (Tabela 15, pozycja 10). Podczas następných zastosowań obecności manganu już nie obserwowano.<sup>218</sup>

Tabela 15: Inne związki stosowane do stabilizacji nanocząstek magnetycznych.

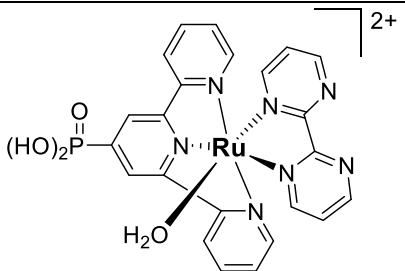
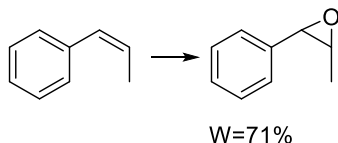
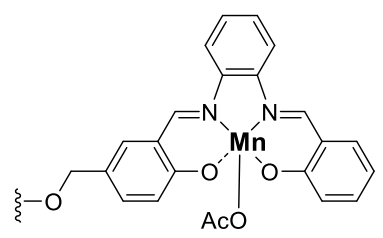
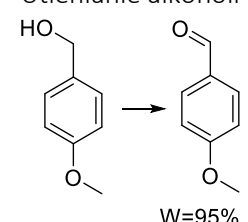
Lp.	Rdzeń	Czynnik powłokotwórczy	Struktura katalizatora	In situ	Katalizowana reakcja	Ilość cykli <sup>[a]</sup>	Lit.
1	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>			tak	Reakcja Hecka  W=98%	6	213
2	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>			tak	Reakcja Suzuki  W=98%	7	219
3	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>		 M=Mn(III) lub Fe(III)	nie	Epoksydowanie alkenów  W=75%(Mn) 31%(Fe)	5	211

Lp.	Rdzeń	Czynnik powłokotwórczy	Struktura katalizatora	In situ	Katalizowana reakcja	Ilość cykli <sup>[a]</sup>	Lit.
4	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>			tak	Hydroformylowanie olefin  główny produkt C=85% S=89%	4	212
					Reakcja Hecka  C=99%		
5	Co	Powłoka węglowa		nie	Stereoselektywne benzylowanie  W=47% ee=97%	5	216

Katalizatory metaloorganiczne immobilizowane na nanocząstkach magnetycznych

Lp.	Rdzeń	Czynnik powłokotwórczy	Struktura katalizatora	In situ	Katalizowana reakcja	Ilość cykli <sup>[a]</sup>	Lit.
6	Co	Powłoka węglowa		tak	<p>Reakcja Suzuki</p>	4	217
7	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>			nie	<p>Enancjoselektywna redukcja ketonów</p>	14	214
8	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>			tak	<p>Reakcja Sonogashira oraz Hecka</p>	8	215



Lp.	Rdzeń	Czynnik powłokotwórczy	Struktura katalizatora	In situ	Katalizowana reakcja	Ilość cykli <sup>[a]</sup>	Lit.
9	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>			nie	<p>Epoksydowanie</p> 	2	221
10	γ-Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	hydroksyapatyt		tak	<p>Utlenianie alkoholi</p> 	5	218

<sup>[a]</sup>Liczba powtórných zastosowań katalizatora bez znaczącego spadku aktywności (do 5 punktów procentowych).

## PODSUMOWANIE CZĘŚCI LITERATUROWEJ

Nanocząstki magnetyczne są szeroko stosowane jako faza stała do zaczepiania katalizatorów metaloorganicznych. W literaturze opisanych jest kilka strategii służących do przygotowania katalizatora heterogenicznego na magnetycznej fazie stałej. Najczęściej stosowana obejmuje tworzenie powłoki siloksanowej wokół nanocząstek. Powłoka wprowadza grupy funkcyjne – ligandy – na powierzchnię nanocząstek i w dalszej kolejności następuje zaczepianie katalizatora lub całych kompleksów w reakcji polikondensacji odpowiednio zmodyfikowanych prekursorów siloksanowych. Kompleksy metaloorganiczne immobilizowano również na nanocząstkach pokrytych powłokami nie zawierającymi atomów krzemu – są to powłoki zbudowane: z małych cząsteczek takich jak, np. kwasy karboksylowe, jak również powłoki polimerowe oraz biopolimerowe (polisacharydowe). Najczęściej syntezowanymi katalizatorami heterogenicznymi są kompleksy palladu stosowane w reakcjach sprzęgania C-C (np. Suzuki, Hecka czy Sonogashira). Katalizatory takie możemy podzielić na kompleksy z jonami bądź nanocząstkami palladu. Najczęściej stosowanymi ligandami służącymi do tworzenia kompleksów metaloorganicznych na powierzchni MNP są zasady Schiffa (wśród nich wyróżnić można pochodne aldehydu salicylowego – ligandy salofenowe) oraz ligandy zawierające grupę aminową. Jednakże jedne z najaktywniejszych katalizatorów powstają gdy ligandem kompleksującym jest związek posiadający silne właściwości elektronodonorowe, np. ligandy fosforoorganiczne czy karbeny *N*-heterocykliczne. Spośród opisanych w części literaturowej kompleksów z jonami palladu najaktywniejsze z nich były zaczepiane na nanocząstkach posiadających powłokę siloksanową. Na szczególne wyróżnienie zasługuje katalizator zawierający fenylofosfinę jako ligand wiążący jony palladu (fosfinę wprowadzono na powierzchnię nanocząstek poprzez syntezę powłoki siloksanowej z difenylo(2-(trietoksylo)sililo)etylofosfiny). Kompleks palladowy otrzymano w reakcji z octanem palladu (Tabela 8, pozycja 1). Tak uzyskany katalizator heterogeniczny zastosowano z powodzeniem w reakcji Suzuki, był on aktywny przez szesnaście powtórzeń. Innymi katalizatorami palladowymi wykazującymi bardzo dobrą powtarzalność wyników są kompleksy palladu z karbenami *N*-heterocyklicznymi. Pierwszy z nich przygotowano w roztworze a następnie zaczepiono na powierzchni nanocząstek poprzez reakcję polikondensacji grup siloksanowych. Katalizator ten użyto dziesięciokrotnie w reakcji Suzuki<sup>139</sup> (Tabela 10, pozycja 7). Drugi zaś przygotowano poprzez kompleksowanie palladu przez nanocząstki modyfikowane ligandem – prekursorem karbenu *N*-heterocyklicznego (NHC). Tak otrzymany katalizator użyto w reakcji Hecka dziewięciokrotnie bez spadku aktywności<sup>140</sup> (Tabela 10, pozycja 1).

W pracy doktorskiej zdecydowano się przygotować katalizatory metaloorganiczne posiadające w strukturze ligandy NHC oraz pochodne acetyloacetony. Wyboru tego dokonano ze względu na bardzo dobre właściwości katalityczne kompleksów zawierających ligandy NHC<sup>222</sup> oraz mniejszą toksyczność tych ligandów w stosunku do innych np. fosfin. Przytoczone w części literaturowej pracy publikacje

wykazują, iż kompleksy heterogeniczne zawierające karben N-heterocykliczny jako ligand posiadają również dobre właściwości katalityczne. Zacytowane publikacje te ukazywały się równolegle do prac opisanych w badaniach własnych tej pracy (lata 2014-2018). Pochodne acetyloacetonu wybrano z powodu ich dobrych właściwości kompleksujących pallad zarówno w układach homogenicznych<sup>223</sup> jak i heterogenicznych<sup>224</sup> jak również małą eksplorację tego ligandu w kompleksach zaczepianych na nanocząstkach magnetycznych.



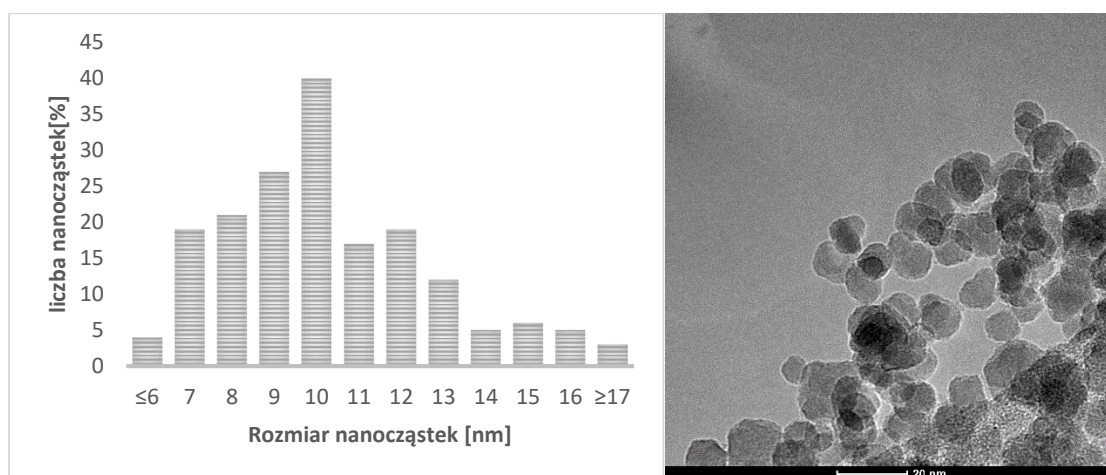
## CZĘŚĆ BADAWCZA

### WSTĘP

Celem niniejszej pracy było opracowanie syntezy systemu katalitycznego - katalizatora metaloorganicznego zaczepionego na magnetycznej fazie stałej. System taki powinien być aktywny nie tylko przy pierwszym zastosowaniu, ale również reaktywny przy kolejnych zastosowaniach (recykling). Magnetyczna faza stała, na której zaczepiono katalizatory pozwala na szybką i wydajną separację oraz oczyszczanie systemu katalitycznego. Od katalizatorów tego typu wymaga się prostoty syntezy oraz jej niskiego kosztu, co znacząco ułatwia późniejsze zastosowanie komercyjne. Z tego względu do otrzymywania systemów katalitycznych dobrano takie procedury, które były wydajne, niewymagające restrykcyjnych warunków prowadzenia czy żmudnych procesów oczyszczania. W pracy zaproponowano dwa sposoby immobilizacji ligandów służących do otrzymywania katalizatorów metaloorganicznych na powierzchni magnetycznej fazy stałej: bezpośrednią syntezę na powierzchni nanocząstek oraz zaczepienie za pomocą reakcji polimeryzacji inicjowanej bezpośrednio z powierzchni nanocząstek.

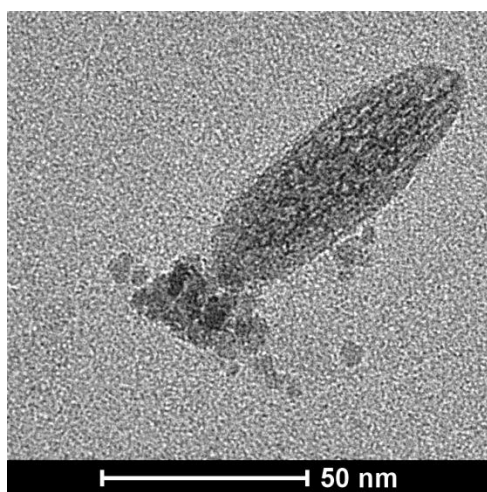
### ROZDZIAŁ 4: SYNTEZA NANOCZĄSTEK MAGNETYCZNYCH

Jako fazę stałą do zaczepiania katalizatorów magnetycznych wybrano ferrimagnetyczne tlenki żelaza magnetyt ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) i maghemit ( $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ). Do tego wyboru przyczyniło się kilka właściwości cechujących nanocząstki zbudowane z tego materiału, przede wszystkim łatwość syntezy i dostępność substratów. Nanocząstki magnetyczne (MNP, z *ang.* *Magnetic NanoParticles*) otrzymano według zmodyfikowanej metody Massarta zaproponowanej w 1981 roku.<sup>225</sup> Metoda to opiera się na współstrącaniu tlenków żelaza w postaci magnetytu z alkalicznego roztworu soli żelaza. Solami użytymi do syntezy nanocząstek były uwodnione chlorki żelaza(II) oraz żelaza(III). Zasadą użytą do strącenia nanocząstek był amoniak a całość procesu przeprowadzono w temperaturze 80 °C. Proces otrzymywania nanocząstek przeprowadzono w środowisku wodnym (woda dejonizowana). Mieszaninę mieszano i ogrzewano za pomocą łaźni ultradźwiękowej. W wyniku syntezy otrzymuje się nanocząstki o średnim rozmiarze 10 nm (rozmiar potwierdzony badaniami dyfrakcji proszkowej XRD (z *ang.* *X-Ray Diffraction*) oraz metodą Transmisyjnej Mikroskopii Elektronowej (TEM)) w formie ciemnobrązowego proszku. Na rysunku 6 przedstawiono histogram pokazujący wielkość nanocząstek zsyntezowanych opisaną powyżej metodą – obliczenia wykonano na podstawie analizy zdjęć TEM. Analiza zdjęć TEM pokazuje, że około 40% nanocząstek ma rozmiar 10 nm, co jest spójne z badaniami dyfrakcji proszkowej XRD. Większość nanocząstek posiada wymiary w zakresie od 7 do 12nm. Na wielkość i morfologię nanocząstek bardzo duży wpływ mają warunki ich syntezy. W przypadku nanocząstek użytych w pracy strącanie przebiegało w ściśle zdefiniowanej temperaturze (80 °C), co więcej, czas ogrzewania do tej temperatury również



Rysunek 6: Histogram wielkości nanocząstek sporządzony na podstawie zdjęć TEM (po lewej) oraz przykładowe zdjęcie prezentujące nanocząstki magnetyczne (po prawej).

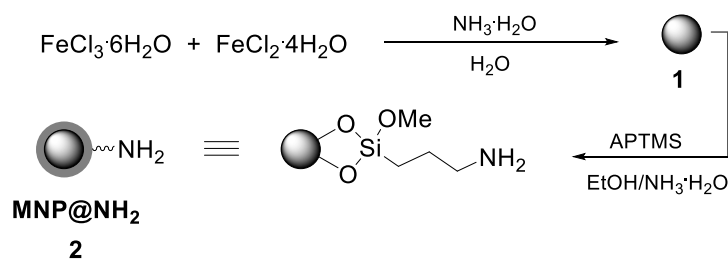
wpływał na strukturę nanocząstek (mieszaninę ogrzewano stopniowo przez 1,5 godziny). Podczas procesu tworzenia nanocząstek dochodzi do hydrolizy chlorków żelaza do odpowiednich wodorotlenków, następnie alkaliczne środowisko ( $\text{pH} \approx 12$ ) powoduje strącenie nanocząstek tlenków żelaza. Jeśli czas ogrzewania mieszaniny reakcyjnej był zbyt krótki hydroliza nie zachodziła całkowicie, a produkt końcowy otrzymywano z bardzo małą wydajnością, dodatkowo zanieczyszczony był on krystalitami wodorotlenku żelaza (Rysunek 7).



Rysunek 7: Nanocząstki zanieczyszczone krystalitami wodorotlenku żelaza(III) – owalna struktura.

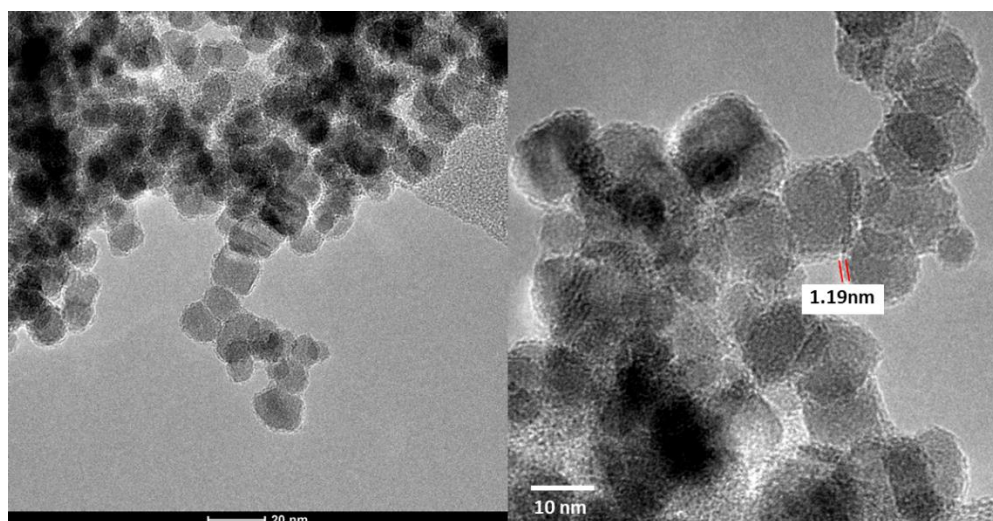
Otrzymane, w prawidłowy sposób nanocząstki, poddano badaniom magnetyzacji. Z krzywych histerezy wynika, iż czyste, niezmodyfikowane nanocząstki wykazują właściwości superparamagnetyczne w temperaturze pokojowej. Czyste nanocząstki są jednak mało stabilne i mogą się utleniać na powietrzu do hematytu, tracąc tym samym właściwości magnetyczne. Dodatkowo czyste rdzenie mają tendencję do aglomeracji, tworząc duże skupiska przekraczające rozmiary nano. Można temu zapobiec poddając je modyfikacji powłoką siloksanową otrzymywaną metodą zol-żel.<sup>226,227</sup> Otaczanie nanocząstek związkami krzemowymi jest obecnie najczęściej stosowaną formą stabilizacji nanocząstek (co wykazano w części teoretycznej pracy), dodatkowo pozwala ona na wprowadzenie różnorodnych grup

funkcyjnych. Na potrzeby tej pracy wybrano 3-aminopropylotrimetoksylan (APTMS) jako czynnik powłokotwórczy. Związek ten posiada terminalne grupy aminowe, które pozwalają na dalszą modyfikację układu. Terminalne grupy aminowe obecne na powierzchni nanocząstek magnetycznych stanowią bardzo dobry punkt wyjścia do wielu reakcji (m.in. tworzenia wiązania amidowego), dzięki którym można wprowadzić kolejne funkcje na powierzchnię nanocząstek magnetycznych. Procedurę syntezy nanocząstek oraz ich powlekania powłoką siloksanową przedstawiono na schemacie 1.



Schemat 1: Synteza nanocząstek magnetycznych oraz ich powlekania za pomocą 3-aminopropylotrimetoksylanu (APTMS).

Otaczanie nanocząstek przeprowadzono w etanolu w środowisku lekko zasadowym (do 2 L stosowanego rozpuszczalnika dodawano 2 mL wody amoniakalnej). Mieszaninę reakcyjną odtleniano, przepuszczając przez nią gaz obojętny – argon. Na końcu dodawano APTMS w ilości masowej 1:1 w stosunku do użytych nanocząstek. Reakcję prowadzono w temperaturze pokojowej przez 4 godziny. Tak opracowana metoda syntezy powłoki aminosiloksanowej pozwala na otrzymanie warstwy o średniej grubości ok. 1 nm (Rysunek 8). Za pomocą miareczkowania pH-metrycznego wyznaczono ilość grup aminowych występujących na powierzchni nanocząstek. Zastosowano miareczkowanie odwrotne – nanocząstki zdyspergowano w mianowanym roztworze kwasu solnego ( $C_m=0,01 \text{ mol/dm}^3$ ), nadmiar kwasu miareczkowano roztworem zasady sodowej. Na podstawie uzyskanych wyników wyliczono, iż na powierzchni MNP znajduje się 0,42 mmola/g grup aminowych.



Rysunek 8: Nanocząstki magnetyczne otoczone powłoką siloksanową posiadające terminalne grupy aminowe (MNP@NH<sub>2</sub>).

Modyfikację powierzchni potwierdzono również za pomocą spektroskopii FT-IR (spektroskopia w podczerwieni z transformacją Fouriera, z ang. *Fourier Transform Infrared Spectroscopy*). W widmie IR nanocząstek MNP@NH<sub>2</sub> zaobserwowano charakterystyczne sygnały pochodzące od drgań wiązań Si-O (1100 cm<sup>-1</sup>), drgań wiązań występujących w grupie aminowej (N-H 3364 cm<sup>-1</sup>, C-N 1560 cm<sup>-1</sup>) oraz wiązań C-H w grupach metylenowych (2928 cm<sup>-1</sup>). W celu dokładniejszej charakterystyki nanocząstki z powłoką aminosiloksanową poddano analizie termogravimetrycznej. Na termogramie nanocząstek 2 obserwowano szeroki region degradacji termicznej grup metyloksylenowych oraz aminopropylowych pomiędzy 200 a 730 °C prowadzący do 10% ubytku masy.

### **4.1 BADANIA STABILNOŚCI MNP@NH<sub>2</sub> W ROZTWORACH O ZASADOWYM PH**

Ze względu na konieczność prowadzenia modyfikacji chemicznej nanocząstek magnetycznych otoczonych powłoką aminosiloksanową w alkalicznym pH, postanowiono zbadać stabilność tychże nanocząstek w takim środowisku.

#### **Badanie stabilności w 50% roztworze NaOH**

Nanocząstki rozproszone w 50% roztworze NaOH. Początkowo nanocząstki wraz z zasadą mieszano w temperaturze pokojowej przez 1 godzinę. Po tym czasie odseparowano je. Nie obserwowano zmiany zabarwienia roztworu (klarowny roztwór świadczył o braku obecności jonów żelaza – produktu rozpadu nanocząstek). Kolejno podwyższono temperaturę do 75 °C, w której mieszano nanocząstki przez 3 godziny, a następnie w temperaturze wrzenia przez 48 godzin. Po każdym z tych etapów badano klarowność roztworu po separacji nanocząstek – roztwór pozostawał bezbarwny. Wykonano analizę FT-IR nanocząstek po pierwszym i ostatnim etapie, aby potwierdzić stabilność nanocząstek w tak zasadowym środowisku. W widmie nanocząstek poddanych ogrzewaniu ze stężonym NaOH obserwowano sygnały pochodzące od rdzenia magnetycznego oraz od wiązań Si-O. Zaobserwowano także zanik sygnałów pochodzących od wiązań N-H oraz C-H, co oznacza, że grupa aminopropylowa uległa hydrolizie pod wpływem zasady. W widmie nanocząstek mieszanych z zasadą w temperaturze pokojowej nie zaobserwowano zmian w stosunku do widm wyjściowych nanocząstek.

#### **Badanie stabilności nanocząstek w pirydynie**

Nanocząstki rozproszone w pirydynie i mieszano w temperaturze 65 °C w łaźni ultradźwiękowej przez 20 godzin. Po tym czasie MNP odseparowano nie obserwując zmiany zabarwienia roztworu (klarowny roztwór świadczył o braku obecności jonów żelaza – produktu rozpadu nanocząstek). Nanocząstki poddano analizie FT-IR, która nie wykazała żadnych zmian w strukturze powłoki aminosiloksanowej.

#### **Badanie stabilności MNP@NH<sub>2</sub> w roztworze fluorku sodu**

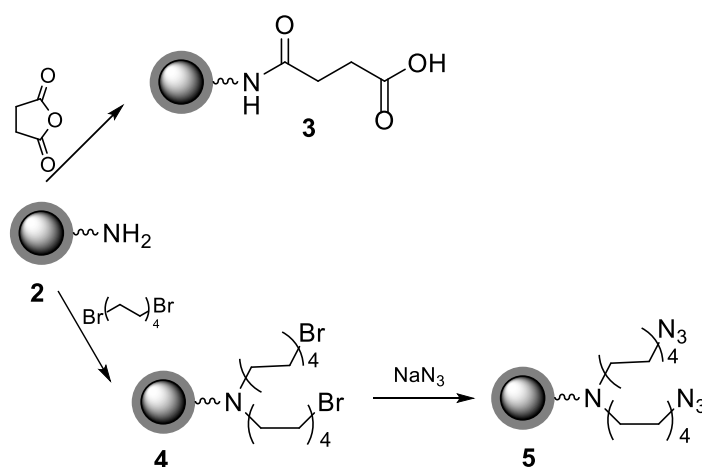
Nanocząstki magnetyczne rozproszone w roztworze fluorku sodu i mieszano w temperaturze pokojowej przez godzinę. Po tym czasie nanocząstki odseparowano za pomocą magnezu, roztwór po separacji pozostał klarowny – nanocząstki nie uległy degradacji. Następnie podwyższono temperaturę do 75 °C



i mieszano przez 3 godziny. Także w tym przypadku, po separacji nanocząstek roztwór pozostawał klarowny. Odseparowane i wysuszone nanocząstki poddano analizie FT-IR. W widmie zaobserwowano jedynie sygnał pochodzący od drgań rdzenia magnetycznego ( $633\text{ cm}^{-1}$ ), nie obserwowano sygnałów od powłoki siloksanowej, która uległa degradacji w tych warunkach.

## ROZDZIAŁ 5: CHEMICZNA MODYFIKACJA POWIERZCHNI NANOCZĄSTEK

Jednym z założeń pracy doktorskiej było proste otrzymywanie katalizatora metaloorganicznego stosując do tego metodę bezpośredniej syntezy ligandów a następnie kompleksów na powierzchni nanocząstek magnetycznych. W celu zbadania czy i w jakich warunkach jest to możliwe, przeprowadzono szereg modyfikacji terminalnych grup aminowych obecnych na powierzchni MNP (Schemat 2). Założeniem było dobranie odpowiednich warunków syntezy prekursorów karbenów N-heterocyklicznych.



Schemat 2: Przeprowadzone modyfikacje nanocząstek magnetycznych posiadających terminalną grupę aminową.

### Wprowadzenie grupy karboksylowej – reakcja z bezwodnikiem kwasu bursztynowego (3)

Pierwszą z testowanych reakcji było tworzenie wiązania amidowego. Zastosowano bezwodnik kwasu bursztynowego jako czynnik amidujący, dodatkowo umożliwiał on wprowadzenie grupy karboksylowej na powierzchnię nanocząstek magnetycznych. Reakcję prowadzono w 1,4-dioksanie w temperaturze  $80\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Analiza widma w podczerwieni produktu wykazała obecność sygnału pochodzącego od drgań wiązania karbonylowego  $\text{C}=\text{O}$  pochodzącego od grupy karboksylowej ( $1724\text{ cm}^{-1}$ ) oraz od grupy amidowej ( $1625\text{ cm}^{-1}$ ). Zaobserwowano 12% przyrost masy w stosunku do użytego substratu.

### Wprowadzenie atomu chlorowca – reakcja z 1,8-dibromooktanem (4)

Atom chlorowca wprowadzony na powierzchnię nanocząstek magnetycznych umożliwia dalszą funkcjonalizację powierzchni w wyniku reakcji substytucji nukleofilowej. Postanowiono wprowadzić atom bromu na powierzchnię MNP, w tym celu przeprowadzono reakcję z 1,8-dibromooktanem z trietyloaminą jako zasadą. Zastosowano duży nadmiar odczynników tak, aby jak najwięcej grup aminowych zostało zmodyfikowanych. Dodatkowo dążono do uzyskania produktu podwójnego podstawienia grupy aminowej, aby w ten sposób wprowadzić dużą ilość bromu na powierzchnię MNP.

O powodzeniu syntezy może świadczyć 30% przyrost masy nanocząstek po modyfikacji względem masy substratu **2**. Badania z użyciem spektroskopii w podczerwieni również potwierdziły modyfikację. W widmie FT-IR zaobserwowano pojawienie się słabego sygnału pochodzącego od drgań wiązań C-Br ( $588\text{ cm}^{-1}$ ).

### **Wprowadzenie grupy azydkowej – reakcja z azydkiem sodu (5)**

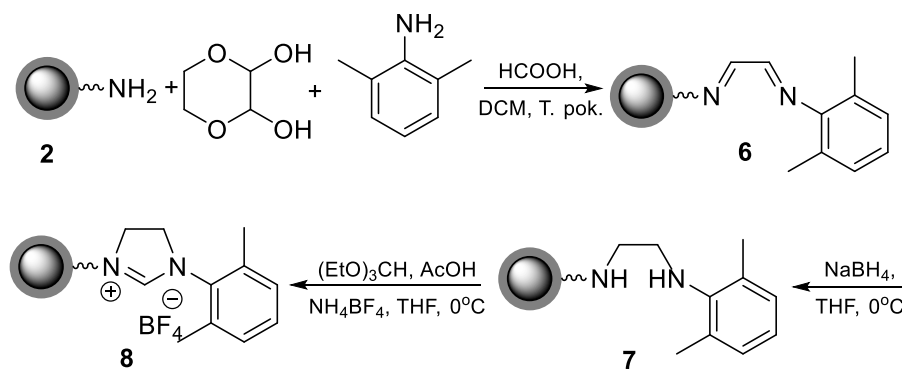
Azydkowa grupa funkcyjna stanowi cenną bazę do przeprowadzenia szeroko stosowanej i prostej reakcji typu „click”, reakcji cykloaddycji azydek-alkin (CuAAC z *ang.* *Copper Catalyzed Azide-Alkyne Cycloaddition* – cykloaddycja azydek-alkin katalizowana miedzią). W wyniku takiej reakcji można wprowadzić na powierzchnię nanocząstki, w szybki i łatwy sposób, nie tylko różne grupy funkcyjne ale również związki organiczne pełniące odpowiednie funkcje (barwniki fluorescencyjne<sup>228</sup>, czy białka np., przeciwciała<sup>229</sup>). Zmodyfikowane nanocząstki **4** użyto do reakcji wprowadzenia grupy azydkowej. Reakcję tą przeprowadzono w wodzie mieszając nanocząstki z azydkiem sodu w temperaturze  $40\text{ }^{\circ}\text{C}$  przez 24 godziny. Nanocząstki magnetyczne zmodyfikowane 1,8-dibromooktanem (**4**) mają właściwości hydrofobowe, co oznacza, że słabo dyspergują się w rozpuszczalnikach polarnych takich jak woda. Z tego powodu konieczne było użycie surfaktantu (CTAB – bromek cetylotrimetyloamoniowy), który stabilizował nanocząstki w roztworze wodnym. Po zakończeniu reakcji zaobserwowano spadek masy produktu (o 25%) w stosunku do użytego substratu, co było spowodowane zmniejszeniem się masy molowej podstawnika wynikającej z wymiany atomu bromu ( $M_{\text{N}_3}=42\text{g/mol}$ ,  $M_{\text{Br}}=79\text{g/mol}$ ).

Przytoczone powyżej wyniki badań świadczą o szerokiej możliwości modyfikacji nanocząstek magnetycznych posiadających terminalną grupę aminową. Zmiany w strukturze powłoki otaczającej nanocząstki możemy obserwować przy pomocy spektroskopii w podczerwieni. Ze względu na charakter magnetyczny nanocząstek nie można ich badać za pomocą spektroskopii jądrowego rezonansu magnetycznego. Spektroskopia IR niesie ze sobą informacje o obecności grup funkcyjnych w danym materiale. Obserwacja zaniku oraz pojawiania się nowych sygnałów w widmie w podczerwieni może przynieść wiele cennych informacji. Dodatkową informację przynosi również badanie przyrostu masy nanocząstek (metodą grawimetryczną jak również termograwimetryczną), co pokazano w powyższych przykładach. Ze względu na charakter modyfikacji (modyfikacja powierzchniowa), zmian zachodzących na powierzchni powłoki nie można zaobserwować przy pomocy mikroskopii elektronowej. Zarówno skaningowa mikroskopia elektronowa jak również transmisyjna mikroskopia elektronowa posiadają zbyt małą rozdzielczość, aby potwierdzić zachodzące modyfikacje (zachodzą one na poziomie atomowym (Å) a największa rozdzielczość jaką można było uzyskać w wyniku badania TEM wyniosła  $0,2\text{ nm}$ ).

## ROZDZIAŁ 6: SYNTEZA LIGANDÓW, PREKURSORÓW KARBENÓW N-HETEROCYKlicZNYCH NA POWIERZCHNI NANOCZĄSTEK MAGNETYCZNYCH

### 6.1 SYNTEZA KATALIZATORA PALLADOWEGO MNP@NHC-Pd DO ZASTOSOWANIA W REAKCJI HECKA

Ze względu na bardzo dobre właściwości kompleksujące ligandów NHC (karbenów N-heterocyklicznych) zdecydowano się podjąć prace nad bezpośrednią syntezą prekursorów tych ligandów (soli imidazoliniowych) na powierzchni nanocząstek magnetycznych. W standardowej syntezie soli imidazoliniowych (w roztworze), jako substraty wykorzystuje się aminy, głównie aminy aromatyczne. Pierścień aromatyczny wpływa korzystnie na stabilność karbenu jak również powstającego kompleksu. Do otrzymania prekursora NHC na powierzchni MNP postanowiono wykorzystać nanocząstki magnetyczne posiadające powłokę siloksanową z terminalnymi grupami aminowymi (2).

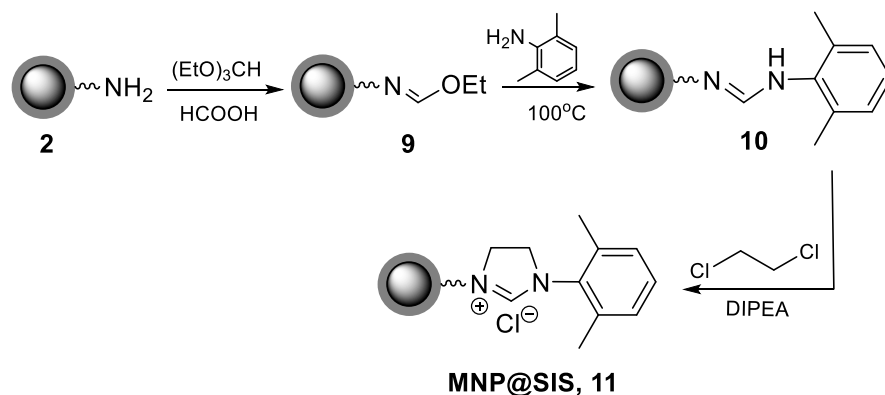


Schemat 3: Synteza soli imidazoliniowej na powierzchni nanocząstki magnetycznej – próba 1.

Takie nanocząstki poddano następnie szeregowi reakcji chemicznych prowadzących do powstania prekursora NHC – soli imidazoliniowej (Schemat 3).

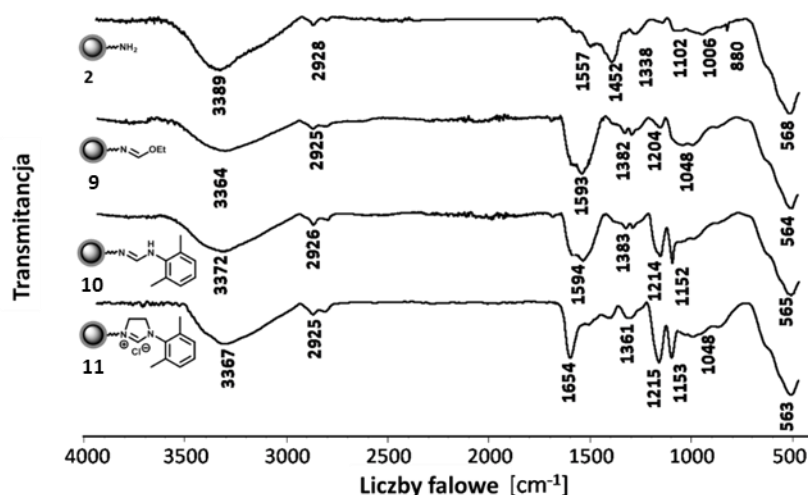
Do otrzymania prekursora NHC na nanocząstkach magnetycznych wykorzystano standardowe procedury stosowane do syntezy soli imidazoliniowych w roztworze.<sup>230</sup> Postanowiono zbadać dwa sposoby syntezy soli. W pierwszym z nich, najpierw zsyntezowano mostek etylenowy łączący grupę aminową nanocząstki z 2,6-dimetyloaniliną. W tym celu nanocząstki poddano reakcji z 2,3-dihydroksy-1,4-dioksanem (półacetalową pochodną glioksalu, popularnie stosowaną w tego typu reakcjach<sup>135</sup>) oraz 2,6-dimetyloaniliną. W wyniku tej reakcji otrzymano diiminę (6), którą następnie poddano redukcji borowodorkiem sodu (7). Zamknięcie pierścienia imidazoliniowego następuje w reakcji z ortomrówczanem trietylu w lekko kwasowym środowisku. Dodatek tetrafluoroborku amoniowego zapewniał tworzenie się soli z przeciwjonem fluoroboranowym (8). Badania z użyciem spektroskopii w podczerwieni nie wykazały zmian w strukturze grup funkcyjnych na powierzchni MNP po tym etapie – wniosek modyfikacja nie zaszła lub jej wydajność była tak niska, że produkt był poniżej granicy detekcji FT-IR. Dodatkowym problemem tej syntezy było występowanie reakcji ubocznej w pierwszym etapie, mianowicie zaobserwowano powstawanie produktu reakcji 2,3-dihydroksy-1,4-dioksanu z 2,6-

dimetyloaniliną, co zmniejszało wydajność reakcji prowadzonej na powierzchni nanocząstek. Z tego względu zaprzestano badań nad tą metodą syntezy ligandów NHC na powierzchni nanocząstek magnetycznych w celu opracowania innej drogi syntezy (Schemat 4).



Schemat 4: Synteza soli imidazolinowej na powierzchni nanocząstki magnetycznej – próba 2.

W pierwszym etapie nanocząstki posiadające na powierzchni terminalną grupę aminową **2** poddano reakcji z ortomrówczanem trietylu. Reakcję prowadzono bezrozpuszczalnikowo w temperaturze wrzenia stosując duży nadmiar ortomrówczanu. Po separacji i przemyciu produktu - nanocząstki **9** zdyspergowano w 2,6-dimetyloanilinie i mieszano w temperaturze 100 °C otrzymując układ z ugrupowaniem formamidynowym **10**. Kończącym etapem było zamknięcie pierścienia imidazolinowego, które przeprowadzono za pomocą 1,2-dichloroetanu (Schemat 4). Produkt końcowy syntezy (**11**) nazwano MNP@SIS (SIS – z ang. *saturated imidazolium salt* – nasycona sól imidazoliowa). Wszystkie produkty poddano analizie spektroskopii w podczerwieni (Rysunek 9). W widmach ATR-IR (z ang. *Attenuated Total Reflectance* – całkowite wewnętrzne odbicie) można zaobserwować charakterystyczne sygnały pochodzące od rdzenia magnetycznego, około 560  $\text{cm}^{-1}$ , oraz około 1100  $\text{cm}^{-1}$ , które reprezentują drgania rozciągające wiązań Si-O.

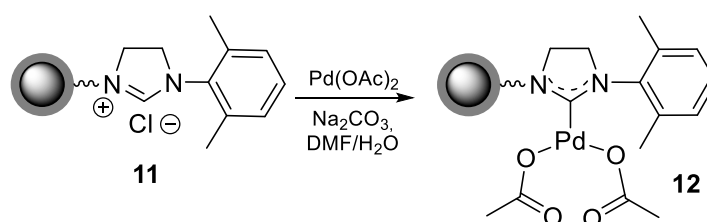


Rysunek 9: Widma ATR FT-IR produktów 9-11.

W widmie pochodnej formamidowej (9) pojawia się sygnał, który można przypisać drganiom rozciągającym wiązania C=N ( $1593\text{ cm}^{-1}$ ). Tworzenie się struktury formamidynowej (10) potwierdza dodatkowo pojawienie się sygnałów w okolicy  $1200\text{ cm}^{-1}$  ( $1214\text{ cm}^{-1}$ ,  $1152\text{ cm}^{-1}$ ), które można przypisać drganiom rozciągającym wiązania C-H w pierścieniu aromatycznym. W produkcie końcowym **11** (soli imidazoliniowej) możemy zaobserwować sygnał występujący przy liczbie falowej  $1654\text{ cm}^{-1}$  pochodzący od drgań wiązania C-H występującego pomiędzy dwoma atomami azotu w pierścieniu imidazoliniowym (w tzw. centrum prekarbenowym).

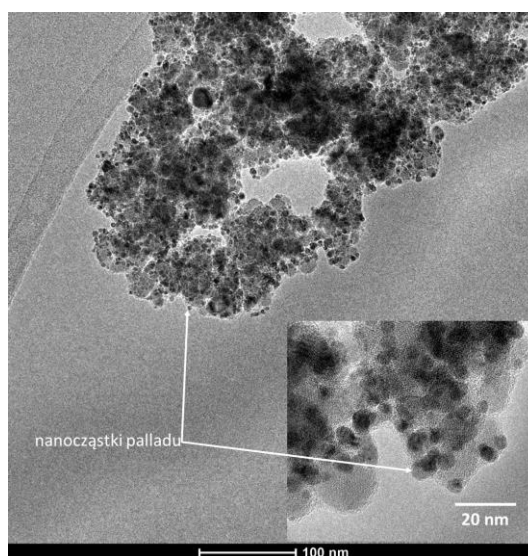
### 6.1.1 OTRZYMYWANIE KOMPLEKSU PALLADOWEGO

Produkt **11** poddano reakcji kompleksowania jonami palladu (Schemat 5). Kompleksowanie przeprowadzono w środowisku woda/DMF zgodnie z praktyką opisaną w literaturze.<sup>231–233</sup>



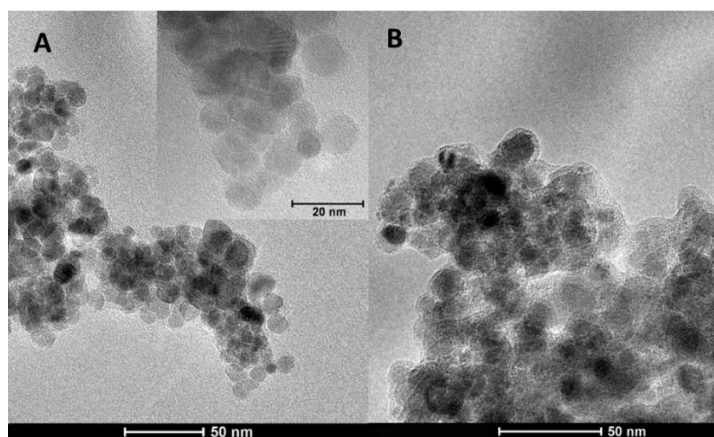
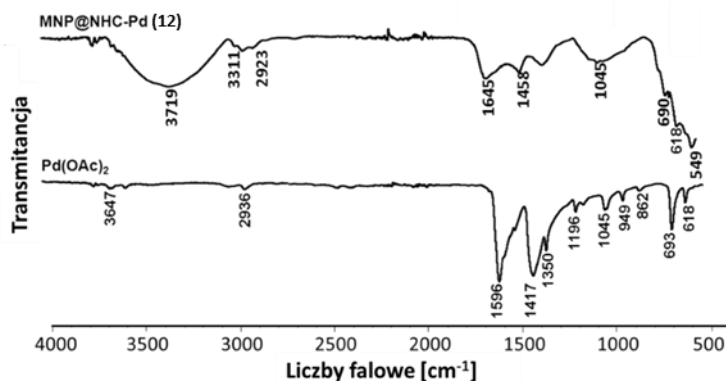
Schemat 5: Synteza katalizatora palladowego.

Katalizator **12** przygotowano używając octanu palladu jako źródła jonów palladowych oraz węgla sodu jako zasady. Wcześniej próbowano zastosować również inne zasady np. *tert*-butanolan potasu. (dane zestawiono w tabeli 22 zaprezentowanej w części eksperymentalnej). Jego użycie prowadziło do powstania nanocząstek palladu na powierzchni katalizatora (co jest zjawiskiem niepożądanym). Zdjęcia TEM produktu reakcji otrzymywania katalizatora palladowego z użyciem *tert*-butanolanu potasu przedstawiono na rysunku 10, na którym widoczne są wyraźne, ciemniejsze struktury nanocząstek palladu.



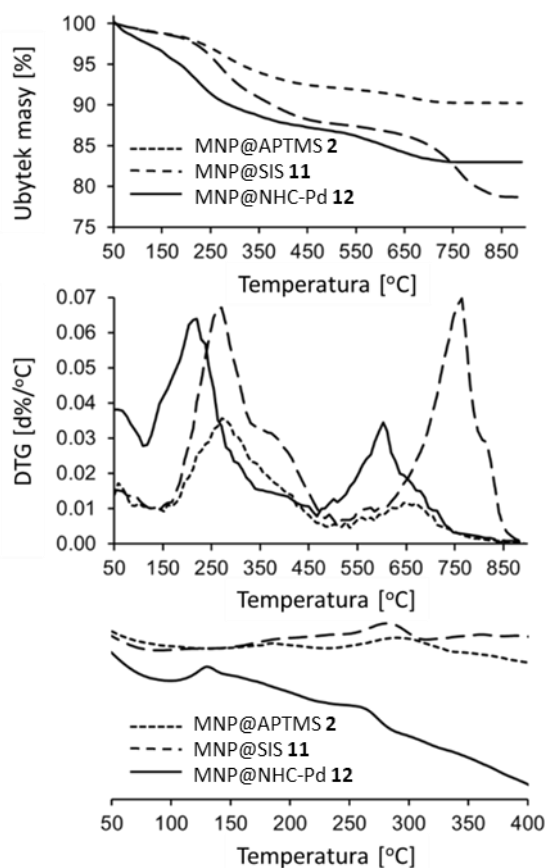
Rysunek 10: Zdjęcie TEM nanocząstek magnetycznych zanieczyszczonych czernią palladową.

Produkt MNP@NHC-Pd (**12**) poddano analizie ATR-FTIR (Rysunek 11), która wykazała zanik sygnału drgań wiązania C-H (w centrum prekarbenowym). Dodatkowo w widmie pojawiło się kilka sygnałów charakterystycznych dla grupy acetylowej ( $1645$ ,  $1458$  oraz  $685$   $\text{cm}^{-1}$ ). Otrzymany produkt był stabilny w warunkach laboratoryjnych (odporność na działanie wilgoci oraz powietrza).



Rysunek 11: Porównanie widm ATR-FTIR katalizatora palladowego (**12**) oraz octanu palladu (powyżej) oraz zdjęcia TEM nanocząstek MNP@SIS **11** (A) oraz katalizatora **12** - B.

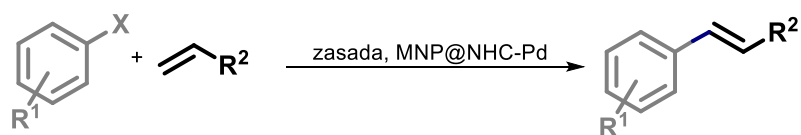
Katalizator palladowy poddano również badaniom TEM/EDX (z ang. *Energy-Dispersive X-Ray Spectroscopy* – spektroskopia rentgenowska dyspersji energii) w celu wyznaczenia ilości palladu obecnego na ich powierzchni. Obserwacja przy pomocy transmisyjnego mikroskopu elektronowego potwierdziła brak obecności nanocząstek palladu na powierzchni zsyntezowanego materiału. Można z tego wnioskować, że pallad obecny w katalizatorze został całkowicie związany z ligandami NHC i nie występuje w formie wolnej (tzw. czerni palladowa). Analiza EDX wykazała obecność wszystkich oczekiwanych pierwiastków (Fe, O, Si, C oraz Pd), wyznaczono również % masowy palladu obecnego w katalizatorze – wyniósł on 6%. Dodatkowym badaniem, które pomogło stwierdzić obecność katalizatora na powierzchni nanocząstek były analizy DSC (z ang. *Differential Scanning Calorimetry* skaningowa kalorymetria różnicowa) oraz TGA (z ang. *Thermogravimetric Analysis* - termogravimetria). Termogramy TG odnoszą się do ubytku masy (w %) w zależności od zmiany temperatury natomiast krzywe DTG pokazują szybkość zmiany masy w funkcji temperatury. Termogramy nanocząstek MNP@NH<sub>2</sub>, MNP@SIS oraz MNP@NHC-Pd zaprezentowano na rysunku 12.



Rysunek 12: Termogramy (TGA, DTG i DSC) nanocząstek z powłoką aminosiloksanową (2), nanocząstek zmodyfikowanych solą imidazoliową (MNP@SIS - 11) oraz katalizatora palladowego MNP@NHC-Pd (12).

Dodatkowo wykonano pełną analizę termiczną produktów przejściowych (9, 10). Z danych termogravimetrycznych można wywnioskować, że masa powłoki organicznej (która ulega degradacji do temperatury około 450 °C) wzrasta po każdej modyfikacji nanocząstek (odpowiednio 10, 16, 19 oraz 21% dla produktów **2**, **9**, **10** oraz **11**), co potwierdza przeprowadzenie modyfikacji na powierzchni nanocząstek magnetycznych. Temperatura rozkładu zmodyfikowanych nanocząstek **9-11** sięga 880 °C. W termogramach TGA katalizatora palladowego MNP@NHC-Pd można zaobserwować całkowity ubytek masy sięgający 17%, jest on mniejszy niż w przypadku substratu **11** (odpowiednio 21%). Jest to spowodowane pozostałościami palladu, które nie ulegają degradacji termicznej w tej temperaturze. Krzywe TGA/DTG produktów wskazują na dwustopniowy ubytek masy, pierwszy w zakresie temperatur 100-460 °C drugi w zakresie 460-880°C. Różnice w kształcie krzywych DSC potwierdzają modyfikacje chemiczne na powierzchni nanocząstek.

Otrzymany katalizator palladowy przetestowano w szeregu reakcji typu Hecka (Schemat 6). Reakcje prowadzono w dimetyloformamidzie w temperaturze 140 °C przez 3 godziny, jako zasady użyto wodorowęglanu sodu.



X - I, Br, Cl

R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> - H, alkil, alkoksyl, grupa nitrowa

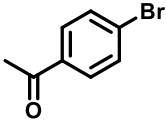
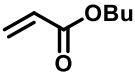
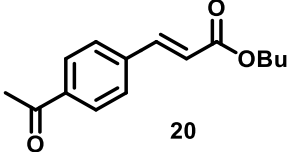
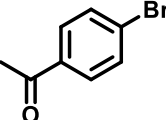
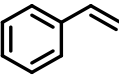
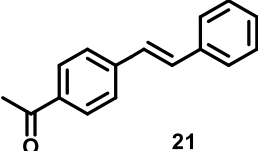
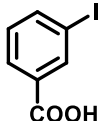
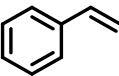
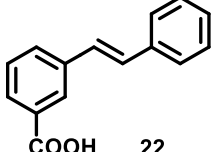
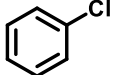
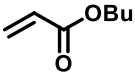
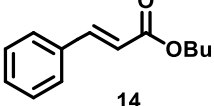
Schemat 6: Reakcja sprzęgania C-C typu Hecka.

Katalizator przetestowano w jedenastu reakcjach sprzęgania C-C typu Hecka, stosując różne halogenki arylowe (jodki, bromki oraz chlorki) oraz różne związki winylowe. Katalizator stosowano w ilości 0,28 mol% (taka ilość palladu znajdowała się w 10 mg zmodyfikowanych nanocząstkach, zawartość palladu obliczono na podstawie analiz SEM/EDX). Uzyskane wyniki zaprezentowano w Tabeli 16.

Tabela 16: Wyniki testów katalizatora MNP@NHC-Pd.

L.p.	Halogenek arylowy	Związek winylowy	Produkt	Wydajność (%) <sup>a</sup>
1				96
2				86(63) <sup>d</sup>
3				94
4 <sup>b</sup>				42
5 <sup>c</sup>				72
6				72
7				95



8				37
9				82
10				48
11				2

<sup>a</sup>Wydajność wyizolowana. <sup>b</sup>Reakcja prowadzona z użyciem 1,0 rów. mol. diiodobenzenu, 1,7 rów. mol. akrylanu butylu oraz 5,0 równ. mol. NaHCO<sub>3</sub>. <sup>c</sup>Reakcja prowadzona z użyciem 4,0 równ. mol. jodobenzenu, 1,0 równ. mol. diwinylobenzenu oraz 6,0 równ. mol. NaHCO<sub>3</sub>. <sup>d</sup>Wydajność reakcji prowadzonej w obecności Pd(OAc)<sub>2</sub> jako katalizatora (0,012mmol).

Katalizator palladowy zimmobilizowany na nanocząstkach magnetycznych **12** wykazuje bardzo dobrą aktywność w reakcjach sprzęgania C-C typu Hecka. Większość produktów otrzymano z wysoką wydajnością np. reakcja jodobenzenu ze styrenem (W=96%). Wyniki te zostały porównane z danymi dostępnymi w literaturze. Katalizator **12** wykazuje porównywalną lub nawet lepszą aktywność w zestawieniu z kompleksami zaprezentowanymi w literaturze<sup>234</sup>. Na przykład synteza produktu **13** (Tabela 16) z kompleksem pallad-fosfina zaczepionym na MNP jako katalizatorem przeprowadzono z niższą wydajnością (95%)<sup>235</sup> niż zaprezentowana w tej pracy. Kompleks DABCO-Pd zaczepiony na nanocząstkach  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>236</sup> umożliwił syntezę 2-nitrocynamonianu n-butylu (**19**) z wydajnością 84% (katalizator **12** - 95%). Niestety bezpośrednie porównanie wszystkich znanych z literatury reakcji nie było możliwe ze względu na zastosowanie różnych warunków reakcji Hecka.

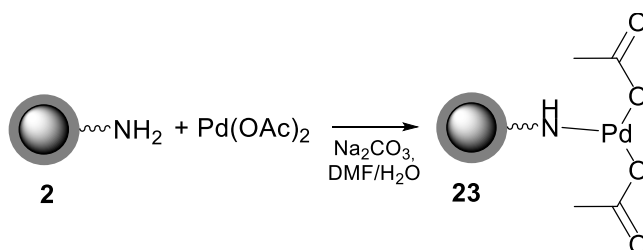
### 6.1.2 BADANIE RECYKLINGU

Możliwość separacji magnetycznej opisywanego katalizatora za pomocą zewnętrznego pola magnetycznego (magnes NdFeB) pozwala na ponowne jego użycie, co było przedmiotem badań (Tabela 17). Po pierwszym i każdym kolejnym użyciu katalizator był separowany za pomocą pola magnetycznego, a następnie przemywany (jednokrotnie eterem dietylowym, wodą oraz etanolem) w celu usunięcia pozostałości substratów, produktu czy produktów ubocznych. Po każdym użyciu katalizator ważono w celu sprawdzenia % jego odzysku (wynosił on powyżej 80%). Badania wykazały, że otrzymany katalizator można użyć ponownie aż do 5 razy bez straty w wydajności. Po szóstym użyciu obserwuje się drastyczny spadek aktywności katalizatora (tylko 15% wydajności), który spowodowany jest prawdopodobnie zatruciem katalizatora przez produkty uboczne, np. jod.

Tabela 17: Ponowne użycie katalizatora **12** - MNP@NHC-Pd w reakcji jodobenzenu z akrylanem butylu.

Nr cyklu	Wydajność [%]
1	86
2	90
3	87
4	86
5	85
6	15

Do testów przygotowano układ modelowy, który stanowiły nanocząstki posiadające terminalną grupę aminową **2** (Schemat 7). Katalizator przygotowano z octanem palladu i węglanem sodu, zgodnie z procedurą omówioną powyżej. Testy katalityczne wykazały znikomą aktywność takiego katalizatora (zaledwie 30% w reakcji jodobenzenu z akrylanem butylu), która malała do zera przy ponownym użyciu.



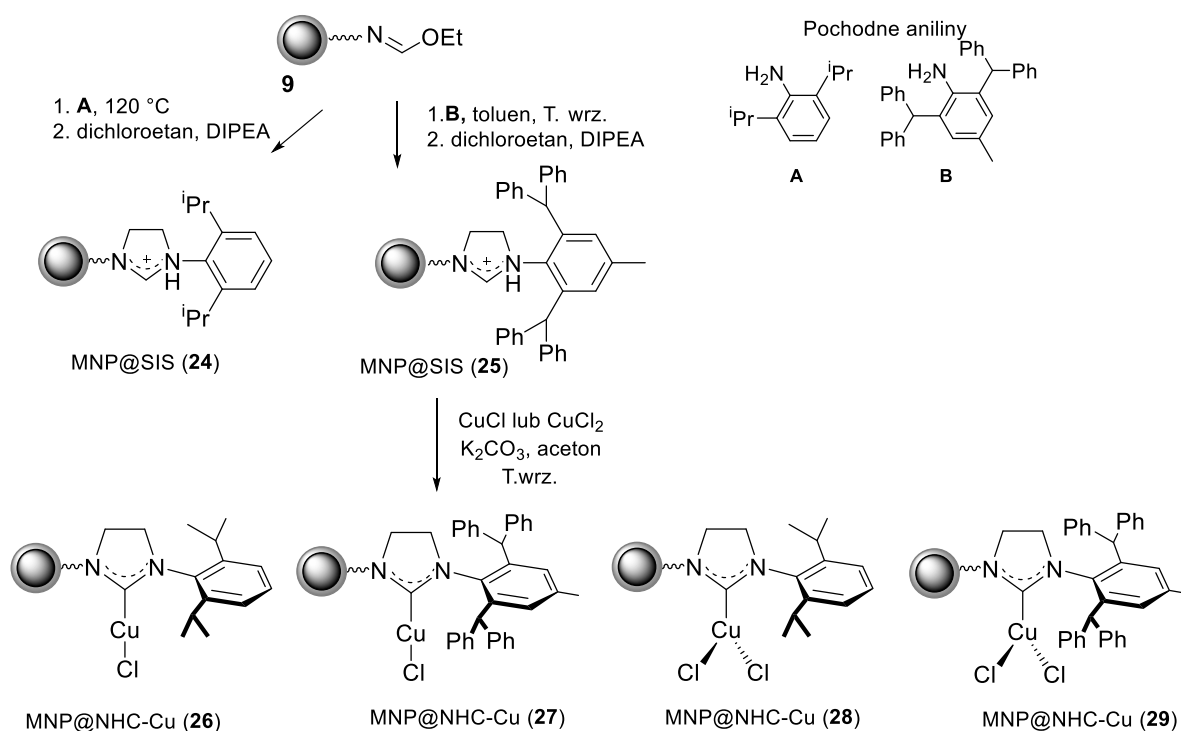
Schemat 7: Synteza katalizatora palladowego z użyciem MNP@NH<sub>2</sub> jako czynnika kompleksującego.

Podsumowując, przygotowano katalizator palladowy, który można szybko i łatwo odseparować z mieszaniny reakcyjnej. Katalizator ten można wykorzystać ponownie aż do 5 razy bez straty w wydajności, dodatkowo badania z użyciem spektroskopii ASA (Atomowa Spektroskopia Absorpcyjna) wykazały znikomą zawartość jonów palladu w mieszaninie reakcyjnej (3% jonów Pd po pierwszym użyciu i zaledwie 0,15% po 4 i następnym zastosowaniach). Warto również wspomnieć, iż ilość użytego katalizatora była zredukowana do minimum (0,28 mol% Pd), a czas reakcji skrócony do zaledwie 3 godzin (w przypadku jodoarenów). Wyniki badań zostały opublikowane w *Organometallics* **2014**; 33(19):5203-5208<sup>227</sup>.

## 6.2 PRZYGOTOWANIE KATALIZATORA MIEDZIOWEGO DO ZASTOSOWANIA W REAKCJI CUAAC

W doniesieniach literaturowych dostrzeżono bardzo duży potencjał katalityczny kompleksów NHC-miedź(I) w reakcji CuAAC.<sup>237-243</sup> Bazując na poprzednich wynikach dotyczących katalizatora palladowego otrzymanego przez bezpośrednią syntezę na powierzchni nanocząstek magnetycznych postanowiono zastosować opracowaną metodę do przygotowania katalizatora miedziowego (NHC-Cu) i sprawdzić jego aktywność w reakcji CuAAC. Postanowiono również zbadać wpływ budowy soli imidazolinowej na zdolność do kompleksowania jonów miedzi, jak również wpływ na właściwości katalityczne otrzymanych układów. Nanocząstki magnetyczne **9** poddano reakcji z 1,6-

diizopropylaaniliną oraz 2,6-bis(difenylometylo)-4-metyloaniliną a następnie dokonano zamknięcia pierścienia imidazoliniowego przy pomocy 1,2-dichloroetanu (odpowiednio produkty nr **24** i **25**, Schemat 8).

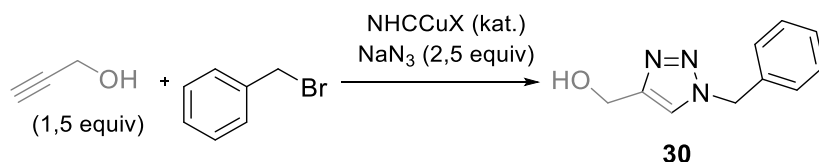


Schemat 8: Synteza kompleksów miedziowych na powierzchni nanocząstek magnetycznych.

Ze względu na znaną aktywność miedzi(I) w reakcji typu „click”, katalizowanego miedzią sprzęgania azydok-alkin, postanowiono w pierwszej kolejności przygotować kompleksy z Cu(I). Otrzymane prekursory karbenów *N*-heterocyklicznych (24, 25) poddano reakcji kompleksowania z jonami miedzi(I) (kompleksy **26** oraz **27**). Reakcję tą, zgodnie z Cazin<sup>244</sup>, prowadzono w acetonie używając węglanu potasu jako zasady. Kompleksy takie mogą wykazywać małą stabilność związaną z możliwością utlenienia jonów miedzi(I) (możliwy rozkład pod wpływem tlenu czy wilgoci) co czyni je mniej atrakcyjnymi do zastosowań w przemyśle. Z tego względu postanowiono przygotować alternatywne kompleksy stosując jony miedzi(II). Warto dodać, iż przegląd literatury wykazał brak doniesień o zastosowaniu kompleksu NHC-Cu(II) w reakcji CuAAC – prawdopodobnie ze względu na bardzo małą stabilność takiego układu. Otrzymano dwa nowe kompleksy (28, 29), które okazały się stabilne w warunkach laboratoryjnych (wilgoć, powietrze). Ich otrzymanie bardzo dobrze wpisuje się w zasady zrównoważonej chemii gdyż użyto tutaj chlorku miedzi(II) jako źródła jonów miedzi – soli niedrożej i ogólnodostępnej, a cały układ wykazywał stabilność w warunkach pracy laboratoryjnej. Dodatkowo reakcje, w których używano tych katalizatorów, nie były prowadzone w warunkach bezwodnych i beztlenowych. Przygotowane kompleksy **28** oraz **29** dają przewagę nad kompleksami miedzi(I) (26, 27) nie tylko z powodu ich stabilności, ale również z powodu mniejszych kosztów otrzymywania.

### 6.2.1 AKTYWNOŚĆ KATALITYCZNA KOMPLEKSÓW MIEDZI(I) ORAZ MIEDZI(II) ZACZEPIIONYCH NA NANOCZĄSTKACH MAGNETYCZNYCH

Zbadano aktywność kompleksów **26-29** w reakcjach tworzenia 1,2,3-triazoli. Początkowo dobrano warunki reakcji (temperaturę, czas prowadzenia reakcji, ilość katalizatora itp.) jako modelową reakcję wybrano tworzenie (1-benzyl-1*H*-1,2,3-triazol-4-yl)metanolu (**30**) z bromku benzylu oraz alkoholu propargilowego (Schemat 9).



Schemat 9: Reakcja typu CuAAC alkoholu propargilowego oraz bromku benzylu katalizowana za pomocą kompleksów **26-29**.

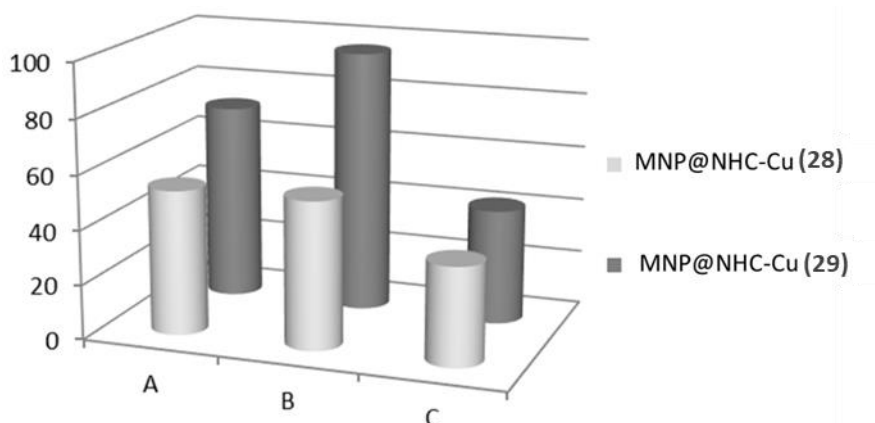
Wszystkie cztery katalizatory wykazywały aktywność w powyższej reakcji prowadząc do otrzymania produktu ze zmienną wydajnością (77% kat. **28**, 80% kat. **26**, 86% kat. **27** oraz 96% kat. **29**). W reakcji CuAAC formą aktywną katalitycznie jest miedź(I) dlatego w przypadku stosowania katalizatorów zawierających miedź na drugim stopniu utlenienia praktykuje się dodatek reduktora (np. askorbinianu sodu).<sup>245–247</sup> Postanowiono zbadać wpływ dodatku askorbinianu sodu na końcową wydajność prowadzonych reakcji. Badania udowodniły dobrą aktywność katalizatorów **28** i **29** przy zastosowaniu reduktora. Produkt powstawał z wydajnością 56 oraz 96% (przy zastosowaniu odpowiednio katalizatorów **28** i **29**). Kiedy reakcję prowadzono bez dodatku reduktora spodziewano się uzyskać znacznie mniejsze wydajności, jednakże otrzymano inne rezultaty. W przypadku katalizatora **29** wydajność spadła o 16 punktów procentowych, jednak w przypadku katalizatora **28** reakcja prowadzona bez użycia reduktora prowadziła do powstania produktu ze znacznie większą wydajnością – 86%. Może to być spowodowane użyciem metanolu jako rozpuszczalnika w reakcjach prowadzonych z katalizatorem Cu(II). Badania nad mechanizmem oraz obliczenia DFT (z ang. *Density Functional Theory* – teoria funkcjonałów gęstości) reakcji CuAAC wykazały, że alkohole takie jak metanol, etanol czy izopropanol mogą pełnić funkcję reduktora w reakcjach CuAAC same utleniając się do odpowiednich aldehydów czy ketonów.<sup>237,238,248</sup> Dodatkowo może dochodzić do homosprzęgania alkinów, które również przyczynia się do redukcji Cu(II) do Cu(I).<sup>249,250</sup> W tabeli 18 zestawiono wyniki otrzymane w trakcie dobierania warunków prowadzenia reakcji CuAAC. W przypadku katalizatorów **26** oraz **27** dodatek askorbinianu sodu nie był konieczny, jednakże zastosowanie zasady okazało się nieodłącznym elementem prowadzenia reakcji. Warto tutaj wspomnieć, że katalizatory posiadające miedź na drugim stopniu utlenienia (**28** oraz **29**) nie wymagały zastosowania zasady. Użycie zasady nie tylko podwyższa koszty prowadzenia samej syntezy, lecz na etapie wyizolowywania produktu jest kolejnym elementem, z którego należy oczyścić powstający produkt. Nie jest to trudne, zważywszy na zastosowanie separacji magnetycznej, jednakże stanowi dodatkowy etap oczyszczania produktu, co może mieć znaczenie biorąc pod uwagę zastosowania technologiczne.

Tabela 18: Dobór warunków prowadzenia reakcji CuAAC.

Lp.	Kat.	Rozpuszczalnik	Temp.	Askorbinian sodu	Zasada <sup>[a]</sup>	Czas [godz]	Wydajność <sup>[b]</sup> [%]
1	<b>CuCl</b> <sup>[c]</sup>	THF	40 °C	-	DIPEA	24	0
2	<b>26</b>	THF	40 °C	-	DIPEA	24	80
3	<b>26</b>	MeOH	T. wrz.	-	DIPEA	3	49
4	<b>27</b>	THF	40 °C	-	DIPEA	24	77
5	<b>27</b>	MeOH	T. wrz.	-	DIPEA	3	62
6	<b>CuCl<sub>2</sub></b> <sup>[c]</sup>	MeOH	T. wrz.	+	-	3	20
7	<b>28</b>	MeOH	T. pok.	+	-	24	39
8	<b>28</b>	MeOH	T. wrz.	+	-	3	56
9	<b>28</b>	MeOH	T. wrz.	-	-	3	86
10	<b>29</b>	MeOH	T. pok.	+	-	24	32
11	<b>29</b>	MeOH	T. wrz.	+	-	3	96
12	<b>29</b>	MeOH	T. wrz.	-	-	3	80

[a] Użyto 2 rów. mol. zasady. [b] Wydajność wyizolowanego produktu. [c] Katalizator użyto w ilości 1 mol%. Wszystkie katalizatory były użyte w stosunku 0,2/5 mmola bromku benzylu/mg katalizatora. Przybliżona ilość katalizatora w mol% wyniosła 5%, 5%, 2% oraz 3% odpowiednio dla katalizatorów **26**, **27**, **28** oraz **29** (obliczono za pomocą SEM/EDX).

Następnym krokiem było dobranie optymalnej ilości katalizatora do przeprowadzenia dalszych testów katalitycznych. W tym celu przeprowadzono modelową reakcję CuAAC (Schemat 9) stosując różny dodatek katalizatora heterogenicznego (Wykres 2). Ze względu na bardzo dobrą aktywność i niższy koszt otrzymywania, do dalszych badań wybrano katalizatory **28** oraz **29**. Reakcje CuAAC były prowadzone w metanolu w temperaturze wrzenia przez 3 godziny. Nie stosowano dodatku zasady, jednakże ze względu na lepsze rezultaty prowadzenia reakcji w obecności reduktora, do mieszaniny reakcyjnej dodawano askorbinian sodu (0,04 mmola).

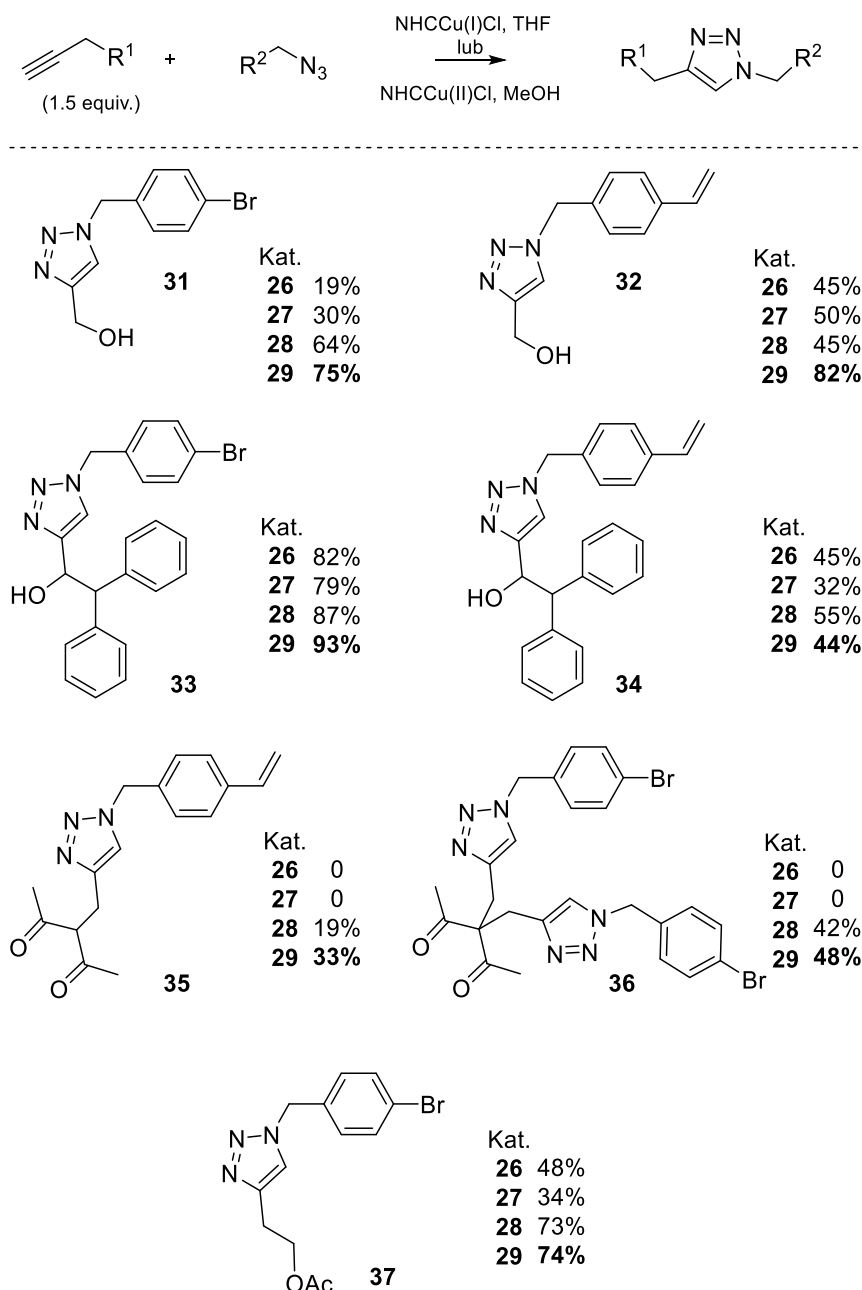


Wykres 2: Dobór ilości katalizatora w reakcji CuAAC w stosunku do bromku benzylu (mmol bromku benzylu/mg katalizatora **28** i **29**) (A) 0,2/10; (B) 0,2/5 oraz (C) 0,2/2,5.

Najwyższą aktywność katalityczną uzyskano stosując 5 mg katalizatora w stosunku do 0,2 mmola bromku benzylu (np. wydajność 96% w przypadku katalizatora **29**). Badania nad ilością stosowanego katalizatora wykazują na pewne zależności, mianowicie aktywność katalizatora jest mniejsza przy mniejszym jego dodatku (mniej centrów katalitycznie aktywnych). Zaskakujący może być fakt słabnącej aktywności katalizatora, gdy użyjemy go więcej (Wykres 2, kolumna A). Jest to prawdopodobnie spowodowane zbyt dużym „stężeniem” fazy stałej, co powoduje aglomerację nanocząstek (spowodowaną silnym oddziaływaniem rdzeni magnetycznych nanocząstek). W rezultacie prowadzi to do zmniejszenia dostępności centrów aktywnych katalizatora i zmniejszenia jego aktywności. W aspekcie tych danych należy wnioskować, iż ilość zastosowanego katalizatora zaczepionego na MNP powinna być dobrana tak aby zapewnić optymalne warunki prowadzenia syntezy. Taki wniosek wysnuła również grupa Yokomatsu badająca heterogeniczne katalizatory miedziowe - kompleksy EDTA stosowane do *N*-arylowania amin.<sup>169</sup>

### 6.2.2 BADANIE AKTYWNOŚCI KATALITYCZNEJ W STOSUNKU DO RÓŻNYCH AZYDKÓW ORAZ ALKINÓW

W celu zbadania tolerancji katalizatora na obecność różnych grup funkcyjnych i aktywność względem różnych azydków oraz alkinów przeprowadzono szereg reakcji zachodzących według mechanizmu CuAAC. Wyniki zaprezentowano na schemacie 10 (katalizatory stosowano w stosunku 0,2 mmola azydku/5 mg katalizatora).

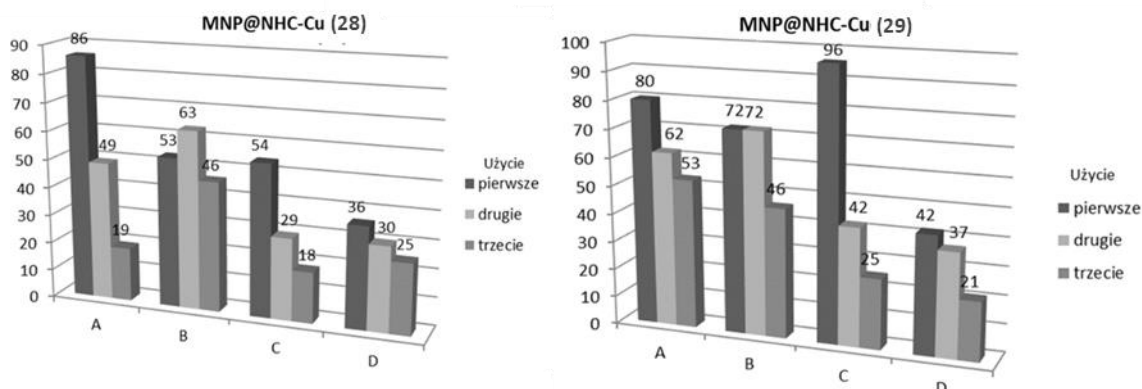


Schemat 10: Badanie aktywności katalitycznej kompleksów Cu(I) oraz Cu(II) w reakcjach azydków z alkinami.

Kompleksy miedzi(I) wykazują bardzo małą aktywność w stosunku do zaprezentowanych reakcji, a w niektórych przypadkach (związki nr **35** oraz **36**) nie zaobserwowano powstawania produktów. Z tego względu zastosowano dodatek askorbinianu sodu aby zmniejszyć ryzyko utlenienia katalizatora podczas prowadzenia reakcji, jednakże ten zabieg nie podniósł wydajności prowadzonych procesów. Jak można zaobserwować na schemacie 10, katalizatory przygotowane z  $\text{CuCl}_2$  (**28** oraz **29**) wykazują o wiele większą aktywność katalityczną niż te przygotowane z  $\text{CuCl}$  (**26** oraz **27**). Praktycznie w większości testowanych reakcji katalizator **29** wykazywał lepszą aktywność (poza reakcją prowadzącą do powstania produktu **34**). Katalizator **29** wykazuje również dobrą aktywność w reakcjach zatłoczonych alkinów (np. produkt **33** powstający w reakcji 1,1-difenylobut-3-yn-2-olu z 1-(azydometylo)-4-bromobenzenem).

### 6.2.3 PONOWNE UŻYCIĘ KATALIZATORA

Ze względu na bardzo dobrą aktywność katalizatorów **28** oraz **29** postanowiono zbadać ich zachowanie podczas ponownego użycia. Katalizatory po pierwszym użyciu były przemywane odpowiednimi rozpuszczalnikami (jednokrotnie wodą oraz trzykrotnie metanolem) i suszone przez 12 h. Tak przygotowane katalizatory użyto ponownie w modelowej reakcji. Poniżej (Wykres 3) zaprezentowano wyniki recyklingu otrzymane w zależności od ilości użytego katalizatora. Dodatkowo badano aktywność katalizatorów bez dodatku reduktora (askorbinianu sodu).



Wykres 3: Wydajności reakcji bromku benzylu z alkoholem propargilowym z katalizatorami **28** (lewa strona) oraz **29** (prawa strona) podczas ponownego użycia. Reakcje prowadzono stosując różny stosunek katalizatora do substratu (bromku benzylu) w mmol/mg: (A) 0,2/10 bez dodatku askorbinianu sodu; (B), (C) i (D) – odpowiednio 0,2/10, 0,2/5 oraz 0,2/2,5, z dodatkiem askorbinianu sodu.

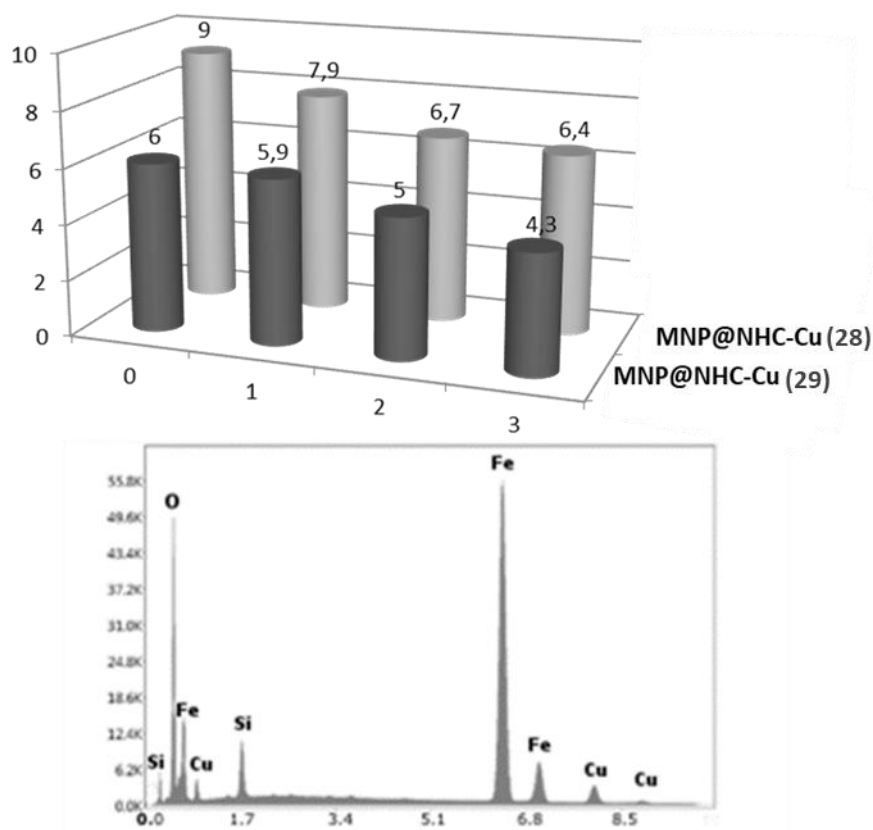
Pomimo dobrej aktywności katalizatorów **28** oraz **29** przy pierwszym użyciu, ich zachowanie przy ponownym użyciu zmienia się. Uzyskane wydajności są mniejsze, co może świadczyć o deaktywacji katalizatorów podczas prowadzenia reakcji.

Badania aktywności katalizatorów w zależności od ich ilości (Wykres 3, kolumny B, C oraz D) wykazały, że największe wydajności po ponownym użyciu uzyskano używając 20 mg katalizatora (stosunek substrat/katalizator 0,2/10, Wykres 3, kolumna B) **28** oraz **29** uzyskując wydajności odpowiednio po drugim i trzecim użyciu: 63% oraz 46% (**28**) oraz 72% i 46% (**29**). Zależność ta spowodowana jest prawdopodobnie dużą liczbą centrów aktywnych w takiej ilości katalizatora, która nie została dezaktywowana przy pierwszym użyciu (nie brała udziału w pierwszej reakcji z powodów omówionych wyżej). Przy ponownym zastosowaniu właśnie te centra mogły być aktywne, co powoduje zwiększenie wydajności po drugim i trzecim użyciu w stosunku do reakcji, w której katalizatora użyto mniej (Wykres 3, kolumna C oraz D). Wysoka aktywność katalizatorów **28** oraz **29** była obserwowana, podczas pierwszego użycia, nawet wtedy gdy nie stosowano askorbinianu sodu, jednakże przy ponownych powtórzeniach dużo lepsze rezultaty obserwowano w obecności reduktora (Wykres 3, kolumna B).

### 6.2.4 BADANIA ZAWARTOŚCI MIEDZI W KOMPLEKSACH 26, 27, 28 ORAZ 29



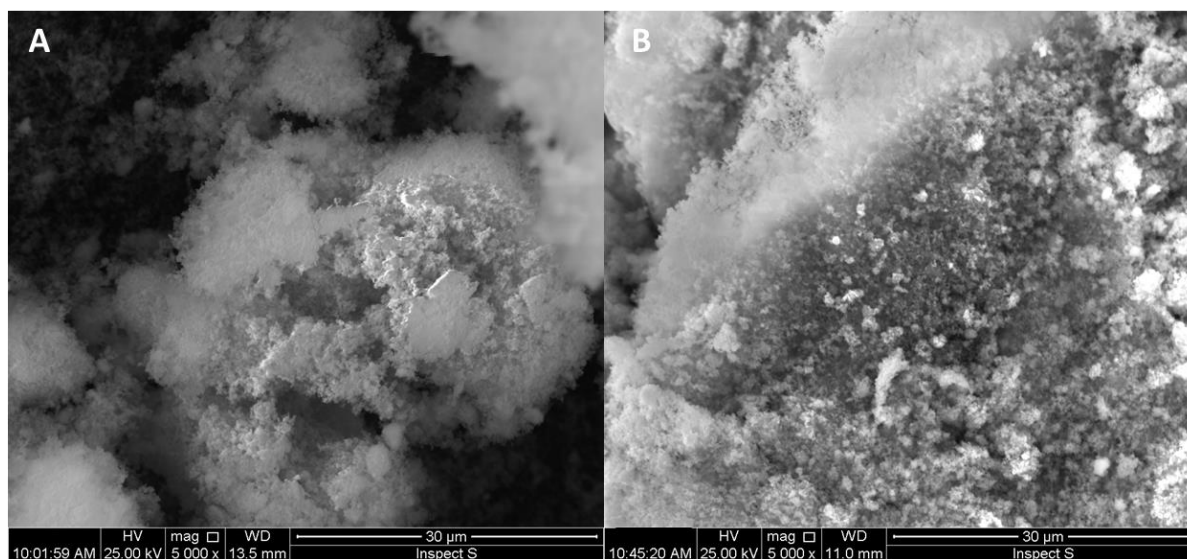
Zawartość miedzi w przygotowanych kompleksach badano z użyciem SEM/EDX. Badania wykazały, że kompleksy MNP@NHC-Cu(I) **26** oraz **27** posiadają zawartość miedzi na poziomie 17% masowych a kompleksy **28** oraz **29** odpowiednio 6 i 9% masowych. Na podstawie wyników pomiaru zawartości miedzi nie można bezpośrednio wywnioskować różnic w aktywności kompleksów. Pomimo większej zawartości miedzi w strukturze katalizatora heterogenicznego kompleksów **26** oraz **27**, nie wykazywały one większej aktywności w reakcjach CuAAC niż kompleksy **28** oraz **29**. Jednakże porównując zawartość miedzi pomiędzy kompleksami **28** a **29** można wnioskować, iż układ zawierający bardziej zatłoczony sterycznie ligand (posiadający podstawnik 2,6-bis(difenylometylo)-4-metyloanilinowy - **25**) wykazuje lepsze właściwości kompleksujące niż ten mniej zatłoczony. W celu zbadania czy dezaktywacja kompleksów **28** oraz **29** podczas ponownego użycia jest spowodowana „wyciekaniem” jonów miedzi (do medium reakcyjnego), zbadano zawartość miedzi w katalizatorach po każdym użyciu (Rysunek 13).



Rysunek 13: Zawartość miedzi w kompleksach **28** oraz **29** przed i po każdym kolejnym zastosowaniu (górną część) oraz przykładowy pomiar SEM/EDX kompleksu **29** po trzech zastosowaniach.

Zauważono nieznaczne różnice w zawartości jonów miedzi. W przypadku katalizatora **28** obserwuje się spadek zawartości miedzi po każdym kolejnym użyciu o 2, 15 i 14% (odpowiednio po pierwszym, drugim i trzecim użyciu), natomiast w kompleksie **29** zawartość jonów miedzi spada o 12, 15 i 4% (odpowiednio po pierwszym, drugim i trzecim użyciu). Z danych tych wynika jednoznacznie, że sam „wyciek” jonów miedzi nie jest jedynym czynnikiem dezaktywującym katalizator, ponieważ spadek zawartości miedzi jest bardzo mały w porównaniu do spadku wydajności prowadzonych procesów (spadek wydajności dla

katalizatora **29** wyniósł 52 oraz 40% podczas kolejnych zastosowań - Wykres 3, kolumna C). Dodatkowym wyjaśnieniem zmiany aktywności katalizatorów może być ich zanieczyszczenie przez produkty uboczne.



Rysunek 14: Przykładowe zdjęcie SEM katalizatora **29** przed zastosowaniem (A) i po drugim użyciu (B).

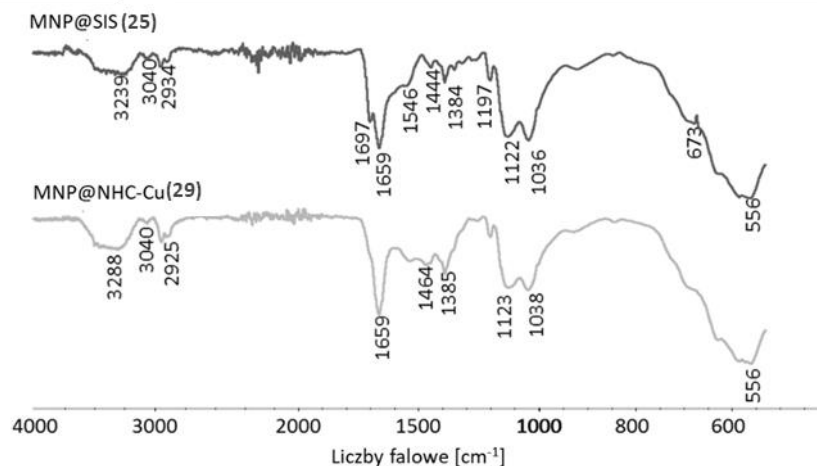
Obecność jonów miedzi w mieszaninie poreakcyjnej badana była również za pomocą atomowej spektroskopii absorpcyjnej (ASA). Wyniki pokazują, że największe stężenie jonów miedzi występuje w przypadku katalizatorów **26** oraz **27** (odpowiednio 65,34 µg/ml oraz 256,45 µg/ml). Znacznie mniejsze stężenie jonów miedzi obserwowano w przypadku katalizatorów **28** oraz **29** (odpowiednio 7,94 µg/ml oraz 2,22 µg/ml). Otrzymane wyniki potwierdzają mniejszą stabilność kompleksów miedzi(I) zaczeponych na nanocząstkach magnetycznych niż katalizatorów zawierających miedź na drugim stopniu utlenienia.

### 6.2.5 CHARAKTERYSTYKA OTRZYMANYCH KOMPLEKSÓW

#### 6.2.5.1 SPEKTROSKOPIA FT-IR

Analizy wykonane za pomocą spektroskopii w podczerwieni wykazały obecność pożądaných grup funkcyjnych po dokonanej modyfikacji chemicznej, w przypadku każdego badanego prekursora (24, 25) oraz katalizatora (26-29). Przykładowe widma zaprezentowano na rysunku 15. Wskazują one na obecność drgań wiązań znajdujących się w prekursorze **25** jak i katalizatorze **29**. W widmie prekursora **25** możemy zaobserwować drgania rozciągające wiązań C-H pierścienia aromatycznego ( $3040\text{ cm}^{-1}$ ), wiązań C-H alifatycznych ( $2934\text{ cm}^{-1}$ ) oraz drgania wiązań C-H obecnych w centrum prekarbenowym pierścienia imidazoliniowego ( $1697\text{ cm}^{-1}$ ). Intensywność tego ostatniego maleje po reakcji kompleksowania jonami miedzi(II) – produkt **29**. Taką samą tendencję obserwowano również w widmach prekursora **24** oraz kompleksów miedziowych **26**, **27** oraz **28**. Dodatkowo za pomocą

spektroskopii w podczerwieni badano strukturę katalizatorów po ponownym użyciu, nie zaobserwowano znaczących zmian w wyglądzie widm FT-IR.

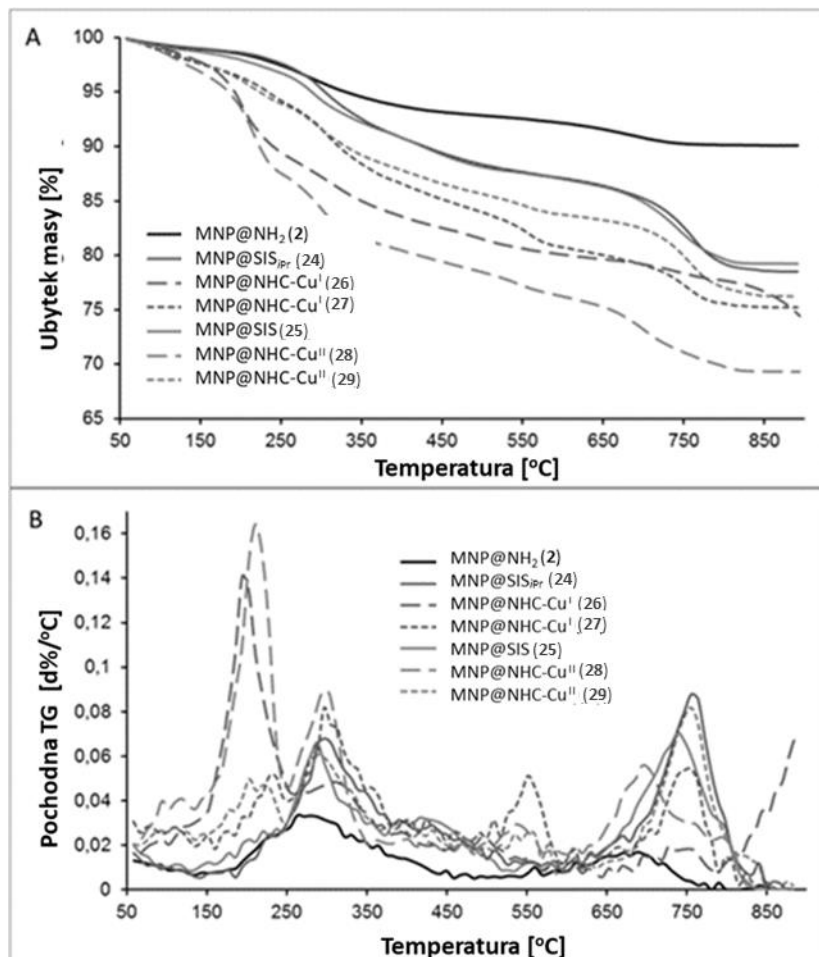


Rysunek 15: Widma FT-IR soli imidazoliowej zaczepionej na nanocząstkach magnetycznych **25** oraz jej kompleksu z miedzią **29**.

#### 6.2.5.2 ANALIZA TERMOGRAWIMETRYCZNA

W celu zbadania zmian zachodzących w trakcie otrzymywania katalizatorów miedziowych przeprowadzono analizę termogravimetryczną produktów **24-29**. Termogramy TG oraz pochodne DTG umieszczono na rysunku 16. Zaobserwowano wzrost ubytku masy w produktach **24** oraz **25** (21%) w stosunku do wyjściowych nanocząstek MNP@NH<sub>2</sub> (10%). Podobnie jak w przypadku prekursora **11** ubytek masy związany jest z degradacją powłoki aminosiloksanowej oraz ligandów imidazoliniowych obecnych na powierzchni nanocząstek **24** oraz **25**. W produktach **26-29** (katalizatory miedziowe) ubytek masy w poszczególnych próbkach był większy niż w wyjściowych solach (odpowiednio po 25% dla kompleksów **26** oraz **27**, 31% dla kompleksu **28** oraz 24% dla **29**). Termogramy TG oraz DTG otrzymanych nanostruktur wskazują na trzystopniowy ubytek masy w zakresach 150–240 °C, 250–370 °C oraz 640–830 °C. Pierwsze dwa zakresy odpowiadają najprawdopodobniej rozpadowi części imidazoliniowej zaczepionej na nanocząstkach, podczas gdy trzeci skok, z maksimum w temperaturze 755 °C, związany jest z rozkładem powłoki siloksanowej. Z krzywych DTG możemy wywnioskować, że katalizatory zaczepione na nanocząstkach magnetycznych zawierające miedź na pierwszym stopniu utlenienia (**26** oraz **27**) są mniej stabilne niż odpowiednie kompleksy miedzi(II) – zaobserwowano szybszy rozkład katalizatorów **26** oraz **27**. W ich przypadku pierwszy krok degradacji rozpoczyna się wcześniej osiągając maksimum w temperaturach odpowiednio 202 °C oraz 210 °C. W układach **28** oraz **29** szybkość ubytku masy jest różna, dodatkowo trudno jest wyznaczyć maksymalną temperaturę rozkładu z powodu szerokich zakresów temperatur rozkładu. Pierwsze dwa stopnie ubytku masy zlewają się w jeden szeroki pik występujący w zakresie temperatur 150-390 °C. Różnice w wyglądzie krzywych

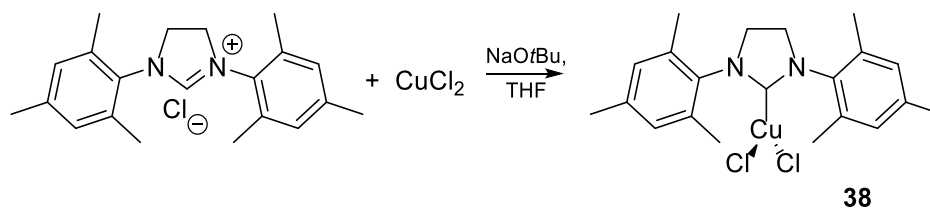
termograwimetrycznych produktów **28** oraz **29** wskazują na inną strukturę chemiczną powłoki otaczającej nanocząstki magnetyczne. Dodatkowo wykonano analizę termograwimetryczną kompleksu **29** po pierwszym zastosowaniu w modelowej reakcji CuAAC. Nie zaobserwowano znaczących zmian w rozpadzie termicznym tychże nanocząstek w porównaniu do wyjściowego kompleksu **29**.



Rysunek 16: Termogramy TG oraz DTG nanocząstek **24-29** oraz nanocząstek pokrytych powłoką aminosiloksanową MNP@NH<sub>2</sub>(**2**).

### 6.2.6 SYNTEZA KOMPLEKSÓW NHC-CU(II) W ROZTWORZE

Chcąc porównać aktywność kompleksów MNP@NHC-Cu(II) zaczepionych na fazie stałej do aktywności katalizatora homogenicznego, postanowiono zsyntezować podobny kompleks w roztworze. Przygotowano reakcję chlorku miedzi(II) z chlorkiem 1,3-bismezytyloimidazoliniowym (jedna z najczęściej używanych soli do syntezy kompleksów NHC-metal). Reakcję prowadzono w bezwodnych warunkach stosując węgiel potasu jako zasadę. W wyniku procesu otrzymano pomarańczowy osad, który nie był oczekiwanym produktem. Zmieniono zatem procedurę otrzymywania katalizatora, zgodnie z procedurą przedstawioną przez Nolana.<sup>239</sup> Zastosowano *tert*-butanolan sodu jako zasadę, a reakcję przeprowadzono w bezwodnym THF, w temperaturze pokojowej (Schemat 11).



Schemat 11: Synteza kompleksu NHC-Cu(II) w roztworze, zaprezentowana struktura katalizatora jest hipotetyczna - nie udało się zanalizować produktu za pomocą metod spektroskopowych.

Zaobserwowano wydzielenie się niebieskiego osadu, który przesączono. Niestety osad szybko przybrał zieloną barwę a analiza spektroskopowa nie wykazała obecności produktu – katalizatora miedziowego. Proces powtórzono jednak ponownie, a surowy produkt, otrzymany w wyniku odparowania rozpuszczalnika, (około 5 mg, 1 mol%) zastosowano natychmiast do reakcji CuAAC (bromku benzyłu z alkoholem propargilowym), reakcję prowadzono w etanolu ze względu na bardzo słabą rozpuszczalność katalizatora w metanolu. W wyniku tak przeprowadzonej reakcji otrzymano produkt **30** z wydajnością 58%. Jest to wydajność dużo mniejsza od tej, którą wykazują katalizatory heterogeniczne prezentowane w tej pracy. Warto jednak dodać, że aktywność otrzymanego katalizatora jest większa niż czystej soli  $\text{CuCl}_2$  (20%, Tabela 18). Doniesienia literaturowe pokazują, że tego typu kompleksy (NHC-Cu(II)) nie wykazują dużej stabilności.<sup>251–257</sup> Dodatkowo, procedury opisane w literaturze często prowadzą do otrzymania soli haloimidyniowej a nie samego kompleksu.<sup>258,259</sup> Z tych powodów nie kontynuowano tego wątku pracy.

Podsumowując, opracowano syntezę kompleksów NHC-miedź na nanocząstkach magnetycznych. Zbadano wpływ budowy ligandu NHC oraz stopnia utlenienia miedzi obecnej w kompleksie na aktywność katalityczną tychże kompleksów. Okazuje się, iż najbardziej aktywne były kompleksy miedzi(II) zarówno, gdy w reakcji stosowany był reduktor, jak i w reakcjach bez reduktora (askorbinianu sodu). Spośród kompleksów miedzi(II) większą aktywność wykazywał ten, który posiadał bardziej zatłoczony sterycznie ligand NHC (katalizator **29**). Warto zaznaczyć, iż prezentowany przykład jest jednym z pierwszych opisujących zastosowanie kompleksów NHC-Cu(II) w reakcji CuAAC. Wyniki prac opublikowano w *Journal of Catalysis* **2018**, 362, 46–54<sup>260</sup>.

## PODSUMOWANIE

Bezpośrednia synteza soli imidazoliniowych na powierzchni nanocząstek magnetycznych stanowi cenną metodę przygotowania kompleksów metaloorganicznych na powierzchni nanocząstek magnetycznych. Ta metoda pozwala na wydajne otrzymanie kompleksów karbenów *N*-heterocyklicznych z metalami przejściowymi takimi jak pallad czy miedź. Synteza takich kompleksów nie wymaga stosowania skomplikowanych procedur syntetycznych. Większość reakcji prowadzona jest bezrozpuszczalnikowo (oprócz reakcji tworzenia prekursora **25** i otrzymywania kompleksów palladu **12** i miedzi **26-29**). Niestety nie unika się w niej stosowania dużego nadmiaru odczynników (np. dichloroetanu czy odpowiednich

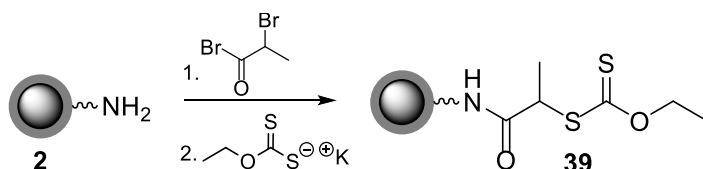
amin aromatycznych) jednakże po każdej syntezie nieprzereagowany substrat był odseparowywany od produktu i oczyszczany (za pomocą destylacji czy krystalizacji) i ponownie używany. Opracowana procedura nie wymaga użycia zaawansowanych technik oczyszczania produktów zaczepionych na nanocząstkach, służy do tego separacja magnetyczna. Za pomocą magnezu np. neodymowego w wydajny sposób oddziela się zmodyfikowane nanocząstki od medium reakcyjnego. Bardzo mały rozmiar fazy stałej (duży stosunek powierzchni właściwej nanocząstki do jej masy) zwiększa dostępność centrów aktywnych podczas prowadzenia reakcji katalitycznych. Warto zaznaczyć, że opisana procedura bezpośredniej syntezy kompleksów NHC-metal na powierzchni nanocząstek magnetycznych stała się przedmiotem patentu, który uzyskał prawa ochronne w 2017 roku.<sup>261</sup> Otrzymane kompleksy metaloorganiczne zaczepione na powierzchni nanocząstek zostały z powodzeniem wykorzystane jako katalizatory w reakcji sprzęgania C-C typu Hecka (kompleks 12) oraz cykloaddykcji azydek-alkin (katalizatory **26-29**).

## ROZDZIAŁ 7: TWORZENIE POWŁOK POLIMEROWYCH NA POWIERZCHNI NANOCZĄSTEK MAGNETYCZNYCH

Bezpośrednia synteza ligandów służących do tworzenia kompleksów metaloorganicznych na powierzchni nanocząstek niesie ze sobą wiele korzyści, które opisano w poprzednim rozdziale, jednakże posiada również pewne wady. Są to między innymi mała liczba wprowadzonych centrów aktywnych (ograniczona przez liczbę grup funkcyjnych dostępnych na powierzchni nanocząstki i przez wydajność prowadzonych reakcji) oraz trudność w identyfikacji otrzymanego materiału (brak bezpośredniej metody analizy). W celu ograniczenia tych wad postanowiono wprowadzić ligandy kompleksujące za pomocą reakcji polimeryzacji inicjowanej bezpośrednio z powierzchni nanocząstek. Ze względu na dużą stabilność i odporność na czynniki zewnętrzne polimerów winylowych, do badań wybrano polimeryzacją rodnikową typu RAFT/MADIX (z ang. *Reversible Addition-Fragmentation chain Transfer/Macromolecular Design via Interchange of Xanthanes* - polimeryzacja z odwracalnym addycyjno-fragmentacyjnym przeniesieniem łańcucha/polimeryzacja z udziałem ditiowęglanów (ksantogenianów)). W metodzie tej do przeprowadzenia reakcji używa się dodatku niewielkiej ilości ditiowęglanu, które zapewniają kontrolę poprzez proces odwracalnej addycji-fragmentacji na końcach wzrastających łańcuchów polimerowych. Zastosowanie tego typu polimeryzacji pozwala na kontrolę wzrostu łańcucha, dyspersyjności polimerów oraz na budowę polimerów o ciekawej architekturze – np. polimerów blokowych.<sup>262–264</sup> W przypadku tworzenia powłok polimerowych na nanocząstkach magnetycznych, polimeryzacja MADIX pozwala na łatwą kontrolę grubości powłoki, umożliwia wprowadzenie wielu różnych grup funkcyjnych na ich powierzchnię oraz zsyntezowanie powłok o dużej trwałości i wytrzymałości na warunki zewnętrzne (np. pH). W celu uzyskania powłoki polimerowej posiadającej właściwości kompleksujące zsyntezowano kilka nowych monomerów dwufunkcyjnych. Związki te zawierały wiązanie podwójne zdolne do polimeryzacji rodnikowej oraz grupy funkcyjne o właściwościach kompleksujących np. metale przejściowe.

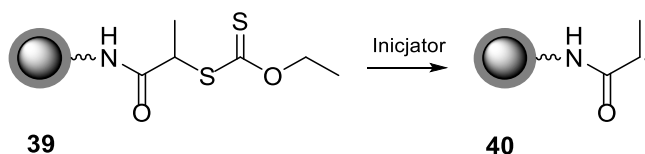
### 7.1 NANOCZĄSTKI ZMODYFIKOWANE DITIOWĘGLANEM

Technika polimeryzacji RAFT/MADIX wykorzystuje ditiowęglany jako czynniki kontroli wzrostu łańcucha. Ditiowęglan zsyntezowano na nanocząstkach magnetycznych, aby zapewnić wzrost łańcucha polimerowego bezpośrednio z ich powierzchni. Zastosowano w tym celu reakcję tworzenia wiązania amidowego. Synteza została opracowana w Zakładzie Chemii Produktów Naturalnych w grupie dr hab. Agnieszki Z. Wilczewskiej i opisana w 2014 roku w *Macromolecular Chemistry and Physics*<sup>226</sup>. W przypadku tej syntezy nanocząstki z grupami aminosiloksanowymi **2** traktuje się bromkiem kwasu 2-bromopropionowego. Otrzymany po izolacji i oczyszczaniu produkt poddaje się reakcji substytucji nukleofilowej z solą potasową ditiowęglanu etylowego (Schemat 12).<sup>226</sup>



Schemat 12: Synteza ditiowęglanu na powierzchni nanocząstek magnetycznych.

Podczas inicjacji reakcji polimeryzacji, ditiowęglan reaguje z wolnym rodnikiem powstałym w wyniku rozpadu klasycznego inicjatora polimeryzacji rodnikowej (np. AIBN - *N,N*-azobisisobutyronitryl). W rezultacie, wiązanie C-S ulega dysocjacji homolitycznej, tworząc nowy, drugorzędowy wolny rodnik, który następnie reaguje z monomerem, dając makrorodnik stanowiący początek łańcucha polimerowego (Schemat 13).

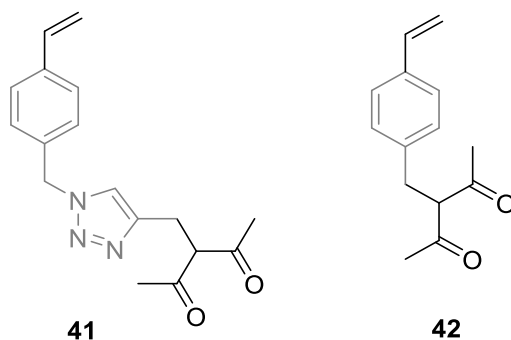


Schemat 13: Reakcja ditiowęglanu z inicjatorem rodnikowym.

Pozwala to na syntezę powłoki polimerowej bezpośrednio z powierzchni nanocząstki magnetycznej, co gwarantuje stabilność układu (polimer jest związany kowalencyjnie z nanocząstką).

## 7.2 POCHODNE ACETYLOACETONU JAKO LIGANDY KOMPLESUJĄCE

Ze względu na znane właściwości kompleksujące acetyloacetonu, postanowiono zsyntezować powłokę polimerową zawierającą pochodną acetyloacetonową w łańcuchu bocznym. W tym celu przygotowano odpowiednie monomery winylowe posiadające funkcję acetyloacetonową. Zsyntezowano dwie pochodne różniące się budową łącznika łączącego funkcję winylową z częścią kompleksującą monomeru (Rysunek 17).

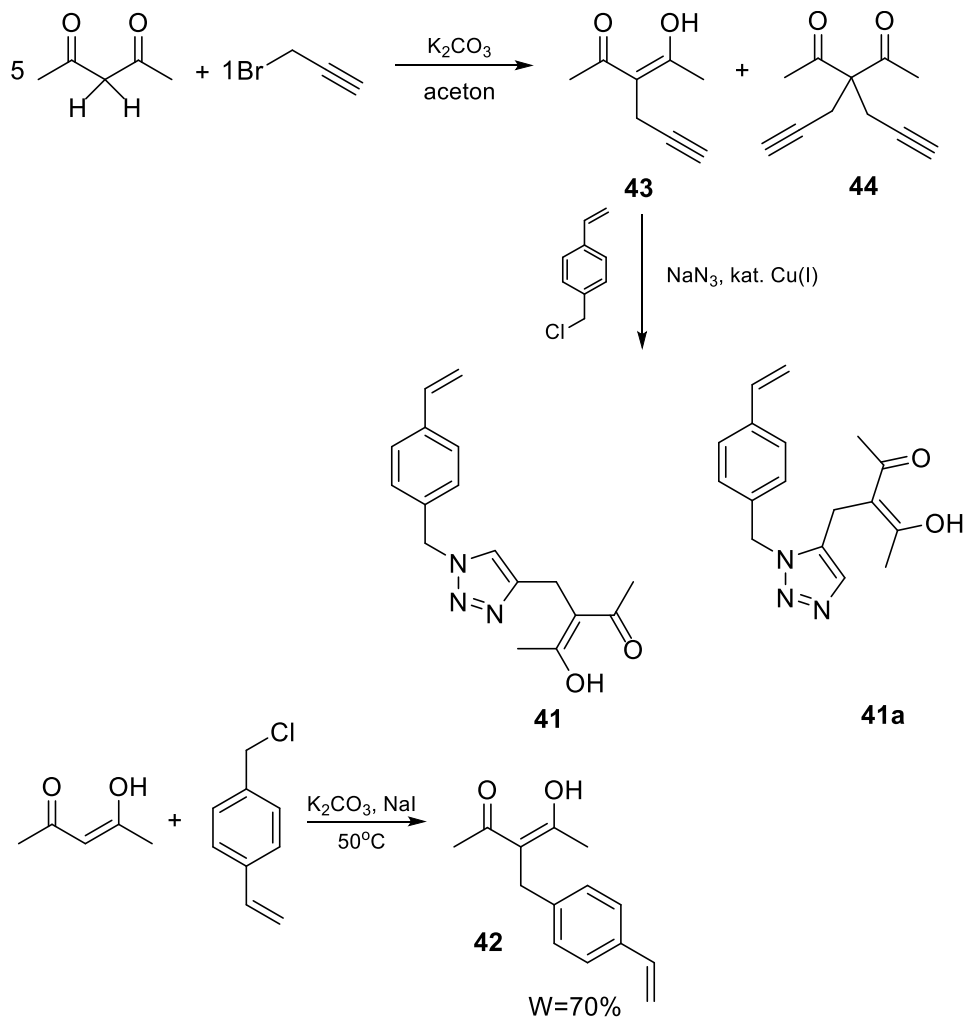


Rysunek 17: Dwufunkcyjne pochodne acetyloacetonu, różniące się łącznikiem (szary kolor) pomiędzy pierścieniem aromatycznym a grupą kompleksującą.

Synteza monomeru **41** została przeprowadzona w wyniku dwuetapowej ścieżki obejmującej reakcję bromku propargilu z acetyloacetonem a następnie z chlorkiem 4-winylobenzylu. Reakcję acetyloacetonu z bromkiem propargilu w stosunku 5:1 prowadzono w acetonie.<sup>265</sup> Zachowanie odpowiedniego stosunku acetyloacetonu do bromku propargilu wpływa znacząco na wydajność syntezy. Gdy stosowano mniejszą ilość acetyloacetonu jako produkt uboczny powstawał związek podwójnie podstawiony w pozycji



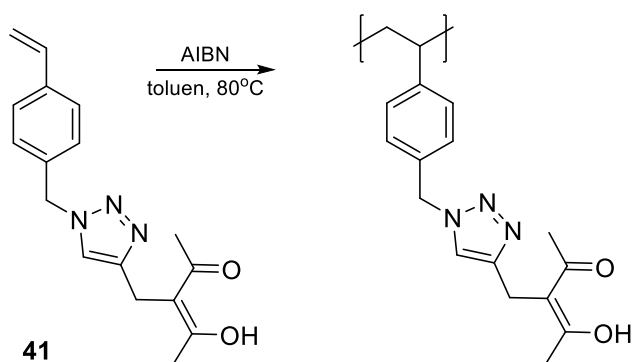
3 (związek 44, Schemat 14), jest to związane z kwaśnym charakterem protonów obecnych przy atomie węgla, w pozycji 3, acetyloacetonu. Protony te są bardzo podatne na działanie środowiska zasadowego, np. węglanu potasu. W celu zmniejszenia do minimum powstawania produktu ubocznego **44**, bromek propargilu dwukrotnie rozcieńczono w acetonie i taki roztwór powoli wkraplano do mieszaniny reakcyjnej. Zabieg ten zapobiegał tworzeniu się miejscowego wysokiego stężenia bromku propargilu w mieszaninie reakcyjnej, co sprzyjało powstawaniu produktu monopodstawionego.



Schemat 14: Synteza pochodnych acetyloacetonu.

W ostatnim etapie zastosowano katalizowaną miedzią reakcję typu “click” (CuAAC). Pochodną acetyloacetonu **43** poddano reakcji z chlorkiem 4-winylobenzylu otrzymując dwufunkcyjny monomer **41**. Reakcję prowadzono w temperaturze 40 °C (w tej temperaturze nie obserwowano przebiegu polimeryzacji chlorku 4-winylobenzylu) otrzymując produkt z wydajnością 75%. Analiza spektroskopowa oraz chromatograficzna (NMR oraz HPLC) wykazała, iż w wyniku tej reakcji powstaje mieszanina dwóch regioizomerycznych 1,2,3-triazoli podstawionych odpowiednio w pozycjach 1,4 oraz 1,5. Powstawały one w stosunku molowym 3:1 – stosunek wyznaczono z widm NMR posiłkując się doniesieniami literaturowymi<sup>266</sup>, z których wynika, że proton w pierścieniu triazolowym izomeru 1,5 jest bardziej odśniani niż taki sam proton w izomerze 1,4 i w rezultacie pojawia się w widmie przy większych

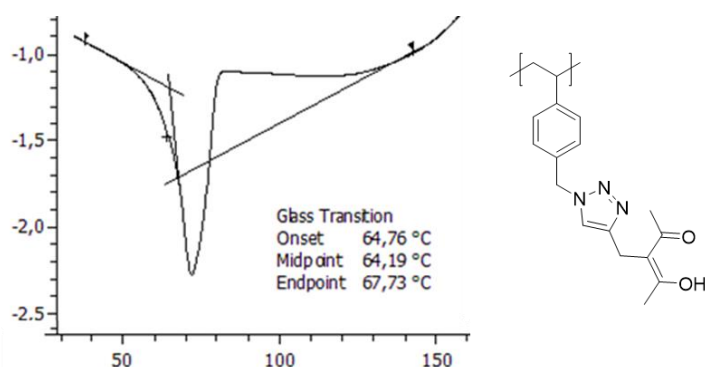
przesunięciach chemicznych. Oba regioizomery w warunkach zbierania widm NMR pozostają w formie enolowej. Zgodnie z doniesieniami literaturowymi w reakcji katalizowanej miedzią spodziewany jest produkt trwalszy kinetycznie czyli podstawiony 1,4 (41). Produkt 1,5 jest produktem termodynamicznie trwalszym i powinien powstawać w przewadze w reakcji prowadzonej w podwyższonej temperaturze.<sup>267</sup> Izomery te zidentyfikowano wykonując widma dwuwymiarowe (HSQC, HMBC oraz COSY). Związki rozdzielono za pomocą chromatografii kolumnowej. W dalszych badaniach wykorzystano, regioizomer powstający w przewadze, czyli 1,4-podstawiony 1,2,3-triazol (końcowa wydajność wyniosła 56%). W celu zbadania zdolności do polimeryzacji uzyskanych monomerów przeprowadzono polimeryzację w roztworze związku **41** (Schemat 15).



Schemat 15: Reakcja polimeryzacji w roztworze monomeru **41**

Polimeryzację prowadzono przez 24 godziny. Po tym czasie zaobserwowano wytrącenie się osadu z mieszaniny reakcyjnej (nastąpiło wykluczenie z roztworu łańcuchów polimerowych).

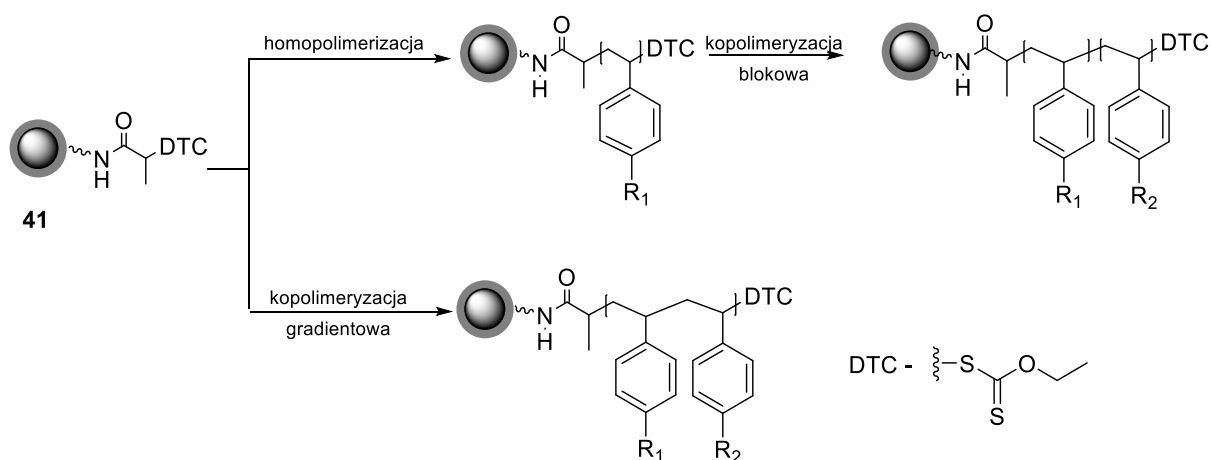
Otrzymano żółte ciało stałe nierozpuszczalne w żadnym dostępnym rozpuszczalniku. Otrzymany polimer scharakteryzowano za pomocą skaningowej kalorymetrii różnicowej (DSC), wyznaczając temperaturę zeszklenia  $T_g$  równą 64,19 °C (Rysunek 18).



Rysunek 18: Krzywa kalorymetryczna polimeru zsyntezowanego z monomeru **41**.

Monomer winylowy **42** (Rysunek 17) otrzymano w wyniku jednoetapowej reakcji acetyloacetonu z chlorkiem 4-winylobenzylu w obecności jodku sodu. Produkt uzyskano z wydajnością 70%. Monomery **41** oraz **42** poddano reakcji polimeryzacji inicjowanej bezpośrednio z powierzchni nanocząstek magnetycznych pokrytych ditiowęglaem **39**. Postanowiono zbadać wpływ składu i budowy powłoki

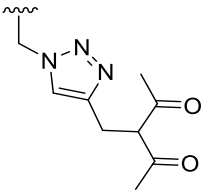
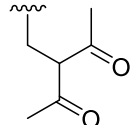
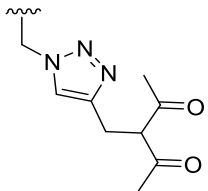
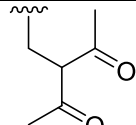
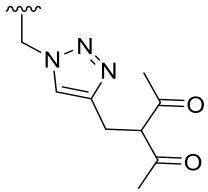
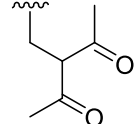
polimerowej na właściwości kompleksujące. W tym celu przygotowano powłoki polimerowe o trzech różnych budowach przestrzennych: homopolimer, kopolimer blokowy oraz kopolimer gradientowy. Do kopolimeryzacji użyto styrenu. Powłoka homopolimerowa zbudowana była z jednego rodzaju jednostek powtarzalnych, w tym przypadku pochodnych monomeru posiadającego właściwości kompleksujące (41, 42). Posiada ona najwięcej grup kompleksujących w porównaniu do innych typów tworzonych powłok. Jednakże bliskość, sąsiadujących ze sobą, dość rozbudowanych przestrzennie grup diketonowych w łańcuchu polimerowym może wpłynąć negatywnie na właściwości kompleksujące – nie wszystkie grupy będą mogły uczestniczyć w wiązaniu jonów metali. Dodatkowo, grupy aktywne znajdujące się przy samej powierzchni mogą być niedostępne ze względu na zawadę przestrzenną. Powłoka o budowie gradientowej powinna zapewnić odseparowanie od siebie merów posiadających grupy kompleksujące przez jednostki styrenu. Jak stwierdzono doświadczalnie, w przypadku polimeryzacji monomeru **41**, szybkość polimeryzacji jest znacznie mniejsza w porównaniu do polimeryzacji styrenu. Powinny się więc tworzyć kopolimery przy powierzchni bogatsze w jednostki styrenowe. Dodatkowe jednostki styrenu wbudowane pomiędzy mery z funkcjami kompleksującymi powinny zwiększyć dostępność do miejsc kompleksowania. Ostatni układ to powłoka o budowie blokowej. Zastosowanie nanocząstek zmodyfikowanych ditiowęglanem pozwala nie tylko na inicjowanie polimeryzacji bezpośrednio z powierzchni nanocząstek, ale również (ze względu na mechanizm polimeryzacji RAFT oraz obecność ditiowęglanu na końcach łańcuchów polimerowych) na tworzenie powłok polimerowych o budowie segmentowej. Postanowiono wykorzystać styren jako budulec pierwszej warstwy (pierwszy blok), a następnie dobudować warstwę kompleksującą (drugi blok). Takie podejście może zniwelować ewentualny negatywny wpływ jądra magnetycznego na właściwości kompleksujące powłoki polimerowej, a także zmniejszyć zawadę przestrzenną, gdyż mery kompleksujące będą oddalone od powierzchni nanocząstek (ramiona polimerów znajdują w większej odległości od siebie). Ideę syntezy powłok polimerowych przedstawiono na schemacie 16.



Schemat 16: Rodzaje powłok polimerowych otrzymane na powierzchni MNP.

Otrzymane hybrydy polimerowo-nieorganiczne oraz wyniki analizy termogravimetrycznej (% ubytku masy) przedstawiono w tabeli 19.

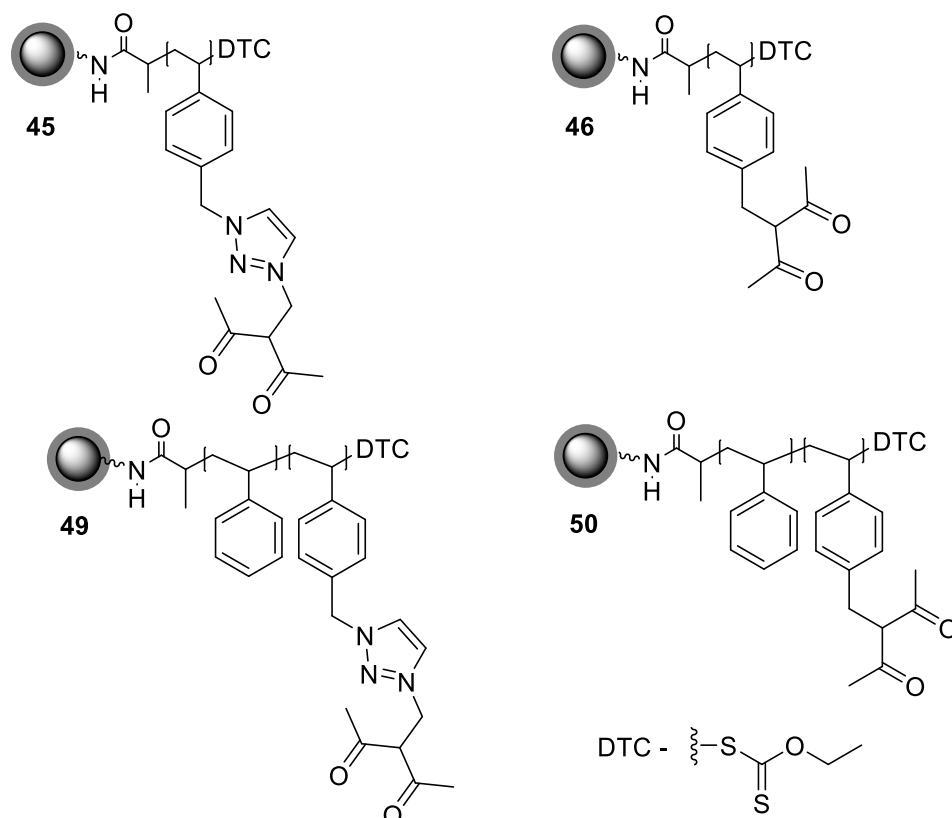
Tabela 19: Wyniki analizy TGA reakcji polimeryzacji wykonanych z powierzchni nanocząstek magnetycznych.

Typ powłoki polimerowej	Nr produktu	Monomer		% ubytku masy (TGA)
		R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	
Homopolimer	45		-	33
	46		-	34
Kopolimer gradientowy	47	H		23,5
	48	H		16,5
Kopolimer blokowy <sup>[a]</sup>	49	H		64
	50	H		17

[a] Ubytek masy wyliczony z krzywych TG nanocząstek magnetycznych pokrytych powłoką polistyrenową (pierwszy blok) wynosił 11%.

W celu otrzymania powłoki polimerowej o jak największej grubości przetestowano kilka rozpuszczalników, w których poprowadzono reakcje polimeryzacji: metanol, THF oraz toluen. Najlepsze wyniki – najgrubszą powłokę polimerową - otrzymano stosując toluen jako rozpuszczalnik. Reakcje polimeryzacji prowadzono w temperaturze 80 °C inicjując ją AIBN. Inicjator dodawano w trzech porcjach, na początku, po dwóch i po 16 godzinach prowadzenia reakcji, w celu zapewnienia stałego stężenia wolnych rodników w trakcie trwania polimeryzacji oraz aby zapobiec (przy zbyt dużym stężeniu) rekombinacji pierwotnej rodników inicjatora oraz rekombinacji rodników inicjatora ze wzrastającymi łańcuchami polimerowymi. To ostatnie prowadziłoby do tzw. „martwego” zakończenia łańcucha. Takie polimery nie byłyby zdolne do reakcji kopolimeryzacji, gdyż nie zawierałyby na końcach łańcuchów zdolnych do reinicjacji polimeryzacji grup ditiowęglanowych. Najwyższy przyrost masy zaobserwowano

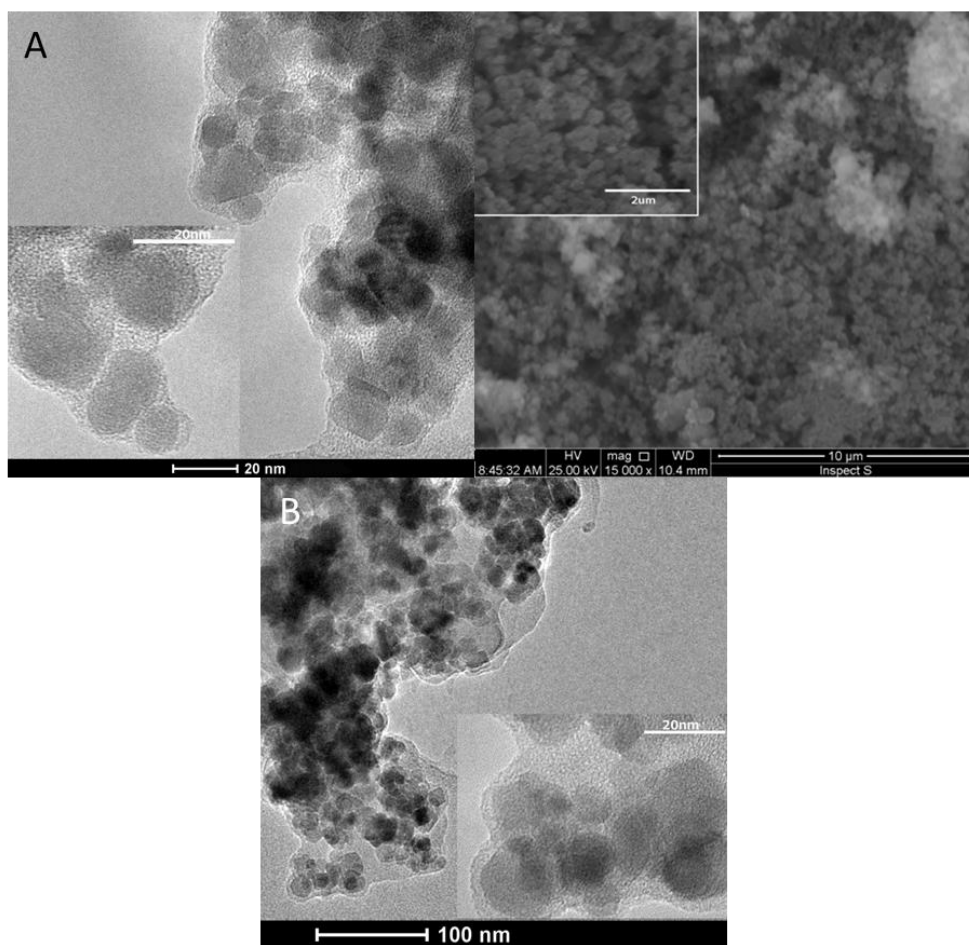
w przypadku polimerów blokowych styrenu i monomeru **41**, (ubytek masy wg. TG równy był 64%). Największą grubość powłoki polimerowej dla reakcji prowadzonych z użyciem monomeru **42** zaobserwowano w przypadku jego homopolimeryzacji (46; 34%). Najmniej efektywna w tworzeniu powłok polimerowych okazała się polimeryzacja gradientowa ze styrenem obu monomerów (hybrydy **47** i **48**; odpowiednio 23,5 i 16,5%). Ze względu na niezbyt dużą grubość gradientowej powłoki polimerowej niewielka liczba grup funkcyjnych zdolnych do kompleksowania metali znalazła się w układzie.



Rysunek 19: Struktury cząstek otoczonych powłoką polimerową o różnej budowie: homopolimerowej **45**, **46** oraz polimerowej o budowie blokowej **49** i **50**.

Spowodowane to mogło być zbyt dużą różnicą w szybkości polimeryzacji pomiędzy styrenem oraz monomerami **41** i **42**. Do dalszych badań zastosowano hybrydy polimerowo-nieorganiczne z powłoką homopolimerową **45**, **46** oraz z powłokami o budowie blokowej **49** i **50** – Rysunek 19.

Krzywe TG otrzymanych nanohybryd posiadają dwa szerokie stopnie degradacji termicznej. Pierwszy pomiędzy 200 a 500 °C, a drugi pomiędzy 700 a 850 °C (typowy region dekompozycji polistyrenu mieści się w zakresie 400-450 °C<sup>226</sup>). Drugi stopień degradacji beztlenowej (pomiar prowadzone w atmosferze argonu) wiąże się prawdopodobnie z powstaniem materiałów węglowych, których rozkład zachodzi w temperaturze powyżej 700 °C. Na rysunku 20 przedstawiono zdjęcia TEM oraz SEM hybryd **45** oraz **49**.

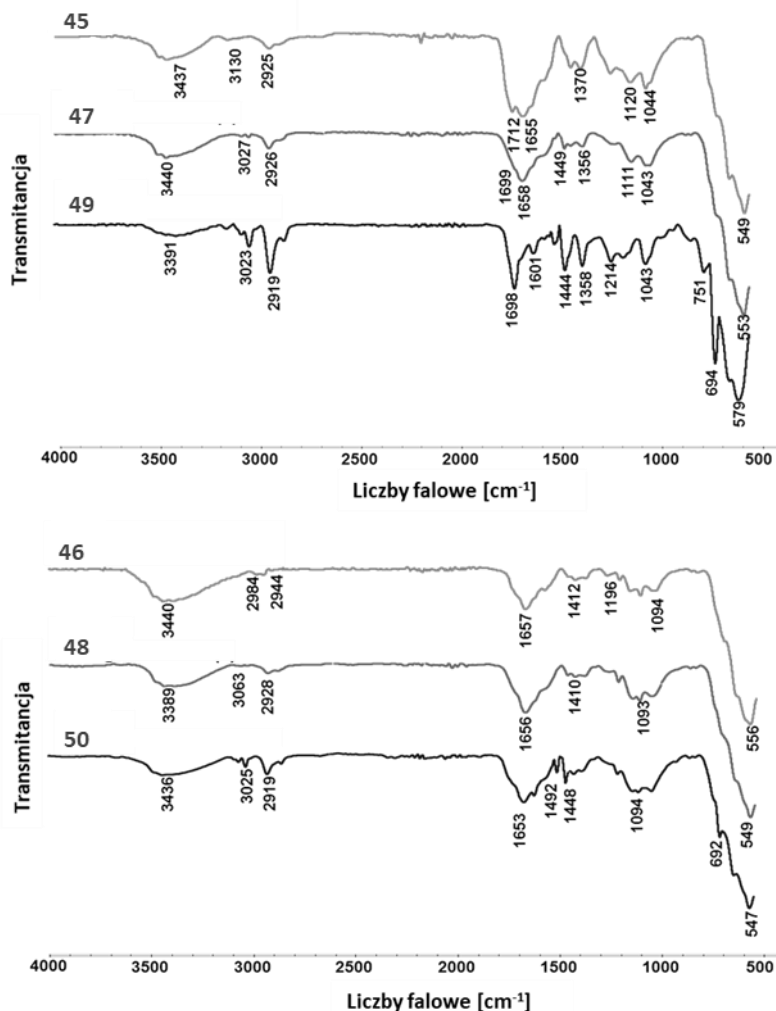


Rysunek 20: Zdjęcia TEM oraz SEM hybryd pokrytych powłoką homopolimerową (45) – góra; oraz zdjęcie TEM hybryd z powłoką o budowie blokowej (49) - dół.

### 7.2.1 CHARAKTERYSTYKA HYBRYD POLIMEROWO-NIEORGANICZNYCH ZA POMOCĄ SPEKTROSKOPII W PODCZERWIENI

Otrzymane hybrydy poddano analizie metodą spektroskopii w podczerwieni, a uzyskane widma zebrano na rysunku 21. We wszystkich widmach nanocząstek poddanych polimeryzacji można zaobserwować charakterystyczne sygnały pochodzące od rdzenia magnetycznego, czyli sygnały obecne przy około 560 oraz 1100  $\text{cm}^{-1}$  (są to sygnały pochodzące od drgań wiązań odpowiednio Fe-O oraz Si-O). Dodatkowo, w każdym widmie zaobserwowano dwa piki występujące około 2900  $\text{cm}^{-1}$  reprezentujące drgania rozciągające wiązań C-H obecnych w łańcuchu polimerowym oraz drgania wiązań C-H aromatycznych pochodzących od grup funkcyjnych obecnych w łańcuchu bocznym polimeru (około 3000  $\text{cm}^{-1}$ ). W widmach hybryd uzyskanych w wyniku polimeryzacji monomeru **41** na powierzchni nanocząstek magnetycznych (hybrydy **45**, **47** oraz **49**) zaobserwować można dwa charakterystyczne dla pochodnej acetyloacetonu piki. Pierwszy występujący przy około 1700  $\text{cm}^{-1}$  oraz drugi przy około 1650  $\text{cm}^{-1}$ . Reprezentują one odpowiednio drgania rozciągające grupy C=O obecnej w części acetylacetonowej meru oraz drgania wiązania C-H występującego w pierścieniu 1,2,3-triazolowym. Widma hybryd zmodyfikowanych monomerem **42** (hybrydy **46**, **48** oraz **50**) wyglądają bardzo podobnie do omówionych wcześniej, jednakże pik opisujący drgania wiązań C=O jest mało intensywny, co świadczy o małej liczbie grup funkcyjnych posiadających acetyloacetonową część kompleksującą.

Świadczy to o mniejszej zdolności do polimeryzacji monomeru **42** w warunkach badanych w tej pracy, w porównaniu do monomeru **41**. Może to być związane z większą zawadą przestrzenną przypadku monomeru **42**. W monomerze **41** dość duże grupy acetyloacetonowe są bardziej oddalone od wiązania podwójnego (centrum polimeryzacji) dzięki zastosowaniu łącznika trialozowego.



Rysunek 21: Widma IR nanocząstek magnetycznych otoczonych powłoką polimerową.

Otrzymane hybrydy zostały poddane badaniom magnetyzacji. Nanocząstki zmodyfikowane polimerami zyskiwały właściwości superparamagnetyczne dopiero w temperaturze 400 K (maksymalna temperatura przy której mierzono właściwości magnetyczne), dochodziło wtedy do zamknięcia się krzywych histerezy, które były ciągle widoczne w temp. 300 K (temperatura pokojowa). Zwiększenie grubości powłoki polimerowej (powłoka o budowie blokowej) powoduje redukcję wartości  $M_s$  (indukcji nasycenia) o prawie połowę (dla nanocząstek pokrytych powłoką o budowie kopolimerowej **49** wynosi ona 27,6 emu/g podczas gdy dla nanocząstek z powłoką homopolimerową **45** wynosi 45,5 emu/g). Stwierdzono, że im grubsza powłoka polimerowa tym mniejsze są właściwości magnetyczne hybryd polimerowo-nieorganicznych. Dlatego też opracowanie powłoki o odpowiedniej grubości, jednocześnie cechującej się dużą ilością zdolnych do kompleksowania grup funkcyjnych stanowiło wyzwanie

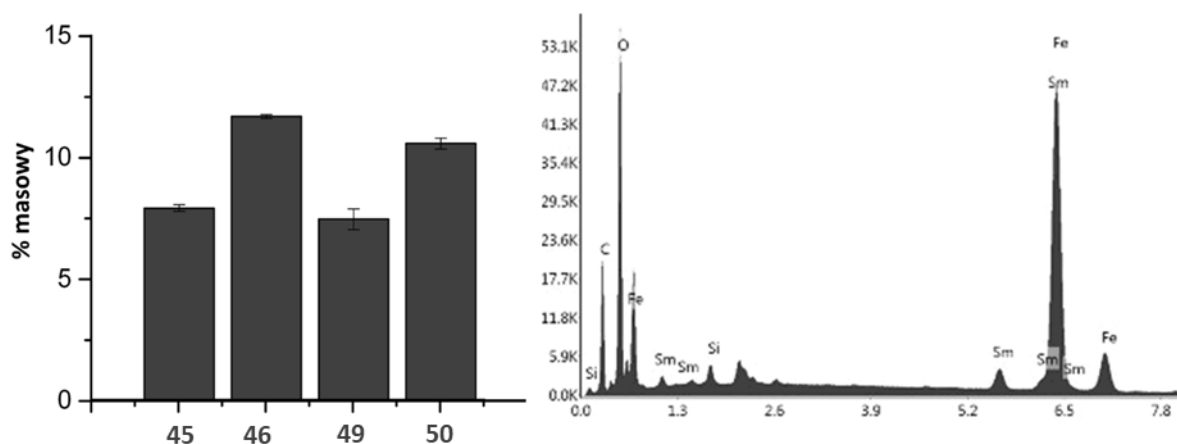
syntetyczne. Osiągnięto to dzięki kopolimeryzacji blokowej, której pierwszy blok stanowił polistyren, a drugi polimer zbudowany w wyniku polimeryzacji monomeru **41**.

### 7.2.2 BADANIE WŁAŚCIWOŚCI KOMPLEKSUJĄCYCH

W pierwszym kroku badano właściwości kompleksujące otrzymanych hybryd polimerowo-nieorganicznych względem jonów samaru ( $\text{Sm}^{3+}$ ). Kompleksy lantanowców z ugrupowaniem  $\beta$ -diketonowym znane są ze swoich właściwości luminescencyjnych.<sup>268</sup> Reakcje kompleksowania przeprowadzono w metanolu z niewielkim dodatkiem piperydyny. Zawartość samaru w przygotowanych próbkach badano za pomocą techniki SEM/EDX, wyniki przedstawiono w tabeli 20 oraz na rysunku 22.

Tabela 20: Zawartość jonów samaru na powierzchni hybryd polimerowo-nieorganicznych z grupami kompleksującymi.

Polimer	Nr hybrydy	$\text{Sm}^{3+}$ [%masowy]
Homopolimer	45	8
	46	7,5
Polimer blokowy	49	12
	50	10,5



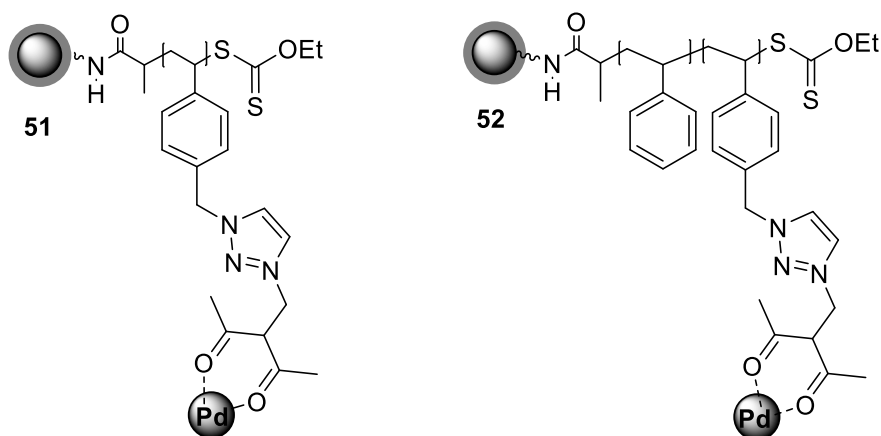
Rysunek 22: Zawartości jonów samaru w próbkach hybryd **45**, **46**, **49** i **50** (po lewej) oraz przykładowy pomiar SEM/EDX hybrydy **50** (po prawej).

Analiza wyników potwierdza, że lepsze właściwości kompleksujące jony samaru wykazują nanocząstki magnetyczne pokryte powłoką polimerową o budowie blokowej, jednakże są to nieznaczne różnice (4 punkty procentowe oraz 3 punkty procentowe w przypadku polimerów zbudowanych odpowiednio z monomerów **41** oraz **42**). W widmach IR nanocząstek z powłoką polimerową poddanych reakcjom z samarem zaobserwowano zmiany potwierdzające powstawanie kompleksu. Zaobserwowano przesunięcie sygnału pochodzącego od grupy karbonylowej C=O w kierunku mniejszych liczb falowych (w przypadku hybrydy polimerowo-nieorganicznej **45** przesunięcie z 1712 do 1590  $\text{cm}^{-1}$ ). Dodatkowym potwierdzeniem było pojawienie się sygnału przy liczbie falowej 1540  $\text{cm}^{-1}$ , który odpowiada drganiom wiązania C=C charakterystycznego dla kompleksów metali z ugrupowaniem acetyloacetonowym



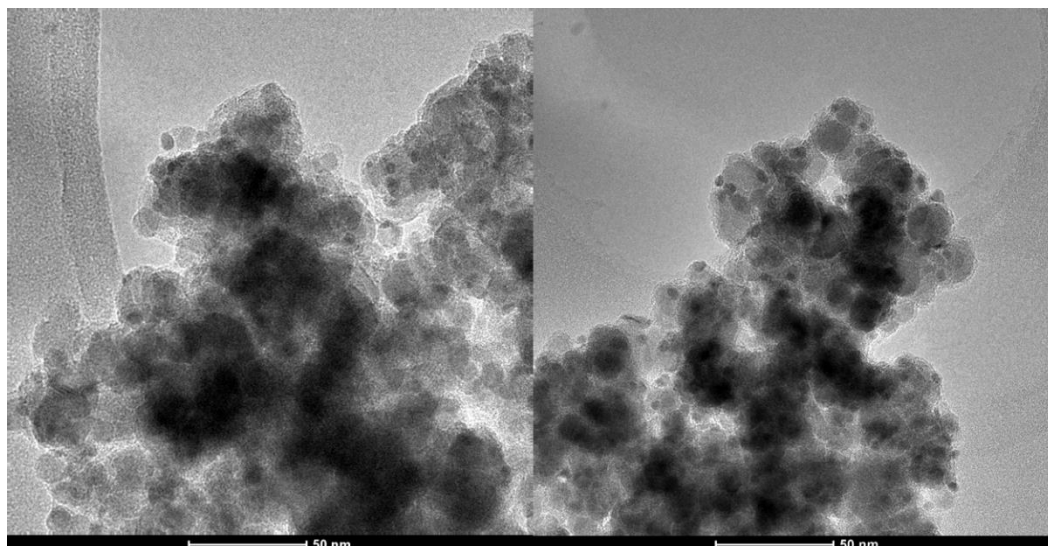
### 7.2.3 PRZYGOTOWANIE KOMPLEKSÓW HYBRYD POLIMEROWO-NIEORGANICZNYCH Z PALLADEM

Badania opisane powyżej pozwoliły na wybranie najbardziej wartościowego materiału, który posłużył do przygotowania kompleksów z palladem. Ze względu na lepsze właściwości kompleksujące oraz większą wydajność procesu polimeryzacji wybrano nanocząstki zmodyfikowane polimerami otrzymanymi z monomeru **41** (pochodna acetyloacetonu zsyntezowana w wyniku reakcji CuAAC). Do dalszych badań wybrano hybrydy z powłoką homopolimerową **45** oraz o budowie blokowej **49** z polistyrenem, jako składnikiem pierwszego bloku. Do reakcji kompleksowania, jako donora jonów metalu, użyto octanu palladu. Hybrydy **45** oraz **49** rozproszono w DMF, po czym dodano niewielką ilość zasady (piperydyna), octan palladu i mieszano przez 24 h. Tak otrzymane kompleksy przemyto kilkakrotnie DMF, a następnie metanolem tak, aby pozbyć się pozostałości nieprzereagowanej soli palladowej. Procedurę kompleksowania jonów palladu opracowano na podstawie danych literaturowych<sup>269,270</sup> oraz warunków dobranych w reakcji kompleksowania jonów samaru.



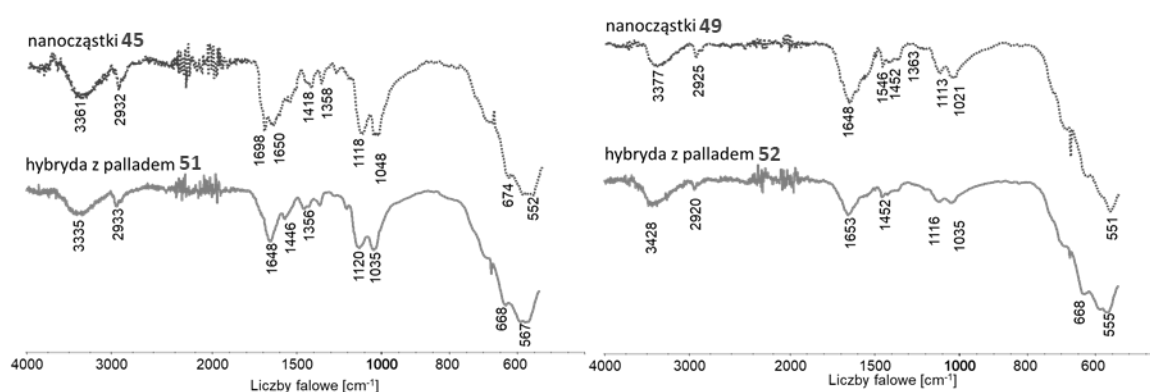
Rysunek 23: Proponowana struktura otrzymanych kompleksów palladu.

Produkty reakcji (Rysunek 23) poddano analizom TEM, FT-IR oraz TGA. Badania wykonane za pomocą transmisyjnego mikroskopu elektronowego wykazały obecność nanocząstek palladu na powierzchni magnetycznej fazy stałej (Rysunek 24).



Rysunek 24: Zdjęcia TEM hybryd polimerowo nieorganicznych poddanych reakcji z octanem palladu pokrytych homopolimerem **51** – zdjęcie z prawej oraz polimerem o budowie blokowej **52** - zdjęcie z lewej. Na obu zdjęciach można zaobserwować wyraźne, ciemniejsze struktury nanocząstek palladu.

Analiza spektroskopowa IR wykazała nieznaczne przesunięcia charakterystycznych sygnałów obecnych w nanocząstkach zmodyfikowanych polimerem **45** oraz **49**. Przykładowo sygnały pochodzące od drgań grupy karbonylowej charakteryzowały się przesunięciem częstości drgań w kierunku mniejszych liczb falowych (Rysunek 25). Nie zaobserwowano dodatkowych sygnałów pochodzących od grupy acetylowej (jak to było w przypadku kompleksu zsyntezowanego bezpośrednio na MNP - **12**). Na podstawie przedstawionych danych można stwierdzić, że pallad obecny w materiale nie jest związany bezpośrednio z grupą diketonową, pallad występuje w postaci nanocząstek. Z tego względu układ może być mało stabilny.



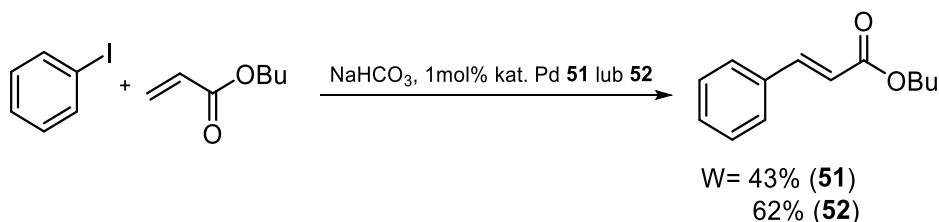
Rysunek 25: Widma FT-IR MNP z palladem oraz nanocząstek użytych do reakcji kompleksowania.

Badania rozpadu termicznego otrzymanych katalizatorów wykazały różnicę ubytku masy o 5 punktów procentowych (z 35% do 30%) w przypadku nanocząstek pokrytych powłoką homopolimerową oraz o 3 punkty procentowe dla nanocząstek z powłoką o budowie blokowej (z 64% do 61%). Jest to związane z obecnością palladu zaczepionego na nanocząstkach, który nie ulega rozpadowi termicznemu w badanym zakresie temperatur (od 50 do 850 °C). Przeprowadzone badania EDX potwierdziły

obecność palladu w katalizatorach **51** oraz **52**. Zawartość masowa palladu wyniosła odpowiednio 3,5 oraz 1% (katalizatory **51** oraz **52**). Bardzo mała zawartość palladu w przypadku nanocząstek z powłoką polimerową o budowie blokowej może świadczyć o innym charakterze aglomeracji nanocząstek palladowych związanych z powierzchnią polimerową fazy stałej. Przyczyną może być odległość od rdzenia magnetycznego i większy promień hydrodynamiczny hybryd polimerowych o budowie blokowej. Pomimo licznych prób nie udało się uzyskać układu, w którym powstawałyby oczekiwane kompleksy jonów palladu, a nie immobilizowane na powierzchni hybryd polimerowo-organicznych nanocząstki palladu.

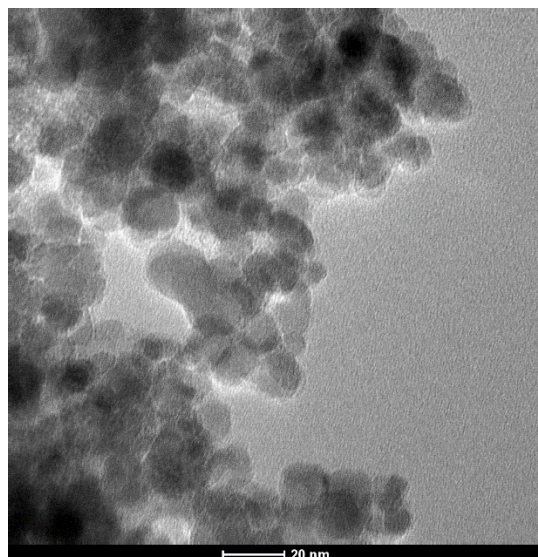
#### 7.2.4 WŁAŚCIWOŚCI KATALITYCZNE HYBRYD **51** ORAZ **52**

Aktywność i trwałość otrzymanych katalizatorów palladowych testowano w reakcji sprzęgania C-C typu Hecka – reakcji jodobenzenu z akrylanem *n*-butylu (Schemat 17).



Schemat 17: Reakcja Hecka akrylanu *n*-butylu z jodobenzenem w obecności katalizatorów **51** i **52**.

Katalizatory palladowe zostały użyte w ilości 1 mol%. Reakcje prowadzono w DMF w 140 °C przez 3 godziny (w celu porównania aktywności otrzymanych katalizatorów palladowych zastosowano warunki prowadzenia reakcji opisane w poprzednim rozdziale). Produkty reakcji otrzymano z wydajnością 43% oraz 62% odpowiednio dla nanocząstek-katalizatorów pokrytych powłoką homopolimerową oraz powłoką o budowie blokowej. Uzyskane wydajności świadczą o lepszej aktywności katalitycznej nanocząstek z dodatkowym blokiem polistyrenowym, który oddziela rdzeń magnetyczny od powłoki kompleksującej zwiększając tym samym dostępność do centrów katalitycznie aktywnych. Po przeprowadzeniu reakcji Hecka katalizatory odseparowano, przemyto i wysuszono odzyskując powyżej 90% masowych katalizatorów użytych do reakcji. Odzyskany materiał poddano analizie SEM/EDX w celu zbadania, czy nastąpił ubytek palladu podczas prowadzenia reakcji. W obu przypadkach zaobserwowano spadek zawartości palladu zaczepionego na nanocząstkach. W przypadku katalizatorów: **51** z powłoką homopolimerową i **52** z powłoką diblokową zawartość palladu spadła odpowiednio o 79%, i 75%, co świadczy o bardzo słabym wiązaniu nanocząstek palladu z powłoką polimerową. Katalizator **52** po pierwszym użyciu zastosowano ponownie w reakcji akrylanu *n*-butylu z jodobenzenem, stosując go w ilości 1mol%. Po 3 godzinach mieszania w temperaturze 140°C nie uzyskano oczekiwanego produktu. Następnie, za pomocą techniki SEM/EDX, zbadano zawartość palladu pozostałego na nanocząstkach magnetycznych po drugim wykorzystaniu. Analiza ta wykazała obecność jedynie śladowych ilości palladu na powierzchni nanocząstek magnetycznych, to samo potwierdziła analiza TEM (Rysunek 26).

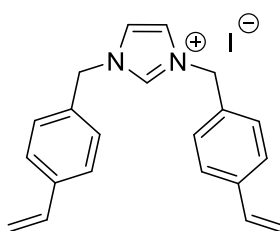


Rysunek 26: Zdjęcia TEM katalizatora palladowego **52** po drugim użyciu.

Uzyskane wyniki świadczą o braku zdolności powłoki polimerowej zawierającej ligand acetyloacetonowy do wiązania nanocząstek palladu. Natomiast niewielka ilość tworzącego się kompleksu nie była wystarczająca i/lub nieaktywna aby katalizować reakcję sprzęgania. Niskie wydajności świadczą o małej aktywności otrzymanych katalizatorów. Jednakże sama faza stała była stabilna podczas prowadzenia reakcji sprzęgania. Nie obserwowano rozpadu nanocząstek – nośnika katalizatora. Badania przeprowadzone na użytych jednokrotnie katalizatorach nie wykazały zmian w strukturze powłoki polimerowej. Efektywność wiązania nanocząstek palladu, które charakteryzowały się aktywnością katalityczną, nie była głównym problemem badawczym. Założeniem było uzyskanie katalizatorów będących kompleksami jonów palladu z ligandami acetyloacetonowymi, a nie nanocząstek palladu immobilizowanych na magnetycznym nośniku za pomocą tychże grup. Niestety takich kompleksów nie udało się uzyskać. Z powyższych względów postanowiono zsyntezować inne monomery, które również będą posiadały grupy funkcyjne o właściwościach kompleksujących. W prawdzie opisane nośniki z grupami diketonowymi nie spełniły swojej funkcji w przypadku kompleksowania jonów palladu, jednakże udowodniono możliwość kompleksowania za ich pomocą jonów lantanowców (w szczególności  $\text{Sm}^{3+}$ ). Dodatkowo obecność ugrupowania dikarbonylowego pozwala na wykorzystanie tego typu nośników do wiązania związków organicznych zawierających grupy aminowe z utworzeniem wiązań iminowych. Wspomniane właściwości dają możliwość szeregu zastosowań np. w syntezie na magnetycznej fazie stałej (immobilizacja związku przez grupę aminową), jako specyficznych sorbentów (kompleksowanie jonów metali lub związków organicznych), czy jako nośników leków. Przedstawione badania nad metodami syntez hybryd polimerowych z ugrupowaniami acetyloacetonowymi zostały opisane w publikacji *RSC Advances* **2015**, 5, 100281–100289<sup>271</sup>.

### 7.3 KARBENY IMIDAZOLIDYNOWE IMMOBILIZOWANE NA POWIERZCHNI NANOCZĄSTEK W WYNIKU POLIMERYZACJI RODNIKOWEJ

Efektywność katalityczna kompleksów NHC-Pd syntezowanych bezpośrednio na powierzchni nanocząstek magnetycznych oraz możliwości tworzenia powłok polimerowych za pomocą polimeryzacji RAFT, były podstawą do dalszych badań. Postanowiono połączyć doświadczenia oraz zalety tych dwóch syntetycznych podejść. Celem było uzyskanie monomerów winylowych zawierających prekursor karbenów N-heterocyklicznych (NHC) i ich immobilizacja na powierzchni MNP. Wykorzystano opisaną powyżej reakcję polimeryzacji rodnicowej inicjowanej bezpośrednio z powierzchni nanocząstek zmodyfikowanych ditiowęglanem (**39**). Zsyntezowano monomer winylowy, pochodną imidazolu, posiadającą dwa wiązania podwójne (Rysunek 27).

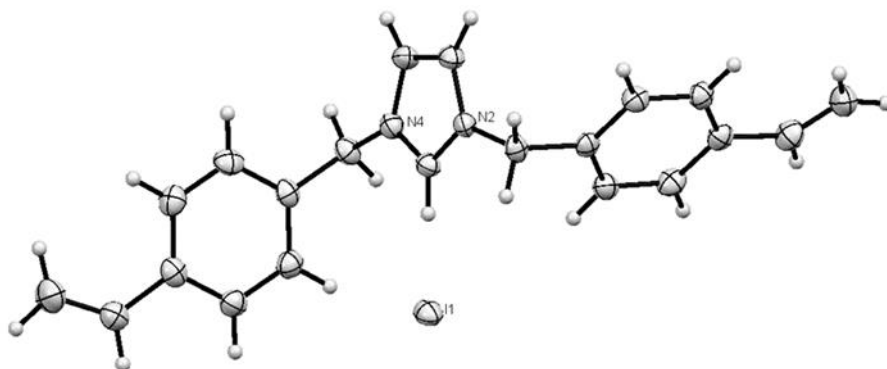


sól imidazoliowa **53**

Rysunek 27: Pochodna winylowa soli imidazoliowej, prekursor karbenu N-heterocyklicznego.

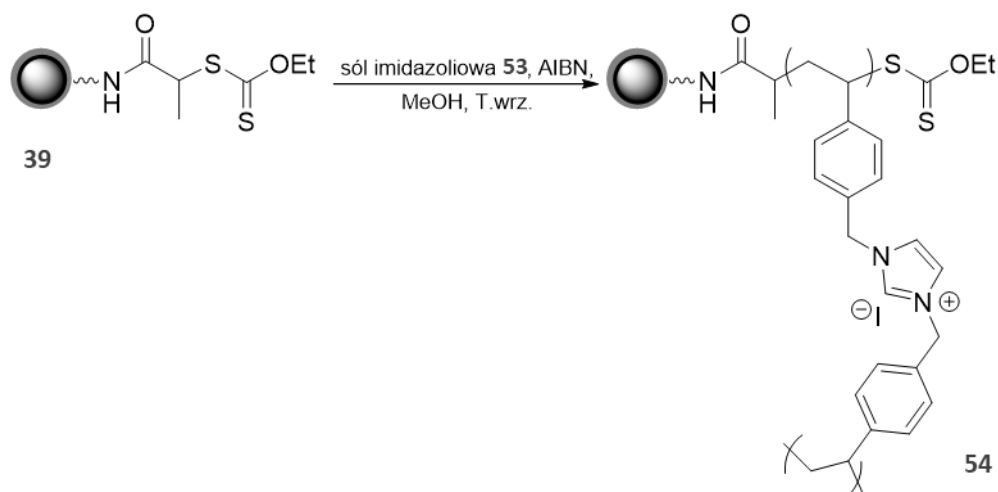
Do syntezy tego monomeru, jako jeden z substratów, wykorzystano imidazol. Postanowiono zsyntezować nienasycony prekursor NHC (sól imidazoliową) ze względu na łatwość otrzymywania oraz stabilność. Cechy te przekładają się na koszty syntezy oraz możliwości wykorzystania katalizatorów lub nośników magnetycznych. Autorka stara się otrzymać katalizator zaczepiony na magnetycznym nośniku stałym jak najtańszą metodą, a zastosowanie stabilnych, łatwych w syntezie monomerów zmniejsza koszty produkcji całego katalizatora. Symetryczna sól imidazoliowa **53** została otrzymana w wyniku jednoetapowej syntezy, wykorzystującej reakcję substytucji elektrofilowej do pierścienia imidazolowego. Zastosowanie odpowiednio długiego czasu prowadzenia reakcji (24 godziny) pozwoliło na otrzymanie soli, w postaci kremowych kryształów, z wydajnością 93%. Sól oczyszczono strącając ją eterem dietylowym z dichlorometanu. Poddano ją analizie rentgenograficznej w celu potwierdzenia budowy oraz ustalenia atomu przeciwjonu obecnego w strukturze soli (w mieszaninie reakcyjnej obecne były jony chlorkowe jak i jodkowe). Udokładnioną strukturę monomeru imidazoliowego zaprezentowano na rysunku 28. Z pomiarów wynika, iż przeciwjonem jest kation jodkowy. Otrzymany monomer wykazuje się bardzo dużą polarnością, co ogranicza jego rozpuszczalność w większości

rozpuszczalników stosowanych w reakcji polimeryzacji rodnikowej. Najlepszą rozpuszczalność wykazywał w metanolu, trochę mniejszą w etanolu. Ponieważ duże rozcieńczenie nie sprzyja uzyskaniu



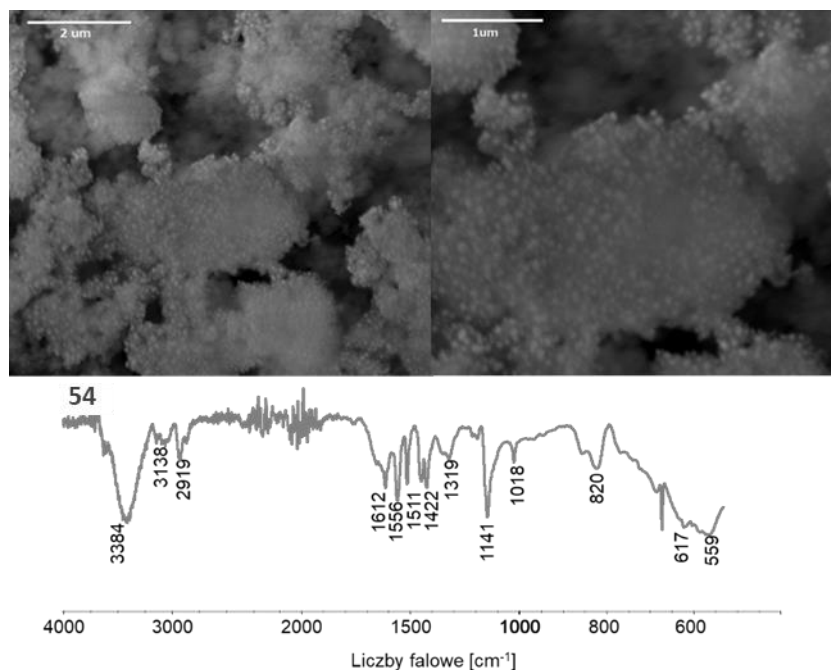
Rysunek 28: Struktura krystaliczna soli imidazoliowej **53**.

dużej wydajności polimeryzacji, jako rozpuszczalnik w tej reakcji postanowiono zastosować metanol. Otrzymane monomery poddano reakcji homopolimeryzacji inicjowanej bezpośrednio z powierzchni nanocząstek, reakcję prowadzono w temperaturze wrzenia metanolu, stosując AIBN jako inicjator (Schemat 18).



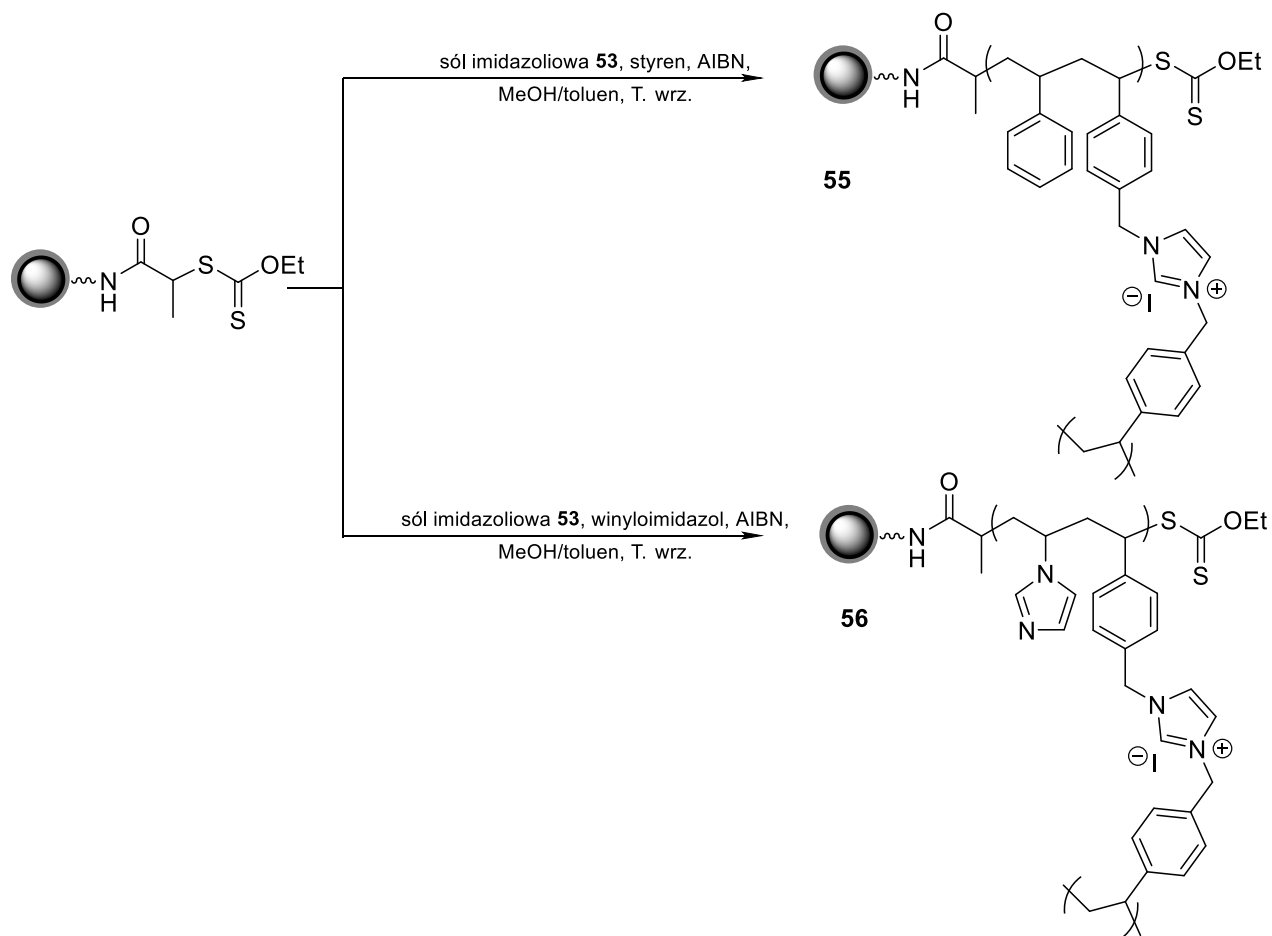
Schemat 18: Reakcja homopolimeryzacji rodnikowej prowadzonej z powierzchni nanocząstek magnetycznych.

Po 24 godzinach prowadzenia reakcji polimeryzacji nanocząstki odseparowano i przemyto kilkakrotnie metanolem. Po wysuszeniu produktów w temperaturze 50 °C, poddano je analizie termogravimetrycznej oraz analizie FT-IR. W reakcji prowadzonej z solą imidazoliową **53** otrzymano produkt powleczony grubą warstwą polimeru (zdjęcie SEM - Rysunek 29), otrzymano duże aglomeraty nanocząstka-polimer o wymiarach około 100 nm. Analiza spektroskopowa potwierdziła obecność poli(soli imidazoliowej **53**) na powierzchni nanocząstek. Na rysunku 29 zamieszczono widmo IR, w którym możemy zaobserwować charakterystyczne sygnały pochodzące od polimeru, czyli drgania rozciągające wiązania C-H aromatycznych (3138 cm<sup>-1</sup>), drgania wiązań C-H alifatycznych. (2919 cm<sup>-1</sup>) czy drgania wiązań C-H w centrum prekarbenowym (1612 cm<sup>-1</sup>).



Rysunek 29: Zdjęcia SEM oraz widmo FT-IR nanocząstek magnetycznych **54** z powłoką uzyskaną wyniku homopolimeryzacji monomeru **53**.

W celu zbadania wpływu budowy powłoki polimerowej na właściwości kompleksujące jony palladu zsyntezowano nanocząstki magnetyczne powleczone powłoką o budowie gradientowej zawierającą,

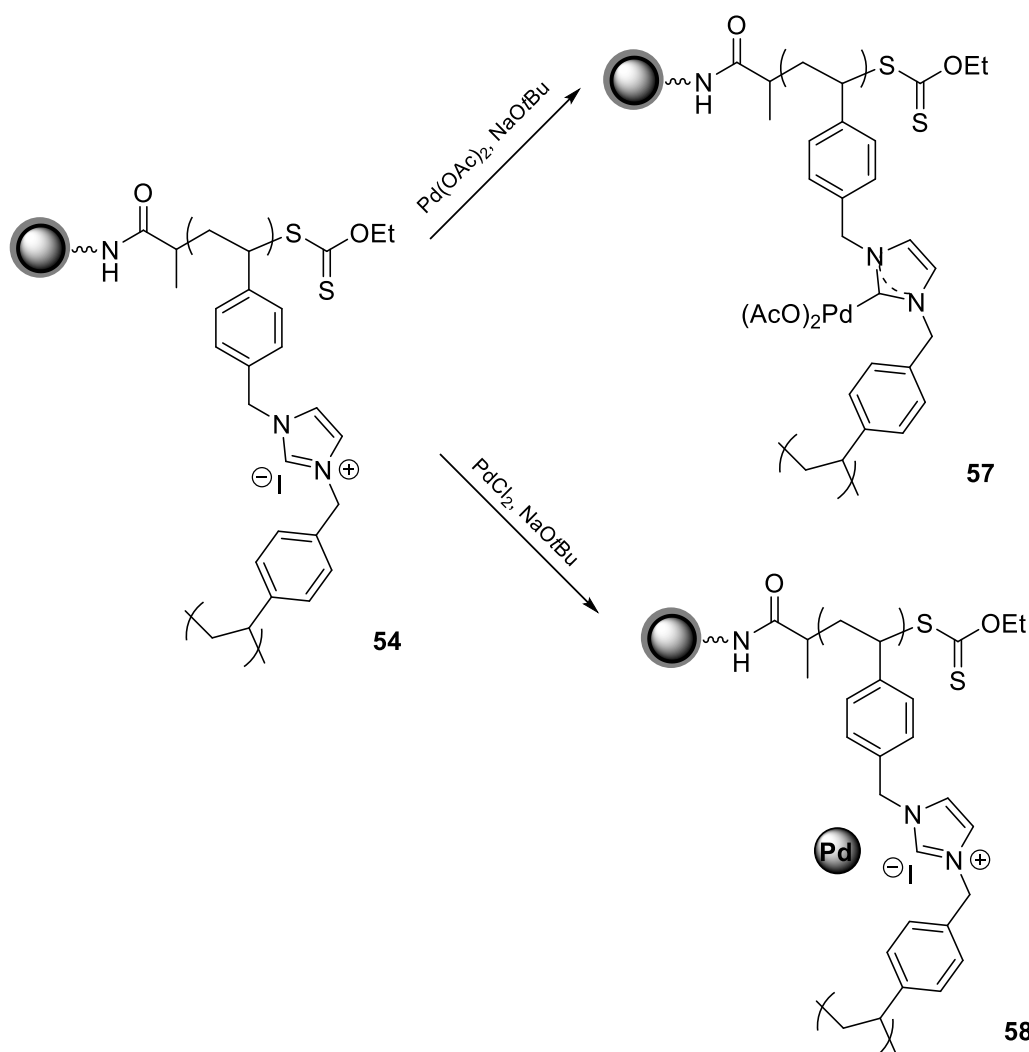


Schemat 19: Synteza powłoki polimerowej o budowie gradientowej na MNP.

oprócz soli imidazoliowej **53**, styren oraz *N*-winyloimidazol jako monomery (odpowiednio hybrydy polimerowo-nieorganiczne **55** oraz **56** - Schemat 19). Otrzymany materiał scharakteryzowano za pomocą spektroskopii w podczerwieni. Tak jak w przypadku nanocząstek **54** w widmach IR hybryd **55** oraz **56** zaobserwować można charakterystyczne sygnały pochodzące od drgań wiązań obecnych w łańcuchu polimerowym (C-H przy  $2900\text{ cm}^{-1}$ ) oraz w łańcuchach bocznych polimeru (C-H aromatycznych – sygnały powyżej  $3000\text{ cm}^{-1}$ , C-H w centrum prekarbenowym około  $1600\text{ cm}^{-1}$ ).

### 7.3.1 TWORZENIE KOMPLEKSÓW Z PALLADEM

Otrzymane hybrydy polimerowo-nieorganiczne wykorzystano do syntezy kompleksów palladowych. Stosując octan palladu jako donor jonów metalu oraz *tert*-butanolan sodu jako zasadę zsyntezowano kompleks NHC-Pd - **57** (Schemat 20). Wykonano analizy TEM, które potwierdziły, iż w tym przypadku nie dochodziło do formowania się nanocząstek palladu (Rysunek 30).

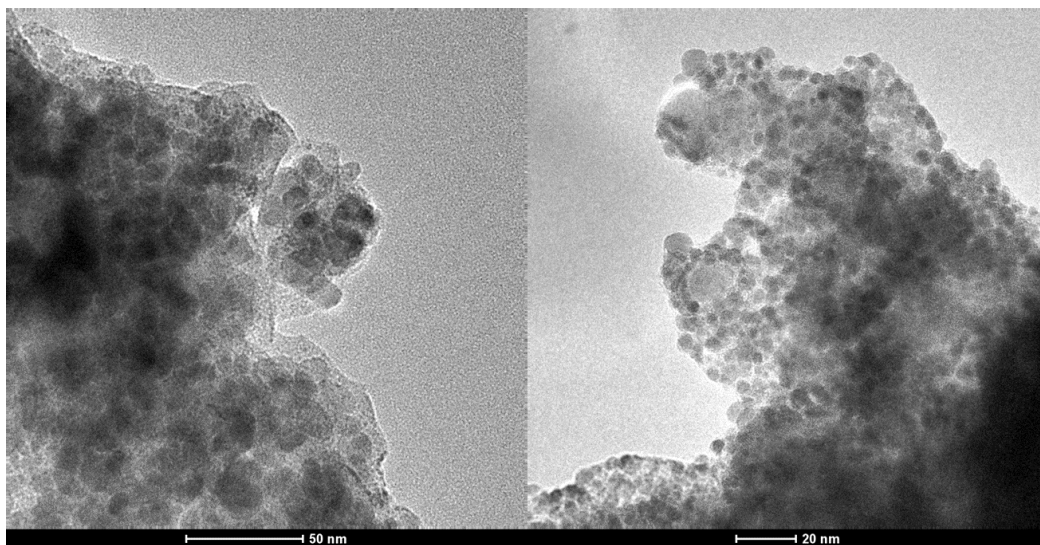


Schemat 20: Synteza kompleksów palladu wykorzystująca nanocząstki pokryte homopolimerem soli imidazoliowej **54**.

Zastosowanie chlorku palladu (jako donora jonów palladu) prowadziło do otrzymania polimerowo-nieorganicznej fazy stałej pokrytej w dużym stopniu nanocząstkami palladu **58** - Rysunek 30. Obydwa

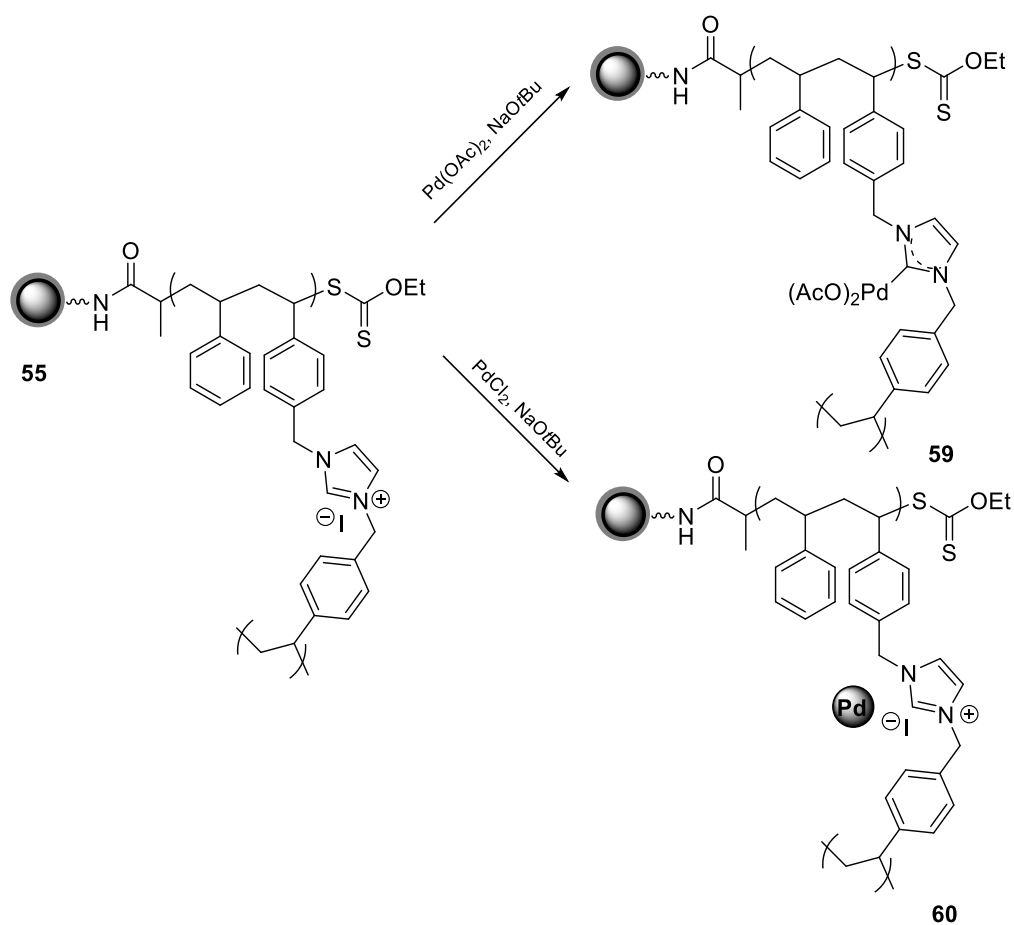


otrzymane katalizatory postanowiono w dalszym etapie zastosować w reakcjach sprzęgania typu Hecka. Celem było zbadanie różnic w aktywności i stabilności materiału różniącego się sposobem związania palladu na powierzchni fazy stałej.

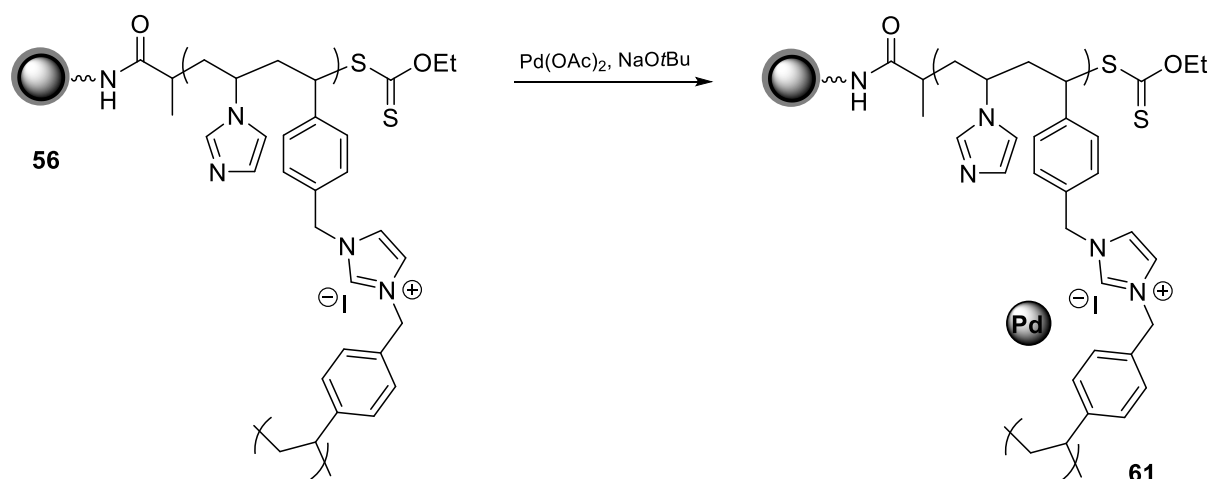


Rysunek 30: Zdjęcia TEM kompleksów palladu **57** (z lewej) oraz **58** (z prawej). Na zdjęciu z prawej można zaobserwować liczne nanocząstki palladu powlekające rdzenie magnetyczne.

Powyżej przedstawione procedury wykorzystano również do syntezy kompleksów palladu na fazie stałej pokrytej powłoką polimerową o budowie gradientowej **55** (schemat 21).



Schemat 21: Synteza katalizatorów palladowych.

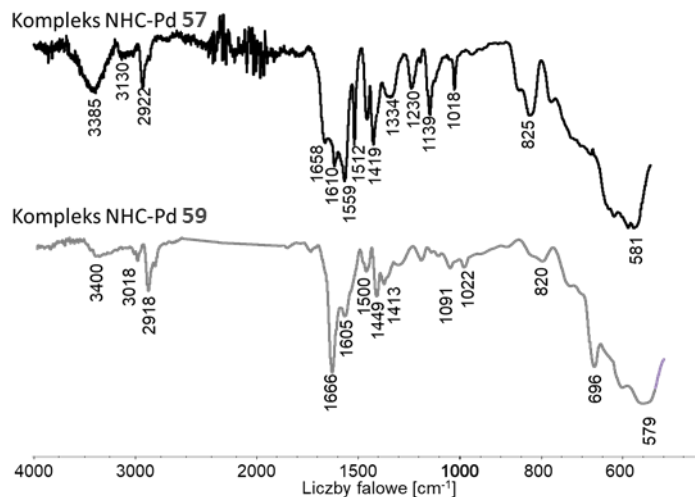


Schemat 221 c.d.: Synteza katalizatorów palladowych.

W tym przypadku również otrzymano dwa rodzaje katalizatorów palladowych – pierwszy kompleks NHC-Pd (59) powstał w reakcji z octanem palladu. W reakcji z chlorkiem palladu otrzymano, tak jak w przypadku hybryd o budowie homopolimerowej **59**, nanocząstki palladu związane z powłoką polimerową (60). Spodziewano się uzyskać podobne wyniki przy zastosowaniu nanocząstek **56** zawierających jednostki powtarzalne *N*-winyloimidazolu. Jednakże już pierwsze próby otrzymywania kompleksu palladowego z octanem palladu prowadziły do otrzymywania nanocząstek palladu na powierzchni fazy stałej (61). – nie udało się uzyskać wyłącznie kompleksu NHC-Pd – schemat 21. W przypadku hybryd zawierających, jako jednostkę powtarzalną, *N*-winyloimidazol nie prowadzono reakcji z chlorkiem palladu – reakcja ta w poprzednich przykładach (hybrydy **58** oraz **60**) prowadziła jedynie do powstania nanocząstek palladu.

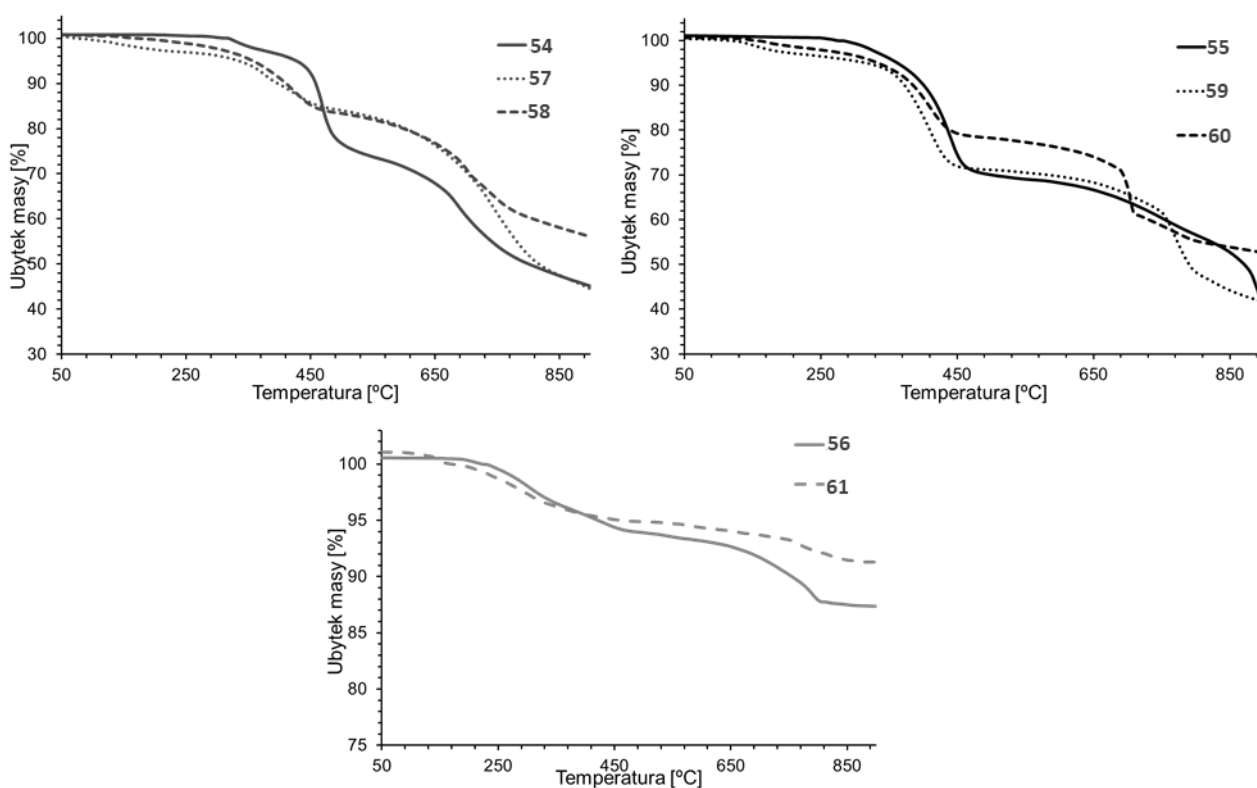
### 7.3.2 CHARAKTERYSTYKA FT-IR ORAZ TGA

Otrzymane hybrydy polimerowo-nieorganiczne poddano analizie FT-IR oraz analizie termogravimetrycznej. W widmach katalizatorów palladowych **57** oraz **59** można zaobserwować dodatkowe sygnały, które nie były obecne w substratach (Rysunek 31). Jest to między innymi wyraźnie zaznaczony sygnał pochodzący od drgań rozciągających grupy karbonylowej obecnej w ligandzie acetylowym. Nie obserwowano natomiast wyraźnych zmian sygnału pochodzącego od drgań wiązania C-H w centrum prekarbenowym. Jest to związane z dużą grubością powłoki polimerowej – modyfikacji uległy prawdopodobnie głównie ligandy NHC obecne w warstwie powierzchniowej (ograniczona dostępność grup wewnątrz warstwy polimerowej). Ze względu na to, iż monomer zawierał dwie grupy winyłowe w trakcie polimeryzacji dochodziło do reakcji sieciowania. Jest to również przyczyną tworzenia aglomeratów (o średnicy ok. 100 nm) oraz powłoki polimerowej o dość dużej grubości. W strukturze kompleksów, nadal obecne są wolne prekursorzy karbenów NHC – fragmenty zawierające niezwiązane palladem sole imidazoliowe (co dodatkowo potwierdziła obecność jodu w badaniach SEM/EDX).



Rysunek 31: Widma FT-IR kompleksów NHC-Pd (57 oraz 59) na magnetycznej fazie stałej.

W widmach IR katalizatorów **58**, **60** oraz **61** zawierających w swej strukturze nanocząstki palladu nie obserwowano wyraźnych zmian w stosunku do substratów, z których zostały otrzymane. Obserwowano jedynie nieznaczne przesunięcia sygnałów pochodzących od drgań wiązań występujących w łańcuchach bocznych polimerów. Nie obserwowano sygnałów pochodzących od grupy karbonylowej. Nanocząstki magnetyczne z powłoką homopolimerową **54** oraz o budowie gradientowej **55** oraz **56** oraz katalizatory palladowe **57-61** poddano analizie termograwimetrycznej (Rysunek 32).



Rysunek 32: Termogramy TG hybryd polimerowo-nieorganicznych **54**, **55**, **56** oraz otrzymywanych z nich katalizatorów **57-61**.

W przypadku nanocząstek pokrytych powłoką homopolimerową %ubytku masy wyznaczony z krzywej TG wyniósł 55%, co świadczy o powstaniu grubej powłoki polimerowej wokół przynajmniej kilku

nanocząstek, co potwierdziła również analiza TEM. Rozpad powłoki polimerowej zachodził dwustopniowo. Pierwszy z wyraźnie zaznaczonym maksimum w temperaturze 466 °C, natomiast drugi w zakresie temperatur od 650 do 790 °C. Katalizatory palladowe przygotowane z nanocząstek homopolimerowych **54** również charakteryzują się dwustopniowym rozpadem termicznym. Pierwszy występujący w niższym zakresie temperatur niż w substracie (340-470 °C - taki sam w przypadku obydwu katalizatorów **57** oraz **58**) oraz drugi w zakresie temperatur od 650 do 790 °C w przypadku hybryd z nanocząstkami palladu - **58** oraz 650-830°C w przypadku kompleksu polimer-pallad - **57**. Ubytek masy wyniósł 55 oraz 44% odpowiednio dla katalizatorów **57** oraz **58**. Wyraźne różnice w rozpadzie termicznym pomiędzy kompleksami palladowymi a materiałem wyjściowym świadczą o modyfikacji chemicznej powierzchni polimerowej. Mniejszy stopień rozkładu katalizatora **58** niż materiału wyjściowego świadczy o obecności nierozkładalnych, w temperaturze pomiarów, pozostałościach palladu. Zaskakujący wydaje się być przebieg krzywej rozpadu kompleksu **57**, w której mimo obecności palladu w strukturze obserwujemy taki sam ubytek masy jak w substracie. Jest to związane z powstawaniem kompleksu NHC-Pd na powierzchni fazy stałej w wyniku, którego jako produkt uboczny powstaje jon jodkowy wyflukiwany podczas procesów oczyszczania. Następnie jest on zastępowany jonem palladu połączonym z ligandami acetylowymi. W konsekwencji procentowy udział części degradowalnej w tej temperaturze wzrasta. Nie obserwujemy jednak wzrostu ubytku masy gdyż jest on rekompensowany przez pallad, który nie ulega degradacji w tych warunkach. Podobnie do nanocząstek z powłoką homopolimerową zachowują się nanocząstki z powłokami o budowie gradientowej **55** oraz **56**. Hybrydy te charakteryzują się również dwustopniowym rozpadem termicznym. W przypadku kopolimerów ze styrenem **55** degradacja zachodzi w zakresie temperatur od 350 do 470 °C (maksimum w temperaturze 440 °C), natomiast drugi etap rozpadu charakteryzuje się wąskim zakresem temperatur z maksimum szybkości degradacji w temperaturze 882 °C. Również katalizatory palladowe wytworzone z nanocząstek **55** (**59** oraz **60**) zachowują się podobnie podczas ogrzewania jak te wytworzone z homopolimeru. Tu również obserwujemy spadek ubytku masy w przypadku układu zawierającego nanocząstki palladu **60** – 48%, w kompleksie **59** procent ubytku masy wyniósł tyle samo co w substracie, czyli 58%. Katalizatory **59** oraz **60** charakteryzują się dwustopniowym rozkładem, w którym pierwszy etap zachodzi w tym samym zakresie temperatur co w substracie (od 350 do 470 °C), z kolei drugi etap jest już przesunięty w kierunku niższych temperatur z maksimum w temperaturach 770 oraz 700 °C (odpowiednio dla katalizatorów **59** oraz **60**).

Zmiany w wyglądzie krzywych nie są znaczące w przypadku porównania nanocząstek **56** oraz produktu ich modyfikacji jonami palladu (**61**). W przypadku nanocząstek z powłoką kopolimerową zawierającą jednostki powtarzalne *N*-winyloimidazolu, pierwszy etap degradacji występuje w bardzo szerokim zakresie temperatur od 150 do 450 °C, a drugi etap z maksimum rozkładu w temperaturze 787 °C. W termogramach katalizatora **61** również obserwowany był dwustopniowy rozpad warstwy

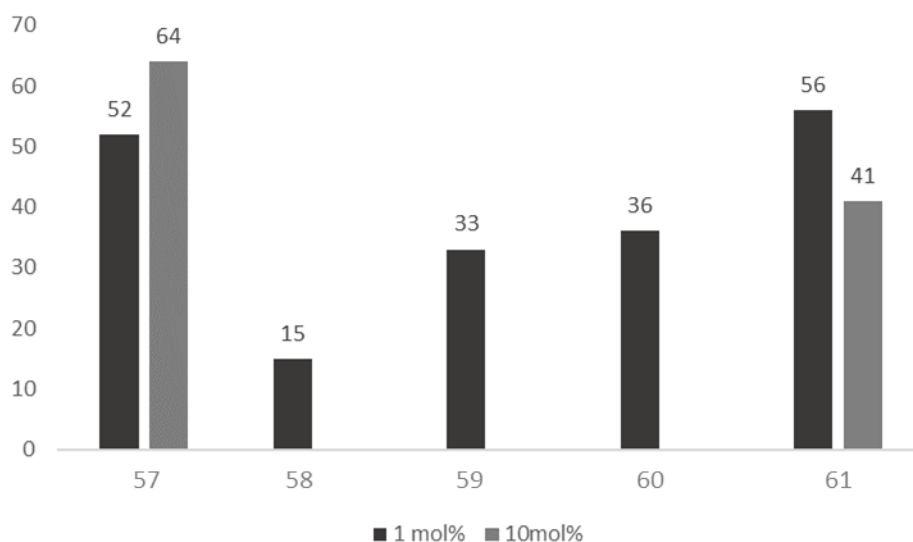
polimerowej w omawianych hybrydach. Obserwowano taki sam przebieg termogramów dla obydwu hybryd (56 oraz 61). Wyraźną różnicą było zmniejszenie % ubytku masy w katalizatorze **61** (9%) w stosunku do substratu **56** (13%). Jest to związane z nierozkładalnymi w tej temperaturze pozostałościami palladu. Niski procent ubytku masy w przypadku nanocząstek pokrytych powłoką kopolimerową o budowie gradientowej z jednostkami *N*-winyloimidazolowymi **56** (w stosunku do nośników magnetycznych **54** oraz **55**) świadczy o powstaniu cienkiej powłoki polimerowej (co potwierdzono za pomocą TEM). Wyniki degradacji hybryd polimerowo-nieorganicznych w warunkach prowadzenia analiz TGA zestawiono w tabeli 21.

Tabela 21: Zestawienie danych zebranych w wyniku pomiarów TGA hybryd **54-61**.

nr hybrydy	temp. rozpadu I [°C]	%ubytku masy po etapie rozpadu I	temp. rozpadu II [°C]	%ubytku masy po etapie rozpadu II	całkowity %ubytku masy
<b>54</b>	420-520 (max. 466)	25	650-790	50	55
<b>57</b>	340-470	15	650-830	52	55
<b>58</b>	340-470	16	650-790	39	44
<b>55</b>	350-470	29	820-900 (max. 882)	58	58
<b>59</b>	350-470	29	730-820 (max. 770)	54	58
<b>60</b>	350-470	21	670-720 (max. 700)	46	48
<b>56</b>	150-450	6	620-810 (max. 787)	12	13
<b>61</b>	150-450	5	650-800	8	9

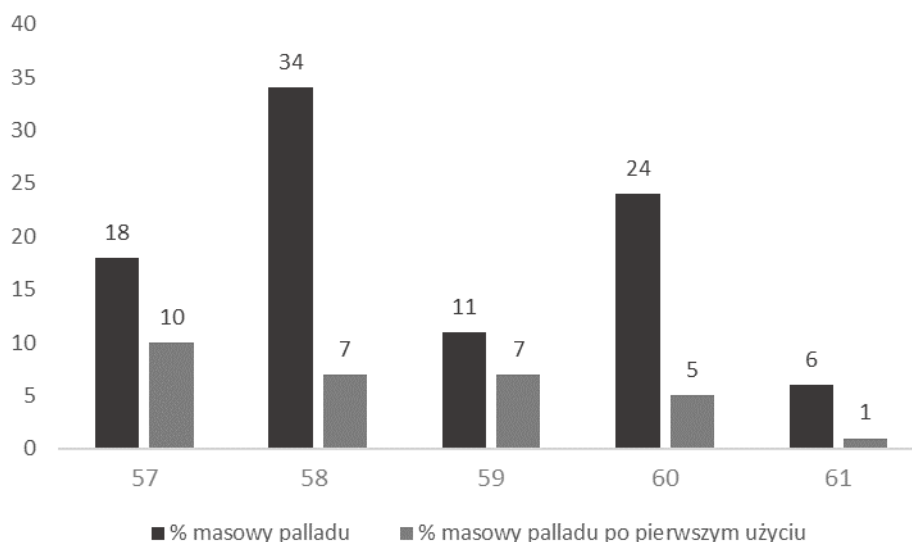
### 7.3.3 AKTYWNOŚĆ KATALITYCZNA OTRZYMANYCH HYBRYD POLIMEROWO-NIEORGANICZNYCH 57-61

Aktywność otrzymanych katalizatorów palladowych testowano w reakcji sprzęgania C-C typu Hecka – w reakcji jodobenzenu z akrylanem *n*-butylu. Katalizatory palladowe **57-61** zostały użyte w ilości 1mol%. Reakcje prowadzono w standardowych warunkach opracowanych w niniejszej pracy (3 godziny mieszania w DMF w temp. 140 °C). Uzyskane wyniki przedstawiono na wykresie 4.



Wykres 4: Aktywność katalityczna pięciu katalizatorów polimerowo-nieorganicznych 57-61.

Najlepsze wyniki uzyskano w przypadku zastosowania katalizatorów **57** (nanocząstki pokryte powłoką homopolimerową) oraz **61** (nanocząstki magnetyczne pokryte powłoką polimerową o budowie gradientowej z kopolimerem *N*-winyloimidazolowym). Wydajności reakcji Hecka wynosiły odpowiednio 52% oraz 56%. Pozostałe katalizatory charakteryzowały się słabą aktywnością katalityczną, uzyskane wydajności reakcji nie przekraczały 40%. Z tego względu do dalszych badań postanowiono wykorzystać jedynie katalizatory **57** oraz **61**. W celu poprawienia wydajności w reakcji jodobenzenu z akrylanem butylu postanowiono zwiększyć ilość stosowanego katalizatora do 10 mol% (Wykres 4). W przypadku katalizatora **57** wydajność wzrosła o 12 punktów procentowych, natomiast zwiększenie dodatku katalizatora **61** spowodowało spadek jego aktywności (wydajność spadła z 56% do 41%). Prawdopodobnie jest to związane z aglomeracją katalizatora **61**, która następuje w tych warunkach, i prowadzi do zmniejszenia dostępu do katalitycznie aktywnych centrów. Takiej aglomeracji nie obserwowano w przypadku katalizatora **57**, związane jest to prawdopodobnie z dużą grubością powłoki polimerowej otaczającą rdzeń magnetyczny, która zmniejsza siłę oddziaływań rdzeni magnetycznych poszczególnych hybrid. Po przeprowadzeniu reakcji Hecka katalizatory odseparowano, przemyto i wysuszono odzyskując ponad 80% masowych katalizatorów użytych do reakcji. Odzyskany materiał poddano analizie SEM/EDX w celu zbadania, czy nastąpił ubytek palladu podczas prowadzenia reakcji. W każdym z przypadków zaobserwowano spadek zawartości palladu zaczepionego na nanocząstkach (Wykres 5).



Wykres 5: Zawartość masowa palladu w otrzymanych katalizatorach **57-61** przed i po pierwszym użyciu.

Największy spadek zawartości palladu obserwowano kiedy metal ten był związany z fazą stałą w postaci nanocząstek (czerni palladowej) – katalizatory **58**, **60** oraz **61**. Zawartość palladu w tych hybrydach spadła aż o 79% (zarówno w katalizatorze **58** jak i **60**) oraz o 83% w katalizatorze **61**. Najmniejszy ubytek zawartości palladu zaobserwowano w kompleksach **57** oraz **59** (zawartość spadła odpowiednio o 44 oraz 36%). Z otrzymanych wyników nasuwa się podobny wniosek jak w przypadku katalizatorów **50** oraz **51** opisanych w poprzednim rozdziale (posiadających grupę diketonową jako ligand kompleksujący). Katalizatory zawierające pallad w formie nanocząstek są mało stabilne (nanocząstki palladu są słabo związane z powłoką polimerową), pallad łatwo dostaje się do mieszaniny reakcyjnej. Ze względu na dużą aktywność katalizatorów **57** oraz **61** podczas pierwszego użycia zdecydowano się zastosować je ponownie w reakcji Hecka. Katalizatory użyto w ilości 1mol% w standardowej reakcji jodobenzenu z akrylanem butylu. Aktywność **61** spadła znacząco, produkt otrzymano z wydajnością zaledwie 3%, natomiast kompleks **57** był nadal aktywny w tej reakcji, jednakże wydajność również uległa zmniejszeniu (z 52 do 44%).

Otrzymane wyniki sugerują iż najlepsze właściwości kompleksujące posiadają nanocząstki z powłoką homopolimerową, a w wyniku reakcji z octanem palladu powstaje kompleks o największej aktywności katalitycznej. Jednakże nadal aktywność jest zbyt mała, aby móc myśleć o komercyjnym jego zastosowaniu. Średnia wydajność katalityczna może być spowodowana nie tylko strukturą fazy polimerowo-nieorganicznej czy sposobem immobilizacji katalizatora na powierzchni hybryd, ale również aktywnością samego kompleksu.

Podsumowując, zsyntezowano nanocząstki magnetyczne z powłokami polimerowymi o różnej budowie wykorzystując trzy monomery o właściwościach kompleksujących – dwa z grupą diketonową oraz jeden zawierający prekursor karbenu NHC. Do konstrukcji powłoki polimerowej na powierzchni nanocząstek magnetycznych wykorzystano polimeryzację typu RAFT/MADIX. Zsyntezowanie

ditiowęglanów w wyniku modyfikacji grup aminosiloksanowych nanocząstek pozwoliło na wzrost łańcuchów polimerowych bezpośrednio z ich powierzchni. Dodatkowo ta technika umożliwia tworzenie kopolimerów blokowych, a przez to daje szerokie spektrum możliwości kreowania powłok polimerowych o różnorodnej budowie. Aktywność otrzymanych katalizatorów palladowych badano w reakcji sprzęgania C-C typu Hecka. Katalizatory te charakteryzowały się różną aktywnością. Najbardziej aktywny okazał się kompleks NHC-Pd **57** zaczepiony na nanocząstkach magnetycznych w wyniku homopolimeryzacji soli imidazoliowej **53**. Wykazano, iż katalizatory zawierające w strukturze nanocząstki palladu są niestabilne i mało aktywne.



## PODSUMOWANIE I WNIOSKI

Badania zrealizowane w pracy doktorskiej pozwoliły na opracowanie dwóch metod zaczepiania katalizatorów metaloorganicznych na powierzchni nanocząstek magnetycznych. Opracowano osiem nowych heterogenicznych katalizatorów palladowych, których aktywność była testowana w reakcji sprzęgania C-C – reakcji Hecka. Dodatkowo przygotowano cztery katalizatory miedziowe aktywne w reakcji cykloaddycji azydek-alkin (CuAAC). Katalizatory miedziowe (26-29) jak również jeden z katalizatorów palladowych (12) przygotowane zostały przy zastosowaniu bezpośredniej metody syntezy na fazie stałej. Opracowane procedury przygotowania tychże katalizatorów pozwalają na otrzymanie heterogenicznych kompleksów NHC-metal w szybki i wydajny sposób. Reakcje nie wymagają zastosowania skomplikowanego sprzętu ani restrykcyjnych warunków syntezy. W większości prowadzone są bezrozpuszczalnikowo a nadmiar reagentów odzyskiwano i stosowano w innych reakcjach. W tej części badań własnych udowodniono, że otrzymane katalizatory można szybko odseparować z mieszaniny poreakcyjnej i zastosować w następnych reakcjach (po zastosowaniu nieskomplikowanych procedur oczyszczania katalizatora). Katalizator palladowy **12** był aktywny w pięciu cyklach powtórzeń. Wadą metody bezpośredniej syntezy na powierzchni nanocząstek jest ograniczona liczba centrów katalitycznie aktywnych, które możemy wprowadzić na powierzchnię nanocząstek. Aby temu zaradzić postanowiono zastosować drugą metodę zaczepiania katalizatorów na fazie stałej – polimeryzację RAFT/MADIX.

Zastosowanie reakcji polimeryzacji inicjowanej bezpośrednio z powierzchni nanocząstek pozwoliło na otrzymanie hybryd polimerowo-nieorganicznych o różnej budowie (homopolimeru, kopolimeru gradientowego czy blokowego). Dodatkowo zsyntezowano trzy monomery winylowe posiadające właściwości kompleksujące (dwie pochodne acetyloacetonu oraz jedną pochodną imidazolową).

Hybrydy polimerowo-nieorganiczne poddano reakcji kompleksowania z jonami palladu otrzymując siedem katalizatorów palladowych różniących się strukturą – m.in. budową powłoki polimerowej, zastosowanymi ligandami czy charakterem wiązania palladu. Katalizatory te wykazywały zmienną aktywność w reakcji Hecka. Niestety właściwości katalityczne otrzymanych hybryd malały z każdym kolejnym zastosowaniem. Z analizy SEM/EDX wynika, że jest to spowodowane dużym „wyciekaniem” jonów palladu lub nanaocząstek palladu do mieszaniny reakcyjnej – analiza katalizatorów wykorzystanych jednokrotnie wykazała, że ubytek palladu wynosił powyżej 30% a w niektórych przypadkach nawet około 90% (w katalizatorach zawierających nanocząstki palladu **58**, **60** oraz **61**). Pomimo tego, że przygotowane katalizatory zawierały dużą liczbę ligandów (miejsc wiązania palladu) nie wykazywały lepszych właściwości katalitycznych niż kompleks zsyntezowany za pomocą pierwszej metody. Jest to prawdopodobnie spowodowane małą dostępnością do centrów aktywnych (łańcuchy polimerowe mogą się splątać i tym samym ograniczyć dostępność do centrów aktywnych). Kolejną przyczyną mniejszej aktywności katalizatorów zsyntezowanych za pomocą drugiej metody może być

rozmiar fazy stałej. W pierwszej metodzie faza stała, po przejściu przez wszystkie modyfikacje, zachowała rozmiar nanometryczny. W drugiej metodzie, po reakcji polimeryzacji, uzyskiwano zawsze hybrydy polimerowo-nieorganiczne o rozmiarach przekraczających 100 nm. Duży rozmiar katalizatora heterogenicznego wpływa negatywnie na jego aktywność katalityczną.

Podsumowując:

- opracowano wydajną i prostą metodę syntezy kompleksów NHC-metal bezpośrednio na powierzchni nanocząstek magnetycznych;
- otrzymano wydajny katalizator palladowy (12) aktywny w kolejnych zastosowaniach;
- po raz pierwszy otrzymano kompleks NHC-Cu<sup>II</sup> aktywny w reakcji CuAAC bez zastosowania reduktora;
- zsyntezowano nowe związki kompleksujące aktywne w reakcji polimeryzacji rodnikowej;
- udowodniono wpływ budowy powłoki polimerowej na właściwości kompleksujące układu (najlepsze właściwości posiadały układy homopolimerowe);
- udowodniono mniejszą stabilność układów, w których obecne były nanocząstki palladu; katalizatory te wykazywały również mniejszą aktywność katalityczną.

Wykorzystanie hybryd polimerowo-nieorganicznych do zaczepiania katalizatorów metaloorganicznych nie jest jedynym ich zastosowaniem. Układy takie, mając na uwadze ich właściwości kompleksujące, mogą być stosowane do np. oczyszczania wód z pozostałości metali ciężkich. W takim wypadku łatwość wyptukiwania jonów metali z układu kompleksującego będzie zaletą – umożliwi to ponowne wykorzystanie układu.

Dodatkowo ze względu na znaną aktywność biologiczną (np. przeciwnowotworową<sup>272,273</sup>) kompleksów karbenów *N*-heterocyklicznych z jonami metali takimi jak złoto, srebro czy platyna, otrzymane hybrydy (54-56) stanowią potencjalny nośnik takich leków. Rdzeń magnetyczny może pełnić rolę naprowadzającą (za pomocą pola magnetycznego), a powłoka polimerowa oprócz pełnienia funkcji nośnej leku, dodatkowo może stabilizować cały układ w płynach biologicznych.

## CZĘŚĆ EKSPERYMENTALNA

### ROZDZIAŁ 8: APARATURA NAUKOWO-BADAWCZA

Identyfikacja oraz charakterystyka otrzymanych związków i materiałów została przeprowadzona za pomocą aparatury naukowo-badawczej oraz drobnego sprzętu, który zestawiono poniżej. Analizy przy których nie podano osoby wykonującej, zostały wykonane samodzielnie przez autorkę pracy.

Odczynniki oraz rozpuszczalniki użyte w pracy zostały zakupione w Avantor Performance Materials Poland S.A., Chempur, TCI oraz Sigma Aldrich. Rozpuszczalniki używane w syntezie oraz podczas rozdzielu chromatograficznego poddane były destylacji oraz, jeśli zachodziła taka konieczność, standardowym procedurom suszenia<sup>274</sup>. Do separacji magnetycznej stosowano magnes neodymowy NdFeB (NeoDeltaMagnet NE7550).

#### 1. Transmisyjny mikroskop elektronowy Tecnai G2 X-TWIN\*

Pomiar wykonywano na siatkach miedzianych pokrytych folią węglową (Holey Carbon). Próbkę rozpraszano w odpowiednim rozpuszczalniku, a następnie nanoszono kroplę na siatkę i pozostawiano do wyschnięcia w piecu w temp. 50 °C

#### 2. Skaningowy mikroskop elektronowy FEI Inspect S50 z przystawką Ametek EDAX Octane Pro\*

Cienką warstwę próbki umieszczano na taśmie węglowej umocowanej na aluminiowym stolniczku. Bezpośrednio przed analizą próbkę pokrywano 4 nm warstwą złota.

#### 3. Skaningowy kalorymetr różnicowy (METTLER TOLEDO)\*

Analizy wykonywano w naczynkach aluminiowych, w których umieszczono próbki o masie od 1 do 3 mg. Rejestrację krzywych DSC wykonywano w zakresie temperatur od 50 do 450 °C, stosując szybkość nagrzewania 10 K·min<sup>-1</sup>. Eksperymenty prowadzono w atmosferze gazu obojętnego (Ar) o przepływie 200 mL·min<sup>-1</sup>.

Pomiary zostały wykonane w Instytucie Chemii UWB przez dr hab. Agnieszkę Z. Wilczewską oraz dr Karolinę H. Markiewicz.

#### 4. Termograwimetr (METTLER TOLEDO)\*

Analizy wykonano w tyglach wykonanych z tlenku glinu, w których umieszczono próbki o masie od 1 do 5 mg. Krzywe TGA rejestrowano w zakresie temperatur od 50 do 900 °C, stosując szybkość nagrzewania 10 K·min<sup>-1</sup>. Eksperymenty prowadzono w atmosferze gazu obojętnego (Ar) o przepływie 20 mL·min<sup>-1</sup>.

Pomiary zostały wykonane w Instytucie Chemii UWB przez dr hab. Agnieszkę Z. Wilczewską oraz dr Karolinę H. Markiewicz.

### **5. Spektrometr NMR Bruker Avance II 400 (400 MHz)**

Widma  $^1\text{H}$  i  $^{13}\text{C}$  NMR były rejestrowane w rozpuszczalnikach deuterowanych ( $\text{CDCl}_3$  lub  $\text{CD}_3\text{OD}$ ), wobec tetrametylosilanu jako wzorca wewnętrznego.

Analizy zostały wykonane w Instytucie Chemii UwB przez dr inż. Leszka Siergiejczyka lub dr Jolantę Magnuszewską.

### **6. Spektrofotometr FT IR Nicolet 6700 (Thermo Scientific) z przystawką ATR\***

Widma FT IR:

- wykonywano metodą ATR (osłabionego całkowitego wewnętrznego odbicia); niewielką ilość próbki umieszczano na diamentowym kryształku przystawki ATR lub
- rejestrowano w KBr; niewielką ilość próbki rozcierano z bezwodnym KBr, następnie formowano pastylkę, którą umieszczano w okienku pomiarowym lub
- rejestrowano w roztworze; niewielką ilość produktu (około 2 mg) rozpuszczano w bezwodnym chloroformie. Pomiar wykonywano w kuwecie wykonanej z chlorku sodu.

Widma rejestrowano z rozdzielczością  $4\text{ cm}^{-1}$  w zakresie od  $4000$  do  $500\text{ cm}^{-1}$  wykonując 32 skany. Do rejestracji i analizy widm wykorzystano oprogramowanie OMNIC.

### **7. Analizator elementarny VarioMICRO Cube z detektorem TCD (Elementar)**

Próbki stałe o masie około 2 mg odważono na mikrowadze w naczynku z folii cynkowej. Folię sprasowano i umieszczono w aparacie. Jako gazu obojętnego używano helu. Każdy pomiar był przeprowadzony co najmniej trzykrotnie. Przed każdym pomiarem wyznaczano faktor dzienny spalając od 5 do 8 pustych naczynek cynkowych. Aparat kalibrowano stosując sulfanilamid jako substancję wzorcową.

### **8. Spektrofluorymetr Hitachi F7000\***

Pomiary wykonywano przy długości fali wzbudzającej 254 nm. Do rejestracji i analizy widm wykorzystano oprogramowanie FL Solutions Programs.

Pomiary zostały wykonane w Instytucie Chemii UwB przez dr Karolinę H. Markiewicz.

### **9. Dyfraktometr SuperNova z detektorem CCD (Agilent Technologies)\***

Kryształ związku **55** otrzymano w wyniku strącenia eterem dietylowym z roztworu związku w dichlorometanie. Wybrany kryształ, odpowiedni do pomiarów rentgenostrukturalnych, został przyklejony do uchwyty pętelkowego przy pomocy oleju Paratone. W trakcie pomiarów kryształ był trzymany w temperaturze 100 K. Dane rentgenostrukturalne zostały zebrane z wykorzystaniem źródła

miedziowego Cu K $\alpha$  ( $\lambda = 1.54184$ ). Redukcja danych oraz zastosowanie analitycznej poprawki na absorpcję zostało wykonane w programie CrysAlis PRO<sup>275</sup>. Struktura krystaliczna związku została rozwiązana w pakiecie Olex2<sup>276</sup> programem ShelXS<sup>277</sup> i udokładnione programem ShelXL<sup>278</sup>.

Pomiary zostały wykonane w Instytucie Chemii UwB przez dr Beatę Kalską-Szostko (PXRD) oraz dr Sławomira Wojtulewskiego (XRD).

#### **10. Magnetometr Quantum Design MPMS 5XL SQUID**

Pomiary namagnesowania próbek w funkcji zewnętrznego pola magnetycznego ( $\pm 10$  kOe) wykonano w zakresie temperatur od 5 do 400K. Pomiary przeprowadzono w trybie chłodzenia próbki w zewnętrznym polu magnetycznym (FC) oraz bez udziału zewnętrznego pola magnetycznego (ZFC).

Analizy zostały wykonane na Wydziale Fizyki Uniwersytetu Jagiellońskiego przez dr Annę M. Majcher.

#### **11. Spektrometr mas Accurate Mass Q-TOF LC/MS 6530\***

Probkę o masie 2 mg rozpuszczono w metanolu. Jonizację próbki wykonano metodą ESI w trybie pozytywnym (elektrosprej).

Pomiary zostały wykonane w Instytucie Chemii UwB przez dr Anetę M. Tomkiel

#### **12. Aparat do pomiaru temperatury topnienia MP70 (METTLER TOLEDO)\***

#### **13. Dejonizator Simplicity Water Purification System (Milipore)**

#### **14. Myjka ultradźwiękowa Sonic 3 (Polsonic)**

#### **15. Reaktor Radleys (2L) z funkcją mieszania mechanicznego\***

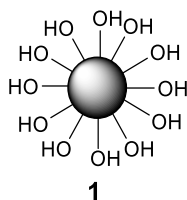
#### **16. Radleys StarFish, system do przeprowadzania równolegle kilku reakcji w tych samych warunkach.\***

\*Zakup aparatury został sfinansowany przez Unię Europejską w ramach Programu Operacyjnego Rozwój Polski Wschodniej 2007-2013, projekt nr POPW.01.03.00-20-034/09-00 oraz POPW.01.03.00-004/11.



## ROZDZIAŁ 9: BEZPOŚREDNIA SYNTEZA PRZEPROWADZONA NA POWIERZCHNI NANOCZĄSTEK MAGNETYCZNYCH

### 9.1 SYNTEZA NANOCZĄSTEK MAGNETYCZNYCH (1)



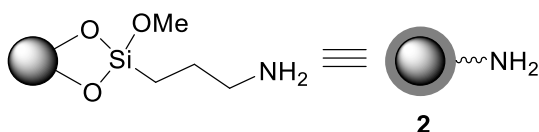
Przygotowano roztwory 2,15 g (10,8 mmol)  $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  oraz 5,8 g (21,4 mmola)  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  w 200 mL wody dejonizowanej każdy. Mieszano je przez 30 minut do momentu całkowitego rozpuszczenia soli. Następnie przez połączone roztwory, przepuszczono argon w celu odtlenienia mieszaniny (przez 15 minut), sonikowano je oraz ogrzewano mieszaninę do temperatury 80 °C przez 1,5 godziny za pomocą łaźni ultradźwiękowej. Po osiągnięciu pożądanej temperatury wkroplono wodę amoniakalną ( $C_p=25\%$ ) do momentu uzyskania  $\text{pH} \sim 11$  (12 ml wody amoniakalnej). Zaobserwowano wydzielenie się ciemnobrązowego osadu. Kontynuowano mieszanie jeszcze przez 15 minut, następnie mieszaninę ostudzono i odseparowano nanocząstki przy pomocy zewnętrznego pola magnetycznego (magnes neodymowy). Produkt przemyto trzykrotnie wodą dejonizowaną i jednokrotnie etanolem. Suszono w piecu o temperaturze 50 °C przez noc.

Otrzymano 2,7 g produktu w postaci ciemnobrązowego proszku.

#### Analiza widm:

FT-IR (ATR,  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3318 (O-H), 560 (Fe-O).

### 9.2 TWORZENIE POWŁOKI AMINOSILOKSANOWEJ NA NANOCZĄSTKACH MAGNETYCZNYCH (2)



Odważono 1 g nanocząstek magnetycznych **1** i rozproszono za pomocą ultradźwięków w 2L etanolu (1 godzina). Nanocząstki umieszczono w naczyniu reakcyjnym o pojemności 2 L, wyposażonym w mieszadło mechaniczne. Następnie dodano 4 mL wody amoniakalnej ( $C_p=25\%$ ). Mieszaninę reakcyjną odtleniono za pomocą argonu (15 minut). Po tym czasie, do zawiesiny nanocząstek w etanolu kroplami dodano 0,5 g (3 mmole) 3-aminopropylotrimetoksyilanu (APTMS) i mieszano w temperaturze pokojowej przez 4 godziny. Produkt odseparowano za pomocą magnesu, przemyto trzykrotnie etanolem i suszono w piecu o temperaturze 50 °C przez noc.

Otrzymano 860 mg nanocząstek z powłoką aminosiloksanową (2).

#### Analiza widm:

FT-IR (ATR,  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3389 (N-H), 2928 (C-H), 1557 (N-H), 1452 (C-H<sub>def</sub>), 1006 (Si-O), 568 (Fe-O).

### Procedura miareczkowania pH-metrycznego nanocząstek z powłoką aminosiloksanową:

Nanocząstki magnetyczne **2** (100 mg) zdyspergowano w 100 mL mianowanego roztworu kwasu solnego ( $C_m=0,01 \text{ mol/dm}^3$ ). Pobrano 5 mL roztworu, który miareczkowano pH-metrycznie używając mianowanego roztworu zasady sodowej ( $C_m=0,005 \text{ mol/dm}^3$ ). Czynności powtórzono trzykrotnie uzyskując 3 wyniki miareczkowania. Wynik końcowy stanowił średnią arytmetyczną trzech pomiarów. Ilość grup aminowych obecnych na powierzchni nanocząstek obliczono stosując metodę Hahna ( $\Delta E_1$  występował po  $\Delta E_{max}$ ):

$$q_a = \frac{\Delta E_2}{2\Delta E_1}$$

$$Q = \frac{\Delta E_{max}}{\Delta E_1}$$

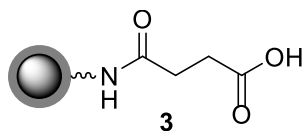
$$a = \Delta V \cdot q_a$$

$$PK = V_{E_{max}} - a, \text{ gdy } \Delta E_1 \text{ występuje po } \Delta E_{max},$$

gdzie  $\Delta E_{max}$  – maksymalny przyrost sygnału,  $\Delta E_1$  oraz  $\Delta E_2$  – kolejne maksima przyrostu sygnału,  $\Delta V$  – objętość porcji titranta, PK – objętość titranta w punkcie końcowym miareczkowania,

Przy pomocy podanych wyżej równań wyliczono, że na powierzchni nanocząstek magnetycznych **2** obecnych jest 0,42 mmol/g grup aminowych.

### 9.3 MODYFIKACJA NANOCZĄSTEK BEZWODNIKIEM KWASU BURSZTYNOWEGO



Nanocząstki magnetyczne **2** (50 mg) rozproszono za pomocą łaźni ultradźwiękowej w 1,4 dioksanie (5 mL, 30 min), następnie kroplami dodano (przez 30 minut) roztwór bezwodnika kwasu bursztynowego w 5

mL 1,4-dioksanu (50 mg, 0,5 mmola). Mieszaninę reakcyjną pozostawiono w łaźni ultradźwiękowej, mieszano w temperaturze 80 °C przez 35 minut. Po tym czasie produkt (**3**) odseparowano za pomocą magnesu, przemyto dwukrotnie metanolem i wysuszono w piecu w temperaturze 50 °C.

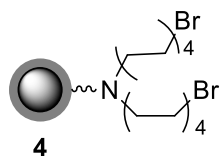
Otrzymano 56 mg zmodyfikowanych nanocząstek **3**.

#### Analiza widm:

FT-IR (KBr, v,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3352 (O-H), 2927 (C-H), 1724 (C=O), 1651 (pasmo amidowe), 1127 (Si-O), 616 (Fe-O).



#### 9.4 REAKCJA NANOCZĄSTEK Z 1,2-DIBROMOETANEM



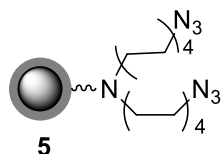
Nanocząstki magnetyczne **2** (50 mg) rozproszone za pomocą łaźni ultradźwiękowej w oktanolu (15 mL, 100 min), następnie dodano trietyloaminę (1 mL) oraz 1,8-dibromooktan (100 mg, 0,068 mL, 0,4 mmola). Całość mieszano w temperaturze 80 °C przez 20 godzin. Następnie nanocząstki odseparowano za pomocą magnezu i przemyto trzykrotnie metanolem. Produkt **4** suszono w piecu w temperaturze 50 °C przez noc.

Otrzymano 65 mg zmodyfikowanych nanocząstek **4**.

##### Analiza widm:

FT-IR (KBr,  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3441 (N-H), 2927 (C-H), 1561 (pasmo amidowe), 1128 (Si-O), 697 (Fe-O), 588 (C-Br).

#### 9.5 REAKCJA Z AZYDKIEM SODU



Nanocząstki magnetyczne **4** (20 mg) rozproszone za pomocą łaźni ultradźwiękowej w wodzie dejonizowanej (10 mL, 30 min), następnie dodano bromek cetylotrimetyloamoniowy - CTAB (10 mg) oraz azydek sodu (40 mg, 0,62 mmola). Całość mieszano w temperaturze 40 °C przez 20 godzin. Następnie nanocząstki odseparowano za pomocą magnezu, przemyto trzykrotnie wodą dejonizowaną oraz trzykrotnie metanolem. Nanocząstki suszono w piecu w temperaturze 50 °C przez noc.

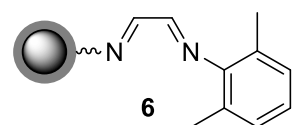
Otrzymano 15 mg zmodyfikowanych nanocząstek **5**.

##### Analiza widm:

FT-IR (KBr,  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3445 (N-H), 2928 (C-H), 2036 ( $\text{N}_3$ ) 1655 (pasmo amidowe), 1120 (Si-O), 639 (rdzeń magnetyczny).

#### 9.6 SYNTEZA SOLI IMIDAZOLINIOWEJ PODEJŚCIE I

##### 9.6.1 ETAP 1: REAKCJA Z 2,3-DIHYDROKSY-1,4-DIOKSANEM



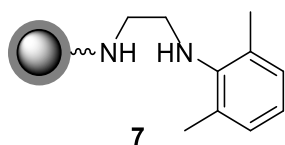
Nanocząstki magnetyczne **2** (50 mg) rozproszone za pomocą ultradźwięków w dichlorometanie (50 mL), następnie dodano 50 mg 2,3-dihydrokso-1,4-dioksanu (0,42 mmola) oraz 3 krople kwasu mrówkowego. Całość sonikowano przez 30 minut po czym dodano 50 mg 2,6-dimetyloaniliny (0,41 mmola, 51  $\mu\text{L}$ ). Reakcję prowadzono w temperaturze pokojowej przez 20 godzin. Następnie nanocząstki odseparowano za pomocą magnezu, przemyto trzykrotnie wodą dejonizowaną oraz trzykrotnie metanolem. Nanocząstki suszono w piecu w temperaturze 50 °C przez noc.

Otrzymano 49 mg zmodyfikowanych nanocząstek **6**.

**Analiza widm:**

FT-IR (ATR,  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3258 (N-H), 2928 (C-H), 1647 (pasmo amidowe), 1585, 1345 ( $\text{C}_{\text{Ar}}\text{-N}$ ), 1107 (Si-O), 924, 581 (rdzeń magnetyczny).

**9.6.2 ETAP 2: REAKCJA REDUKCJI**



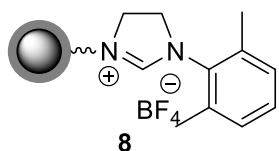
Nanocząstki magnetyczne **6** (20 mg) rozproszone za pomocą ultradźwięków w tetrahydrofuranie (50 mL), zawiesinę schłodzono do temperatury 0 °C po czym dodano borowodorek sodu (40 mg, 1,05 mmola) – czterema porcjami po 10 mg każda. Zaobserwowano wydzielanie się pęcherzyków gazu. Mieszaninę ogrzano do temperatury pokojowej. Reakcję kontynuowano przez 20 godzin. Następnie nanocząstki odseparowano za pomocą magnezu, przemyto dwukrotnie wodą dejonizowaną oraz trzykrotnie etanolem. Nanocząstki suszono w piecu w temperaturze 50 °C przez noc.

Otrzymano 18 mg zmodyfikowanych nanocząstek **7**.

**Analiza widm:**

FT-IR (ATR,  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3382 (N-H), 2928, 2849 (C-H), 1648 (pasmo amidowe), 1550, 1110 (Si-O), 581 (rdzeń magnetyczny).

**9.6.3 ETAP 3: CYKLIZACJA Z UTWORZENIEM SOLI IMIDAZOLIOWEJ**



Nanocząstki magnetyczne **7** (10 mg) rozproszone za pomocą ultradźwięków w ortomrówczanie trietylu (10 mL). Następnie dodano tetrafluoroborek amoniowy (10 mg, 0,01 mmola) oraz kroplę kwasu mrówkowego. Mieszaninę ogrzano do wrzenia i mieszano w tej temperaturze przez 20 godzin. Następnie nanocząstki odseparowano za pomocą magnezu, przemyto wodą dejonizowaną oraz trzykrotnie etanolem. Nanocząstki suszono w piecu w temperaturze 50 °C przez noc.

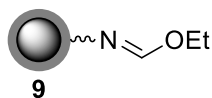
Otrzymano 7 mg zmodyfikowanych nanocząstek **8**.

**Analiza widm:**

FT-IR (ATR,  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3381 (N-H), 2934 (C-H), 1655 ( $\text{C-H}_{\text{prekarbenowy}}$ ), 1451 ( $\text{C-H}_{\text{def}}$ ), 1388 ( $\text{C}_{\text{Ar}}\text{-N}$ ), 1196, 1115 (Si-O), 578 (rdzeń magnetyczny).

## 9.7 SYNTEZA SOLI IMIDAZOLINIOWEJ PODEJŚCIE II

### 9.7.1 ETAP 1: REAKCJA Z ORTOMRÓWCZANEM TRIETYLU



Nanocząstki magnetyczne **2** (400 mg) rozproszono za pomocą ultradźwięków w ortomrówczanie trietylu (200 mL), następnie dodano kilka kropel kwasu mrówkowego, reakcję prowadzono w temperaturze wrzenia przez 20 godzin.

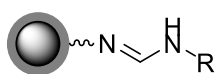
Następnie nanocząstki odseparowano za pomocą magnesu, przemyto trzykrotnie wodą dejonizowaną oraz trzykrotnie metanolem. Nanocząstki suszono w piecu w temperaturze 50 °C przez noc.

Otrzymano 428 mg zmodyfikowanych nanocząstek.

#### Analiza widm:

FT-IR (ATR,  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3364 (N-H), 2925 (C-H), 1593 (N-H<sub>def</sub>), 1382, 1204 (C-H<sub>def</sub>), 1048 (Si-O), 564(Fe-O).

### 9.7.2 ETAP 2.1: REAKCJA Z AMINĄ AROMATYCZNĄ – CIECZĄ W TEMPERATURZE POKOJOWEJ



**10** - R=2,6-dimetylobenzen

**24a** - R=1,6-diizopropylobenzen

MNP **9** (400 mg) rozproszono za pomocą ultradźwięków w 20 mL 2,6-dimetyloaniliny (lub w 1,6-diizopropyloaniliny) i mieszano

w temperaturze 100 °C przez 20 godzin. Następnie nanocząstki odseparowano za pomocą magnesu, przemyto trzykrotnie metanolem. Produkt suszono w piecu w temperaturze 50 °C przez noc.

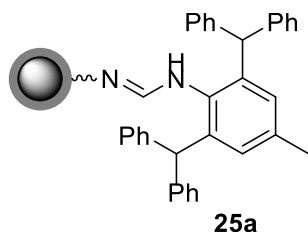
Otrzymano 390 mg zmodyfikowanych nanocząstek **10** oraz 415 mg nanocząstek **24a**.

#### Analiza widm:

FT-IR (ATR,  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ )(**10**): 3372 (N-H), 2926 (C-H), 1594 (C=N), 1383 (C-H<sub>def</sub>), 1214 (C-H), 1152 (Si-O), 565 (Fe-O);

FT-IR (ATR,  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ )(**24a**): 3434 (N-H), 2932 (C-H), 1654 (C=N), 1383 (C-H<sub>def</sub>), 1036 (Si-O), 554 (Fe-O).

### 9.7.3 ETAP 2.2: REAKCJA Z AMINĄ AROMATYCZNĄ – CIAŁEM STAŁYM W TEMPERATURZE POKOJOWEJ



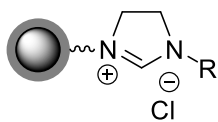
MNP **9** (450 mg) rozproszone za pomocą ultradźwięków w toluenie (20 mL) po czym dodano 2 g 2,6-bis(difenylometrylo)-4-metyloaniliny. Całość mieszano w temperaturze wrzenia przez 20 godzin. Następnie nanocząstki odseparowano za pomocą magnezu i przemyto trzykrotnie metanolem. Produkt suszono w piecu o temperaturze 50 °C przez noc.

Otrzymano 462 mg zmodyfikowanych nanocząstek **25a**.

#### Analiza widm:

FT-IR (ATR,  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3266 (N-H), 3033 ( $\text{C-H}_{\text{Ar}}$ ), 2932(C-H), 1698, 1659 (C=N), 1592 ( $\text{C=C}_{\text{Ar}}$ ), 1383 ( $\text{C-H}_{\text{def}}$ ), 1123, 1035 (Si-O), 555 (Fe-O).

### 9.9.4 ETAP 3 CYKLIZACJA Z UTWORZENIEM SOLI IMIDAZOLIOWEJ



**11** - R=2,6-dimetylobenzen

**24** - R=1,6-diizopropylobenzen

**25** - 2,6 bis(difenylometrylo)-4-metylobenzen

MNP **10**, **24a**, **25a** (400 mg) rozproszone za pomocą ultradźwięków w 1,2-dichloroetanie (20 mL), dodano *N*-etylo-*N,N*-diizopropylaminy (400 mg, 3,1 mmola) i mieszano w temperaturze wrzenia przez 20 godzin. Następnie nanocząstki odseparowano za pomocą

magnezu i przemyto trzykrotnie metanolem. Nanocząstki suszono w piecu w temperaturze 50 °C przez noc.

Otrzymano 390 mg produktu **11** oraz po 410 mg produktu **24** i **25**.

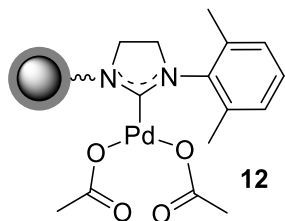
#### Analiza widm:

FT-IR (ATR,  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ )(**11**): 3367 (N-H), 2925 ( $\text{C-H}_{\text{alif}}$ ), 1654 ( $\text{C-H}_{\text{prekarbenowy}}$ ), 1361 ( $\text{C-H}_{\text{def}}$ ), 1215, 1153 (C-N), 563 (Fe-O);

FT-IR (ATR,  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ )(**24**): 3055 ( $\text{C-H}_{\text{Ar}}$ ), 2931 ( $\text{C-H}_{\text{alif}}$ ), 1659 ( $\text{C-H}_{\text{prekarbenowy}}$ ), 1538 ( $\text{C=C}_{\text{Ar}}$ ), 1384 ( $\text{C-H}_{\text{def}}$ ), 1117 (C-N), 1029 (Si-O), 551 (Fe-O);

FT-IR (ATR,  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ )(**25**): 3040 ( $\text{C-H}_{\text{Ar}}$ ), 2934 ( $\text{C-H}_{\text{alif}}$ ), 1697 ( $\text{C-H}_{\text{prekarbenowy}}$ ), 1659, 1546 ( $\text{C=C}_{\text{Ar}}$ ), 1384 ( $\text{C-H}_{\text{def}}$ ), 1122 (C-N), 1036 (Si-O), 556 (Fe-O).

## 9.8 OTRZYMYWANIE KATALIZATORA PALLADOWEGO 12



Nanocząstki magnetyczne **11** (100 mg) rozproszone za pomocą ultradźwięków w DMF (20 mL), następnie dodano Pd(OAc)<sub>2</sub> (40 mg, 0,18 mmola) oraz 4 mL 1% wodnego roztworu Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>. Reakcję prowadzono w temperaturze 50 °C przez 18 godzin. Po tym czasie produkt oddzielono za pomocą magnesu, przemyto jednokrotnie wodą oraz trzykrotnie etanolem, suszono w piecu w temperaturze 50 °C przez noc.

Otrzymano 108 mg produktu **12**.

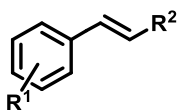
Opisany katalizator próbowano otrzymać stosując *tert*-butanolan potasu jako zasadę, jednakże wszystkie próby (stosowano różne ilości zasady) prowadziły do otrzymania nanocząstek palladu na powierzchni katalizatora (Tabela 22).

Tabela 22: Zestawienie ilości zastosowanej zasady oraz przyrostu masy katalizatora palladowego.

Zasada	Stosunek masowy nanocząstki:zasada	Przyrost masy produktu po reakcji	Obecność nanocząstek Pd
KOtBu	1:5	14%	tak
KOtBu	4:3	23%	tak
KOtBu	1:1	30%	tak
KOtBu	2:1	11%	tak
KOtBu	4:1	36%	tak
KOtBu	6:1	61%	tak
KOtBu	8:1	50%	tak
Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	5:2	8%	nie

**Analiza widm:**

FT-IR (ATR, ν, cm<sup>-1</sup>): 3311 (N-H), 2971 (C-H), 2923 (C-H), 1645 (C=O), 1458 (C-H), 1331, 1077 (Si-O), 685, 629, 551 (Fe-O).

9.9 OGÓLNA PROCEDURA PRZEPROWADZANIA REAKCJI HECKA Z UŻYCIEM KATALIZATORA PALLADOWEGO ZACZEPIONEGO NA MNP (**12**)

R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> - H, alkil, alkoksyl, grupa nitrowa

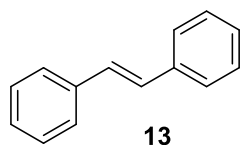
Katalizator **12** (10 mg, 0,28 mol% Pd) rozproszone przy pomocy ultradźwięków w przedestylowanym DMF (1 mL). Następnie dodano NaHCO<sub>3</sub> (0,2 mmola), halogenek aromatyczny (0,2 mmola) oraz

związek winylowy (0,2 mmola). Reakcję prowadzono w temperaturze wrzenia przez 3 godziny dla jodoarenów, 22 godziny dla bromoarenów oraz 48 godzin dla chlorobenzenu. Następnie mieszaninę poreakcyjną ochłodzono do temperatury pokojowej, a katalizator odseparowano przy pomocy zewnętrznego pola magnetycznego, następnie przemyto dwukrotnie DMF. Rozpuszczalnik po przemyciu dodano do mieszaniny poreakcyjnej, dodano wody (10 ml) i całość ekstrahowano eterem dietylowym (3x10 ml). Warstwy organiczne połączone, suszono nad bezwodnym Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Po przesączeniu rozpuszczalnik odparowano a surowy produkt oczyszczano za pomocą chromatografii kolumnowej (eluent - heksan) lub/i krystalizację z heksanu lub mieszaniny heksan:dichlorometan). Produkty reakcji otrzymano z wydajnościami od 2 do 96% (Tabela 16, Rozdział 6.1.1).

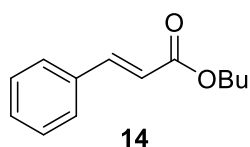
### Recykling katalizatora:

Odseparowany katalizator przemyto wodą oraz etanolem, następnie suszono w piecu w temperaturze 50°C przez noc. Odzysk katalizatora wyniósł 80%. Katalizator używano ponownie według procedury opisanej powyżej.

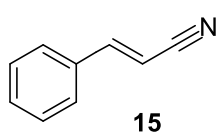
### 9.10 CHARAKTERYSTYKA PRODUKTÓW ZSYNTEZOWANYCH W WYNIKU REAKCJI HECKA:



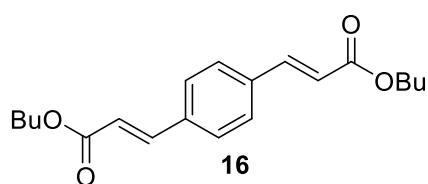
**(E)-Stilben**; białe ciało stałe;  $T_{\text{top}}=118-119^{\circ}\text{C}$  (krystalizowany z heksanu); wydajność 96%, <sup>1</sup>H NMR (400 MHz; CDCl<sub>3</sub>),  $\delta$ : 7,13 (s; 2H); 7,27-7,29 (m; 2H); 7,36-7,40 (m; 4H); 7,53 (d; 4H;  $J=7,20\text{Hz}$ ); <sup>13</sup>C NMR (100 MHz; CDCl<sub>3</sub>),  $\delta$ : 137,8; 129,2; 129,1; 128,1; 127,0.



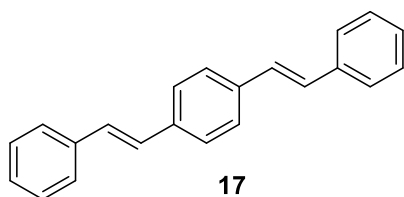
**Cynamonian *n*-butylu**; bezbarwny olej; wydajność 86%; <sup>1</sup>H NMR (400 MHz; CDCl<sub>3</sub>),  $\delta$ : 0,98 (t; 3H;  $J=7,36\text{Hz}$ ); 1,43-1,48 (m; 2H); 1,69-1,73 (m; 2H); 4,23 (t; 2H;  $J=6,66\text{Hz}$ ); 6,45 (d; 1H;  $J=16,00\text{Hz}$ ); 7,38-7,40 (m; 3H); 7,53-7,55 (m; 2H); 7,70 (d; 1H;  $J=16,00\text{Hz}$ ); <sup>13</sup>C NMR (100 MHz; CDCl<sub>3</sub>),  $\delta$ : 167,5; 145,0; 134,9; 130,6; 129,3; 128,5; 118,8; 64,8; 31,2; 19,6; 14,2.



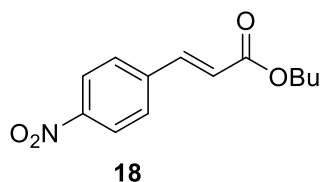
**Cynamononitryl**; bezbarwny olej; wydajność 94 % <sup>1</sup>H NMR (400 MHz; CDCl<sub>3</sub>),  $\delta$ : 5,89 (d, 1H,  $J=16,69\text{Hz}$ ); 7,32 (m, 1H); 7,43 (d, 1H,  $J=16,89\text{Hz}$ ); 7,44-7,46 (m, 4 H); <sup>13</sup>C NMR (100 MHz; CDCl<sub>3</sub>),  $\delta$ : 149,51; 141,4; 129; 128,6; 125,5; 115,2; 103,1; 39,7.



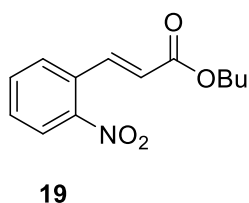
**(E;E)-1,4-di(*n*-butyl akrylan)benzenu**; bezbarwny olej; wydajność 42%; <sup>1</sup>H NMR (400 MHz; CDCl<sub>3</sub>),  $\delta$ : 0,97 (t; 6H;  $J=7,26\text{Hz}$ ); 1,38-1,57 (m; 4H); 1,62-1,77 (m; 4H); 4,22 (t; 4H;  $J=6,64\text{Hz}$ ); 6,48 (d; 2H;  $J=16,01\text{Hz}$ ); 7,54 (s; 4H); 7,67 (d; 2H;  $J=16,01\text{Hz}$ ); <sup>13</sup>C NMR (100 MHz; CDCl<sub>3</sub>),  $\delta$ : 167,5; 145,0; 134,4; 129,6; 128,5; 118,8; 64,8; 31,2; 19,6; 14,2.



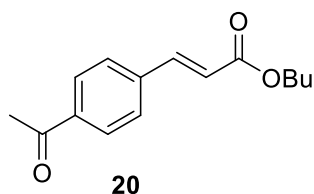
**(E,E)-1,4-distyrylobenzen;** białe ciało stałe;  $T_{\text{top}}=164-165^{\circ}\text{C}$  (wykryształizowany z heksanu); wydajność 72%;  $^1\text{H NMR}$  (400 MHz;  $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$ : 7,17 (s; 4H); 7,27-7,31 (m; 2H); 7,35-7,42 (m; 4H); 7,52-7,58 (m; 8H);  $^{13}\text{CNMR}$  (100 MHz;  $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$ : 137,8; 129,2; 129,1; 129,0; 128,1; 127,0.



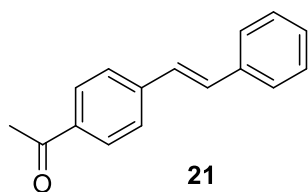
**4-Nitrocynamonian n-butylu;** bladożółte ciało stałe;  $T_{\text{top}}=57-59^{\circ}\text{C}$  (wykryształizowane z heksanu); wydajność 72%;  $^1\text{H NMR}$  (400 MHz;  $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$ : 0,98 (t; 3H;  $J=7,34\text{Hz}$ ); 1,42-1,48 (m; 2H); 1,67-1,75 (m; 2H); 4,25 (t; 2H;  $J=6,60\text{Hz}$ ); 6,38 (d; 1H;  $J=16,05\text{Hz}$ ); 7,68 (d; 2H;  $J=8,08\text{Hz}$ ); 7,71 (d; 1H;  $J=15,40\text{Hz}$ ); 8,25 (d; 2H;  $J=8,52\text{Hz}$ );  $^{13}\text{CNMR}$  (100 MHz;  $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$ : 167,5; 147,7; 145,0; 134,9; 130,6; 128,5; 118,8; 64,8; 31,2; 19,6; 14,4.



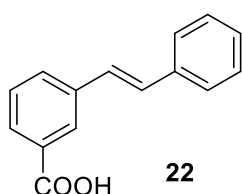
**2-Nitrocynamonian n-butylu;** bladożółty olej; wydajność 95%;  $^1\text{H NMR}$  (400 MHz;  $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$ : 0,98 (t; 3H;  $J=7,40\text{Hz}$ ); 1,40-1,50 (m; 2H); 1,67-1,74 (m; 2H); 4,24 (t; 2H;  $J=6,70\text{Hz}$ ); 6,37 (d; 1H;  $J=15,80\text{Hz}$ ); 7,53-7,57 (m; 1H); 7,65-7,66 (m; 2H); 8,05 (d; 2H;  $J=8,08\text{Hz}$ ); 8,12 (d; 1H;  $J=15,80\text{Hz}$ );  $^{13}\text{CNMR}$  (100 MHz;  $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$ : 167,5; 147,7; 145,0; 134,9; 130,6; 128,5; 118,8; 64,8; 31,2; 19,6; 14,3.



**(E)-4-(n-butyl akrylan)acetofenonu;** bezbarwny olej; wydajność 37%;  $^1\text{H NMR}$  (400 MHz;  $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$ : 0,98 (t; 3H;  $J=7,24\text{Hz}$ ); 1,39-1,52 (m; 2H); 1,67-1,74 (m; 2H); 2,63 (s; 3H); 4,23 (t; 2H;  $J=6,64\text{Hz}$ ); 6,53 (d; 1H;  $J=16,03\text{Hz}$ ); 7,62 (d; 2H;  $J=8,34$ ); 7,70 (d; 1H;  $J=16,03\text{Hz}$ ); 7,98 (d; 2H;  $J=8,34\text{Hz}$ );  $^{13}\text{CNMR}$  (100 MHz;  $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$ : 197,3; 166,6; 143,0; 138,8; 137,9; 128,8; 128,1; 120,8; 64,7; 30,7; 26,7; 19,2; 13,7.



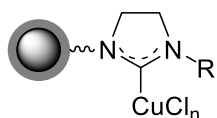
**(E)-4-Acetylostilben;** kremowe ciało stałe;  $T_{\text{top}}=126-128^{\circ}\text{C}$ ; wydajność 82%;  $^1\text{H NMR}$  (400 MHz;  $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$ : 2,62 (s; 3H); 7,21 (d; 1H;  $J=16,37\text{Hz}$ ); 7,25 (d; 1H;  $J=17,81\text{Hz}$ ); 7,32 (d; 1H;  $J=7,24\text{Hz}$ ); 7,41 (d; 2H;  $J=7,52\text{Hz}$ ); 7,56 (d; 2H;  $J=7,52\text{Hz}$ ); 7,60 (d; 2H;  $J=8,20\text{Hz}$ ); 7,97 (d; 2H;  $J=8,2\text{Hz}$ );  $^{13}\text{CNMR}$  (100 MHz;  $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$ : 197,3; 141,9; 136,6; 135,9; 131,4; 128,8; 128,7; 128,2; 127,4; 126,7; 126,4; 29,6.



**Kwas (E)-3-styrylobenzoowy;** Mieszanina reakcyjna została poddana neutralizacji kwasem solnym a następnie ekstrahowana eterem dietylowym, Otrzymano kremowe ciało stałe;  $^1\text{H NMR}$  (400 MHz;  $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$ : 7,21 (dd; 2H;  $J=16,37\text{Hz}$ ;  $J=11,84\text{Hz}$ ); 7,23 (t; 1H;  $J=7,84\text{Hz}$ ); 7,30 (t; 1H;  $J=7,28\text{Hz}$ ); 7,39 (t;

2H; J=7,56Hz); 7,55 (d; 2H; J=7,44Hz); 7,94 (d; 1H; J=7,92Hz); 8,08 (d; 1H; J=7,80Hz); 8,46 (s; 1H); 10,00 (s; 1H),  $^{13}\text{CNMR}$  (100 MHz;  $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$ : 169,3; 137,8; 130,1; 129,1; 128,1; 127,0.

### 9.11 OGÓLNA PROCEDURA OTRZYMYWANIA KOMPLEKSÓW MIEDZIOWYCH 26-29:



**26** - R=1,6-diiizopropylobenzen, n=1

**27** - R=2,6 bis(difenylo-metylo)-4-metylobenzen, n=1

**28** - R=1,6-diiizopropylobenzen, n=2

**29** - R=2,6 bis(difenylo-metylo)-4-metylobenzen, n=2

100 mg  $\text{CuCl}$  (lub  $\text{CuCl}_2$ ). Mieszanie kontynuowano w temperaturze pokojowej przez 24 godziny. Produkt odseparowano za pomocą magnezu, przemyto trzykrotnie acetonem i suszono w piecu w temperaturze  $50^\circ\text{C}$ . Otrzymane wyniki zestawiono w Tabela 23.

Nanocząstki z prekursorami ligandów NHC **24** lub **25** (100 mg) rozproszono za pomocą ultradźwięków w 40 mL acetonu (30 minut).

Następnie dodano  $\text{K}_2\text{CO}_3$  (50 mg). Po 30 min

mieszania w temperaturze pokojowej dodano

Tabela 23: Zestawienie wyników reakcji otrzymywania katalizatorów 26-29.

Nazwa próbki	$m_1$ [mg]	$m_2$ [mg]	$\Delta m$ [%]	%Cu
<b>26</b>	100	121	21	17
<b>27</b>	100	119	19	17
<b>28</b>	100	108	8	6
<b>29</b>	100	106	6	9

$m_1$  – masa nanocząstek przed reakcją,  $m_2$  – masa nanocząstek po reakcji z chlorkiem miedzi,  $\Delta m$  – przyrost masy próbki.

#### Analiza widm:

**FT-IR** (ATR,  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ )(**26**): 3441 (N-H), 3045 ( $\text{C-H}_{\text{Ar}}$ ), 2920 ( $\text{C-H}_{\text{alif}}$ ), 1564 ( $\text{C}=\text{C}_{\text{Ar}}$ ), 1463, 1386 ( $\text{C-H}_{\text{def}}$ ), 629, 556 (Fe-O);

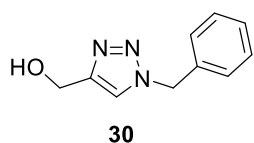
**FT-IR** (ATR,  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ )(**27**): 3443 (N-H), 3029 ( $\text{C-H}_{\text{Ar}}$ ), 2875 ( $\text{C-H}_{\text{alif}}$ ), 1655 ( $\text{C-H}_{\text{prekarbenowy}}$ ), 1466 ( $\text{C}=\text{C}_{\text{Ar}}$ ), 1385 ( $\text{C-H}_{\text{def}}$ ), 1120, 840, 581 (Fe-O);

**FT-IR** (ATR,  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ )(**28**): 3298 (N-H), 3048 ( $\text{C-H}_{\text{Ar}}$ ), 2933 ( $\text{C-H}_{\text{alif}}$ ), 1661 ( $\text{C-H}_{\text{prekarbenowy}}$ ), 1535 ( $\text{C}=\text{C}_{\text{Ar}}$ ), 1386 ( $\text{C-H}_{\text{def}}$ ), 1134, 630, 560 (Fe-O);

**FT-IR** (ATR,  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ )(**29**): 3288 (N-H), 3040 ( $\text{C-H}_{\text{Ar}}$ ), 2925 ( $\text{C-H}_{\text{alif}}$ ), 1659 ( $\text{C-H}_{\text{prekarbenowy}}$ ), 1464 ( $\text{C}=\text{C}_{\text{Ar}}$ ), 1385 ( $\text{C-H}_{\text{def}}$ ), 1123, 1038, 556 (Fe-O).

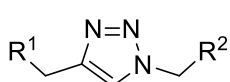


### 9.12 OGÓLNA PROCEDURA SYNTEZY (1-BENZYLO-1H-1;2;3-TRIAZOL-4-YLO)METANOLU (30) Z UŻYCIEM KATALIZATORÓW MIEDZIOWYCH ZACZEPIONYCH NA MNP



Katalizator rozproszone przy pomocy ultradźwięków w 4 ml odpowiedniego rozpuszczalnika (THF dla katalizatorów **26**, **27** lub metanol dla katalizatorów **28**, **29** oraz CuCl<sub>2</sub>). Następnie dodano substraty: alkohol propargilowy (17,4 μL, 0,3 mmola), bromek benzylu (23,7 μL, 0,2 mmola), azydek sodu (33 mg, 0,5 mmola) oraz askorbinian sodu (0,04 mmola). Reakcja była następnie mieszana przez wyznaczony czas i w odpowiedniej temperaturze (24 godziny, 50 °C kiedy używano katalizatorów **26** oraz **27**, 3 godziny w temperaturze wrzenia w przypadku katalizatorów **28** oraz **29**). Po zakończeniu prowadzenia reakcji katalizator odseparowano za pomocą zewnętrznego pola magnetycznego, przemyto kilkakrotnie THF lub MeOH i suszono przez noc w temperaturze 50 °C. Roztwór pozostający po separacji katalizatora odparowano do sucha, dodano DCM i przemyto jednokrotnie wodą. Warstwę organiczną oddzielono i suszono nad bezwodnym Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, po czym przesączono z użyciem sącza karbowanego i odparowano rozpuszczalnik. Surowy produkt oczyszczano za pomocą chromatografii kolumnowej (eluent – heksan, heksan : AcOEt 8:2 oraz 7:3). Produkt reakcji otrzymano z różnymi wydajnościami od 77 do 96% (Tabela 18, Rozdział 6.2.1).

### 9.13 OGÓLNA PROCEDURA SYNTEZY TRIAZOLI Z UŻYCIEM KATALIZATORÓW MIEDZIOWYCH ZACZEPIONYCH NA MNP



Katalizator rozproszone przy pomocy ultradźwięków w 4 ml odpowiedniego rozpuszczalnika (THF dla katalizatorów **26**, **27** lub metanol dla katalizatorów **28**, **29**). Następnie dodano substraty: alkin (1,5 ekwiwalentu) oraz azydek organiczny (1 ekwiwalent). Reakcja była następnie mieszana przez wyznaczony czas i w odpowiedniej temperaturze (24 godziny, 50 °C kiedy używano katalizatorów **26** oraz **27**, 3 godziny w temperaturze wrzenia w przypadku katalizatorów **28** oraz **29**). Po zakończeniu prowadzenia reakcji katalizator odseparowano za pomocą zewnętrznego pola magnetycznego, przemyto kilkakrotnie THF lub MeOH. Roztwór pozostający po separacji katalizatora odparowano do sucha, dodano DCM i przemyto jednokrotnie wodą. Warstwę organiczną oddzielono i suszono nad bezwodnym Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, po czym przesączono z użyciem sącza karbowanego i odparowano rozpuszczalnik. Surowy produkt oczyszczano za pomocą chromatografii kolumnowej (eluent – heksan, heksan : AcOEt 8:2 oraz 7:3). Produkty reakcji otrzymano z różnymi wydajnościami od 19 do 93% (Schemat 10, Rozdział 6.2.2).

**Recykling katalizatora:**

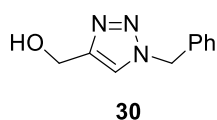
Odseparowany i przemyty katalizator suszono przez noc w temperaturze 50 °C. Użyto go ponownie w reakcji CuAAC według procedury opisanej powyżej. Odzysk katalizatora wyniósł ponad 90%.

Po każdym użyciu badano ilość miedzi pozostającej w mieszaninie poreakcyjnej. Wyniki zestawiono w tabeli 24.

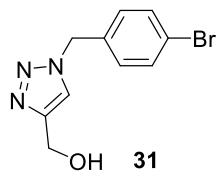
Tabela 24: Zawartość jonów miedzi w mieszaninie poreakcyjnej po każdym cyklu (stężenie miedzi podano w µg/mL).

Kat.	26 (Cu <sup>I</sup> )	27 (Cu <sup>I</sup> )	28 (Cu <sup>II</sup> )	29 (Cu <sup>II</sup> )
Cykl				
1	65,34	256,45	7,94	2,22
2	156,73	55,90	3,95	1,18
3	103,90	45,94	5,79	9,94

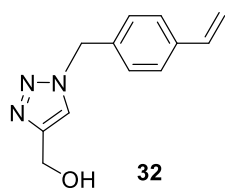
#### 9.14 CHARAKTERYSTYKA PRODUKTÓW ZSYNTEZOWANYCH W WYNIKU REAKCJI CuAAC



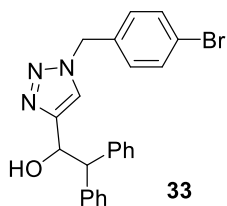
**(1-Benzyl-1H-1,2,3-triazol-4-yl)metanol (30)**; bezbarwne ciało stałe;  $T_{top}=74,6-76,3^{\circ}\text{C}$ ;  $W_{max}=96\%$ ;  $^1\text{H NMR}$  (400 MHz;  $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$ : 7,46 (s; 1H;  $\text{CH}_{\text{triaz}}$ ); 7,34-7,23 (m; 5H;  $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ); 5,46 (s; 2H); 4,70 (s; 2H); 2,45 (s; 1H; OH);  $^{13}\text{C NMR}$  (100 MHz;  $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$ : 148,0; 134,5; 129,1; 128,8; 128,1; 121,5; 56,6; 54,2; **FT-IR** ( $\text{CHCl}_3$ ,  $\nu, \text{cm}^{-1}$ ): 3330 (OH); 3140 ( $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ); 2916 ( $\text{CH}_{\text{alif}}$ ); 1562 ( $\text{CH}_{\text{triaz}}$ ); 1492 (C=C); 1456 (OH); 1042 (C-N).



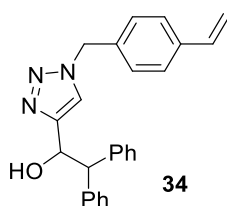
**[1-(4-Bromobenzyl)-1H-1,2,3-triazol-4-yl]metanol (31)**; kremowe ciało stałe;  $T_{top}=108,8-110,3^{\circ}\text{C}$ ;  $W_{max}=75\%$ ;  $^1\text{H NMR}$  (400 MHz;  $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$ : 7,52 (d; 2H;  $J = 8,4$  Hz;  $\text{H}_{\text{Ar}}$ ); 7,46 (s; 1H;  $\text{CH}_{\text{triaz}}$ ); 7,16 (d; 2H;  $J = 8,4$  Hz;  $\text{H}_{\text{Ar}}$ ); 5,49 (s; 2H); 4,79 (s; 2H); 2,27 (s; 1H; OH);  $^{13}\text{C NMR}$  (100 MHz;  $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$ : 148,2; 133,5; 132,3; 129,7; 123,0; 121,5; 56,6; 53,5; **FT-IR** ( $\text{CHCl}_3$ ,  $\nu, \text{cm}^{-1}$ ): 3330 (OH); 3140 ( $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ); 2916 ( $\text{CH}_{\text{alif}}$ ); 1562 ( $\text{CH}_{\text{triaz}}$ ); 1492 (C=C); 1456 (OH); 1042 (C-N); 779 (C-Br).



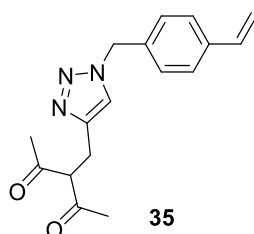
**[1-(4-Etenylobenzyl)-1H-1,2,3-triazol-4-yl]metanol (32)**; bezbarwne ciało stałe;  $T_{top}=66,2-67,9^{\circ}\text{C}$ ;  $W_{max}=82\%$ ;  $^1\text{H NMR}$  (400 MHz;  $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$ : 7,45 (s; 1H;  $\text{H}_{\text{triaz}}$ ); 7,40 (d; 2H;  $J = 8,1$  Hz;  $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ); 7,23 (d; 2H;  $J = 8,1$  Hz;  $\text{H}_{\text{Ar}}$ ); 6,66-6,74 (dd; 1H;  $J = 17,6; 10,9$  Hz); 5,76 (d; 1H;  $J = 17,6$  Hz); 5,49 (s; 2H;  $\text{CH}_2$ ); 5,29 (d; 1H;  $J = 10,9$  Hz; CH); 4,75 (s; 2H;  $\text{CH}_2$ );  $^{13}\text{C NMR}$  (100 MHz;  $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$ : 148,1; 138,1; 135,9; 133,8; 128,3; 126,8; 121,5; 114,9; 56,4; 53,9; **FT-IR** ( $\text{CHCl}_3$ ,  $\nu, \text{cm}^{-1}$ ): 3327 (OH); 3088 ( $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ); 2925 ( $\text{CH}_{\text{alif}}$ ); 1744 ( $\text{CH}_{\text{triaz}}$ ); 1629 (C=C); 1558 ( $\text{C}_{\text{Ar}}=\text{C}_{\text{Ar}}$ ); 1434 (OH); 1408 (CH); 1041 (C-N).



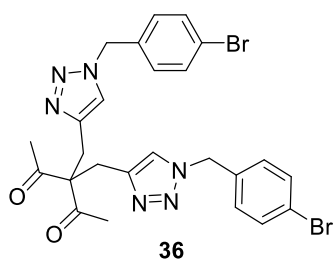
**1-[1-(4-Bromobenzyl)-1H-1,2,3-triazol-4-yl]-2,2-diphenylethanol (33)**; kremowe ciało stałe;  $T_{\text{top}}=132,6-135,2^{\circ}\text{C}$ ;  $W_{\text{max}}=93\%$ ;  $^1\text{H NMR}$  (400 MHz;  $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$ : 7,50 (d; 2H;  $J = 8,3$  Hz;  $H_{\text{Ar}}$ ); 7,27-7,34 (m; 11H;  $H_{\text{Ar}}+H_{\text{triaz}}$ ); 7,10 (d; 2H;  $J = 8,3$  Hz;  $H_{\text{Ar}}$ ); 5,43 (s; 2H); 3,81 (s; 1H;  $\text{OH}$ );  $^{13}\text{C NMR}$  (100 MHz;  $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$ : 154,6; 145,5; 133,5; 132,2; 129,5; 128,0; 127,5; 127,1; 122,9; 122,4; 53,4; Anal. emelent. obliczona dla  $\text{C}_{23}\text{H}_{20}\text{BrN}_3\text{O}$ : C; 63,30; H; 4,64; N; 9,67; Znalezienie: C; 63,17; H; 4,54; N; 9,84; HRMS (ESI)  $m/z$ :  $[\text{M}+\text{H}^+]$  obliczone dla  $\text{C}_{23}\text{H}_{21}\text{BrN}_3\text{O}$  434,0863; Znalezienie: 434,0863; **FT-IR** ( $\text{CHCl}_3$ , v,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3573 (OH); 3060 ( $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ); 2995 ( $\text{CH}_{\text{alif}}$ ); 1768 ( $\text{CH}_{\text{triaz}}$ ); 1599 (C=C); 1041 (C-N).



**1-[1-(4-Etenylbenzyl)-1H-1,2,3-triazol-4-yl]-2,2-diphenylethanol (34)**; bezbarwne ciało stałe;  $T_{\text{top}} = 157,6-160,0^{\circ}\text{C}$ ;  $W_{\text{max}}=55\%$ ;  $^1\text{H NMR}$  (400 MHz;  $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$ : 7,41 (d; 2H;  $J = 8,2$  Hz;  $H_{\text{Ar}}$ ); 7,27-7,35 (m; 11H;  $H_{\text{Ar}}+H_{\text{triaz}}$ ); 7,21 (d; 2H;  $J = 8,1$  Hz;  $H_{\text{Ar}}$ ); 6,67-6,74 (dd; 1H;  $J = 17,6$ ; 10,9 Hz); 5,78 (d; 1H;  $J = 17,6$  Hz); 5,48 (s; 2H); 5,30 (d; 1H;  $J = 10,9$  Hz); 3,80 (s; 1H;  $\text{OH}$ );  $^{13}\text{C NMR}$  (100 MHz;  $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$ : 154,5; 145,6; 138,1; 135,9; 133,9; 128,1; 128,0; 127,5; 127,2; 126,9; 122,3; 114,9; 53,9; Anal. Emelent. obliczona dla  $\text{C}_{25}\text{H}_{23}\text{N}_3\text{O}$ : C; 78,71; H; 6,08; N; 11,02; Znalezienie: C; 78,67; H; 5,64; N; 10,77; HRMS (ESI)  $m/z$ :  $[\text{M}+\text{H}^+]$  obliczone dla  $\text{C}_{25}\text{H}_{24}\text{N}_3\text{O}$  382,1914; znalezienie: 382,1914; **FT-IR** ( $\text{CHCl}_3$ , v,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3567 (OH); 3090 ( $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ); 2995 ( $\text{CH}_{\text{alif}}$ ); 1770 ( $\text{CH}_{\text{triaz}}$ ); 1628 (C=C); 1041 (C-N).

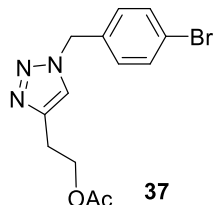


**3-[[1-(4-winylobenzyl)-1H-1,2,3-triazol-4-yl]metylo]pentan-2,4-dion (35)**; bezbarwne ciało stałe;  $T_{\text{top}}= 74,7-76,0^{\circ}\text{C}$ ;  $W_{\text{max}}=33\%$ ;  $^1\text{H NMR}$  (400 MHz;  $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$ : 7,7 (s; 1H;  $H_{\text{triaz}}$ ); 7,43 (d; 2H;  $J = 8,2$  Hz;  $H_{\text{Ar}}$ ); 7,24 (d; 2H;  $J = 8,2$  Hz;  $H_{\text{Ar}}$ ); 6,68-6,76 (dd; 1H;  $J = 17,6$ ; 10,9 Hz); 5,79 (d; 1H;  $J = 17,6$  Hz); 5,52 (s; 2H); 5,25 (d; 1H;  $J = 10,9\text{Hz}$ ); 4,29 (t; 1H;  $J = 7,2\text{Hz}$ ;  $\text{CH}_{\text{keto}}$ ); 3,17 (s; 2H;  $\text{CH}_{2\text{keto}}$ ); 3,15 (s; 2H;  $\text{CH}_{2\text{enol}}$ ); 2,19 (s; 6H);  $^{13}\text{C NMR}$  (100 MHz;  $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$ : 205,4; 192,7; 148,7; 146,1; 139,3; 137,4; 129,3; 127,7; 124,2; 114,9; 108,0; 67,6; 54,6; 29,9; 24,7; 24,6; 23,4; **FT-IR** ( $\text{CHCl}_3$ , v,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3100 ( $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ); 2990 ( $\text{CH}_{\text{alif}}$ ); 1699 (C=O); 1629 (C=C); 1428 (C=C); 1046 (C-N).



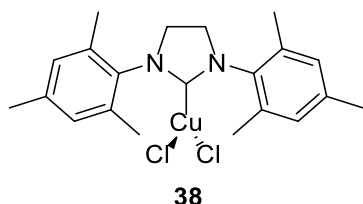
**3,3-bis[[1-(4-Bromobenzyl)-1H-1,2,3-triazol-4-yl]metylo]pentan-2,4-dion (36)**; bezbarwny olej;  $W_{\text{max}}=48\%$ ;  $^1\text{H NMR}$  (400 MHz;  $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$ : 7,49 (d; 4H;  $J = 8,4$  Hz;  $H_{\text{Ar}}$ ); 7,41 (s; 2H;  $H_{\text{triaz}}$ ); 7,08 (d; 2H;  $J = 8,4$  Hz;  $H_{\text{Ar}}$ ); 5,42 (s; 4H); 3,24 (s; 4H); 2,27 (s; 6H);  $^{13}\text{C NMR}$  (100 MHz;  $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$ : 207,6; 205,1; 147,2; 142,9; 133,8; 132,2; 129,6; 129,4; 123,1; 122,8; 121,3; 70,7; 53,3; 42,5; 30,0; 27,5; 26,9; 19,5; Anal. Emelent. obliczona dla

$C_{25}H_{24}Br_2N_6O_2$ : C; 50,02; H; 4,03; N; 14,00, Znalezienie: C; 50,58; H; 4,23; N; 13,63; HRMS (ESI) m/z:  $[M+H^+]$  obliczone dla  $C_{25}H_{25}Br_2N_6O_2$  599,0400; znalezienie: 599,0401 **FT-IR** ( $CHCl_3$ , v,  $cm^{-1}$ ): 3011 ( $CH_{Ar}$ ); 2935 ( $CH_{alif}$ ); 1697 ( $C=O$ ); 1594 ( $CH_{triaz}$ ); 1489 ( $C=C$ ); 1049 ( $C-N$ ); 1012 ( $C-O$ ); 749 ( $C-Br$ ).



**Octan 2-[1-(4-Bromobenzyl)-1H-1,2,3-triazol-4-yl]etylu (37)** kremowe ciało stałe;  $T_{top}$ =56,6-57,7°C;  $W_{max}$ =74%;  $^1H$ NMR (400 MHz;  $CDCl_3$ ),  $\delta$ : 7,51 (d; 2H;  $J$  = 8,40 Hz;  $H_{Ar}$ ); 7,29 (s; 1H;  $H_{triaz}$ ); 7,13 (d; 2H;  $J$  = 8,36 Hz;  $H_{Ar}$ ); 5,47 (s; 1H); 4,33 (t; 2H;  $J$  = 6,8); 3,06 (t; 2H;  $J$  = 6,76); 2,02 (s; 3H);  $^{13}C$ NMR (100 MHz;  $CDCl_3$ ),  $\delta$ : 170,8 ( $C=O$ ); 144,7; 133,8; 132,3; 129,6; 122,9; 121,3; 63,1; 53,4; 25,5; 20,9, Anal. Emelent. obliczona dla  $C_{13}H_{14}BrN_3O_2$ : C; 48,17; H; 4,35; N; 12,96; znalezienie: C; 48,41; H; 4,53; N; 12,32; HRMS (ESI) m/z:  $[M+H^+]$  obliczone dla  $C_{13}H_{15}BrN_3O_2$  324,0342; znalezienie: 324,0343; **FT-IR** ( $CDCl_3$ , v,  $cm^{-1}$ ): 3137 ( $CH_{Ar}$ ); 2958 ( $CH_{Alif}$ ); 1732 ( $C=O$ ); 1593 ( $CH_{triaz}$ ); 1552 ( $C=C$ ); 1364 ( $CH_{Ac}$ ); 1033 ( $C-N$ ); 1011 ( $C-O$ ); 762 ( $C-Br$ ).

#### 9.15 PRÓBY OTRZYMYWANIA KOMPLEKSU NHC-MIEDŹ (II):



Chlorek 1,3-bis(2,4,6-trimetylofenylo)imidazoliniowy (10 mg, 0,03 mmola), chlorek miedzi(II) (10,7 mg, 0,08 mmola) oraz *tert*-butnolan sodu (2,8 mg, 0,03 mmola) umieszczono w kolbie Schlenka, przepuszczono argon i szczelnie zamknięto. Następnie dodano 2 ml

THF (suszonego i destylowanego z nad sodu). Całość mieszano w temperaturze pokojowej przez noc. Zaobserwowano wytrącenie się jasnoniebieskiego osadu. Osad przesączono pod argonem, wysuszono i zważono. Otrzymano 5,4 mg osadu ( $W=50\%$ ), który ulegał szybkiej degradacji pod wpływem działania powietrza – zmiana koloru na zielony. Z tego względu nie wykonano dalszych analiz.

#### Aktywność katalityczna kompleksu 38:

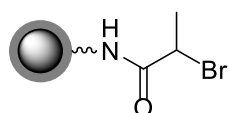
Opisaną powyżej reakcję powtórzono, po 12 godzinach mieszania w temperaturze pokojowej rozpuszczalnik odparowano pod próżnią a uzyskany jasnoniebieski osad (5 mg) zastosowano jako katalizator w reakcji CuAAC.

Katalizator (5 mg, 1 mol%) rozpuszczono w etanolu (1 mL), następnie dodano alkohol propargilowy (17,4  $\mu$ L, 0,3 mmola), bromek benzylu (23,7  $\mu$ L, 0,2 mmola) oraz azydek sodu (33 mg, 0,5 mmola). Reakcja była następnie mieszana w temperaturze wrzenia przez 3 godziny. Po tym czasie mieszaninę poreakcyjną przesączono przez celit. Przesącz odparowano otrzymując żółtą oleistą ciecz. Surowy

produkt oczyszczano za pomocą chromatografii kolumnowej (eluent – heksan, heksan : AcOEt 8:2 oraz 7:3) otrzymując 110 mg produktu **30** (W=58%).

## 9.16 SYNTEZA DITIOWĘGLANU NA POWIERZCHNI NANOCZĄSTEK

### 9.16.1 ETAP 1 REAKCJA NANOCZĄSTEK **2** Z BROMKIEM KWASU 2-BROMOPROPIONOWEGO



**39a**

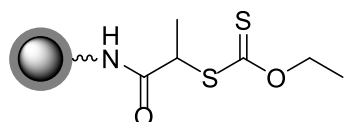
Nanocząstki magnetyczne **2** (500 mg) zdyspergowano w 100 ml DCM (suszonego i destylowanego nad  $\text{CaH}_2$ ), dodano 2,6 ml (18,8 mmola) trietyloaminy (destylowanej nad KOH) i odtleniono na łaźni ultradźwiękowej przepuszczając argonu przez 45 min. Następnie mieszaninę schłodzono do temperatury  $4\text{ }^\circ\text{C}$  (łaźnia lodowa) i dodawano kroplami 2 ml (4,12 g, 20 mmoli) bromku kwasu 2-bromopropionowego przez 30 minut. Całość mieszano przez 15 min w temperaturze pokojowej. Produkt odseparowano za pomocą magnezu i przemyto trzykrotnie etanolem, suszono w piecu w temperaturze  $50\text{ }^\circ\text{C}$  przez 24 godziny.

Otrzymano 490 mg produktu **39a**.

#### Analiza widm:

FT-IR (ATR,  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3435 (N-H), 1654 (C=O), 1535 (N-H<sub>def</sub>), 1442 (C-H<sub>def</sub>), 1013 (Si-O), 554 (Fe-O).

### 9.16.2 ETAP 2 REAKCJA PRODUKTU **39a** Z DITIOWĘGLANEM O-ETYLOWOPOTASOWYM



**39**

Nanocząstki magnetyczne **39a** (470 mg) zdyspergowano w 200 ml odtlenionego acetonu (suszonego nad  $\text{K}_2\text{CO}_3$ ). Następnie dodano 500 mg (3,12 mmola) ditiowęglanu etylowopotasowego rozpuszczonego w 30 ml acetonu. Mieszaninę reakcyjną umieszczono w łaźni ultradźwiękowej i sonikowano przez 30 min. Po tym czasie kolbę reakcyjną umieszczono na wytrząsarce i mieszano w temperaturze pokojowej przez 20 godzin. Produkt odseparowano za pomocą magnezu i przemyto DCM oraz trzykrotnie etanolem, suszono w piecu w temperaturze  $50\text{ }^\circ\text{C}$  przez 24 godziny.

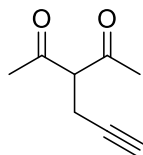
Otrzymano 460 mg produktu **39**.

#### Analiza widm:

FT-IR (ATR,  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3438 (N-H), 1649 (C=O), 1217 (C=S), 1120, 1019(Si-O), 550 (Fe-O).

## ROZDZIAŁ 10: SYNTEZA MONOMERÓW WINYLOWYCH, POCHODNYCH ACETYLOACETONU

## 10.1 OTRZYMYWANIE 3-PROPARGILOACETYLOACETONU

**43**

Odważono 1,49 g (10,8 mmola) węglanu potasu (suszonego w piecu w temperaturze 120 °C) i umieszczono w kolbie o pojemności 150 mL. Następnie dodano 100 mL acetonu (suszony i destylowany nad bezwodnym K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>) oraz 4,4 mL (45 mmoli) acetyloacetonu.

Do mieszaniny kroplami dodano 1 mL bromku propargilu rozcieńczonego w 2 ml acetonu (9 mmoli 80% roztworu w toluenie). Reakcję prowadzono w atmosferze argonu w temperaturze 60 °C. Postęp reakcji monitorowano za pomocą chromatografii cienkowarstwowej TLC. Gdy zaobserwowano zanik plamki pochodzącej od bromku propargilu reakcję przzerwano (po 24 godzinach), mieszaninę poreakcyjną przefiltrowano na sączku w celu odseparowania produktu od powstającego w tej reakcji KBr. Pozostałość rozpuszczalnika odparowano, nadmiar acetyloacetonu odparowano dodając do przesączu 2 ml toluenu. Surowy produkt oczyszczono za pomocą chromatografii DFC (układ rozpuszczalników: heksan, następnie heksan-DCM 7:3). Analiza spektroskopowa wykazała, że otrzymany monomer w warunkach pomiaru występuje w przewodzie w postaci ketonowej. Stosunek formy ketonowej do formy enolowej wyniósł 4:1. Otrzymano 1,062 g (7,7 mmola) czystego produktu **43**, w postaci żółtej oleistej cieczy, z wydajnością 86%.

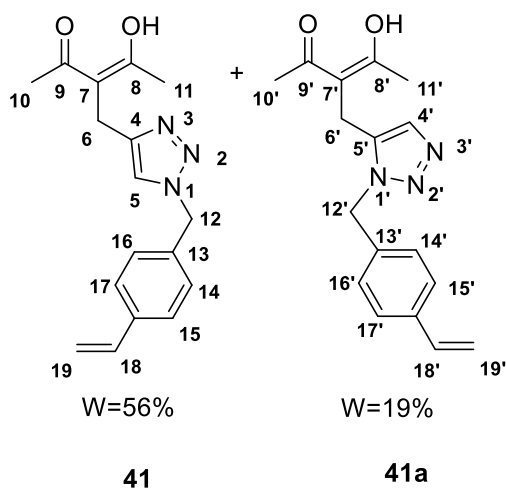
Analiza widm:

<sup>1</sup>H NMR (400 MHz; CDCl<sub>3</sub>), δ: 3,86 (t, 1H, J=7,5Hz), 3,12 (d, 2H<sub>enol</sub>, J=2,7Hz), 2,70 (dd, 2H, J<sub>1</sub>=2,6Hz, J<sub>2</sub>=7,5Hz), 2,26 (s, 6H), 2,23 (s, 6H<sub>enol</sub>), 2,03 (t, 1H, H-4, J=2,7Hz);

<sup>13</sup>C NMR (100MHz, CDCl<sub>3</sub>), δ: 202,1 (2xC<sub>keto</sub>), 190,8 (2xC<sub>enol</sub>), 106,4 (C), 81,6 (C), 80,2 (CH), 70,7 (CH), 68,6 (C), 66,5 (CH), 29,3 (2xCH<sub>3</sub>), 23,0 (2xCH<sub>3</sub>), 17,3(2xCH<sub>3</sub>);

FT-IR (ATR, ν cm<sup>-1</sup>): 3308 (O-H), 2965 (C-H<sub>alif</sub>), 1731(C=O), 1702 (C=O), 1421 (O-H), 1360 (C-H), 1152 (C-O), 646 (C-H<sub>alkin</sub>).

## 10.2 SYNTEZA 3-((1-(4-WINYLOBENZYL)-1H-1,2,3-TRIAZOLO-4(5)-YL)METYLO)ACETYLOACETONU



Odważono 55 mg (0,29 mmola) jodku miedzi(I). Następnie dodano 488 mg (3,2 mmola) chlorku 4-winylobenzylu, 400 mg (2,9 mmola) 3-papargiloacetyloacetonu, 312 mg azydku sodu (4,8 mmola), 1 mL (5,8 mmola) DIPEA, 50 mg (0,29 mmola) askorbinianu sodu oraz 30 mL suszonego THF. Reakcję prowadzono w temperaturze 40 °C przez 24 godziny w atmosferze argonu, chroniąc przed dostępem światła (w celu uniknięcia inicjacji polimeryzacji rodnikowej). Po zakończeniu reakcji rozpuszczalnik odparowano, a mieszaninę reakcyjną rozpuszczono

w octanie etylu. W celu oczyszczenia mieszaniny z pozostałości katalizatora całość przesączono przez kolumnę wypełnioną celitem. Przesącz przemyto 10% roztworem kwasu solnego (usunięcie zasady) i suszono nad bezwodnym Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Produkt oczyszczono za pomocą chromatografii DFC, eluent zawierał 1% trietyloaminy (układ heksan-octan etylu 8:2). Otrzymano 648 mg (2,18 mmola) produktu w postaci żółtego oleju, z wydajnością całkowitą 75%. Zaobserwowano powstawanie dwóch produktów w tej reakcji, czyli triazoli podstawionych w pozycji 1,4 oraz 1,5 w stosunku molowym 2:1, które nieznacznie różniły się polarnością. Produkty rozdzielono przy pomocy chromatografii kolumnowej, najpierw przemywając heksanem po czym stopniowo zwiększając polarność układu (dodając octanu etylu) aż do momentu uzyskania eluentu o składzie heksan:octan etylu 8:2.

**Analiza widm:****Produkt 41: ((1-(4-winylobenzyl)-1H-1,2,3-triazolo-4-yl)metylo)acetyloaceton**

<sup>1</sup>H NMR (400MHz, CD<sub>3</sub>OD), δ: 7,68 (s, 1H, H-5), 7,28 (m, 2H, H-14,16), 7,22 (m, 2H, H-15,17), 6,71 (dd, 1H, H-18, J<sub>1</sub>=11Hz, J<sub>2</sub>=6,7Hz), 5,77 (d, 1H, H-19a, J=17,2Hz), 5,50 (s, 2H, H-12), 5,24 (d, 1H, H-19b, J=11Hz), 3,15 (s, 2H, H-3), 2,17 (s, 6H, H-10,11);

<sup>13</sup>C NMR (100MHz, CD<sub>3</sub>OD), δ: 205,4 (C), 192,7 (C), 148,7 (C), 146,1 (C), 139,3 (C), 137,4 (C), 129,3 (CH<sub>Ar</sub>), 127,7 (CH<sub>Ar</sub>), 124,2 (CH<sub>Tri</sub>), 114,9 (CH<sub>2</sub>), 108,0 (C<sub>ket</sub>), 67,6 (CH<sub>enol</sub>), 54,6 (CH<sub>2</sub>), 29,9 (CH<sub>3enol</sub>), 24,7 (CH<sub>2enol</sub>), 24,6 (CH<sub>2ket</sub>), 23,4 (CH<sub>3ket</sub>);

**FT-IR** (ATR, ν, cm<sup>-1</sup>): 3119-3072 (C-H<sub>Ar</sub>), 2995-2926 (C-H), 1699 (C=O), 1629-1511 (C<sub>Ar</sub>-C<sub>Ar</sub>), 1315-1046 (C-N).

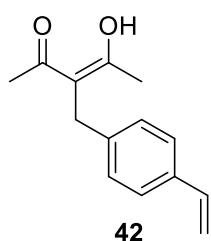
**Produkt 41a: ((1-(4-winylobenzyl)-1H-1,2,3-triazolo-5-yl)metylo)acetyloaceton**

$^1\text{H NMR}$  (400MHz,  $\text{CD}_3\text{OD}$ ),  $\delta$ : 7,74 (s, 1H, H-4'), 7,28 (m, 2H, H-14',16'), 7,22 (m, 2H, H-15',17'), 6,71 (dd, 1H, H-18',  $J_1=11\text{Hz}$ ,  $J_2=6,7\text{Hz}$ ), 5,77 (d, 1H, H-19a',  $J=17,2\text{Hz}$ ), 5,52 (s, 2H, H-12'), 5,24 (d, 1H, H-19b',  $J=11\text{Hz}$ ), 3,69 (s, 2H, H-6'), 2,10 (s, 6H, H-10',11');

$^{13}\text{C NMR}$  (100MHz,  $\text{CD}_3\text{OD}$ ),  $\delta$ : 205,4 (C), 192,7 (C), 148,7 (C), 146,1 (C), 139,3 (C), 137,4 (C), 129,3 ( $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 127,7 ( $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 123,4 ( $\text{CH}_{\text{Tri}}$ ), 114,9 ( $\text{CH}_2$ ), 108,0 ( $\text{C}_{\text{ket}}$ ), 67,6 ( $\text{CH}_{\text{enol}}$ ), 54,6 ( $\text{CH}_2$ ), 29,9 ( $\text{CH}_{3\text{enol}}$ ), 24,7 ( $\text{CH}_{2\text{enol}}$ ), 24,6 ( $\text{CH}_{2\text{ket}}$ ), 23,4 ( $\text{CH}_{3\text{ket}}$ );

**FT-IR** (ATR,  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3119-3072 ( $\text{C-H}_{\text{Ar}}$ ), 2995-2926 ( $\text{C-H}$ ), 1699 ( $\text{C=O}$ ), 1629-1511 ( $\text{C=C}_{\text{Ar}}$ ), 1315-1046 ( $\text{C-N}$ ).

**10.3 SYNTEZA 3-(4-WINYLOBENZYL)ACETYLOACETONU**



Odważono 656 mg (4,3 mmola) chlorku 4-winylobenzylu, następnie dodano 6 mL (58,1 mmola) acetyloacetonu, 1,2 g (8,7 mmola) węgla potasu (suszonego w piecu w temperaturze 120 °C) oraz 3 g jodku sodu (20 mmoli). Reakcję prowadzono w temperaturze 50 °C przez 24 godziny. Po tym czasie mieszaninę poreakcyjną przefiltrowano na sączku karbowanym, osad przemyto dwukrotnie acetonem. Przesącz odparowano, nadmiar acetyloacetonu odparowano dodając 2 mL toluenu. Surowy produkt oczyszczono za pomocą chromatografii kolumnowej (układ heksan-DCM 1:1). Analiza spektroskopowa wykazała, że otrzymany monomer w warunkach pomiaru występuje w niewielkiej przewadze w postaci enolowej. Stosunek formy enolowej do formy ketonowej wyniósł 1,06:1. Otrzymano 650 mg (3,01 mmola) produktu **42**, w postaci żółtego oleju, z wydajnością 70%.

**Analiza widm:**

$^1\text{HNMR}$  (400 MHz;  $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$ : 7,34 (m, 4H), 7,12 (m, 4H), 6,70 (dd, 2H,  $J_1=10,3\text{Hz}$ ,  $J_2=17,6\text{Hz}$ ), 5,72 (d, 2H,  $J=13,3\text{Hz}$ ), 5,22 (d, 2H,  $J=10,4\text{Hz}$ ), 4,00 (t, 1H,  $J=7,5\text{Hz}$ ), 3,65 (s, 2H $_{\text{keto}}$ ), 3,14 (d, 2H $_{\text{enol}}$ ,  $J=7,5\text{Hz}$ ), 2,13 (s, 6H $_{\text{enol}}$ ), 2,08 (s, 6H $_{\text{keto}}$ );

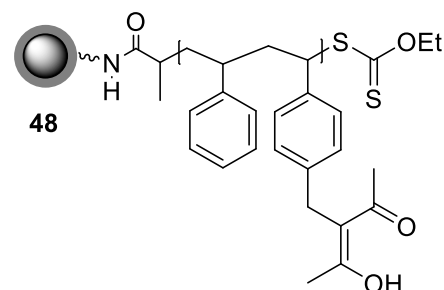
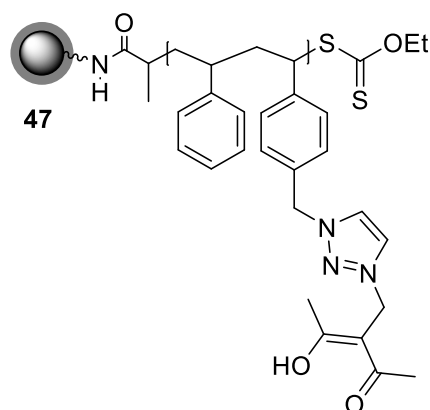
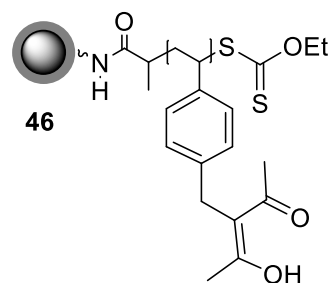
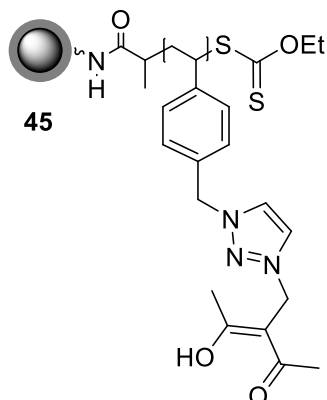
$^{13}\text{C NMR}$  (100MHz,  $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$ : 203,2 (2x $\text{C}_{\text{keto}}$ ), 191,8 (2x $\text{C}_{\text{enol}}$ ), 139,3 (2xC), 137,6 (2xC), 135,8 (3xCH), 128,7 (2xCH), 127,5 (2xCH), 126,5 (3xCH), 113,6 ( $\text{CH}_2$ ), 113,4 ( $\text{CH}_2$ ), 108,1 ( $\text{C}_{\text{enol}}$ ), 69,8 ( $\text{CH}_{\text{keto}}$ ), 33,9 ( $\text{CH}_2$ ), 32,6 ( $\text{CH}_2$ ), 29,6 (2x $\text{CH}_3$ ), 23,3 (2x $\text{CH}_3$ );

**FT-IR** (ATR,  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3085 ( $\text{C-H}_{\text{Ar}}$ ), 3005 ( $\text{C-H}_{\text{vinyl}}$ ), 2924 ( $\text{C-H}_{\text{alif}}$ ), 1727 ( $\text{C=O}$ ), 1699 ( $\text{C=O}$ ), 1605 ( $\text{C=C}_{\text{Ar}}$ ), 1510, 1406 ( $\text{C=C}$ ), 1356 ( $\text{C-H}$ ), 990 ( $\text{C-H}_{\text{trans}}$ ), 907.



## ROZDZIAŁ 11: REAKCJE POLIMERYZACJI ORAZ OTRZYMYWANIE KOMPLEKSÓW Z PALLADEM

## 11.1 OTRZYMYWANIE NANOCZĄSTEK Z POWŁOKĄ POLIMEROWĄ 45-48



**Ogólna procedura syntezy powłoki polimerowej, z zastosowaniem monomerów 41, 42 oraz styrenu, na powierzchni nanocząstek magnetycznych 39**

Nanocząstki **39** (50 mg) rozproszono w toluenie (2 ml). Następnie dodano odpowiedni monomer lub mieszaninę monomerów w przypadku polimeryzacji gradientowej (w stosunku masowym 1:1 do nanocząstek) oraz 1 mg AIBN. Inicjator dodano jeszcze dwukrotnie – po 2 i 16 godzinach prowadzenia reakcji. Całość mieszano w temperaturze 80 °C. Po upływie 24 godzin nanocząstki odseparowano z mieszaniny reakcyjnej przy pomocy zewnętrznego pola magnetycznego, przemyto dwukrotnie toluenem oraz jednokrotnie dichlorometanem, następnie suszono w piecu w temperaturze 50 °C przez noc. Otrzymane wyniki zestawiono w tabeli 25.

Tabela 25: Podsumowanie wyników reakcji homopolimeryzacji oraz polimeryzacji gradientowej monomerów - pochodnych acetyloacetonu.

Nr próbki	Monomer I	Monomer II	Masa produktu [mg]	$\Delta m$ [%]	% ubytku masy [TGA]
45	<b>41</b> m=50 mg	brak	52	4	33
46	<b>42</b> m=50mg	brak	51	2	34
47	<b>41</b> m=50 mg	styren m=50 mg	51	2	23,5
48	<b>42</b> m=50mg	styren m=50mg	50	-	16,5

#### Analiza widm:

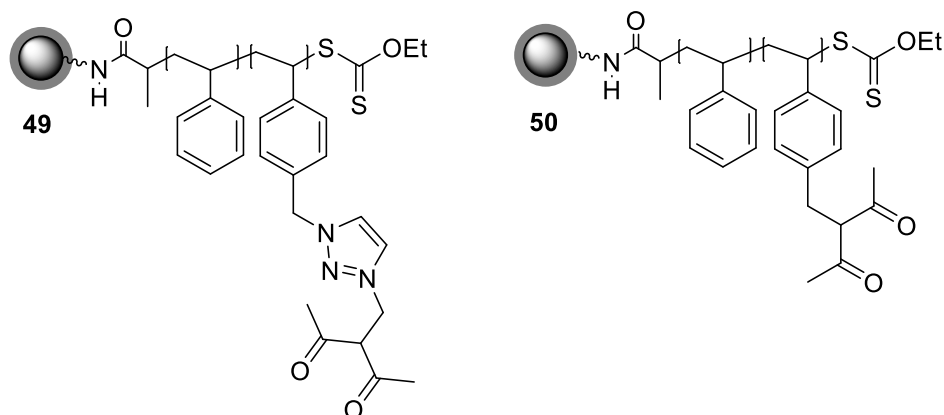
FT-IR (ATR,  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ) (**45**): 3436 (N-H), 3115 ( $\text{C-H}_{\text{Ar}}$ ), 2935 ( $\text{C-H}_{\text{alif}}$ ), 1656 ( $\text{C=O}$ ), 1419 (C-H), 1202, 1044 (Si-O), 549 (Fe-O);

FT-IR (ATR,  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ) (**46**): 3436 (N-H), 3003 ( $\text{C-H}_{\text{Ar}}$ ), 2870 ( $\text{C-H}_{\text{alif}}$ ), 1656 ( $\text{C=O}$ ), 1406 (C-H), 1095 (Si-O), 557 (Fe-O);

FT-IR (ATR,  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ) (**47**): 3443 (N-H), 3046 ( $\text{C-H}_{\text{Ar}}$ ), 2960 ( $\text{C-H}_{\text{alif}}$ ), 1660 ( $\text{C=O}$ ), 1596 ( $\text{C=C}_{\text{Ar}}$ ), 1445 ( $\text{C-H}_{\text{Ar}}$ ), 1041 (Si-O), 753, 561 (Fe-O);

FT-IR (ATR,  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ) (**48**): 3434 (N-H), 2960 ( $\text{C-H}_{\text{alif}}$ ), 1655 ( $\text{C=O}$ ), 1417 (C-H), 1095 (Si-O), 548 (Fe-O).

#### 11.2 OTRZYMYWANIE NANOCZĄSTEK Z POWŁOKĄ POLIMEROWĄ 49 ORAZ 50



#### Ogólna procedura syntezy powłoki polimerowej o budowie blokowej, z zastosowaniem monomerów 41 oraz 42, na powierzchni nanocząstek magnetycznych

Nanocząstki pokryte powłoką polistyrenową (50 mg) rozproszone w toluenie (2 ml). Nanocząstki przygotowano zgodnie z procedurą opisaną rozdziale 11.1 stosując styren w stosunku masowym 2:1 do nanocząstek zmodyfikowanych ditiowęglanem (41). Następnie dodano odpowiedni monomer

(w stosunku masowym 1:1 do nanocząstek) oraz 1 mg AIBN. Całość mieszano w temperaturze 80 °C. Inicjator dodano jeszcze dwukrotnie – po 2 i 16 godzinach prowadzenia reakcji. Po upływie 24 godzin nanocząstki odseparowano z mieszaniny reakcyjnej przy pomocy magnesu, przemyto dwukrotnie toluenem oraz jednokrotnie dichlorometanem, następnie suszono w piecu w temperaturze 50 °C przez noc. Otrzymane wyniki zestawiono w tabeli 26.

Tabela 26: Podsumowanie wyników reakcji polimeryzacji blokowej monomerów - pochodnych acetyloacetonu.

Nr próbki	Monomer I	Masa produktu [mg]	$\Delta m$ [%]	% ubytku masy [TGA]
49	<b>41</b> m=50 mg	54	8	64
50	<b>42</b> m=50mg	52	4	17

#### Analiza widm:

**FT-IR** (ATR,  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ) (**49**): 3387 (N-H), 3024 (C-H<sub>Ar</sub>), 2920 (C-H<sub>alif</sub>), 1698 (C=O), 1493 (C-N), 1447 (C-H<sub>Ar</sub>), 1215 (C-N), 1046 (Si-O), 752, 582 (Fe-O);

**FT-IR** (ATR,  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ) (**50**): 3433 (N-H), 3034 (C-H<sub>Ar</sub>), 2919 (C-H<sub>alif</sub>), 1655 (C=O), 1446 (C-H), 1096 (Si-O), 547 (Fe-O).

### 11.3 REAKCJA KOMPLEKSOWANIA JONÓW SAMARU

Nanocząstki **45**, **46**, **49** lub **50** (10 mg) zdyspergowano w 2 mL metanolu. Następnie dodano 2,8  $\mu\text{L}$  piperidyny (2,4  $\mu\text{g}$ , 0,03  $\mu\text{mola}$ ) i pozostawiono na łaźni ultradźwiękowej przez 15 min. Po tym czasie dodano 2,5 mg soli  $\text{SmCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (0,007 mmola) i mieszano przez 24 godziny. Otrzymany produkt odseparowano za pomocą magnesu, przemyto wodą dejonizowaną oraz dwukrotnie metanolem. Otrzymany produkt suszono w piecu w temperaturze 50 °C przez 24 godziny.

Otrzymano po 10 mg zmodyfikowanych nanocząstek **45<sub>Sm</sub>**, **46<sub>Sm</sub>**, **49<sub>Sm</sub>** oraz **50<sub>Sm</sub>** zawierających jony samaru.

#### Analiza widm:

**FT-IR** (ATR,  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ) (**50<sub>Sm</sub>**): 3420 (N-H), 3025 (C-H<sub>Ar</sub>), 2921 (C-H<sub>alif</sub>), 1668 (C=O), 1450 (C-N), 1260, 1018 (Si-O), 805 (C=C<sub>Ar</sub>), 556 (Fe-O).

### 11.4 OTRZYMYWANIE KATALIZATORÓW PALLADOWYCH 51 ORAZ 52

Nanocząstki magnetyczne **45** lub **49** (24 mg) rozproszono za pomocą ultradźwięków w DMF (10 mL), następnie dodano  $\text{Pd}(\text{OAc})_2$  (12 mg, 0,05 mmola,) oraz 0,05 mL piperidyny (0,043 mg, 0,0005 mmola).

Mieszaninę reakcyjną mieszano w temperaturze 50 °C przez 24 godziny. Po tym czasie produkt oddzielono za pomocą magnesu, przemyto jednokrotnie wodą oraz trzykrotnie etanolem, suszono w temperaturze 50 °C przez noc.

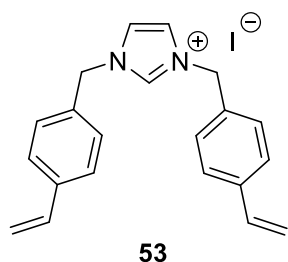
Otrzymano 27 mg produktu **51** oraz 25 mg produktu **52**.

**Analiza widm:**

**FT-IR** (ATR,  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ) (**51**): 3428 (N-H), 2920 (C-H<sub>alif</sub>), 1653 (C=O), 1452 (C=C<sub>Ar</sub>), 1116 (C-N), 1035 (Si-O), 668, 555 (Fe-O);

**FT-IR** (ATR,  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ) (**52**): 3335 (N-H), 2933 (C-H<sub>alif</sub>), 1648 (C=O), 1446 (C=C<sub>Ar</sub>), 1120 (C-N), 1035 (Si-O), 668, 567 (Fe-O).

**ROZDZIAŁ 12: SYNTEZA JODKU 1,3-BIS(4-WINYLOBENZYL)-1H-IMIDAZOLIOWEGO**



Odważono 204 mg imidazolu (3 mmoli) oraz 869 mg (6,3 mmola) suszonego  $\text{K}_2\text{CO}_3$ . Dodano 30 ml  $\text{CH}_3\text{CN}$  i mieszano w atmosferze argonu w temperaturze pokojowej przez 40 minut. Po tym czasie dodano chlorek 4-winylobenzylu (957 mg, 6,3 mmola) oraz jodek sodu (2,25g, 15 mmoli). Całość mieszano w temperaturze pokojowej przez 48 godzin. Mieszaninę

reakcyjną wylano na wodę (100 ml) i ekstrahowano trzykrotnie dichlorometanem (3x20 ml). Frakcje organiczne połączono i suszono nad bezwodnym  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ . Następnie przesączono za pomocą sączka karbowanego a przesącz odparowano. Otrzymano oleistą ciecz. Rozpuszczono ją w niewielkiej ilości dichlorometanu (ok. 10 ml) następnie dodawano eter dietylowy do momentu zaobserwowania lekkiego zmętnienia roztworu. Tak przygotowany roztwór umieszczono w zamrażalniku (-18° C) do momentu wytrącenia osadu (24 godziny). Po tym czasie osad odsączono pod zmniejszonym ciśnieniem. Otrzymano 1,284 g kremowego, krystalicznego ciała stałego, W= 93%,  $T_{\text{top}}=162,8-164,0$  °C.

**Analiza widm:**

**$^1\text{H}$  NMR** (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$ : 10,33 (s,1H), 7,46 (d, 4H, J= 8,16Hz), 7,39 (d,4H, J= 8,16Hz), 7,27 (s, 4H), 6,62-6,69 (dd, 2H,  $J_1= 10,92\text{Hz}$ ,  $J_2=17,60\text{Hz}$ ), 5,74 (d, 2H, J=17,60), 5,53 (s, 4H), 5,29 (d, 2H, J=10,88Hz);

**$^{13}\text{C}$  NMR** (100MHz,  $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$ : 138,9 (C<sub>IV</sub>), 136,3 (CH), 135,7 (2xCH), 131,7 (2xC<sub>IV</sub>), 129,4 (4xCH), 127,2 (4xCH), 121,9 (2xCH), 115,5 (2xCH<sub>2</sub>), 53,3 (2xCH<sub>2</sub>);

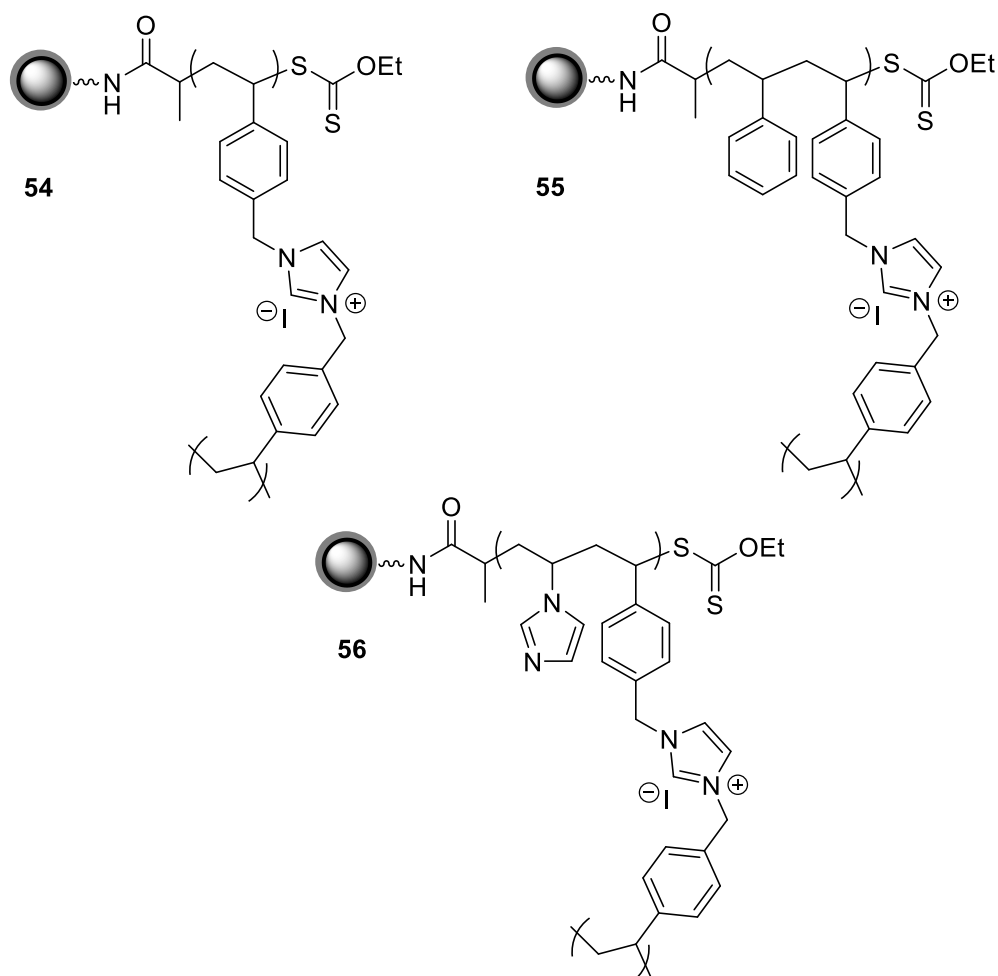
**FT-IR** (ATR,  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3121 (C-H<sub>Ar</sub>), 2963 (C-H<sub>alif</sub>), 1550 (C-H<sub>prekarbenowy</sub>), 1444 (C=C<sub>Ar</sub>), 1137 (C-N).

Tabela 27: Parametry sieci krystalicznej monomeru **53**.

Wzór sumaryczny	C <sub>21</sub> H <sub>21</sub> IN <sub>2</sub>
Masa molowa	428.3
Układ krystalograficzny	trójskośny
Grupa przestrzenna	$P\bar{1}$
a/Å	8.926(4)
b/Å	9.850(4)
c/Å	11.491(5)
α/°	80.3(4)
β/°	72.9(4)
γ/°	74.1(4)
Objętość/Å <sup>3</sup>	924.94(7)
Z	2
Wymiary kryształu /mm <sup>3</sup>	0.237 × 0.091 × 0.054
Wskaźnik rozbieżności R	R <sub>1</sub> = 0.0267,
[wszystkie dane]	wR <sub>2</sub> = 0.0594
Numer depozytu CCDC	1832878

## ROZDZIAŁ 13: OTRZYMYWANIE NANOCZĄSTEK Z POWŁOKĄ POLIMEROWĄ 54-56 ORAZ KATALIZATORÓW PALLADOWYCH 57-61

### 13.1 OTRZYMYWANIE NANOCZĄSTEK Z POWŁOKĄ POLIMEROWĄ 54-56



### 13.2 OGÓLNA PROCEDURA SYNTEZY POWŁOKI POLIMEROWEJ, Z ZASTOSOWANIEM MONOMERÓW 53, WINYLOIMIDAZOLU ORAZ STYRENU, NA POWIERZCHNI NANOCZĄSTEK MAGNETYCZNYCH 39

Nanocząstki **39** (100 mg) rozproszono w 4 ml metanolu (w przypadku homopolimeryzacji monomeru **53**) lub w 4 ml mieszaniny metanol:toluen 1:1 (reakcje polimeryzacji gradientowej). Następnie dodano odpowiedni monomer lub mieszaninę monomerów w przypadku polimeryzacji gradientowej (w stosunku masowym 1:1 do nanocząstek) oraz 2 mg AIBN. Inicjator dodano jeszcze dwukrotnie – po 2 i 16 godzinach prowadzenia reakcji. Całość mieszano w temperaturze wrzenia rozpuszczalnika. Po upływie 24 godzin nanocząstki odseparowano z mieszaniny reakcyjnej przy pomocy magnesu, przemyto trzykrotnie metanolem oraz jednokrotnie dichlorometanem, następnie suszono w piecu w temperaturze 50 °C przez noc. Wyniki reakcji polimeryzacji zestawiono w tabeli 28.

Tabela 28: Podsumowanie wyników reakcji homopolimeryzacji oraz polimeryzacji gradientowej monomeru **53**.

Nr próbki	Monomer I	Monomer II	Masa produktu [mg]	$\Delta m$ [%]	% ubytku masy [TGA]
<b>54</b>	<b>53</b> m=100 mg	brak	150	50	55
<b>55</b>	<b>53</b> m=50mg	styren m=50mg	140	40	58
<b>56</b>	<b>53</b> m=50 mg	N-winyloimidazol m=50 mg	108	8	13

#### Analiza widm:

FT-IR (ATR,  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ )(**54**): 3384 (N-H), 3138 (C-H<sub>Ar</sub>), 2919 (C-H<sub>alif</sub>), 1612 (C-H<sub>prekarbenowy</sub>), 1556 (C=C<sub>Ar</sub>), 1422, 1141 (C-N), 820, 559 (Fe-O);

FT-IR (ATR,  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ )(**55**): 3382 (N-H), 3020 (C-H<sub>Ar</sub>), 2914 (C-H<sub>alif</sub>), 1606 (C-H<sub>prekarbenowy</sub>), 1555 (C=C<sub>Ar</sub>), 1498, 1141 (C-N), 820, 695, 556 (Fe-O);

FT-IR (ATR,  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ )(**56**): 3437 (N-H), 2928 (C-H<sub>alif</sub>), 1647 (CH<sub>prekarbenowy</sub>), 1564 (C=C<sub>Ar</sub>), 1447, 1040 (Si-O), 673, 552 (Fe-O).

### 13.3 OTRZYMYWANIE KATALIZATORÓW PALLADOWYCH 57, 59 ORAZ 61

Nanocząstki magnetyczne **54**, **55** lub **56** (50 mg) rozproszono za pomocą ultradźwięków w DMF (2 mL), następnie dodano Pd(OAc)<sub>2</sub> (20 mg, 0,08 mmola,) oraz *tert*-butanolan sodu (0,1 mmola). Mieszaninę reakcyjną mieszano w temperaturze pokojowej przez 24 godziny. Po tym czasie produkt oddzielono za pomocą magnesu, przemyto jednokrotnie wodą oraz trzykrotnie etanolem, suszono w temperaturze 50 °C przez noc.

Tabela 29: Podsumowanie reakcji otrzymywania katalizatorów **57**, **59** oraz **61**.

Nr próbki	Substrat	Masa produktu [mg]	$\Delta m$ [%]	% Pd
<b>57</b>	<b>54</b>	59	18	18
<b>59</b>	<b>55</b>	55	10	11
<b>61</b>	<b>56</b>	50	-	6

**Analiza widm:**

**FT-IR** (ATR,  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ )(**57**): 3385(N-H), 3130 (C-H<sub>Ar</sub>), 2922 (C-H<sub>alif</sub>), 1658 (C=O), 1610, 1559 (C=C<sub>Ar</sub>), 1419, 1139 (C-N), 825, 581 (Fe-O);

**FT-IR** (ATR,  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ )(**59**): 3400 (N-H), 3018 (C-H<sub>Ar</sub>), 2918 (C-H<sub>alif</sub>), 1666 (C=O), 1605, 1449 (C=C<sub>Ar</sub>), 1091 (Si-O), 820, 696, 579 (Fe-O);

**FT-IR** (ATR,  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ )(**61**): 3438 (N-H), 2925 (C-H<sub>alif</sub>), 1641 (C=O), 1557 (C=C<sub>Ar</sub>), 1417, 1019 (Si-O), 552 (Fe-O).

**13.4 OTRZYMYWANIE KATALIZATORÓW PALLADOWYCH 58 ORAZ 60**

Nanocząstki magnetyczne **55** lub **56** (50 mg) rozproszono za pomocą ultradźwięków w DMF (2 mL), następnie dodano PdCl<sub>2</sub> (20 mg, 0,11 mmola,) oraz *tert*-butanolan sodu (0,1 mmola). Mieszaninę reakcyjną mieszano w temperaturze pokojowej przez 24 godziny. Po tym czasie produkt oddzielono za pomocą magnezu, przemyto jednokrotnie wodą oraz trzykrotnie etanolem, suszono w temperaturze 50 °C przez noc.

Tabela 30: Podsumowanie reakcji otrzymywania katalizatorów **58** oraz **60**.

Nr próbki	Substrat	Masa produktu [mg]	$\Delta m$ [%]	% Pd
<b>58</b>	<b>55</b>	71	42	34
<b>60</b>	<b>56</b>	74	48	24

**Analiza widm:**

**FT-IR** (ATR,  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ )(**58**): 3375 (N-H), 3100 (C-H<sub>Ar</sub>), 2914 (C-H<sub>alif</sub>), 1654 (CH<sub>prekarbenowy</sub>), 1605, 1560 (C=C<sub>Ar</sub>), 1146 (C-N), 824, 566 (Fe-O);

**FT-IR** (ATR,  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ )(**60**): 3383 (N-H), 3022 (C-H<sub>Ar</sub>), 2915 (C-H<sub>alif</sub>), 1604, 1492 (C=C<sub>Ar</sub>), 1450 (C-N), 1018 (Si-O), 758, 698, 556 (Fe-O).





## STRESZCZENIE

Rozprawa doktorska rozwija tematykę heterogenicznych katalizatorów metaloorganicznych znajdujących się na powierzchni magnetycznej fazy stałej (na nanocząstkach magnetycznych). W części literaturowej przedstawiono przegląd stosowanych nanocząstek magnetycznych oraz powłok je stabilizujących. Dodatkowo zestawiono różne rodzaje katalizatorów oraz przedyskutowano właściwości katalityczne kompleksów metaloorganicznych zaczepianych na magnetycznej fazie stałej.

W części badawczej opisano dwie strategie syntezy takich katalizatorów: 1. bezpośrednią syntezę ligandów na powierzchni nanocząstek oraz 2. wprowadzanie ligandów za pomocą reakcji polimeryzacji RAFT/MADIX inicjowanej bezpośrednio z powierzchni fazy stałej. W obu metodach kompleks z metalem (pallad bądź miedź) był syntezowany bezpośrednio na powierzchni nanocząstek (taka strategia tworzenia kompleksów jest najczęściej wykorzystywana). W obu metodach wykorzystano nanocząstki tlenków żelaza jako fazę stałą. Nanocząstki te pokryto powłoką siloksanową zawierającą terminalne grupy aminowe, które w następnych etapach posłużyły jako substraty do syntezy ligandów NHC oraz zaczepienia ditiowęglanu (wykorzystanego w reakcji polimeryzacji RAFT/MADIX).

W niniejszej pracy podjęto się próby porównania aktywności katalizatorów palladowych otrzymanych różnymi metodami. Dodatkowo badano wpływ budowy ligandu na tą aktywność (podejście pierwsze) oraz budowy powłoki polimerowej (podejście drugie) na aktywność katalityczną otrzymanych kompleksów.

Metodą pierwszą zsyntezowano trzy różne ligandy NHC na powierzchni nanocząstek, które następnie posłużyły do otrzymania jednego katalizatora palladowego oraz czterech katalizatorów miedziowych. Katalizator palladowy wykorzystano w reakcji sprzęgania C-C, reakcji Hecka. Otrzymany katalizator wykazywał bardzo dobrą aktywność w stosunku do bromo- i jodoarenów oraz pozostawał aktywny przez pięć powtórzeń. Otrzymano również cztery katalizatory miedziowe aktywne w reakcji CuAAC. Sporządzono dwa kompleksy miedzi(I) oraz dwa kompleksy miedzi(II) różniące się między sobą budową ligandu NHC. Sprawdzono ich aktywność w reakcji typu „click” prowadzącą do wytworzenia 1,2,3-triazoli. Okazało się, iż kompleksy miedzi(II) wykazują znacznie lepszą aktywność w tej reakcji niż kompleksy miedzi(I). Zastosowanie kompleksów miedzi(II) w reakcji CuAAC zmniejsza koszty jej przeprowadzenia. Sole miedzi(II) są tańsze i łatwiejsze w operowaniu (nie są wrażliwe na wilgoć czy powietrze). Zazwyczaj dodatek kompleksu miedzi(II) do reakcji musi być uzupełniony przez dodanie reduktora, aby w trakcie procesu katalitycznego zredukować Cu(II) do aktywnej formy Cu(I). W przypadku opisanych katalizatorów były one aktywne bez dodatku reduktora.

W drugiej metodzie na nanocząstkach magnetycznych tworzą powłokę polimerową o właściwościach kompleksujących. Zsyntezowano trzy dwufunkcyjne monomery winylowe: dwie pochodne acetyloacetanu oraz prekursor ligandu NHC (sól imidazoliową). Następnie wykorzystano dwa

z nich do tworzenia powłoki polimerowej na nanocząstkach magnetycznych. Wytworzono kilka rodzajów powłok: powłoki homopolimerowe oraz o budowie kopolimerowej (kopolimery blokowe oraz gradientowe). Uzyskane hybrydy polimerowo-nieorganiczne poddano reakcji kompleksowania palladu otrzymując szereg katalizatorów palladowych aktywnych w reakcji Hecka oraz jonami lantanowców. Najlepsze wyniki uzyskano dla hybryd z powłoką o budowie homopolimerowej. Katalizatory stosowano w ilości 1 mol%, co pozwoliło na uzyskanie produktu reakcji Hecka, cynamonianu *n*-butylu, z maksymalną wydajnością 64%.

W części eksperymentalnej przedstawiono szczegółowe opisy wykonanych reakcji zarówno w roztworze jak i na powierzchni nanocząstek magnetycznych oraz przedstawiono analizę spektroskopową produktów otrzymanych podczas testów katalitycznych – produktów reakcji CuAAC oraz sprzęgania C-C typu Hecka.

## ABSTRACT

Doctoral thesis develop a wide topic of heterogenic, organometallic catalysts, which were anchored on magnetic solid support (magnetic nanoparticles). In the theoretical part one can find a review about usage of magnetic nanoparticles as solid support for catalysis. Also commonly used ligands and capping agents applied for stabilization of nanoparticles were catalogued. Catalytic properties, stability and recycling of heterogeneous catalysts were compared and discussed.

The research part was divided into two parts which represent two strategies of anchoring catalysts on the magnetic surface. Nanoparticles which were used for the preparation of the catalysts were iron oxides. First strategy was direct synthesis of ligands (especially NHC ligands) on the surface of magnetic nanoparticles (MNP). Second strategy is RAFT/MADIX polymerization which is initiated direct from the surface of MNP. In both strategies final catalyst (organometallic complex with palladium or copper) was synthesized directly on the solid phase (as an ultimate step of catalyst preparation) – this is the most commonly used approach for preparation of magnetically separable heterogeneous catalysts. The first step of the catalysts preparation was stabilization of MNP by siloxane coating, made from 3-aminopropyltrimethoxysilane. This layer not only stabilized nanoparticles but also introduced terminal amino groups which were further modified to form NHC precursor or CTA agent – dithiocarbonate (for RAFT/MADIX polymerization).

Herein, comparison of activity of palladium catalysts which were made by different methods was attempted. Additionally, the influence of the ligands structure (first strategy) and the influence of the polymeric shell structure (second strategy) on the heterogeneous catalysts activity was studied

First strategy was used for preparation of three different NHC ligands anchored on the surface of magnetic nanoparticles. These ligands were further used for preparation of: one palladium complex and four copper complexes. Palladium catalysts had great activity in the Heck cross coupling reaction when iodo- and bromoarenes were used. After reuse this catalyst was active up to five times.

Furthermore, four different copper catalysts were made. Their differed in oxidation state of copper and in the structure of NHC ligand. Their activity in CuAAC “click” reactions was tested. Surprisingly, complexes which had copper(II) in their structure showed better catalytic activity than copper(I) catalysts. Usage of copper(II)-NHC complexes anchored on magnetic nanoparticles as catalysts in CuAAC reactions lower the costs of the synthesis, Cu(II) salts are cheaper and easier to handle. Furthermore, providing the reactions catalyzed by them did not require addition of a base or even reducing agent (sodium ascorbate) which is obligatory when common Cu(II) complexes are used (for reducing Cu(II) to active Cu(I) species).

In the second strategy the polymeric layer, with complexing activity, onto magnetic surface was prepared. Three bifunctional monomers were synthesized: two acetylacetonone derivatives and one

unsaturated NHC precursor (imidazolium salt). Subsequently, two of them were used for the creation of several polymeric shells onto magnetic surface, which differed in chemical structure and architecture. Several polymeric shells were created: homopolymeric, block copolymeric and random copolymeric. In this strategy, magnetic-polymer hybrids were obtained and used for preparation of palladium catalysts which were active in Heck cross coupling reactions. The best results were obtained when nanoparticles with homopolymeric shells were used as complexing agents. The catalysts were used in the amount of 1mol%, and the highest obtained yield was 64% in the reaction of *n*-butyl acrylate and iodobenzene.

In the experimental part all of synthetic procedures were described and full spectroscopic characterization of obtained products was presented.

## WYKAZ SKRÓTÓW

Ac	grupa acetylowa;
AEAPTES	<i>N</i> -[3-(trietoksylo)propylo]etylenodiamina;
AEAPTMS	<i>N</i> -[3-(trimetoksylo)propylo]etylenodiamina;
acac <sup>-</sup>	deprotonowany acetyloaceton;
AcOEt	octan etylu;
AIBN	<i>N,N</i> -azobisisobutyronitryl;
APTES	3-aminopropylotrietoksylo;
APTMS	3-aminopropylotrimetoksylo;
ASA	atomowa spektroskopia absorpcyjna (z <i>ang.</i> <i>Atomic Absorption Spectroscopy</i> );
ATR-FTIR	spektroskopia osłabionego całkowitego odbicia w podczerwieni z transformacją Fouriera (z <i>ang.</i> <i>Attenuated Total Reflectance-Fourier Transform Infrared Spectroscopy</i> );
bipy	ligand bipyrydynowy;
C	stopień konwersji [%],
CDCl <sub>3</sub>	chloroform deuterowany;
<sup>13</sup> CNMR	spektroskopia jądrowego rezonansu magnetycznego węgla (z <i>ang.</i> <i>Carbon Nuclear Magnetic Resonance</i> );
CHNS	analiza elementarna;
Cm	stężenie molowe;
Cp	stężenie procentowe;
CPTES	(3-chloropropylo)trietoksylo;
CTA	czynnik przeniesienia łańcucha (z <i>ang.</i> <i>Chain Transfer Agent</i> );
CTAB	bromek cetylotrimetyloamoniowy;
CuAAC	reakcja cykloaddycji azydek-alkin katalizowana miedzią (z <i>ang.</i> <i>Copper Catalyzed Azide-Alkyne Cycloaddition</i> );
CVD	chemiczne osadzanie z fazy gazowej (z <i>ang.</i> <i>Chemical Vapour Deposition</i> );
<i>d</i>	dublet;

$\delta$	przesunięcie chemiczne;
DABCO	1,4-diazabicyklo[2.2.2]oktan;
DCM	dichlorometan;
DFC	chromatografia typu flash (z ang. <i>Dry Flash Chromatography</i> );
DFT	teoria funkcjonałów gęstości (z ang. <i>Density Functional Theory</i> );
DIPEA	<i>N,N</i> -diizopropyl- <i>N</i> -etyloamina;
DMF	dimetyloformamid;
DSC	skaningowa kalorymetria różnicowa (z ang. <i>Differential Scanning Calorimetry</i> );
DTG	krzywa różniczkowa TG;
$\Delta E_1$ oraz $\Delta E_2$	kolejne maksima przyrostu sygnału w miareczkowaniu;
EDTA	kwasy etylenodiaminotertaocowy, kwas wersenowy;
EDX	spektroskopia dyspersji energii promieniowania rentgenowskiego (z ang. <i>Energy-Dispersive X-Ray Spectroscopy</i> );
$\Delta E_{max}$	maksimum przyrostu sygnału w miareczkowaniu;
ESI	jonizacja elektrosprejem (z ang. <i>Electrospray ionization</i> )
FT-IR	spektroskopia w podczerwieni z transformacją Fouriera (z ang. <i>Fourier Transform Infrared Spectroscopy</i> );
GMP	dobra praktyka produkcyjna (z ang. <i>Good Manufacturing Practice</i> );
Hacac	acetyloaceton;
Hdba	1,3-difenylopropan-1,3-dion;
Hex	heksan;
$^1\text{H}$ NMR	spektroskopia jądrowego rezonansu magnetycznego wodoru (z ang. <i>Hydrogen Nuclear Magnetic Resonance</i> );
HOMO	obsadzony orbital molekularny o najwyższej energii (z ang. <i>Highest Occupied Molecular Orbital</i> );
HRMS	spektroskopia masowa wysokiej rozdzielczości (z ang. <i>High Resolution Mass Spectroscopy</i> );

---

HSAB	teoria Pearsona mocnych i słabych kwasów Lewisa (z ang. <i>Hard and Soft Acids and Bases</i> );
Hz	jednostka częstotliwości, Herc;
<i>J</i>	stała sprzężenia;
K	jednostka temperatury, Kelvin;
KOtBu	<i>tert</i> -butanolan potasu;
LUMO	nieobsadzony orbital molekularny o najniższej energii (z ang. <i>Lowest Unoccupied Molecular Orbital</i> );
M	atom metalu;
<i>m</i>	multiplet;
Me	grupa metylowa;
MeOD	metanol deuterowany;
Mes	grupa mezytylowa;
MNP	nanocząstki magnetyczne (z ang. <i>magnetic nanoparticles</i> );
NaOtBu	<i>tert</i> -butanolan sodu;
NHC	karben <i>N</i> -heterocykliczny (z ang. <i>N-heterocyclic carbene</i> );
<i>v</i>	liczba falowa;
Ph	grupa fenylowa;
P <sub>m</sub>	łańcuch polimerowy;
PK	objętość titranta w punkcie końcowym miareczkowania;
PS	polistyren;
RAFT/MADIX	polimeryzacja z odwracalnym addycyjno-fragmentacyjnym przeniesieniem łańcucha/polimeryzacja z udziałem ditiowęglanów/ksantogenianów (z ang. <i>Reversible Addition-Fragmentation chain Transfer/Macromolecular Design via Interchange of Xanthanes</i> );
RCM	metatetyczne zamknięcie pierścienia (z ang. <i>Ring Closing Metathesis</i> );
ROMP	metatetyczna polimeryzacja cykloolefin z otwarciem pierścienia (z ang. <i>Ring Opening Metathesis Polymerization</i> );

RuAAC	reakcja cykloaddycji azydek-alkin katalizowana rutenem (z ang. <i>Ruthenium Catalyzed Azide-Alkyne Cycloaddition</i> );
s	singlet
SDS	dodecylosiarczan sodu (z ang. <i>Sodium Dodecyl Sulphate</i> );
SEM	skaningowa mikroskopia elektronowa;
SIS	nasycona sól imidazoliowa (z ang. <i>Saturated Imidazolium Salt</i> );
t	triplet
TEM	transmisyjna mikroskopia elektronowa;
TEOS	tetraetoksysilan;
T <sub>g</sub>	temperatura zeszklenia;
TGA	termograwimetria (z ang. <i>Thermogravimetric Analysis</i> );
THF	tetrahydrofuran;
TLC	chromatografia cienkowarstwowa (z ang. <i>Thin Layer Chromatography</i> );
TON	ilość cykli katalitycznych/„liczba obrotów” katalizatora (z ang. <i>Turnover Number</i> );
TOF	ilość cykli katalitycznych/„liczba obrotów” katalizatora podzielona przez czas prowadzenia reakcji (z ang. <i>Turnover Frequency</i> );
T <sub>wrz</sub>	temperatura wrzenia;
T <sub>top</sub>	temperatura topnienia;
ΔV	objętość porcji titranta;
W	wydajność [%];
XRD	dyfrakcja rentgenowska (z ang. <i>X-Ray Diffraction</i> ).



## SPIS RYSUNKÓW

<b>Rysunek 1:</b> Struktura salofenu. ....	38
<b>Rysunek 2:</b> Tautomeria keto-enolowa acetyloacetonu.....	45
<b>Rysunek 3:</b> Ligandy fosforoorganiczne oraz ich kąty stożkowe.....	48
<b>Rysunek 4:</b> Przykłady cieczy jonowych.....	52
<b>Rysunek 5:</b> Grupy funkcyjne stosowane do zaczepienia łańcucha polimerowego ( $P_m$ ) na powierzchni nanocząstek magnetycznych zbudowanych z tlenków żelaza. ....	72
<b>Rysunek 6:</b> Histogram wielkości nanocząstek sporządzony na podstawie zdjęć TEM (po lewej) oraz przykładowe zdjęcie prezentujące nanocząstki magnetyczne (po prawej). ....	94
<b>Rysunek 7:</b> Nanocząstki zanieczyszczone krystalitami wodorotlenku żelaza(III) – owalna struktura. ....	94
<b>Rysunek 8:</b> Nanocząstki magnetyczne otoczone powłoką siloksanową posiadające terminalne grupy aminowe ( $MNP@NH_2$ ).....	95
<b>Rysunek 9:</b> Widma ATR FT-IR produktów <b>9-11</b> .....	100
<b>Rysunek 10:</b> Zdjęcie TEM nanocząstek magnetycznych zanieczyszczonych czernią palladową. ....	101
<b>Rysunek 11:</b> Porównanie widm ATR-FTIR katalizatora palladowego ( <b>12</b> ) oraz octanu palladu (powyżej) oraz zdjęcia TEM nanocząstek $MNP@SIS$ <b>11</b> (A) oraz katalizatora <b>12</b> - B. ....	102
<b>Rysunek 12:</b> Termogramy (TGA, DTG i DSC) nanocząstek z powłoką aminosiloksanową ( <b>2</b> ), nanocząstek zmodyfikowanych solą imidazoliową ( $MNP@SIS$ - <b>11</b> ) oraz katalizatora palladowego $MNP@NHC-Pd$ ( <b>12</b> ). ....	103
<b>Rysunek 13:</b> Zawartość miedzi w kompleksach <b>28</b> oraz <b>29</b> przed i po każdym kolejnym zastosowaniu (górze) oraz przykładowy pomiar SEM/EDX kompleksu <b>29</b> po trzech zastosowaniach. ....	113
<b>Rysunek 14:</b> Przykładowe zdjęcie SEM katalizatora <b>29</b> przed zastosowaniem (A) i po drugim użyciu (B). ....	114
<b>Rysunek 15:</b> Widma FT-IR soli imidazoliowej zaczepionej na nanocząstkach magnetycznych <b>25</b> oraz jej kompleksu z miedzią <b>29</b> .....	115
<b>Rysunek 16:</b> Termogramy TG oraz DTG nanocząstek <b>24-29</b> oraz nanocząstek pokrytych powłoką aminosiloksanową $MNP@NH_2$ ( <b>2</b> ).....	116
<b>Rysunek 17:</b> Dwufunkcyjne pochodne acetyloacetonu, różniące się łącznikiem (szary kolor) pomiędzy pierścieniem aromatycznym a grupą kompleksującą. ....	120
<b>Rysunek 18:</b> Krzywa kalorymetryczna polimeru zsyntezowanego z monomeru <b>41</b> . ....	122
<b>Rysunek 19:</b> Struktury cząstek otoczonych powłoką polimerową o różnej budowie: homopolimerowej <b>45</b> , <b>46</b> oraz polimerowej o budowie blokowej <b>49</b> i <b>50</b> . ....	125
<b>Rysunek 20:</b> Zdjęcia TEM oraz SEM hybryd pokrytych powłoką homopolimerową ( <b>45</b> ) – góra; oraz zdjęcie TEM hybryd z powłoką o budowie blokowej ( <b>49</b> ) - dół.....	126
<b>Rysunek 21:</b> Widma IR nanocząstek magnetycznych otoczonych powłoką polimerową. ....	127
<b>Rysunek 22:</b> Zawartości jonów samaru w próbkach hybryd <b>45</b> , <b>46</b> , <b>49</b> i <b>50</b> (po lewej) oraz przykładowy pomiar SEM/EDX hybrydy <b>50</b> (po prawej). ....	128
<b>Rysunek 23:</b> Proponowana struktura otrzymanych kompleksów palladu.....	129
<b>Rysunek 24:</b> Zdjęcia TEM hybryd polimerowo nieorganicznych poddanych reakcji z octanem palladu pokrytych homopolimerem <b>51</b> – zdjęcie z prawej oraz polimerem o budowie blokowej <b>52</b> - zdjęcie z lewej. Na obu zdjęciach można zaobserwować wyraźne, ciemniejsze struktury nanocząstek palladu. ....	130
<b>Rysunek 25:</b> Widma FT-IR $MNP$ z palladem oraz nanocząstek użytych do reakcji kompleksowania.....	130
<b>Rysunek 26:</b> Zdjęcia TEM katalizatora palladowego <b>52</b> po drugim użyciu. ....	132
<b>Rysunek 27:</b> Pochodna winylowa soli imidazoliowej, prekursor karbenu N-heterocyklicznego. ....	133
<b>Rysunek 28:</b> Struktura krystaliczna soli imidazoliowej <b>53</b> . ....	134

<b>Rysunek 29:</b> Zdjęcia SEM oraz widmo FT-IR nanocząstek magnetycznych 54 z powłoką uzyskaną wyniku homopolimeryzacji monomeru <b>53</b> .....	135
<b>Rysunek 30:</b> Zdjęcia TEM kompleksów palladu <b>57</b> (z lewej) oraz <b>58</b> (z prawej). Na zdjęciu z prawej można zaobserwować liczne nanocząstki palladu powlekające rdzenie magnetyczne.....	137
<b>Rysunek 31:</b> Widma FT-IR kompleksów NHC-Pd (57 oraz 59) na magnetycznej fazie stałej.....	139
<b>Rysunek 32:</b> Termogramy TG hybryd polimerowo-nieorganicznych 54, 55, 56 oraz otrzymywanych z nich katalizatorów <b>57-61</b> .....	139

## SPIS SCHEMATÓW

<b>Schemat 1:</b> Synteza nanocząstek magnetycznych oraz ich powlekania za pomocą 3-aminopropylotrimetoksyilanu (APTMS). .....	95
<b>Schemat 2:</b> Przeprowadzone modyfikacje nanocząstek magnetycznych posiadających terminalną grupę aminową. ....	97
<b>Schemat 3:</b> Synteza soli imidazolinowej na powierzchni nanocząstki magnetycznej – próba 1. ....	99
<b>Schemat 4:</b> Synteza soli imidazolinowej na powierzchni nanocząstki magnetycznej – próba 2. ....	100
<b>Schemat 5:</b> Synteza katalizatora palladowego. ....	101
<b>Schemat 6:</b> Reakcja sprzęgania C-C typu Hecka. ....	104
<b>Schemat 7:</b> Synteza katalizatora palladowego z użyciem MNP@NH <sub>2</sub> jako czynnika kompleksującego. ....	106
<b>Schemat 8:</b> Synteza kompleksów miedziowych na powierzchni nanocząstek magnetycznych. ....	107
<b>Schemat 9:</b> Reakcja typu CuAAC alkoholu propargilowego oraz bromku benzylu katalizowana za pomocą kompleksów 26-29. ....	108
<b>Schemat 10:</b> Badanie aktywności katalitycznej kompleksów Cu(I) oraz Cu(II) w reakcjach azydków z alkinami. ....	111
<b>Schemat 11:</b> Synteza kompleksu NHC-Cu(II) w roztworze, zaprezentowana struktura katalizatora jest hipotetyczna - nie udało się go zanalizować za pomocą metod spektroskopowych. ....	117
<b>Schemat 12:</b> Synteza ditiowęglanu na powierzchni nanocząstek magnetycznych. ....	120
<b>Schemat 13:</b> Reakcja ditiowęglanu z inicjatorem rodnikowym. ....	120
<b>Schemat 14:</b> Synteza pochodnych acetyloacetonu. ....	121
<b>Schemat 15:</b> Reakcja polimeryzacji w roztworze monomeru <b>41</b> . ....	122
<b>Schemat 16:</b> Rodzaje powłok polimerowych otrzymane na powierzchni MNP. ....	123
<b>Schemat 17:</b> Reakcja Hecka akrylanu n-butylu z jodobenzenem w obecności katalizatorów <b>51</b> i <b>52</b> . ...	131
<b>Schemat 18:</b> Reakcja homopolimeryzacji rodnikowej prowadzonej z powierzchni nanocząstek magnetycznych. ....	134
<b>Schemat 19:</b> Synteza powłoki polimerowej o budowie gradientowej na MNP. ....	135
<b>Schemat 20:</b> Synteza kompleksów palladu wykorzystująca nanocząstki pokryte homopolimerem soli imidazoliowej <b>54</b> . ....	136
<b>Schemat 21:</b> Synteza katalizatorów palladowych. ....	137



## SPIS TABEL

<b>Tabela 1:</b> Podział wybranych kationów metali zgodnie z teorią HSAB. ....	18
<b>Tabela 2:</b> Podział wybranych ligandów zgodnie z teorią HSAB. ....	19
<b>Tabela 3:</b> Kompleksy metaloorganiczne zakotwiczone na nanocząstkach magnetycznych za pomocą oddziaływań z grupą aminową. ....	21
<b>Tabela 4:</b> Ligandy zawierające atom siarki. ....	31
<b>Tabela 5:</b> Zasady Schiffa używane do tworzenia kompleksów metaloorganicznych na powierzchni magnetycznej fazy stałej. ....	34
<b>Tabela 6:</b> Pochodne aldehydu salicylowego stosowane do kompleksowania związków metaloorganicznych na powierzchni MNP. ....	40
<b>Tabela 7:</b> Kompleksy zawierające jako ligand acetyloaceton zaczepione na magnetycznej fazie stałej. ....	47
<b>Tabela 8:</b> Katalizatory heterogeniczne zawierające ligandy fosforoorganiczne. ....	50
<b>Tabela 9:</b> Ciecze jonowe zaczepione na magnetycznej fazie stałej stosowane do immobilizacji katalizatorów palladowych. ....	53
<b>Tabela 10:</b> Kompleksy metali oraz karbenów N-heterocyklicznych zaczepione na nanocząstkach magnetycznych. ....	56
<b>Tabela 11:</b> Inne ligandy używane do zakotwiczenia kompleksów metaloorganicznych na powierzchni nanocząstek magnetycznych. ....	61
<b>Tabela 12:</b> Kwasy karboksylowe stosowane do stabilizacji nanocząstek magnetycznych oraz do zaczepienia katalizatora. ....	69
<b>Tabela 13:</b> Polimery stosowane do modyfikacji nanocząstek oraz zaczepiania jonów i nanocząstek metali. ....	74
<b>Tabela 14:</b> Polisacharydy i cukry stosowane do otaczania nanocząstek magnetycznych. ....	81
<b>Tabela 15:</b> Inne związki stosowane do stabilizacji nanocząstek magnetycznych. ....	86
<b>Tabela 16:</b> Wyniki testów katalizatora MNP@NHC-Pd. ....	104
<b>Tabela 17:</b> Ponowne użycie katalizatora <b>12</b> - MNP@NHC-Pd w reakcji jodobenzenu z akrylanem butylu. ....	106
<b>Tabela 18:</b> Dobór warunków prowadzenia reakcji CuAAC. ....	109
<b>Tabela 19:</b> Wyniki analizy TGA reakcji polimeryzacji wykonanych z powierzchni nanocząstek magnetycznych. ....	124
<b>Tabela 20:</b> Zawartość jonów samaru na powierzchni hybryd polimerowo-nieorganicznych z grupami kompleksującymi. ....	128
<b>Tabela 21:</b> Zestawienie danych zebranych w wyniku pomiarów TGA hybryd <b>54-61</b> . ....	141
<b>Tabela 22:</b> Zestawienie ilości zastosowanej zasady oraz przyrostu masy katalizatora palladowego. ....	157
<b>Tabela 23:</b> Zestawienie wyników reakcji otrzymywania katalizatorów <b>26-29</b> . ....	160
<b>Tabela 24:</b> Zawartość jonów miedzi w mieszaninie poreakcyjnej po każdym cyklu (stężenie miedzi podano w µg/mL). ....	162
<b>Tabela 25:</b> Podsumowanie wyników reakcji homopolimeryzacji oraz polimeryzacji gradientowej monomerów - pochodnych acetyloacetonu. ....	170
<b>Tabela 26:</b> Podsumowanie wyników reakcji polimeryzacji blokowej monomerów - pochodnych acetyloacetonu. ....	171
<b>Tabela 27:</b> Parametry sieci krystalicznej monomeru <b>53</b> . ....	173
<b>Tabela 28:</b> Podsumowanie wyników reakcji homopolimeryzacji oraz polimeryzacji gradientowej monomeru <b>53</b> . ....	174
<b>Tabela 29:</b> Podsumowanie reakcji otrzymywania katalizatorów <b>57, 59</b> oraz <b>61</b> . ....	175
<b>Tabela 30:</b> Podsumowanie reakcji otrzymywania katalizatorów <b>58</b> oraz <b>60</b> . ....	175



**SPIS WYKRESÓW**

<b>Wykres 1:</b> Liczba doniesień literaturowych poświęconych katalizie heterogenicznej opublikowanych po 2000 roku. (Źródło: Baza Scopus, opracowanie własne) .....	15
<b>Wykres 2:</b> Dobór ilości katalizatora w reakcji CuAAC w stosunku do bromku benzylu (mmol bromku benzylu/mg katalizatora <b>28</b> i <b>29</b> ) (A) 0,2/10; (B) 0,2/5 oraz (C) 0,2/2,5. ....	110
<b>Wykres 3:</b> Wydajności reakcji bromku benzylu z alkoholem propargilowym z katalizatorami <b>28</b> (lewa strona) oraz <b>29</b> (prawa strona) podczas ponownego użycia. Reakcje prowadzono stosując różny stosunek katalizatora do substratu (bromku benzylu) w mmol/mg: (A) 0,2/10 bez dodatku askorbinianu sodu; (B), (C) i (D) – odpowiednio 0,2/10, 0,2/5 oraz 0,2/2,5, z dodatkiem askorbinianu sodu. ....	112
<b>Wykres 4:</b> Aktywność katalityczna pięciu katalizatorów polimerowo-nieorganicznych <b>57-61</b> .....	142
<b>Wykres 5:</b> Zawartość masowa palladu w otrzymanych katalizatorach <b>57-61</b> przed i po pierwszym użyciu.....	143





## DOROBEK NAUKOWY AUTORA

PRACE OPUBLIKOWANE W CZASOPISMACH Z LISTY FILADELFIJSKIEJ, W KTÓRYCH ZAWARTA JEST CZĘŚĆ MATERIAŁU PRZEDSTAWIONEGO W ROZPRAWIE DOKTORSKIEJ

Lp.	Publikacja	Punkty MNISW <sup>[1]</sup>	IF/[IF <sub>5</sub> ]	Liczba cytowań <sup>[2]</sup>
1	I. Misztalewska-Turkowicz, K.H. Markiewicz, M. Michalak, A.Z. Wilczewska, <i>NHC-copper complexes immobilized on magnetic nanoparticles: synthesis and catalytic activity in the CuAAC reactions</i> , Journal of Catalysis <b>2018</b> , 362, 46-54.	45	6,844/[7,610]	0
2	I. Misztalewska, A. Z. Wilczewska, O. Wojtasik, K. H. Markiewicz, P. Kuchlewski, A. M. Majcher, <i>New acetylacetone-polymer modified nanoparticles as magnetically separable complexing agent</i> , RSC Advances <b>2015</b> , 5, 100281–100289.	35	3,108/[3,257]	6
3	A. Z. Wilczewska, I. Misztalewska: <i>Direct Synthesis of Imidazolinium Salt on Magnetic Nanoparticles and Its Palladium Complex Application in the Heck Reaction</i> . Organometallics <b>2014</b> ; 33(19):5203-5208.	35	3,862/[4,140]	25

PRACE OPUBLIKOWANE W CZASOPISMACH Z LISTY FILADELFIJSKIEJ, KTÓRE NIE WCHODZĄ W ZAKRES ROZPRAWY DOKTORSKIEJ

Lp.	Publikacja	Punkty MNISW <sup>[1]</sup>	IF/[IF <sub>5</sub> ]	Liczba cytowań <sup>[2]</sup>
1	K. H. Markiewicz, I. Misztalewska-Turkowicz, K. Niemirowicz, R. Bucki, A. M. Majcher, A. Z. Wilczewska, <i>Carbamohydrazonothioate-based polymer-magnetic nano hybrids: fabrication, characterization and bactericidal properties</i> Arabian Journal of Chemistry <b>2016</b> , DOI 10.1016/j.arabjc.2016.12.014.	35	4,553/[5,388]	0
2	K. H. Markiewicz, L. Seiler, I. Misztalewska, K. Winkler, S. Harrisson, A. Z. Wilczewska, M. Destarac, J.-D. Marty, <i>Advantages of poly(vinyl phosphonic acid)-based double hydrophilic block copolymers for the stabilization of iron oxide nanoparticles</i> , Polymer Chemistry <b>2016</b> , 7, 6391–6399.	45	5,375/[5,123]	4
3	K. H. Markiewicz, P. Zembko, K. Póttorak, I. Misztalewska, S. Wojtulewski, A. M. Majcher, E. Fornal, A. Z. Wilczewska, <i>Magnetic nanoparticles with chelating shells prepared by RAFT/MADIX</i>	30	3,269/[3,103]	2

	<i>polymerization</i> , New Journal of Chemistry <b>2016</b> , 40, 9223–9231.			
4	K. Niemirowicz, B. Durnaś, G. Tokajuk, K. Głuszek, A.Z. Wilczewska, <b>I. Misztalewska</b> , J. Mystkowska, G. Michalak, A. Sodo, M. Wątek, et al., <i>Magnetic nanoparticles as a drug delivery system that enhance fungicidal activity of polyene antibiotics</i> Nanomedicine: Nanotechnology, Biology and Medicine <b>2016</b> , 12, 2395–2404.	40	5,720/[6,379]	18
5	G. Świdorski, H. Lewandowska, R. Świśłocka, S. Wojtulewski, L. Siergiejczyk, A. Z. Wilczewska, <b>I. Misztalewska</b> , <i>Spectroscopic (IR, Raman, NMR), thermal and theoretical (DFT) study of alkali metal dipicolinates (2,6) and quinolinates (2,3)</i> , Arabian Journal of Chemistry <b>2016</b> , DOI 10.1016/j.arabjc.2016.06.011.	35	4,553/[5,388]	0
6	K. Niemirowicz, I. Świącicka, A. Z. Wilczewska, <b>I. Misztalewska</b> , B. Kalska-Szostko, K. Bienias, R. Bucki, H. Car, <i>Gold-functionalized magnetic nanoparticles restrict growth of Pseudomonas aeruginosa</i> . International Journal of Nanomedicine <b>2014</b> ; 9:2217-24.	35	4,300/[5,008]	23
7	B. Rudolf, M. Salmann, A. Z. Wilczewska, A. Kubicka, <b>I. Misztalewska</b> , N. Fischer-Durand: <i>Fabrication of multifunctional magnetic nanoparticles bearing metallocarbonyl probes and antibodies</i> , Colloids and Surfaces A Physicochemical and Engineering Aspects, <b>2014</b> , 457:142–151.	30	2,714/[2,838]	2
8	A. Hryniewicka, <b>I. Misztalewska</b> , D. Czajkowska-Szczykowska, Z. Urbańczyk-Lipkowska, J. W. Morzycki, S. Witkowski: <i>New olefin metathesis catalysts bearing polyether clamp in N-heterocyclic carbenes ligands</i> Tetrahedron, <b>2014</b> ; 70(38):6810–6816.	30	2,651/[2,429]	6

[1] Punktacja według listy opublikowanej w danym roku publikacyjnym.

[2] Dane z bazy Scopus z dn. 23.08.2018r.

## BIBLIOGRAFIA

1. Sheldon, R. A. E factors, green chemistry and catalysis: an odyssey. *Chem. Commun.* 3352–3365 (2008). doi:10.1039/b803584a
2. Polshettiwar, V., Basset, J.-M. & Astruc, D. Editorial: Nanoscience Makes Catalysis Greener. *ChemSusChem* **5**, 6–8 (2012).
3. Hübner, S., de Vries, J. G. & Farina, V. Why Does Industry Not Use Immobilized Transition Metal Complexes as Catalysts? *Adv. Synth. Catal.* **358**, 3–25 (2016).
4. Gawande, M. B., Branco, P. S. & Varma, R. S. Nano-magnetite (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) as a support for recyclable catalysts in the development of sustainable methodologies. *Chem. Soc. Rev.* **42**, 3371–3393 (2013).
5. [https://www.nobelprize.org/nobel\\_prizes/chemistry/laureates/2007/](https://www.nobelprize.org/nobel_prizes/chemistry/laureates/2007/).  
[https://www.nobelprize.org/nobel\\_prizes/chemistry/laureates/2007/](https://www.nobelprize.org/nobel_prizes/chemistry/laureates/2007/). (2018).
6. Wang, D. & Astruc, D. Fast-Growing Field of Magnetically Recyclable Nanocatalysts. *Chem. Rev.* **114**, 6949–6985 (2014).
7. EUROPEAN COMMISSION, HEALTH & CONSUMER PROTECTION DIRECTORATE-GENERAL & SCIENTIFIC COMMITTEE ON EMERGING AND NEWLY IDENTIFIED HEALTH RISKS (SCENIHR). The appropriateness of existing methodologies to assess the potential risks associated with engineered and adventitious products of nanotechnologies. (2006).
8. Royal Society (Great Britain) & Royal Academy of Engineering (Great Britain). *Nanoscience and nanotechnologies: opportunities and uncertainties*. (The Royal Society : Royal Academy of Engineering, 2004).
9. Ranganath, K. V. S. & Glorius, F. Superparamagnetic nanoparticles for asymmetric catalysis—a perfect match. *Catal. Sci. Technol.* **1**, 13–22 (2011).
10. Chng, L. L., Erathodiyil, N. & Ying, J. Y. Nanostructured Catalysts for Organic Transformations. *Acc. Chem. Res.* **46**, 1825–1837 (2013).
11. Gawande, M. B., Luque, R. & Zboril, R. The Rise of Magnetically Recyclable Nanocatalysts. *ChemCatChem* **6**, 3312–3313 (2014).
12. *The chemistry of nanomaterials: synthesis, properties and applications in 2 volumes*. (Wiley-VCH, 2004).
13. Anastas, P. T. & Kirchhoff, M. M. Origins, Current Status, and Future Challenges of Green Chemistry †. *Acc. Chem. Res.* **35**, 686–694 (2002).
14. Schmid, G., Maihack, V., Lantermann, F. & Peschel, S. Ligand-stabilized metal clusters and colloids: properties and applications. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 589–595 (1996). doi:10.1039/dt9960000589
15. Yan, W., Mahurin, S. M., Overbury, S. H. & Dai, S. Nanoengineering catalyst supports via layer-by-layer surface functionalization. *Top. Catal.* **39**, 199–212 (2006).
16. Lu, A.-H., Salabas, E. L. & Schüth, F. Magnetic Nanoparticles: Synthesis, Protection, Functionalization, and Application. *Angew. Chem. Int. Ed.* **46**, 1222–1244 (2007).
17. Shylesh, S., Schünemann, V. & Thiel, W. R. Magnetically Separable Nanocatalysts: Bridges between Homogeneous and Heterogeneous Catalysis. *Angew. Chem. Int. Ed.* **49**, 3428–3459 (2010).
18. Paulus, P. M. *et al.* Magnetic properties of nanosized transition metal colloids: the influence of noble metal coating. *Eur. Phys. J. D* **9**, 501–504 (1999).
19. Cordente, N. *et al.* Synthesis and Magnetic Properties of Nickel Nanorods. *Nano Lett.* **1**, 565–568 (2001).
20. Kalidindi, S. B. & Jagirdar, B. R. Nanocatalysis and Prospects of Green Chemistry. *ChemSusChem* **5**, 65–75 (2012).
21. Ma, D. *et al.* Multifunctional Nano-Architecture for Biomedical Applications. *Chem. Mater.* **18**, 1920–1927 (2006).
22. Stöber, W., Fink, A. & Bohn, E. Controlled growth of monodisperse silica spheres in the micron size range. *J. Colloid Interface Sci.* **26**, 62–69 (1968).

23. *Handbook of Nanoparticles*. (Springer International Publishing, 2016). doi:10.1007/978-3-319-15338-4
24. Pearson, R. G. Hard and Soft Acids and Bases. *J. Am. Chem. Soc.* **85**, 3533–3539 (1963).
25. Puzanowska-Tarasiewicz, H. & Tarasiewicz, M. *Chemia związków koordynacyjnych*. (Uniwersytet Warszawski, 1993).
26. Abbas Khakiani, B., Pourshamsian, K. & Veisi, H. A highly stable and efficient magnetically recoverable and reusable Pd nanocatalyst in aqueous media heterogeneously catalysed Suzuki C-C cross-coupling reactions: Magnetically recoverable and reusable Pd nanocatalyst. *Appl. Organomet. Chem.* **29**, 259–265 (2015).
27. Choi, K.-H., Shokouhimehr, M. & Sung, Y.-E. Heterogeneous Suzuki Cross-Coupling Reaction Catalyzed by Magnetically Recyclable Nanocatalyst. *Bull. Korean Chem. Soc.* **34**, 1477–1480 (2013).
28. Karaoglu, E., Summak, M. M., Baykal, A., Sözeri, H. & Toprak, M. S. Synthesis and Characterization of Catalytically Activity Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-3-Aminopropyl-triethoxysilane/Pd Nanocomposite. *J. Inorg. Organomet. Polym. Mater.* **23**, 409–417 (2013).
29. Wang, Z., Xiao, P., Shen, B. & He, N. Synthesis of palladium-coated magnetic nanoparticle and its application in Heck reaction. *Colloids Surf. Physicochem. Eng. Asp.* **276**, 116–121 (2006).
30. Podolean, I. *et al.* Ru-based magnetic nanoparticles (MNP) for succinic acid synthesis from levulinic acid. *Green Chem.* **15**, 3077–3082 (2013).
31. Sharma, R. K., Monga, Y. & Puri, A. Magnetically separable silica@Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> core-shell supported nano-structured copper(II) composites as a versatile catalyst for the reduction of nitroarenes in aqueous medium at room temperature. *J. Mol. Catal. Chem.* **393**, 84–95 (2014).
32. Guerra, R. R. G. *et al.* Factorial design evaluation of the Suzuki cross-coupling reaction using a magnetically recoverable palladium catalyst. *Tetrahedron Lett.* **58**, 903–908 (2017).
33. Sun, X. *et al.* Immobilization of palladium (II) complexes on ethylenediamine functionalized core-shell magnetic nanoparticles: An efficient and recyclable catalyst for aerobic oxidation of alcohols and carbonylative Suzuki coupling reaction. *Nano-Struct. Nano-Objects* **5**, 7–14 (2016).
34. Yu, L., Wang, M., Li, P. & Wang, L. Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoparticle-supported copper(I): magnetically recoverable and reusable catalyst for the synthesis of quinazolinones and bicyclic pyrimidinones: Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoparticle-supported copper(I). *Appl. Organomet. Chem.* **26**, 576–582 (2012).
35. Keypour, H., Balali, M., Haghdoost, M. M. & Bagherzadeh, M. Mo(VI) complex supported on Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles: magnetically separable nanocatalysts for selective oxidation of sulfides to sulfoxides. *RSC Adv.* **5**, 53349–53356 (2015).
36. Veisi, H. *et al.* Palladium immobilized on amidoxime-functionalized magnetic Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles: a highly stable and efficient magnetically recoverable nanocatalyst for sonogashira coupling reaction: Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/AO/Pd as an effective nano catalyst in the sonogashira reaction. *Appl. Organomet. Chem.* **29**, 834–839 (2015).
37. Kurtan, U. & Baykal, A. Fabrication and characterization of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@APTES@PAMAM-Ag highly active and recyclable magnetic nanocatalyst: Catalytic reduction of 4-nitrophenol. *Mater. Res. Bull.* **60**, 79–87 (2014).
38. Hasanpour, Z. *et al.* Efficient multicomponent synthesis of 1,2,3-triazoles catalyzed by Cu(II) supported on PEI@Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> MNPs in a water/PEG<sub>300</sub> system. *Turk. J. Chem.* **41**, 294–307 (2017).
39. Wang, H., Shentu, B., Zhang, W., Gu, C. & Weng, Z. Magnetic nanoparticle supported catalytic Cu(II)-poly(amindoamine) complexes for aerobic oxidative polymerization to form poly(2,6-dimethyl-1,4-phenylene oxide) in water. *Eur. Polym. J.* **48**, 1205–1211 (2012).
40. Sarvi, I., Gholizadeh, M. & Izadyar, M. Highly Dispersed Palladium Nanoparticle-Loaded Magnetic Catalyst (FeS@EP-Ag-Pd) for Suzuki Reaction in Water. *Catal. Lett.* **147**, 1162–1171 (2017).
41. Heidari, F., Hekmati, M. & Veisi, H. Magnetically separable and recyclable Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@SiO<sub>2</sub>/isoniazide/Pd nanocatalyst for highly efficient synthesis of biaryls by Suzuki coupling reactions. *J. Colloid Interface Sci.* **501**, 175–184 (2017).

42. Yang, W., Wei, L., Yi, F. & Cai, M. Highly efficient and recyclable magnetic nanoparticles-supported gold(III)-bipy catalyst for oxidative  $\alpha$ -cyanation of tertiary amines. *Tetrahedron* **72**, 4059–4067 (2016).
43. Yang, W., Wei, L., Yan, T. & Cai, M. Highly efficient heterogeneous aerobic oxidative C–C coupling from C<sub>sp3</sub>–H bonds by a magnetic nanoparticle-immobilized bipy–gold(III) catalyst. *Catal. Sci. Technol.* **7**, 1744–1755 (2017).
44. Sobhani, S. & Pakdin-Parizi, Z. Palladium-DABCO complex supported on  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> magnetic nanoparticles: A new catalyst for CC bond formation via Mizoroki–Heck cross-coupling reaction. *Appl. Catal. Gen.* **479**, 112–120 (2014).
45. Sharbatdaran, M. *et al.* Synthesis, characterization, DFT studies, and immobilization of cobalt(II) complex with N,N',N''-tris(2-pyrimidinyl)dimethylentriamine on modified iron oxide as oxidation catalyst. *Polyhedron* **115**, 264–275 (2016).
46. Wang, D., Etienne, L., Echeverria, M., Moya, S. & Astruc, D. A Highly Active and Magnetically Recoverable Tris(triazolyl)-Cu<sup>I</sup> Catalyst for Alkyne-Azide Cycloaddition Reactions. *Chem. - Eur. J.* **20**, 4047–4054 (2014).
47. Rezaeifard, A., Jafarpour, M., Naeimi, A. & Haddad, R. Aqueous heterogeneous oxygenation of hydrocarbons and sulfides catalyzed by recoverable magnetite nanoparticles coated with copper(II) phthalocyanine. *Green Chem.* **14**, 3386–3394 (2012).
48. Singh, G., Khatri, P. K., Ganguly, S. K. & Jain, S. L. Magnetic silica beads functionalized with cobalt phthalocyanine for the oxidation of mercaptans in an alkali free aqueous medium. *RSC Adv.* **4**, 29124–29130 (2014).
49. Schätz, A., Hager, M. & Reiser, O. Cu(II)-Azabis(oxazoline)-Complexes Immobilized on Superparamagnetic Magnetite@Silica-Nanoparticles: A Highly Selective and Recyclable Catalyst for the Kinetic Resolution of 1,2-Diols. *Adv. Funct. Mater.* **19**, 2109–2115 (2009).
50. Gholinejad, M. *et al.* Palladium supported on bis(indolyl)methane functionalized magnetite nanoparticles as an efficient catalyst for copper-free Sonogashira-Hagihara reaction. *Appl. Catal. Gen.* **525**, 31–40 (2016).
51. Tajbakhsh, M., Farhang, M., Hosseinzadeh, R. & Sarrafi, Y. Nano Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> supported biimidazole Cu(I) complex as a retrievable catalyst for the synthesis of imidazo[1,2-a]pyridines in aqueous medium. *RSC Adv.* **4**, 23116–23124 (2014).
52. Javidi, J., Esmaeilpour, M. & Dodeji, F. N. Immobilization of phosphomolybdic acid nanoparticles on imidazole functionalized Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@SiO<sub>2</sub>: a novel and reusable nanocatalyst for one-pot synthesis of Biginelli-type 3,4-dihydro-pyrimidine-2-(1H)-ones/thiones under solvent-free conditions. *RSC Adv.* **5**, 308–315 (2015).
53. Zhang, L. *et al.* A highly efficient and recyclable Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> magnetic nanoparticle immobilized palladium catalyst for the direct C-2 arylation of indoles with arylboronic acids. *Catal. Sci. Technol.* **4**, 1979–1988 (2014).
54. Fritz, H. P. *Comprehensive Coordination Chemistry. The Synthesis, Reactions, Properties and Applications of Coordination Compounds (7 Bände)*. Herausgegeben von G. Wilkinson, R. Gillard and J. A. McCleverty. Pergamon Press, Oxford 1987. Insgesamt ca. 7000 S., geb. \$ 2450.00. – ISBN 0-08-026232-5. Volume 6: Applications. *Angew. Chem.* **101**, 810–810 (1989).
55. Rakhtshah, J. & Salehzadeh, S. Molybdenum Schiff base complex supported on MNPs as an efficient and easily recyclable catalyst in three-component Strecker reaction for synthesis of  $\alpha$ -aminonitrile derivatives. *Res. Chem. Intermed.* **43**, 6973–6991 (2017).
56. Masteri-Farahani, M. & Modarres, M. Surface modification of magnetite nanoparticles with molybdenum-dithiocarbamate complex: a new magnetically separable nanocatalyst. *Monatshefte Für Chem. - Chem. Mon.* **148**, 1403–1410 (2017).
57. Ghorbani-Choghamarani, A., Tahmasbi, B. & Moradi, Z. S- Benzylisothiourea complex of palladium on magnetic nanoparticles: A highly efficient and reusable nanocatalyst for synthesis of polyhydroquinolines and Suzuki reaction: Pd-SBTU@Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> applied as organometal nanocatalyst. *Appl. Organomet. Chem.* **31**, e3665-3671 (2017).

58. Fang, Y. *et al.* Gold on thiol-functionalized magnetic mesoporous silica sphere catalyst for the aerobic oxidation of olefins. *J. Mol. Catal. Chem.* **392**, 16–21 (2014).
59. Ghorbani-Choghamarani, A., Tahmasbi, B., Moradi, P. & Havasi, N. Cu- S -(propyl)-2-aminobenzothioate on magnetic nanoparticles: highly efficient and reusable catalyst for synthesis of polyhydroquinoline derivatives and oxidation of sulfides: Cu-SPATB/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> applied as organometallic catalyst in organic reactions. *Appl. Organomet. Chem.* **30**, 619–625 (2016).
60. Aguiari, A., Brianese, N., Tamburini, S. & Vigato, P. A. Mono- and polynuclear schiff base complexes derived from polyoxadiazines. *Inorganica Chim. Acta* **235**, 233–244 (1995).
61. Liu, X. *et al.* Multidentate unsymmetrically-substituted Schiff bases and their metal complexes: Synthesis, functional materials properties, and applications to catalysis. *Coord. Chem. Rev.* **357**, 144–172 (2018).
62. Vigato, P. A. & Tamburini, S. The challenge of cyclic and acyclic schiff bases and related derivatives. *Coord. Chem. Rev.* **248**, 1717–2128 (2004).
63. Drozdak, R. *et al.* Ruthenium complexes bearing bidentate Schiff base ligands as efficient catalysts for organic and polymer syntheses. *Coord. Chem. Rev.* **249**, 3055–3074 (2005).
64. Farzaneh, F. & Rashtizadeh, E. A new Cu Schiff base complex with histidine and glutaraldehyde immobilized on modified iron oxide nanoparticles as a recyclable catalyst for the oxidative homocoupling of terminal alkynes. *J. Iran. Chem. Soc.* **13**, 1145–1154 (2016).
65. Jafarpour, M., Rezaeifard, A., Yasinzadeh, V. & Kargar, H. Starch-coated maghemite nanoparticles functionalized by a novel cobalt Schiff base complex catalyzes selective aerobic benzylic C–H oxidation. *RSC Adv.* **5**, 38460–38469 (2015).
66. Miri, S. S. *et al.* Efficient C–C cross-coupling reactions by (isatin)-Schiff base functionalized magnetic nanoparticle-supported Cu(II) acetate as a magnetically recoverable catalyst. *Turk. J. Chem.* **39**, 1232–1246 (2015).
67. Hajjami, M. & Kolivand, S. New metal complexes supported on Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> magnetic nanoparticles as recoverable catalysts for selective oxidation of sulfides to sulfoxides: Modified Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> MNPs as catalysts for oxidation of sulfides. *Appl. Organomet. Chem.* **30**, 282–288 (2016).
68. Singh, A. S., Shelkar, R. S. & Nagarkar, J. M. Palladium(II) on Functionalized NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>: An Efficient and Recyclable Phosphine-Free Heterogeneous Catalyst for Suzuki Coupling Reaction. *Catal. Lett.* **145**, 723–730 (2015).
69. Sharma, R. K., Dutta, S. & Sharma, S. Quinoline-2-carboimine copper complex immobilized on amine functionalized silica coated magnetite nanoparticles: a novel and magnetically retrievable catalyst for the synthesis of carbamates via C–H activation of formamides. *Dalton Trans.* **44**, 1303–1316 (2015).
70. Zhang, Q., Su, H., Luo, J. & Wei, Y. “Click” magnetic nanoparticle-supported palladiumcatalyst: a phosphine-free, highly efficient and magnetically recoverable catalyst for Suzuki–Miyaura coupling reactions. *Catal Sci Technol* **3**, 235–243 (2013).
71. Zhang, Q., Zhao, X., Wei, H.-X., Li, J.-H. & Luo, J. Silica-coated nano-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-supported iminopyridine palladium complex as an active, phosphine-free and magnetically separable catalyst for Heck reactions: Magnetic imino-pyridine Pd complex for Heck reactions. *Appl. Organomet. Chem.* **31**, e3608-3617 (2017).
72. Sobhani, S., Falatoni, Z. M., Asadi, S. & Honarmand, M. Palladium-Schiff Base Complex Immobilized Covalently on Magnetic Nanoparticles as an Efficient and Recyclable Catalyst for Heck and Suzuki Cross-Coupling Reactions. *Catal. Lett.* **146**, 255–268 (2016).
73. Phan, N. T. S. & Le, H. V. Superparamagnetic nanoparticles-supported phosphine-free palladium catalyst for the Sonogashira coupling reaction. *J. Mol. Catal. Chem.* **334**, 130–138 (2011).
74. Esmailpour, M., Javidi, J., Nowroozi Dodeji, F. & Mokhtari Abarghoui, M. Facile synthesis of 1- and 5-substituted 1H-tetrazoles catalyzed by recyclable ligand complex of copper(II) supported on superparamagnetic Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@SiO<sub>2</sub> nanoparticles. *J. Mol. Catal. Chem.* **393**, 18–29 (2014).
75. Yoon, T. P. Privileged Chiral Catalysts. *Science* **299**, 1691–1693 (2003).
76. Haak, R. M., Wezenberg, S. J. & Kleij, A. W. Cooperative multimetallic catalysis using metallosalens. *Chem. Commun.* **46**, 2713 (2010).

77. Dalla Cort, A., De Bernardin, P., Forte, G. & Yafteh Mihan, F. Metal–salophen-based receptors for anions. *Chem. Soc. Rev.* **39**, 3863 (2010).
78. Judy-Azar, A.-R. & Mohebbi, S. A novel magnetic hybrid nanomaterial as a highly efficient and selective catalyst for alcohol oxidation based on new Schiff base complexes of transition metal ions. *J. Mol. Catal. Chem.* **397**, 158–165 (2015).
79. Esmailpour, M., Sardarian, A. R. & Javidi, J. Synthesis and characterization of Schiff base complex of Pd(II) supported on superparamagnetic Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@SiO<sub>2</sub> nanoparticles and its application as an efficient copper- and phosphine ligand-free recyclable catalyst for Sonogashira–Hagihara coupling reactions. *J. Organomet. Chem.* **749**, 233–240 (2014).
80. Rayati, S., Khodaei, E., Jafarian, M. & Wojtczak, A. Mn-Schiff base complex supported on magnetic nanoparticles: Synthesis, crystal structure, electrochemical properties and catalytic activities for oxidation of olefins and sulfides. *Polyhedron* **133**, 327–335 (2017).
81. Aghajani, M. & Monadi, N. Schiff base complex of Mo supported on iron oxide magnetic nanoparticles (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) as recoverable nanocatalyst for the selective oxidation of sulfides. *J. Iran. Chem. Soc.* **14**, 963–975 (2017).
82. Ghorbani-Choghamarani, A., Darvishnejad, Z. & Norouzi, M. Cu(II)-Schiff base complex-functionalized magnetic Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles: a heterogeneous catalyst for various oxidation reactions: Cu(II)-Schiff base-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles in various oxidation reactions. *Appl. Organomet. Chem.* **29**, 170–175 (2015).
83. Zhou, Q., Wan, Z., Yuan, X. & Luo, J. A new magnetic nanoparticle-supported Schiff base complex of manganese: an efficient and recyclable catalyst for selective oxidation of alcohols: Magnetic manganese catalyst for selective oxidation of alcohols. *Appl. Organomet. Chem.* **30**, 215–220 (2016).
84. Afshari, M., Gorjizadeh, M., Nazari, S. & Naseh, M. Cobalt salophen complex supported on imidazole functionalized magnetic nanoparticles as a recoverable catalyst for oxidation of alkenes. *J. Magn. Magn. Mater.* **363**, 13–17 (2014).
85. Torki, M. *et al.* Nanomagnet-Bound Imidazole as a Heterogeneous Axial Ligand for Mn(III)(salophen)Cl: An Efficient, Recoverable and Recyclable Catalyst for Epoxidation of Alkenes with Sodium Periodate. *J. Inorg. Organomet. Polym. Mater.* **23**, 923–929 (2013).
86. Zare, M., Moradi-Shoeili, Z., Bagherzadeh, M., Akbayrak, S. & Özkar, S. Immobilization of a molybdenum complex on the surface of magnetic nanoparticles for the catalytic epoxidation of olefins. *New J. Chem.* **40**, 1580–1586 (2016).
87. Moradi-Shoeili, Z., Zare, M., Bagherzadeh, M., Özkar, S. & Akbayrak, S. Synthesis, characterization, and catalytic activity of supported molybdenum Schiff base complex as a magnetically recoverable nanocatalyst in epoxidation reaction. *J. Coord. Chem.* **69**, 668–677 (2016).
88. Lashanizadegan, M., Alavijeh, R. K. & Sarkheil, M. Synthesis, characterization and catalytic activity of a heterogeneous copper Schiff base complex supported on iron oxide nanoparticles for the oxidation of olefins. *React. Kinet. Mech. Catal.* **120**, 579–591 (2017).
89. Torki, M., Tangestaninejad, S., Mirkhani, V., Moghadam, M. & Mohammadpoor-Baltork, I. Ru<sup>III</sup>(OTf)SalophenCH<sub>2</sub>-NHSiO<sub>2</sub>-Fe: an efficient and magnetically recoverable catalyst for trimethylsilylation of alcohols and phenols with hexamethyldisilazane: Synthesis, characterization and application of catalysts. *Appl. Organomet. Chem.* **28**, 304–309 (2014).
90. Chen, L., Li, B. & Liu, D. Schiff Base Complex Coated Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> Nanoparticles: A Highly Recyclable Nanocatalyst for Selective Oxidation of Alkyl Aromatics. *Catal. Lett.* **144**, 1053–1061 (2014).
91. Mohammadi, L. *et al.* A copper(I)-complexed magnetic nanoparticle catalyst for enaminone synthesis. *Catal. Commun.* **102**, 44–47 (2017).
92. Elhamifar, D., Mofatehnia, P. & Faal, M. Magnetic nanoparticles supported Schiff-base/copper complex: An efficient nanocatalyst for preparation of biologically active 3,4-dihydropyrimidinones. *J. Colloid Interface Sci.* **504**, 268–275 (2017).

93. Bagherzadeh, M. *et al.* Mn(III) complex supported on Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles: magnetically separable nanocatalyst for selective oxidation of thiols to disulfides. *J. Coord. Chem.* **66**, 3025–3036 (2013).
94. Heidari, P., Cheraghali, R. & Veisi, H. Betti base-modified magnetic nanoparticles as a novel basic nanocatalyst in Knoevenagel condensation and its related palladium nanocatalyst in Suzuki coupling reactions: Betti base-modified magnetic nano particles. *Appl. Organomet. Chem.* **30**, 991–997 (2016).
95. Keypour, H., Balali, M., Nejat, R. & Bagherzadeh, M. Highly stable magnetically separable copper nanocatalyst as an efficient catalyst for C(sp<sup>2</sup>)-C(sp) and C(sp<sup>2</sup>)-C(sp<sup>2</sup>) cross-coupling reactions: The effect of Cu-nanocatalyst on Sonogashira and Suzuki cross-coupling. *Appl. Organomet. Chem.* **31**, e3691-3698 (2017).
96. Moradi-Shoeili, Z. Immobilized Cu(II)-Schiff base complex on modified Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles as catalysts in the oxidation of o-phenylenediamine to 2,3-diaminophenazine. *React. Kinet. Mech. Catal.* **120**, 323–332 (2017).
97. Lashanizadegan, M., Alavijeh, R. K. & Sarkheil, M. Synthesis, characterization and catalytic activity of a heterogeneous copper Schiff base complex supported on iron oxide nanoparticles for the oxidation of olefins. *React. Kinet. Mech. Catal.* **120**, 579–591 (2017).
98. Skopenko, V. V. *et al.* Various types of metal complexes based on chelating β-diketones and their structural analogues. *Russ. Chem. Rev.* **73**, 737–752 (2004).
99. Claisen, L. & Ehrhardt, E. F. *Chem Ber* **22**, 1009 (1889).
100. Trzeciak, A. M. *et al.* Structure, Electrochemistry and Hydroformylation Catalytic Activity of the Bis(pyrazolylborato)rhodium(I) Complexes [RhBp(CO)P] [P = P(NC<sub>4</sub>H<sub>4</sub>)<sub>3</sub>, PPh<sub>3</sub>, PCy<sub>3</sub>, P(C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>OMe-4)<sub>3</sub>]. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2004**, 1411–1419 (2004).
101. Döring, M., Hahn, G., Stoll, M. & Wolski, A. C. Symmetrization of Phenylmercuric Hydroxides by the Action of Nickel(II) and Cobalt(II) Acetylacetonates. Isolation and Structural Characterization of an Intermediate in This Reaction. *Organometallics* **16**, 1879–1883 (1997).
102. Hagen, H., Boersma, J. & van Koten, G. Homogeneous vanadium-based catalysts for the Ziegler-Natta polymerization of α-olefins. *Chem Soc Rev* **31**, 357–364 (2002).
103. Starý, J. *The solvent extraction of metal chelates*. (Pergamon Press ;, 1964).
104. Aromí, G., Gamez, P. & Reedijk, J. Poly beta-diketones: Prime ligands to generate supramolecular metalloclusters. *Coord. Chem. Rev.* **252**, 964–989 (2008).
105. Hamidipour, L., Farzaneh, F. & Ghandi, M. Immobilized Co(acac)<sub>2</sub> on modified Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles as a magnetically separable epoxidation catalyst. *React. Kinet. Mech. Catal.* **107**, 421–433 (2012).
106. Sharma, R. K. *et al.* Silica-Based Magnetic Manganese Nanocatalyst – Applications in the Oxidation of Organic Halides and Alcohols. *ACS Sustain. Chem. Eng.* **4**, 1123–1130 (2016).
107. Tolman, C. A. Steric effects of phosphorus ligands in organometallic chemistry and homogeneous catalysis. *Chem. Rev.* **77**, 313–348 (1977).
108. *Organophosphorus reagents: a practical approach in chemistry*. (Oxford University Press, 2004).
109. *The chemistry of organophosphorus compounds 1*. (Springer, 1971).
110. Mayer, H. A. & Kaska, W. C. Stereochemical Control of Transition Metal Complexes by Polyphosphine Ligands. *Chem. Rev.* **94**, 1239–1272 (1994).
111. Martin, R. & Buchwald, S. L. Palladium-Catalyzed Suzuki-Miyaura Cross-Coupling Reactions Employing Dialkylbiaryl Phosphine Ligands. *Acc. Chem. Res.* **41**, 1461–1473 (2008).
112. Crabtree, R. H. NHC ligands versus cyclopentadienyls and phosphines as spectator ligands in organometallic catalysis. *J. Organomet. Chem.* **690**, 5451–5457 (2005).
113. Demchuk, O. M. & Jasiński, R. Organophosphorus ligands: Recent developments in design, synthesis, and application in environmentally benign catalysis. *Phosphorus Sulfur Silicon Relat. Elem.* **191**, 245–253 (2016).
114. Trnka, T. M. *et al.* Synthesis and Activity of Ruthenium Alkylidene Complexes Coordinated with Phosphine and N-Heterocyclic Carbene Ligands. *J. Am. Chem. Soc.* **125**, 2546–2558 (2003).



115. Zhang, X., Li, P., Ji, Y., Zhang, L. & Wang, L. An Efficient and Recyclable Magnetic-Nanoparticle-Supported Palladium Catalyst for the Suzuki Coupling Reactions of Organoboronic Acids with Alkynyl Bromides. *Synthesis* **2011**, 2975–2983 (2011).
116. Shylesh, S., Wang, L. & Thiel, W. R. Palladium(II)-Phosphine Complexes Supported on Magnetic Nanoparticles: Filtration-Free, Recyclable Catalysts for Suzuki-Miyaura Cross-Coupling Reactions. *Adv. Synth. Catal.* **352**, 425–432 (2010).
117. Du, Q. *et al.* Immobilized palladium on surface-modified Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/SiO<sub>2</sub> nanoparticles: as a magnetically separable and stable recyclable high-performance catalyst for Suzuki and Heck cross-coupling reactions. *Tetrahedron* **68**, 3577–3584 (2012).
118. Gholinejad, M., Razeghi, M., Ghaderi, A. & Biji, P. Palladium supported on phosphinite functionalized Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles as a new magnetically separable catalyst for Suzuki–Miyaura coupling reactions in aqueous media. *Catal. Sci. Technol.* **6**, 3117–3127 (2016).
119. Wang, D., Salmon, L., Ruiz, J. & Astruc, D. A recyclable ruthenium(ii) complex supported on magnetic nanoparticles: a regioselective catalyst for alkyne–azide cycloaddition. *Chem. Commun.* **49**, 6956–6958 (2013).
120. Khalafi-Nezhad, A. & Panahi, F. Ruthenium-Catalyzed Synthesis of Benzoxazoles Using Acceptorless Dehydrogenative Coupling Reaction of Primary Alcohols with 2-Aminophenol under Heterogeneous Conditions. *ACS Catal.* **4**, 1686–1692 (2014).
121. Wegner, S. & Janiak, C. Metal Nanoparticles in Ionic Liquids. *Top. Curr. Chem.* **375**, (2017).
122. Vollmer, C. & Janiak, C. Naked metal nanoparticles from metal carbonyls in ionic liquids: Easy synthesis and stabilization. *Coord. Chem. Rev.* **255**, 2039–2057 (2011).
123. Raveendran, P., Fu, J. & Wallen, S. L. Completely “Green” Synthesis and Stabilization of Metal Nanoparticles. *J. Am. Chem. Soc.* **125**, 13940–13941 (2003).
124. Pachón, L. D. & Rothenberg, G. Transition-metal nanoparticles: synthesis, stability and the leaching issue. *Appl. Organomet. Chem.* **22**, 288–299 (2008).
125. Karimi, B., Mansouri, F. & Vali, H. A Highly Water-Dispersible/Magnetically Separable Palladium Catalyst: Selective Transfer Hydrogenation or Direct Reductive N-Formylation of Nitroarenes in Water. *ChemPlusChem* **80**, 1750–1759 (2015).
126. Karimi, B., Mansouri, F. & Vali, H. A highly water-dispersible/magnetically separable palladium catalyst based on a Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@SiO<sub>2</sub> anchored TEG-imidazolium ionic liquid for the Suzuki–Miyaura coupling reaction in water. *Green Chem.* **16**, 2587–2596 (2014).
127. Liu, W., Wang, D., Duan, Y., Zhang, Y. & Bian, F. Palladium supported on poly (ionic liquid) entrapped magnetic nanoparticles as a highly efficient and reusable catalyst for the solvent-free Heck reaction. *Tetrahedron Lett.* **56**, 1784–1789 (2015).
128. Natour, S. & Abu-Reziq, R. Immobilization of palladium catalyst on magnetically separable polyurea nanosupport. *RSC Adv* **4**, 48299–48309 (2014).
129. Ghotbinejad, M. *et al.* Ultrasound-assisted C–C coupling reactions catalyzed by unique SPION-A-Pd(EDTA) as a robust nanocatalyst. *RSC Adv.* **4**, 8590–8596 (2014).
130. Arduengo, A. J., Harlow, R. L. & Kline, M. A stable crystalline carbene. *J. Am. Chem. Soc.* **113**, 361–363 (1991).
131. Dröge, T. & Glorius, F. The Measure of All Rings-N-Heterocyclic Carbenes. *Angew. Chem. Int. Ed.* **49**, 6940–6952 (2010).
132. Korotkikh, N. I. *et al.* Catalysis of Organic Reactions by Carbenes and Carbene Complexes. *Chem. Heterocycl. Compd.* **49**, 19–38 (2013).
133. Crudden, C. M. & Allen, D. P. Stability and reactivity of N-heterocyclic carbene complexes. *Coord. Chem. Rev.* **248**, 2247–2273 (2004).
134. Vougioukalakis, G. C. & Grubbs, R. H. Ruthenium-Based Heterocyclic Carbene-Coordinated Olefin Metathesis Catalysts †. *Chem. Rev.* **110**, 1746–1787 (2010).
135. Hryniewicka, A. *et al.* New olefin metathesis catalysts bearing polyether clamp in N-heterocyclic carbenes ligands. *Tetrahedron* **70**, 6810–6816 (2014).

136. Johansson Seechurn, C. C. C., Kitching, M. O., Colacot, T. J. & Snieckus, V. Palladium-Catalyzed Cross-Coupling: A Historical Contextual Perspective to the 2010 Nobel Prize. *Angew. Chem. Int. Ed.* **51**, 5062–5085 (2012).
137. Marion, N. & Nolan, S. P. Well-Defined N-Heterocyclic Carbenes–Palladium(II) Precatalysts for Cross-Coupling Reactions. *Acc. Chem. Res.* **41**, 1440–1449 (2008).
138. Fujita, K., Fujii, A., Sato, J. & Yasuda, H. Magnetically Recoverable N-Heterocyclic Carbene–Gold(I) Catalyst for Hydroamination of Terminal Alkynes. *Synlett* **27**, 1941–1944 (2016).
139. Martínez-Olid, F. *et al.* Magnetically recoverable catalysts based on mono- or bis-(NHC) complexes of palladium for the Suzuki–Miyaura reaction in aqueous media: two NHC–Pd linkages are better than one. *Dalton Trans* **45**, 11633–11638 (2016).
140. Hajipour, A. R., Tadayoni, N. S. & Khorsandi, Z. Magnetic iron oxide nanoparticles–N-heterocyclic carbene–palladium(II): a new, efficient and robust recyclable catalyst for Mizoroki–Heck and Suzuki–Miyaura coupling reactions. *Appl. Organomet. Chem.* **30**, 590–595 (2016).
141. Esmailpour, M., Javidi, J., Dodeji, F. N. & Hassannezhad, H. Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@SiO<sub>2</sub>-polymer-imid-Pd magnetic porous nanosphere as magnetically separable catalyst for Mizoroki–Heck and Suzuki–Miyaura coupling reactions. *J. Iran. Chem. Soc.* **11**, 1703–1715 (2014).
142. Mohsen, E., Jaber, J., Mehdi, M. A. & Fatemeh, N. D. Synthesis and characterization of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@SiO<sub>2</sub>-polymer-imid-Pd magnetic porous nanospheres and their application as a novel recyclable catalyst for Sonogashira–Hagihara coupling reactions. *J. Iran. Chem. Soc.* **11**, 499–510 (2014).
143. Vishal, K., Fahlman, B. D., Sasidhar, B. S., Patil, S. A. & Patil, S. A. Magnetic Nanoparticle-Supported N-Heterocyclic Carbene-Palladium(II): A Convenient, Efficient and Recyclable Catalyst for Suzuki–Miyaura Cross-Coupling Reactions. *Catal. Lett.* **147**, 900–918 (2017).
144. Fareghi-Alamdari, R., Saeedi, M. S. & Panahi, F. New bis(N-heterocyclic carbene) palladium complex immobilized on magnetic nanoparticles: as a magnetic reusable catalyst in Suzuki–Miyaura cross coupling reaction. *Appl. Organomet. Chem.* 1–11 (2017).
145. Ghotbinejad, M. *et al.* SPIONs-bis(NHC)-palladium(II): A novel, powerful and efficient catalyst for Mizoroki–Heck and Suzuki–Miyaura C–C coupling reactions. *J. Mol. Catal. Chem.* **385**, 78–84 (2014).
146. Bhosale, D. S., Drabina, P., Kincl, M., Vlček, M. & Sedlák, M. Magnetically recoverable catalyst for the asymmetric Henry reaction based on a substituted imidazolidine-4-one copper(II) complex supported by Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-SiO<sub>2</sub> nanoparticles. *Tetrahedron Asymmetry* **26**, 1300–1306 (2015).
147. Esmailpour, M., Javidi, J. & Zahmatkesh, S. One-pot synthesis of 1- and 5-substituted 1H-tetrazoles using 1,4-dihydroxyanthraquinone-copper(II) supported on superparamagnetic Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@SiO<sub>2</sub> magnetic porous nanospheres as a recyclable catalyst: Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@SiO<sub>2</sub>-DAQ-Cu(II)-catalysed synthesis of tetrazole derivatives. *Appl. Organomet. Chem.* **30**, 897–904 (2016).
148. Asgharpour, Z., Farzaneh, F. & Abbasi, A. Synthesis, characterization and immobilization of a new cobalt(II) complex on modified magnetic nanoparticles as catalyst for epoxidation of alkenes and oxidation of activated alkanes. *RSC Adv* **6**, 95729–95739 (2016).
149. Zare, M. & Moradi-Shoeili, Z. Oxidation of alkenes catalysed by molybdenum(VI)-oxodiperoxo complex anchored on the surface of magnetic nanoparticles under solvent-free conditions: Molybdenum complex immobilized on the Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles as catalyst. *Appl. Organomet. Chem.* **31**, e3611-3618 (2017).
150. Chen, S.-W., Zhang, Z.-C., Ma, M., Zhong, C.-M. & Lee, S. Supported Ruthenium–Carbene Catalyst on Ionic Magnetic Nanoparticles for Olefin Metathesis. *Org. Lett.* **16**, 4969–4971 (2014).
151. Chen, S.-W., Zhang, Z.-C., Zhai, N.-N., Zhong, C.-M. & Lee, S. The effect of silica-coating on catalyst recyclability in ionic magnetic nanoparticle-supported Grubbs–Hoveyda catalysts for ring-closing metathesis. *Tetrahedron* **71**, 648–653 (2015).
152. Che, C. *et al.* Magnetic nanoparticle-supported Hoveyda–Grubbs catalysts for ring-closing metathesis reactions. *Chem. Commun.* 5990–5992 (2009). doi:10.1039/b911999j
153. Pederson, R. L., Fellows, I. M., Ung, T. A., Ishihara, H. & Hajela, S. P. Applications of Olefin Cross Metathesis to Commercial Products. *Adv. Synth. Catal.* **344**, 728 (2002).

154. Pourjavadi, A., Motamedi, A., Hosseini, S. H. & Nazari, M. Magnetic starch nanocomposite as a green heterogeneous support for immobilization of large amounts of copper ions: heterogeneous catalyst for click synthesis of 1,2,3-triazoles. *RSC Adv* **6**, 19128–19135 (2016).
155. Bhardwaj, M., Sharma, H., Paul, S. & Clark, J. H.  $\text{Fe}_3\text{O}_4 @ \text{SiO}_2 / \text{EDAC-Pd(0)}$  as a novel and efficient inorganic/organic magnetic composite: sustainable catalyst for the benzylic C–H bond oxidation and reductive amination under mild conditions. *New J. Chem.* **40**, 4952–4961 (2016).
156. Mahdavi, M. *et al.* Copper supported  $\beta$ -cyclodextrin grafted magnetic nanoparticles as an efficient recyclable catalyst for one-pot synthesis of 1-benzyl-1H-1,2,3-triazoldibenzodiazepinone derivatives via click reaction. *RSC Adv* **6**, 28838–28843 (2016).
157. Henriques, C. A. *et al.* Biologically Inspired and Magnetically Recoverable Copper Porphyrinic Catalysts: A Greener Approach for Oxidation of Hydrocarbons with Molecular Oxygen. *Adv. Funct. Mater.* **26**, 3359–3368 (2016).
158. Bagherzadeh, M. & Mortazavi-Manesh, A. Nanoparticle supported, magnetically separable manganese porphyrin as an efficient retrievable nanocatalyst in hydrocarbon oxidation reactions. *RSC Adv.* **6**, 41551–41560 (2016).
159. Jain, T. K., Morales, M. A., Sahoo, S. K., Leslie-Pelecky, D. L. & Labhasetwar, V. Iron Oxide Nanoparticles for Sustained Delivery of Anticancer Agents. *Mol. Pharm.* **2**, 194–205 (2005).
160. Woo, K. *et al.* Easy Synthesis and Magnetic Properties of Iron Oxide Nanoparticles. *Chem. Mater.* **16**, 2814–2818 (2004).
161. Sonvico, F. *et al.* Folate-Conjugated Iron Oxide Nanoparticles for Solid Tumor Targeting as Potential Specific Magnetic Hyperthermia Mediators: Synthesis, Physicochemical Characterization, and in Vitro Experiments. *Bioconjug. Chem.* **16**, 1181–1188 (2005).
162. Schellenberger, E. Bioresponsive nanosensors in medical imaging. *J. R. Soc. Interface* **7**, S83–S91 (2010).
163. Thomas, L. A. *et al.* Carboxylic acid-stabilised iron oxide nanoparticles for use in magnetic hyperthermia. *J. Mater. Chem.* **19**, 6529 (2009).
164. Behdadfar, B., Kermanpur, A., Sadeghi-Aliabadi, H., Morales, M. del P. & Mozaffari, M. Synthesis of high intrinsic loss power aqueous ferrofluids of iron oxide nanoparticles by citric acid-assisted hydrothermal-reduction route. *J. Solid State Chem.* **187**, 20–26 (2012).
165. Gutteridge, J. M. C., Mumby, S. & Lamb, N. J. Iron binding and autoreduction by citrate: Are these involved in signalling by iron regulatory protein-1? *Free Radic. Res.* **28**, 319–322 (1998).
166. Yan, F. & Sun, R. Facile synthesis of bifunctional  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Au}$  nanocomposite and their application in catalytic reduction of 4-nitrophenol. *Mater. Res. Bull.* **57**, 293–299 (2014).
167. Ghonchepour, E., Yazdani, E., Saberi, D., Arefi, M. & Heydari, A. Preparation and characterization of copper chloride supported on citric acid-modified magnetite nanoparticles ( $\text{Cu}^{2+}\text{-CA}@ \text{Fe}_3\text{O}_4$ ) and evaluation of its catalytic activity in the reduction of nitroarene compounds. *Appl. Organomet. Chem.* e3822-3830 (2017). doi:10.1002/aoc.3822
168. Hart, J. R. Ethylenediaminetetraacetic Acid and Related Chelating Agents. in *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry* (ed. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA) (Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2000). doi:10.1002/14356007.a10\_095
169. Mostafalu, R., Kaboudin, B., Kazemi, F. & Yokomatsu, T. N-arylation of amines: C–N coupling of amines with arylboronic acids using  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  magnetic nanoparticles-supported EDTA–Cu(II) complex in water. *RSC Adv* **4**, 49273–49279 (2014).
170. Azizi, K., Karimi, M. & Heydari, A. Oxidative coupling of formamides with  $\beta$ -dicarbonyl compounds and the synthesis of 2-aminobenzothiazole using Cu(II)-functionalized  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  nanoparticles. *Tetrahedron Lett.* **56**, 812–816 (2015).
171. Azizi, K., Ghonchepour, E., Karimi, M. & Heydari, A. Encapsulation of Pd(II) into superparamagnetic nanoparticles grafted with EDTA and their catalytic activity towards reduction of nitroarenes and Suzuki-Miyaura coupling: Encapsulation of Pd(II) into superparamagnetic nanoparticles. *Appl. Organomet. Chem.* **29**, 187–194 (2015).

172. Farokhi, A. & Hosseini-Monfared, H. A recyclable Mn–porphyrin catalyst for enantioselective epoxidation of unfunctionalized olefins using molecular dioxygen. *New J. Chem.* **40**, 5032–5043 (2016).
173. Hadian-Dehkordi, L. & Hosseini-Monfared, H. Enantioselective aerobic oxidation of olefins by magnetite nanoparticles at room temperature: a chiral carboxylic acid strategy. *Green Chem.* **18**, 497–507 (2016).
174. Rafiee, E., Ataei, A., Nadri, S., Joshaghani, M. & Eavani, S. Combination of palladium and oleic acid coated-magnetite particles: Characterization and using in Heck coupling reaction with magnetic recyclability. *Inorganica Chim. Acta* **409**, 302–309 (2014).
175. Amstad, E., Textor, M. & Reimhult, E. Stabilization and functionalization of iron oxide nanoparticles for biomedical applications. *Nanoscale* **3**, 2819 (2011).
176. Sharma, R. K. *et al.* Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> (iron oxide)-supported nanocatalysts: synthesis, characterization and applications in coupling reactions. *Green Chem.* **18**, 3184–3209 (2016).
177. Kawasaki, H. Surfactant-free solution-based synthesis of metallic nanoparticles toward efficient use of the nanoparticles' surfaces and their application in catalysis and chemo-/biosensing. *Nanotechnol. Rev.* **2**, (2013).
178. Boyer, C., Whittaker, M. R., Bulmus, V., Liu, J. & Davis, T. P. The design and utility of polymer-stabilized iron-oxide nanoparticles for nanomedicine applications. *NPG Asia Mater.* **2**, 23–30 (2010).
179. Sahoo, Y. *et al.* Alkyl Phosphonate/Phosphate Coating on Magnetite Nanoparticles: A Comparison with Fatty Acids. *Langmuir* **17**, 7907–7911 (2001).
180. Wang, L. *et al.* A Biocompatible Method of Decorporation: Bisphosphonate-Modified Magnetite Nanoparticles to Remove Uranyl Ions from Blood. *J. Am. Chem. Soc.* **128**, 13358–13359 (2006).
181. Amir, M., Kurtan, U., Baykal, A. & Sözeri, H. MnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>@PANI@Ag Heterogeneous Nanocatalyst for Degradation of Industrial Aqueous Organic Pollutants. *J. Mater. Sci. Technol.* **32**, 134–141 (2016).
182. Chen, M., Liu, P., Wang, C., Ren, W. & Diao, G. Fast catalytic reduction of an azo dye by recoverable and reusable Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@PANI@Au magnetic composites. *New J Chem* **38**, 4566–4573 (2014).
183. Dubey, A. V. & Kumar, A. V. A biomimetic magnetically recoverable palladium nanocatalyst for the Suzuki cross-coupling reaction. *RSC Adv* **6**, 46864–46870 (2016).
184. Wittmann, S., Majoral, J.-P., Grass, R. N., Stark, W. J. & Reiser, O. Carbon coated magnetic nanoparticles as supports in microwave-assisted palladium catalyzed Suzuki-Miyaura couplings. *Green Process. Synth.* **1**, (2012).
185. Schätz, A. *et al.* Immobilization on a Nanomagnetic Co/C Surface Using ROM Polymerization: Generation of a Hybrid Material as Support for a Recyclable Palladium Catalyst. *Adv. Funct. Mater.* **20**, 4323–4328 (2010).
186. Yao, T. *et al.* One Step Preparation of Reduced Graphene Oxide/Pd-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@Polypyrrole Composites and Their Application in Catalysis. *Chem. - Asian J.* **10**, 1940–1947 (2015).
187. Zhang, H., Liu, Y., Wu, J. & Xin, B. One-step preparation of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/Pd@polypyrrole composites with enhanced catalytic activity and stability. *J. Colloid Interface Sci.* **476**, 214–221 (2016).
188. Shokouhimehr, M. *et al.* Magnetically separable carbon nanocomposite catalysts for efficient nitroarene reduction and Suzuki reactions. *Appl. Catal. Gen.* **476**, 133–139 (2014).
189. Guo, W. *et al.* Facile Hydrogen-Bond-Assisted Polymerization and Immobilization Method to Synthesize Hierarchical Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@Poly(4-vinylpyridine-co-divinylbenzene)@Au Nanostructures and Their Catalytic Applications. *Chem. - Asian J.* **8**, 1160–1167 (2013).
190. Zeltner, M., Schätz, A., Hefti, M. L. & Stark, W. J. Magnetothermally responsive C/Co@PNIPAM-nanoparticles enable preparation of self-separating phase-switching palladium catalysts. *J. Mater. Chem.* **21**, 2991–2996 (2011).
191. Yuan, D. & Zhang, H. Nanosized palladium supported on diethylenetriamine modified superparamagnetic polymer composite microspheres: Synthesis, characterization and application as catalysts for the Suzuki reactions. *Appl. Catal. Gen.* **475**, 249–255 (2014).

192. Zhong, Y., Ni, Y., Li, S. & Wang, M. Chain-like Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@resorcinol-formaldehyde resins–Ag composite microstructures: facile construction and applications in antibacterial and catalytic fields. *RSC Adv.* **6**, 15831–15837 (2016).
193. Kurtan, U. & Baykal, A. Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@Tween20@Ag Magnetically Recyclable Nanocatalyst for Various Hydrogenation Reactions. *J. Inorg. Organomet. Polym. Mater.* **25**, 657–663 (2015).
194. Liu, X., Zhao, X. & Lu, M. A highly water-dispersible and magnetically separable palladium catalyst based on functionalized poly(ethylene glycol)-supported iminophosphine for Suzuki-Miyaura coupling in water: Suzuki reaction catalyzed by Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@PEG-iminophosphine-Pd(0). *Appl. Organomet. Chem.* **29**, 419–424 (2015).
195. Markiewicz, K. H. *et al.* Advantages of poly(vinyl phosphonic acid)-based double hydrophilic block copolymers for the stabilization of iron oxide nanoparticles. *Polym Chem* **7**, 6391–6399 (2016).
196. Dias, A. M. G. C., Hussain, A., Marcos, A. S. & Roque, A. C. A. A biotechnological perspective on the application of iron oxide magnetic colloids modified with polysaccharides. *Biotechnol. Adv.* **29**, 142–155 (2011).
197. Qiao, R., Yang, C. & Gao, M. Superparamagnetic iron oxide nanoparticles: from preparations to in vivo MRI applications. *J. Mater. Chem.* **19**, 6274 (2009).
198. Roque, A. C. A. & Wilson, O. C. Adsorption of gum Arabic on bioceramic nanoparticles. *Mater. Sci. Eng. C* **28**, 443–447 (2008).
199. Rendleman, J. A. Metal-polysaccharide complexes—Part I. *Food Chem.* **3**, 47–79 (1978).
200. Li, A. Y., Kaushik, M., Li, C.-J. & Moores, A. Microwave-Assisted Synthesis of Magnetic Carboxymethyl Cellulose-Embedded Ag–Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> Nanocatalysts for Selective Carbonyl Hydrogenation. *ACS Sustain. Chem. Eng.* **4**, 965–973 (2016).
201. Keshipour, S. & Kalam Khalteh, N. Oxidation of ethylbenzene to styrene oxide in the presence of cellulose-supported Pd magnetic nanoparticles: Oxidation of ethylbenzene to styrene oxide. *Appl. Organomet. Chem.* **30**, 653–656 (2016).
202. Xiong, R., Lu, C., Wang, Y., Zhou, Z. & Zhang, X. Nanofibrillated cellulose as the support and reductant for the facile synthesis of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/Ag nanocomposites with catalytic and antibacterial activity. *J. Mater. Chem. A* **1**, 14910–14918 (2013).
203. Chang, Y.-C. & Chen, D.-H. Catalytic reduction of 4-nitrophenol by magnetically recoverable Au nanocatalyst. *J. Hazard. Mater.* **165**, 664–669 (2009).
204. Naghipour, A. & Fakhri, A. Efficient oxidation of sulfides into sulfoxides catalyzed by a chitosan–Schiff base complex of Cu(II) supported on supramagnetic Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles. *Environ. Chem. Lett.* **14**, 207–213 (2016).
205. Zhou, J. *et al.* Pd immobilized on magnetic chitosan as a heterogeneous catalyst for acetalization and hydrogenation reactions. *Appl. Surf. Sci.* **279**, 360–366 (2013).
206. Fakhri, A. & Naghipour, A. Chitosan-Pd (II) Complex-Decorated Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> Nanoparticle as the Highly Effective and Magnetically Recyclable Catalyst for Suzuki and Heck Coupling Reactions. *Comments Inorg. Chem.* **37**, 201–218 (2017).
207. Hajipour, A. R. & Tavangar-Rizi, Z. Palladium nanoparticles immobilized on magnetic methionine-functionalized chitosan: A versatile catalyst for Suzuki and copper-free Sonogashira reactions of aryl halides at room temperature in water as only solvent. *Appl. Organomet. Chem.* **31**, e3701-3711 (2017).
208. Hajipour, A. R. & Tavangar-Rizi, Z. Methionine-functionalized chitosan-Pd(0) complex: A novel magnetically separable catalyst for Heck reaction of aryl iodides and aryl bromides at room temperature in water as only solvent. *Appl. Organomet. Chem.* **31**, e3638-3645 (2017).
209. Firouzabadi, H., Iranpoor, N., Gholinejad, M., Akbari, S. & Jeddi, N. Palladium nanoparticles supported on agarose-functionalized magnetic nanoparticles of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> as a recyclable catalyst for C–C bond formation via Suzuki–Miyaura, Heck–Mizoroki and Sonogashira–Hagihara coupling reactions. *RSC Adv* **4**, 17060–17070 (2014).
210. Li, Z. *et al.* Enhanced Aerobic Epoxidation of Styrene with Copper(II), Cobalt(II), Iron(III), or Oxovanadium(IV) Salen Complexes Immobilized onto Carbon-Coated Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> Nanoparticles Hybridized with Graphene Sheets. *ChemPlusChem* **79**, 716–724 (2014).

211. Chattopadhyay, T. *et al.* A route to magnetically separable nanocatalysts: Combined experimental and theoretical investigation of alkyl substituent role in ligand backbone towards epoxidation ability: Magnetically separable asymmetric catalysts for epoxidation reaction. *Appl. Organomet. Chem.* **31**, e3663-3674 (2017).
212. Shaikh, M. N. *et al.* Magnetic nanoparticle-supported ferrocenylphosphine: a reusable catalyst for hydroformylation of alkene and Mizoroki–Heck olefination. *RSC Adv.* **6**, 41687–41695 (2016).
213. Veisi, H., Sedrpoushan, A. & Hemmati, S. Palladium supported on diaminoglyoxime-functionalized Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles as a magnetically separable nanocatalyst in Heck coupling reaction: Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/DAG/Pd as an effective nanocatalyst in Heck reaction. *Appl. Organomet. Chem.* **29**, 825–828 (2015).
214. Hu, A., Yee, G. T. & Lin, W. Magnetically Recoverable Chiral Catalysts Immobilized on Magnetite Nanoparticles for Asymmetric Hydrogenation of Aromatic Ketones. *J. Am. Chem. Soc.* **127**, 12486–12487 (2005).
215. Aghayee, M., Zolfigol, M. A., Keypour, H., Yarie, M. & Mohammadi, L. Synthesis and characterization of a novel magnetic nano-palladium Schiff base complex: application in cross-coupling reactions: Task-specific nano-magnetic Schiff base ligand with phosphate spacer. *Appl. Organomet. Chem.* **30**, 612–618 (2016).
216. Schätz, A., Grass, R. N., Kainz, Q., Stark, W. J. & Reiser, O. Cu(II)–Azabis(oxazoline) Complexes Immobilized on Magnetic Co/C Nanoparticles: Kinetic Resolution of 1,2-Diphenylethane-1,2-diol under Batch and Continuous-Flow Conditions. *Chem. Mater.* **22**, 305–310 (2010).
217. Derible, A. *et al.* A Palladium Catalyst Supported on Carbon-Coated Cobalt Nanoparticles - Preparation of Palladium-Free Biaryls by Suzuki-Miyaura Reactions in Ethanol: Supported Palladium Catalyst on Nanoparticles. *Eur. J. Org. Chem.* **2014**, 7699–7706 (2014).
218. Saffar-Teluri, A. Direct covalent attachment of Mn(III) salophen complex to the hydroxyapatite-encapsulated  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanocrystallites: an efficient magnetic and reusable catalyst for oxidation of alcohols. *RSC Adv.* **5**, 70577–70585 (2015).
219. Veisi, H., Gholami, J., Ueda, H., Mohammadi, P. & Noroozi, M. Magnetically palladium catalyst stabilized by diaminoglyoxime-functionalized magnetic Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles as active and reusable catalyst for Suzuki coupling reactions. *J. Mol. Catal. Chem.* **396**, 216–223 (2015).
220. Pirhayati, M., Veisi, H. & Kakanejadifard, A. Palladium stabilized by 3,4-dihydropyridine-functionalized magnetic Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles as a reusable and efficient heterogeneous catalyst for Suzuki reactions. *RSC Adv.* **6**, 27252–27259 (2016).
221. Vaquer, L. *et al.* Molecular ruthenium complexes anchored on magnetic nanoparticles that act as powerful and magnetically recyclable stereospecific epoxidation catalysts. *Catal Sci Technol* **3**, 706–714 (2013).
222. Díez-González, S., Marion, N. & Nolan, S. P. N-Heterocyclic Carbenes in Late Transition Metal Catalysis. *Chem. Rev.* **109**, 3612–3676 (2009).
223. Baba, S., Ogura, T. & Kawaguchi, S. Carbon-bonded palladium(II) complexes of acetylacetonone. *Inorg. Nucl. Chem. Lett.* **7**, 1195–1198 (1971).
224. Hajipour, A., Shirdashtzade, Z. & Azizi, G. Silica-acetylacetonone-supported palladium nanoparticles as an efficient and reusable catalyst in the Heck-Mizoroki C-C cross-coupling reaction: Silica-acac-supported palladium catalyst in Heck reaction. *Appl. Organomet. Chem.* **29**, 143–146 (2015).
225. Massart, R. Preparation of aqueous magnetic liquids in alkaline and acidic media. *IEEE Trans. Magn.* **17**, 1247–1248 (1981).
226. Wilczewska, A. Z. & Markiewicz, K. H. Surface-Initiated RAFT/MADIX Polymerization on Xanthate-Coated Iron Oxide Nanoparticles. *Macromol. Chem. Phys.* **215**, 190–197 (2014).
227. Wilczewska, A. Z. & Misztalewska, I. Direct Synthesis of Imidazolium Salt on Magnetic Nanoparticles and Its Palladium Complex Application in the Heck Reaction. *Organometallics* **33**, 5203–5208 (2014).
228. Wang, Q. *et al.* Bioconjugation by Copper(I)-Catalyzed Azide-Alkyne [3 + 2] Cycloaddition. *J. Am. Chem. Soc.* **125**, 3192–3193 (2003).

229. Li, L. & Zhang, Z. Development and Applications of the Copper-Catalyzed Azide-Alkyne Cycloaddition (CuAAC) as a Bioorthogonal Reaction. *Molecules* **21**, 1393 (2016).
230. Binobaid, A. *et al.* Expanded ring and functionalised expanded ring N-heterocyclic carbenes as ligands in catalysis. *Dalton Trans.* 7099–7112 (2009). doi:10.1039/b909834h
231. Stevens, P. D., Li, G., Fan, J., Yen, M. & Gao, Y. Recycling of homogeneous Pd catalysts using superparamagnetic nanoparticles as novel soluble supports for Suzuki, Heck, and Sonogashira cross-coupling reactions. *Chem. Commun.* 4435–4437 (2005). doi:10.1039/b505424a
232. Ranganath, K. V. S., Schäfer, A. H. & Glorius, F. Comparison of Superparamagnetic Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-Supported N-Heterocyclic Carbene-Based Catalysts for Enantioselective Allylation. *ChemCatChem* **3**, 1889–1891 (2011).
233. Stevens, P. D., Fan, J., Gardimalla, H. M. R., Yen, M. & Gao, Y. Superparamagnetic Nanoparticle-Supported Catalysis of Suzuki Cross-Coupling Reactions. *Org. Lett.* **7**, 2085–2088 (2005).
234. Molnár, Á. Efficient, Selective, and Recyclable Palladium Catalysts in Carbon–Carbon Coupling Reactions. *Chem. Rev.* **111**, 2251–2320 (2011).
235. Li, P., Wang, L., Zhang, L. & Wang, G.-W. Magnetic Nanoparticles-Supported Palladium: A Highly Efficient and Reusable Catalyst for the Suzuki, Sonogashira, and Heck Reactions. *Adv. Synth. Catal.* **354**, 1307–1318 (2012).
236. Sobhani, S. & Pakdin-Parizi, Z. Palladium-DABCO complex supported on  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> magnetic nanoparticles: A new catalyst for CC bond formation via Mizoroki–Heck cross-coupling reaction. *Appl. Catal. Gen.* **479**, 112–120 (2014).
237. Kamata, K., Nakagawa, Y., Yamaguchi, K. & Mizuno, N. 1,3-Dipolar Cycloaddition of Organic Azides to Alkynes by a Dicopper-Substituted Silicotungstate. *J. Am. Chem. Soc.* **130**, 15304–15310 (2008).
238. Katayama, T., Kamata, K., Yamaguchi, K. & Mizuno, N. A Supported Copper Hydroxide as an Efficient, Ligand-free, and Heterogeneous Precatalyst for 1,3-Dipolar Cycloadditions of Organic Azides to Terminal Alkynes. *ChemSusChem* **2**, 59–62 (2009).
239. Díez-González, S., Correa, A., Cavallo, L. & Nolan, S. P. (NHC)Copper(I)-Catalyzed [3+2] Cycloaddition of Azides and Mono- or Disubstituted Alkynes. *Chem. – Eur. J.* **12**, 7558–7564 (2006).
240. Nakamura, T., Terashima, T., Ogata, K. & Fukuzawa, S. Copper(I) 1,2,3-Triazol-5-ylidene Complexes as Efficient Catalysts for Click Reactions of Azides with Alkynes. *Org. Lett.* **13**, 620–623 (2011).
241. Lazreg, F., Slawin, A. M. Z. & Cazin, C. S. J. Heteroleptic Bis(N-heterocyclic carbene)Copper(I) Complexes: Highly Efficient Systems for the [3+2] Cycloaddition of Azides and Alkynes. *Organometallics* **31**, 7969–7975 (2012).
242. Collins, L. R., Rookes, T. M., Mahon, M. F., Riddlestone, I. M. & Whittlesey, M. K. Use of Ring-Expanded Diamino- and Diamidocarbene Ligands in Copper Catalyzed Azide–Alkyne “Click” Reactions. *Organometallics* **33**, 5882–5887 (2014).
243. Lazreg, F. & Cazin, C. S. J. Copper(I)–N-Heterocyclic Carbene Complexes as Efficient Catalysts for the Synthesis of 1,4-Disubstituted 1,2,3-Sulfonyltriazoles in Air. *Organometallics* 10.1021/acs.organomet.7b00506 (2017).
244. Santoro, O., Collado, A., Slawin, A. M. Z., Nolan, S. P. & Cazin, C. S. J. A general synthetic route to [Cu(X)(NHC)] (NHC = N-heterocyclic carbene, X = Cl, Br, I) complexes. *Chem. Commun.* **49**, 10483–10485 (2013).
245. Meldal, M. & Tornøe, C. W. Cu-Catalyzed Azide–Alkyne Cycloaddition. *Chem. Rev.* **108**, 2952–3015 (2008).
246. Hein, J. E. & Fokin, V. V. Copper-catalyzed azide-alkyne cycloaddition (CuAAC) and beyond: new reactivity of copper(i) acetylides. *Chem. Soc. Rev.* **39**, 1302–1315 (2010).
247. Berg, R. & Straub, B. F. Advancements in the mechanistic understanding of the copper-catalyzed azide–alkyne cycloaddition. *Beilstein J. Org. Chem.* **9**, 2715–2750 (2013).
248. Brotherton, W. S. *et al.* Apparent Copper(II)-Accelerated Azide–Alkyne Cycloaddition. *Org. Lett.* **11**, 4954–4957 (2009).

249. Su, L. *et al.* Copper Catalysis for Selective Heterocoupling of Terminal Alkynes. *J. Am. Chem. Soc.* **138**, 12348–12351 (2016).
250. Zhang, G. *et al.* Direct Observation of Reduction of Cu(II) to Cu(I) by Terminal Alkynes. *J. Am. Chem. Soc.* **136**, 924–926 (2014).
251. Hu, X., Castro-Rodriguez, I. & Meyer, K. Copper Complexes of Nitrogen-Anchored Tripodal N-Heterocyclic Carbene Ligands. *J. Am. Chem. Soc.* **125**, 12237–12245 (2003).
252. Arnold, P. L. *et al.* Asymmetric lithium(i) and copper(ii) alkoxy-N-heterocyclic carbene complexes; crystallographic characterisation and Lewis acid catalysis Electronic supplementary information (ESI) available: full synthetic and structural details. See <http://www.rsc.org/suppdata/cc/b4/b404614e/>. *Chem. Commun.* 1612 (2004). doi:10.1039/b404614e
253. Larsen, A. O., Leu, W., Oberhuber, C. N., Campbell, J. E. & Hoveyda, A. H. Bidentate NHC-Based Chiral Ligands for Efficient Cu-Catalyzed Enantioselective Allylic Alkylations: Structure and Activity of an Air-Stable Chiral Cu Complex. *J. Am. Chem. Soc.* **126**, 11130–11131 (2004).
254. Yun, J., Kim, D. & Yun, H. A new alternative to Stryker's reagent in hydrosilylation: synthesis, structure, and reactivity of a well-defined carbene-copper(ii) acetate complex. *Chem. Commun.* 5181–5183 (2005). doi:10.1039/B509964A
255. Liu, B., Zhang, Y., Xu, D. & Chen, W. Facile synthesis of metal N-heterocyclic carbene complexes. *Chem. Commun.* **47**, 2883–2885 (2011).
256. O'Hearn, D. J. & Singer, R. D. Direct Synthesis of a Copper(II) N-Heterocyclic Carbene Complex in Air. *Organometallics* **36**, 3175–3177 (2017).
257. Lake, B. R. M. & Willans, C. E. Remarkable Stability of Copper(II)–N-Heterocyclic Carbene Complexes Void of an Anionic Tether. *Organometallics* **33**, 2027–2038 (2014).
258. Kolychev, E. L., Shuntikov, V. V., Khrustalev, V. N., Bush, A. A. & Nechaev, M. S. Dual reactivity of N-heterocyclic carbenes towards copper(ii) salts. *Dalton Trans.* **40**, 3074–3076 (2011).
259. Lake, B. R. M., Ariafard, A. & Willans, C. E. Mechanistic Insights into the Oxidative Coupling of N-Heterocyclic Carbenes within the Coordination Sphere of Copper Complexes. *Chem. – Eur. J.* **20**, 12729–12733 (2014).
260. Misztalewska-Turkowicz, I., Markiewicz, K. H., Michalak, M. & Wilczewska, A. Z. NHC-copper complexes immobilized on magnetic nanoparticles: Synthesis and catalytic activity in the CuAAC reactions. *J. Catal.* **362**, 46–54 (2018).
261. Misztalewska, I. & Wilczewska, A. Z. Patent nr P.405339. (2017).
262. Perrier, S. & Takolpuckdee, P. Macromolecular design via reversible addition-fragmentation chain transfer (RAFT)/xanthates (MADIX) polymerization. *J. Polym. Sci. Part Polym. Chem.* **43**, 5347–5393 (2005).
263. Destarac, M. Controlled Radical Polymerization: Industrial Stakes, Obstacles and Achievements. *Macromol. React. Eng.* **4**, 165–179 (2010).
264. Beija, M., Marty, J.-D. & Destarac, M. RAFT/MADIX polymers for the preparation of polymer/inorganic nanohybrids. *Prog. Polym. Sci.* **36**, 845–886 (2011).
265. Lenhart, J. A. *et al.* "Clicked" Bivalent Ligands Containing Curcumin and Cholesterol As Multifunctional A $\beta$  Oligomerization Inhibitors: Design, Synthesis, and Biological Characterization. *J. Med. Chem.* **53**, 6198–6209 (2010).
266. Creary, X., Anderson, A., Brophy, C., Crowell, F. & Funk, Z. Method for Assigning Structure of 1,2,3-Triazoles. *J. Org. Chem.* **77**, 8756–8761 (2012).
267. Dervaux, B. & Du Prez, F. E. Heterogeneous azide–alkyne click chemistry: towards metal-free end products. *Chem Sci* **3**, 959–966 (2012).
268. Binnemans, K. Lanthanide-Based Luminescent Hybrid Materials. *Chem. Rev.* **109**, 4283–4374 (2009).
269. Pawlicki, G., Staniszewski, B., Witt, K., Urbaniak, W. & Lis, S. Complexation studies of 3-substituted  $\beta$ -diketones with selected d- and f-metal ions. *Chem. Pap.* **65**, 221–225 (2011).
270. Binnemans, K. Rare-earth beta-diketonates. in *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths* **35**, 107–272 (Elsevier, 2005).



- 
271. Misztalewska, I. *et al.* New acetylacetonone-polymer modified nanoparticles as magnetically separable complexing agents. *RSC Adv* **5**, 100281–100289 (2015).
  272. Oehninger, L., Rubbiani, R. & Ott, I. N-Heterocyclic carbene metal complexes in medicinal chemistry. *Dalton Trans.* **42**, 3269–3284 (2013).
  273. Chunqi, H., Xin, L., Wei, W., Ruoyu, Z. & Liping, D. Metal-N-Heterocyclic Carbene Complexes as Anti-Tumor Agents. *Curr. Med. Chem.* **21**, 1220–1230 (2014).
  274. Armarego, W. L. F. & Chai, C. L. L. *Purification of laboratory chemicals*. (Elsevier : Butterworth Heinemann, 2003).
  275. Diffraction, R. O. CrysAlisPro Software system, version 1.171.38.46, Rigaku Corporation, Oxford, UK. 2017. p. Rigaku Oxford Diffraction, (2017), CrysAlisPro Software system, version 1.171.38.46, Rigaku Corporation, Oxford, UK. (2017).
  276. Dolomanov, O. V., Bourhis, L. J., Gildea, R. J., Howard, J. A. K. & Puschmann, H. *OLEX2* : a complete structure solution, refinement and analysis program. *J. Appl. Crystallogr.* **42**, 339–341 (2009).
  277. Sheldrick, G. M. A short history of *SHELX*. *Acta Crystallogr. A* **64**, 112–122 (2008).
  278. Sheldrick, G. M. Crystal structure refinement with *SHELXL*. *Acta Crystallogr. Sect. C Struct. Chem.* **71**, 3–8 (2015).