

Abstrakt

Hlavním cílem této práce bylo ukázat univerzální použití křemičitých mezoporezních materiálů s pravidelnou strukturou, zejména v adsorpci a katalýze. Z těchto důvodů byla zvolena čtyři mezoporezní molekulová síta (SBA-15, SBA-16, MCM-41 a MCM-48) s různou strukturou a texturními vlastnostmi.

Abychom dokázali, že molekulová síta jsou vhodná pro adsorpci CO₂, oxid hořečnatý a uhličitan draselný byly včleňovány (inkorporovány) do různých druhů silikátových materiálů: SBA-15, SBA-16 a MCM-48. K zamezení destrukce mezoporezního materiálu byl vyvinut nový proces přípravy založený na srážení octanu hořečnatého na silikátovém povrchu používaných molekulových sít. Chemická konverze (*in situ*) octanu hořečnatého poskytla šťavelan hořečnatý. Po kalcinaci takto modifikovaných materiálů bylo dosaženo vzniku oxidu hořečnatého na jejich povrchu. Silika obsahující MgO byla impregnována šťavelanem draselným, který byl následně přeměněn (konvertován) na uhličitan draselný. Všechny syntetizované adsorbenty si zachovaly charakteristické vlastnosti mezoporezních molekulových sít (velký objem a úzká distribuce velikosti pórů). Porovnáním adsorpčních izoterm CO₂ získaných na připravených materiálech vyplývá, že adsorpční vlastnosti těchto materiálů jsou závislé na typu mezoporezní struktury. Silika SBA-15 obsahující MgO s uhličitanem draselným vykazovala nejstrmější adsorpční izotermu. Adsorpční kapacita pro CO₂ tohoto vzorku byla větší než obdobně připravené vzorky z SBA-16 a MCM-48. Adsorbované množství CO₂ při tlaku 100 kPa a teplotě 20 °C vzrostlo v pořadí: Mg/K-SBA-16 (10,3 cm³/g) < Mg/K-MCM-48 (12,7 cm³/g) < Mg/K-SBA-15 (18,8 cm³/g).

Mezoporezní molekulová síta byla použita jako nosiče pro nové heterogenní metatezní katalyzátory, které byly připraveny imobilizací homogenních Ru alkylidenů (jenž jsou velmi aktivní a odolné vzhledem k velkému množství organických funkčních skupin). Nové heterogenní metatezní katalyzátory byly připraveny pomocí imobilizace přes fosfinový linker nebo cestou přímé nekovalentní interakce. Nově připravené katalyzátory byly připraveny imobilizací Ru alkylidenu Grubbs-Hoveyda první generace (**RC-304**) a Grubbs druhé generace (**G-II**) na povrchu mezoporezních molekulových sít obsahujících funkční skupiny dicyklohexylfosfinu (PCy₂). Alkyliden typu Grubbs-Hoveyda druhé generace mající polární kvartérní amoniovou skupinu v NHC ligandu byl také imobilizován na povrchu molekulových sít přímou cestou nekovalentní interakce (pravděpodobně se jedná o adsorpci s participací povrchových OH skupin použitých nosníků).

K určení struktury heterogenních katalyzátorů byly použity tyto fyzikálně chemické metody: UV-Vis spektroskopie, NMR spektroskopie pevné fáze, rentgenová difrakce a elementární analýza. Stanovení texturních vlastností heterogenních katalyzátorů bylo provedeno pomocí adsorpce dusíku. Ve všech případech nově připravených heterogenních katalyzátorů byla zachována struktura a morfologie použitých mezoporezních sít.

Připravené katalyzátory byly testovány v několika metatezních reakcích. Byly vysoce aktivní v RCM 1,7-oktadienu, diethyl diallylmalonatu, *N,N*-diallyl-2,2,2-trifluoroacetamidu, *tert*-butyl *N,N*-diallylcarbamatu, (-)- β -citronellenu a allyletheru; v self-metatezi 5-hexenylacetátu, metyl-10-undecenoátu, 1-decenu, metyloléátu, v cross-metatezi (CM) allylbenzenu s *cis*-1,4-diacetoxy-2-butene; a v ROMP cyklooktenu. V mnoha případech bylo dosaženo TON až 16 000 s prakticky 100 % selektivitou na žádané produkty. V závislosti na použitém nosiči, katalytická aktivita stoupala se zvětšující se velikostí pórů použitých mezoporézních molekulových sít.

Všechny katalyzátory bylo možno snadno odseparovat z reakční směsi. V některých případech vykazovaly velmi nízký stupeň vymývání Ru do reakční směsi, čímž umožňovaly snadnou přípravu metatezních produktů s obsahem Ru nižším než 10 ppm (což je akceptovatelná úroveň pro farmaceutický průmysl). Ve většině případů byly katalyzátory úspěšně vícenásobně používány. Tyto katalyzátory vykazovaly následující vlastnosti: (i) vysoká aktivita a selektivita; (ii) jednoduchá separace katalyzátorů z reakční směsi; (iii) několikanásobné použití katalyzátorů; (iv) nízký obsah Ru v metatezních produktech.