



**You have downloaded a document from  
RE-BUS  
repository of the University of Silesia in Katowice**

**Title:** Nanometaliczne katalizatory Au, Ag, Pd, Pt synteza i zastosowania w reakcjach utleniania

**Author:** Piotr Bartczak

**Citation style:** Bartczak Piotr. (2013). Nanometaliczne katalizatory Au, Ag, Pd, Pt synteza i zastosowania w reakcjach utleniania. Praca doktorska. Katowice : Uniwersytet Śląski

© Korzystanie z tego materiału jest możliwe zgodnie z właściwymi przepisami o dozwolonym użytku lub o innych wyjątkach przewidzianych w przepisach prawa, a korzystanie w szerszym zakresie wymaga uzyskania zgody uprawnionego.



UNIWERSYTET ŚLĄSKI  
W KATOWICACH



Biblioteka  
Uniwersytetu Śląskiego



Ministerstwo Nauki  
i Szkolnictwa Wyższego

**Piotr Bartczak**

**Nanometaliczne katalizatory Au, Ag, Pd, Pt  
synteza i zastosowania w reakcjach utleniania**

Praca doktorska wykonana w  
Zakładzie Chemii Organicznej  
Instytutu Chemii  
Uniwersytetu Śląskiego

**Promotor: prof. dr hab. inż. Jarosław Polański**

**Promotor pomocniczy: dr Piotr Bujak**

**Katowice 2013**

DrBG 3426

Autor otrzymał stypendium w ramach projektu  
*DoktoRIS – Program stypendialny na rzecz innowacyjnego Śląska*  
współfinansowanego przez Unię Europejską w ramach  
Europejskiego Funduszu Społecznego



**KAPITAŁ LUDZKI**  
NARODOWA STRATEGIA SPÓJNOŚCI

**UNIA EUROPEJSKA**  
EUROPEJSKI  
FUNDUSZ SPOŁECZNY





## ***Podziękowania***

Serdecznie dziękuję Panu prof. dr hab. inż. Jarosławowi Polańskiemu, promotorowi mojej pracy doktorskiej, za wskazanie interesującej tematyki badawczej, za opiekę naukową, okazaną wszechstronną pomoc i życzliwość, a także wnikliwe uwagi podczas wykonywania i redagowania niniejszej pracy.

Dziękuję Panu dr Piotrowi Bujakowi, promotorowi pomocniczemu, za cenne wskazówki w trakcie wykonywania badań, za włożony trud i zaangażowanie oraz udzielanie licznych rad dotyczących prowadzonych badań.

Dziękuję firmie POCH S.A. za umożliwienie mi rozpoczęcia prac badawczych objętych niniejszą pracą doktorską, udostępnienie infrastruktury produkcyjnej, analitycznej oraz zgodę na publikację licznych danych, wyników i materiałów, jak również za wieloletnie nabywanie doświadczenia w dziale badawczo-rozwojowym w zespole wyjątkowych ludzi.

Podziękowania kieruję również ku firmie Centrum Badawcze JARS Sp. z o.o., która pozwala mi rozwijać się zawodowo i realizować innowacyjne projekty badawcze i wdrożeniowe.

Dziękuję Panu kpt. dr inż. Piotrowi Nydze z Zakładu Technologii Optycznych Instytutu Optoelektroniki Wojskowej Akademii Technicznej, za wzbogacenie merytoryczne niniejszej pracy.

Pragnę również złożyć wyrazy wdzięczności wszystkim pracownikom Zakładu Chemii Organicznej za mobilizację, cenne rady i dyskusje naukowe w trakcie przygotowywania przeze mnie pracy doktorskiej.

Dziękuję rodzinie i najbliższym za okazaną mi cierpliwość, pomoc, zrozumienie i wsparcie w trudnych chwilach oraz przede wszystkim za niegasnącą wiarę we mnie.

Podziękowania składam również także wszystkim, którzy w jakikolwiek sposób przyczynili się do powstania niniejszej pracy doktorskiej.

## Spis treści

<b>1. Wprowadzenie</b>	<b>3</b>
<b>2. Część literaturowa</b>	<b>5</b>
2.1. Problemy preparatyki nanokatalizatorów	5
2.2. Katalizatory w reakcjach utleniania	8
2.3. Katalizatory w reakcjach sprzęgania	13
2.4. Struktury powłokowo-rdzeniowe	17
<b>3. Cel pracy</b>	<b>18</b>
<b>4. Badania własne</b>	<b>19</b>
4.1. Otrzymywanie katalizatorów	19
4.1.1. Otrzymywanie nośnika krzemionkowego	19
4.1.2. Otrzymywanie struktur nanometalicznych na nośniku krzemionkowym	22
4.1.3. Otrzymywanie katalizatorów metodą transferową	26
4.1.4. Otrzymywanie bimetalicznego katalizatora Pd <sub>np</sub> -Cu <sub>np</sub> metodą aglomeracji struktur nanometrycznych	28
4.2. Wdrożenie przemysłowej produkcji cząstek nanometalicznych osadzonych na nośniku krzemionkowym w firmie POCH S.A.	30
4.3. Otrzymywanie struktur rdzeniowo-powłokowych	30
4.4. Badania XPS otrzymanych preparatów Au/SiO <sub>2</sub> oraz Pd/Cu	30
4.5. Reakcje utleniania	31
4.5.1. Utlenianie cykloheksenu	32
4.5.1.1. Utlenianie cykloheksenu w warunkach konwencjonalnych	32
4.5.1.2. Utlenianie cykloheksenu w polu mikrofalowym	44
4.5.1.3. Utlenianie cykloheksenu w polu ultradźwięków	44
4.5.1.4. Utlenianie cykloheksenu w obecności środków powierzchniowo-czynnych	45
4.5.2. Utlenianie D-glukozy	46
4.5.3. Utlenianie rozpuszczalników	49
4.5.4. Utlenianie alkoholi	50
4.5.5. Utlenianie gliceryny	51
4.6. Reakcje sprzęgania Sonogashiry	55
<b>5. Podsumowanie</b>	<b>57</b>

<b>6. Część eksperymentalna</b>	
6.1. Preparatyka nanokatalizatorów	60
6.1.1. Sprzęt wykorzystany w syntezach	60
6.1.2. Odczynniki używane do syntez	60
6.1.3. Pomiary eksperymentalne	60
6.2. Preparatyka katalizatorów na nośniku krzemionkowym	60
6.3. Preparatyka struktur rdzeniowo-powłokowych	74
6.4. Preparatyka katalizatorów metodą transferową	80
6.5. Preparatyka katalizatorów metodą aglomeracji nanostruktur	83
6.6. Badania XPS otrzymanych preparatów Au/SiO <sub>2</sub> oraz Pd/Cu	86
6.7. Reakcje z wykorzystaniem otrzymanych nanokatalizatorów	101
6.8. Reakcje utleniania	101
6.8.1. Sprzęt wykorzystywany w syntezach	101
6.8.2. Odczynniki używane do syntez	101
6.8.3. Pomiary eksperymentalne	101
6.9. Utlenianie cykloheksenu	101
6.9.1. Utlenianie cykloheksenu w warunkach konwencjonalnych	101
6.9.2. Utlenianie cykloheksenu w polu mikrofalowym	102
6.9.3. Utlenianie cykloheksenu w polu ultradźwięków	102
6.9.4. Utlenianie cykloheksenu w obecności środka powierzchniowo- czynnego	102
6.10. Utlenianie D-glukozy	103
6.11. Utlenianie gliceryny	103
6.12. Reakcje sprzęgania Sonogashiry	104
<b>7. Odnośniki literaturowe</b>	<b>110</b>
<b>8. Dorobek naukowy</b>	<b>116</b>
<b>9. Życiorys</b>	<b>117</b>
<b>Załącznik 1.</b> Treść publikacji: P. Bujak, P. Bartczak, J. Polański, „Highly efficient room-temperature oxidation of cyclohexene and D-glucose over nanogold Au/SiO <sub>2</sub> in water”; Journal of Catalysis; 2012, 295, 15-21	118
<b>Załącznik 2.</b> Komentarz do wyników badań utleniania gliceryny na nanokatalizatorze Au/SiO <sub>2</sub>	125
<b>Załącznik 3.</b> Komentarz do wyników badań sprzęgań Sonogashiry na nanokatalizatorach Pd/Cu	127



## 1. Wprowadzenie

Synteza organiczna jest wciąż istotnym elementem procesów przemysłowych koniecznych dla otrzymywania nowych leków, środków ochrony roślin i innych wysokoprzetworzonych chemikaliów. Warto w tym miejscu wymienić kilka ostatnich nagród Nobla potwierdzających przy tym tezę o rosnącej roli w tym zakresie katalizy:

- Nobel 2005 – za katalityczne reakcje metatezy, którą otrzymali: Yves Chauvin (Francja), Richard R. Schrock (USA) i Robert H. Grubbs (USA).
- Nobel 2007 – za badania procesów chemicznych zachodzących na powierzchni ciał stałych, którą otrzymał Gerhard Ertl (Niemcy)
- Nobel 2010 – za katalizowane palladem reakcje sprzęgania krzyżowego w syntezie organicznej, którą otrzymali: Richard Heck (USA), Ei'ichi Negishi (Japonia), Akira Suzuki (Japonia).
- Nobel 2013 – za rozwój wieloskalowych modeli dla złożonych układów chemicznych, w tym obliczanie procesów katalitycznych, którą otrzymali: Martin Karplus (USA), Michael Levitt (USA), Arieh Warshel (USA-Izrael).

Warto przy tym zdać sobie sprawę, że wiele aspektów poszukiwań nowych katalizatorów ma charakter potencjalnych innowacji. Wdrażanie takich innowacji łączy się z koniecznością uzyskania patentu, co wymaga z kolei ustalenia tzw. czystości patentowej. Stąd znaczną część pracy poświęciłem na badania zdolności patentowej potencjalnych nanometalicznych katalizatorów, a następnie uzyskania takich właśnie innowacyjnych materiałów. Stąd też nieco nietypowy obraz przygotowanego przeze mnie opisu badań własnych. Patent charakteryzuje się przy tym koniecznością precyzyjnego opisu zakresu działania. Także łączy się to z katalizą, która również wymaga precyzyjnego doboru katalizatora, którego działanie jest bardzo czułe w stosunku do warunków reakcji, np. rozpuszczalników, temperatury a nawet struktury powierzchni reagentów, tekstury, czy porowatości katalizatora.

Ostatnie lata przynoszą ciągły postęp w dziedzinie nanotechnologii otwierając nowe możliwości w wielu dziedzinach takich jak chemia, elektronika, medycyna, inżynieria materiałowa i innych. Z materiałami zawierającymi syntetyczne nanocząstki coraz częściej spotykamy się w naszym życiu codziennym.

Wiele technologii wykorzystuje unikatowe właściwości materiałów o rozmiarach miliardowych części metra wynikające z przeważających przy tych rozmiarach właściwości kwantowych. Struktury nanometaliczne stanowią jedynie niewielki, lecz bardzo istotny wycinek tych technologii. Jego wyjątkowe znaczenie wynika z potencjalnych zastosowań takich materiałów.

Materiały biostatyczne, fungistatyczne, diagnostyka oraz terapia fotodynamiczna, sensory czy w końcu katalizatory, to tylko niektóre materiały, w których istotną rolę odgrywają struktury nanometaliczne.

Opisane w niniejszej pracy badania obejmują preparatykę katalizatorów nanometalicznych, jak również przykłady ich wykorzystania w reakcjach utleniania oraz reakcjach sprzężenia Sonogashiry.

## 2. Część literaturowa

### 2.1. Problemy preparatyki nanokatalizatorów

Według literatury rozmiary otrzymywanej w metodzie zol-żelowej krzemionki można kontrolować płynnie w zakresie od kilku nanometrów do kilku mikrometrów [1÷4], równocześnie wpływając na rozkład średnic otrzymywanej krzemionki. Wpływ na te parametry mają: rodzaj użytego prekursora krzemionki, rodzaj użytego alkoholu, rodzaj użytego katalizatora hydrolizy, ilość użytej wody, wzajemne stosunki ilościowe użytych surowców, sposób dozowania reagentów jak również temperatura prowadzenia reakcji. Porównanie szybkości hydrolizy alkoksylanów wynikające z ich budowy opisuje Bažant i wsp. [5]. Przykłady wpływu różnych czynników na rozmiary otrzymywanej krzemionki [6] jak również szczegółowe wyjaśnienia dotyczące zachodzących procesów hydrolizy i kondensacji [7÷10] opisane są również w literaturze.

Istnieją dwa zasadnicze sposoby otrzymywania struktur o wielkościach nanometrycznych: ubytkowe kształtowanie powierzchni (ang. top-down) – wykorzystujący rozbitcie dużych cząstek lub materiału stałego oraz przyrostowe kształtowanie powierzchni (ang. bottom-up) – gdzie atomy i cząsteczki łączą się w struktury o rozmiarach nano. Do metod ubytkowych można zaliczyć na przykład mechaniczne ścieranie lub metody wykorzystujące odparowanie materiału w plazmie a następnie szybkie chłodzenie otrzymanych par. Metody przyrostowe, to między innymi piroliza oraz metoda zol-żelowa. Te ostatnie wykorzystywane są do otrzymywania katalizatorów opisanych w niniejszej pracy, z tym zastrzeżeniem, że metodą zol-żelową otrzymuje się nośnik o wielkościach submikronowych. Atomy złota, platyny oraz palladu zarówno w skali makro jak i w skali nano tworzą strukturę regularną zwartą. Podczas redukcji powstające pojedyncze atomy łączą się w struktury korzystne energetycznie, o symetrycznych kształtach zwanych klasterami.

Cząstki o rozmiarach nanometrycznych posiadają wiele interesujących cech wynikających z ich rozmiarów [11]. Niestety posiadają również niekorzystne cechy, takie jak tendencja cząstek do aglomeracji oraz trudności mechanicznego wydzielenia z

mieszaniny poreakcyjnej. Aby zapobiec tym niekorzystnym zjawiskom zdecydowano się klastery złota osadzić na nośniku.

Ważnym procesem podczas otrzymywania katalizatora jest synteza nośnika krzemionkowego. Otrzymywanie nośnika w postaci krzemionki zol-żelowej zostało szczegółowo przedstawione w części niniejszej pracy opisującej badania własne.

Krzemionkę można również otrzymywać w postaci wysosokodispersyjnego, amorficznego dwutlenku krzemu w procesie hydrolizy wysokiej czystości czterochloru krzemu w fazie par w płomieniu wodorowo-tlenowym w temperaturze 1100 – 1400°C. Wzór reakcji chemicznej opisującej metodę produkcji (np. stosowanego w badaniach, handlowo dostępnego produktu- hydrofilowego Orisilu®):



Zmiana stężenia substancji, temperatury płomieni oraz czasu przebywania tworzących się cząsteczek pierwotnych pirogenicznego krzemienia w strefie spalania ma decydujący wpływ na wielkość cząsteczek oraz ich strukturę.

Ilościową charakterystyką determinującą gatunek Orisilu® jest wielkość powierzchni właściwej, przy zachowaniu reguły: im mniejszy rozmiar cząsteczek tym większa powierzchnia właściwa. Wymiary cząsteczek wahają się w przedziale od 5 do 20 nm. Wygląd zewnętrzny – pulchny, niebieskawo-biały proszek.

Parametry hydrofilowych krzemionek przedstawiono w tabeli 1

Tabela 1. Parametry krzemionek hydrofilowych Orisil®.

<b>Parametr</b>	<b>ORISIL 200</b>	<b>ORISIL 300</b>	<b>ORISIL 380</b>
Powierzchnia właściwa, m <sup>2</sup> /g, (BET)	200±25	300±30	380±40
pH, (4% dyspersja wodna)	3,6-4,3	3,6-4,3	3,6-4,3
Gęstość nasypowa, g/l*	50	50	50
Strata masy przy prażeniu, (2 godz. w 1000°C), %, max.**	1,5	2,0	2,0
Strata masy po suszeniu, (2 godz. w 105°C), %, max.**	1,5	1,5	1,5
Zawartość SiO <sub>2</sub> , %, min.	99,9	99,9	99,9
Zawartość Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , %, max.	0,003	0,003	0,003
Zawartość Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , %, max.	0,05	0,05	0,05
Zawartość TiO <sub>2</sub> , %, max.	0,02	0,02	0,02
Pozostałość na sicie 45µm (Mocker), %, max.	0,04	0,04	0,04

\*- wartość przybliżona

\*\* - podano przybliżone wartości przed opuszczeniem zakładu produkcyjnego

### Orisil® hydrofobowy

Krzemionki hydrofobowe powstają w efekcie modyfikacji krzemionki płomieniowej dimetyldichlorosilanem (DDS).

Parametry hydrofobowych krzemionek zestawiono w tabeli 2.

Tabela 2. Parametry krzemionek hydrofobowych Orisil®.

<b>Parametr</b>	<b>M130</b>	<b>M200</b>	<b>M300</b>
Powierzchnia właściwa, m <sup>2</sup> /g, (BET)	120±20	170±30	260±30
pH, (4% dyspersja wodna)	3,5-5,5	3,5-5,5	3,5-5,5
Gęstość nasypowa, g/l*	50	50	50
Strata masy przy prażeniu, (2 godz. w 1000°C), %, max.**	2,0	2,0	2,5
Strata masy po suszeniu, (2 godz. w 105°C), %, max.**	0,6	0,6	0,6
Zawartość SiO <sub>2</sub> , %, min.	99,8	99,8	99,8
Zawartość Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , %, max.	0,01	0,01	0,01
Zawartość Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , %, max.	0,05	0,05	0,05
Zawartość TiO <sub>2</sub> , %, max.	0,03	0,03	0,03
Pozostałość na sicie 45µm (Mocker), %, max.	-	-	-

\* - wartość przybliżona

\*\* - podano przybliżone wartości przed opuszczeniem zakładu produkcyjnego

## 2.2. Katalizatory w reakcjach utleniania

Cząstki nanozłota katalizują wiele reakcji utleniania [12,13]. Jako substraty w tych układach często stosuje się węglowodory, nie tylko ze względu na brak efektywnych katalizatorów takich reakcji, ale także z powodu ich prostej budowy strukturalnej, przez co stanowią użyteczne modele reakcji utleniania. Pierwszym węglowodorem utlenianym na układach nanokatalitycznych Au/C lub Bi-Au/C był cykloheksen, dając jako produkt 2-cykloheksen-1-on z 8,0% stopniem konwersji oraz 78,1% selektywnością (czas reakcji 24 godziny), używając jako utleniacza wodoronadtlenku tert-butylu (TBHP) w 1,2,3,5-tetrametylobenzenie jako rozpuszczalniku [14]. Dalsze modyfikacje katalizatorów (sita molekularne zawierające oktaedryczny tlenek manganu aktywowany jonami La(III): Au/La-OMS-2) pozwoliły na utlenienie cykloheksenu tlenem bez zastosowania rozpuszczalnika z 48,0% konwersją (czas reakcji 24 godziny), otrzymując jako produkty C<sub>6</sub> (tlenek cykloheksenu, 2-cykloheksen-1-ol, 2-cykloheksen-1-on) z selektywnością sięgającą 86,0% [15]. Opisano również wydajności dla całego szeregu modyfikacji katalizatorów zawierających nanozłoto: Au-SiC<sub>8</sub>, Au-SC<sub>8</sub>, Au-N<sup>+</sup>(C<sub>8</sub>)<sub>4</sub> oraz Au/TiO<sub>2</sub> [16].

Szczególnie ciekawe wydają się być katalityczne właściwości klasterów Au<sub>55</sub> (1,4 nm), w reakcjach utleniania prostych związków organicznych [17]. Pierwsze prace badawcze z zakresu chemii nanozłota, dotyczyły możliwości niskotemperaturowego utleniania CO przy użyciu katalizatora zawierającego domieszki tlenków żelaza i kobaltu [14]. Obecnie popularnymi układami testowymi, służącymi określeniu właściwości nanozłota są: cykloheksen, pochodne styrenu, proste alkohole, nienasycone aminy [18,19].

Działanie katalizatora Au/C sprawia, że układ ten jest bardzo interesujący, jednak istnieje kilka istotnych problemów związanych z jego wykorzystaniem. Pierwszym jest konieczność wprowadzania dalszych modyfikacji, np. aktywacji jonami bizmutu (Bi-Au/C). Ponadto zastosowanie tlenu jako utleniacza, zwykle wymaga obecności inicjatora, często wodoronadtlenku tertbutylu (TBHP) w celu prowadzenia reakcji z wysokimi wydajnościami [14,20,21], np. jak opisał to Bawaked i wsp., przeprowadzając badania selektywnego epoksydowania cyklooktenu używając jako nośnika dla nanostruktur złota: grafitu, SiO<sub>2</sub> i TiO<sub>2</sub> [22]. Z kolei, Turner i wsp. opisuje epoksydację styrenu powietrzem, bez użycia inicjatora nadtlenkowego (TBHP) na 55 atomowych klasterach złota. W przypadku układu Au/C nie zaobserwowano

reakcji. Reakcja w tym przypadku przebiegała dla innych układów, w tym Au/SiO<sub>2</sub> [17]. Tak więc krzemionka, tlenek tytanu oraz tlenek glinu są alternatywnymi dla węgla nośnikami nanoszlota, które były przedmiotem badań w ciągu ostatnich kilku lat. Dane dotyczące wymienionych układów można znaleźć w literaturze [20,23÷25]. Opisano wiele modyfikacji takich katalizatorów. Na przykład mezoporowata krzemionka zmodyfikowana piroolidonem pokryta nanoszlota (Au/SBA-15-Py) pozwala w ciągu 8 godzin na konwersję na poziomie 54,0%, w wyniku czego otrzymuje się jako produkty C<sub>6</sub>: tlenek cykloheksenu, 2-cykloheksen-1-ol, 2-cykloheksen-1-on, oraz 1,2-cykloheksanodion [20]. Z drugiej strony, ostatnie badania utleniania cykloheksenu tlenem cząsteczkowym z wykorzystaniem katalizatora zawierającego nanoszlota osadzone na nośniku w postaci nanorurek haloizytowych w układzie bez rozpuszczalnika, pozwoliły uzyskać jedynie umiarkowane wydajności [25].

Wydajne i selektywne utlenianie polialkoholi stanowi duże wyzwanie technologiczne. Gliceryna jest polialkoholem dającym początek wielu innym produktom, takim jak np.: kwas glicerynowy, dihydroksyaceton, kwas 3-hydroksy-2-oksopropanowy, gliceraldehyd, kwas glikolowy, kwas mezoksalowy, kwas szczawiowy, kwas tartronowy, kwas octowy, kwas mrówkowy itp. Większość z tych produktów wytwarzanych jest przez nieśrodowiskowe stechiometryczne procesy utleniania obejmujące zastosowanie nadmanganianu potasu i kwasu chromowego lub w nisko wydajnych procesach fermentacji. Zastąpienie tych procesów przyjaznymi dla środowiska, tanimi środkami utleniającymi (tlen, nadtlenek wodoru lub powietrze), oraz zastosowanie katalizatorów heterogenicznych umożliwia sterowanie i kierowanie procesem reakcji w kierunku pożądanych produktów.

Jednym z potencjalnie kluczowych produktów utleniania gliceryny jest dihydroksyaceton (DHA), pierwotnie stosowany w leczeniu cukrzycy a obecnie znajdujący zastosowanie w przemyśle kosmetycznym. Aktualnie przemysłowa produkcja dihydroksyacetonu jest kosztownym procesem biotechnologicznym [26].

Innym ważnym produktem utleniania gliceryny jest kwas octowy znajdujący szerokie zastosowanie przemysłowe m. in. w syntezie organicznej, do produkcji sztucznego jedwabiu, leków (aspiryna), niepalnej taśmy filmowej i esencji octowej, kwasu chlorooctowego, octanów karboksymetylocelulozy, octanu celulozy, w technice grzewczej do usuwania kamienia kotłowego, w postaci kilkuprocentowego roztworu (produkt fermentacji octowej) jako ocet spożywczy do konserwacji żywności, jako składnik roztworów buforowych. Bardzo duże ilości kwasu octowego używane są

jako rozpuszczalnik w rafinacji kwasu tereftalowego, używanego do wielkotonażowej produkcji poli(tereftalanu etylenu) (butelki PET), jest stosowany również jako konserwant.

W związku z dużą dostępnością oraz niskim kosztem gliceryny poszukuje się nowych układów katalitycznych oraz nowych technologii prowadzenia reakcji w układach katalitycznych. Z dotychczasowego stanu techniki znane są zarówno heterogeniczne katalizatory jak i nanokatalizatory stosowane w procesie utleniania gliceryny do produktów znajdujących zastosowanie w przemyśle m. in. do produkcji kwasu octowego.

Kwas octowy otrzymywany jest przemysłowo przez karbonylowanie metanolu (proces Monsanto, Acetica i inne), bezpośrednie utlenianie butanu lub niskooktanowych benzyn oraz utlenianie aldehydu octowego (otrzymywanego z acetyleny). Fermentacja octowa etanolu otrzymywanego z fermentacji alkoholowej cukrów jest źródłem spożywczego kwasu octowego [27].

Kwas octowy jest też produktem ubocznym suchej destylacji drewna, izoluje się go z destylatu przez wytrącenie wapnem octanu wapnia (tzw. "szare wapno"), który następnie poddaje się reakcji z kwasem siarkowym i oddestylowuje kwas octowy [28].

Jednymi z opatentowanych katalizatorów, służącymi głównie do syntezy kwasu mlekowego (produkt główny) oraz kwasu octowego (produkt uboczny) z gliceryny są katalizatory oparte na niklu Raney'a oraz miedzi, jej tlenkach, solach, kompleksach jak również mieszaninach z innymi metalami np. Co, Pd, Pt, Ru i Rh. Katalizator odwodornienia przygotowano z grupy składającej się z metalicznej miedzi, tlenku miedzi(I) ( $\text{Cu}_2\text{O}$ ), tlenku miedzi(II) ( $\text{CuO}$ ) i chromitu miedzi ( $\text{Cu}_2\text{Cr}_2\text{O}_5$ ). Syntezę kwasu mlekowego przeprowadza się za pomocą katalizatora odwodornienia (preferowany katalizator miedziowy) poprzez dodatek składnika alkalicznego w glicerolu w stosunku molowym 0,5 do 7 bez konieczności użycia środka redukującego lub utleniacza. Proces prowadzono w zakresach ciśnień 10÷50 bar dla roztworów glicerolu o stężeniu w zakresie 10÷50%. Opatentowane katalizatory w zależności od zastosowanego metalu dają wysoki stopień konwersji gliceryny 70,2÷99,3% w czasach 2÷18 godzin przy niskich temperaturach (np. typowo około 473÷513 K). Największą wydajność wynoszącą 5,16% dla syntezy kwasu octowego jako produktu ubocznego z gliceryny uzyskano w tych warunkach dla niklu Raney'a [29].

Opisano również katalizator Pt-Re/C zastosowany w konwersji wodnych roztworów glicerolu w kombinowanej metodzie połączonej z syntezą Fishera - Tropscha



z wykorzystaniem gazu syntezowego. Syntezę realizowano stosując 30%÷80% wag. wodny roztwór glicerolu nad 1,0 g 10% wag. Pt-Re/C (stosunek atomowy 1:1) w temperaturach 548 lub 573 K przy całkowitym ciśnieniu pomiędzy 1 a 11 bar. Szybkość wlotowa przepływu glicerolu wynosiła 0,08 cm<sup>3</sup>·min<sup>-1</sup> dla roztworu zawierającego 50% wagowych i 0,03 cm<sup>3</sup>·min<sup>-1</sup> dla roztworu zawierającego 80% wag. W eksperymencie osiągnięto całkowitą konwersję glicerolu w zależności od warunków wynoszącą od 91÷100%. Ogólny bilans węgla dla tych obiegów zamkniętych mieści się w granicach 5%, po skropleniu głównymi produktami w eluacie były związki organiczne: nieprzereagowany glicerol (odpowiednio 73% molowych i 35% molowych, w 548 K i 573 K), z mniejszą ilością metanolu (odpowiednio 4% molowych i 15% molowych, w 548 K i 573 K) i kwasu octowego (odpowiednio 20% molowych i 40% molowych, w 548 K i 573 K) [30].

Innymi opisanym w publikacjach katalizatorami są Ir/C oraz Rh/C. Katalityczne przekształcenie glicerolu w obecności Ir/C badano w autoklawie w zakresach temperatur wynoszących 373÷473 K w atmosferze wodoru lub helu pod ciśnieniem 30 barów. Reakcję prowadzono w czasie od 12 do 48 godzin z zastosowaniem 1 M wodnego roztworu NaOH w 5% wag. gliceryny stosując jako katalizator 0,6÷0,7% Ir/C. W najlepszym przypadku uzyskano 76% konwersję gliceryny do dwóch głównych produktów, które stanowiły 1,2-propanodiol oraz kwas mlekowy. Jednym z wielu produktów ubocznych był m. in. kwas octowy jednak całkowita wydajność procesu dla wszystkich produktów ubocznych była niewielka i wynosiła ok. 4,56% [31].

Kolejnym opisanym w literaturze nanokatalizatorem jest AuPt/MgO, gdzie połączenie bimetaliczne stanowi 1% całkowitej masy nanokatalizatora a stosunek molowy Au do Pd wynosi 1:3. Utlenianie gliceryny realizowano bez udziału zasady z zastosowaniem tlenu pod ciśnieniem 300 kPa dla glicerolu o stężeniu 0,3 mol/dm<sup>3</sup> w czasie 4 godzin. Całkowita konwersja układu wynosiła w tych warunkach 42,9% głównymi produktami utleniania był kwas tartronowy i kwas glicerynowy natomiast produktami ubocznymi kwasy glikolowy, mrówkowy oraz szczawiowy [32].

W literaturze spotkano się też z opisem nanokatalizatorów złota na bazie różnych materiałów węglowych takich jak: węgiel aktywny, grafit i wstęgi typu nanowłókien węglowych. Utleniaczem stosowanym do konwersji gliceryny (0,3 mol/dm<sup>3</sup>), głównie do kwasów: glicerynowego, tartronowego, mezoksalowego i glikolowego był 4,0 % H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Reakcję prowadzono z dodatkiem 2 mol/dm<sup>3</sup> NaOH w zakresie temperatur 298÷373 K. Całkowite ciśnienie podczas reakcji wynosiło 5 barów. W pracy nie opisano

powstawania produktów utleniania C<sub>1</sub> i C<sub>2</sub> takich jak kwas octowy lub kwas mrówkowy [33].

Innym katalizatorem opartym na nośniku węglowym, który znalazł zastosowanie w konwersji gliceryny do 1,2-propanodiolu i kwasu mlekowego w atmosferze H<sub>2</sub> lub He jest Rh/C. Najwyższy stopień konwersji – 49 % uzyskano w atmosferze H<sub>2</sub> dla 5% wag. gliceryny z dodatkiem 1 mol/dm<sup>3</sup> NaOH. Całkowita wydajność przemiany do wielu innych produktów ubocznych (m. in. kwasu octowego) wynosiła 5,88 % w czasie 24 godzin [34].

W literaturze można też znaleźć opis utleniania gliceryny do kwasu glicerynowego ze 100% selektywności przy użyciu katalizatorów 1,0% Au/C lub 1,0% Au/grafit w łagodnych warunkach reakcji (60°C, 3 h, woda jako rozpuszczalnik) [35].

Katalizator zawierający cząstki nanozłota stosowany był w reakcjach wytwarzania estrów z alkoholi pierwszorzędowych, nanokatalizator naniesiony był na różne tlenki nieorganiczne (np. SiO<sub>2</sub>) [36].

Katalizatory zawierające nanozłoto na węglu Au/C okazały się najbardziej aktywnymi katalizatorami stosowanymi do utleniania w fazie wodnej D-glukozy do kwasu D-glukonowego [37,38]. Wpływ warunków reakcji (T = 30÷90 °C, pH 7,0÷9,5) na kinetykę utleniania D-glukozy był przedmiotem szczegółowych badań dla tego katalizatora [39]. Maksymalna konwersja D-glukozy na katalizatorze zawierającym nanozłoto, w temperaturze nieznacznie podwyższonej (30 °C, pH 9,5, [H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>] = 0,35 M, tlen) wyniosła ok. 50% [40]. Utlenianie D-glukozy katalizowane nanozłotem jest obszernie opisane przez Pina i wsp. [41].

### 2.3. Katalizatory w reakcjach sprzęgania

Tworzenie wiązań C-C jest podstawową operacją syntezy organicznej. Jedną z ważnych odmian takich procesów są reakcje sprzęgania. Z dotychczasowego stanu techniki znane są katalizatory stosowane w tego typu reakcjach, w tym również w reakcji sprzęgania Sonogashiry.

Stosuje się tutaj katalizatory palladowe [42,43], niklowe [42,44] oraz miedziowe [42,45]. Reakcje te wykonuje się głównie w układach homogenicznych. W przemyśle często zamiast wydajnych katalizatorów palladowych, stosuje się tańsze katalizatory niklowe.

Przegląd literatury pod kątem zastosowania nanokatalizatorów palladowych w reakcjach sprzęgania, uświadamia jak ten temat jest jeszcze mało poznany i jakie są perspektywy badawcze oraz aplikacyjne [46,47,48].

Jednym z pierwszych opisanych nanokatalizatorów używanych w takich reakcjach był pallad na LDH, gdzie LDH jest złożonym materiałem o ogólnym wzorze  $[M(II)_{1-x}M(III)_x(OH)_2]^{y+} [A_{y/n}^{n-}]$ , przy czym częścią kationową mogą być: Mn(II) => Mg<sup>2+</sup>, Mn<sup>2+</sup>, Fe<sup>2+</sup>, Co<sup>2+</sup>, Ni<sup>2+</sup>, Cu<sup>2+</sup>, Zn<sup>2+</sup> i Ca<sup>2+</sup> a M(III) => Al<sup>3+</sup>, Cr<sup>3+</sup>, Mn<sup>3+</sup>, Fe<sup>3+</sup> i Co<sup>3+</sup>, a z kolei część anionową tworzą azotany, węglany lub chlorki (x we wzorze oznacza ułamek molowy). Katalizator ten wykorzystano do sprzęgania pochodnych chloroarylowych, które najczęściej okazują się mało aktywne. W układzie wykorzystują: 1 mmol chloroarenu; 1,1 mmol fenyloacetyleny; 1 mol% LDH-Pd; 0,04 mmol Cu(I); 1,5 mmol Et<sub>3</sub>N; 4 cm<sup>3</sup> THF i 4 cm<sup>3</sup> H<sub>2</sub>O w temperaturze 80 °C. Reakcje takie wymagają jednak stosunkowo długiego czasu. Katalizator otrzymuje się w wyniku reakcji Na<sub>2</sub>PdCl<sub>4</sub> z LDH w wodzie, w temperaturze 20÷30 °C, przez okres 5÷24 h, w atmosferze azotu. Następnie mieszaninę odwirowuje się i przemywa kilkukrotnie, w wyniku czego uzyskuje się preparat katalizatora [49].

Innym znanym katalizatorem jest pallad naniesiony na materiał polimerowy (NHC-polimer). W katalizatorze pallad tworzy kompleks połączony z polimerem. Reakcję sprzęgania przeprowadza się w układzie niezawierającym Cu(I), w środowisku wodnym. Mankamentem tego katalizatora jest duża zależność jego aktywności od temperatury, użytej zasady oraz aktywności halogenopochodnej. Katalizator otrzymuje się w wyniku reakcji NCH-polimeru z Pd(OAc)<sub>2</sub> w DMSO, w temperaturze

50 °C, w czasie 5 godzin, w atmosferze azotu. Następnie mieszaninę podgrzewa się do 100 °C, w atmosferze azotu, przez 30 minut [50,51].

Opisano również katalizator, w którym pallad naniesiony jest na porowaty polisacharyd. Wielkość ziaren palladu mieści się w granicach 1 do 30 nm. Przedstawiony został układ: 2 mmol jodobenzenu; 2 mmol fenyloacetyleny; 0,025 g katalizatora; 2 mmol 1,4-diazabicyklo [2.2.2]oktan (DABCO). Reakcję prowadzono w reaktorze mikrofalowym o mocy 300 W, w temperaturze 130 °C, przez czas nie dłuższy niż 2 minuty. W reakcji poza produktami sprzęgania otrzymywano również produkty homosprzęgania w ilościach 20÷30%. Katalizator otrzymuje się poprzez dodanie do rozpuszczalnika polisacharydu oraz soli Pd, a następnie mieszanie w podwyższonej temperaturze [52].

W literaturze znaleźć można również opis katalizatora Pd osadzonego na krzemionce organicznej. Katalizator otrzymuje się poprzez zmieszanie krzemionki w rozpuszczalniku i dodanie metalu lub prekursora, po czym mieszaninę poddaje się kondensacji, dodaje się jeden lub więcej środków redukujących, a następnie ogrzewa się w temperaturze wrzenia. Przy wykorzystaniu tego katalizatora (w ilości 0,1 mol%) przeprowadzona została reakcja sprzęgania Sonogashiry pomiędzy p-jodonitrobenzenem (0,952 mmol) a fenyloacetylenem (0,997 mmol); stosując jako zasadę węglan potasu (3,04 mmol) w mieszaninie etanolu z wodą (40 cm<sup>3</sup>) [53].

Innym znanym katalizatorem heterogenicznym wykorzystywanym w reakcji sprzęgania Sonogashiry jest Pd na nośniku, gdzie nośnik posiada strukturę makroporowatą zawierającą wiele grup jonowymiennych, z których najważniejsze są jony mrówczanu. Katalizator otrzymuje się poprzez dodanie makroporowatego nośnika do polarnego rozpuszczalnika, następnie dodaje się soli palladu(II) i miesza się w zakresie temperatur 0÷70 °C, aż element nośny będzie czarny. Następnie całość przemywa się wodą i suszy pod zmniejszonym ciśnieniem [54].

Kolejnym katalizatorem używanym w reakcji tworzenia wiązania C-C jest Pd/C. Niepożądanym efektem stosowania tego katalizatora jest wymywanie około 14 % Pd z powierzchni katalizatora. Zauważono zmniejszenie się jego aktywności w kolejnej próbie reakcji. Stanowi to pewnego rodzaju ograniczenie w możliwości zastosowania go na szerszą skalę. Katalizator otrzymuje się z prekursora Pd(II) gdzie na etapie jego wytwarzania tylko część palladu jest w postaci zredukowanej. Przekształcenie pozostałego Pd(II) do Pd(0) może być zrealizowane przez dodatek odpowiednich reduktorów: hydrazyny, formaldehydu, wodoru lub innych [55].

Inne opisane katalizatory heterogeniczne obejmują układy: Pd/polisilan [56], Pd/celuloza [57], Pd/NH<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> [58], kompleks Pd<sub>np</sub>/MCM-41 [59], Pd/Ar-polimer [60], Pd/INP [61], Pd<sub>np</sub> na nanorurkach węglowych [62], prekatalizator – Pd na terpolimerze metakrylanu glicydylu [63], Pd<sub>np</sub>/grafenie [64].

Ilość Pd wymagana dla przebiegu reakcji jest często wysoka – zazwyczaj do około 5 mol%. Reakcję prowadzi się wobec ligandów fosforynych, w obecności aminy i katalitycznych ilości soli miedzi(I), które tworzą homogeniczny układ reakcyjny. Opisane dotychczas katalizatory dla układów heterogenicznych najczęściej opierają się na polimerach N-donorowych lub O-donorowych, które tworzą kompleks z palladem [65]. Niejednokrotnie otrzymanie nośnika polimerowego lub usieciowanie palladu w polimerze, jest procesem trudnym do przeprowadzenia. Pomimo tego, wielu naukowców skupia się na tego rodzaju badaniach, szukając nowego i dobrze działającego katalizatora heterogenicznego.

Dotychczas nie opisano w literaturze wydajnych oraz tanich katalizatorów heterogenicznych przydatnych dla prowadzenia reakcji Sonogashiry. Oznacza to, że nadal poszukuje się takiego katalizatora.

Z drugiej strony znane jest zastosowanie katalizatora Pd/Cu o stosunkach atomowych Pd:Cu; 1:3; 1:1; 3:1 do utleniania 2-propanolu [66]. Katalizator tego rodzaju wykorzystuje się również do redukcji związków Cr(VI) znajdujących się między innymi w wodzie i glebie [67].

Z opisu patentowego [68] znane jest wykorzystanie do reakcji sprzężania katalizatora koloidalnego Cu:Pd (najkorzystniej w stosunku 50%:50%) składającego się z czwartorzędowej soli amoniowej (katalizator przeniesienia międzyfazowego), różnych soli mrówczanu, soli miedzi oraz soli innych metali np.: palladu, platyny, rodu, niklu lub innych, które zawieszono są w rozpuszczalniku organicznym (na przykład DMF). Sole mrówczanowe razem z czwartorzędową solą amoniową, przykładowo halogenkiem tetraoktyloamoniowym (TOABr), tworzą in situ w mieszaninie reakcyjnej układ redukujący miedź i inny metal.

Opisano także metody otrzymywania struktur o wielkościach nanometrycznych, które polegają na wytwarzaniu ich z pojedynczych atomów lub cząsteczek (metoda przyrostowego kształtowania powierzchni) w nisko- lub wysoko- temperaturowym procesie redukcji chemicznej lub w procesie termicznego rozkładu prekursora [69]. Znana jest także depozycyjna metoda (ablacyjna) otrzymywania takich materiałów. Polega ona na odparowaniu materiału (na przykład za pomocą lasera) a następnie

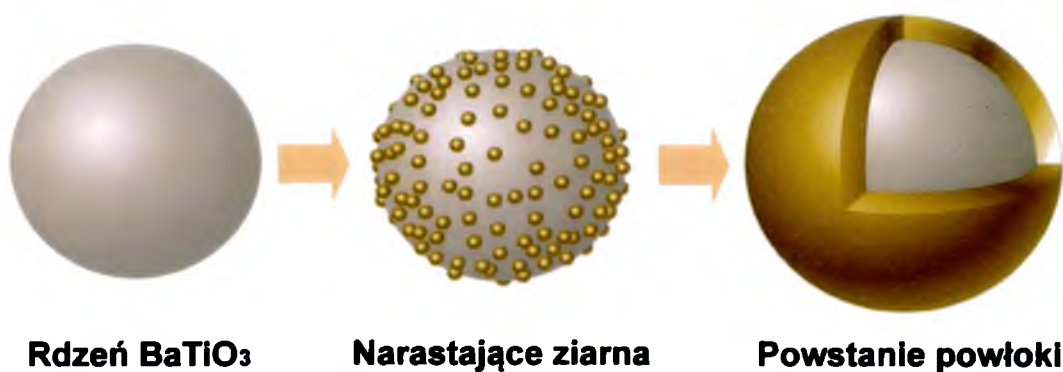
kondensacji par na docelowym nośniku [70,71]. Opisano również procesy selektywnego roztwarzania anodowego, metody sonochemiczne lub metody chemicznego osadzania z fazy ciekłej - CSD [72]. Zastosowanie powyższych metod przeważnie nie zapobiega powstawaniu produktu w postaci cząstek o dużym stopniu polidispersji, osadzonych na nośniku końcowym. Często ze względu na własności fizyczne lub chemiczne użytego nośnika zastosowanie wyżej wymienionych metod nie jest możliwe. Stanowi to ograniczenie w zastosowaniu powyższych metod do tworzenia struktur nanometrycznych lub submikrometrycznych na licznych nośnikach.

Znane są również metody ubytkowego kształtowania powierzchni, do których zalicza się m.in. metody ablacyjne lub rozdrabnianie materiału poprzez mielenie [73].

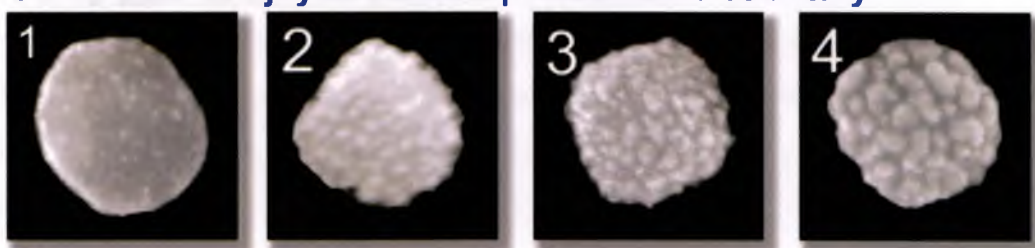
Zasadniczą wadą dotychczas stosowanych metod jest wysokie prawdopodobieństwo wystąpienia niepożądanego aglomeracji cząstek. Zjawisku temu można częściowo zapobiegać, stosując różne substancje chemiczne, tzw. stabilizatory aglomeracji, jednak w tym przypadku pojawiają się często problemy z usunięciem stabilizatora z otrzymywanego preparatu, a tym samym z jego niekorzystnym wpływem na własności otrzymywanego materiału.

## 2.4. Struktury rdzeniowo-powłokowe

Struktury rdzeniowo-powłokowe (ang. core-shell) powstają w podobny sposób co struktury nanometryczne na nośnikach i poza ich innymi zastosowaniami (np. w optoelektronice), same w sobie mogą stanowić nośnik dla struktur nanometrycznych. Stopniowe zwiększanie ilości prekursora osadzanego na powierzchni nośnika powoduje powstawanie większych struktur nanometrycznych metalu powstałego przez termiczny rozkład prekursora, lub jego redukcję chemiczną, np. z wykorzystaniem wodoru jako reduktora. Przy odpowiednio dużej ilości prekursora powstające nanostruktury zaczynają łączyć się ze sobą tworząc pokrycie nośnika z miejscami nieciągłości a przy dalszym zwiększaniu ilości prekursora pokrycie powierzchni staje się całkowite (rysunek 1). Pokrycie takie stwarza duże możliwości tworzenia nowych katalizatorów poprzez ograniczenie procesu aglomeracji oraz rozwinięcie powierzchni pokrywającego nośnik metalu przy jego stosunkowo niewielkiej zawartości procentowej. Znane są również katalizatory mające budowę rdzeniowo-powłokową.



### Obraz SEM kolejnych stadiów powstawania struktury



Rys. 1. Powstawanie struktury rdzeniowo-powłokowej [74].

Badania możliwości wytwarzania takich struktur mogą w dalszej perspektywie prowadzić do prób ich zastosowania jako nośników katalizatorów, zarówno bezpośrednio wytwarzanych na tego rodzaju nośnikach, jak i w oparciu o metodę transferową opisaną w części badawczej niniejszej pracy.

### 3. Cel pracy

Jednym z nowych kierunków badań realizowanych w Zakładzie Chemii Organicznej Instytutu Chemii Uniwersytetu Śląskiego jest wykorzystanie nanokatalizatorów w reakcjach selektywnej syntezy organicznej.

Celem niniejszej pracy jest opracowanie metody otrzymywania katalizatorów zawierających metale o wielkościach nanometrycznych, wyselekcjonowanie katalizatorów o wysokiej aktywności i selektywności w reakcjach utleniania oraz sprzęgania, jak również opracowanie warunków prowadzenia procesu utleniania dla wybranych związków modelowych, wraz z określeniem parametrów prowadzenia procesów utleniania na w/w katalizatorach.

Celem pracy jest również badanie nanokatalizatorów złota na różnych nośnikach i optymalizacja warunków utleniania gliceryny oraz innych związków chemicznych, posiadających znaczenie przemysłowe.

Badania zamieszczone w niniejszej pracy obejmują preparatykę katalizatorów zawierających metale (Au, Ag, Cu, Pd, Pt) o wielkościach nanometrycznych osadzone na amorficznym nośniku krzemionkowym, jak również otrzymywanie struktur nanometrycznych na różnych nośnikach nowo opracowaną metodą transferową oraz preparatykę katalizatorów bimetalicznych poprzez aglomerację struktur nanometalicznych.

Badania koncentrują się również na możliwości wykorzystania otrzymanych katalizatorów zawierających nanozłoto w reakcjach utleniania zarówno związków polarnych (na przykładzie D-glukozy i gliceryny) jak i niepolarnych (na przykładzie cykloheksenu).

W przypadku katalizatorów zawierających nanopallad na miedzi elektrolitycznej oraz konglomeratu nanopallad-nanomiedź, badania skupiają się na wykorzystaniu takich układów w reakcjach sprzęgania Sonogashiry, gdzie wykazały one niespodziewanie wysoką aktywność.

W części dotyczącej preparatyki katalizatorów zamieszczono zarówno próby laboratoryjne dotyczące preparatyki nośnika i osadzania na nim cząstek metali, jak i opisano przemysłowy proces otrzymywania podobnych struktur wdrożony przy moim współdziałaniu w firmie POCH S.A. Wskazano na różnice i podobieństwa procesów prowadzonych w różnych skalach, uwidaczniając możliwości przeniesienia produkcji katalizatorów ze skali laboratoryjnej do skali przemysłowej.



## 4. Badania własne

Część dotycząca zastosowań katalizatora zawiera wyniki utleniania w różnych warunkach, ich wpływ na wydajność reakcji i selektywność otrzymywanych produktów.

Otrzymałem taki nowy, heterogeniczny katalizator, o niespodziewanie wysokiej aktywności w reakcjach sprzęgania Sonogashiry. Jest on jednym z najtańszych opcji katalizatorów heterogenicznych, dający wysokie wyniki przy stosunkowo niedużej ilości użytego katalizatora. Ponadto w bardzo prosty sposób można katalizator ten wydzielić ze środowiska reakcji, co powoduje, że proces oczyszczania produktów jest mniej pracochłonny jak również mniej kosztowny.

### 4.1. Preparatyka katalizatorów

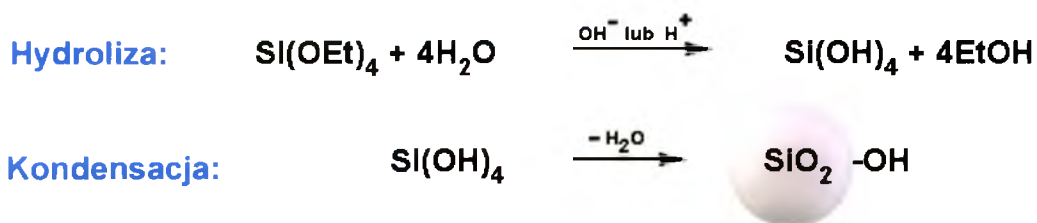
Badane nanokatalizatory Au/SiO<sub>2</sub> zostały zoptymalizowane w ramach projektu badawczego firmy POCH S.A. prowadzonego przy moim współudziale. Nośnik otrzymuje się znaną metodą Stöbera [1÷4] z ortokrzemianu tetraetylu (TEOS), który dodaje się do mieszaniny wody, etanolu oraz wodnego roztworu amoniaku [69]. Prekursorami złota zastosowanymi w opracowanej technologii mogą być: 30%-owy wodny roztwór kwasu chlorozłotowego lub chlorek złota (III). Otrzymaną w pierwszym etapie krzemionkę wraz z prekursorem metalu sonifikuje się za pomocą ultradźwięków, po czym zateża, suszy, mieli, sieje i redukuje w atmosferze wodoru w temperaturze 500°C.

Katalizatory otrzymane metodą transferową oraz metodą aglomeracji nanocząstek zostały otrzymane w wyniku wspólnych prac badawczych Zakładu Chemii Organicznej Instytutu Chemii UŚ i Centrum Badawczego JARS Sp. z o.o. przy moim współudziale i stanowią przedmiot dwóch zgłoszeń patentowych [75, 76].

#### 4.1.1. Otrzymywanie nośnika krzemionkowego

Krzemionkę otrzymuje się zol-żelową metodą Stöbera (Schemat 1), wykorzystując zachodzące jednocześnie procesy hydrolizy prekursora krzemionki, którym zazwyczaj są tetraalkoksylicy (np. TEOS) oraz kondensację powstałego kwasu ortokrzemowego.

## Metoda Stöbera



Schemat 1. Procesy zachodzące podczas syntezy krzemionki zol-żelowej.

Kontrolę polidispersji oraz średniej wielkości otrzymywanych cząstek otrzymuje się poprzez dobór takich parametrów procesu jak sposób dozowania reagentów, czy temperaturę prowadzenia procesu.

Krzemionka posiada jeszcze jedną zaletę w porównaniu np. z węglem aktywnym. Otóż, gdy jest ona nośnikiem nanocząstek można użyć jej do otrzymywania struktur nanometrycznych na różnych nośnikach wykorzystując roztwarzanie  $\text{SiO}_2$  w ługach.

Wstępnie wytworzoną zawiesinę  $\text{SiO}_2$  oddziela się, na przykład poprzez wirowanie a następnie nanosi się na nią prekursor cząstek nanometrycznych. Następnie mieszaninę suszy się i poddaje procesowi redukcji lub kalcynacji.

W celu wytworzenia na krzemionce struktur nanometalicznych opisanych w niniejszej pracy na wytworzoną krzemionkę nanosi się jeden z następujących prekursorów metali: azotan srebra, azotan miedzi, kwas chlorozłotowy, chlorek palladu, kwas chloroplatynowy a następnie przeprowadza ich redukcję w piecu wodorowym.

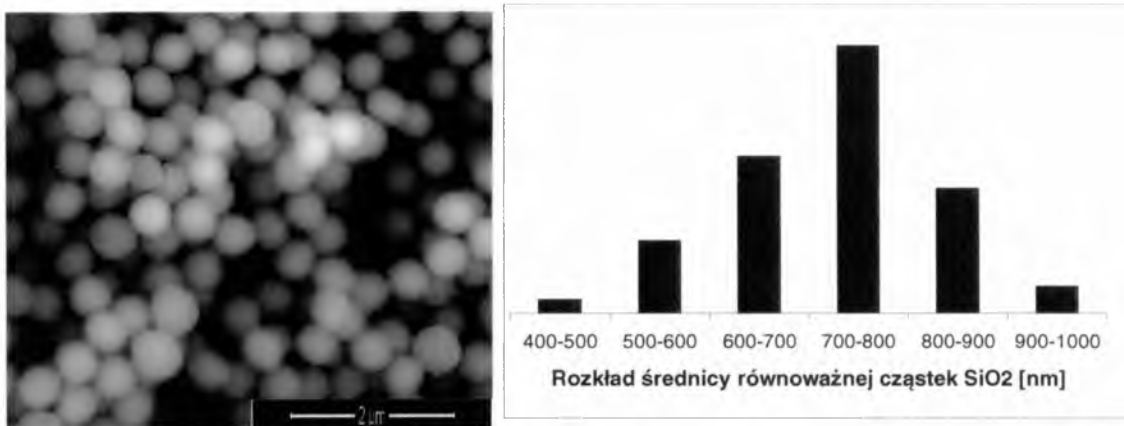
Postać (film lub formy kuliste) jak również morfologia otrzymywanych struktur oraz ich parametry mogą być sterowane poprzez odpowiednie dobranie warunków reakcji (takich jak temperatura, intensywność mieszania, sposób dozowania), ilości oraz rodzaj zastosowanych w procesie reagentów. Krzemionka otrzymana metodą zol-żelową ma zalety w porównaniu z wieloma nośnikami, takimi jak na przykład krzemionka płomieniowa czy węgiel aktywny. Ze względu na możliwość kontroli procesu jej otrzymywania potrafimy wytworzyć nośnik o regularnej, kulistej strukturze, charakteryzujący się małym stopniem polidispersji oraz określoną, równomierną porowatością powierzchni. Ponadto możemy kontrolować rozmiary otrzymywanych ziaren od kilku nanometrów do kilku mikrometrów. Tak otrzymany nośnik pozwala z kolei na równomierne naniesienie prekursora a tym samym małą polidispersję otrzymywanych na nośniku nanostruktur.

Podczas prowadzenia badań jednym z celów było otrzymanie katalizatora o odpowiednich własnościach użytkowych. Istotnym parametrem wpływającym na te właściwości okazał się rozmiar cząstek krzemionki a co za tym idzie również samego katalizatora. Zarówno dla struktur zawierających na powierzchni srebro czy miedź, jak i tych zawierających złoto, platynę oraz pallad odpowiednia średnica krzemionki została określona na około 400÷800 nm. Dla proszków zawierających srebro i miedź (mających właściwości biostatyczne i fungistatyczne) wielkości te były związane z możliwościami aplikacyjnymi wynikającymi z tworzenia trwałych zawiesin wykorzystywanych w późniejszych procesach produkcyjnych (czemu sprzyjają małe rozmiary cząstek), z drugiej strony ze względu na wykorzystywanie tych struktur w materiałach (tworzywa sztuczne, tekstylia, itp.) mających kontakt ze skórą rozmiary powinny być na tyle duże, aby zapobiegały przenikaniu ich do błon komórkowych. W przypadku katalizatorów zaproponowane rozmiary są również bardzo istotne i wydają się być właściwe. Ich znaczenie wynika podobnie jak w poprzednim przypadku z możliwością trwałego zawieszenia w mieszaninie podczas trwania całej reakcji, z drugiej strony łatwego oddzielenia katalizatora po zakończonym procesie.

Dodatkowym ograniczeniem była konieczność przeniesienia technologii ze skali laboratoryjnej do skali przemysłowej, co wiąże się ściśle z wymaganiami aparaturowymi jak i ekonomią prowadzonego procesu. Konieczność otrzymywania SiO<sub>2</sub> w warunkach technicznych wymaga doboru dostępnych, uzasadnionych ekonomicznie surowców oraz aparatury odpowiedniej do skali przedsięwzięcia.

W typowej procedurze, 800 ml bezwodnego etanolu i 135 ml 25%-owego wodnego roztworu amoniaku mieszałem z 78 ml dejonizowanej wody. Po 10 minutach mieszania, 60 ml ortokrzemianu tetraetylu dodałem do mieszaniny reakcyjnej. Mieszaninę mieszałem przez 3 godziny w temperaturze pokojowej. Wydzielającą się zawiesinę krzemionki koloidalnej odwirowałem w celu jej oddzielenia od roztworu.

Krzemionkę poddano badaniom przy użyciu skaningowego mikroskopu elektronowego (SEM) - PHILIPS XL 30, wyposażonego w system EDS do mikroanalizy składu chemicznego (rysunek 2).



Rys. 2. Obraz SEM (skala 2 μm) i diagram rozkładu wielkości cząstek SiO<sub>2</sub> (materiały publikowane za zgodą POCH S.A.).

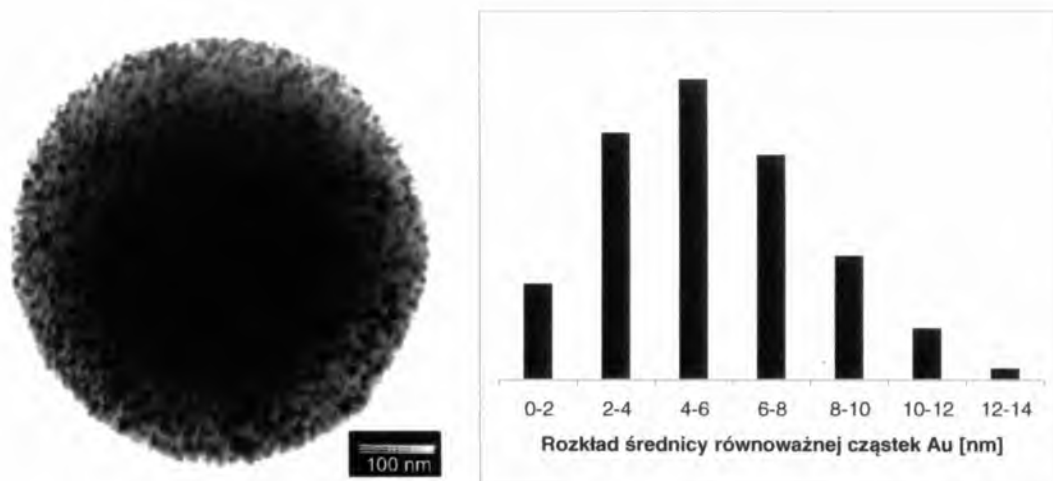
#### 4.1.2. Otrzymywanie struktur nanometalicznych na nośniku krzemionkowym

W zależności od warunków prowadzenia reakcji oraz używanych substratów, jak również od ewentualnie zastosowanego nośnika literatura podaje różne rozmiary klasterów złota wykazujące działanie katalityczne. Część prac wskazuje na działanie katalityczne cząstek mniejszych niż 2 nm [14,17,77] jednak inne publikacje podają korzystne działanie klasterów o rozmiarach 2÷3 nm [78,79], 3÷5 nm [80÷84], 7÷8 nm [85]. Niektóre źródła [86÷88] wskazują na działanie katalityczne cząstek o rozmiarach 30÷50 nm. Ogólnie za graniczną, katalityczną wielkość nanocząstek złota, można więc przyjąć 50 nm jednak dla większości opisywanych reakcji z wykorzystaniem nanozłota należałoby przyjąć wartości 1÷10 nm [89].

Szczególnie interesujące wydają się być klasterki Au<sub>55</sub> o rozmiarach 1,4 nm, które poza własnościami katalitycznymi wykazują dodatkowo wyjątkową odporność na tworzenie połączeń z tlenem [90,91].

W typowej procedurze odwirowaną uprzednio krzemionkę koloidalną umieściłem w łaźni ultradźwiękowej i mieszałem przy pomocy mieszadła mechanicznego przez 90 minut. Roztwór zawierający prekursor złota (0,98 g kwasu chlorozłotowego dla 1% Au/SiO<sub>2</sub>) w zdejonizowanej wodzie (8 ml) dodałem kroplami do krzemionki koloidalnej (otrzymanej jak powyżej) i mieszałem w łaźni ultradźwiękowej w ciągu 30 minut. Następnie suszyłem w temperaturze 60÷90 °C około 12 godzin, mieliłem i przesiewałem. Redukcję prowadziłem w piecu (SMW FCF 7) w atmosferze wodoru w temperaturze 500 °C przez 4 godziny.

Katalizatory zbadano z wykorzystaniem transmisyjnego mikroskopu elektronowego (TEM) - JEOL 2000 FX używając napięcia 200 kV wyposażonego w system EDS do mikroanalizy składu chemicznego (rysunek 3).



Rys. 3. Obraz TEM (skala 100 nm) i diagram rozkładu wielkości cząstek złota dla 1%Au/SiO<sub>2</sub> (materiały publikowane za zgodą POCH S.A.).

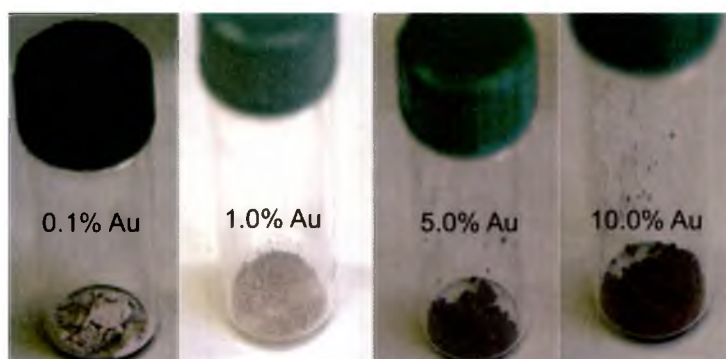
Decydujący o sposobie narastania nanokryształów wydaje się być czas generacji atomów zdolnych do łączenia się i tym samym rozbudowywania struktury nanostruktury.

Istnieje kilka sposobów na limitowanie ilości atomów powstających w jednostce czasu w czasie prowadzenia procesu:

- ograniczenie ilości prekursora (lub reduktora) – jednostajne dozowanie prekursora.
- mniejsze stężenie prekursora (jak i reduktora).
- kompleksowanie prekursora, co w zależności od trwałości kompleksu pozwala na jego kontrolowaną redukcję, jak i zmniejszenie dostępności metalu limitowaną trwałością kompleksu.
- stosowanie reduktora, powstającego w procesie reakcji zachodzącej w warunkach nanokryształizacji (np. hydroliza DMF, mrówczanu etylu, paraformaldehydu, urotropiny itd.).
- w procesie kalcynacji rozkład prekursora również zachodzi stopniowo w czasie. Niewielkie różnice w czasie osiągnięcia przez prekursor temperatury rozkładu pozwalają na wystarczające limitowanie powstających atomów, aby proces organizacji kryształu mógł przebiegać z utworzeniem struktury krystalicznej.

- większość procesów nanokryształizacji można prowadzić w niższej temperaturze, co prowadzi do zmniejszenia szybkości reakcji, a co za tym idzie zwiększenie możliwości organizacji generowanych atomów w struktury krystaliczne. Jest to o tyle ciekawe, że efekt organizacji ciał amorficznych w kierunku powstawania struktur krystalicznych często osiąga się poprzez stosowanie wysokich temperatur, w których oddziaływania między cząsteczkami (atomami) struktur amorficznych zostają zdominowane przez kinetyczny ruch cząsteczek (atomów) umożliwiających zmniejszenie entropii i powstanie struktur uporządkowanych (krystalicznych).

Równie ważny jest rozpuszczalnik, z którego prowadzi się wydzielanie nanokryształów. Powoduje on powstawanie odpowiedniego pola wokół nanokryształu, często kompleksując kryształ a tym samym warunkując dostępność jego powierzchni. Wpływa on również na powstawanie pola wokół prekursora oraz na sposób zbliżania się cząsteczek prekursora do siebie, jak i kryształu.



Rys. 4. Wygląd nanokatalizatora Au/SiO<sub>2</sub> o różnej zawartości metalu.

Na rysunku 4 przedstawiono wygląd zewnętrzny otrzymanych preparatów zawierających różne udziały procentowe nanozłota na krzemionce.

W tabeli 3 przedstawiono wyniki analiz zawartości metali w otrzymanych preparatach przeprowadzone metodą absorpcyjnej spektrometrii atomowej (ASA). Analizy zostały przeprowadzone w laboratorium POCH S.A.

Tabela 3. Zestawienie wyników analiz zawartości metali (ASA) w proszkach zawierających nanometale Au, Pd, Pt na nośniku.

	Au	Pd	Pt	Au śr	Pd śr	Pt śr	prop	ilość HAuCl <sub>4</sub> aq	ilość PdCl <sub>2</sub>	ilość H <sub>2</sub> PtCl <sub>6</sub> aq	ilość proszku	teor. Au	teor. Pd	teor. Pt	teor. Met
1	10	-	-	9,85	-	-	-	5	-	-	8	10,8691	-	-	10,86914
2	5	-	-	3,595	-	-	-	6,15	-	-	22,63	4,72613	-	-	4,726133
3	2	-	-	1,805	-	-	-	2,54	-	-	23,04	1,9172	-	-	1,917196
4	1	-	-	0,695	-	-	-	1,16	-	-	19,90	1,01373	-	-	1,013725
5	0,1	-	-	0,11	-	-	-	0,6	-	-	86,38	0,1208	-	-	0,120796
6	-	5	-	-	4,695	-	-	-	1,73	-	20,23	-	4,979	-	4,978654
7	-	2	-	-	2,09	-	-	-	0,74	-	20,75	-	2,076	-	2,07623
8	-	1	-	-	0,935	-	-	-	0,34	-	20,34	-	0,973	-	0,973172
9	-	0,1	-	-	0,097	-	-	-	0,04	-	19,71	-	0,118	-	0,11815
10	1,99	0,01	-	1,855	0,021	-	88,33333	2,44	0,004	-	20,00	2,12166	0,01164	-	2,133301
11	1,9	0,1	-	1,84	0,099	-	18,58586	2,28	0,035	-	19,89	1,9935	0,10245	-	2,095942
12	1	1	-	0,875	0,99	-	0,883838	1,18	0,34	-	19,45	1,05506	1,0177	-	2,072764
13	0,1	1,9	-	0,128	1,845	-	0,069377	0,119	0,65	-	19,46	0,10635	1,94461	-	2,050955
14	0,01	1,99	-	0,033	1,875	-	0,0176	0,034	0,68	-	20,06	0,02948	1,97351	-	2,002988
15	-	-	5	-	-	5,7	-	-	-	7,43	21,05	-	-	5,0406	5,040621
16	-	-	2	-	-	2,45	-	-	-	2,91	20,65	-	-	2,0124	2,012428
17	-	-	1	-	-	0,995	-	-	-	1,43	19,54	-	-	1,0451	1,045102
18	-	-	0,1	-	-	0,098	-	-	-	0,146	20,38	-	-	0,1023	0,102305
19	0,01	-	1,99	0,02	-	1,55	77,5	0,011	-	2,71	19,78	0,00967	-	1,9565	1,966218
20	0,1	-	1,9	0,0955	-	0,905	9,47644	0,118	-	2,777	20,66	0,09933	-	1,9195	2,018848
21	1	-	1	0,8	-	1,035	1,29375	1,044	-	1,345	20,00	0,90779	-	0,9604	1,868163
22	1,9	-	0,1	1,85	-	0,0981	0,053027	2,271	-	0,147	19,07	2,07101	-	0,1101	2,181089
23	1,99	-	0,01	1,73	-	0,0122	0,007052	2,419	-	0,016	b.d.	-	-	-	-
24	-	0,01	1,99	-	0,02	1,3	65	-	0,004	2,885	20,10	-	0,012	2,0497	2,061318
25	-	0,1	1,9	-	0,1	2,1	21	-	0,034	2,752	20,37	-	0,097	1,9293	2,026496
26	-	1	1	-	1,0	0,99	0,99	-	0,349	1,463	20,38	-	0,997	1,0252	2,022122
27	-	1,9	0,1	-	1,8	0,0935	0,051944	-	0,655	0,145	20,67	-	1,845	0,1002	1,945035
28	-	1,99	0,01	-	1,82	0,01	0,005495	-	0,694	0,015	20,35	-	1,985	0,0105	1,995966

### 4.1.3. Otrzymywanie katalizatorów metodą transferową

Opracowana metoda polega na otrzymywaniu kompozytowych struktur nanometrycznych (submikrometrycznych) na nośnikach. Udało się to zrealizować poprzez opracowanie sposobu otrzymywania struktur zawierających cząstki o rozmiarach nanometrycznych lub submikrometrycznych na różnych nośnikach końcowych, w którym zapobiega się procesowi aglomeracji cząstek poprzez ich bezpośrednie i stopniowe przenoszenie z nośnika pośredniego.

Opracowana przeze mnie metoda charakteryzuje się tym, że cząstki o rozmiarach nanometrycznych lub submikrometrycznych wytworzone znanymi metodami na nośniku pośrednim oraz nośnik końcowy zawieszają się w rozpuszczalniku organicznym lub jego mieszaninie z wodą lub korzystnie samej wodzie, mieszając jednocześnie składniki w czasie niezbędnym do ich całkowitego zawieszenia. Kontynuując intensywne mieszanie do zawiesiny dodaje się roztwór substancji trawiącej nośnik pośredni, nie trawiący przenoszonych cząstek o wielkościach nanometrycznych lub submikrometrycznych ani nośnika końcowego. Substancję trawiącą dodaje się w ilości umożliwiającej przeprowadzenie procesu trawienia nośnika pośredniego, wynikającej ze stechiometrii reakcji z 10%-owym nadmiarem roztworu substancji trawiącej. Następnie prowadzi się proces wydzielania otrzymywanej struktury poprzez wirowanie mieszaniny lub sączenie lub sedymentację. Osad przemywa się wodą lub rozpuszczalnikiem organicznym lub ich mieszaniną. Proces przemywania osadu powtarza się aż do momentu całkowitego usunięcia produktów trawienia nośnika pośredniego oraz nadmiaru substancji trawiącej. Tak otrzymaną strukturę zawierającą cząstki o rozmiarach nanometrycznych lub submikrometrycznych suszy się aż do uzyskania stałej masy.

Ogólnie, metoda polega na selektywnym roztwarzaniu nośnika pośredniego (stanowiącego część zawieszonoego kompozytu lub mieszaniny) zawierającego na swojej powierzchni lub w swojej objętości cząstki nanometryczne lub submikrometryczne, przy jednoczesnym osadzaniu uwolnionych cząstek na końcowy nośnik zawieszony w mieszaninie reakcyjnej. Zarówno przenoszone cząstki, jak i końcowy nośnik nie ulegają degradacji w warunkach prowadzenia procesu.

Jako rozpuszczalnik organiczny, w którym zawieszają się nośnik końcowy i nośnik pośredni zawierający przenoszone cząstki, stosowałem rozpuszczalnik mieszający się z wodą i niewchodzący w reakcję z roztworem substancji trawiącej, z nośnikiem



pośrednim i końcowym oraz przenoszonymi cząstkami nanometrycznymi lub submikrometrycznymi.

Jako nośnik pośredni stosowałem nośnik ulegający trawieniu w zastosowanym roztworze substancji trawiącej, na przykład amorficzną krzemionkę otrzymaną metodą zol-żelową, charakteryzującą się małym stopniem polidispersji.

Proces zawieszania składników prowadziłem używając jednocześnie mieszadła mechanicznego oraz myjki ultradźwiękowej, z użyciem naczyń i elementów mieszających odpornych na użyty roztwór substancji trawiącej oraz użyte do zawieszania rozpuszczalniki.

Sposób mieszania powinien być odpowiednio dobrany do układu. W przypadku, gdy nośnik pośredni, nośnik końcowy lub transferowane cząstki nie mają własności ferromagnetycznych, do mieszania można stosować mieszadło magnetyczne.

Czasami dobre wyniki uzyskuje się w przypadku zastosowania więcej niż jednego rodzaju nośnika pośredniego dla cząstek o wielkościach nanometrycznych lub mikrometrycznych. W wariacie z nośnikiem pośrednim w postaci krzemionki amorficznej, jako substancję trawiącą stosuje się NaOH lub KOH, najczęściej w postaci 40%-owych roztworów wodnych.

Po procesie trawienia kontynuowałem intensywne mieszanie zawiesiny przez 1÷4 godzin. Po etapie wirowania lub sedymentacji dekantowałem roztwór z nad osadu. Wydzieloną strukturę zawierającą cząstki o rozmiarach nanometrycznych lub submikrometrycznych suszyłem pod ciśnieniem atmosferycznym za pomocą suszarki elektrycznej.

Metodę otrzymywania katalizatora można zmodyfikować tak, że po procesie wydzielenia struktury proces może być powtórzony w obecności kolejnego nośnika i z użyciem właściwego dla układu środka trawiącego.

Metoda umożliwia wytwarzanie struktur nanometrycznych lub submikrometrycznych na różnych nośnikach, przy czym otrzymane produkty mogą mieć zastosowanie jako materiały, surowce lub komponenty biostatyczne, bakteriobójcze, fungistatyczne, katalizatory, materiały optoelektroniczne, dodatki do włókien naturalnych i syntetycznych, jako wypełniacze i pigmenty do farb, lakierów, mas plastycznych, tworzyw sztucznych, pudrów, past, żeli, kremów, kosmetyków, składników filtrów, materiałów ceramicznych lub kompozytowych.

Podstawowymi zaletami opracowanej metody są:

- łatwy i kontrolowany sposób nanoszenia cząstek o rozmiarach nanometrycznych lub submikrometrycznych na powierzchnię nośnika docelowego,
- zachowanie wielkości transferowanych cząstek,
- brak konieczności stosowania reduktorów lub stabilizatorów aglomeracji cząstek, co znacznie upraszcza proces i zmniejsza jego koszt, jak również zwiększa możliwości aplikacyjne,
- ogólna dostępność materiałów potrzebnych do wytworzenia katalizatora,
- stosunkowo niski koszt wytworzenia struktur.

#### **4.1.4. Otrzymywanie bimetalicznego katalizatora Pd<sub>np</sub>-Cu<sub>np</sub> metodą aglomeracji struktur nanometrycznych**

Opisana poniżej metoda otrzymywania nanokatalizatorów bimetalicznych w procesie aglomeracji struktur nanometrycznych potwierdzona została zgłoszeniem patentowym [76].

W obecnych badaniach przetestowałem także działanie nanokatalizatora Pd osadzonego na Cu. Katalizator ten i sposób jego otrzymywania w istotnym stopniu różnią się od znanych dotychczasowych rozwiązań. Sposób otrzymywania nanokatalizatora nie wymaga stosowania reduktorów lub stabilizatorów, dzięki czemu pomija się potencjalnie negatywny wpływ tych materiałów na przebieg katalizowanych reakcji. Dla przedstawionego nanokatalizatora Pd/Cu o niskiej zawartości Pd, otrzymano wysokie wydajności w reakcjach sprzęgania Sonogashiry. Miedź jest metalem znacznie tańszym od palladu, dlatego też opisany w niniejszym wynalazku katalizator, dający wysokie wydajności przy stosunkowo niskiej zawartości palladu, jest jednym z najtańszych rozwiązań spośród znanych katalizatorów heterogenicznych. Potwierdzono to m.in. w przykładzie, w którym zastosowano katalizator w niewielkiej ilości wynoszącej 20 mg na 5,4 mmol substratu. Biorąc pod uwagę, że w 20 mg katalizatora - 1% stanowi pallad ( $1,88 \times 10^{-3}$  mmol) określić można zastosowaną jego ilość, która wynosi zaledwie 0,035 mol%. Dla porównania, w rozwiązaniu znanym z opisu patentowego US7267990, dla tego typu układu użyta ilość katalizatora palladowego Pd(OAc)<sub>2</sub> wynosi 0,8 mol%.

Do podstawowych zalet metody otrzymywania opisanej szczegółowo w części eksperymentalnej należą:

- możliwość nanoszenia nanopalladu na powierzchnię miedzi w łatwy i kontrolowany sposób,
- możliwość otrzymania nanokatalizatora złożonego z nanopalladu i nanomiedzi,
- zachowanie wielkości ziaren przenoszonego nanopalladu,
- brak konieczności stosowania reduktorów lub stabilizatorów w procesie wytwarzania nanokatalizatora, co znacznie upraszcza proces i zmniejsza jego koszt, jak również zwiększa możliwości jego zastosowania w wielu układach reakcyjnych,
- proste zawieszanie w mieszaninie reakcyjnej oraz proste oddzielenie katalizatora po zakończeniu reakcji,
- dostępność materiałów potrzebnych do wytworzenia nanokatalizatora,
- stosunkowo niski koszt wytworzenia nanokatalizatorów.

Istotną wadą takiego katalizatora jest jednak jego niska odporność mechaniczna.

## **4.2. Wdrożenie przemysłowej produkcji cząstek nanometalicznych osadzonych na nośniku krzemionkowym w firmie POCH S.A.**

W ramach prac badawczych prowadzonych przeze mnie w szerszym zespole badawczym opracowałem technologię otrzymywania cząstek nanometalicznych takich jak srebro i miedź osadzonych na nośniku krzemionkowym. Technologia ta została opatentowana [69] oraz wdrożona do produkcji przemysłowej. Otrzymywane produkty mają zastosowanie jako dodatki wykazujące własności biostatyczne i fungistatyczne. Wykorzystując istniejącą linię technologiczną rozpoczęto pracę badawczą dotyczącą możliwości otrzymywania oraz zastosowania katalizatorów zawierających metale takie jak złoto lub platyna lub pallad o rozmiarach nanometrycznych osadzone na SiO<sub>2</sub>.

## **4.3. Struktury rdzeniowo-powłokowe**

W przeprowadzonych badaniach procedura wytwarzania struktur metalicznych na nośnikach została zmodyfikowana. Stosowano jedną z dwóch metod:

- wykorzystywano proszki, zawierające nanometale naniesione na krzemionkę zol-żelową, którą zawieszano z wykorzystaniem myjki ultradźwiękowej w wodzie lub układzie woda-alkohol, po czym naniesiono prekursor i zredukowano go chemicznie przy użyciu różnych roztworów reduktorów lub po wysuszeniu i rozdrobnieniu w piecu wodorowym w temperaturze 500<sup>o</sup>C.

- otrzymaną krzemionkę zol-żelową, po wydzieleniu suszono i kalcynowano w piecu w temperaturze 500<sup>o</sup>C. Tak otrzymaną krzemionkę zawieszano z wykorzystaniem myjki ultradźwiękowej w wodzie lub układzie woda-alkohol, po czym naniesiono prekursor metalu i zredukowano go z wykorzystaniem różnych roztworów reduktorów lub po wysuszeniu i rozdrobnieniu w piecu wodorowym w temperaturze 500<sup>o</sup>C.

## **4.4. Badania XPS otrzymanych preparatów Au/SiO<sub>2</sub> oraz Pd/Cu.**

Badania przeprowadzono przy zastosowaniu spektrometru fotoelektronów PHI 5700. Wykorzystano monochromatyzowane promieniowanie Al K $\alpha$ , wykazując obecność Pd oraz Au w szczególności analiza dubletu Pd 3d wskazuje dwa stany chemiczne Pd – pierwszy przypisywany metalicznemu Pd i drugi stanowi utlenionemu. Położenie drugiej linii jest prawdopodobnie związane z PdO lub z częściowym utlenieniem PdO<sub>x</sub>.

taki stan został opisany w kilku publikacjach, w których położenie linii fotoemisji było podobne do obserwowanego w naszych badaniach (rysunek 64).

Innym argumentem na obecność PdO<sub>x</sub> na powierzchni nanocząstek metalicznych jest stopniowe zmniejszanie się intensywności linii przypisywanych stanowi utlenionemu w porównaniu do linii stanu metalicznego podczas pomiarów w bardzo wysokiej próżni (UHV). UHV i ewentualnie ekspozycja na promieniowanie rentgenowskie działa tutaj jako reduktor.

Ponadto na rysunku 65 zaobserwowano dwa stany chemiczne: niższa energia wiązania może zostać przypisana CuO, wyższa - PdO. Zmniejszanie intensywności drugiego stanu jest związane z redukcją PdO w warunkach wysokiej próżni.

Na rysunku 63 widoczne są dwa stany chemiczne – z niższą energią – metaliczny Pd, z wyższą PdO. W wyniku przebywania próbki w warunkach wysokiej próżni i pomiarów XPS zaobserwowano redukcję względnego natężenia linii pochodzącej od PdO.

Interesującym wynikiem pomiarów są również zaobserwowane na rysunku 66 dwa stany chemiczne: niższej energii – pojedyncze wiązanie C-C lub C-H oraz wyższej energii - wiązanie C=O lub bardziej złożone cząsteczki zawierające wiązania podwójne.

#### **4.5. Reakcje utleniania**

Utlenianie jest jedną z podstawowych a zarazem jedną z najczęściej wykorzystywanych reakcji. Waga tego procesu w licznych, wieloetapowych syntezach jest tak duża, że pomimo wielu badań i odkryć w tej dziedzinie, wciąż bada się nowe układy oraz poszukuje nowych katalizatorów. Dąży się do zwiększenia wydajności oraz selektywności przy jednoczesnym uproszczeniu procesów i generowaniu mniejszej ilości zanieczyszczeń. Większe wydajności oraz lepsza selektywność reakcji wpływają na ekonomikę procesów, dlatego tak istotne jest opracowywanie nowych katalizatorów.

Niespodziewanym efektem obserwowanym w katalizie w Au/SiO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> był wpływ udziału % Au na katalizę, przy czym niższy udział Au pozwalał na uzyskanie wyższych konwersji. Efekt ten szczegółowo opisałem i wyjaśniłem w publikacji [92] stanowiącej załącznik 1 do niniejszej pracy.



Rys. 5. Efekt dyspergowania katalizatora w polu ultradźwięków.

Rysunek 5 ilustruje efekt zawieszania katalizatora  $\text{Au/SiO}_2$  przy pomocy ultradźwięków.

#### 4.5.1. Utlenianie cykloheksenu

Jednym z aspektów zawartym w niniejszej pracy jest możliwość wykorzystania katalizatorów zawierających nanosrebro do utleniania alkenów w fazie ciekłej w łagodnych warunkach ciśnienia i temperatury. Pierwszym, modelowym związkiem wybranym do prób utleniania był cykloheksen. Wiele związków naturalnych (m.in. terpeny i związki steroidowe) zawiera w swojej budowie fragment cykloheksenu a ich produkty utleniania są cenionymi surowcami i mają szerokie zastosowania. Ponadto jest to prosty związek modelowy.

##### 4.5.1.1. Utlenianie cykloheksenu w warunkach konwencjonalnych

Początkowo prowadziłem reakcje utleniania przy użyciu cykloheksenu, nadtlenu wodoru i katalizatora w rozpuszczalnikach organicznych, w szczególności toluenie, 1,4-dimetylobenzenie, 1,3-dimetylobenzenie, 1,2-dimetylobenzenie, 1,2,3,4-tetrahydronaftalenie itp. Oprócz produktów utleniania cykloheksenu obserwowałem również powstawanie produktów pochodzących z utlenianych rozpuszczalników, takich jak alkohole, aldehydy, ketony, kwasy karboksylowe, estry kwasów karboksylowych, albo związki powstające w wyniku rekombinacji rodników oraz dodatkowo produkty ich dalszego utleniania, dlatego zdecydowałem się uprościć procedurę używając układu niezawierającego dodatkowego rozpuszczalnika (cykloheksen/katalizator/30% nadtlenu wodoru). Należy zauważyć, że w takim układzie mieszanina reakcyjna nadal zawierała

wodę, która pochodziła z użytego jako utleniacz wodnego roztworu nadtlenu wodoru. Postanowiono zrezygnować w dalszych próbach z inicjatora takiego jak np. TBHP. 30%-owy wodny roztwór nadtlenu wodoru powinien więc odgrywać rolę zarówno inicjatora reakcji jak i utleniacza. Metoda okazała się wydajna, jednak wyniki nie były powtarzalne.





Problem niepowtarzalności wyników udało się rozwiązać przez właściwe przygotowanie układu reakcyjnego a mianowicie zawieszenie katalizatora w roztworze utleniacza (bez rozpuszczalnika) za pomocą pola ultradźwięków. Nośnik krzemionkowy zawierający na powierzchni cząstki nanozłota zapewnia tworzenie się trwałych zawiesin w polarnych rozpuszczalnikach (takich jak np. woda) z wykorzystaniem pola ultradźwięków (np. przy użyciu myjki ultradźwiękowej).

Tutaj pojawia się pytanie dotyczące roli wstępnej obróbki ultradźwiękowej. Ultradźwięki, podobnie jak mikrofałe, zapewniają nowe możliwości kontroli energii w rozwiązaniach zielonej chemii. Mikrofałe, które wydawały się bardziej racjonalnym sposobem wykorzystywania energii sprzyjają reaktywności cząsteczek o wysokich momentach dipolowych. Metoda ta była również stosowana w syntezach organicznych wykorzystujących nanocząstki złota [93,94]. Jednakże w układach heterogenicznych ultradźwięki mogą mieć korzystne cechy w porównaniu z mikrofalami, ponieważ zapewniają dodatkowo czyszczenie powierzchni, emulgują i odgazowują układ, np. aktywację wspomaganą ultradźwiękami opisano w procesie bezprądowego srebrzenia aktywowanego Pd [95]. Zaobserwowano, że dyspersja wspomaganą ultradźwiękami ma znaczny wpływ na stan agregacji nanocząstek złota, umożliwiając znacznie lepszą stabilizację roztworu koloidalnego w porównaniu z mieszaniem mechanicznym [96]. Z praktycznego punktu widzenia, korzystne jest zastosowanie ultradźwięków do wytworzenia trwałej zawiesiny katalizatora, która może być w prosty sposób wydzielona z mieszaniny poreakcyjnej poprzez odwirowanie, co jest oczywiście korzystną cechą zastosowanego katalizatora.

Pierwsza seria reakcji prowadzona była w temperaturze 80 °C w czasie 24 godzin, z użyciem czterech katalizatorów o różnej zawartości złota - od 0,1 do 10,0%. Dla porównania, przeprowadziłem również reakcję z nośnikiem katalizatora oraz wyłącznie z utleniaczem (tabela 1) w temperaturze 80 °C - temperatura najczęściej stosowana do utleniania cykloheksenu [14÷16,20], co odpowiada temperaturze wrzenia cykloheksenu (t.w. cykloheksenu 83°C). Konwersja wyniosła 9,0% (dla samego utleniacza) oraz 4,7% (dla samego nośnika). W obu przypadkach jako produkt C<sub>6</sub>

otrzymano praktycznie jedynie trans-1,2-cykloheksanodiol, co stanowi istotną różnicę w porównaniu ze wszystkimi reakcjami prowadzonymi w obecności katalizatorów zawierających nanosrebro, gdzie zaobserwowano wśród produktów C<sub>6</sub> jedynie niewielkie stężenia trans-1,2-cykloheksanodiolu (tabela 4).

Tabela 4. Wpływ zawartości Au w katalizatorze na konwersję cykloheksenu<sup>a</sup>

Katalizator	Konwersja (%)	TON <sup>b</sup>	TOF <sup>c</sup> (h <sup>-1</sup> )	Selektywność produktów (%)				inne
								
No	9.0	-	-	-	-	-	95.0	5.0
SiO <sub>2</sub>	4.7	-	-	-	-	-	98.0	2.0
0.1% Au/SiO <sub>2</sub>	2.2	1215	51	-	40.5	25.9	-	33.6
1.0% Au/SiO <sub>2</sub>	67.6	2747	114	7.5	53.5	26.7	1.6	10.7
5.0% Au/SiO <sub>2</sub>	15.8	212	9	17.8	46.9	26.8	-	8.5
10.0% Au/SiO <sub>2</sub>	38.1	96	4	-	59.9	22.7	5.4	12.0

<sup>a</sup> Wszystkie reakcje prowadzono w układzie: 1 ml 30% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, 0,5 ml cykloheksenu w temperaturze 80 °C 24 godziny.

<sup>b</sup> TON (Turnover number – ilość cykli katalitycznych) – przeliczana na całkowitą zawartość złota w materiale.

<sup>c</sup> TOF (Turnover frequency – częstotliwość cykli katalitycznych) - przeliczana na całkowitą zawartość złota w materiale.

Porównanie konwersji dla próby bez katalizatora w porównaniu z 0,1% Au/SiO<sub>2</sub> wymaga dalszej interpretacji. Konwersja dla 0,1% Au/SiO<sub>2</sub> jest niższa (2,2%) niż uzyskana dla prób, w których nie używano katalizatora zawierającego nanosrebro, mianowicie: 9,0% dla samego utleniacza oraz 4,7% dla nośnika (SiO<sub>2</sub>). Dane wskazują, że SiO<sub>2</sub> hamuje reakcję (4,7%) w porównaniu z próbą, gdzie nie używano katalizatora 9,0%. Jest to prawdopodobnie wynikiem katalitycznego rozkładu H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Czas półtrwania H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> w obecności SiO<sub>2</sub> w temperaturze 25 °C wynosi 2,9 x 10<sup>5</sup> s (w przypadku braku SiO<sub>2</sub>: 1,5 x 10<sup>6</sup> s) i zmniejsza się do 4,3 x 10<sup>3</sup> s w 100 °C (w przypadku braku SiO<sub>2</sub>: 5,5 x 10<sup>4</sup> s) [92]. Nawiasem mówiąc, spośród różnych możliwych nośników katalizatora SiO<sub>2</sub> jest najmniej aktywny w tym procesie [97]: SiO<sub>2</sub> < Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> < TiO<sub>2</sub>.

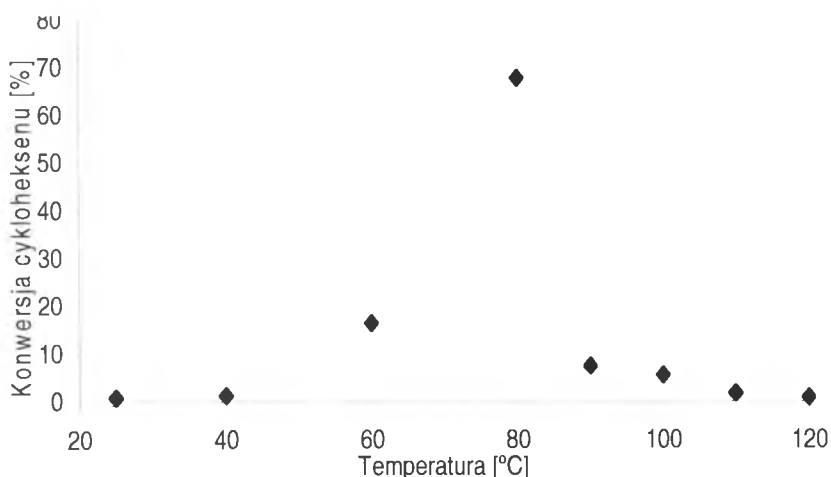
Najwyraźniej efekt ten nadal przeważa dla układu 0,1% Au/SiO<sub>2</sub>, w którym powierzchnię w zdecydowanej większości stanowi nośnik. Ponadto, w trakcie wytwarzania katalizatora, użycie mniejszej ilości prekursora w stosunku do nośnika skutkuje wytworzeniem klastrów Au o mniejszych rozmiarach. Dla takich klastrów Au istnieje większe prawdopodobieństwo ich deponowania w mikroporach krzemionki. Pomimo teoretycznie większej aktywności klastrów o mniejszych rozmiarach ich skuteczność jest mniejsza poprzez brak kontaktu między nimi a reagentami – niewielka dyfuzja reagentów do wnętrza porów.



Najwyższą konwersję wynoszącą 67,6% uzyskano dla katalizatora zawierającego 1,0% Au (TOF = 114 h<sup>-1</sup>). Następnie ze wzrostem ilości Au, TOF stale maleje aż do wartości TOF=9 h<sup>-1</sup> dla zawartości Au 5% oraz TOF = 4 h<sup>-1</sup> dla zawartości złota 10%. Efekt ten można wyjaśnić tym, że zwiększenie ilości Au zazwyczaj prowadzi równocześnie do zwiększenia rozmiarów powstających klastrów Au. Z kolei, dobrze znanym jest fakt, że istnieją klustery złota o optymalnej wielkości, które posiadają określoną aktywność katalityczną np., Tsukuda i wsp. opisuje badania działania klastrów złota zawierających 10, 18, 25, 39 i 85 atomów złota wykazując, że TOF w reakcjach utleniania cykloheksenu wzrasta ze wzrostem wielkości cząstek Au do 39 atomów, a następnie gwałtownie maleje. Autorzy opisali konwersję cykloheksenu osiągając 10% dla najlepszych katalizatorów [98]. Podobne prawidłowości zaobserwowano w innych reakcjach katalizowanych nanozłotem [99].

W badaniach dla optymalnego katalizatora zawierającego 1,0% Au na nośniku SiO<sub>2</sub> znaleziono produkty C<sub>6</sub> zawierające w produktach reakcji głównie 2-cykloheksen-1-on (53,5%), 2-cykloheksen-1-ol (26,7%) oraz trans-1,2-cykloheksanodiol (1,6%). Wśród otrzymanych produktów C<sub>6</sub> były również produkty otwarcia pierścienia (10,7%). W produktach nie stwierdzono natomiast tlenku cykloheksenu ani 1,2-cykloheksanodionu. Dla wszystkich badanych katalizatorów selektywności były porównywalne. Różnica między selektywnością nośnika katalizatora (SiO<sub>2</sub>) i badanymi katalizatorami są bardzo widoczne, co oznacza, że dla badanych układów zachodzą różne mechanizmy.

Do dalszych badań został wytypowany katalizator wykazujący najwyższą konwersję - zawierający 1% wag. Au/SiO<sub>2</sub> (Navia GOLD1, POCH S.A., Gliwice). Dla tego katalizatora przeprowadzono szczegółowe badania nad wpływem temperatury reakcji na konwersję cykloheksenu (rysunek 6).

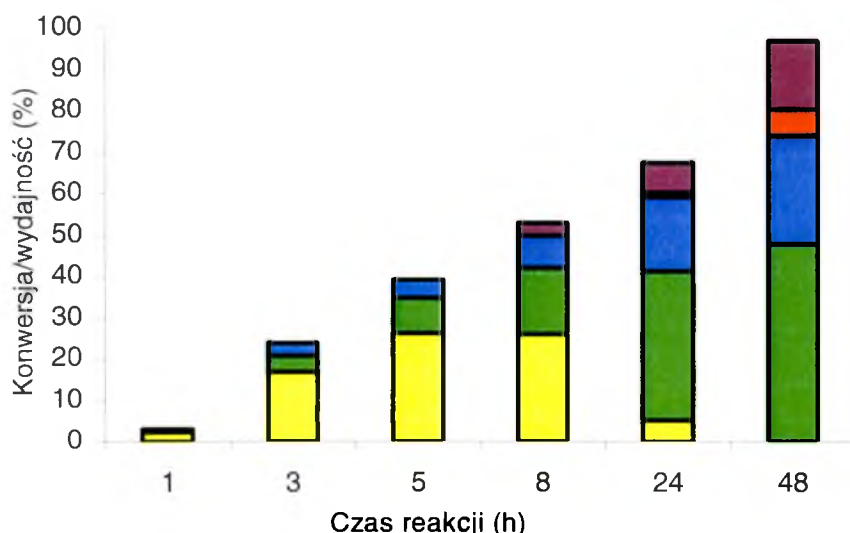


Rys. 6. Wpływ temperatury na konwersję cykloheksenu w reakcji utleniania dla katalizatora zawierającego 1% Au na SiO<sub>2</sub>: cykloheksen (5 mmol), H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (10 mmol), katalizator (2.0 μmol Au), czas reakcji 24 godziny.

Wszystkie reakcje badano w ciągu 24 godzin. Zarówno spadek jak i wzrost temperatury z wartości optymalnej 80 °C powodował szybki spadek konwersji. Wzrost temperatury do 90 °C zmniejszył konwersję do 7%. Dalszy wzrost temperatury spowodował dalszy spadek konwersji. Podobnie, spadek temperatury do 60 °C indukuje spadek konwersji do 17%. Dalszy spadek temperatury powodował spadek konwersji do zera. Gwałtowny spadek konwersji cykloheksenu obserwuje się między 80 i 90 °C, co można oczywiście skorelować z temperaturą wrzenia cykloheksenu (ok. 83 °C). Tak więc, gdy mieszaninę reakcyjną ogrzewa się powyżej temperatury wrzenia cykloheksenu, ewakuuje on z mieszaniny reakcyjnej (woda/cykloheksen/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/katalizator). Właściwie reakcja przebiega w układzie dwufazowym (cykloheksen-woda), ponieważ powyżej temperatury wrzenia niepolarnego cykloheksenu jego rozpuszczalność w wodzie drastycznie się zmniejsza. Zatem nie może on być skutecznie utleniony na katalizatorze. W rzeczywistości, mieszalność wody i cykloheksenu wydaje się być zasadniczym czynnikiem ograniczającym wydajność reakcji. Ponadto, w niższej temperaturze (60 °C) wodoronadtlenek cykloheksenyli (61%), 2-cykloheksen-1-onu (21%), 2-cykloheksen-1-olu (18%), to główne produkty C<sub>6</sub> utleniania, natomiast wraz ze wzrostem temperatury (90 °C) 2-cykloheksen-1-on (65%) i 2-cykloheksen-1-ol (35%) są jedynymi produktami reakcji.

W celu zbadania mechanizmu utleniania cykloheksenu na katalizatorze zawierającym 1% Au na SiO<sub>2</sub> przeprowadzono serię prób w temperaturze 80 °C starannie monitorując otrzymywane produkty reakcji po czasie od 1 godziny do 48

godzin. Jednocześnie rejestrowano również wpływ czasu reakcji na selektywność produktów C<sub>6</sub> oraz konwersję (rysunek 7).

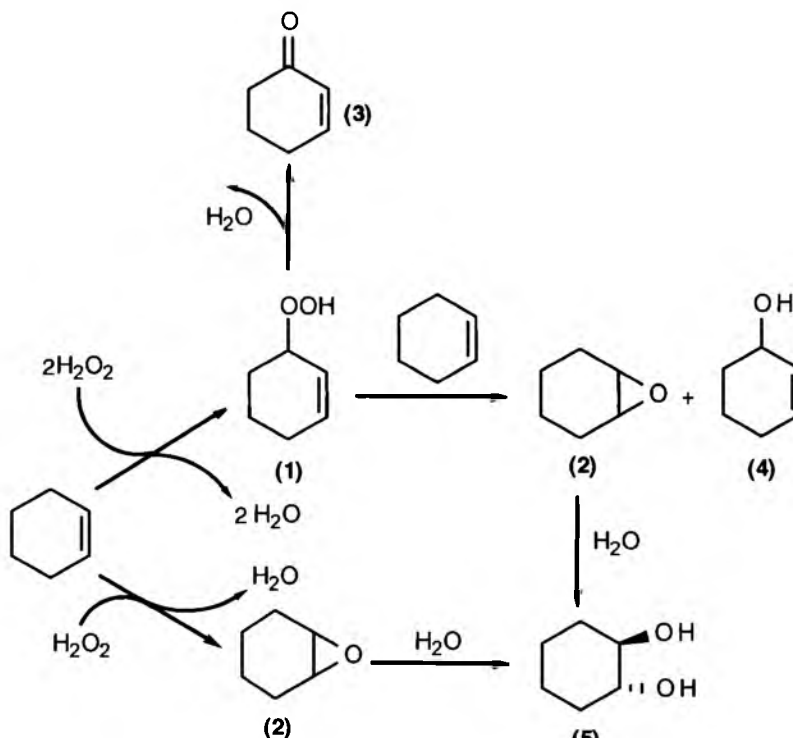


Rysunek 7. Wydajności poszczególnych produktów oraz całkowita konwersja cykloheksenu w reakcji z 30% wodnym roztworem H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> z wykorzystaniem 1% Au/SiO<sub>2</sub> w temperaturze 80 °C.   
• wodoronadtlenek cykloheksenyli (1), • 2-cykloheksene-1-on (3), • 2-cykloheksen-1-ol (4), • trans-1,2-cykloheksanodiol (5), • inne produkty C<sub>6</sub>.

Po 48 godzinach konwersja cykloheksenu osiągnęła 97%. Ponadto można zidentyfikować trzy etapy reakcji. W pierwszym (do około 3-ciej godziny), zaobserwowano wzrost konwersji do około 24% przy jednoczesnym wzroście wydajności wodoronadtlenku cykloheksenyli (1). Zaobserwowano również wzrost stężenia 2-cykloheksen-1-onu (3) i 2-cykloheksen-1-olu (4), jednak na niższym poziomie. Z drugiej strony, brak obecności w produktach tlenku cykloheksenu (2) oraz trans-1,2-cykloheksanodiolu (5) jest prawdopodobnie wynikiem tego, że w pierwszym etapie reakcji stężenie H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> było na tyle wysokie, że te produkty (jako przejściowe) ulegały dalszemu utlenieniu, aż do otrzymania produktów otwarcia pierścienia. W drugim etapie reakcji (od 3-ciej do 24-tej godziny) wydajność 2-cykloheksen-1-onu (3) i 2-cykloheksen-1-olu (4) rośnie gwałtownie (podwaja się) przy wzroście wydajności wodoronadtlenku cykloheksenyli (1) o około 30%, co sugeruje jego rozkład. Gwałtowny spadek ilości wodoronadtlenku cykloheksenyli w produktach jest wyraźnie obserwowany po 24 godzinach. Po upływie tego czasu, produkty otwarcia pierścienia oraz trans-1,2-cykloheksanodiol (5) pojawiają się wśród produktów. Kolejne 24 godziny trwa trzeci, końcowy etap reakcji, w którym zaobserwowano niewielki

wzrost 2-cykloheksen-1-onu (3), przy jednoczesnym wzroście ilości w produktach zarówno trans-1,2-cykloheksanodiolu (5), jak i produktów otwarcia pierścienia.

W oparciu o te wyniki, można zaproponować mechanizm (schemat 2), który wykazuje dużą zgodność z wcześniej opisanymi wynikami [100÷103].



Schemat 2. Mechanizm utleniania cykloheksenu.

Dwa pierwsze etapy pokazane w górnej części schematu prezentują reakcję utleniania przebiegającą przez wodoronadtlenek cykloheksenyli (1) do 2-cykloheksen-1-onu (3), podczas gdy dolna część przedstawia epoksydowanie prowadzące do diolu (5). Warto zaznaczyć, że w warunkach reakcji, w obecności 1% Au/SiO<sub>2</sub> i H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> zaobserwowano, że preferowaną drogą utleniania cykloheksenu przebiega poprzez wodoronadtlenek cykloheksenyli a nie przez epoksydowanie cykloheksenu do tlenku cykloheksenu. Tak więc, górna część mechanizmu jest tu dominująca. W niższych temperaturach (40 do 60 °C), obserwowano wodoronadtlenek cykloheksenyli jako produkt przejściowy a powyżej 80 °C jako produkty utleniania otrzymuje się 2-cykloheksen-1-on (3) i 2-cykloheksen-1-ol (4). Selektywność katalizatora została również potwierdzona przez przeprowadzenie reakcji bez katalizatora lub opcjonalnie w obecności wyłącznie nośnika (SiO<sub>2</sub>), dla których z niewielką wydajnością jako jedyny produkt reakcji otrzymano diol (5) (patrz tabela 1). Ten fakt oraz brak w produktach

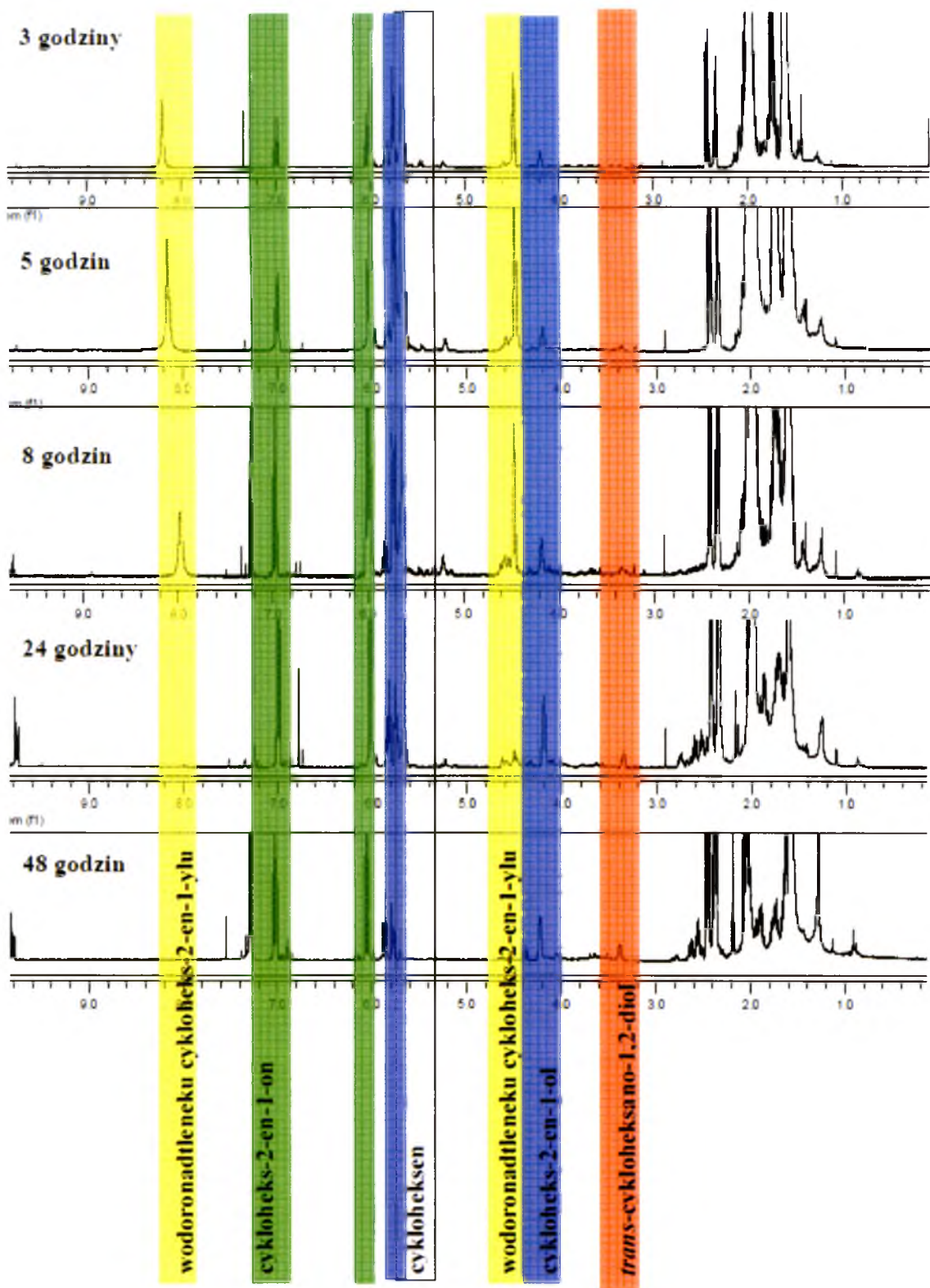
2-cykloheksen-1-onu (3) i (4) 2-cykloheksen-1-olu wskazuje na mechanizm reakcji przebiegający poprzez etap epoksydacji cykloheksenu (dolna część mechanizmu pokazana na schemacie 1), który jest również typowy dla katalitycznego utleniania cykloheksenu przy pomocy  $H_2O_2$  w układach niezawierających nanozłota, np. utlenianie cykloheksenu za pomocą  $H_2O_2$  w kokatalitycznym układzie octanu amonu w połączeniu z katalizatorem manganowo-porfirynowym prowadzi do powstania 91% tlenu cykloheksenu (2) i jedynie 1% 2-cykloheksen-1-onu (3) oraz 3% cykloheksen-1-olu (4) [104]. Podobnie heteropolianiony cynku zostały zastosowane jako efektywne katalizatory do utleniania cykloheksenu oraz utleniania innych alkenów zapewniając wysoką selektywność powstawania epoksydów w zakresie od 80% do 100%.

Badania wykazały, że układ utleniający posiada wysoką aktywność w pobliżu, lecz poniżej temperatury wrzenia cykloheksenu. Był to jednak przypadek, gdzie w niskich temperaturach polarny cykloheksen tworzy z wodą niemieszający się układ dwufazowy, co utrudnia jego efektywną konwersję.

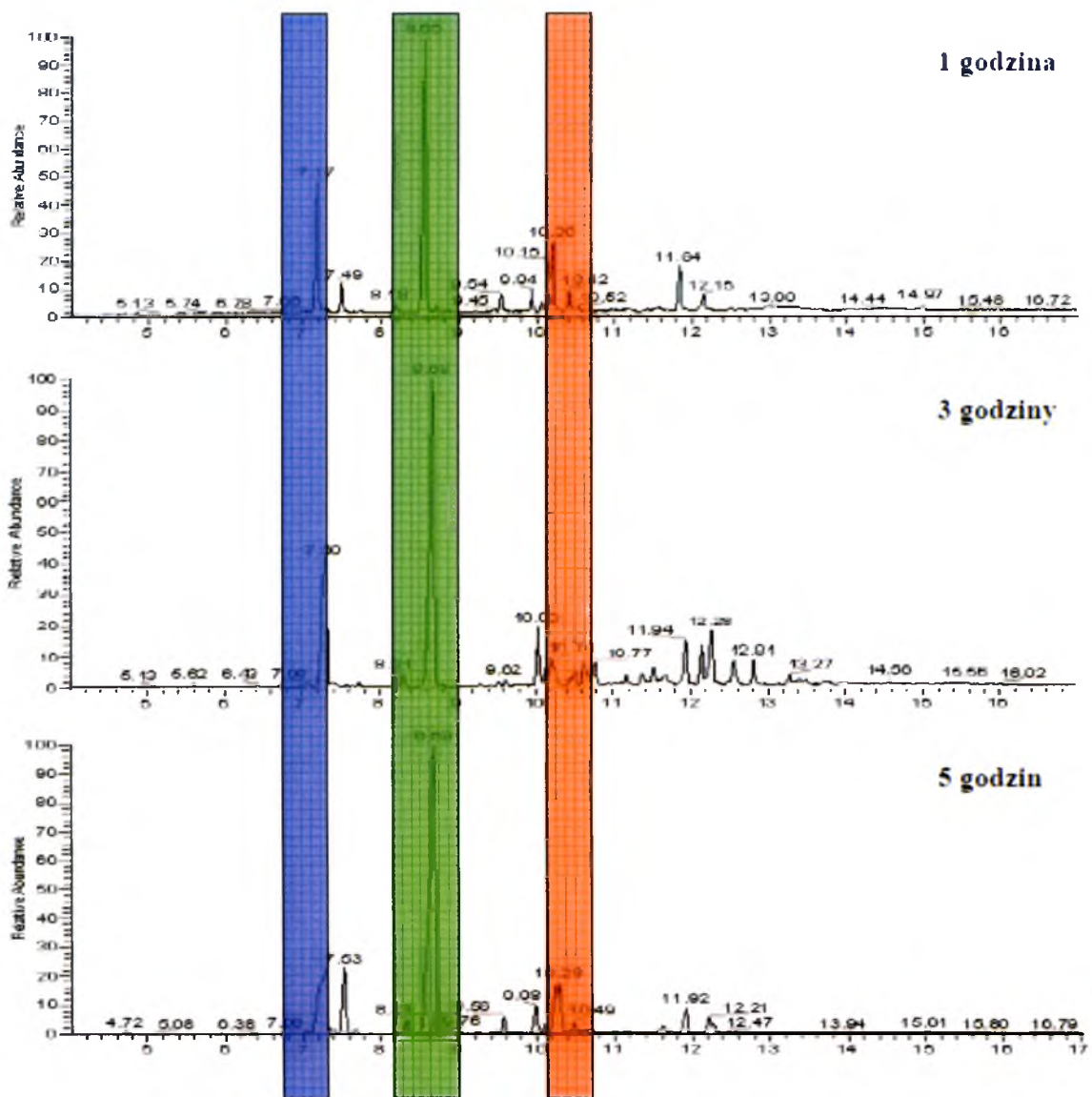
Kolejnym ważnym czynnikiem decydującym o konwersji jest dostępność katalizatora. W przypadku utleniania cyklooktenu na katalizatorze Au/grafit [105] oraz podczas utleniania stilbenu na katalizatorze Au/TiO<sub>2</sub>:Gd<sup>3+</sup> [106] z TBHP obserwuje się efekt tzw. indukcji tlenowej. Bawaked i wsp. zaobserwowali, że okres indukcyjny może być znacznie skrócony, jeśli zwiększy się ilość TBHP, przy czym konwersja osiągnęła tą samą wartość po tym samym czasie reakcji, niezależnie od ilości użytego TBHP. Tak więc efekt ten jest związany wyłącznie z aktywacją powierzchni katalizatora przez inicjator (TBHP), co osiąga się szybciej w przypadku użycia większej ilości inicjatora (TBHP).

W eksperymentach objętych niniejszą pracą nie zaobserwowano okresu indukcji, co jest zgodne z wynikami Mendezza i wsp. [106] uzyskanymi dla katalizatorów na nośniku SiO<sub>2</sub>.

Rysunek 8 ilustruje widmo <sup>1</sup>H NMR przedstawiające skład produktów mieszaniny poreakcyjnej w czasie od 3 do 48 godzin. Rysunki 9 i 10 przedstawiają widma GC dla 1,0% Au/SiO<sub>2</sub>, temperatura 80°C, czas reakcji od 1 do 48 godzin. Na rysunku 11 przedstawione są widma MS dla 1,0% Au/SiO<sub>2</sub>, temperatura 80°C, czas reakcji 1 do 24 godziny. Rysunek 12 przedstawia widma <sup>13</sup>C NMR produktów mieszaniny poreakcyjnej po 8 i 24 godzinach.

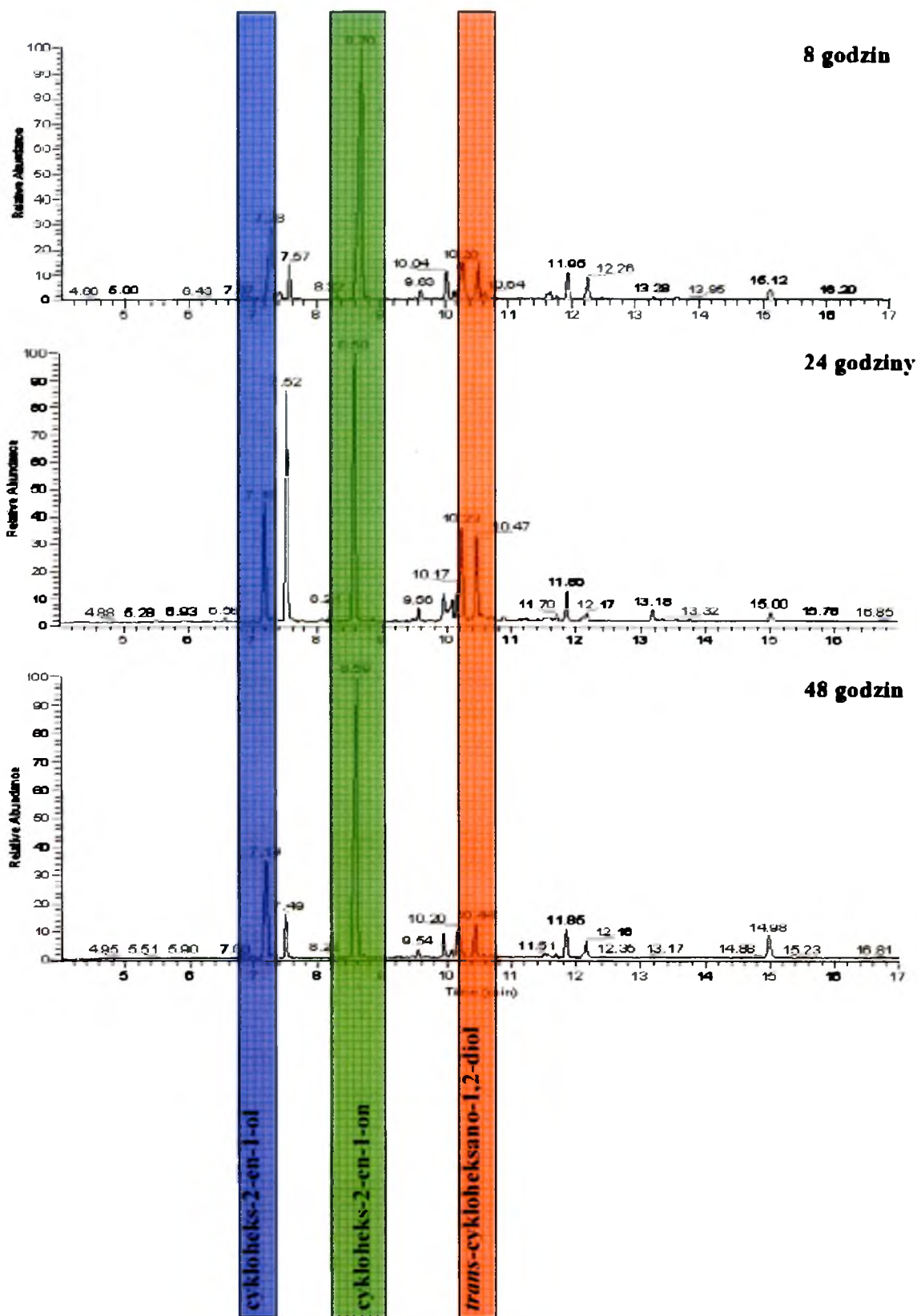


Rys. 8. Widmo  $^1\text{H}$  NMR przedstawiające skład produktów mieszaniny poreakcyjnej w czasie od 3 do 48 godzin. Kolorami zaznaczono sygnały związane z określonymi produktami.



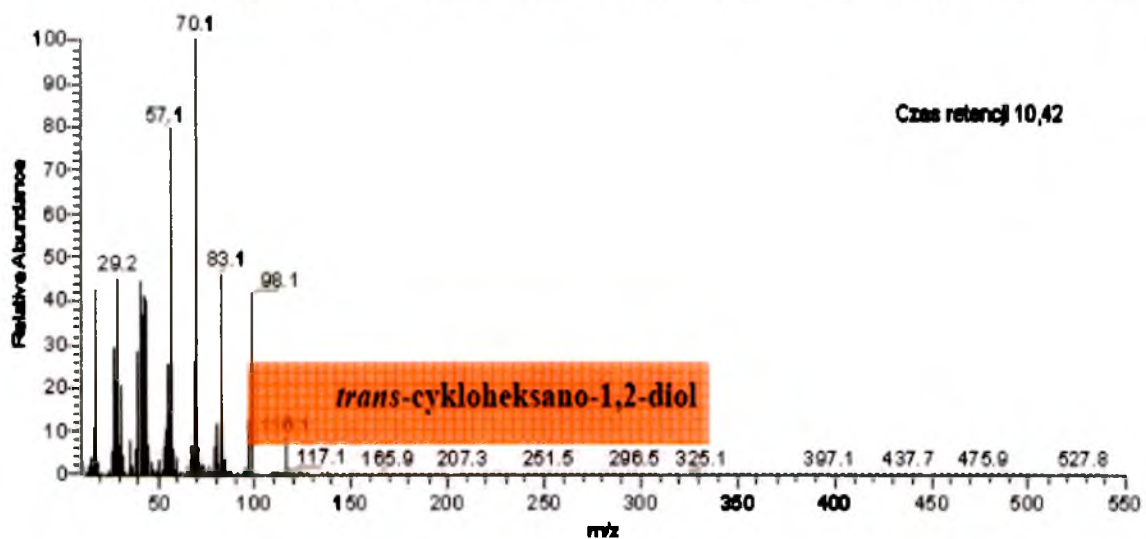
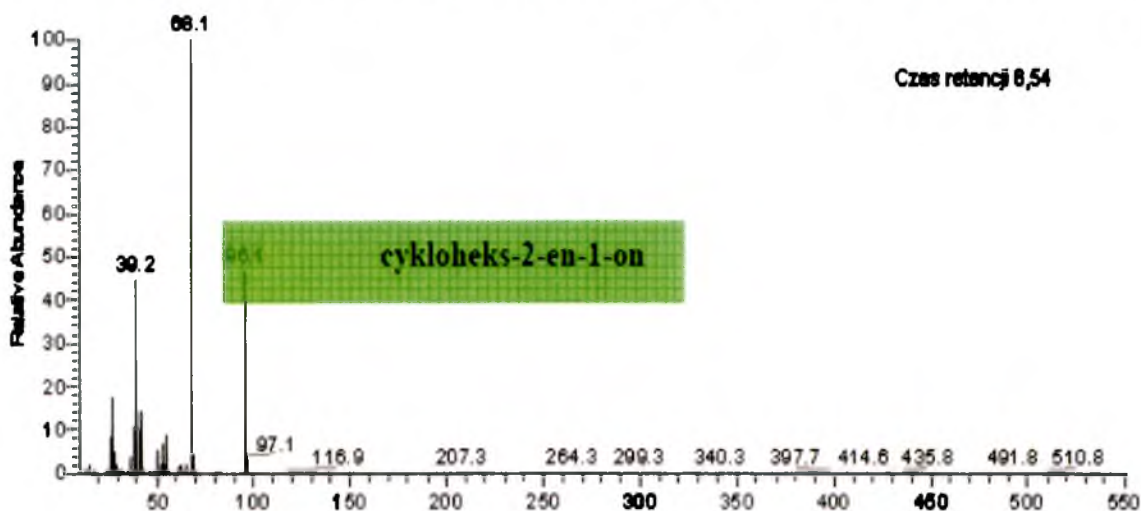
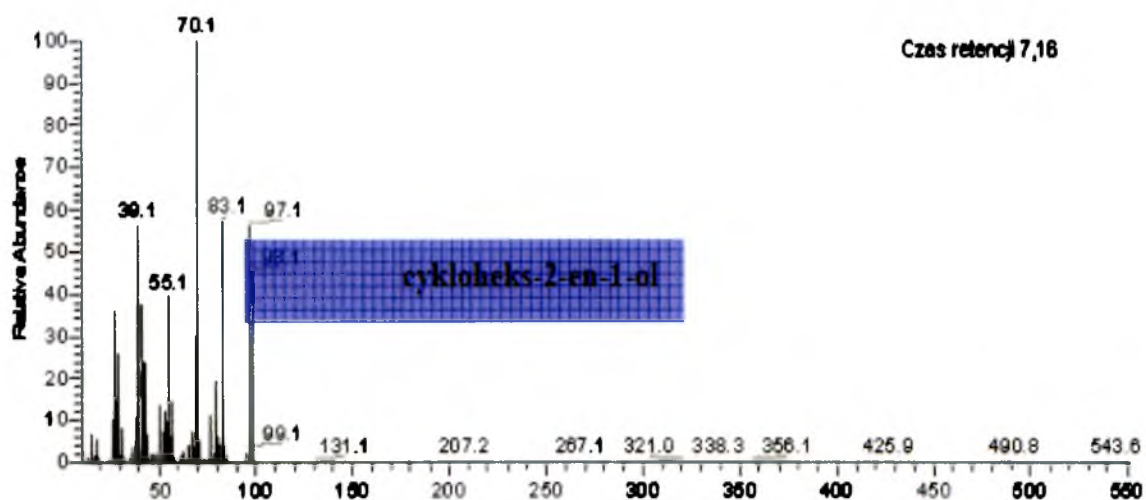
Rys. 9. Widma GC dla 1,0% Au/SiO<sub>2</sub>, temperatura 80°C, czas reakcji od 1 do 5 godzin. Kolorami zaznaczono sygnały związane z określonymi produktami.



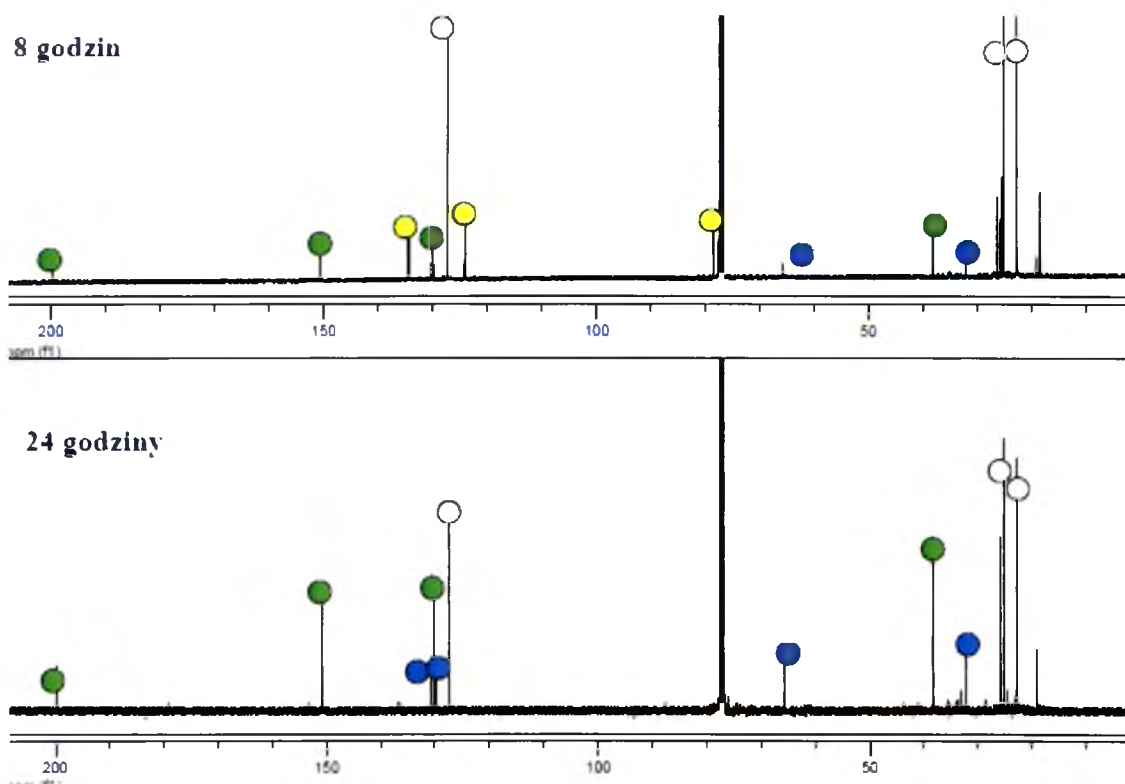


Rys. 10. Widma GC dla 1,0% Au/SiO<sub>2</sub>, temperatura 80°C, czas reakcji od 8 do 48 godzin. Kolorami zaznaczono sygnały związane z określonymi produktami.





Rys. 11. Widma MS dla 1,0% Au/SiO<sub>2</sub>, temperatura 80°C, Czas reakcji 1 do 24 godziny.



Rys. 12. Widma  $^{13}\text{C}$  NMR produktów mieszaniny poreakcyjnej po 8 i 24 godzinach. wodoronadtlenek cykloheksenyli (1), • 2-cykloheksene-1-on (3), • 2-cykloheksen-1-ol (4).

#### 4.5.1.2. Utlenianie cykloheksenu w polu mikrofalowym

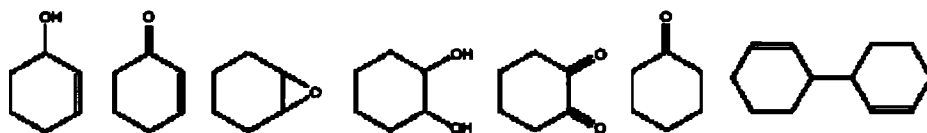
Przeprowadzono próby utleniania cykloheksenu w układach zawierających obok węglowodoru, rozpuszczalnik (toluen lub 1,2-dimetylobenzen lub 1,3-dimetylobenzen lub 1,4-dimetylobenzen lub 1,2,3,4-tetrametylobenzen lub inne), katalizator, inicjator (TBHP lub wodoronadtlenek kumenu), utleniacz (wodny roztwór  $\text{H}_2\text{O}_2$ ). Reakcje przeprowadzane były w reaktorze mikrofalowym. Czas reakcji wynosił od 6 do 20 minut. Produkty reakcji były analizowane metodą GC-MS uzupełnioną bazą danych widm masowych dla odpowiednich struktur. Maksymalne stopnie konwersji dla tych warunków wynosiły poniżej 15%.

#### 4.5.1.3. Utlenianie cykloheksenu w polu ultradźwięków

Przeprowadzono próby utleniania cykloheksenu w układach zawierających obok węglowodoru, rozpuszczalnik (toluen lub 1,2-dimetylobenzen lub 1,3-dimetylobenzen lub 1,4-dimetylobenzen lub 1,2,3,4-tetrametylobenzen lub inne), katalizator, inicjator

(TBHP lub wodoronadtlenek kumenu), utleniacz (powietrze). Próby prowadzone były pod ciśnieniem 6 atmosfer w czasie od 2 do 6 godzin w polu ultradźwięków. Temperatury reakcji wynosiły od 20 do 60 °C. Produkty reakcji były analizowane metodą GC-MS.

Zaobserwowano wpływ rozpuszczalnika na wydajność i selektywność prowadzonych reakcji. Stopnie konwersji wynosiły poniżej 15% a wyniki nie były powtarzalne. Otrzymane produkty odpowiadały produktom otrzymanym w polu mikrofalowym (rysunek 13).



Rysunek 13. Główne produkty utleniania cykloheksenu w polu mikrofalowym oraz w polu ultradźwięków

#### 4.5.1.4. Utlenianie cykloheksenu w obecności środków powierzchniowo-czynnych

Duża rola jaką odgrywa TBHP, w szczególności na hydrofobowej powierzchni grafitu sugeruje, że dostępność katalizatora ma kluczowe znaczenie dla przebiegu reakcji. Tak więc w następnym etapie prób sprawdzono, czy można zwiększyć aktywność katalizatora przez zastosowanie jonowych lub niejonowych środków powierzchniowo-czynnych, które powinny poprawić zwilżalność SiO<sub>2</sub> będącej nośnikiem katalizatora oraz samego katalizatora (tabela 5).

Tabela 5. Wpływ dodatku surfaktanta (0,05%) na konwersję cykloheksenu<sup>a</sup> w temperaturze pokojowej.

Środek powierzchniowo-czynny	Konwersja (%)	TON <sup>b</sup>	TOF <sup>c</sup> (h <sup>-1</sup> )
SDS <sup>d</sup>	55.0	2906	121
Sulforokanol	50.0	2522	105
Triton X-100	29.8	1575	65
Rokafenol N8	27.5	1453	60
PEG 400	29.0	1393	58
PEG 5000	10.0	492	20

<sup>a</sup> Wszystkie reakcje prowadzono w układzie: 1 ml 30% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, 0,5 ml cykloheksenu w obecności 1.0% Au/SiO<sub>2</sub> w temperaturze pokojowej. Czas reakcji: 24 godziny.

<sup>b</sup> TON (Turnover number – ilość cykli katalitycznych) – przeliczana na całkowitą zawartość złota w materiale.

<sup>c</sup> TOF (Turnover frequency – częstotliwość cykli katalitycznych) - przeliczana na całkowitą zawartość złota w materiale.

<sup>d</sup> dodecylosiarczan sodu.

Dodatek dodecylosiarczanu sodu pozwolił uzyskać 55% konwersję w temperaturze pokojowej, w wyniku czego otrzymano 2-cykloheksen-1-ol (4) z 80% selektywnością. W mieszaninie reakcyjnej obserwowano także trans-1,2-cykloheksanodiol (5), a także produkty otwarcia pierścienia. Zastosowanie niejonowych środków powierzchniowo-czynnych, takich jak Triton X-100 i PEG 400 doprowadziło do 30% konwersji cykloheksenu i otrzymanie diolu (5) ze 100% selektywnością. Warto zauważyć, że biorąc pod uwagę zwilżalności heterogenicznych układów Au/grafit w porównaniu z Au/SiO<sub>2</sub>, ten ostatni układ rozwiązuje problem dostępności. Podczas gdy hydrofobowy grafit zastosowany jako nośnik sprzyja dostępności substratów niepolarnych, hydrofilowy nośnik SiO<sub>2</sub> preferuje te polarne, np. H<sub>2</sub>O. Ponieważ katalizator jest trwale osadzony na nośniku, lepsza zwilżalność nośnika sprzyja również lepszej dostępności katalizatora. Podsumowując, lepszą dostępność katalizatora zapewniono poprzez dodanie środków powierzchniowo-czynnych. Nie zaobserwowano okresu indukcji zarówno w reakcjach prowadzonych bez środków powierzchniowo-czynnych, jak i w reakcjach, w których był dodatkowo zastosowany surfaktant.

Warto w tym miejscu podkreślić znaczenie opisanego eksperymentu, który jest pierwszym udanym dwufazowym (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/cykloheksen) procesem utleniania cykloheksenu na nanozłocie.

#### 4.5.2. Utlenianie D-glukozy

Kwas D-glukonowy jest ważnym produktem w przemyśle spożywczym, jak również posiada zastosowania farmaceutyczne i jest produkowany w wyniku enzymatycznego utleniania D-glukozy w szacunkowej ilości 60000 ton rocznie [107].

W przeciwieństwie do cykloheksenu, który jest niepolarny, D-glukozę można łatwo rozpuścić w wodzie, co w sposób naturalny odpowiada opracowanemu przez mnie układowi katalitycznemu opartemu na nośniku hydrofilowym (SiO<sub>2</sub>). Układ taki powinien preferować polarny rozpuszczalnik używany w reakcji. Takim właśnie rozpuszczalnikiem jest woda. Ostatnio obszernie badane są modelowe reakcje utleniania D-glukozy [13,39].

Stosunek molowy D-glukozy/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 1:1 zapewniał 25% konwersji i 80% selektywności, podczas gdy zastosowanie stosunku molowego 1:6 dało ilościową konwersję, z zachowaniem 80% selektywności dla otrzymanego kwasu D-glukonowego. Przeprowadzono badanie wpływu stosunku molowego H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> do D-glukozy

(dla czasu reakcji 24 godziny) a wyniki przedstawiono na rys. 15. Poprzez zwiększenie stosunku molowego nadtlenu wodoru do D-glukozy od 4 do 6 konwersja wzrosła do 100% w czasie 1 godziny w temperaturze pokojowej (rys. 15). Dalszy wzrost ilości nadtlenu wodoru (8 mmoli) dał 100% konwersji w czasie 15 min ( $\text{TOF} = 9600 \text{ h}^{-1}$ ) w tych samych warunkach. Prowadzenie reakcji w temperaturze pokojowej pozwoliło uzyskać wysokie konwersje i selektywności, eliminując jednocześnie powstawanie produktów ubocznych reakcji (fruktozę, mannozę, aldehyd glikolowy, sorbitol, maltozę), które były obserwowane w reakcjach prowadzonych w temperaturach  $50\div 60 \text{ }^{\circ}\text{C}$  z wykorzystaniem układów katalitycznych Au/C [25]. To wyraźnie pokazuje potencjał badanego układu katalitycznego, który oferuje wyraźną przewagę nad wcześniej badanymi układami.

Stabilność układu katalitycznego 1% Au/SiO<sub>2</sub> jako katalizatora utleniania D-glukozy pokazano na rys. 17. Za pomocą wirowania można w prosty sposób oddzielić katalizator od mieszaniny poreakcyjnej i ponownie wykorzystać go w kolejnych reakcjach. Przy czwartym użyciu odzyskanego katalizatora w reakcji utleniania D-glukozy, katalizator nadal pozostał aktywny, co pokazuje doskonale możliwości jego ponownego wykorzystania. Aktywność katalizatora użytego ponownie po raz piąty stopniowo spadła ze 100% do 85% w piątej syntezie, przy czym selektywność nie zmieniła się w porównaniu z poprzednimi próbami. Ponieważ prace prowadzone były w małej skali, istnieje możliwość, że ten wynik można znacznie poprawić przy większej skali prowadzenia reakcji lub przez zoptymalizowanie poszczególnych etapów przygotowania doświadczeń.

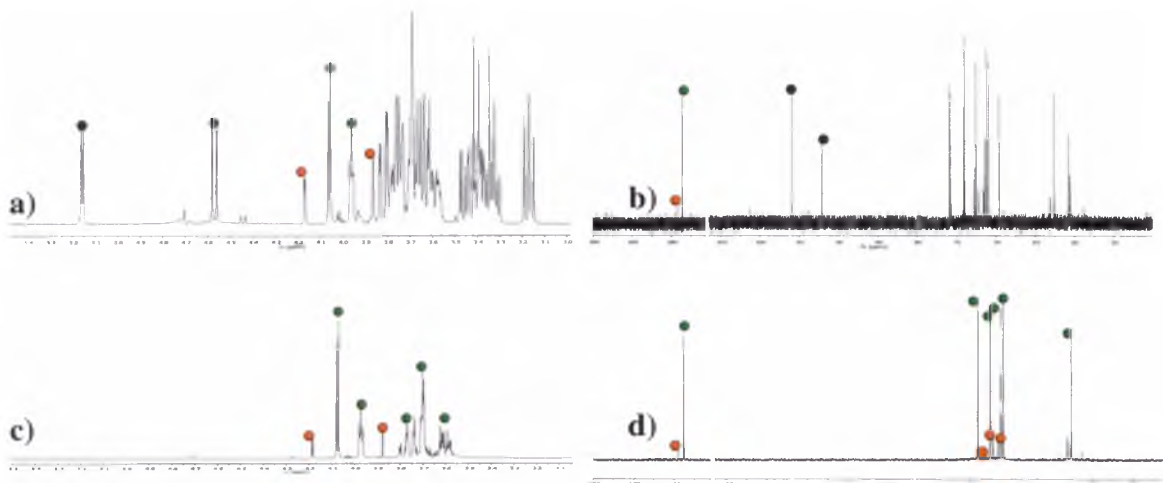
Wyniki te wskazują, że ilość metalu ługowanego z katalizatora jest bardzo niewielka, co prawdopodobnie w sposób zanedbywany wpływa na całkowitą aktywność katalizatora w reakcji utleniania D-glukozy.

Na rysunku 14 przedstawiono widma <sup>1</sup>H NMR oraz <sup>13</sup>C NMR produktów utleniania glukozy dla reakcji prowadzonych z różnymi nadmiarami molowymi utleniacza.

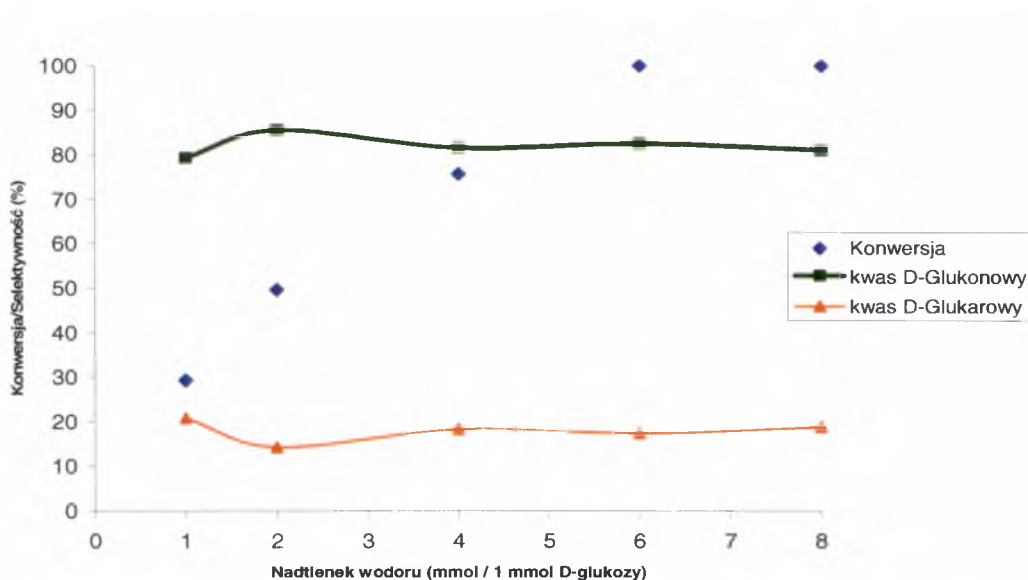
Rysunek 15 obrazuje wpływ nadmiaru nadtlenu wodoru użytego w reakcji na konwersję glukozy i selektywność otrzymywanych produktów. Należy zauważyć, że selektywność produktów (kwasu glukonowego i kwasu glukarowego) jest praktycznie stała i wynosi odpowiednio 80% i 20%.

Na rysunku 16 przedstawiono wpływ czasu reakcji na stopień konwersji D-glukozy i selektywność produktów utlenienia.

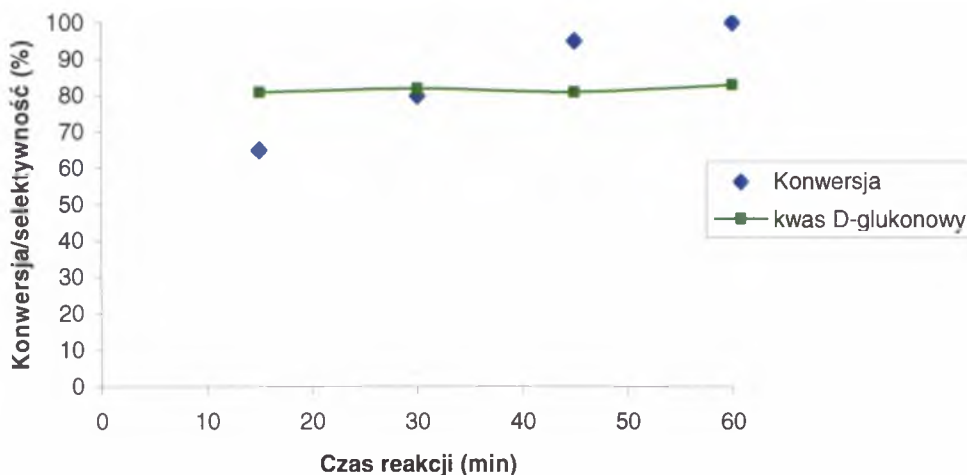
Rysunek 17 przedstawia odtwarzalność katalizatora w reakcji utleniania D-glukozy. Eksperyment ten dowodzi możliwości ponownego wykorzystania katalizatora w kolejnych reakcjach.



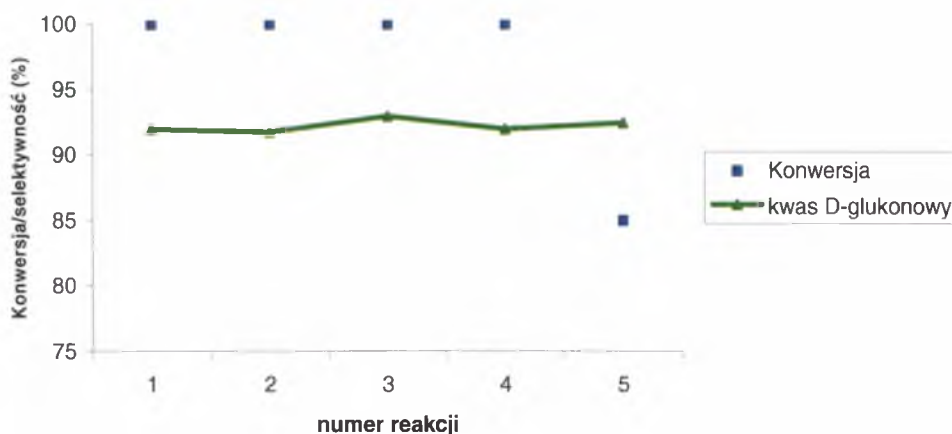
Rysunek 14. Widma NMR  $^1\text{H}$  i  $^{13}\text{C}$  produktów dla 2 mmol  $\text{H}_2\text{O}_2$  (a i b) oraz 8 mmol  $\text{H}_2\text{O}_2$  (c i d), • D-glukoza, • sól sodowa kwasu D-glukonowego, • sól sodowa kwasu D-glukarowego.



Rysunek 15. Wpływ nadmiaru nadtlenku wodoru w reakcji utleniania D-glukozy na konwersję i selektywność. Warunki reakcji: katalizator 1 %  $\text{Au}/\text{SiO}_2$ , temperatura pokojowa, czas reakcji – 24 godziny.



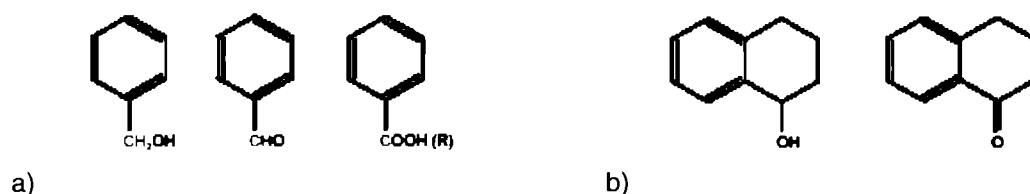
Rysunek 16. Wpływ czasu reakcji na stopień konwersji D-glukozy i selektywność. Warunki reakcji: katalizator 1 % Au/SiO<sub>2</sub>, stosunek molowy (D-glukoza:H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) 1:6, temperatura pokojowa.



Rysunek 17. Odtwarzalność katalizatora w reakcji utleniania D-glukozy. Warunki reakcji: katalizator 1 % Au/SiO<sub>2</sub>, stosunek molowy (D-glukoza:H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) 1:8, temperatura pokojowa, czas reakcji 30 minut.

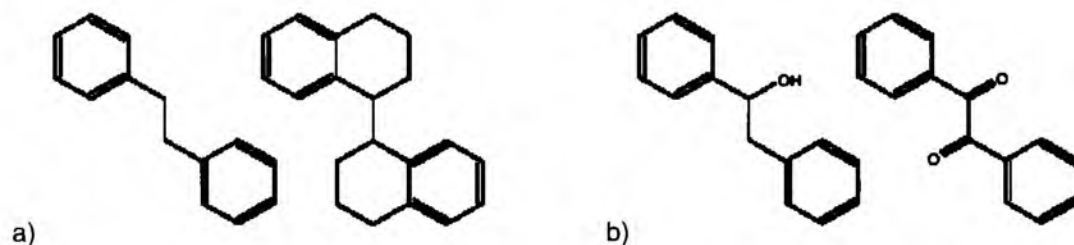
#### 4.5.3. Utlenianie rozpuszczalników

Przeprowadzając próby utleniania cykloheksenu (w polu ultradźwięków oraz w polu mikrofalowym) w rozpuszczalnikach organicznych, takich jak metylo pochodne benzenu lub 1,2,3,4-tetrachydronaftalen, zaobserwowano obok produktów utleniania cykloheksenu również produkty powstające w wyniku utleniania zastosowanych w reakcjach rozpuszczalników. Produktami utleniania takich rozpuszczalników mogą być alkohole, aldehydy, ketony, kwasy karboksylowe lub estry powstające w wyniku reakcji następczych (rysunek 18).



Rysunek 18. Produkty utleniania rozpuszczalników a) toluenu i b) 1,2,3,4-tetrahydronaftalenu

Powstające przejściowo rodniki mogą również rekombinować tworząc bardziej złożone struktury, które z kolei mogą ulegać reakcjom utleniania (rysunek 19).



Rysunek 19. Produkty rekombinacji rodników powstających podczas utleniania toluenu oraz 1,2,3,4-tetrahydronaftalenu a) i produkty utleniania powstającego z rekombinacji rodników benzytowych 1,2-difenyloetanu.

Wyniki te wpłynęły na decyzję o próbie wyeliminowania dodatkowych rozpuszczalników w kolejnych reakcjach utleniania.

#### 4.5.4. Utlenianie alkoholi

Wykorzystując katalizatory zawierające nanozłoto przeprowadzono szereg prób utleniania alkoholi monowodorotlenowych, zarówno pierwszorzędowych jak i drugorzędowych oraz glikolu etylenowego [108]. Istotnym wyzwaniem technologicznym jest na przykład utlenianie katalityczne gliceryny, które może prowadzić do bardzo cennych produktów [109].

We współpracy z magistrantami Zakładu Chemii Organicznej od kilku lat prowadzę próby utleniania alkoholi na nanozłocie [110]. Reakcje prowadzone były w łagodnych warunkach ciśnienia i temperatury, zarówno w układach klasycznych, jak i w reaktorze mikrofalowym (CEM-DISCOVERY). Jako utleniacz używano tlenu atmosferycznego, zaś jako inicjatorów wodoronadtlenków organicznych i nadtlenków nieorganicznych. Otrzymane wyniki nie były jednoznaczne i wymagają przeprowadzenia dokładniejszych badań, jednak wskazują zarówno na aktywność katalizatorów zawierających nanozłoto, jak również na możliwość ich wykorzystania w reakcjach utleniania alkoholi.

W wyniku przeprowadzonych prób utleniania alkoholi z wykorzystaniem katalizatorów zawierających nanozłoto na nośnikach metalicznych, stosując jako



utleniacz wodny roztwór nadtlenu wodoru, w wielu przypadkach zaobserwowano roztwarzanie nośnika w warunkach prowadzenia reakcji. Znane są metody otrzymywania soli (zarówno kwasów organicznych, jak i nieorganicznych) w wyniku roztwarzania metali w obecności mieszaniny kwasów i roztworów wodnych  $H_2O_2$ . W pierwszym etapie katalizowana reakcja utleniania alkoholi pierwszorzędowych (często również innych alkoholi i związków) powoduje powstanie kwasów karboksylowych, które w drugim etapie, wobec nadtlenu wodoru powodują roztwarzanie metalu (nośnika). Dodatkowymi niekorzystnymi zjawiskami stają się tutaj: możliwy katalityczny rozkład utleniacza pod wpływem powstałych jonów (np.  $Cu^{+2}$ ) oraz aglomeracja uwolnionych w procesie roztwarzania nośnika nanocząstek złota. Ubytek utleniacza połączony z roztwarzaniem nośnika (co w konsekwencji prowadzi do aglomeracji nanozłota) powoduje zakończenia reakcji ze względu na brak jednego z substratów (utleniacza).

Wykonana przeze mnie próba roztwarzania nośnika (Cu) w kwasie propionowym z dodatkiem  $H_2O_2$  daje wynik pozytywny - cała miedź uległa roztworzeniu. Dodatkowo, problemem analitycznym może być wiązanie kwasu w postaci estrów.

#### 4.5.5. Utlenianie gliceryny<sup>1</sup>

Do badań przygotowano nanokatalizatory złota osadzone na różnych nośnikach m. in. Ni, CuO,  $V_2O_5$ ,  $Co_2O_3$ ,  $Mg(OH)_2$ , C,  $SiO_2$ , Orisil<sup>®</sup> o zróżnicowanej zawartości procentowej metalu. Dla zadanego układu utleniającego wyselekcjonowano kilka najbardziej aktywnych i trwałych nanokatalizatorów. Najlepsze okazały się te, które zostały osadzone na nośnikach krzemionkowych. W przeprowadzonym eksperymencie utlenianie gliceryny realizowano w układzie polarnym stosując jako utleniacz 30 %  $H_2O_2$ , pomocniczo zawieszając nanokatalizator złota z zastosowaniem ultradźwięków. Mieszaniny poreakcyjne badano z użyciem technik  $^1H$  i  $^{13}C$  NMR oraz MALDI MS.

Z przeprowadzonych badań utleniania gliceryny wynika, że dla zastosowanego układu katalizatory zawierające nanozłoto na nośnikach:  $Mg(OH)_2$ , C,  $Co_2O_3$  wykazują minimalną aktywność, natomiast nośniki takie jak:  $V_2O_5$ , Ni, Cu, CuO w zastosowanym układzie ulegają roztworzeniu (tabela 6). Prawdopodobną przyczyną roztwarzania jest tworzenie się kwasów karboksylowych (w pierwszej fazie utleniania pierwszorzędowych grup hydroksylowych), które z kolei utleniają się do reaktywnej formy nadkwasu

---

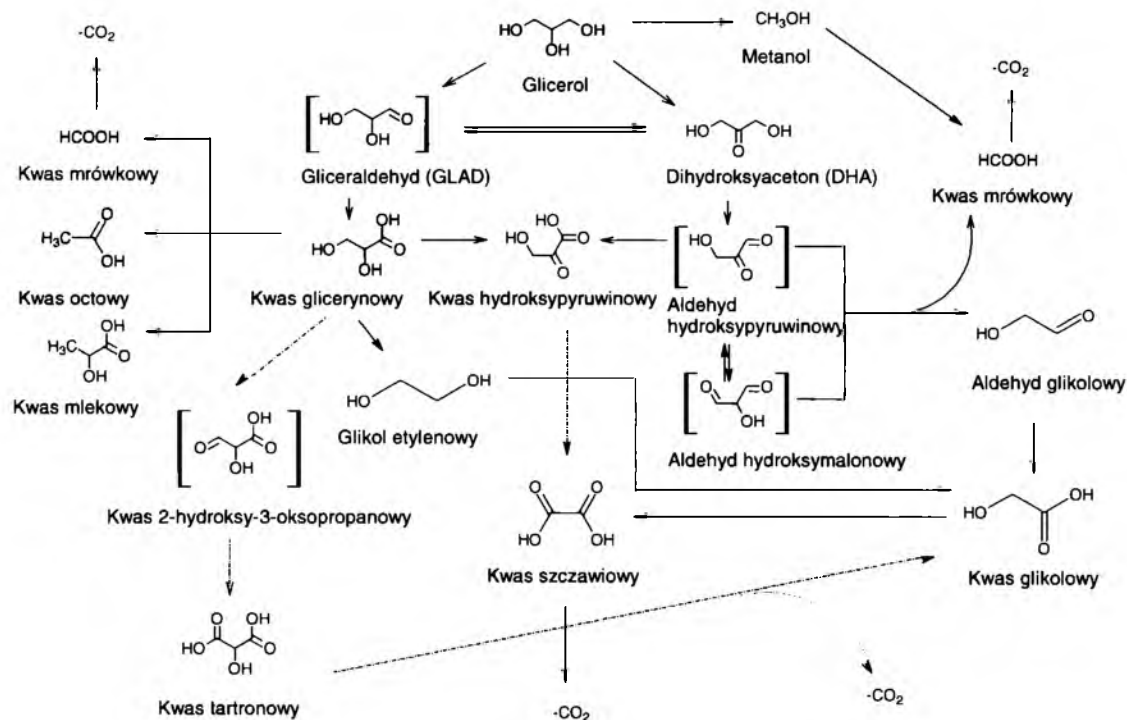
<sup>1</sup> Studium badawcze wykonane we współpracy z mgr Maciejem Kapkowskim

karboksylowego, utleniającego i reagującego z metalem np. z miedzią tworząc sól miedzi(II). Powstające w reakcji jony metali, np.  $\text{Cu}^{2+}$  katalizują rozkład  $\text{H}_2\text{O}_2$ , co prowadzi do zakończenia reakcji ze względu na brak utleniacza oraz do ubytku masy próbki. W przypadku utleniania w obecności nanokatalizatora na nośniku typu  $\text{SiO}_2$ , Orisilu<sup>®</sup> czy C nie zaobserwowano tego problemu. Podczas oznaczania Ni oraz CuO zaobserwowano, że po 24 godzinach wynik oznaczenia jest niższy niż po 3 godzinach. Prawdopodobnie wynika to z tego, iż w temperaturze prowadzenia reakcji tj.  $80\text{ }^\circ\text{C}$  (w niższych temperaturach efekt był również widoczny) po całkowitym rozтворzeniu nośnika następowała redukcja jonów  $\text{Ni}^{2+}$  oraz  $\text{Cu}^{2+}$ . Potwierdzeniem tej teorii może być fakt zaobserwowania po zakończeniu reakcji (prowadzonej przez 3 godziny) intensywnego, niebieskiego (dla miedzi) i zielonego (dla niklu) zabarwienia mieszaniny poreakcyjnej oraz całkowity zanik tego zabarwienia dla miedzi po 24 godzinach z jednoczesnym pokryciem mieszaniny magnetycznego metaliczną miedzią, jak również wyraźna zmiana zabarwienia mieszaniny poreakcyjnej w przypadku niklu. Oznaczenia ubytków masy katalizatora dla niklu dokonano metodami kompleksometrycznymi dla miedzi metodą Absorpcyjnej Spektrometrii Atomowej (ASA) techniką płomieniową na urządzeniu Solaar M6, TJA Solutions. Drugim czynnikiem przemawiającym za tą teorią jest fakt nie zaobserwowania na widmach  $^1\text{H}$  i  $^{13}\text{C}$  NMR pików charakterystycznych dla kwasu mrówkowego, co może oznaczać, że uległ on dekarboksylacji, jednocześnie pełniąc rolę reduktora jonów metali.

Największą aktywność katalityczną obserwowano dla 1,25% Au/Orisil otrzymując jako główne produkty: kwas octowy, kwas mrówkowy oraz kwas glicerynowy.  $^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{D}_2\text{O}$ ): kwas octowy  $\delta = 2.14$  (s, 3H), kwas glicerynowy  $\delta = 4.47$  ppm (t, 1H,  $J = 3,8$  Hz);  $\delta = 4.11$  ppm (dd, 1H,  $J = 7,5$  Hz;  $J = 15,5$  Hz);  $\delta = 3.72$  ppm (dd, 1H,  $J = 7,7$  Hz;  $J = 11,7$  Hz;), oraz kwas mrówkowy  $\delta = 8.15$  ppm (s, 1H).  $^{13}\text{C}$  NMR (100 MHz,  $\text{D}_2\text{O}$ ): kwas octowy  $\delta = 18.50, 175.51$  ppm; kwas mrówkowy  $\delta = 166.5$  ppm oraz kwas glicerynowy  $\delta = 62.93, 70.04, 175.85$  ppm. Najlepszą selektywność uzyskano dla 1,0% Au/ $\text{SiO}_2$  gdzie jedynym otrzymanym produktem utleniania był kwas octowy.  $^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{D}_2\text{O}$ ): kwas octowy  $\delta = 2.14$  ppm (s, 3H).  $^{13}\text{C}$  NMR (100 MHz,  $\text{D}_2\text{O}$ ): kwas octowy  $\delta = 18.53, 175.54$  ppm. Zidentyfikowane produkty utleniania glicerolu dla różnych czasów reakcji potwierdzają proponowane mechanizmy utleniania opublikowane dotychczas w literaturze (schemat 3).

Tabela 6. Oznaczenia ubytku masy nośnika dla katalizatorów zawierających nanozłoto osadzone na Ni, Cu, CuO oraz Co<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Warunki reakcji: katalizator 20 mg 1,25% Au/Orisil, czas reakcji 24h, temperatura 80°C, stosunek molowy (gliceryna:H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) 6,81:9,80.

<b>Kompleksometryczne oznaczenie Ni</b>		
Katalizator	Czas [h]	Ubytek masy nośnika katalizatora w %
1.0% Au/Ni	3	49.66
	24	42.25
<b>Oznaczenie Cu - Absorbcyjna Spektrometria Atomowa</b>		
1.0% Au/Cu	3	36.62
	24	42.02
1.0% Au/CuO	3	66.11
	24	10.56
<b>Oznaczenie Co - Absorbcyjna Spektrometria Atomowa</b>		
1.0% Au/Co <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3	0.21
	24	2.04



Schemat 3. Literaturowy mechanizm utleniania gliceryny [108].

Z nanokatalizatorów złota poddanych testom wyselekcjonowano do dalszych badań dwa najbardziej aktywne i trwałe: 1,0% Au/SiO<sub>2</sub> oraz 1,25% Au/Orisil. Nanozłoto osadzone na pozostałych nośnikach było nietrwałe lub nieaktywne ze względu na zastosowany układ. Jedynym produktem utleniania dla 1,0% Au/SiO<sub>2</sub> był kwas octowy, natomiast w przypadku 1,25 Au/Orisil obserwowano trzy produkty: kwas octowy, kwas mrówkowy oraz kwas glicerynowy. Otrzymane wyniki prób utleniania

gliceryny pozwalają stwierdzić, że w warunkach polarnego rozpuszczalnika układ zawierający 1,0% Au/SiO<sub>2</sub> lub 1,25% Au/Orisil są obiecującymi układami utleniającymi wymagającymi dalszej optymalizacji.

W tabeli 7 przedstawiono wpływ zawartości procentowej Au i nośnika na konwersję oraz wydajność utleniania gliceryny do kwasu octowego. Wszystkie reakcje przeprowadzono używając: 20 mg katalizatora, 1 ml 30% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, 0,5 ml 99.95% gliceryny.

W tabeli 8 przedstawiono wpływ dodatku rozpuszczalnika na konwersję oraz wydajność utleniania gliceryny do kwasu octowego. Wszystkie reakcje przeprowadzono używając: 20 mg katalizatora, 1 ml 30% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, 0,5 ml 99.95% gliceryny.

Tabela 7. Wpływ zawartości procentowej Au i nośnika na konwersję oraz wydajność utleniania gliceryny do kwasu octowego.











Katalizator	Temperatura [°C]	Czas [godz]	Konwersja [mol %]	Selektywność [mol %]						CH <sub>2</sub> COOH	HCOOH/CO <sub>2</sub>	inne	Wydajność utleniania do CH <sub>2</sub> COOH [mol %]
													
Brak	80	24	18,09	2,17	30,43	0	15,22	4,35	0	0	39,14	6,09	0
SiO <sub>2</sub>	80	24	17,01	2,43	29,27	8	0	4,88	0	0	48,79	14,83	0
Orisil	80	24	17,35	4,76	33,34	0	7,14	4,76	0	0	38,10	11,90	0
0,1% Au/SiO <sub>2</sub>	100	24	45,30	1,2	15,06	0	0	1,21	0	54,71	20,55	7,24	24,78
1,0% Au/SiO <sub>2</sub>	80	24	23,95	0	0	0	0	0	74,6	15,87	3,03	6,50	3,80
1,25% Au/Orisil	80	24	36,63	1,30	22,5	0	0	1,73	0	1,75	64,07	6,65	0,64
1,25% Au/Orisil	25	24	39,50	0	0	0,77	0	0	0	90,81	3,83	4,59	35,87
1,0% Au/SiO <sub>2</sub>	80	3	1,96	0	0	0	0	0	0	50	0	50	0,98
1,25% Au/Orisil	80	3	18,09	0	0	0	30,43	4,34	0	34,78	26,08	4,37	6,50

Tabela 8. Wpływ dodatku rozpuszczalnika na konwersję oraz wydajność utleniania gliceryny do kwasu octowego.

Katalizator	Temperatura [°C]	Czas [godz]	Konwersja [mol %]	Selektywność [mol %]				CH <sub>2</sub> COOH	HCOOH/CO <sub>2</sub>	inne	Wydajność utleniania do CH <sub>2</sub> COOH [mol %]
											
1,0% Au/SiO <sub>2</sub> <sup>[b]</sup>	60	6	40,23	0	0	0,49	0	99,51	0	0	40,03
1,25% Au/Orisil <sup>[b]</sup>	60	6	23,85	0	1,61	2,13	0	88,19	4,84	3,23	20,66
1,0% Au/SiO <sub>2</sub> <sup>[c]</sup>	30	6	28,92	36,86	63,14	0	0	0	0	0	0
1,25% Au/Orisil <sup>[c]</sup>	30	6	6,54	0	14,28	0	14,3	28,57	0	42,85	1,87

Reakcję przeprowadzono z dodatkiem:

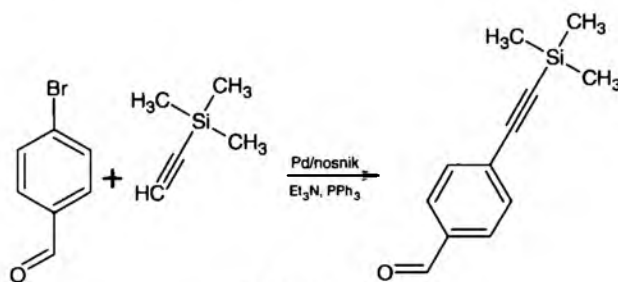
[b] 1 ml acetonitrylu,

[c] 1 ml 2-butanonu.

Komentarz do tej części pracy zamieszczono w załączniku 2.

#### 4.6. Reakcje sprzęgania Sonogashiry<sup>2</sup>

Do badań aktywności katalizatorów w reakcji sprzęgania Sonogashiry wykorzystywano układ testowy p-bromobenzaldehydu z trimetylosilanoacetylenem (TMSA) przedstawiony na schemacie 4. Układ ten stanowi dobry model testujący użyteczność katalizatora ze względu na stały substrat (p-bromobenzaldehyd) i produkt reakcji. Natomiast TMSA jak również ewentualne produkty homosprzęgania są łatwo usuwalne z układu, przez co nie zanieczyszczają obrazu, co znacznie upraszcza określanie konwersji do produktu końcowego.



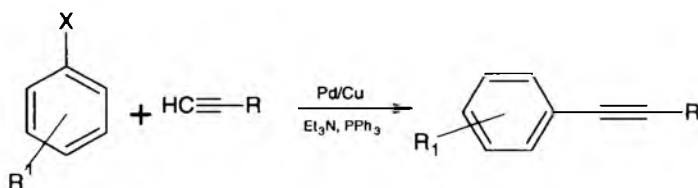
Schemat 4.

W tabeli 9 przedstawiono wartości konwersji dla różnych stosowanych katalizatorów. Zastosowanie jako katalizatora 1% Pd/Cu w 120 °C zapewnia 100% konwersję.

Tabela 9. Wartości konwersji dla badanych katalizatorów.

Katalizator	CuI [mol%]	PPh <sub>3</sub> [mol%]	Czas [h]	Temperatura [°C]	Konwersja [%]
5% Pd/SiO <sub>2</sub>	0,19	0,71	5	90	28
2% Pd/SiO <sub>2</sub>	0,26	5,51	6	120	15
1 % Pd/SiO <sub>2</sub>	0,24	0,34	6	120	4
0,1% Pd/ SiO <sub>2</sub>	0,21	0,24	6	120	3
1% Pd/Cu	0	1,13	5	120	100
1% Pd/ CuO	0	0,24	5	100	0
1% Pd/ Ni	0	0,24	5	100	0
1% Pd/ Ag	0	0,24	3,5	100	0
1% Pd/ Ag <sub>2</sub> O	0	0,24	3,5	100	0
1% Pd; 1% Au/SiO <sub>2</sub>	0	0,24	3,5	100	0
1,9%Pd;0,1%Au/SiO <sub>2</sub>	0	0,42	3,5	100	0
1,99%Pd; 0,01% Au/SiO <sub>2</sub>	1,06	2,54	5	120	12
0,1%Pd;1,9% Au/SiO <sub>2</sub>	0	0,85	5	120	0
PdCl <sub>2</sub> (PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	1,52	1,23	4	80	89

<sup>2</sup> Studium badawcze wykonane we współpracy z mgr inż. Mateuszem Korcem



Schemat 5.

Tabela 10. Zestawienie reakcji z p-bromobenzaldehydem, jodobenzenem i bromobenzenem.

Katalizator	R <sup>1</sup>	X	R	PPh <sub>3</sub> [mol%]	Czas [h]	Temperatura [°C]	Selektyw- ność [%]	konwersja [%]
1% Pd <sub>np</sub> /Cu	p-C(HO)	Br	-Si(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	1,13	5	120	100	100
5% Pd <sub>np</sub> /Cu	p-C(HO)	Br	-CH <sub>2</sub> (OH)	1,27	5,5	100	100	100
5% Pd <sub>np</sub> /Cu	p-C(HO)	Br	-Ph	1,27	5	100	100	100
5% Pd <sub>np</sub> /Cu <sub>np</sub>	H	Br	-CH <sub>2</sub> (OH)	1,68	5	100	100	100
5% Pd <sub>np</sub> /Cu	H	Br	-Si(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	6,93	6	120	-	70
1% Pd <sub>np</sub> /Cu <sub>np</sub>	H	I	-Si(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	1,2	2	80	100	100
1% Pd <sub>np</sub> /Cu <sub>np</sub>	H	I	p-PhC(HO)	2,88	3,5	80	100	100

W tabeli 10 przedstawiono wyniki reakcji sprzęgania w różnych układach (Schemat 5). Wyniki świadczą o dużej selektywności bimetalicznego układu Pd/Cu co powoduje, że stanowi on cenne źródło selektywnego prekatalizatora do przeprowadzania reakcji sprzęgania Sonogashiry. Układ ten wymaga dalszych badań w celu poznania natury jego działania. Otrzymany i testowany bimetaliczny układ Pd/Cu do reakcji stanowi dużą nowość pośród obecnie znanych katalizatorów czy prekatalizatorów wykorzystywanych w reakcjach sprzęgania Sonogashiry. Tym samym jest dobrym obiektem dalszych badań.

Komentarz do tej części pracy zamieszczono w załączniku 3.

Przykłady procedur prowadzonych reakcji opisano w części eksperymentalnej (str. 105).

## 5. Podsumowanie

- w ramach pracy w dziale badawczo-rozwojowym POCH S.A. opracowałem w szerszym zespole technologię otrzymywania nanosrebra i nanomiedzi na nośniku krzemionkowym byłem członkiem zespołu wdrożeniowego wynalazku opisanego w patencie [69].
- otrzymałem 28 potencjalnych katalizatorów zawierających nanometale: Au, Pd i Pt na nośniku SiO<sub>2</sub>.
- otrzymałem ponad 20 preparatów zawierających nanoAu i nanoPd na innych nośnikach.
- otrzymałem 3 preparaty nanoPd-nanoCu.
- przeprowadzone przeze mnie studium wykorzystania układu Au/SiO<sub>2</sub> wskazuje, że może być on efektywnym i selektywnym katalizatorem utleniania cykloheksenu w wodzie. Jest to pierwszy układ dwufazowy tego typu, który opisany został w literaturze.
- przeprowadzona analiza wykazuje, że układ opisany w pkt. 4.5.1.1. prowadzi do kilku produktów, przy czym produktami preferowanymi z dużą selektywnością są 2-cykloheksenol i 2-cykloheksenon.
- układ Au/SiO<sub>2</sub> jest efektywnym katalizatorem utleniania glukozy w układzie H<sub>2</sub>O/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.
- ważnym czynnikiem limitującym efektywność układu Au/SiO<sub>2</sub> jest jego dostępność dla reagentów, a więc nośnik SiO<sub>2</sub> (zwilżalny przez H<sub>2</sub>O) jest szczególnie przydatnym dla reakcji prowadzonych w rozpuszczalnikach polarnych.
- studium utleniania układów polialkoholowych, głównie gliceryny wykonany we współpracy z mgr Maciejem Kapkowskim wykazało, że może on być selektywnym katalizatorem utleniania gliceryny do kwasu octowego.
- studium nad wykorzystaniem katalizatorów Pd<sub>np</sub>/Cu i Pd<sub>np</sub>-Cu<sub>np</sub> wykorzystywanych w reakcjach sprzęgania Sonogashiry, wykonany we współpracy z mgr inż. Mateuszem Korcem wskazało, że mogą być one wydajnymi i selektywnymi katalizatorami w reakcjach sprzęgania Sonogashiry.

Porównanie reakcji cykloheksenu i D-glukozy na katalizatorze 1% Au/SiO<sub>2</sub> przebiegających w 30%-owym wodnym roztworze H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> wskazuje, że dostępność katalizatora ma kluczowe znaczenie dla przebiegu reakcji. Podobnie jak w przypadku wyników Mendeza i wsp. uzyskanych dla katalizatora na nośniku SiO<sub>2</sub>, nie obserwowano okresu indukcji [106]. Bawaked i wsp. [105], sugerują, że okres indukcyjny może zależeć wyłącznie od aktywacyjnej funkcji TBHP, co pozwala na lepszy dostęp do powierzchni katalizatora. W tym miejscu warto zauważyć, że ze względu na zwilżalność w heterogenicznych układach Au/grafit oraz Au/SiO<sub>2</sub>, występują odmienne problemy z dostępnością. Podczas gdy hydrofobowy nośnik grafitowy jest preferowany dla układów niepolarnych (z wykorzystaniem jako utleniacza np. TBHP), o tyle hydrofilowy nośnik SiO<sub>2</sub> jest preferowany do układów polarnych (na przykład roztworów wodnych z wykorzystaniem H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> jako utleniacza). Ponieważ katalizator jest trwale naniesiony na nośniku, stąd lepsza zwilżalność nośnika jest związana z lepszą dostępnością katalizatora. Tak więc najważniejszym wnioskiem z badań wykorzystania katalitycznego układu Au/SiO<sub>2</sub> jest to, że układ dwufazowy cykloheksen-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> może efektywnie reagować w temperaturze pokojowej na niemodyfikowanym katalizatorze Au/SiO<sub>2</sub> jeśli używa się ultradźwięków i środków powierzchniowo-czynnych.

Katalizator 1% Au/SiO<sub>2</sub> w połączeniu z 30% wodnym roztworem H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> jest układem, który w temperaturze pokojowej zapewnia wysokie konwersje i selektywności w reakcjach utleniania cykloheksenu i D-glukozy. Zastosowanie ultradźwięków ma kluczowe znaczenie, pozwalając stabilnie zawiesić katalizator, zapewniając nie tylko wysokie konwersje i selektywności, lecz także wysoką powtarzalność. Niewątpliwie prostota dostosowanego układu katalitycznego sprawia, że nadaje się do dalszych badań i zastosowań praktycznych.

Przeprowadzone prace dowodzą, że konwersja i selektywność utleniania dwóch modelowych związków, polarnego i niepolarnego, może być w znacznym stopniu poprawiona przy wykorzystaniu nośnikowych katalizatorów zawierających nanosrebro osadzone na niemodyfikowanej krzemionce. Układem utleniającym jest tu katalizator zawieszony przy użyciu ultradźwięków w 30%-owym nadtlenku wodoru. Założono, że optymalne zawieszenie katalizatora na nośniku krzemionkowym powinno być możliwe w rozpuszczalniku polarnym, a wodny roztwór nadtlenku wodoru wydaje się być odpowiednim, bezpiecznym i „zielonym” utleniaczem zastosowanym w takim układzie. Pokazano, że w temperaturze pokojowej, polarna D-glukoza może być



skutecznie i bezpośrednio przekształcana ze 100%-ową wydajnością w tym układzie, a konwersja niepolarnego cykloheksenu wymaga dodania środka powierzchniowo-czynnego zwiększającego jego „rozpuszczalność” w tym układzie oraz zwilżalność katalizatora. Według wiedzy oraz przeglądu ostatnich publikacji dotyczących selektywnego utleniania w fazie ciekłej na katalizatorach zawierających złoto [111], po raz pierwszy wykazałem, że nadtlenek wodoru może być skutecznie stosowany w połączeniu z katalizatorem zawierającym nanozłoto w reakcji selektywnego utleniania cykloheksenu w układzie dwufazowym. Obie reakcje były bardzo selektywne.

## **6. Część eksperymentalna**

### **6.1. Preparatyka nanokatalizatorów**

#### **6.1.1. Sprzęt wykorzystany w syntezach**

Syntezy zostały przeprowadzone z wykorzystaniem standardowego sprzętu stanowiącego wyposażenie laboratorium.

Wirowanie krzemionki w małej skali przeprowadzane były z wykorzystaniem wirówki typu Beckman.

Część syntez katalizatorów na nośniku krzemionkowym otrzymywanym metodą zol-żelową, w tym wirowanie, suszenie oraz redukcję prekursorów metali przeprowadziłem z wykorzystaniem urządzeń stanowiących wyposażenie linii produkcyjnej POCH S.A.

#### **6.1.2. Odczynniki używane do syntez**

Tetraetylu ortokrzemian (TEOS), Etanol, Metanol, Amoniak 25% r-r wodny, Kwas solny 35÷38%, NaOH, KOH, MgO, Mg(OH)<sub>2</sub>, Węgiel aktywny Norit<sup>®</sup>, Ni - proszek, Cu elektrolityczna-proszek 0,063 mm, , CuO, Fe - proszek Ag- proszek, Ag<sub>2</sub>O, Orisil<sup>®</sup>380, Hydrazyna 80%, Glukoza, PdCl<sub>2</sub>, AgNO<sub>3</sub>, AuCl<sub>3</sub>, Kwas chlorozłotowy 30%, Kwas chloroplatynowy 30%, Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, Octan miedzi, Kwas mrówkowy 80%, Hydrochinon, Gliksal 40%, Furfural, Formaldehyd 36÷38%.

#### **6.1.3. Pomiary eksperymentalne**

Metale były oznaczane metodą absorpcyjnej spektrometrii atomowej (ASA). Dodatkowo otrzymane preparaty zostały zbadane metodą rentgenowskiej spektroskopii totoelektronów, oraz zostały dokonane pomiary absorbancji promienia elektromagnetycznego. Ponadto część próbek została zbadana przy użyciu mikroskopii SEM i TEM.

### **6.2. Preparatyka katalizatorów na nośniku krzemionkowym**

Technologia zakłada wykorzystanie gazów technicznych, w tym wodoru, użycie odczynników palnych oraz szkodliwych, stąd też istotną kwestią było zagwarantowanie pracownikom maksymalnego bezpieczeństwa. Pomieszczenia produkcyjne wyposażone są w odpowiednie zabezpieczenia przeciwwybuchowe w postaci czujników par i gazów,

sprężonych z alarmami oraz dodatkową, efektywną wentylacją. Urządzenia znajdujące się w pomieszczeniach, w których prowadzone są procesy z wykorzystaniem substancji palnych i wybuchowych posiadają odpowiednie zabezpieczenia i certyfikaty zezwalające na ich użytkowanie w tych warunkach. Wszystkie aparaty i reaktory zostały uziemione w celu zabezpieczenia przed wyładowaniami elektrostatycznymi. Ponadto zainstalowana jest wentylacja nawiewno-wywiewna. Piec zabezpieczony jest zestawem czujników, w tym monitorującym jego szczelność. Stacja gazów znajduje się poza budynkiem, w którym prowadzi się syntezy.

#### **Urządzenia stosowane w procesie (w tym urządzenia pomiarowe):**

- Reaktor do syntezy krzemionki koloidalnej o pojemności 120 dm<sup>3</sup> wyposażony w mieszadło mechaniczne – w wykonaniu EX,
- Dwa wyskalowane naczynia naporowe o pojemności 100 dm<sup>3</sup> (do dozowania alkoholu oraz do dozowania ługów po wirowaniu) i 25 dm<sup>3</sup> (do dozowania 25% roztworu amoniaku),
- Cylinder miarowy o pojemności 1 dm<sup>3</sup> wykonany z PP,
- Pompa perystaltyczna (np. Boyser typ AMP-22) w wykonaniu EX wyposażona w regulator w zakresie od 0 do 50 Hz,
- Wirówka szybkoobrotowa w wykonaniu EX, wyposażona w czujnik zawartości tlenu oraz termoparę do pomiaru temperatury wewnątrz komory wirnika,
- Pompa próżniowa (np. IEC 34-1),
- Waga analogowa o nośności 50 kg i dokładności 50 g,
- Suszarka parowa,
- Myjka ultradźwiękowa (np. SONIC 0.5/25)
- Mieszadło mechaniczne (np. OST B),
- Piec do redukcji wodorem umożliwiający prowadzenie procesu w temperaturze 500 °C (np. FCF 7 SMW) w wykonaniu EX.
- Waga analityczna o dokładności 1 g i nośności 5 kg.
- Manometr z reduktorem do azotu,
- Manometr z reduktorem do wodoru,
- Rotametr do wodoru 0÷20 dm<sup>3</sup> / min.
- Czujnik nadciśnienia panującego wewnątrz pieca podczas jego pracy.

## Etapy obejmujące proces technologiczny

Ogólnie, proces wytwarzania krzemionki z wtrąceniami nanometalicznymi obejmuje następujące etapy:

Procedura ( czas [h] )

- 
1. Synteza krzemionki koloidalnej (4,0)
  2. Wirowanie krzemionki koloidalnej (3,0)
  3. Sonifikacja krzemionki koloidalnej (2,0)
  4. Sonifikacja krzemionki koloidalnej z roztworem prekursora metalu (1,0)
  5. Suszenie w suszarce parowej (36,0)
  6. Mielenie i przesiewanie suchej krzemionki zawierającej prekursor (4,0)
  7. Redukcja suchej krzemionki zawierającej prekursor (6,0)
  8. Przesiewanie gotowego produktu (2,0)
  9. Konfekcjonowanie (1,0)

---

Razem: (59)

## Schemat procesu technologicznego otrzymywania nanocząstek metalicznych na nośniku krzemionkowym

### Synteza krzemionki koloidalnej

Do naczynia naporowego o pojemności 100 dm<sup>3</sup> wciąga się przy pomocy próżni 80 dm<sup>3</sup> alkoholu etylowego odwodnionego skażonego Bitrexem<sup>®</sup>. Zawartość naczynia wlewa się w całości do reaktora, po czym uruchamia napęd mieszadła. Do naczynia naporowego 25dm<sup>3</sup> wciąga się przy pomocy próżni 13,5 dm<sup>3</sup> 25% r-ru amoniaku i zawartość naczynia wlewa się do reaktora (rysunek 20). W cylindrze miarowym odmierza się 7,8 dm<sup>3</sup> wody odmineralizowanej i wlewa do reaktora. Po wlaniu wody odmineralizowanej kontynuuje się mieszanie przez 10 minut. W kanistrze PE o pojemności 10 dm<sup>3</sup> odważa się na wadze analogowej 5,6 kg (6dm<sup>3</sup>) tetraetylu ortokrzemianu (TEOS). Po 10-ciu minutach od wlania wody demineralizowanej dozuje się do reaktora odważony TEOS. Po zadozowaniu ortokrzemianu tetraetylu kontynuuje się mieszanie zawartości reaktora w ciągu 3 godzin (po 5÷10 minutach obserwuje się

pierwsze objawy zachodzącej hydrolizy - zmętnienie roztworu i powstawanie osadu barwy białej). Reakcję można prowadzić w temperaturze pokojowej.



Rys.20. Reaktor do syntezy krzemionki metodą zol-żelową.

### **Wirowanie krzemionki koloidalnej**

Komorę wirówki wypełnia się gazem obojętnym (np. azot, argon). Po uruchomieniu wirówki szybkoobrotowej (rysunki 21 i 22) i osiągnięciu przez rotor prędkości 10000÷25000 obrotów na minutę (od 5000÷25000 G), wprowadza się za pomocą pompy perystaltycznej zawiesinę krzemionki koloidalnej. Prędkość podawania zawiesiny regulowana jest przy pomocy falownika (rysunek 23) regulującego częstotliwość prądu zasilającego pompę w zakresie od 5 do 25 Hz. Parametry wirówki szybkoobrotowej kontroluje się przy pomocy szafy sterowniczej (rysunek 24). Po zakończeniu procesu wirowania wilgotny osad krzemionki przenosi się z rotora do zlewki, uzupełnia wodą zdejonizowaną do objętości 1800÷2400 cm<sup>3</sup> i sonifikuje.



Rys. 21. Wirówka szybkoobrotowa, pompa perystaltyczna oraz naczynie naporowe na ługi jako część instalacji wykorzystywana do wydzielenia krzemionki koloidalnej.



Rys. 22. Otwarta wirówka szybkoobrotowa z widocznym rotorem.



Rys. 23. Sterowanie prędkością obrotową pompy perystaltycznej (włącznik i falownik).



Rys. 24. Szafa sterownicza wirówki szybkoobrotowej.

## **Sonifikacja krzemionki koloidalnej**

Odwirowaną krzemionkę koloidalną umieszcza się w zlewce o pojemności 5 dm<sup>3</sup>. Następnie zlewkę instaluje się w łaźni ultradźwiękowej i umieszcza w niej element mieszający mieszadła mechanicznego tuż pod powierzchnią zawartości zlewki. Po uruchomieniu mieszadła włącza się łaźnię ultradźwiękową (częstotliwość ultradźwięków: 20÷30 kHz). Zawartość zlewki należy mieszać przez 1,5 godziny. Po 30 minutach od rozpoczęcia sonifikacji w 5 minutowych odstępach należy obniżyć mieszadło do momentu, gdy cała zawartość zlewki będzie się mieszać (brak osadu na dnie zlewki). Po około 1,5 godzinie sonifikacji wyłącza się łaźnię ultradźwiękową i zatrzymuje napęd mieszadła. Otrzymaną zawiesinę krzemionki koloidalnej przelewa się przez sito 0,2 mm do zlewki o pojemności 5 dm<sup>3</sup>.

## **Sonifikacja krzemionki koloidalnej z roztworem prekursora metalu**

W zlewce o pojemności 2 dm<sup>3</sup> umieszcza się odpowiednią ilość prekursora rozpuszczonego w 600 cm<sup>3</sup> wody dejonizowanej o temperaturze (70÷90 °C). Otrzymaną wcześniej zawiesinę zmikronizowanej krzemionki koloidalnej umieszcza się w łaźni ultradźwiękowej, po czym włącza łaźnię i uruchamia mieszadło. Do zlewki z mieszającą się zawiesiną krzemionki koloidalnej powoli wlewa się roztwór prekursora. Po wlaniu całej objętości roztworu prekursora miesza się zawartość zlewki umieszczonej w łaźni ultradźwiękowej przez około 30 minut.

## **Suszenie w suszarce parowej**

Otrzymaną zawiesinę naniesionego na krzemionkę prekursora wlewa się cienką warstwą na sześć tac PCW i suszy w suszarce parowej w temperaturze od 60 do 90 °C przez około 12 godzin.





Rys. 25. Suszarka parowa wykorzystywana po procesie nanoszenia prekursora metalu na krzemionkę.

### **Mielenie i przesiewanie suchej krzemionki zawierającej prekursor**

Wysuszoną krzemionkę z naniesionym prekursorem kruszy się na tacach tak, aby jej rozmiar umożliwił umieszczenie w komorze młynka satelitarnego typu Retch (rysunek 26). Po rozkruszeniu półproduktu na tacach należy go zmielić na młynku. W tym celu w komorze młynka umieszcza się sito 0,75 mm. Następnie uruchamia się młynek i mieli wysuszony i rozdrobniony uprzednio półprodukt. Zmieloną krzemionkę z naniesionym prekursorem wsypuje się do worka PE umieszczonego w bębnie. Po wsypaniu całości półproduktu szczelnie zamyka się worek PE a następnie bęben.



Rys. 26. Młyn typu Retch.

### **Redukcja suchej krzemionki zawierającej prekursor**

Na dwie czyste i suche tace wykonane ze stali kwasoodpornej (rysunek 27) wsypuje się wysuszony i zmielony półprodukt. Wysokość warstwy półproduktu na tacach powinna wynosić około 2,5 cm. Tace umieszcza się w piecu (rysunek 28), który następnie zamyka się i zabezpiecza przed rozszczelnieniem w czasie trwania redukcji. Następnie otwiera się zawór zbiornika ciekłego azotu oraz zawór na butli z wodorem (rysunek 31). Otwiera się zawory (rysunek 30) przy rurociągach dozujących

gazy do komory pieca (wodór i azot). Zawór doprowadzający azot do schładzania pieca powinien pozostać zamknięty. Włącza się piec (rysunek 29) i uruchamia test szczelności. Po uzyskaniu pozytywnego wyniku testu szczelności pieca, włącza się pompę, która doprowadza wodę do chłodzenia uszczelki pieca i gazów odlotowych (woda znajduje się w obiegu zamkniętym). Następnie uruchamia się piec i rozpoczyna redukcję. Podczas redukcji przez piec przepuszczany jest wodór a temperatura rośnie do 500 °C według założonego programu trwającego standardowo 4 godziny. Po zakończeniu redukcji zamyka się zawór dozujący wodór do komory pieca, a odkręca zawór chłodzenia pieca azotem. Piec chłodzi się do temperatury około 180 °C, po czym wyłącza się piec. Następnie otwiera się komorę pieca i pozostawia w celu dalszego ochłodzenia do temperatury 75 °C. Podczas chłodzenia stojak z tacami zawierającymi produkt wyciąga się z pieca i umieszcza na stole laboratoryjnym do ochłodzenia do temperatury otoczenia.



Rys. 27. Taca do pieca wodorowego na krzemionkę z naniesionym prekursorem metalu.



Rys. 28. Piec wodorowy.





Rys. 29. Szafa sterownicza pieca wodorowego.



Rys. 30. Manometry, rotametry i zawory wodoru i azotu.



Rys. 31. Stacja gazów (po lewej zbiornik z azotem, po prawej wiązka butli z wodorem).

## **Przesiewanie gotowego produktu i konfekcjonowanie**

Wytworzony produkt przesiewa się przez sito o rozmiarze oczka 0,5 mm a następnie przenosi do bębnow PE o pojemności 30 dm<sup>3</sup> i po ewentualnym uśrednieniu z innymi partiami poprzez wymieszanie przesyła do analizy. Produkt spełniający normy jest przekazywany do magazynu a w razie potrzeby przepakowywany w opakowania jednostkowe lub wykorzystywany w innych procesach produkcyjnych.

## **Analiza produktu**

Każda partia produkcyjna badana jest pod względem wyglądu zewnętrznego oraz zawartości metalu. Wybiórczo oraz w przypadku zakłócenia procesu prowadzi się dodatkowe badania (np. zdjęcia TEM, SEM, analiza zawartości innych metali, stopień wyredukowania prekursora metalu oraz prowadzi się weryfikację działania zgodnie z przeznaczeniem produktu - biostatyczne lub fungistatyczne lub katalityczne).

## **Synteza krzemionki (katalizatory Au, Pd, Pt)**

W zlewce o pojemności 1,8dm<sup>3</sup> umieszcza się 1050 ml metanolu oraz 370 ml amoniaku. Roztwór miesza się intensywnie w przykrytej zlewce przez 15 minut. Po tym czasie do zlewki dodaje się 70,06 g (ok. 75,09 ml) teraetoksyortosilanu. Intensywne mieszanie kontynuuje się przez 2 godziny. Teoretycznie otrzymuje się 20,2 g SiO<sub>2</sub> w postaci subtelnej zawiesiny, którą odwirowuje się a następnie osad przemywa 1 dm<sup>3</sup> metanolu. Po ponownym odwirowaniu osad przenosi się do zlewki.

## **Nanoszenie prekursora (katalizatory Au, Pd, Pt)**

Do zlewki zawierającej mokry osad SiO<sub>2</sub> dodaje się 100 ml wody i sonifikuje jednocześnie intensywnie mieszając przez 20 minut. Do tak otrzymanej zawiesiny dodaje się odpowiednią ilość wodnego roztworu prekursora metalu i mieszanie kontynuuje przez kolejne 20 minut. Zawiesinę wylewa się na tacę z tworzywa sztucznego i suszy w suszarce do stałej masy. Produkt kruszy się i uciera w moździercu ceramicznym.

## **Redukcja (katalizatory Au, Pd, Pt)**

Proszek przenosi się na tace wykonane ze stali nierdzewnej i redukuje w piecu wodorowym podnosząc temperaturę do 500 °C i utrzymując ją przez jedną godzinę.

### 6.3. Preparatyka struktur rdzeniowo-powłokowych

Otrzymane przeze mnie preparaty nanometaliczne przedstawione w tabeli 11 zostały przebadane pod kątem ich własności optycznych (rysunki 32÷39) w Instytucie Optoelektroniki WAT w ramach projektu badawczego prowadzonego wspólnie z POCH S.A.

Próbka nr 29 zawierała krzemionkę zol-żelową otrzymaną w sposób identyczny jak w przypadku próbek 1 do 28 oraz 30 do 40 oraz 44 do 45 i stanowiła materiał odniesienia do pozostałych pomiarów absorbancji.

Próbki 1 do 28 oraz 30 do 40 oraz 44 do 45 otrzymałem w następujący sposób:

Do mieszanej przy użyciu mieszadła krzemionki otrzymanej w postaci zawiesiny (jak w próbce nr 29) dodawałem w odpowiedniej ilości wodnego roztworu prekursora (lub prekursorów w przypadku stru). Mieszanie kontynuuje się przez kilka minut, po czym suszy w suszarce parowej, mieli, sieje a następnie ogrzewa w piecu w atmosferze wodoru w temperaturze ok. 500°C.

Próbki 41 do 43 otrzymałem przez naniesienie na próbkę nr 36 (1%Ag/SiO<sub>2</sub>) zawieszoną w wodzie prekursora srebra w postaci wodnego roztworu azotanu srebra a następnie redukcję przez wkroplenie do mieszanej zawiesiny wodnego roztworu hydrazyny. Mieszanie kontynuowano przez 30 minut. Zawiesinę przenieśliem do wirówki szybkoobrotowej, odwirowałem, zdekantowałem a następnie przemyłem kilkakrotnie wodą w celu odmycia resztek hydrazyny, przy czym po każdym przemyciu osad ponownie wirowałem. Osad po wysuszeniu ucierałem w moździerzu porcelanowym.

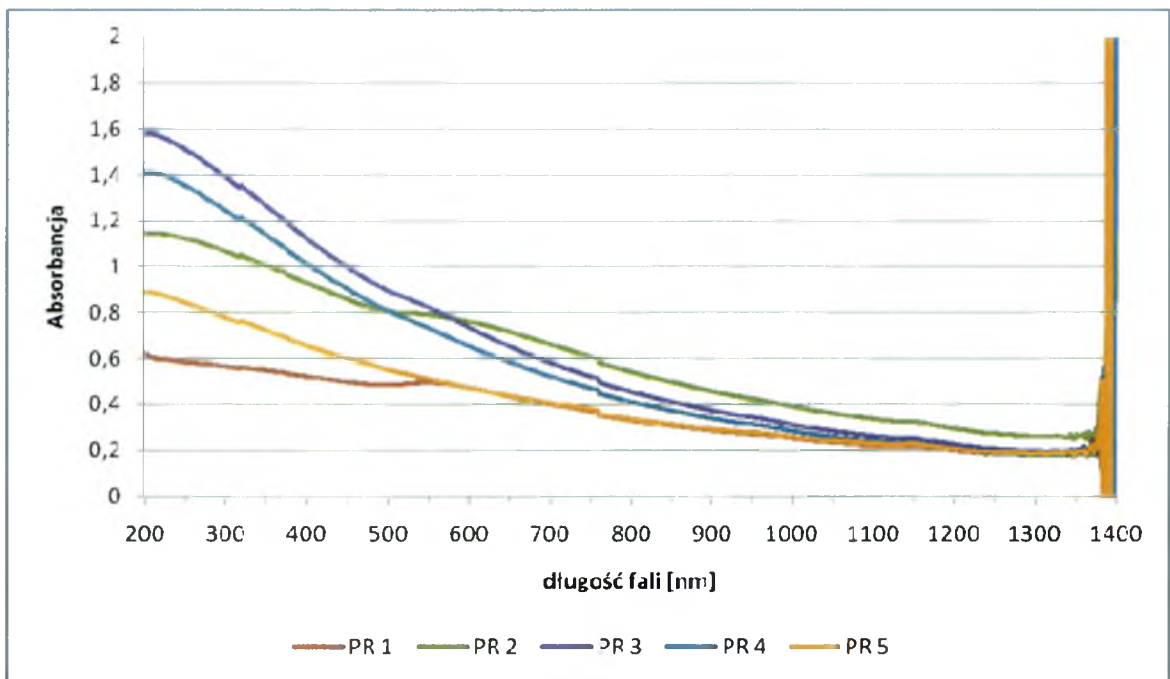
Próbki 22A, 23A, 24A, 25A, 26A oraz 27A otrzymałem przez naniesienie na próbkę nr 36 (1%Ag/SiO<sub>2</sub>) zawieszoną w wodzie prekursora srebra w postaci wodnego roztworu azotanu srebra a następnie redukcję przez wkroplenie do mieszanej zawiesiny wodnych roztworów reduktorów: 22A – kwasu mrówkowego, 23A – hydrochinonu, 24A – glukozy, 25A – gliksalu, 26A – furfuralu, 27A – formaliny.

Mieszanie kontynuowałem przez 30 minut. Zawiesinę odwirowałem w wirówce szybkoobrotowej, zdekantowałem a następnie przemyłem kilkakrotnie wodą w celu odmycia resztek reduktorów, przy czym po każdym przemyciu osad ponownie wirowałem. Osad po wysuszeniu ucierałem w moździerzu porcelanowym.

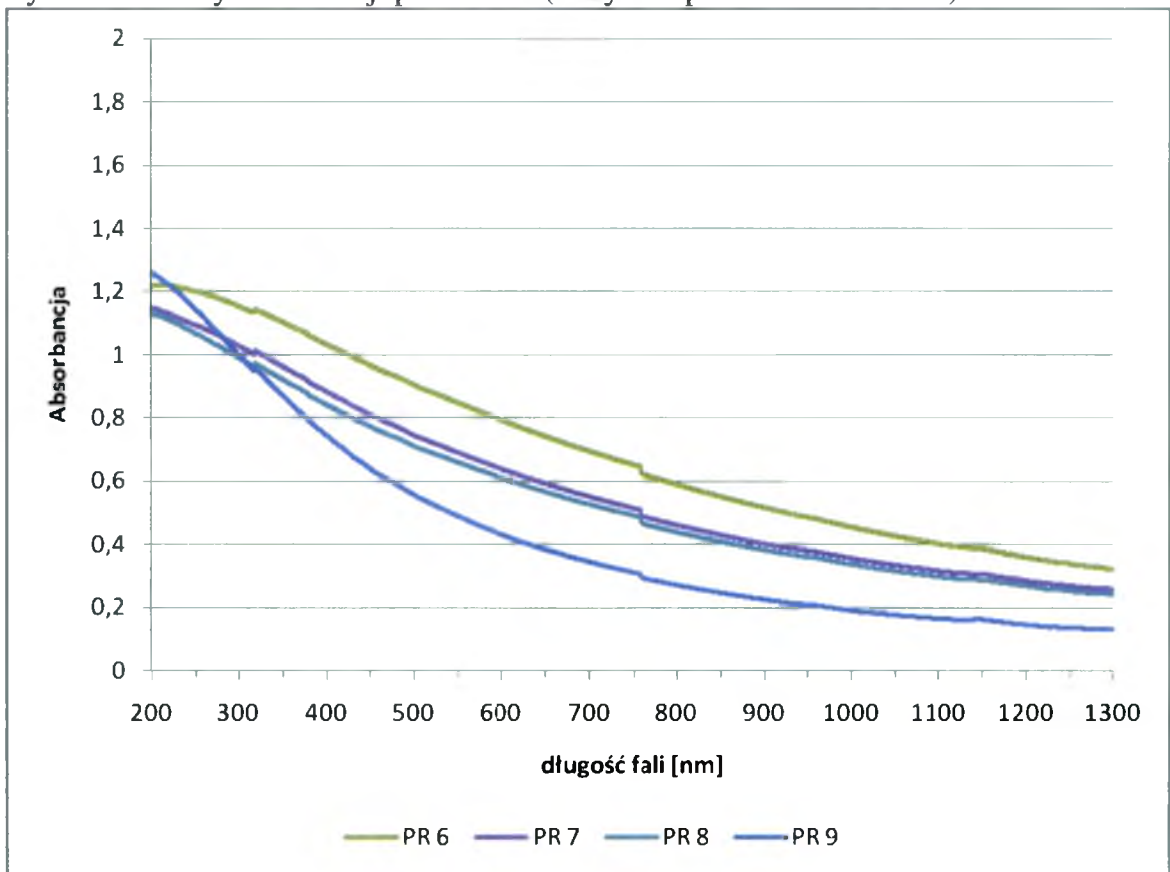


Tabela 11. Preparaty przekazane do badań właściwości optycznych.

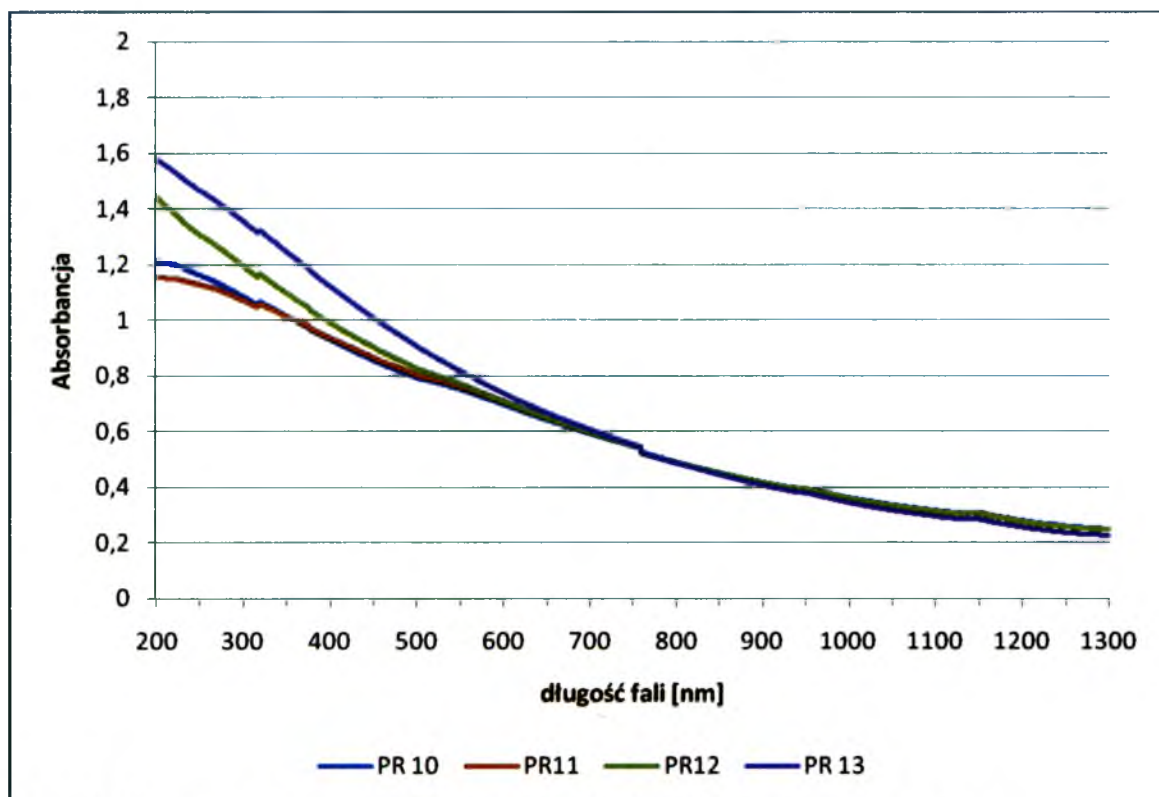
L.p.	Opis próbki
1	nano Au ok. 10%
2	nano Au ok. 5%
3	nano Au ok. 2%
4	nano Au ok. 1 %
5	nano Au ok. 0,1%
6	nano Pd ok. 5%
7	nano Pd ok. 2%
8	nano Pd ok. 1 %
9	nano Pd ok. 0,1%
10	nano Pt ok. 5%
11	nano Pt ok. 2%
12	nano Pt ok. 1 %
13	nano Pt ok. 0,1%
14	nano Au ok. 1,99% Pd ok. 0,01%
15	nano Au ok. 1,9% Pd ok. 0,1%
16	nano Au ok. 1% Pd ok. 1%
17	nano Au ok. 0,1% Pd ok. 1,9%
18	nano Au ok. 0,01% Pd ok. 1,99%
19	nano Au ok. 1,99% Pt ok. 0,01%
20	nano Au ok. 1,9% Pt ok. 0,1%
21	nano Au ok. 1% Pt ok. 1%
22	nano Au ok. 0,1% Pt ok. 1,9%
23	nano Au ok. 0,01% Pt ok. 1,99%
24	nano Pt ok. 1,99% Pd ok. 0,01%
25	nano Pt ok. 1,9% Pd ok. 0,1%
26	nano Pt ok. 1% Pd ok. 1%
27	nano Pt ok. 0,1% Pd ok. 1,9%
28	nano Pt ok. 0,01% Pd ok. 1,99%
29	KRZEMIONKA
30	Ag, Cu/SiO <sub>2</sub> / I
31	Ag, Cu/SiO <sub>2</sub> / II
32	Ag, Cu/SiO <sub>2</sub> / III
33	19,6%Ag,0,4%Cu/SiO <sub>2</sub> /W
34	20%Ag/SiO <sub>2</sub> /PROD
35	20%Ag/SiO <sub>2</sub> /O
36	1%Ag/SiO <sub>2</sub> /O
37	Cu/SiO <sub>2</sub> /12.10.07
38	20%Cu/SiO <sub>2</sub> /23/01/08
39	20%Cu/SiO <sub>2</sub> /05.03.08
40	20%Cu/SiO <sub>2</sub> /18.03.08/M
41	20%Ag/SiO <sub>2</sub> /H
42	50%Ag/SiO <sub>2</sub> /H
43	80%Ag/SiO <sub>2</sub> /H
44	Nano Au 1% 4_1
45	Nano Au 0,1%, Nano Pd 1,9% 13_0



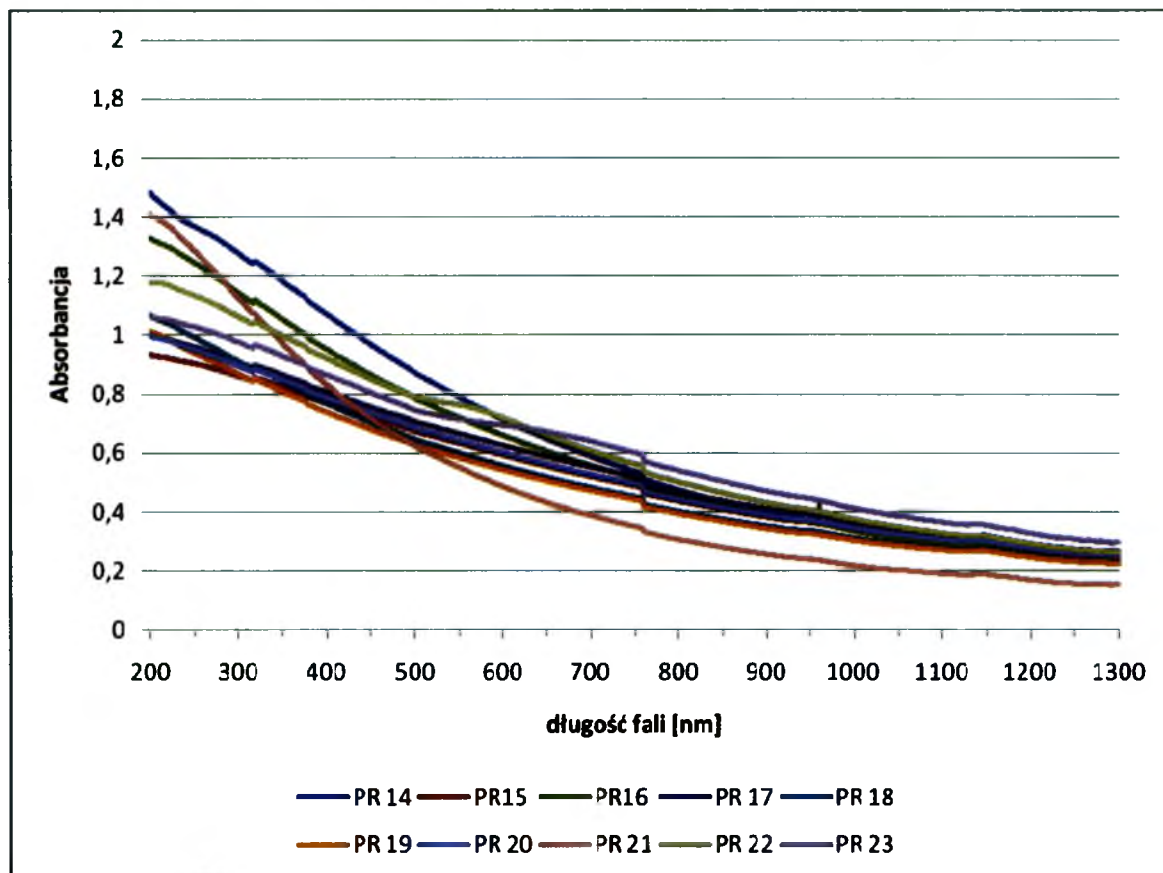
Rys. 32. Pomiary absorbancji próbek 1-5 (Instytut Optoelektroniki WAT).



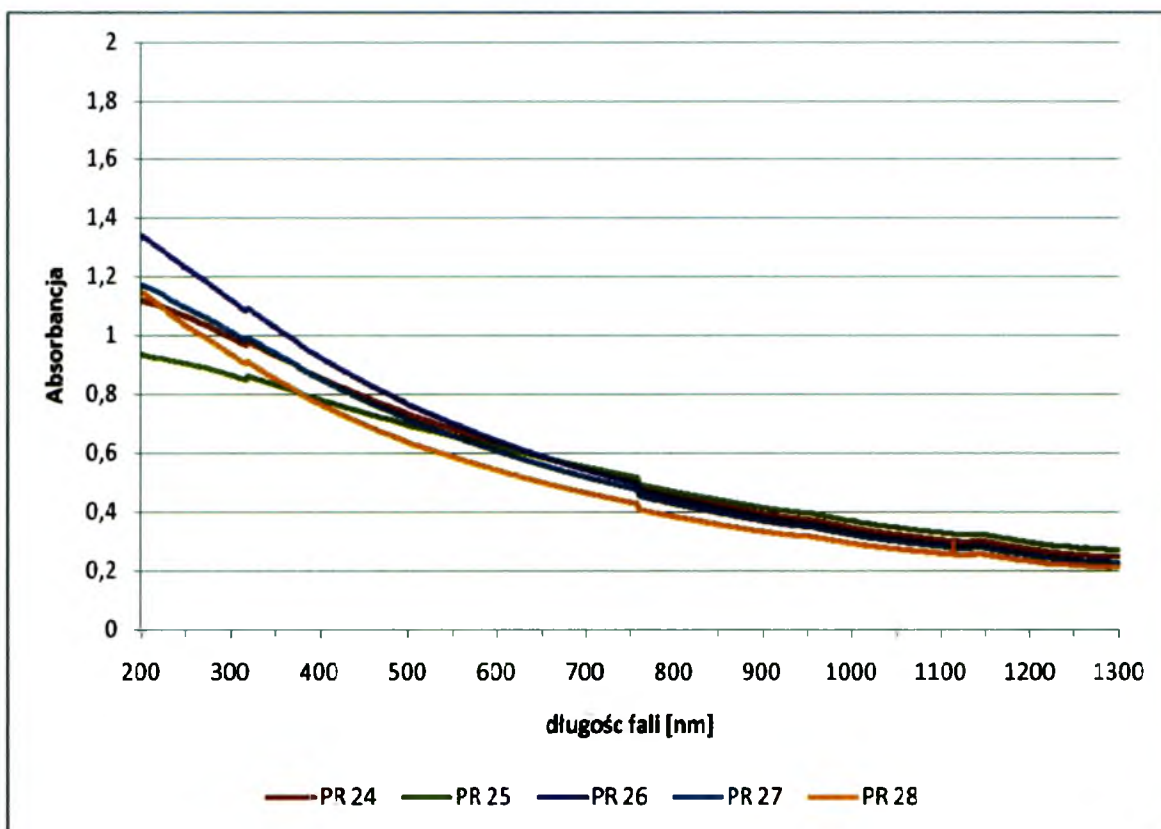
Rys. 33. Pomiary absorbancji próbek 6-9 (Instytut Optoelektroniki WAT).



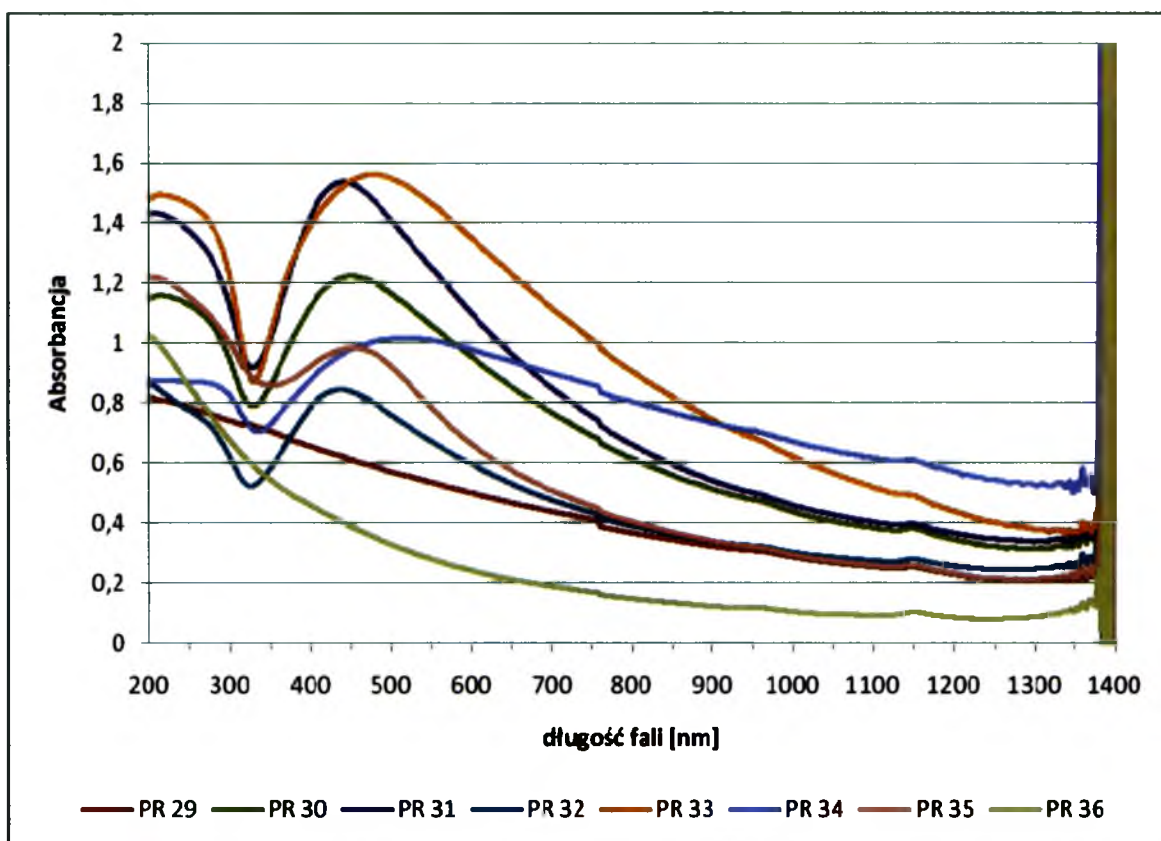
Rys. 34. Pomiary absorbancji próbek 10-13 (Instytut Optoelektroniki WAT).



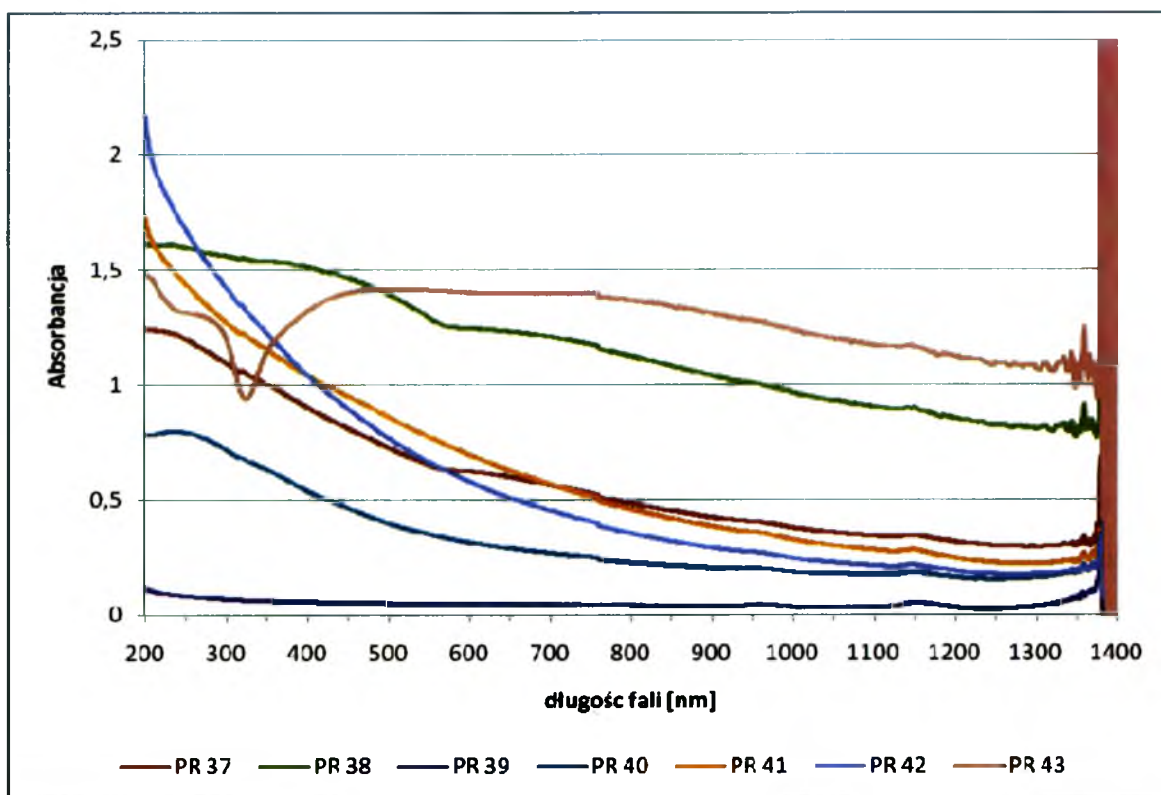
Rys. 35. Pomiary absorbancji próbek 14-23 (Instytut Optoelektroniki WAT).



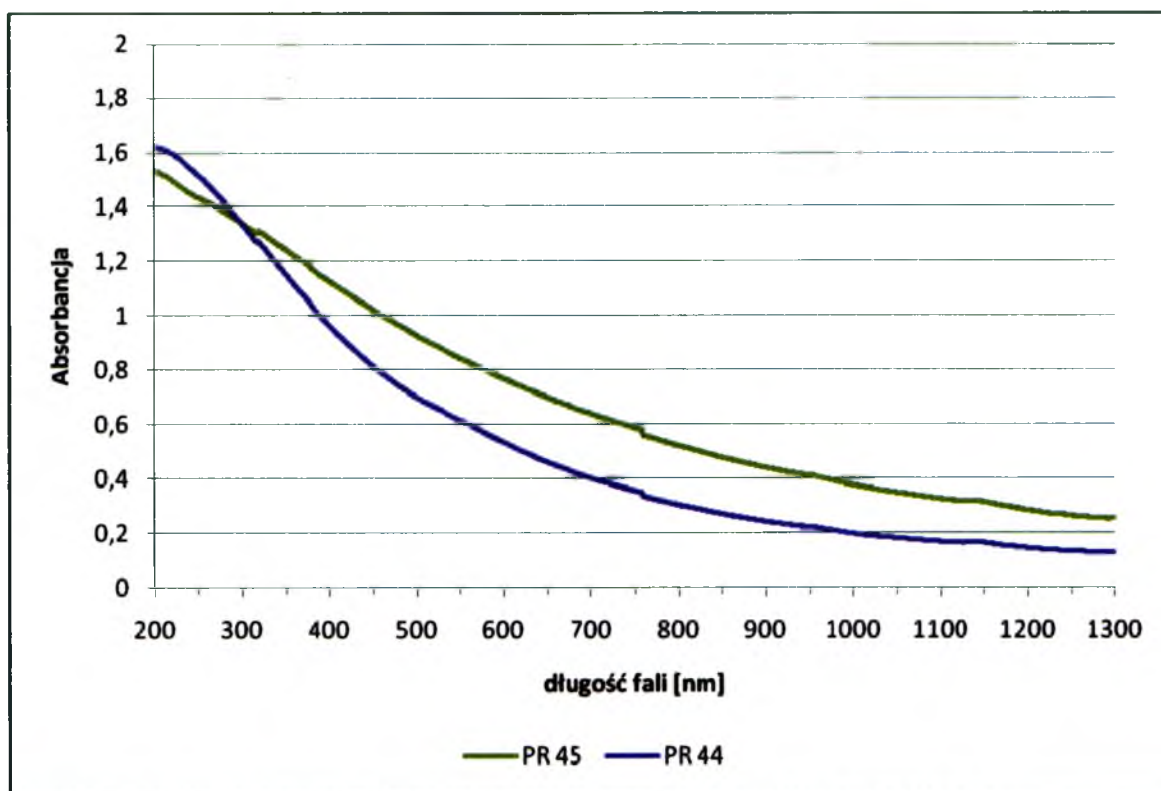
Rys. 36. Pomiary absorbancji próbek 24-28 (Instytut Optoelektroniki WAT).



Rys. 37. Pomiary absorbancji próbek 29-36 (Instytut Optoelektroniki WAT).



Rys. 38. Pomiary absorbancji próbek 37-43 (Instytut Optoelektroniki WAT).



Rys. 39. Pomiary absorbancji próbek 44-45 (Instytut Optoelektroniki WAT).

## 6.4. Preparatyka katalizatorów metodą transferową

### 6.4.a

99 części wagowych miedzi elektrolitycznej (o klasie ziarnowej 0,063 mm) oraz 100 części wagowych proszku zawierającego 1% palladu (o rozmiarach ziaren < 5 nm) naniesionego na amorficzną krzemionkę (o średnicy ziaren od 500 do 1200 nm) zawieszono za pomocą myjki ultradźwiękowej w 1000 częściach wagowych wody demineralizowanej przy jednoczesnym mieszaniu. Po dziesięciu minutach, ciągle mieszając, do zawiesiny dodano 2000 części wagowych 40%-owego wodnego roztworu wodorotlenku sodu (NaOH), po czym mieszaninę ogrzano do 80 °C i kontynuowano mieszanie przez kolejne 4 godziny. Następnie mieszaninę schłodzono do temperatury pokojowej i pozostawiono na 2 godziny w celu sedymentacji produktu, po czym zdekantowano roztwór z nad osadu. Osad przemyto pięciokrotnie wodą demineralizowaną. Po każdym przemyciu osad pozostawiano na 2 godziny, po czym dekantowano roztwór z nad osadu. Tak otrzymany nanokatalizator Pd<sub>np</sub>/Cu suszono w temperaturze pokojowej do stałej masy.

### 6.4.b

99 części proszku żelaza o klasie ziarnowej 0,063 mm oraz 100 części proszku zawierającego 1% platyny o rozmiarach ziarna poniżej 5 nm naniesionej na amorficzną krzemionkę o średnicy 500 do 1200 nm otrzymaną metodą zol-żelową zawieszono w 1000 częściach wody demineralizowanej przy użyciu mieszadła mechanicznego oraz myjki ultradźwiękowej w czasie 10 minut. Kontynuując mieszanie, do zawiesiny dodano 2000 części 40% wodnego roztworu NaOH. Po dodaniu roztworu wodorotlenku sodu mieszaninę ogrzano do temperatury 80 °C i kontynuowano mieszanie przez 4 godziny. Następnie mieszaninę ochłodzono do temperatury pokojowej, odwirowano i zlano roztwór z nad osadu. Osad przemyto wodą demineralizowaną (5x2000 części) zawieszając go przy użyciu mieszadła mechanicznego oraz myjki ultradźwiękowej, odwirowując i zlewając roztwór z nad osadu. Osad suszono w suszarce elektrycznej w temperaturze 110 °C do stałej masy. Otrzymano produkt zawierający 1% platyny o rozmiarach ziaren poniżej 5 nm naniesionej na amorficzną krzemionkę.

#### 6.4.c

99 części wagowych tlenku magnezu oraz 100 części proszku zawierającego 1% złota o rozmiarach poniżej 5 nm naniesionego na amorficzną krzemionkę o średnicy 500 do 1200 nm otrzymaną metodą zol-żelową zawieszono w 1000 częściach wody demineralizowanej przy użyciu mieszadła mechanicznego oraz myjki ultradźwiękowej w czasie 10 minut. Kontynuując mieszanie, do zawiesiny dodano 2000 części 40% wodnego roztworu NaOH. Po dodaniu roztworu wodorotlenku sodu mieszaninę ogrzano do temperatury 80 °C i kontynuowano mieszanie przez 4 godziny. Następnie mieszaninę ochłodzono do temperatury pokojowej, odwirowano i zlano roztwór z nad osadu. Osad przemyto wodą demineralizowaną (5x2000 części) zawieszając go przy użyciu mieszadła mechanicznego oraz myjki ultradźwiękowej, odwirowując i zlewając roztwór z nad osadu. Wilgotny osad oraz 99 części materiału Orisil®380 (amorficzna krzemionka płomieniowa o klasie ziarnowej 0,045 mm) zawieszono w 1000 częściach wody demineralizowanej przy użyciu mieszadła magnetycznego oraz myjki ultradźwiękowej w czasie 10 minut. Kontynuując mieszanie do zawiesiny dodano 500 części lodowatego kwasu octowego i kontynuowano mieszanie przez 2 godziny. Mieszaninę odwirowano, po czym zlano roztwór z nad osadu. Osad przemyto wodą demineralizowaną (5x2000 części), zawieszając go przy użyciu mieszadła magnetycznego oraz myjki ultradźwiękowej, odwirowując i zlewając roztwór z nad osadu. Osad suszono w suszarce elektrycznej w temperaturze 110 °C do stałej masy. Otrzymano produkt zawierający 1% złota o wielkości ziaren poniżej 5 nm naniesionego na nośnik w postaci materiału Orisil®380.

#### 6.4.d

99 części proszku niklu o rozmiarach ziarna <50 µm oraz 50 części proszku zawierającego 2% złota o rozmiarach ziaren poniżej 10 nm naniesionego na amorficzną krzemionkę o średnicy 500 do 1200 nm otrzymaną metodą zol-żelową zawieszono w 1000 częściach mieszaniny wody i etanolu (9:1) przy użyciu mieszadła mechanicznego oraz myjki ultradźwiękowej w czasie 10 minut. Kontynuując mieszanie, do zawiesiny dodano 2000 części 40% wodnego roztworu NaOH i kontynuowano mieszanie przez 8 godzin. Mieszaninę sączono na lejku ze spiekem, po czym osad przemyto mieszaniną wody i etanolu w stosunku 9:1 (5x2000 części). Osad suszono pod normalnym ciśnieniem na powietrzu do stałej masy. Otrzymano produkt zawierający 1% złota o wielkości ziaren poniżej 10 nm naniesionego na proszek niklu o rozmiarach ziarna <50 µm.

#### 6.4.e

99 części proszku niklu o rozmiarach ziarna  $<50\ \mu\text{m}$  oraz 50 części proszku zawierającego 2% złota o rozmiarach ziaren poniżej 10 nm naniesionego na amorficzną krzemionkę o średnicy 500 do 1200 nm otrzymaną metodą zol-żelową zawieszono w 1000 częściach mieszaniny wody i etanolu (9:1) przy użyciu mieszadła mechanicznego oraz myjki ultradźwiękowej w czasie 10 minut. Kontynuując mieszanie, do zawiesiny dodano 2000 części 40% wodnego roztworu NaOH i kontynuowano mieszanie przez 8 godzin. Mieszaninę pozostawiono w celu sedymentacji a następnie supernatant zlano z nad osadu, po czym osad przemyto mieszaniną wody i etanolu w stosunku 9:1 (10x3000 części) powtarzając proces sedymentacji i dekantacji. Osad suszono w temperaturze pokojowej pod zmniejszonym ciśnieniem (1000 Pa) z wykorzystaniem wyparki rotacyjnej do stałej masy. Otrzymano produkt zawierający 1% złota o wielkości ziaren poniżej 10 nm naniesionego na proszek niklu o rozmiarach ziarna  $<50\ \mu\text{m}$ .

#### 6.4.f

95 części włókien celulozy o średnicy 10 do 30 mikrometra oraz 100 części proszku zawierającego 5% srebra o rozmiarach ziaren poniżej 5 nm naniesionego na tlenek magnezu zawieszono w 1000 częściach wody przy użyciu mieszadła magnetycznego oraz myjki ultradźwiękowej w czasie 10 minut. Kontynuując mieszanie, do zawiesiny dodano 2000 części 10%-ego wodnego roztworu kwasu octowego i kontynuowano mieszanie przez 2 godziny. Mieszaninę sączono na lejku ze spiekim, po czym przemyto wodą (5x2000 części). Osad suszono pod normalnym ciśnieniem na powietrzu do stałej masy. Otrzymano produkt zawierający 5% srebra o rozmiarach ziaren poniżej 5 nm naniesionego na celulozę w postaci włókien o średnicy 10 do 30 mikrometra.

#### 6.4.g

Sposób otrzymywania nanokatalizatora 1% Pdnp/Cu.

99 części wagowych miedzi elektrolitycznej (o klasie ziarnowej 0,063 mm) oraz 100 części wagowych proszku zawierającego 1% palladu (o rozmiarach ziaren  $< 5\ \text{nm}$ ) naniesionego na amorficzną krzemionkę (o średnicy ziaren od 500 do 1200 nm) zawieszono za pomocą myjki ultradźwiękowej w 1000 częściach wagowych wody demineralizowanej przy jednoczesnym mieszananiu. Po dziesięciu minutach, ciągle mieszając, do zawiesiny dodano 2000 części wagowych 40%-owego wodnego roztworu



wodorotlenku sodu (NaOH), po czym mieszaninę ogrzano do 80 °C i kontynuowano mieszanie przez kolejne 4 godziny. Następnie mieszaninę schłodzono do temperatury pokojowej i pozostawiono na 2 godziny w celu sedymentacji produktu, po czym zdekantowano roztwór z nad osadu. Osad przemyto pięciokrotnie wodą demineralizowaną. Po każdym przemyciu osad pozostawiano na 2 godziny, po czym dekantowano roztwór z nad osadu. Tak otrzymany nanokatalizator Pd<sub>np</sub>/Cu suszono w temperaturze pokojowej do stałej masy.

## 6.5. Preparatyka katalizatorów metodą aglomeracji nanostruktur

W trakcie moich badań opracowałem metodę otrzymywania nanokatalizatora zawierającego nanopallad i nanomiedź w postaci aglomeratu nanocząstek.

Nanokatalizator Pd<sub>np</sub>-Cu<sub>np</sub> charakteryzuje się tym, że zawiera nanopallad o rozmiarach ziaren poniżej 10 nm oraz nanomiedź o rozmiarach ziaren poniżej 100nm.

Metoda otrzymywania nanokatalizatora Pd<sub>np</sub>-Cu<sub>np</sub> polega na tym, że składniki w postaci miedzi o rozmiarach ziaren poniżej 100 nm naniesionej na nośnik pośredni oraz proszku zawierającego nanopallad o rozmiarach ziaren < 10 nm naniesiony na nośnik pośredni, zawieszają się w wodzie, rozpuszczalniku organicznym lub ich mieszaninie, mieszając jednocześnie składniki w czasie niezbędnym do ich całkowitego zawieszenia. Następnie, ciągle mieszając, do zawiesiny dodaje się substancję trawiącą nośnik pośredni, nie trawiącą nanopalladu i nanomiedzi, w ilości umożliwiającej przeprowadzenie procesu trawienia nośnika pośredniego, wynikającej ze stechiometrii reakcji. Po procesie trawienia prowadzi się wydzielenie nanokatalizatora Pd<sub>np</sub>-Cu<sub>np</sub> poprzez wirowanie mieszaniny, sączenie lub sedymentację. Osad przemywa się wodą, rozpuszczalnikiem organicznym lub ich mieszaniną, przy czym proces przemywania osadu powtarza się aż do momentu całkowitego usunięcia produktów trawienia nośnika pośredniego oraz nadmiaru środka trawiącego. Tak otrzymany nanokatalizator suszy się do uzyskania stałej masy.

Jako rozpuszczalnik organiczny stosuje się rozpuszczalnik mieszający się z wodą i niewchodzący w reakcje z substancją trawiącą oraz z nośnikiem pośrednim.

Jako nośnik pośredni nanopalladu oraz miedzi o rozmiarach ziaren < 100 nm stosowałem amorficzną krzemionkę otrzymaną metodą zol-żelową, a jako substancję trawiącą stosowałem 40%-owy roztwór NaOH lub KOH.

Proces zawieszania składników w wodzie lub rozpuszczalniku organicznym lub ich mieszanie prowadziłem za pomocą mieszadła magnetycznego oraz myjki ultradźwiękowej.

Pomiędzy procesem trawienia nośnika pośredniego a procesem wydzielania nanokatalizatora Pd<sub>np</sub>-Cu<sub>np</sub> mieszałem zawiesinę w czasie od 1 do 4 h.

W przypadku wydzielania nanokatalizatora Pd<sub>np</sub>-Cu<sub>np</sub> poprzez wirowanie mieszaniny lub sedymentację, po tych procesach dekantowałem roztwór z nad osadu. Wydzielony nanokatalizator suszyłem w suszarce elektrycznej, pod ciśnieniem atmosferycznym w temperaturze 110 °C do stałej masy.

### 6.5.a

Sposób otrzymywania nanokatalizatora 1% Pd<sub>np</sub>/Cu<sub>np</sub>.

99 części wagowych proszku zawierającego 1% miedzi o rozmiarach ziaren < 50 nm naniesionej na amorficzną krzemionkę (o średnicy ziaren od 500 do 1200 nm) oraz 1 część wagową proszku zawierającego 1% palladu (o rozmiarach ziaren < 5 nm) naniesionego na amorficzną krzemionkę (o średnicy ziaren od 500 do 1200 nm) zawieszono za pomocą myjki ultradźwiękowej w 1000 częściach wagowych wody demineralizowanej przy jednoczesnym, intensywnym mieszaniu. Po dziesięciu minutach, ciągle mieszając, do zawiesiny dodano 2000 części wagowych 40%-owego wodnego roztworu wodorotlenku sodu (NaOH), po czym mieszaninę ogrzano do 80 °C i kontynuowano mieszanie przez kolejne 4 godziny. Następnie mieszaninę schłodzono do temperatury pokojowej i poddano wirowaniu i dekantacji roztworu z nad osadu. Osad przemyto pięciokrotnie wodą demineralizowaną, przy czym po każdym przemyciu ponownie go zawieszano, wirowano a następnie dekantowano roztwór z nad osadu. Tak otrzymany nanokatalizator Pd<sub>np</sub>/Cu<sub>np</sub> suszono w suszarce elektrycznej w temperaturze 110 °C do stałej masy.

### 6.5.b

Sposób otrzymywania nanokatalizatora 1% Pd<sub>np</sub>/Cu<sub>np</sub>.

99 części wagowych proszku zawierającego 1% miedzi o rozmiarach ziaren < 50 nm naniesionej na amorficzną krzemionkę (o średnicy ziaren od 500 do 1200 nm) oraz 1 część wagową proszku zawierającego 1% palladu (o rozmiarach ziaren < 10 nm) naniesionego na amorficzną krzemionkę (o średnicy ziaren od 500 do 1200 nm), zawieszono za pomocą myjki ultradźwiękowej w 1000 częściach wagowych mieszaniny

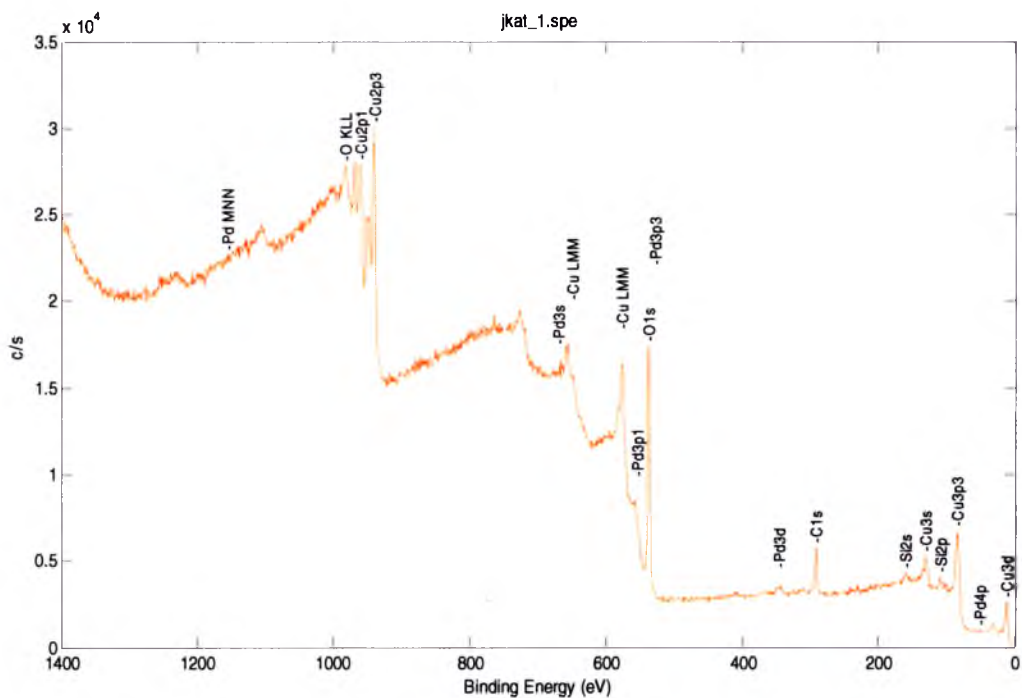
wody z etanolem (9:1) przy jednoczesnym intensywnym mieszaniu. Po dziesięciu minutach, ciągle mieszając, do zawiesiny dodano 2000 części wagowych 40%-owego wodnego roztworu wodorotlenku sodu (NaOH), po czym mieszaninę mieszano przez kolejne 4 godziny. Następnie mieszaninę poddano wirowaniu i dekantacji roztworu z nad osadu. Osad przemyto pięciokrotnie mieszaniną wody i etanolu (9:1), przy czym po każdym przemyciu ponownie go zawieszano, wirowano i dekantowano roztwór z nad osadu. Tak otrzymany nanokatalizator Pd<sub>np</sub>/Cu<sub>np</sub> suszono w suszarce elektrycznej w temperaturze 110 °C do stałej masy.

### 6.5.c

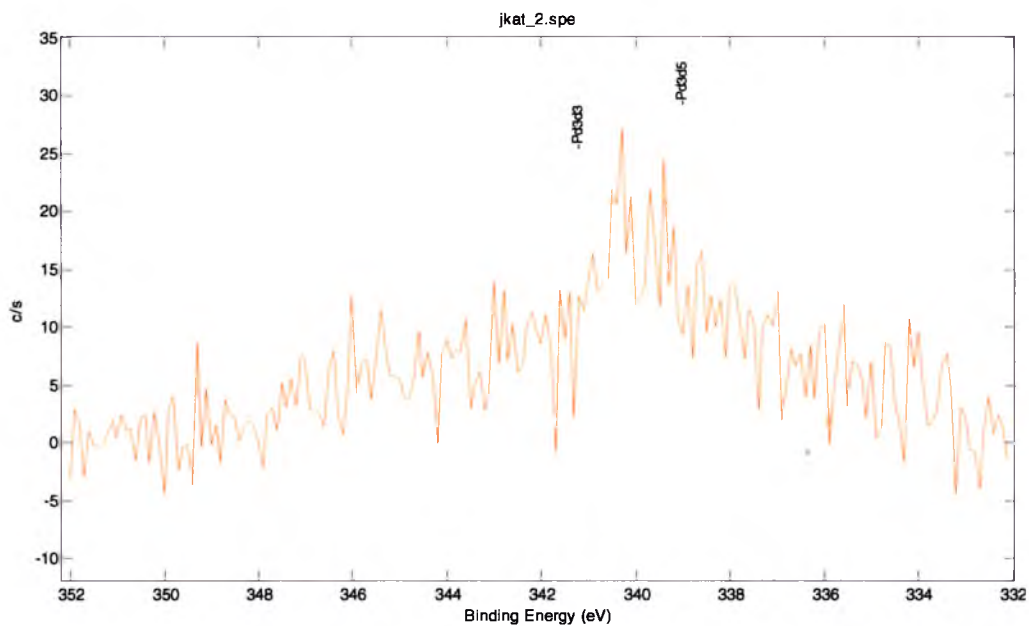
Sposób otrzymywania nanokatalizatora 10% Pd<sub>np</sub>/Cu<sub>np</sub>.

180 części wagowych proszku zawierającego 2% miedzi o rozmiarach ziaren < 50 nm naniesionej na tlenek magnezu oraz 10 części wagowych proszku zawierającego 4% palladu o rozmiarach ziaren < 5 nm naniesionego na tlenek magnezu zawieszono za pomocą myjki ultradźwiękowej w 1000 częściach wagowych wody destylowanej przy jednoczesnym intensywnym mieszaniu. Po dziesięciu minutach, ciągle mieszając, do zawiesiny dodano 450 części wagowych 38%-owego wodnego roztworu chlorowodoru, po czym kontynuowano mieszanie przez kolejne 2 godziny. Następnie mieszaninę poddano wirowaniu i dekantacji roztworu z nad osadu. Osad przemyto pięciokrotnie wodą demineralizowaną, przy czym po każdym przemyciu ponownie go zawieszano, wirowano a następnie dekantowano roztwór z nad osadu. Tak otrzymany nanokatalizator Pd<sub>np</sub>/Cu<sub>np</sub> suszono w suszarce elektrycznej w temperaturze 110 °C do stałej masy.

## 6.6. Badania XPS otrzymanych preparatów Au/SiO<sub>2</sub> oraz Pd/Cu<sup>3</sup>

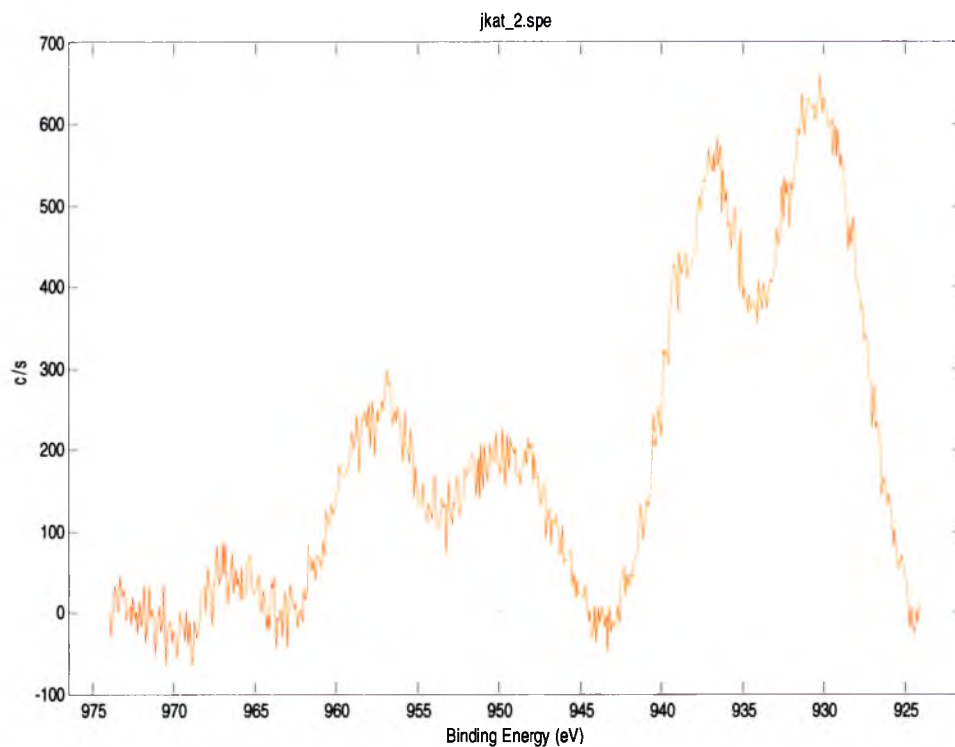


Rys. 40. Widmo XPS próbki 1% Pd<sub>np</sub>/Cu<sub>np</sub> II.

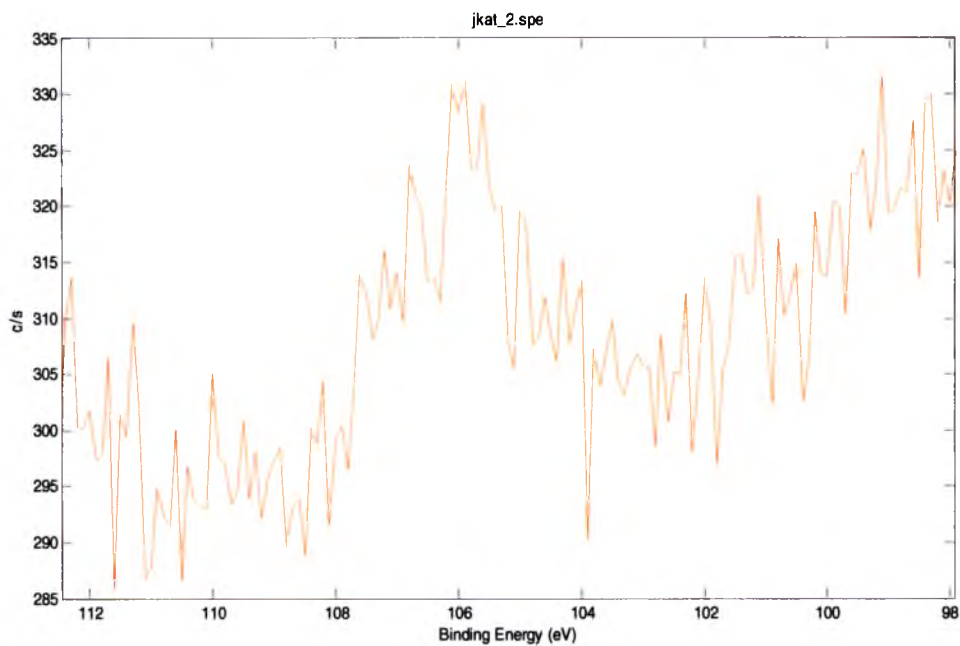


Rys. 41. Widmo XPS (Pd 3d) dla próbki 1% Pd<sub>np</sub>/Cu<sub>np</sub> II.

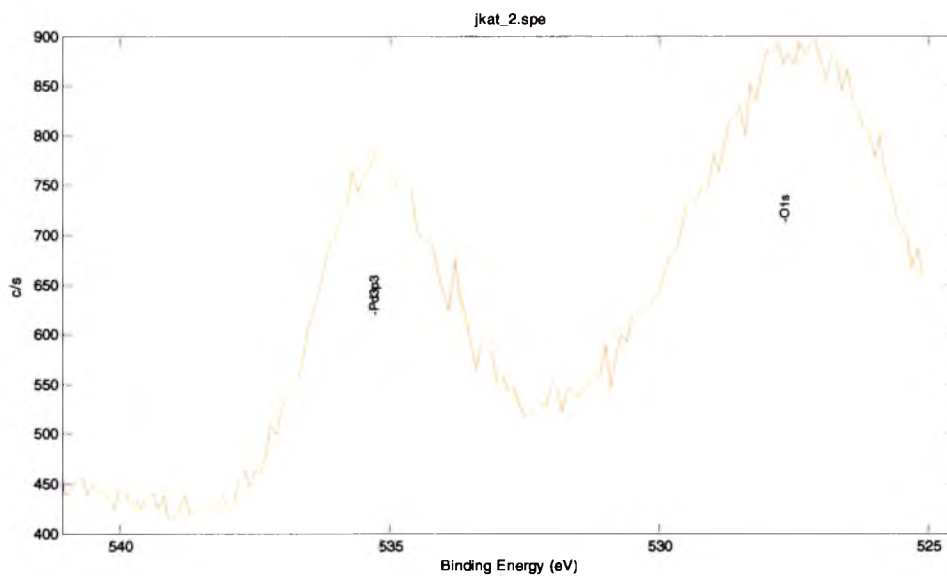
<sup>3</sup> Badania przeprowadzone przez prof. dr hab. Jacka Szade z Zakładu Fizyki Ciała Stałego Uniwersytetu Śląskiego.



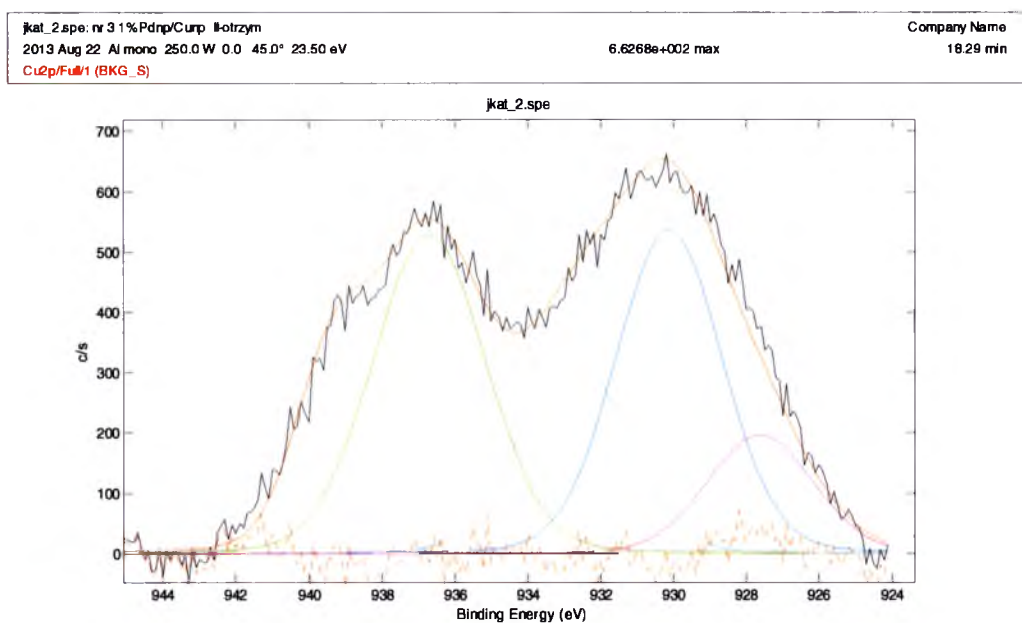
Rys. 42. Widmo XPS (Cu 2p) dla próbki 1% Pd<sub>np</sub>/Cu<sub>np</sub> II.



Rys. 43. Widmo XPS (Si 2p) dla próbki 1% Pd<sub>np</sub>/Cu<sub>np</sub> II.



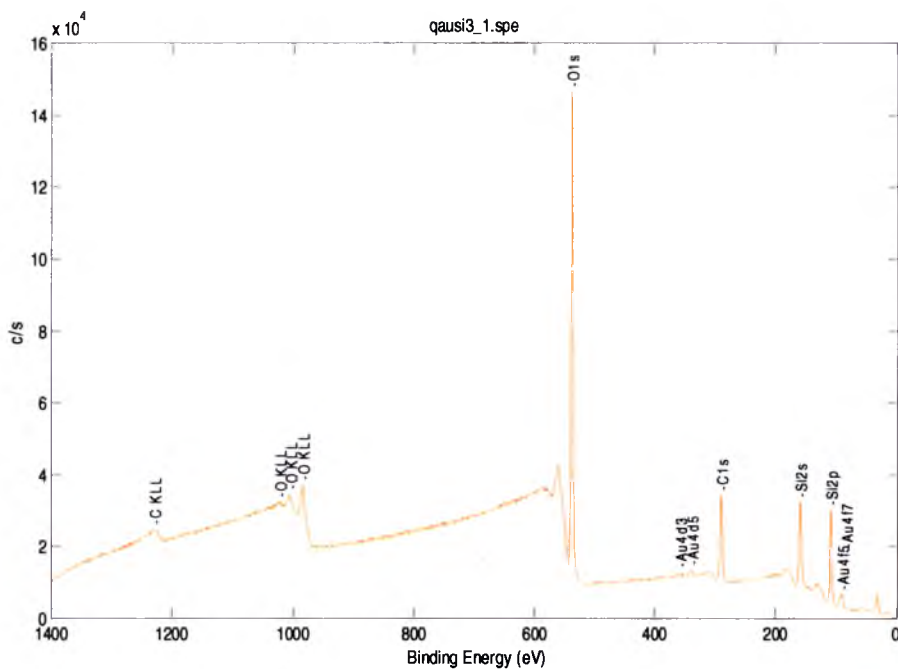
Rys. 44. Widmo XPS dla próbki 1% Pd<sub>np</sub>/Cu<sub>np</sub> II.



Rys. 45. Widmo XPS (Cu 2p<sub>3/2</sub>) dla próbki 1% Pd<sub>np</sub>/Cu<sub>np</sub> II.

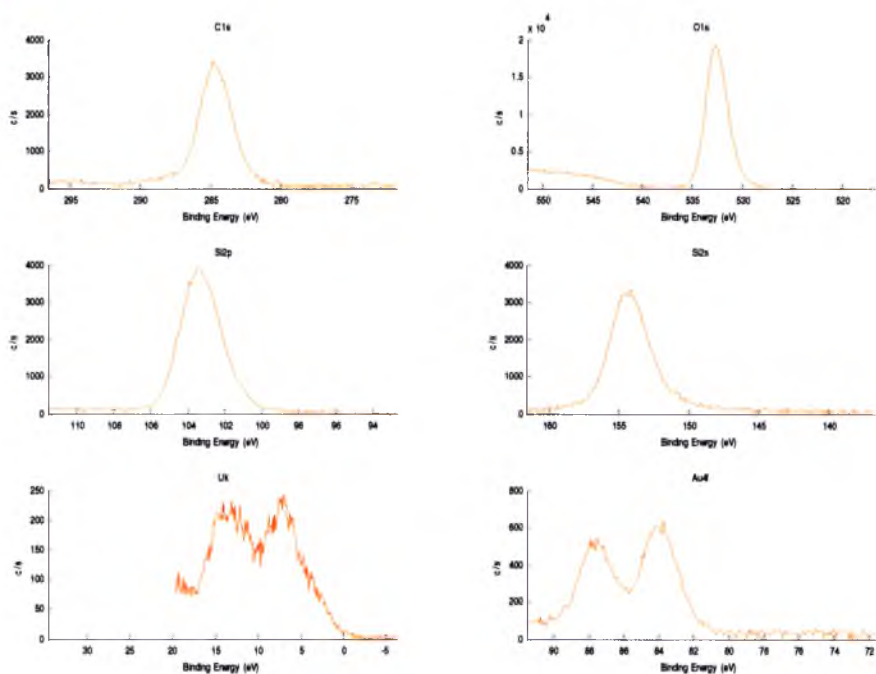
## 2% Au/SiO<sub>2</sub>

qausi3\_1.spe: grey2%Au/Sio2  
2013 Aug 9 Almono 250.0W 0.0 45.0° 187.85 eV  
Sur1/Full1  
1.4695e+005 max  
Company Name  
14.61 min



Rys. 46. Widmo XPS dla próbki 2% Au/SiO<sub>2</sub>.

qausi3\_2.spe: grey2%Au/Sio2  
2013 Aug 9 Almono 250.0W 0.0 45.0° 23.50 eV  
C1s/Full1 (Shft)  
4.2863e+003 max  
Company Name  
3.33 min



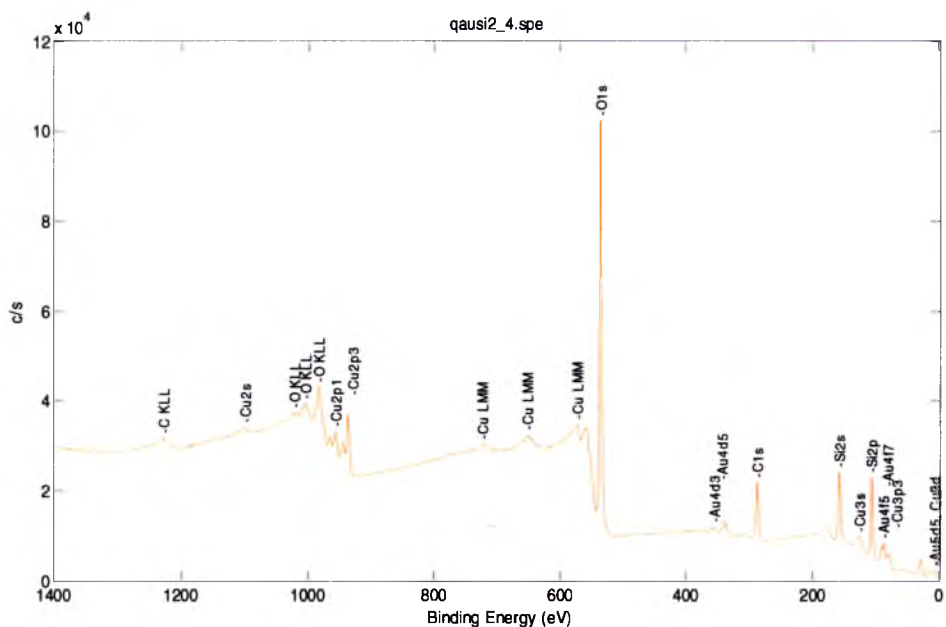
Rys. 47. Widmo XPS dla próbki 2% Au/SiO<sub>2</sub>.

# 10 % Au/SiO<sub>2</sub>

qausi2\_4.spe: brown 10%Au/Sio2 (quasi ma 0.1%Au - zly opis!)  
 2013 Aug 9 Almono 250.0 W 0.0 45.0° 187.85 eV  
 Sur1/FullV1

Company Name  
122.13 min

1.0263e+005 max

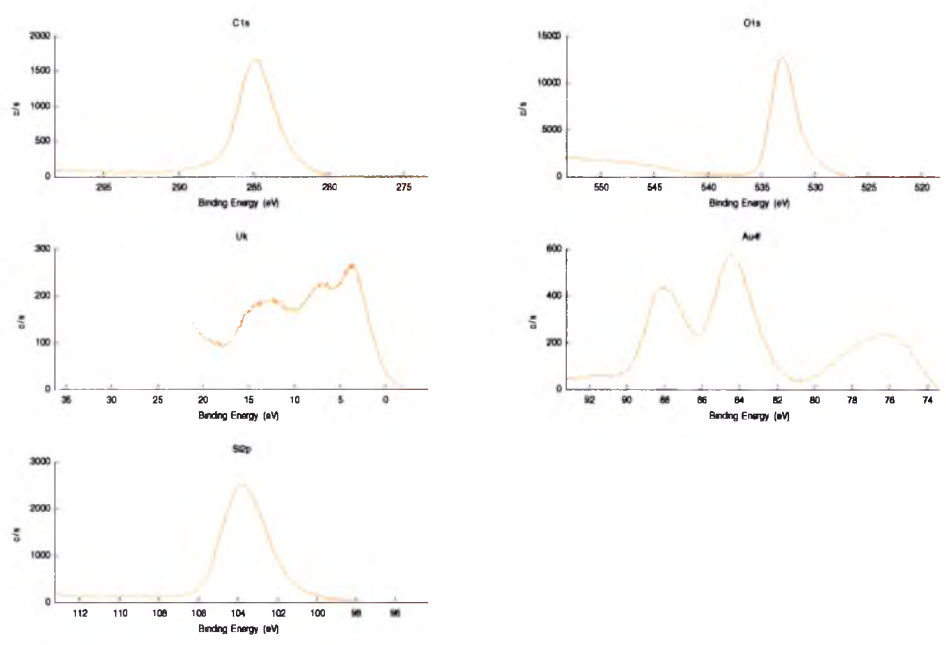


Rys. 48. Widmo XPS dla próbki 10 % Au/SiO<sub>2</sub>.

qausi2\_3.spe: brown 10%Au/Sio2 (quasi ma 0.1%Au - zly opis!)  
 2013 Aug 8 Almono 250.0 W 0.0 45.0° 23.50 eV  
 C1s/FullV1 (Shft)

Company Name  
13.80 s

8.4355e+002 max

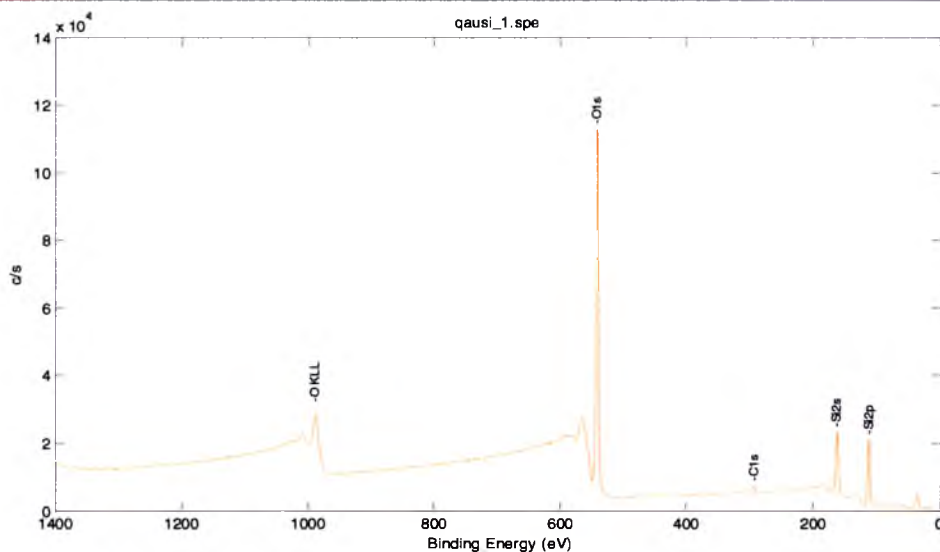


Rys. 49. Widmo XPS dla próbki 10 % Au/SiO<sub>2</sub>.



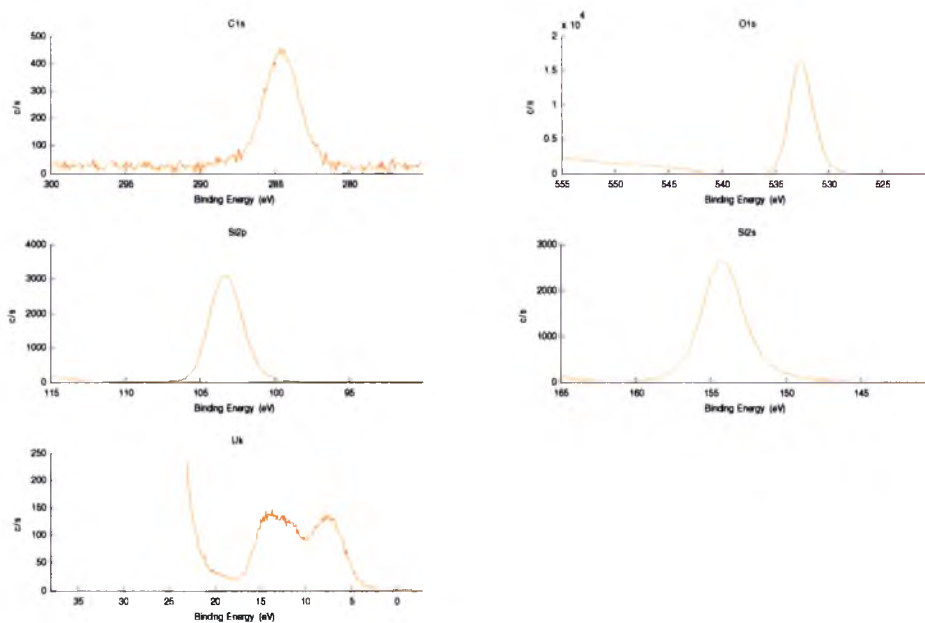
# 10% Au/SiO<sub>2</sub>

qausi\_1.spe: AU NP/Sio2 Au10% white  
2013 Aug 5 Al mono 250.0 W 0.0 45.0° 187.85 eV  
Sur1/FulW1  
1.1349e+005 max  
Company Name  
46.75 min



Rys. 50. Widmo XPS dla próbki 10% Au/SiO<sub>2</sub>.

qausi\_3.spe: AU NP/Sio2 Au10% white  
2013 Aug 5 Al mono 250.0 W 0.0 45.0° 23.50 eV  
C1s/FulW1  
5.0875e+002 max  
Company Name  
4.80 s



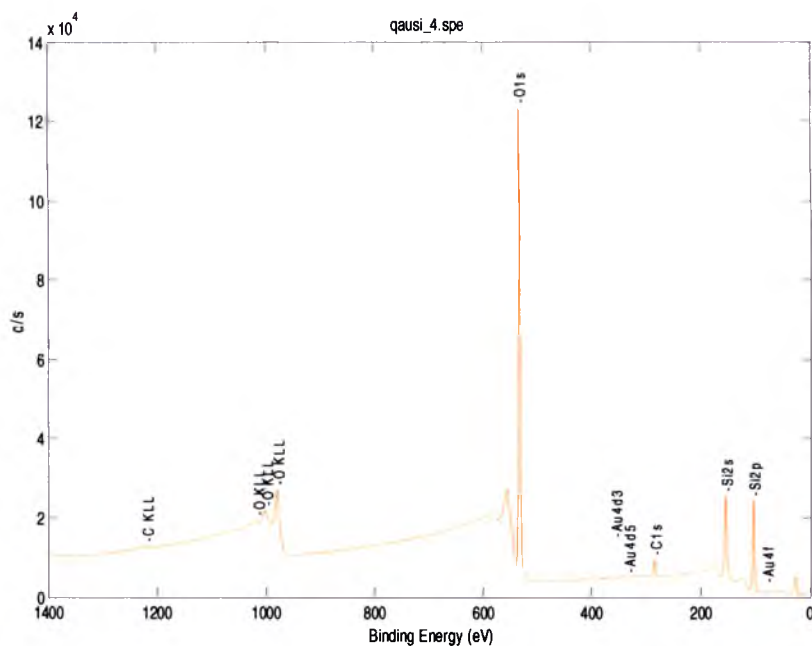
Rys. 51. Widmo XPS dla próbki 10% Au/SiO<sub>2</sub>.

# Ponowny pomiar

qausi\_4.spe: AU NP/SiO2 Au10% white  
2013 Aug 5 Almono 250.0 W 0.0 45.0° 187.85 eV  
Sur1/Full1

1.2371e+005 max

Company Name  
797.03 min

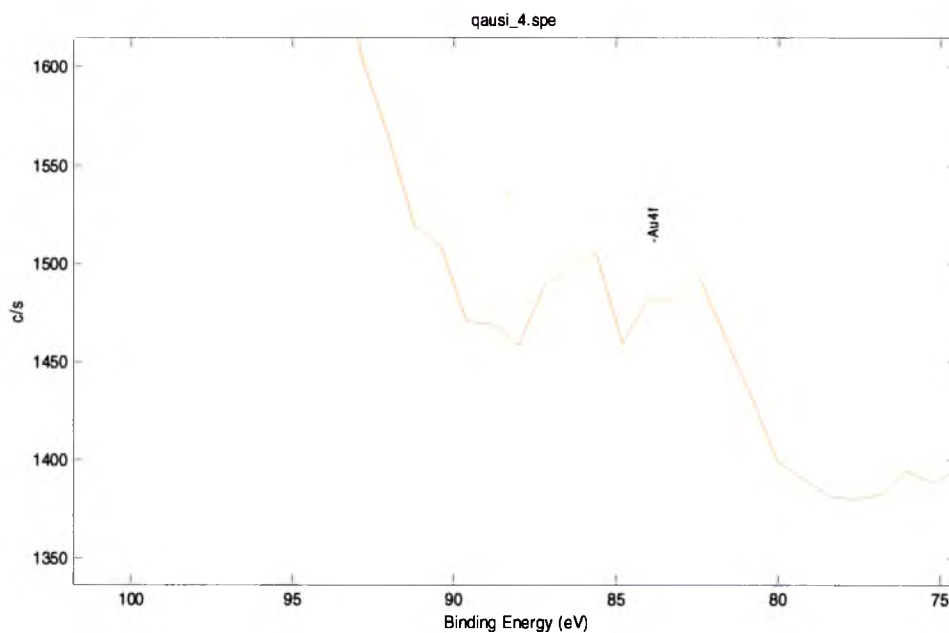


Rys. 52. Widmo XPS dla próbki 10% Au/SiO<sub>2</sub>.

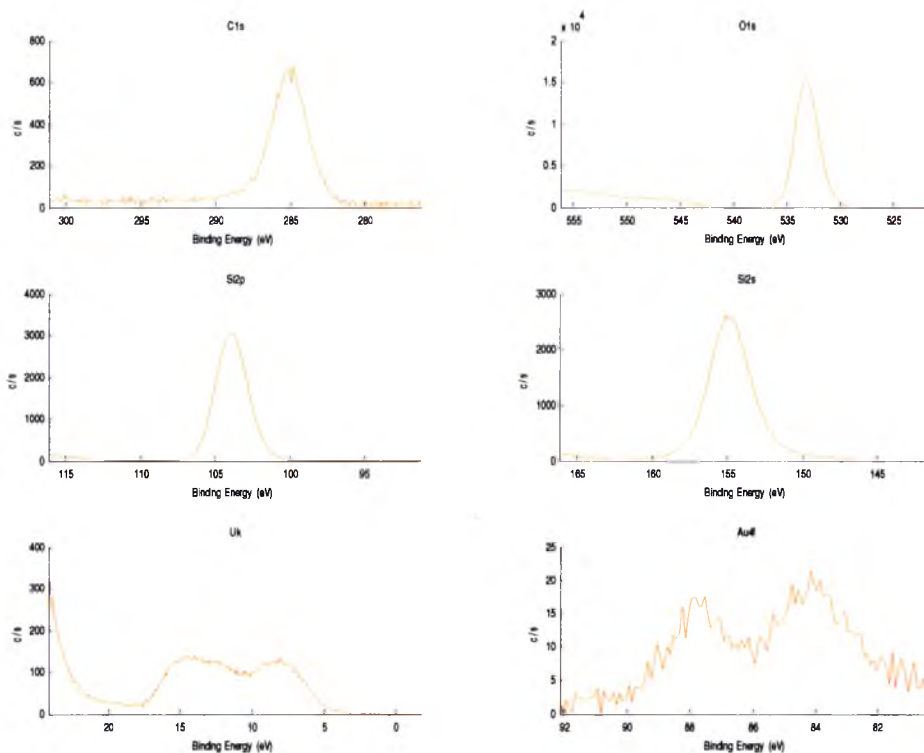
qausi\_4.spe: AU NP/SiO2 Au10% white  
2013 Aug 5 Almono 250.0 W 0.0 45.0° 187.85 eV  
Sur1/Full1

1.9846e+004 max

Company Name  
15.91 min

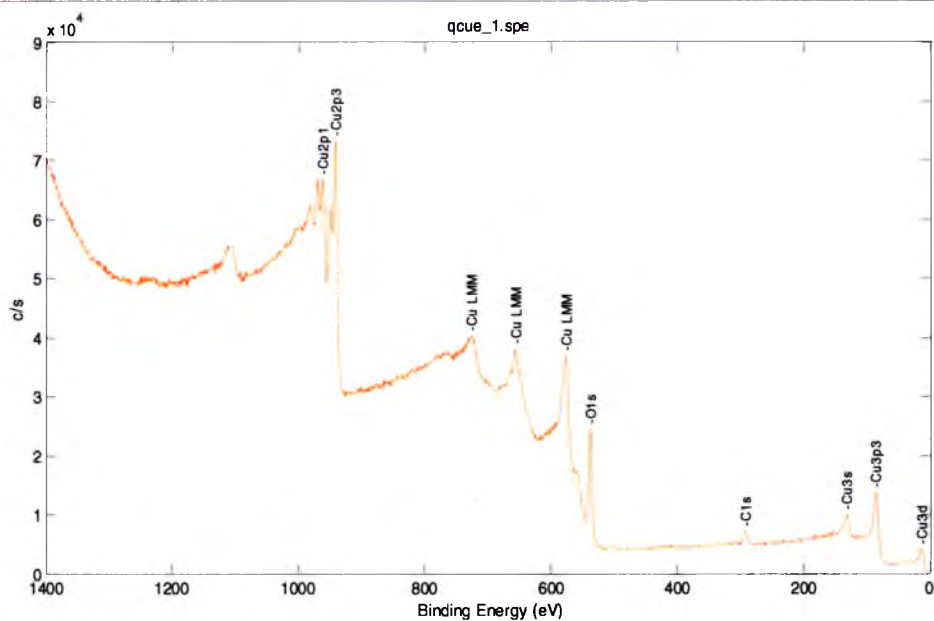


Rys. 53. Widmo XPS dla próbki 10% Au/SiO<sub>2</sub>.

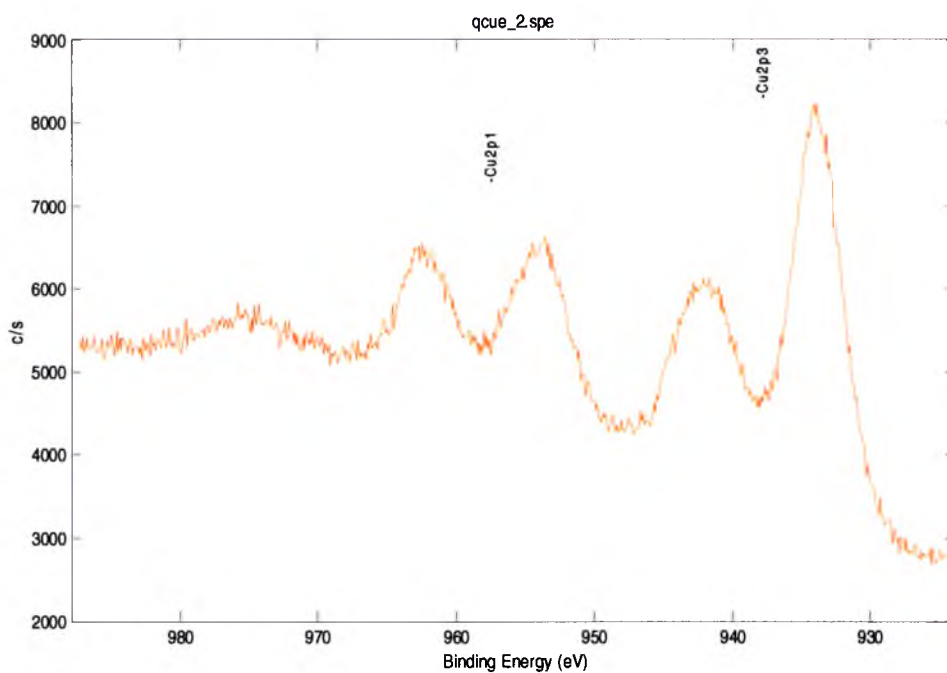


Rys. 54. Widmo XPS dla próbki 10% Au/SiO<sub>2</sub>.

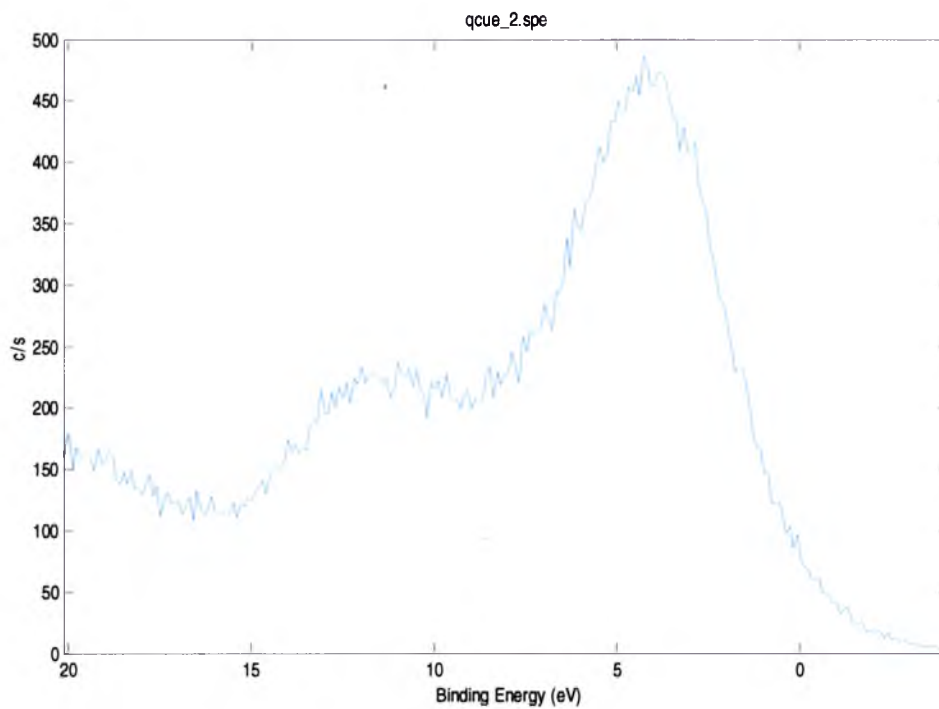
## Cu elektrolityczna (nośnik)



Rys. 55. Widmo XPS dla próbki Cu elektrolityczna (nośnik).



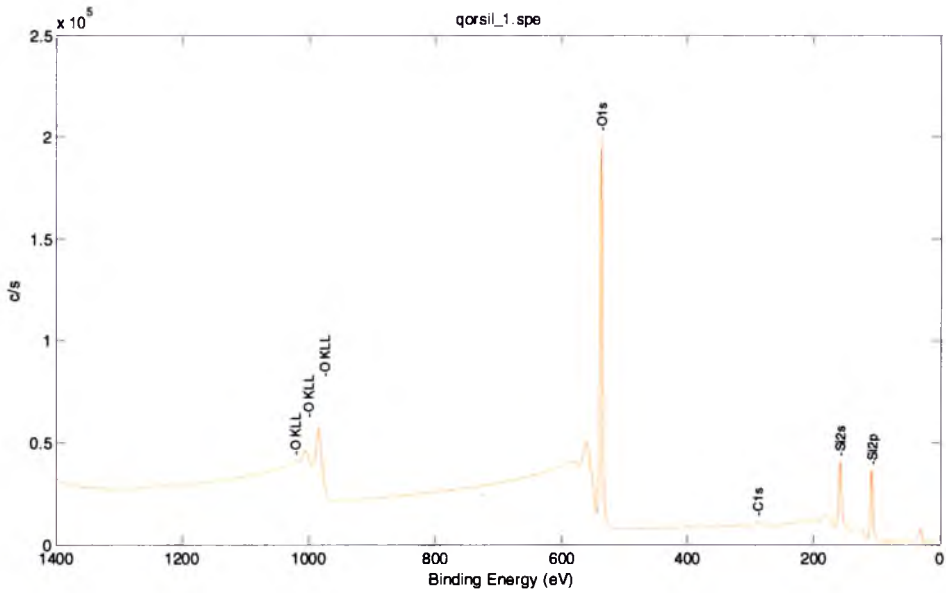
Rys. 56. Widmo XPS dla próbki Cu elektrolityczna (nośnik).



Rys. 57. Widmo XPS dla próbki Cu elektrolityczna (nośnik).

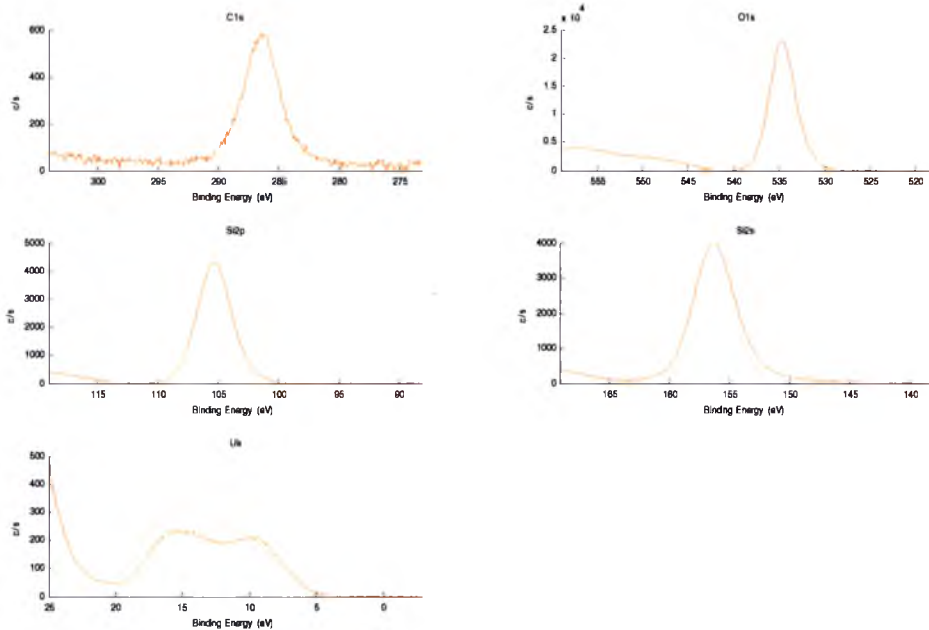
# Orisil (nośnik)

qorsil\_1.spe: orsil  
2013 Jul 31 Al mono 250.0 W 0.0 45.0° 187.85 eV  
Sur1/FulV1  
2.0086e+005 max  
Company Name  
77.72 min



Rys. 58. Widmo XPS dla próbki Orisil (nośnik).

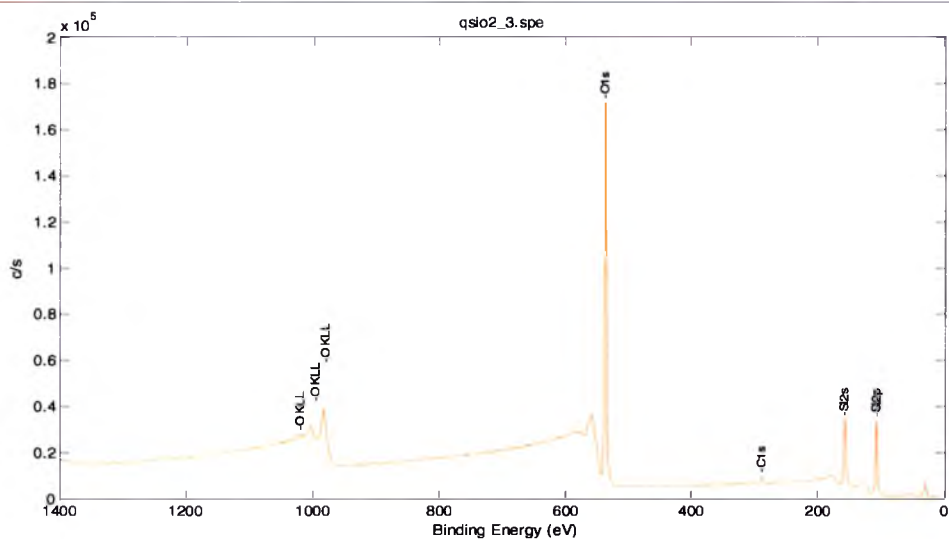
qorsil\_2.spe: orsil  
2013 Jul 31 Al mono 250.0 W 0.0 45.0° 23.50 eV  
C1s/FulV1  
9.2047e+002 max  
Company Name  
8.60 s



Rys. 59. Widmo XPS dla próbki Orisil (nośnik) .

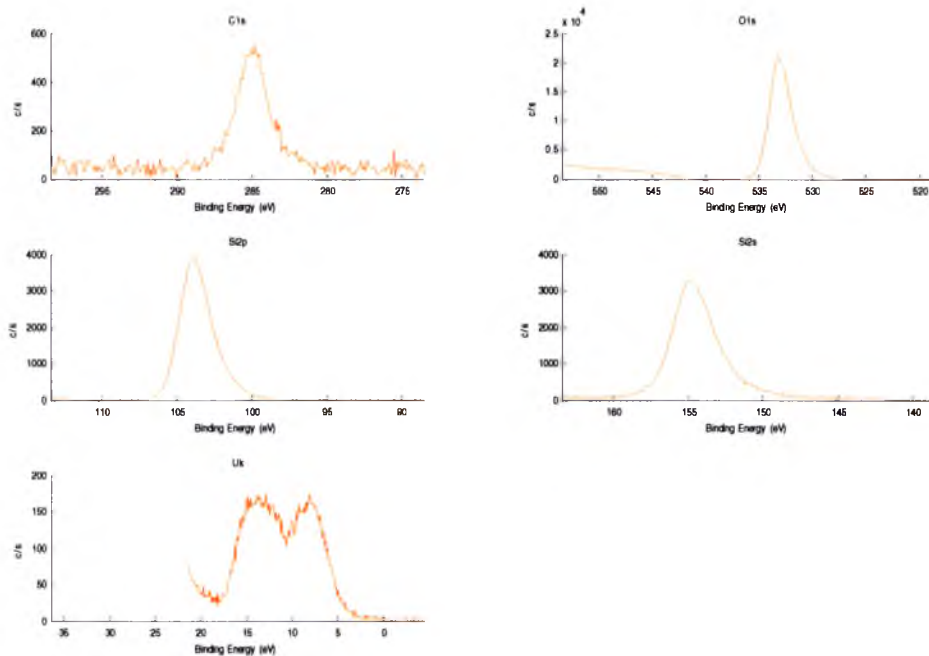
# SiO<sub>2</sub> nr 11

qsio2\_3.spe: SiO<sub>2</sub> nr 11  
2013 Jul 31 Al mono 250.0 W 0.0 45.0° 187.85 eV  
Sur1/Full1  
1.7239e+005 max  
Company Name  
21.62 min



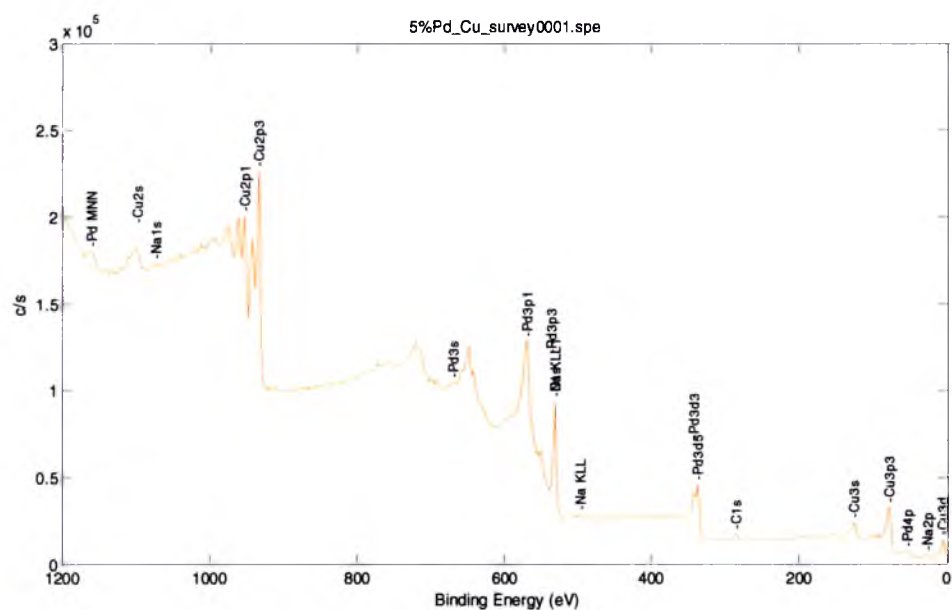
Rys. 60. Widmo XPS dla próbki SiO<sub>2</sub> nr 11.

qsio2\_4.spe: SiO<sub>2</sub> nr 11  
2013 Jul 31 Al mono 250.0 W 0.0 45.0° 23.50 eV  
C1s/Full1 (Shift)  
5.8643e+002 max  
Company Name  
1.40 s

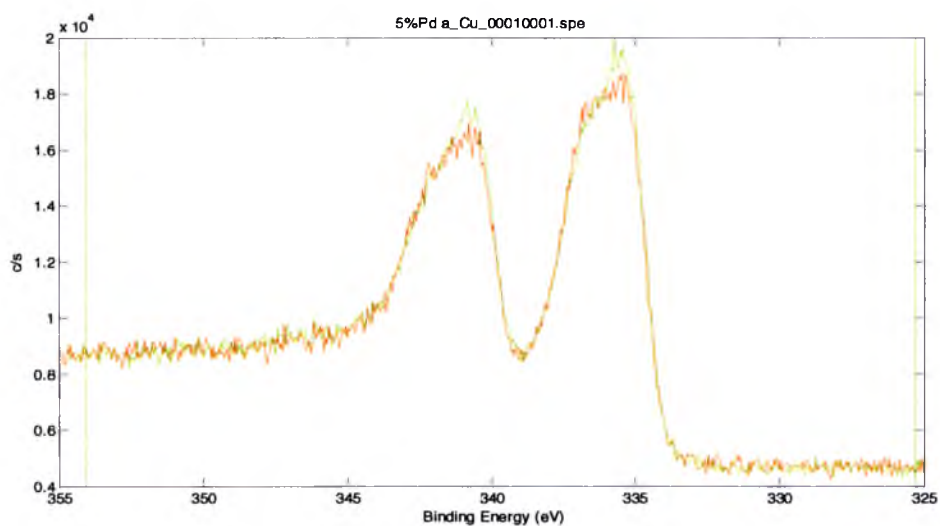


Rys. 61. Widmo XPS dla próbki SiO<sub>2</sub> nr 11.

## 5%Pd<sub>np</sub>/Cu

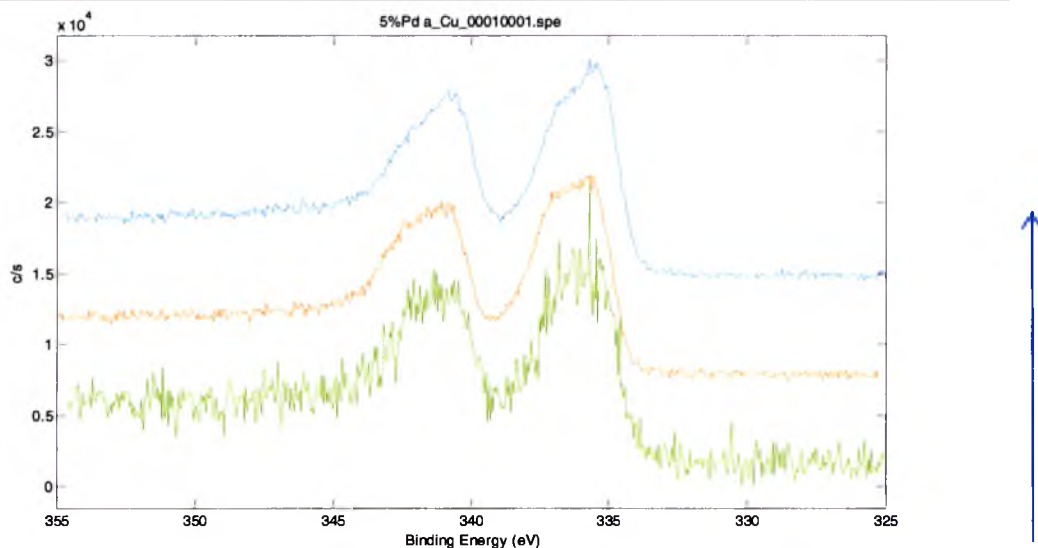


Rys. 62. Widmo XPS dla próbki 5%Pd<sub>np</sub>/Cu.

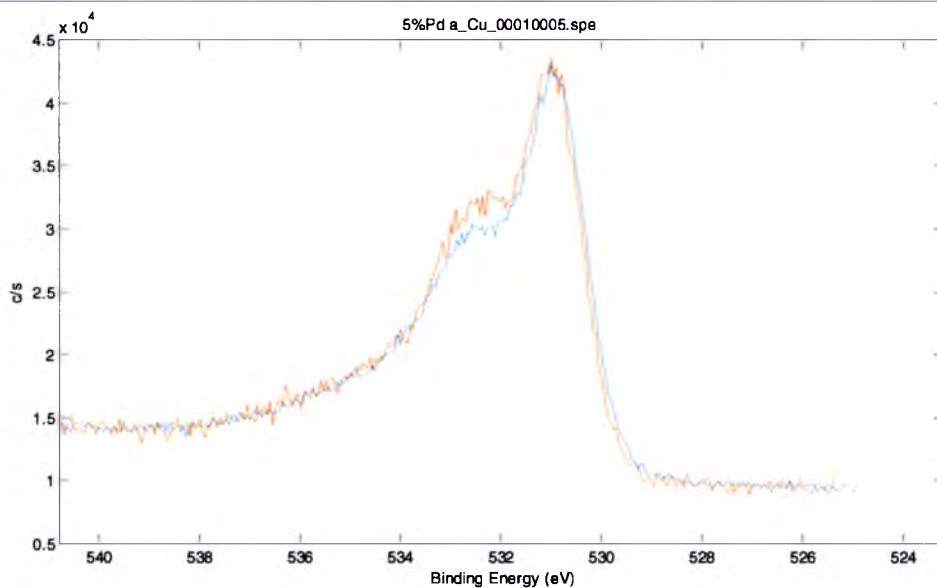


Rys. 63. Widmo XPS (Pd 3d) dla próbki 5% Pd<sub>np</sub>/Cu.  
Czerwony – pierwszy pomiar. Zielony – drugi dzień w UHV.

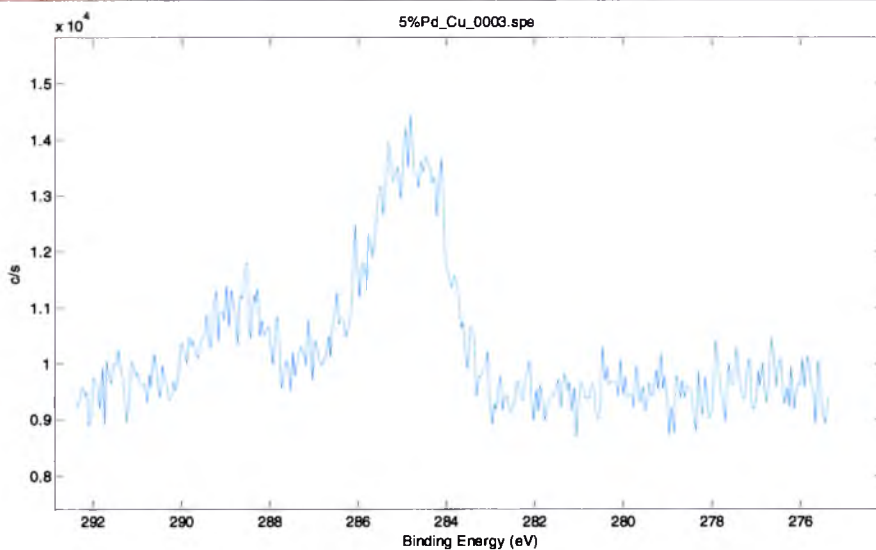




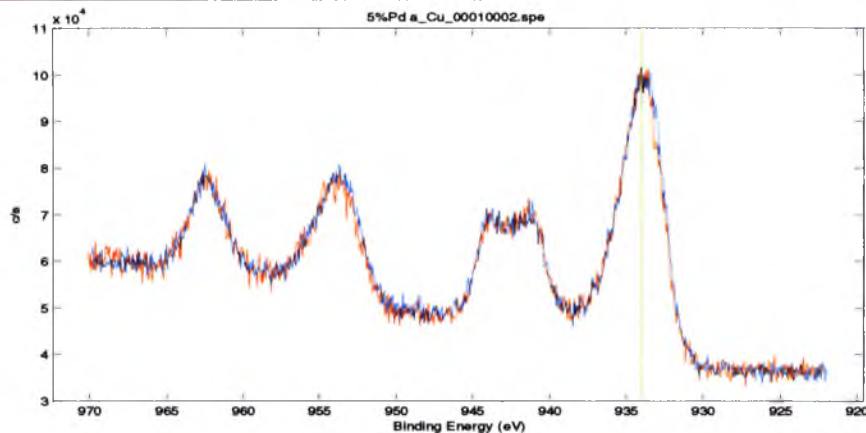
Rys. 64. Widmo XPS dla próbki 5% Pd<sub>np</sub>/Cu.



Rys. 65. Widmo XPS (O 1s) dla próbki 5% Pd<sub>np</sub>/Cu.



Rys. 66. Widmo XPS (C 1s) dla próbki 5% Pd<sub>np</sub>/Cu.



Rys. 67. Widmo XPS (Cu 2p multiplet) dla próbki 5% Pd<sub>np</sub>/Cu.

Kształt multipletu bardzo dobrze pasuje do wyników opisywanych dla CuO.

Nie zaobserwowano wpływu wysokiej próżni ani promieniowania rentgenowskiego na widmo.

## **6.7. Reakcje z wykorzystaniem otrzymanych nanokatalizatorów**

## **6.8. Reakcje utleniania**

### **6.8.1. Sprzęt wykorzystywany w syntezach**

Syntezy zostały przeprowadzone z wykorzystaniem standardowego sprzętu stanowiącego wyposażenie laboratorium. Ponadto zastosowano myjkę ultradźwiękową Polsonic (Sonic-22)

### **6.8.2. Odczynniki używane do syntez**

Nadtlenek wodoru 30% cz.d.a. (POCH. S.A.), Wodoronadtlenek tertbutylu (TBHP), Glicerol - Glycerol for Molecular Biology 99,5% (Fisher Bioreagents), Wodorotlenek sodu, Glukoza, Cykloheksen.

Środki powierzchniowo-czynne: Sodu dodecylosiarczan, Rokafenol N8, Titron X-100, Sulforokanol L270, PEG400, PEG 5000.

### **6.8.3. Pomiary eksperymentalne**

Skład mieszaniny reakcyjnej, konwersję D-glukozy oraz selektywność reakcji oznaczano za pomocą  $^1\text{H}$  NMR i  $^{13}\text{C}$  (Bruker AM 400).  $^1\text{H}$  NMR i  $^{13}\text{C}$  NMR zostały zarejestrowane w  $\text{D}_2\text{O}$  na spektrometrze Bruker Avance 400 w temperaturze pokojowej. Sygnał z wody został wygaszony za pomocą filtra (zggpwg) dostępnego w spektrometrze Bruker Avance 400 [112].

## **6.9. Utlenianie cykloheksenu**

### **6.9.1. Utlenianie cykloheksenu w warunkach konwencjonalnych**

Katalizator zawierający nanozłoto (20 mg, 2,0  $\mu\text{mol}$  Au) zawieszono w 1,0 ml 30% nadtlenku wodoru (10 mmoli  $\text{H}_2\text{O}_2$ ) za pomocą ultradźwięków w temperaturze pokojowej w czasie 5 minut (myjka ultradźwiękowa RK 52 H, Bandolin Electronics, częstotliwość 35 kHz) a następnie dodano 0,5 ml (5 mmoli) cykloheksenu. Reagenty mieszano przy 1200 obrotach na minutę za pomocą mieszadła magnetycznego w szczelnie zamkniętym naczyniu szklanym umieszczonym w termostатовanej łaźni olejowej. Po zakończeniu reakcji, katalizator odsącza się lub odwirowuje. Supernatant ekstrahowano deuterowanym chloroformem i analizowano za pomocą spektroskopii

$^1\text{H}$  i  $^{13}\text{C}$  NMR. Widma rejestrowano na spektrometrze 400 Bruker Avance z TMS jako wzorcem wewnętrznym (400 MHz  $^1\text{H}$ , 100 MHz  $^{13}\text{C}$ ) w temperaturze pokojowej.

Konwersję i selektywność oznaczano metodą analizy GC-MS. Finnigan TACE GC 2000 Series / Trace MS. Układ GC / MS: GC trace z MS trace (Thermo Finnigan); wtryskiwacz: split / splitless; temperatura wtryskiwacza 280 °C; autosampler: CombiPAL (CTC), objętość próbki: 0,5 µl; kolumna: MDN 5S (Supelco) 30 m x 0,25 mm x 0,25 µl; przepływ: stałe ciśnienie 100 kPa; program temperatury: 40 °C przez 1 min, 40÷220 °C, 12 °C / min, 220 °C przez 8 minut, linia przesyłowa: bezpośrednio sprzężona ze źródłem jonów MS, temperatura stała 250 °C; spektrometr masowy: Tryb EI 70-eV źródło jonów w 200 °C.

### **6.9.2. Utlenianie cykloheksenu w polu mikrofalowym**

Produkty reakcji były analizowane metodą GC-MS uzupełnioną bazą danych widm masowych dla odpowiednich struktur. Maksymalne stopnie konwersji dla tych warunków wynosiły poniżej 15%.

### **6.9.3. Utlenianie cykloheksenu w polu ultradźwięków**

Przeprowadzono próby utleniania cykloheksenu w układach zawierających obok węglowodoru, rozpuszczalnik (toluen lub 1,2-dimetylobenzen lub 1,3-dimetylobenzen lub 1,4-dimetylobenzen lub 1,2,3,4-tetrametylobenzen lub inne), katalizator, inicjator (TBHP lub wodoronadtlenek kumenu), utleniacz (powietrze). Próby prowadzone były pod ciśnieniem 6 atmosfer w czasie od 2 do 6 godzin w polu ultradźwięków o częstotliwości 40kHz (Polsonic, Sonic-22, 1400W). Temperatura podczas reakcji od 20 do 60 °C. Produkty reakcji były analizowane metodą GC-MS uzupełnioną bazą danych widm masowych dla odpowiednich struktur.

### **6.9.4. Utlenianie cykloheksenu w obecności środków powierzchniowo-czynnych**

Katalizator złota (20 mg, 2,0 µmol Au) zawieszono w 1,0 ml 30% nadtlenku wodoru (10 mmoli  $\text{H}_2\text{O}_2$ ) za pomocą ultradźwięków w temperaturze pokojowej w czasie 5 minut (52 ultradźwiękowa RK H Electronics Bandolin, częstotliwość 35 kHz) a następnie dodano 0,5 ml (5 mmoli) cykloheksenu. Następnie do mieszaniny reakcyjnej wprowadzono jeden ze środków powierzchniowo-czynnych (sól sodową siarczanu dodecyłu, Sulforkanol, Triton X-100, Rokafenol N8, PEG 400, PEG 5000) w ilości

ok. 0,05%. Mieszaninę umieszczono w szczelnie zamkniętym naczyniu szklanym i zawartość mieszano mieszadłem magnetycznym. Po zakończeniu reakcji, katalizator odsącza się lub odwirowuje. Supernatant ekstrahuje deuterowanym chloroformem. Skład mieszaniny reakcyjnej, konwersję cykloheksenu oraz selektywności reakcji oznaczano za pomocą  $^1\text{H}$  NMR i  $^{13}\text{C}$ -NMR i analizy GC-MS.

### 6.10. Utlenianie D-glukozy

Katalizator złota (1% wag. Au/SiO<sub>2</sub>, 20 mg) zawieszono w 30% nadtlenu wodoru (1-8 mmole) w temperaturze pokojowej stosując myjkę ultradźwiękową. Zawiesinę dodaje się do mieszaniny z D-glukozy w wodnym roztworze wodorotlenku sodu (pH 9,2). Mieszaninę reakcyjną doprowadzono do pH 9,2 za pomocą NaOH i mieszano z prędkością 1200 obrotów na minutę, w szczelnie zamkniętym naczyniu szklanym w temperaturze pokojowej. Po zakończeniu reakcji, katalizator odsącza się lub odwirowuje. Skład mieszaniny reakcyjnej, konwersję D-glukozy oraz selektywność reakcji oznaczano za pomocą  $^1\text{H}$  NMR i  $^{13}\text{C}$  (Bruker AM 400).  $^1\text{H}$  NMR i  $^{13}\text{C}$  NMR zostały zarejestrowane w D<sub>2</sub>O na spektrometrze Bruker Avance 400 w temperaturze pokojowej. Sygnał z wody został wygaszony za pomocą filtra (zggpwg) dostępnego w spektrometrze Bruker Avance 400 [112].

D-glukozę (1 mmol) rozpuszczono w wodnym roztworze NaOH (2,5 ml, pH 9,2) [39]. Po dodaniu zawiesiny katalizatora (20 mg, 1% Au/SiO<sub>2</sub>) w 30% nadtlenu wodoru (1÷8 mmola H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>), mieszaninę reakcyjną miesza się (1200 obrotów na minutę) w szczelnie zamkniętym szklanym naczyniu w temperaturze pokojowej.

### 6.11. Utlenianie gliceryny<sup>4</sup>

#### Sprzęt:

Syntezy zostały przeprowadzone z wykorzystaniem standardowego sprzętu stanowiącego wyposażenie laboratorium.

#### Odczynniki:

Wodoru nadtlenek roztwór 30%, cz.d.a., POCH, S.A., 1 dm<sup>3</sup>

Glicerol - Glycerol for Molecular Biology 99,5%, Fisher Bioreagents, 1 dm<sup>3</sup>

Chlorek wapnia bezwodny, cz.d.a., POCH, S.A., 1kg

---

<sup>4</sup> Praca wykonana we współpracy z mgr Maciejem Kapkowskim, którego projekt badawczy polega na sprawdzeniu możliwości aplikacyjnych przygotowanych przeze mnie preparatów nanokatalitycznych.

### **Przykład zastosowania nanokatalizatora Au/SiO<sub>2</sub> w reakcji utleniania gliceryny.**

Do szklanej uprzednio zważonej fiolki z mieszadłem magnetycznym wprowadzono: 20 mg 1,0% Au/SiO<sub>2</sub>; 0,5 cm<sup>3</sup> o zawartości 99,5% gliceryny (6,81 mmol) oraz 1,0 cm<sup>3</sup> 30% perhydrolu (9,80 mmol). Fiolkę szklaną zamknięto szczelnie kapslem a następnie umieszczono na dziesięć minut w myjce ultradźwiękowej. Po upływie czasu przeznaczonego na zawieszenie nanokatalizatora w mieszaninie reagentów fiolkę zważono i umieszczono w łaźni olejowej zaopatrzonej w mieszadło magnetyczne, prowadząc reakcję w temperaturze 80<sup>o</sup>C w czasie 24 godzin. Po zakończeniu reakcji fiolkę ponownie zważono w celu określenia ewentualnego ubytku masy. Ubytki masy większe niż 0,1% skutkują obniżeniem wydajności reakcji. Zawiesinę odwirowano a mieszaninę poreakcyjną oddzielono od katalizatora poprzez dekantację. Katalizator odmyto wodą destylowaną 6×2 cm<sup>3</sup> a następnie wysuszono w eksykatorze próżniowym nad CaCl<sub>2</sub> w temp 110<sup>o</sup>C, fiolkę ponownie zważono sprawdzając ubytek katalizatora. Tak przygotowany katalizator nadaje się do kolejnego cyklu. Skład mieszaniny poreakcyjnej analizowano metodami <sup>1</sup>H oraz <sup>13</sup>C NMR jak również MALDI-MS stwierdzając mieszaninę produktów gliceryny i kwasu octowego. Całkowita wydajność procesu utleniania gliceryny do kwasu octowego wynosiła 16,67%. W wyniku przeprowadzonych badań stwierdzono obecność śladowych ilości produktów estryfikacji gliceryny oraz resztek kwasu mrówkowego, który nie uległ dekarboksylacji do CO<sub>2</sub>, mieszczą się one jednak w granicach błędu statystycznego.

### **6.12. Reakcje sprzęgania Sonogashiry<sup>5</sup>**

#### **Sprzęt:**

Syntezy zostały przeprowadzone z wykorzystaniem standardowego sprzętu stanowiącego wyposażenie laboratorium.

#### **Odczynniki:**

TMSA - Triethylsilylacethylene 98%, Acros Organics, 100 g

p-bromobenzaldehyd - 4-brombenzaldehyd FLUKA AG Buchs SG, 10 g

alkohol propargilowy - propargyl alcohol 99%, ALDRICH, 250 cm<sup>3</sup>

TEA - triethylamine 99% pure, Acros Organics, 5 dm<sup>3</sup>

PPh<sub>3</sub> - triphenylphosphine 99%, Acros Organics, 250 g

---

<sup>5</sup> Praca wykonana we współpracy z mgr inż. Mateuszem Korcem, którego projek badawczy polega na sprawdzeniu możliwości aplikacyjnych przygotowanych przeze mnie preparatów nanokatalitycznych.

Octan etylu - ethyl acetate pure, Chempur, 1 dm<sup>3</sup>

THF - Tetrahydrofuran, POCH S.A., 250 cm<sup>3</sup>

Acetonitryl - Acetonitrile, Baker Analyzed HPLC Reagent, 2,5 dm<sup>3</sup>

Bromobenzen - Bromobenzene pure, POCH S.A., 10 g

4-acetylofenyl - Phenylacetylene 98%, ALDRICH, 100 cm<sup>3</sup>

Metanol - Metanol do HPLC, POCH S.A., 2,5 dm<sup>3</sup>

### **Badanie katalizatorów Pd<sub>np</sub> na różnych nośnikach.**

Do próbki odważono 1 g p-bromobenzaldehydu (5,4 mmol); 0,02 g badanego katalizatora, PPh<sub>3</sub>, CuI oraz 10 cm<sup>3</sup> osuszonej trietyloaminy. Probówkę szczelnie zamknięto kapslem z septą, po czym umieszczono na 5 minut w myjce ultradźwiękowej. Przez próbkę przepuszczono azot, następnie umieszczono ją w nagrzanej łaźni olejowej. Następnie dodano 0,9 cm<sup>3</sup> trimetylosilanoacetyleny (TMSA). Po zakończeniu reakcji w próbce wyrównano ciśnienie, otworzono i przelano zawartość do r-ru kwasu solnego. Całość przesączono pod zmniejszonym ciśnieniem i dokonano trzykrotnej ekstrakcji chlorkiem metylenu (3 x 10 cm<sup>3</sup>). Zebrane frakcje organiczne osuszono siarczanem(VI) magnezu. Odsączono środek suszący a warstwę organiczną umieszczono w czystej i zważonej kolbie, po czym odparowano do sucha na wyparce rotacyjnej. Kolbę ponownie zważono a stały produkt przeniesiono do moździerza porcelanowego, roztarto i poddano analizie NMR. Na podstawie widma <sup>1</sup>H NMR określono konwersję. Ilości substratów, temperaturę i czas prowadzenia reakcji oraz uzyskane konwersje przedstawiono w tabeli 9 (strona 54).

### **Reakcje sprzęgania Sonogashiry w różnych układach**

#### **Reakcje z p-bromobenzaldehydem**

W próbce umieszczono 5,4 mmol p-bromobenzaldehydu; 0,02 g katalizatora Pd/Cu, PPh<sub>3</sub> oraz 10 cm<sup>3</sup> osuszonej trietyloaminy. Probówkę szczelnie zamknięto kapslem z septą, po czym umieszczono na 5 minut w myjce ultradźwiękowej. Następnie dodano 5,6 mmol odpowiedniej alkinopochodnej. Po reakcji w próbce wyrównano ciśnienie, otworzono ją i odwirowano katalizator. Katalizator przemyto dwukrotnie 10 cm<sup>3</sup> octanu etylu. Do czystej i zważonej kolby przeniesiono produkt reakcji oraz octan etylu użyty uprzednio do przemycia katalizatora. Zawartość kolby odparowano do sucha

na wyparce rotacyjnej. Kolbę ponownie zważono, stały produkt przeniesiono do moździerza porcelanowego, roztarto i poddano analizie NMR. Na podstawie widma  $^1\text{H}$  NMR określono selektywność oraz konwersję reakcji.

### **Reakcje z jodobenzenem**

W probówce umieszczono 0,02 g katalizatora,  $\text{PPh}_3$  oraz 4,47 mmol  $\text{PhI}$  ( $0,5 \text{ cm}^3$ ) oraz  $5 \text{ cm}^3$  osuszonej  $\text{Et}_3\text{N}$ . Probówkę szczelnie zamknięto kapslem z septą, po czym umieszczono na 5 minut w myjce ultradźwiękowej. Probówkę przeniesiono do nagrzanej do  $80 \text{ }^\circ\text{C}$  łaźni olejowej umieszczonej na mieszadle magnetycznym. Następnie dodano 5 mmol pochodnej acetylenowej w  $5 \text{ cm}^3$   $\text{EtOAc}$ . Mieszaninę poreakcyjną przelano do roztworu kwasu solnego i dodano  $10 \text{ cm}^3$  chlorku metylenu. Odsączono katalizator a następnie przeprowadzono trzykrotną ekstrakcję ( $3 \times 10 \text{ cm}^3$ ) chlorkiem metylenu. Zebrane frakcje osuszono bezwodnym siarczanem(VI) magnezu. Odsączono substancję suszącą i odparowano rozpuszczalnik na wyparce rotacyjnej. Otrzymany olej poddano analizie NMR.

### **Reakcje z bromobenzenem**

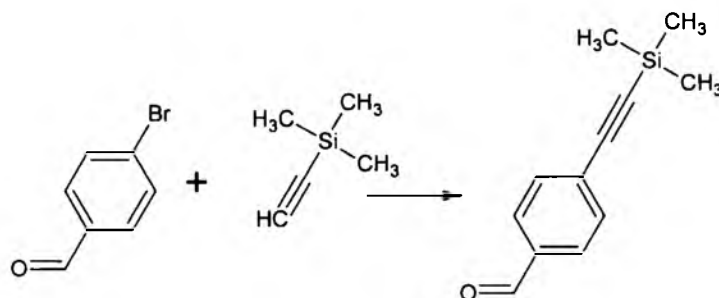
W probówce umieszczono 0,02 g katalizatora,  $\text{PPh}_3$  oraz  $0,5 \text{ cm}^3$   $\text{PhBr}$  oraz  $10 \text{ cm}^3$  osuszonej  $\text{Et}_3\text{N}$ . Probówkę szczelnie zamknięto kapslem z septą, po czym umieszczono na 5 minut w myjce ultradźwiękowej. Probówkę przeniesiono do łaźni olejowej umieszczonej na mieszadle magnetycznym po czym dodano alkinopochodną. Po reakcji w probówce wyrównano ciśnienie, otworzono ją i odwirowano katalizator. Katalizator przemyto dwukrotnie  $10 \text{ cm}^3$  octanu etylu. Do czystej i zważonej kolby przeniesiono produkt reakcji oraz octan etylu użyty uprzednio do przemycia katalizatora. Zawartość kolby odparowano do sucha na wyparce rotacyjnej. Kolbę ponownie zważono a pozostałą mieszaninę poddano analizie NMR.

### **Przykład zastosowania katalizatora $\text{Pd}_{\text{np}}/\text{Cu}$ w reakcji sprzęgania Sonogashiry[76].**

W probówce umieszczono 1 g p-bromobenzaldehydu; 0,02 g nanokatalizatora 1%  $\text{Pd}_{\text{np}}/\text{Cu}$ ; 0,018 g  $\text{PPh}_3$  oraz  $10 \text{ cm}^3$  świeżo destylowanej trietyloaminy. Probówkę szczelnie zamknięto kapslem z septą, po czym umieszczono na 5 minut w myjce ultradźwiękowej. Następnie dodano  $0,9 \text{ cm}^3$  trimetylosilanoacetyleny (TMSA). Reakcję (schemat 6) prowadzono przez 5 godzin w temperaturze  $120 \text{ }^\circ\text{C}$ . Po zakończeniu reakcji katalizator odwirowano a supernatant przelano do wodnego roztworu chlorku amonu.



Produkty reakcji ekstrahowano chlorkiem metylenu (3x15 cm<sup>3</sup>). Połączone ekstrakty przemyto wodą destylowaną. Warstwę organiczną osuszono bezwodnym siarczanem(VI) magnezu. Po 15 minutach odsączono substancję suszącą i odparowano rozpuszczalnik. Otrzymano ciało stałe, które po wysuszeniu zważono i roztarto w moździerzu. Następnie wykonano analizę NMR. Otrzymano czysty produkt z wydajnością 100 %.



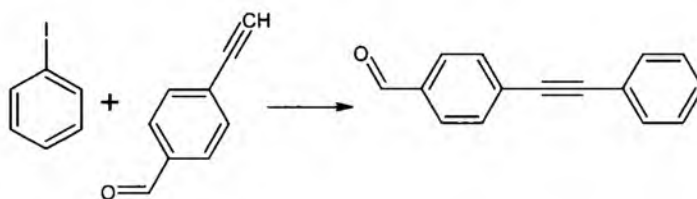
Schemat 6.

### Przykłady wykorzystania katalizatorów Pd<sub>np</sub>-Cu<sub>np</sub> w reakcjach sprzęgania Sonogashiry [76].

#### Przykład A.

#### Zastosowanie nanokatalizatora 1% Pd<sub>np</sub>-Cu<sub>np</sub> w reakcji sprzęgania Sonogashiry

W probówce umieszczono 0,035 g nanokatalizatora 1% Pd<sub>np</sub>-Cu<sub>np</sub>; 0,027 g PPh<sub>3</sub> oraz 0,4 cm<sup>3</sup> jodobenzenu. Dodano 5 cm<sup>3</sup> Et<sub>3</sub>N, szczelnie zatkało i wstawiono na 5 minut do myjki ultradźwiękowej. Następnie probówkę umieszczono na mieszadle magnetycznym z łaźnią olejową nagrzaną do temperatury 80 °C, po czym dodano 0,24 g związku acetylenowego (schemat 7) w 5 cm<sup>3</sup> octanu etylu. Reakcję prowadzono przez 3,5 godziny. Mieszaninę poreakcyjną przelano do roztworu HCl, odsączono i przepłukano katalizator chlorkiem metylenu. Następnie przeprowadzono trzykrotną ekstrakcję chlorkiem metylenu (3 x 15 cm<sup>3</sup>) i warstwy organiczne przemyto wodą. Zebrane frakcje organiczne osuszono bezwodnym siarczanem(VI) magnezu. Następnie odsączono substancję suszącą i odparowano rozpuszczalnik. Otrzymano ciało stałe, które po wysuszeniu i roztarciu w moździerzu zostało poddane analizie NMR. Otrzymano produkt z wydajnością 90 %.

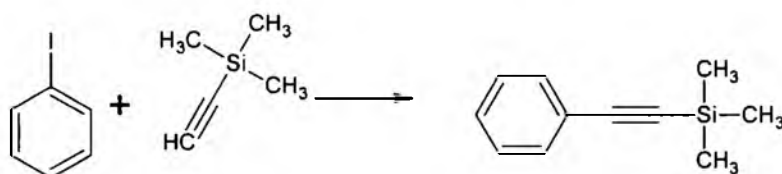


Schemat 7.

### Przykład B.

#### Zastosowanie nanokatalizatora 1% Pd<sub>np</sub>-Cu<sub>np</sub> w reakcji sprzęgania Sonogashiry (schemat 8).

W probówce umieszczono 0,021 g nanokatalizatora 1% Pd<sub>np</sub>-Cu<sub>np</sub>; 0,025 g PPh<sub>3</sub> oraz 0,5 cm<sup>3</sup> PhI. Dodano 5 cm<sup>3</sup> Et<sub>3</sub>N i 5 cm<sup>3</sup> acetonitrylu. Probówkę szczelnie zamknięto i umieszczono na 5 minut w myjce ultradźwiękowej. Wstawiono na mieszadło magnetyczne z łaźnią olejową nagrzaną do 80 °C. Następnie dodano 0,9 cm<sup>3</sup> TMSA. Reakcję prowadzono przez 2 godziny w temperaturze 80 °C. Mieszaninę poreakcyjną przelano do roztworu kwasu solnego i dodano 10 cm<sup>3</sup> chlorku metylenu. Odsączono katalizator a następnie przeprowadzono dwukrotną ekstrakcję (2 x 10 cm<sup>3</sup>) chlorkiem metylenu. Zebrane frakcje osuszono bezwodnym siarczanem(VI) magnezu. Odsączono substancję suszącą i odparowano rozpuszczalnik. Następnie odsączono pozostałości stałe, a dla przesączu wykonano analizę NMR. Otrzymano produkt z wydajnością 68 %.



Schemat 8.

### Przykład C.

#### Zastosowanie nanokatalizatora 10% Pd<sub>np</sub>-Cu<sub>np</sub> w reakcji sprzęgania Sonogashiry (schemat 8).

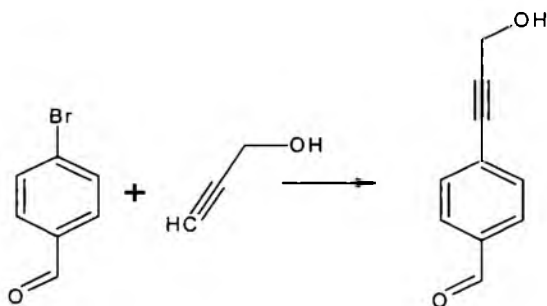
W probówce umieszczono 0,015 g nanokatalizatora 10% Pd<sub>np</sub>-Cu<sub>np</sub>; 0,036 g PPh<sub>3</sub> oraz 0,5 cm<sup>3</sup> PhI. Dodano 5 cm<sup>3</sup> Et<sub>3</sub>N i 5 cm<sup>3</sup> octanu etylu. Probówkę szczelnie zamknięto i umieszczono na 5 minut w myjce ultradźwiękowej. Wstawiono na mieszadło magnetyczne z łaźnią olejową nagrzaną do 80 °C. Następnie dodano 0,9 cm<sup>3</sup> TMSA. Reakcję prowadzono przez 3 godziny w temperaturze 80 °C. Mieszaninę poreakcyjną przelano do roztworu kwasu solnego i dodano 10 cm<sup>3</sup> chlorku metylenu. Odsączono katalizator a następnie przeprowadzono ekstrakcję (3 x 10 cm<sup>3</sup>)

chlorkiem metylenu. Zebrane frakcje osuszono bezwodnym siarczanem(VI) magnezu. Odsączono substancję suszącą i odparowano rozpuszczalnik. Następnie odsączono pozostałości stałe, a dla przesącza wykonano analizę NMR. Otrzymano produkt z wydajnością 82 %.

#### Przykład D.

#### Zastosowanie nanokatalizatora 1% Pd<sub>np</sub>-Cu<sub>np</sub> w reakcji sprzęgania Sonogashiry (schemat 9).

W probówce umieszczono 0,026 g nanokatalizatora 1% Pd<sub>np</sub>-Cu<sub>np</sub>; 0,02 g PPh<sub>3</sub> oraz 1 g p-bromobenzaldehydu. Dodano 10 cm<sup>3</sup> Et<sub>3</sub>N, probówkę szczelnie zamknięto i umieszczono na 5 minut w myjce ultradźwiękowej. Wstawiono na mieszadło magnetyczne z łaźnią olejową nagrzaną do 80 °C. Następnie dodano 0,3 cm<sup>3</sup> 2-propyn-1-olu. Reakcję prowadzono przez 6 godzin w temperaturze 80 °C. Mieszaninę poreakcyjną przelano do roztworu kwasu solnego i dodano 10 cm<sup>3</sup> chlorku metylenu. Odsączono katalizator a następnie przeprowadzono ekstrakcję (3 x 10 cm<sup>3</sup>) chlorkiem metylenu. Zebrane frakcje osuszono bezwodnym siarczanem(VI) magnezu. Odsączono substancję suszącą i odparowano rozpuszczalnik. Otrzymano ciało stałe, dla którego wykonano analizy NMR. Otrzymano produkt z wydajnością 71 %.



Schemat 9.

## 7. **Oдноśniki literaturowe**

- [1] W. Stöber, A. Fink, E. Bohn, *J. Colloid Interface Sci.*, 1968, 26, 62-69
- [2] S. K. Park, K. D. Kim, H. T. Kim, *Colloids Surf. A*, 2002, 197, 7-17
- [3] K. D. Kim, H. T. Kim, *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 2002, 25, 183-189
- [4] K.S. Rao, *J. Colloid Interface Sci.*, 2005, 289, 125
- [5] V. Bažant, V. Chwalowský, J. Rathouský, *Silikony*, PWT Warszawa, 1955
- [6] M. Zielecka, K. Bajdor, A. Szulc, E. Bujnowska, K. Cyruchin, Patent PL 198188, 2008
- [7] M.W. Colby et al *J.Non-Cryst.Solids*, 1986, 82, 37
- [8] A.H. Boonstra et al., *J.Non-Cryst.Solids*, 1988, 105, 207
- [9] A.H. Boonstra, *J.Non-Cryst.Solids* 1989, 109, 153
- [10] C.J. Brinker, G.W. Sherer, "The physics and chemistry of sol-gel processing", Acad. Press, New York, 1990
- [11] M.B. Cortie, E. van der Lingen, *Materials Forum*, 2002, 26, 1-14
- [12] Y. Zhang, X. Cui, F. Shi, Y. Deng, *Chem. Rev.* 2012, 112, 2467
- [13] C.D. Pina, E. Falletta, M. Rossi, *Chem. Soc. Rev.*, 2012, 41, 350
- [14] M.D. Hughes, Y.J. Xu, P. Jenkins, P. McMorn, P. Landon, D.I. Enache, A.F. Carley, G.A. Attard, G.J. Hutchings, F. King, E.H. Stitt, P. Johnston, K. Griffin, C.J. Kiely, *Nature*, 2005, 437, 1132
- [15] Z.Y. Cai, M.Q. Zhu, J. Chen, Y.Y. Shen, J. Zhao, Y. Tang, X.Z. Chen, *Catal. Commun.*, 2010, 12, 197
- [16] M. Boualleg, K. Guillois, B. Istria, L. Burel, L. Veyre, J.M. Basset, C. Thieuleux, V. Caps, *Chem. Commun.*, 2010, 46 5361
- [17] M. Turner, V.B. Golovko, O.P.H. Vaughan, P. Abdulkin, A. Berenguer-Murcia, M.S. Tikhov, B.F.G. Johnson, R.M. Lambert, *Nature*, 2008, 454, 981
- [18] G. Hutchings, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2011, 1, 2528-2538
- [19] S. Iborra, *Chem. Rev.*, 2011, 111, 1072-1133
- [20] L. Wang, H. Wang, P. Hapala, L. Zhu, L. Ren, X. Meng, J.P. Lewis, F.S. Xio, *J. Catal.* 2011, 281, 30
- [21] M. Alvaro, C. Aprile, A. Corma, B. Ferrer, H. Garcia, *J. Catal.*, 2007, 245, 249
- [22] S. Bawaked, N.F. Dummer, N. Dimitratos, D. Bethell, Q. He, C.J. Kiely, G.J. Hutchings, *Green Chem.*, 2009, 11, 1037
- [23] L.X. Xu, C.H. He, M.Q. Zhu, K.J. Wu, Y.L. Lai, *Catal. Lett.*, 2007, 114, 202

- [24] L.X. Xu, C.H. He, M.Q. Zhu, K.J. Wu, Y.L. Lai, *Catal. Lett.*, 2007, 118, 248
- [25] Z.Y. Cai, M.Q. Zhu, H. Dai, Y. Liu, J.X. Mao, X.Z. Chen, C.H. He, *Adv. Chem. Eng. Sci.*, 2011, 1, 15
- [26] R.M. Painter, D.M. Pearson, R.M. Waymouth *Angew. Chem.*, 2010, 49, 9456-9459
- [27] *Encyklopedia techniki. Chemia. Warszawa, WNT*, 1965
- [28] A. E. Cziczibabin: *Podstawy chemii organicznej. T. 1. Warszawa: PWN*, 1957, 271
- [29] R. V. Chaudhari, B. Subramaniam, S. D. Roy, *Catalyst System and Process for Converting Glycerol to Lactic Acid*, US20120253067, 2012
- [30] R. D. Cortright, J. A. Dumesic, *Method for producing bio-fuel that integrates heat from carbon-carbon bond-forming reactions to drive biomass gasification reactions*, US8410183, 2013
- [31] F. Auneau, S. Noël et al.; *On the role of the atmosphere in the catalytic glycerol transformation over iridium-based catalysts*, *Catalysis Communications*, 2011, 16, 144-149
- [32] G. L. Brett, Q. He, C. Hammond, P. J. Miedziak et al., *Selective Oxidation of Glycerol by Highly Active Bimetallic Catalysts at Ambient Temperature under Base-Free Conditions*, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2011, 50, 10136–10139
- [33] S. Gil, M. Marchena, et al., *Effect of the operation conditions on the selective oxidation of glycerol with catalysts based on Au supported on carbonaceous materials*, *Chemical Engineering Journal*, 2011, 178, 423–435
- [34] F. Auneau, C. Michel, et al., *Unravelling the Mechanism of Glycerol Hydrogenolysis over Rhodium Catalyst through Combined Experimental–Theoretical Investigations*, *Chem. Eur. J.*, 2011, 17, 14288–14299
- [35] S. Carrettin, P. McMorn, et al., *Selective oxidation of glycerol to glyceric acid using a gold catalyst in aqueous sodium hydroxide*, *Chem. Commun.*, 2002, 7, 969–967
- [36] Oliveira, R. L.; Kiyohara, P. K.; Rossi, L. M., *Clean preparation of methyl esters in one-step oxidative esterification of primary alcohols catalyzed by supported gold nanoparticles*, *Green Chem.*, 2009, 11, 1366
- [37] S. Biella, L. Prati, M. Rossi, *J. Catal.*, 2002, 206, 242
- [38] M.J. Climent, A. Corma, S. Iborra, *Green Chem.*, 2011, 13, 520
- [39] Y. Önal, S. Schimpf, P. Claus, *J. Catal.*, 2004, 223, 122
- [40] M. Comotti, C.D. Pina, E. Falletta, M. Rossi, *Adv. Synth. Catal.*, 2006, 348, 313
- [41] C.D. Pina, E. Falletta, *Catal. Sci. Technol.*, 2001, 1, 1564

- [42] Anja C. Frisch, Matthias Beller. Catalysts for Cross-Coupling Reactions with. *Angewandte Chemie International Edition.*, 2005, 44, 674-688
- [43] N. Miyaura, A. Suzuki. Palladium-Catalyzed Cross-Coupling Reactions. *Chemical Reviews.*, 1995, 95, 2457-2483
- [44] Sze-Sze Ng, Chun-Yu Ho, Kristin D. Schleuicher, Timothy F. Jamison. Nickel-catalyzed coupling reactions of alkenes. *Pure Appl. Chem.*, 2008, 80, 929-939
- [45] I. P. Beletskaya, A. V. Cheprakov. Copper in cross-coupling reactions. *Coordination Chemistry Reviews.*, 2004, 2337-2364
- [46] R. Chinchilla, C. Nájera, Recent advances in Sonogashira reactions, *Chem. Soc. Rev.*, 2011, 40, 5084–5121
- [47] A. Balanta, C. Godard and C. Claver, Pd nanoparticles for C–C coupling reactions, *Chem. Soc. Rev.*, 2011, 40, 4973–4985
- [48] J. Guerra and M. A. Herrero, Hybrid materials based on Pd nanoparticles on carbon nanostructures for environmentally benign C–C coupling chemistry, *Nanoscale*, 2010, 2, 1390–1400
- [49] M. B. Choudary et al., Supported nanopalladium catalyst for C-C coupling reactions of haloarenes, EP1464394B1, 2007
- [50] Jong-Ho Kim et al., Copper-free Sonogashira cross-coupling reaction catalyzed by polymer-supported N-heterocyclic carbene palladium complex. *Tetrahedron.*, 2010, 10, 7079-7084
- [51] Zhong Jin et al., N-heterocyclic carbene palladium compound containing pyridyl-2-formate or pyridyl-2,6-diformate ligand, preparation thereof and application thereof, CN102627672A, 2012
- [52] V. Budarin et al., Metal nanoparticles, WO2009044146A1, 2009
- [53] R. Ciriminna, Metal-containing organosilica catalyst; process of preparation and use WO2010015081A1, 2010
- [54] Fredrik Almqvist et al., Catalyst, US20120321533A1, 2012
- [55] Lunxiang Yin and Jurgen Liebscher, Carbon-carbon reactions catalyzed by heterogeneous palladium catalysts, *Chem. Rev.*, 2007, 107, 133-173
- [56] Shu Kobayashi et al., Polysilane-supported transition metal catalyst for liquid phase reaction, US8318967B2, 2012
- [57] Sajjad Keshipour et al., Palladium nano-particles supported on ethylenediamine-functionalized cellulose as a novel and efficient catalyst for Heck and Sonogashira couplings in water. *Springer*, 2013, 973-980

- [58] Pitchaimani Veerkumar et al., Silica-supported PEI capped nanopalladium as potential catalyst in Suzuki, Heck and Sonogashira coupling reactions, *Applied Catalysis A:General*, 2013, 455, 247–260)
- [59] Bo-Nan Lin et al., Sonogashira Reaction of Aryl and Heteroaryl Halides with Terminal Alkynes Catalyzed by a Highly Efficient and Recyclable Nanosized MCM-41 Anchored Palladium Bipyridyl Complex. *Molecules*, 2010, 15, 9157-9173
- [60] Kobayshi Shu et al., Polymer-supported palladium catalyst and method for production thereof, WO2007026609A1, 2007
- [61] Jian Dong et al., IPN load palladium metal catalyst, preparation method and application thereof in catalytic Heck coupling reaction, CN101890367, 2012
- [62] Junhi He et al, Carbon nano-tube microparticle supported palladium nano particle as well as preparation method and application thereof, CN101433840, 2007
- [63] Bułkowski Wiktor i inni, Heterogeniczny prekatalizator palladowy dla reakcji krzyżowego sprzężenia i sposób jego wytwarzania, PL394121, 2011
- [64] Yang Li et al., Palladium Nanoparticle-Graphene Hybrids as Active Catalysts for the Suzuki Reaction. Springer, 2010, 429-437
- [65] R. Chinchilla, *The Sonogashira Reaction: A Booming Methodology in Synthetic Organic Chemistry*. American Chemical Society, 2007, 107
- [66] A. Serov, Highly active Pd-Cu catalysts for electrooxidation of 2-propanol. *Electrochemistry Communications*, 2012, 193–196
- [67] M. Rivero-Huguet, Reduction of hexavalent chromium mediated by micro- and nano- sized mixed metallic particles. *Journal of Hazardous Materials*, 2009, 1081–1087
- [68] T.P. Bender, J.A Coggan, H.D Goodbrand, N-X Hu, Cross-coupling reactions, CA2513979A1, 2006
- [69] H. Czepelak, W. Łanowy, B. Malinowska Kaptcia, P. Bartczak, P. Kasprzycki, A powder composed of metallic silver nano-particles surface conjugated with a silica carrier, a method of its manufacture and use, WO2009072911, EP2244973, 2010
- [70] H. Wender et al., Synthesis of gold nanoparticles by laser ablation of an Au foil inside and outside ionic liquids, *Nanoscale*, 2011, 3, 1240-1245
- [71] C. P. Grigoropoulos et al., Method for producing active glass nanoparticles by laser ablation, US20100072645, 2010
- [72] R. Ferrans et al., Magnetic Nanoparticle Compositions and Methods of Use Thereof, US20130006092, 2013

- [73] V.V. Dabhade, T.R.R. Mohan, P. Ramakrishnan. Powder Technol., 2007, 171, 3, 177
- [74] Y. Pu, R. Grange, C-L Hsieh, D. Psaltis Phys. Rev. Lett., 2010, 104, 207402
- [75] P. Bartczak, J. Polański, M. Korzec, M. Kapkowski: „Sposób otrzymywania struktur zawierających cząstki o rozmiarach nanometrycznych i/lub submikrometrycznych na różnych nośnikach”, zgłoszenie patentowe PL405270, 2013
- [76] P. Bartczak, J. Polański, M. Korzec, M. Kapkowski: „Nanokatalizator Pd/Cu, sposób jego otrzymywania oraz zastosowanie”, zgłoszenie patentowe PL405268, 2013
- [77] Y. Liu, H. Tsunoyama, T. Akita, S. Xie, T. Tsukuda, ACS Catal., 2011, 1, 2–6
- [78] M. Valden, X. Lai, D.W. Goodman, Science 1998, 281, 5383, 1647-1650
- [79] D. Thompson, Gold Bulletin, 1999, 32, 1, 12-19
- [80] D. W. Goodman, Nature, 2008, 454, 948-949
- [81] K. Q. Sun, S. W. Luo, N. Xu, B. Q. Xu, Catal. Lett., 2008, 124, 238
- [82] D. Thompson, Gold Bulletin, 1998, 31, 4, 111-118
- [83] G. C. Bond, Gold Bulletin, 2001, 34, 4, 117-119
- [84] B.E. Salisbury, W. T. Wallace, R. L. Whetten, Chemical Physics, 2000, 262, 131-141
- [85] L. Prati, G. Martra: Gold Bulletin, 1999, 32, 3, 96-101
- [86] Y. Yuan, A. Kozlova, K. Asakura, H. Wan, K. Tsai, Y. Isawa, J. of Catalysis, 1997, 170, 191-199
- [87] H.S. Oh, J.H. Yang, C.H. Costello, Y.M. Wang, S.R. Bare, H.H. Jung, M.C. Kung, J. of Catalysis, 2002, 210, 375-386
- [88] S. Taylor, R. Meyer, I. Klingbiel, L. Glaner, A. Bollman, E. van der Lingen, in New Industrial Uses for Gold 2001: Catalytic Gold, Cape Town, 2001, 41
- [89] R. H. Crabtree i wsp., Handbook of Green Chemistry vol.2 Heterogenous Catalysis, 2009
- [90] H. G. Boyen i wsp., Science 2002, 297, 1533
- [91] H. G. Boyen i wsp., Phys. Rev. Lett., 2001, 87, 276401
- [92] P. Bujak, P. Bartczak, J. Polański, Highly efficient room-temperature oxidation of cyclohexene and D-glucose over nanogold Au/SiO<sub>2</sub> in water, J. Cat., 2012, 295, 15-21
- [93] A. Corma, H. Garcia, Chem. Soc. Rev., 2008, 37, 2096
- [94] Y. Liu, H. Tsunoyama, T. Akita, T. Tsukuda, Chem. Lett., 2010, 39, 159
- [95] C.M. Lee, M.H. Lee, J.Y. Hur, H.N. Lee, H.K. Lee, WASET, 2011, 59, 1079



- [96] T.M.D. Dang, T.M.H. Nguyen, H.P. Nguyen, *Adv. Nat. Sci. Nanosci. Nanotechnol.*, 2010, 1, 025011
- [97] A. Hiroki, J.A. LaVerne, *J. Phys. Chem. B.*, 2005, 109, 3364
- [98] Y. Liu, H. Tsunoyama, T. Akita, S. Xie, T. Tsukuda, *ACS Catal.*, 2011, 1, 2
- [99] Q. Zhang, W. Deng, Y. Wang, *Chem. Commun.*, 2011, 47, 9275
- [100] J.M. Fraile, J.I. García, J.A. Mayoral, E. Vispe, D.R. Brown, M. Naderi, *Chem. Commun.*, 2001, 16, 1510
- [101] P. Lignier, F. Morfin, S. Manematin, L. Massin, J.L. Rousset, *V. Caps, Chem. Commun.*, 2007, 2, 186
- [102] P. Lignier, F. Morfin, L. Piccolo, J.L. Rousset, *V. Caps, Catal. Today*, 2007, 122, 284
- [103] P. Lignier, S. Mangematin, F. Morfin, J.L. Rousset, *V. Caps, Catal. Today* 2008, 138, 50
- [104] A. Thellend, P. Battioni, D. Mansuy, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1994, 9, 1035
- [105] S. Bawaked, N.F. Dummer, D. Bethell, D.W. Knight, G.J. Hutchings, *Green Chem.*, 2011, 13, 127
- [106] V. Mendez, K. Guillois, S. Daniele, A. Tuel, *V. Caps, Dalton Trans.*, 2010, 39, 8457
- [107] F. W. Lichtenthaler, *Acc. Chem. Res.*, 2002, 35, 728–737
- [108] B. Katryniok , H. Kimura , E. Skrzyńska , J.-S. Girardon , P. Fongarland, M. Capron , R. Ducoulombier , N. Mimura , S. Paul, F. Dumeignil, *Green Chem.*, 2011, 13, 1960-1979
- [109] I. Sobczak, K. Jagodzińska, M. Ziółek, *Catalysis Today*, 2010, 158, 121–129
- [110] K. Sroka, *Zastosowanie nanozłota jako katalizatora w reakcjach utleniania alkoholi i pochodnych chinoliny*, Praca magisterska UŚ, Katowice 2009
- [111] N. Dimitratos, J.A. Lopez-Sanchez, G.J. Hutchings, *Chem. Sci.*, 2012, 3, 20
- [112] G.S.H. Lee, M.A. Wilson, B.R. Young, *Org. Geochem.*, 1998, 28, 549

## 8. Dorobek naukowy

1. Piotr Bujak, Piotr Bartczak, Jarosław Polański, „**Highly efficient room-temperature oxidation of cyclohexene and D-glucose over nanogold Au/SiO<sub>2</sub> in water**”; Journal of Catalysis; 2012, 295, 15-21.
2. Czepelak Helena, Łanowy Wacław, Malinowska-Kapcia Bożena, Bartczak Piotr, Kasprzycki Przemysław, „**A powder composed of metallic silver nano-particles surface- conjugated with a silica carrier, a method of its manufacture and use**”, Patent WO 2009/072911, EP2244973.
3. Pazdziorek Tadeusz, Czepelak Helena, Pfeifer Anna, Bartczak Piotr, „**A method of manufacturing a test for the detection of narcotics, particularly gamma-hydroxybutiric acid (ghb), and a method of detecting their presence**”, Patent WO 2007108710, PL379257.
3. Bożena Malinowska-Kapcia, Helena Czepelak, Piotr Bartczak, Kasprzycki Przemysław, Grzegorz Sidorowicz, Konrad Kwaśny, Maciej Ryś, Jan Prygiel, Stanisław Pasterak, Jolanta Woronowska, Jadwiga Charasińska, Monika Kasprzyk, Barbara Szmalenberg, Renata Pietrasz, „**Otrzymywanie ditlenku krzemu z wtrąceniami nanosrebra**”, opracowanie i wdrożenie technologii - POCH S.A., 2006-2007.
4. Piotr Bartczak, Jarosław Polański, Mateusz Korzec, Maciej Kapkowski, „**Sposób otrzymywania struktur zawierających cząstki o rozmiarach nanometrycznych i/lub submikrometrycznych na różnych nośnikach**”, zgłoszenie patentowe PL405270
5. Piotr Bartczak, Jarosław Polański, Mateusz Korzec, Maciej Kapkowski, „**Nanokatalizator Pd/Cu, sposób jego otrzymywania oraz zastosowanie**”, zgłoszenie patentowe PL405268



# Highly efficient room-temperature oxidation of cyclohexene and D-glucose over nanogold Au/SiO<sub>2</sub> in water

Piotr Bujak<sup>a,\*</sup>, Piotr Bartczak<sup>a,b</sup>, Jaroslaw Polanski<sup>a,\*</sup>

<sup>a</sup> Department of Organic Chemistry, Institute of Chemistry, Faculty of Mathematics, Physics and Chemistry, University of Silesia, ul. Szkolna 9, 40-007 Katowice, Poland

<sup>b</sup> R&D Department, POCH S.A. (Part of Avantor Performance Materials), ul. Sowińskiego 11, 44-101 Gliwice, Poland

## ARTICLE INFO

### Article history:

Received 26 May 2012

Revised 22 June 2012

Accepted 27 June 2012

Available online 8 September 2012

### Keywords:

Au nanoparticles

Silica

Selective oxidation

Hydrogen peroxide

Cyclohexene

D-Glucose

Surfactants

## ABSTRACT

Silica-supported nanogold catalysts suspended in 30% hydrogen peroxide using ultrasound are highly active and selective for cyclohexene and D-glucose oxidation at room temperature. In these conditions a polar reactant, D-glucose, can be efficiently and directly converted with 100% yield using this system, while a conversion of apolar cyclohexene is limited by the addition of a surfactant improving cosolubility in the system and/or catalyst/support wettability. To our best knowledge this is the first time that hydrogen peroxide has been used efficiently in association with a gold catalyst for the selective oxidation of cyclohexene in a biphasic system.

© 2012 Elsevier Inc. All rights reserved.

## 1. Introduction

Gold nanoparticles catalyze a variety of oxidation reactions [1,2]. Hydrocarbons have often been investigated as substrates in this system not only due to the importance of such conversion, which still lacks efficient catalysts, but also because of their structural minimalism, which provides a useful oxidation model. Cyclohexene was the first alkene oxidized over Au/C or Bi–Au/C nanocatalysts, yielding 2-cyclohexene-1-one with 8.0% conversion and 78.1% selectivity (24 h), using *tert*-butyl hydroperoxide (TBHP) in 1,2,3,5-tetramethylbenzene as an oxidizer [3]. Further catalyst modifications (a manganese oxide octahedral molecular sieve with La(III) ions: Au/La-OMS-2) allowed cyclohexene to be oxidized with oxygen under solvent-free conditions with 48.0% conversion (24 h) with C<sub>6</sub> products (cyclohexene epoxide, 2-cyclohexene-1-ol, and 2-cyclohexene-1-one); thus selectivity reached 86.0% [4]. The performance for a whole series of modified nanogold catalysts, namely Au–SiC<sub>8</sub>, Au–SC<sub>8</sub>, Au–N<sup>+</sup>(C<sub>8</sub>)<sub>4</sub>, and Au/TiO<sub>2</sub>-WCC, have also been reported [5].

The performance of the Au/C catalyst makes this system extremely attractive; however, several important problems have appeared. The first is the need for further catalyst modifications,

e.g., Bi–Au/C. The second is that oxygen, when used as an oxidizer, usually requires the presence of TBHP to perform the reaction efficiently [3,6,7], e.g., as described by Bawaked et al. investigating a selective epoxidation of cyclooctene using graphite-, SiO<sub>2</sub>- and TiO<sub>2</sub>-supported gold catalysts [8]. In turn, Turner et al. described styrene epoxidation on 55-atom Au clusters in air, in the absence of peroxy initiators (TBHP), observing no reaction for Au/C catalysts; however, the reaction proceeded for other systems, including Au/SiO<sub>2</sub> [9].

Thus, silica, titania, and alumina are carbon-alternative supports for nanogold, which have been tested in recent years. However, few data on these systems can be found in the literature [6,10–12]. In addition, modifications appear to be of crucial importance. Thus, pyrrolidone-modified mesoporous silica-supported nanogold (Au/SBA-15-Py) allowed 54.0% conversion in 8 h, yielding cyclohexene epoxide, 2-cyclohexene-1-ol, 2-cyclohexene-1-one, and 1,2-cyclohexenedione as C<sub>6</sub> products [6]. On the other hand, cyclohexene oxidation on the halloysite alumina-nanotube-supported gold catalyst with molecular oxygen in a solvent-free system, which has been investigated recently, provided only moderate yields [12].

The second model for the studies on nanocatalyst activity was D-glucose. It can be one of the finest model compounds for testing the activity of the catalysts based on platinum group elements in polar systems. Au/C turned out to be the most active catalyst for oxidation of D-glucose to D-gluconic acid in the aqueous phase

\* Corresponding authors:

E-mail addresses: [piotr.bujakchem@poczta.onet.pl](mailto:piotr.bujakchem@poczta.onet.pl) (P. Bujak), [polanski@us.edu.pl](mailto:polanski@us.edu.pl) (J. Polanski).

[13,14]. The influence of the reaction conditions ( $T = 30\text{--}90\text{ }^{\circ}\text{C}$ , pH 7.0–9.5) on the kinetics of *D*-glucose oxidation has been fully examined for such a catalyst [15]. Maximal *D*-glucose conversion on nanogold catalysts reached ca. 50% at a slightly elevated temperature,  $30\text{ }^{\circ}\text{C}$ , pH 9.5,  $[\text{H}_2\text{O}_2] = 0.35\text{ M}$ , oxygen [16]. Gold-catalyzed glucose oxidations were extensively reviewed by Della Pina et al. [17].

In this study, we show that the conversion and selectivity of oxidation for the two model compounds, a polar and an apolar one, can be substantially improved for unmodified silica-supported nanogold catalysts by ultrasound preprocessing if they are suspended in 30% hydrogen peroxide. We assumed that the optimal suspension of a polar silica-supported catalyst should be available in a polar solvent, while hydrogen peroxide could be a convenient, safe, and green reagent in such a system. We show that at room temperature, polar *D*-glucose can be efficiently and directly converted with 100% yield using this system, while conversion of apolar cyclohexene is limited by the addition of a surfactant improving cosolubility in the system and/or catalyst/support wettability. To our best knowledge and according to a recent review of gold-catalyzed selective liquid-phase oxidation [18], this is the first time that hydrogen peroxide has been used efficiently in association with a gold catalyst for the selective oxidation of cyclohexene in a biphasic system. Both reactions were highly selective.

## 2. Experimental

### 2.1. Preparation of a catalyst

The examined Au/SiO<sub>2</sub> nanocatalysts were optimized as a part of a commercial project (POCH S.A., part of Avantor Performance Materials). The carrier is obtained using the Stöber method [19] with tetraethyl orthosilicate (TEOS), which is added to a mixture of ethanol and water with an aqueous ammonia solution [20]. The gold precursor is applied to this prepared carrier using chloroauric acid or gold(III) chloride. The mixture is sonicated using ultrasound and then concentrated, dried, and reduced under hydrogen at  $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

In a typical procedure, 800 mL of anhydrous ethanol and 135 mL of 25 wt.% solution of ammonia were mixed with 78 mL of deionized water. After 10 min of stirring, 60 mL of tetraethyl orthosilicate was added to the reaction mixture. The mixture was stirred for 3 h at room temperature. The colloidal silica suspension was centrifuged. The centrifuged colloidal silica was placed in an ultrasound bath and stirred for 90 min.

A solution containing the gold precursor (0.98 g chloroauric acid for 1% Au/SiO<sub>2</sub>) in deionized water (8 mL) was added dropwise into the colloidal silica (obtained as above) and mixed in an ultrasound bath for 30 min. Next, it was dried at  $60\text{--}90\text{ }^{\circ}\text{C}$  for about 12 h in the dark, ground, and sieved. The reduction was conducted in an oven (FCF 7 SMW system) under hydrogen at  $500\text{ }^{\circ}\text{C}$  for 4 h.

The silica was examined by scanning electron microscopy (SEM) on a PHILIPS XL 30, while the catalysts were examined by transmission electron microscopy (TEM) on a JEOL 2000 FX operating at 200 kV (both with EDS systems for chemical composition microanalysis). The SEM images of silica and the catalyst, together with the particle size diameter distribution typical for catalysts of that type, are presented in Fig. 1.

### 2.2. Cyclohexene oxidation

The gold catalyst (20 mg,  $2.0\text{ }\mu\text{mol Au}$ ) was suspended in 1.0 mL of 30% hydrogen peroxide (10 mmol H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) using ultrasonic cleaner at room temperature for 5 min (ultrasonic cleaner RK 52 H, Bandonlin Electronics, frequency 35 kHz) and then 0.5 mL (5 mmol) of

cyclohexene was added. Reagents were stirred at 1200 rpm in a tightly sealed glass vessel placed in a thermostated oil bath. After the reaction, the catalyst was centrifuged and filtered off. The supernatant was extracted with deuterated chloroform and analyzed using <sup>1</sup>H and <sup>13</sup>C NMR spectroscopy. The spectra were recorded on a Bruker Avance 400 spectrometer with TMS as internal standard (400 MHz <sup>1</sup>H, 100 MHz <sup>13</sup>C) at room temperature. The conversion and selectivity were determined by GC–MS analysis. Finnigan Trace GC 2000 Series/Trace MS. GC/MS system: GC trace with MS trace (Thermo Finnigan); injector: split/splitless injector with a 4-mm deactivated glass liner; injector temperature  $280\text{ }^{\circ}\text{C}$ ; autosampler: CombiPAL (CTC), sample volume: 0.5  $\mu\text{L}$ ; column: MDN 5S (Supelco) 30 m  $\times$  0.25 mm  $\times$  0.25  $\mu\text{m}$ ; flow: constant pressure 100 kPa; temperature program:  $40\text{ }^{\circ}\text{C}$  for 1 min,  $40\text{--}220\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $12\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ ,  $220\text{ }^{\circ}\text{C}$  for 8 min; transfer line: direct coupling to MS ion source,  $250\text{ }^{\circ}\text{C}$  constant; mass spectrometer: EI mode 70-eV ion source at  $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

### 2.3. Cyclohexene oxidation in the presence of surfactants

The gold catalyst (20 mg,  $2.0\text{ }\mu\text{mol Au}$ ) was suspended in 1.0 mL of 30% hydrogen peroxide (10 mmol H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) using ultrasonic cleaner at room temperature for 5 min (ultrasonic cleaner RK 52 H, Bandonlin Electronics, frequency 35 kHz) and then 0.5 mL (5 mmol) of cyclohexene was added. The surfactant (sodium dodecyl sulfate, Sulforkanol, Triton X-100, Rokafenol N8, PEG 400, PEG 5000 ca. 0.05 wt.%) was introduced into the reaction mixture placed in a tightly sealed glass vessel and the contents were stirred using a magnetic stirrer. After the reaction, the catalyst was centrifuged and filtered off. Supernatant was extracted with deuterated chloroform. The composition of the reaction mixture, cyclohexene conversion, and reaction selectivity were determined using <sup>1</sup>H and <sup>13</sup>C NMR spectroscopy and GC–MS analysis.

### 2.4. *D*-Glucose oxidation

The gold catalyst (1 wt.% Au/SiO<sub>2</sub>, 20 mg) was suspended in 30% hydrogen peroxide (1–8 mmol) using ultrasonic cleaner at room temperature. The suspension was added to a mixture of *D*-glucose with an aqueous solution of sodium hydroxide (pH 9.2). The reaction mixture was titrated to pH 9.2 with NaOH and stirred at 1200 rpm in a tightly sealed glass vessel at room temperature. After the reaction, the catalyst was centrifuged and filtered off. The composition of the reaction mixture, *D*-glucose conversion, and reaction selectivity were determined using <sup>1</sup>H and <sup>13</sup>C NMR spectroscopy (Bruker AM 400). <sup>1</sup>H NMR and <sup>13</sup>C NMR spectra were recorded in D<sub>2</sub>O on a Bruker Avance 400 spectrometer at room temperature. The signal from water was suppressed using 90 water-selective pulses (zggpwg) [21].

## 3. Results and discussion

### 3.1. Oxidation of cyclohexene

Originally, we tried to perform the reaction of cyclohexene oxidation using hydrogen peroxide and a catalyst in an organic solvent, in particular, toluene, 1,4-dimethylbenzene, or fluorobenzene. In addition to the oxidation of cyclohexene, we observed the formation of byproducts derived from solvents, such as alcohols, aldehydes, ketones, carboxylic acids, esters, or more complex compounds resulting from the recombination of radicals. Therefore, we decided to simplify the procedure using a solvent-free system, cyclohexene/catalyst/30% hydrogen peroxide. What we should bear in mind is that the reaction mixture still contained water, which diluted the hydrogen peroxide. We did not want to

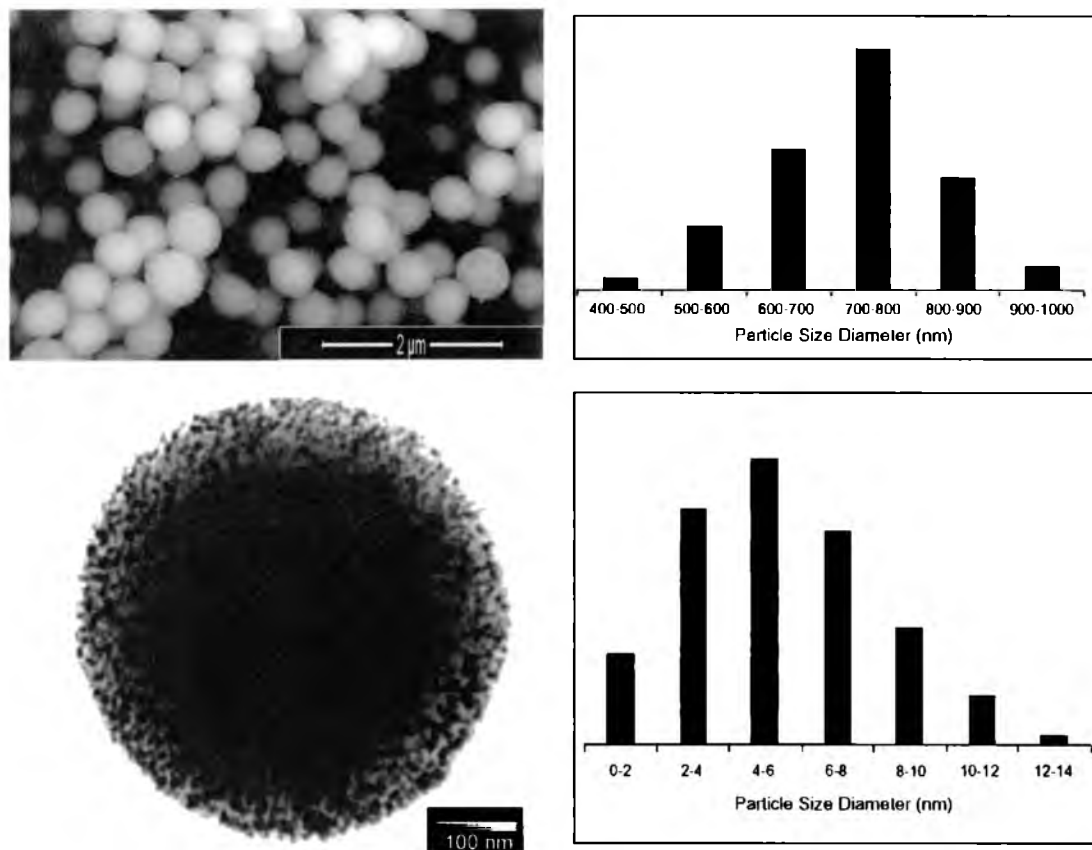


Fig. 1. SEM image (the scale bar is 2 μm) and particle size distribution of SiO<sub>2</sub>; TEM image (the scale bar is 100 nm) and nanoparticle size distribution of 1% Au/SiO<sub>2</sub>.

use any further initiator such as a TBHP. Thus, 30% hydrogen peroxide should play the role of both reaction initiator and oxidizer. The method appeared sufficient; however, the results were not repeatable. Nevertheless, it turned out that this problem could be overcome by the rigorous pretreatment of the reaction system, which allowed us to suspend the catalyst efficiently in the oxidizer solution. The SiO<sub>2</sub>-embedded Au appeared to provide stable suspensions in polar solvents such as water under ultrasound (e.g., with an ultrasonic cleaner).

Here, a question concerning the role of ultrasound pretreatment appears. Ultrasound, similarly to microwaves, provides new possibilities for energy control in green chemistry approaches. Microwaves, which appeared to be a more rational way to use energy, favored the reactivity of molecules with high dipole moments. This method was also used in organic syntheses with supported gold nanoparticles [22,23]. However, in heterogeneous systems, ultrasound can compare advantageously to microwaves, as it provides additional surface cleaning, emulsification, and/or degasification; e.g., an ultrasound-assisted activation was described for the Pd activation process of electroless silver plating [24]. It was observed previously that ultrasonic assistance has a strong dispersing impact on the aggregation state of gold nanoparticles, allowing much better stabilization of the colloidal solution in comparison to magnetic stirring [25]. From the practical point of view, ultrasound pretreatment in our procedure appeared efficient, while the reaction mixtures could be separated readily by simple centrifugation, which is an obvious advantage in a final preparation.





The first set of reactions was run at 80 °C for 24 h using four catalysts with different gold content, from 0.1 up to 10.0 wt.%. For comparison, we also conducted experiments with the catalyst

carrier or oxidizer alone (Table 1) at 80 °C, the temperature most often used for cyclohexene oxidation [3–6], which corresponded closely to the boiling point of cyclohexene (b.p. 83 °C). The conversion was 9.0% (sole oxidizer) or 4.7% (sole carrier), respectively. In both cases, *trans*-cyclohexanediol was practically the only C<sub>6</sub> product, which was an important difference from all nanogold-catalyzed reactions, where we observed practically no or only minor concentrations of *trans*-cyclohexanediol among other C<sub>6</sub> products (Table 1).

Noncatalytic conversion vs 0.1% Au/SiO<sub>2</sub> data deserves further interpretation, since the conversion for 0.1% Au/SiO<sub>2</sub> is lower (2.2%) than that achieved for blank experiments, namely noncatalytic (9.0%) and SiO<sub>2</sub> (4.7%). The data indicate that SiO<sub>2</sub> suppresses the reaction, 4.7% (with SiO<sub>2</sub>) vs 9.0% (noncatalytic), probably by catalyzing H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> decomposition. The half life of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> decay in the presence of SiO<sub>2</sub> at 25 °C is  $2.9 \times 10^5$  s (in the absence of SiO<sub>2</sub>:  $1.5 \times 10^6$  s) and decreases to  $4.3 \times 10^3$  s at 100 °C (in the absence of SiO<sub>2</sub>:  $5.5 \times 10^4$  s) [26]. Incidentally, among various possible catalyst carriers, SiO<sub>2</sub> is still the least active in this process: SiO<sub>2</sub> < Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> < TiO<sub>2</sub> [26].

Apparently, this effect still prevailed for the 0.1% Au/SiO<sub>2</sub> system, which in comparison to the blank SiO<sub>2</sub> experiments consisted of much finer SiO<sub>2</sub> grains; i.e., the surface of the SiO<sub>2</sub> grains was much greater. Moreover, during catalyst preparation, smaller Au clusters were formed for the lower Au fraction. The low dimension also increases the chance of Au placement within the micropores of silica, where it could not achieve effective catalytic contact with substrates. The highest conversion of 67.6% was achieved for the catalyst containing 1.0% Au (TOF = 114 h<sup>-1</sup>). Then, with increasing Au fraction, the TOF steadily decreased, to TOF = 9 h<sup>-1</sup> (5% Au) and

**Table 1**  
The effect of Au content on cyclohexene<sup>a</sup> conversion.

Catalyst	Conversion (%)	TON <sup>b</sup>	TOF (h <sup>-1</sup> )	Product selectivity (%)				
								Other
No	9.0	—	—	—	—	—	95.0	5.0
SiO <sub>2</sub>	4.7	—	—	—	—	—	98.0	2.0
0.1% Au/SiO <sub>2</sub>	2.2	1215	51	—	40.5	25.9	—	33.6
1.0% Au/SiO <sub>2</sub>	67.6	2747	114	7.5	53.5	26.7	1.6	10.7
5.0% Au/SiO <sub>2</sub>	15.8	212	9	17.8	46.9	26.8	—	8.5
10.0% Au/SiO <sub>2</sub>	38.1	96	4	—	59.9	22.7	5.4	12.0

<sup>a</sup> All reactions were done with 1 mL 30% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, 0.5 mL cyclohexene at 80 °C, 24 h.

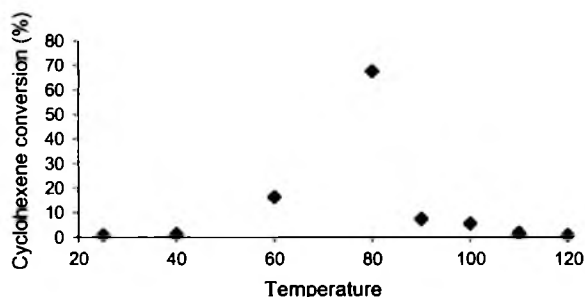
<sup>b</sup> Turnover number based on the total gold content in the material.

TOF = 4 h<sup>-1</sup> (10% Au). This effect can be explained by the fact that by increasing the amount of Au we generally also increase the size of Au clusters. In turn, it is well known that an optimal size of Au particle exists, for which clusters develop an optimal catalytic activity; e.g., Tsukuda et al. investigating the activity of the nanogold clusters containing 10, 18, 25, 39, and 85 gold atoms in cyclohexane oxidation found that the TOF increased with increasing Au particle size up to 39, and then dramatically decreased. These authors reported the conversion of cyclohexene reaching 10% for the best catalyst [27]. Similar regularities were observed in other nanogold-catalyzed reactions [28].

In our study for the optimal catalyst, 1.0% Au/SiO<sub>2</sub>, we found products with a predominant amount of 2-cyclohexene-1-one (53.5%), 2-cyclohexene-1-ol (26.7%), and *trans*-cyclohexanediol (1.6%) within the C<sub>6</sub> reaction products. C<sub>6</sub> ring-opening products (10.7%) were also found. In contrast, cyclohexene epoxide and 1,2-cyclohexenedione were not observed. The selectivity appeared similar for all catalysts examined. The difference between the selectivity of the catalyst carrier itself and the catalysts tested is clearly visible, which indicates that a different mechanism is promoted by the gold systems studied. Following the highest conversion, the catalytic system containing 1 wt.% Au/SiO<sub>2</sub> (Navia GOLD1, POCH Gliwice, Poland) was chosen for further studies.

For this catalyst, we conducted a detailed study on the influence of temperature on cyclohexene conversion (Fig. 2). All reactions were tested over a 24-h period. Both decrease and increase of the temperature from the optimal value of 80 °C resulted in a rapid conversion drop. An increase of the temperature to 90 °C decreases the conversion to 7%. A further increase in temperature caused a further conversion loss. Similarly, a decrease of the temperature to 60 °C induced a conversion drop to 17%. A further temperature drop caused a conversion decrease to almost a zero level.

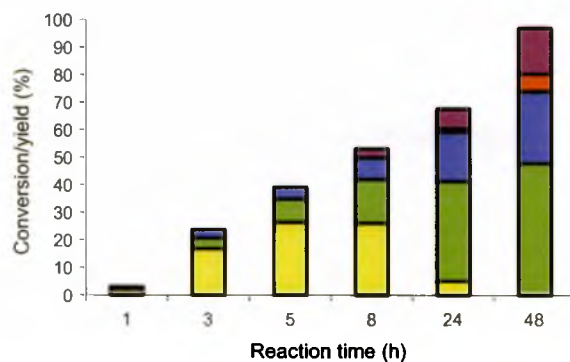
The dramatic loss of the observed conversion of cyclohexene between 80 and 90 °C can evidently be correlated to the



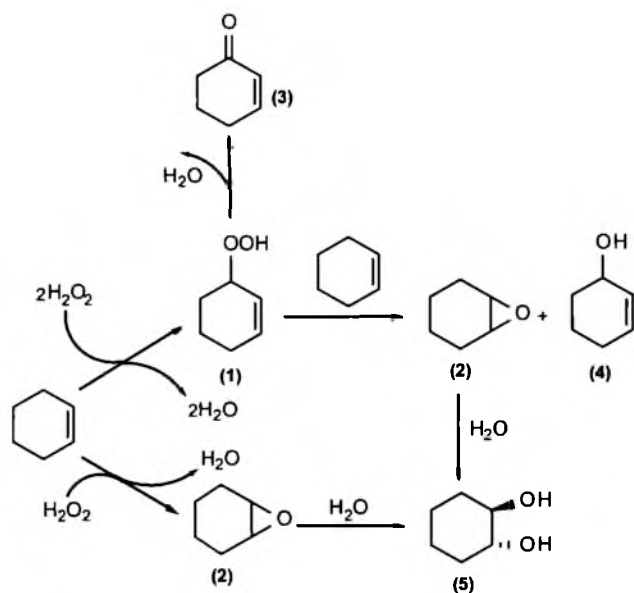
**Fig. 2.** The influence of temperature on the reaction conversion for oxidation on 1% Au/SiO<sub>2</sub>: cyclohexene (5 mmol), H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (10 mmol), catalyst (2.0 μmol Au), 24 h.

cyclohexene boiling point (ca. 83 °C). Thus, if the reaction mixture is heated above the cyclohexene boiling point, it escapes from the reacting mixture (water/cyclohexene/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/catalyst). Actually, the reaction forms a biphasic (water–cyclohexene) system and the solubility of an apolar cyclohexene in water should dramatically decrease above its boiling point. Thus, it cannot be oxidized efficiently on the catalyst. In fact, mixing water and cyclohexene appeared to be a factor limiting the reaction yield. Moreover, at a lower temperature (60 °C), cyclohexenyl hydroperoxide (61%) and 2-cyclohexene-1-one (21%), with 2-cyclohexene-1-ol (18%), were the main C<sub>6</sub> products of oxidation, while with the increase of temperature (90 °C), 2-cyclohexene-1-one (65%) and 2-cyclohexene-1-ol (35%) were the only products.

To study a possible mechanism for the oxidation of cyclohexene on 1% Au/SiO<sub>2</sub>, a series of experiments were performed at 80 °C with careful monitoring of the reaction products yielded after 1 h up to 48 h; also, the influence of the reaction time on the selectivity of C<sub>6</sub> products and conversion (Fig. 3) was calculated. The cyclohexene conversion reached 97% after 48 h. Moreover, three reaction steps can be indicated. In the first one (until about 3 h), a conversion increase of ca. 24% was accompanied by an increase in the yield of cyclohexenyl hydroperoxide (1). The concentration of 2-cyclohexene-1-one (3) and 2-cyclohexene-1-ol (4) also increased, but at a lower rate. On the other hand, cyclohexene epoxide (2) and *trans*-cyclohexanediol (5) were not formed, probably because of the first step of the reaction, when the concentration of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> was high enough and those products (as transition ones) gradually underwent subsequent ring opening until the complete oxidation. In the second step of the reaction (from 3 up to 24 h), yields of 2-cyclohexene-1-one (3) and 2-cyclohexene-1-ol (4) grew



**Fig. 3.** The yields of individual products and total conversion for the reaction of cyclohexene and aqueous H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> in 1% Au/SiO<sub>2</sub> at 80 °C. Cyclohexenyl hydroperoxide (1), ● 2-cyclohexene-1-one (3), ● 2-cyclohexene-1-ol (4), ● *trans*-cyclohexanediol (5), ● other C<sub>6</sub> products.



Scheme 1.

**Table 2**  
The effect of surfactant (0.05 wt.%) on cyclohexene<sup>a</sup> conversion at room temperature.

Surfactants	Conversion (%)	TON <sup>b</sup>	TOF (h <sup>-1</sup> )
SDS <sup>c</sup>	55.0	2906	121
Sulfarokanol	50.0	2522	105
Triton X-100	29.8	1575	65
Rokafenol NB	27.5	1453	60
PEG 400	29.0	1393	58
PEG 5000	10.0	492	20

<sup>a</sup> 1 mL 30% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> and 0.5 mL cyclohexene were reacted at room temperature for 24 h over 1.0% Au/SiO<sub>2</sub>.

<sup>b</sup> Turnover number based on the total gold content in the material.

<sup>c</sup> Sodium dodecyl sulfate.

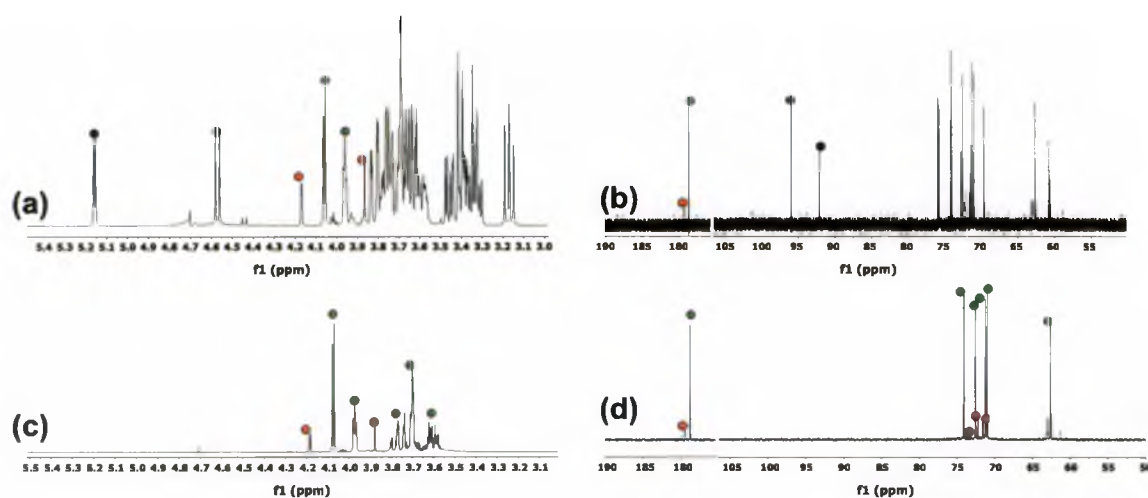
rapidly and were doubled, while the yield of cyclohexenyl hydroperoxide (1) increased by only about 30%, suggesting its decomposition. A dramatic loss in the yield of cyclohexenyl hydroperoxide

(1) was clearly observed after 24 h. After that time, ring-opening analogs and *trans*-cyclohexanediol (5) appeared among the products. The next 24 h covered the third and final step of the reaction, in which a slight increase of 2-cyclohexene-1-one (3) was observed; however, an increase of the yield of both *trans*-cyclohexanediol (5) and ring-opening products was also visible.

Based on these results, we can suggest a mechanism (Scheme 1) that is in good agreement with the previously reported results [29–32]. Two early steps shown in the upper part of the diagram represent the oxidation running through cyclohexenyl hydroperoxide (1) to 2-cyclohexene-1-one (3), while the lower part illustrates the epoxidation leading straight to diol (5). It is worth mentioning that under the reaction conditions in the presence of 1% Au/SiO<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> the preferential oxidation of cyclohexene to cyclohexenyl hydroperoxide was observed, rather than the epoxidation to cyclohexene epoxide. Thus, the upper part of the mechanism is dominant. At lower temperatures (40 and 60 °C), we observed cyclohexenyl hydroperoxide as a transition product, while above 80 °C, the oxidation products 2-cyclohexene-1-one (3) and 2-cyclohexene-1-ol (4) were yielded. The selectivity of the catalyst was also confirmed by performing the reaction without a catalyst or optionally with SiO<sub>2</sub> solely, for which diol (5) was the only reaction product and was formed in low yield (see Table 1). This and the accompanying lack of 2-cyclohexene-1-one (3) and 2-cyclohexene-1-ol (4) indicated a mechanism based on cyclohexene epoxidation (the lower part of the mechanism shown in Scheme 1), which is also typical for non-nanogold-catalytic H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> oxidation of cyclohexene; e.g., ammonium acetate in a cocatalytic system with manganese porphyrin-catalyzed oxygenation of cyclohexene by hydrogen peroxide provided 91% epoxide (2) vs 1% of 2-cyclohexene-1-one (3) and 3% of cyclohexene-1-ol (4) [33]. Similarly, zinc heteropolyanion was found to be an efficient catalyst for cyclohexene or oxidation of other alkenes with H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> providing high epoxide selectivities in the range from 80% to 100%.

The tests revealed that the examined oxidation system has high activity near but below the boiling point of cyclohexene. This was, however, not the case at low temperatures, where apolar cyclohexene forms an immiscible two-phase system with water, preventing its efficient conversion.

The accessibility of the catalyst is another important factor deciding the conversion. In this context, a so-called *induction period* was observed for aerobic cyclooctene oxidation on Au/graphite catalyst [34] or stilbene oxidation on Au/TiO<sub>2</sub>:Cd<sup>3+</sup> catalytic systems



**Fig. 4.** <sup>1</sup>H and <sup>13</sup>C NMR spectra of products for 2 mmol of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (a and b) and 8 mmol of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (c and d): ● D-glucose, ● D-gluconic acid sodium salt, ● D-glucaric acid sodium salt.



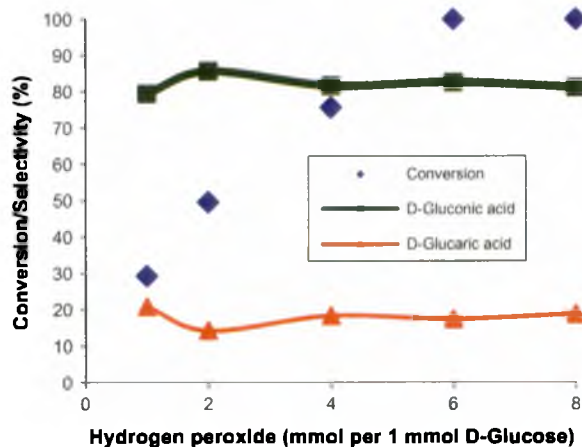


Fig. 5. Effect of the molar ratio on the oxidation of *D*-glucose. Reaction conditions: catalyst, 1 wt.% Au/SiO<sub>2</sub>, room temperature, reaction time 24 h.

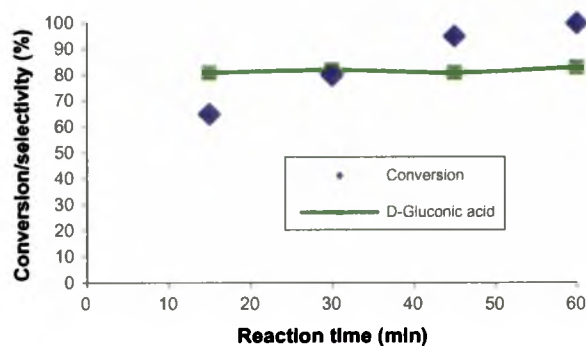


Fig. 6. Effect of the reaction time on the oxidation of *D*-glucose. Reaction conditions: catalyst, 1 wt.% Au/SiO<sub>2</sub>, molar ratio (*D*-glucose/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) 1:6, room temperature.

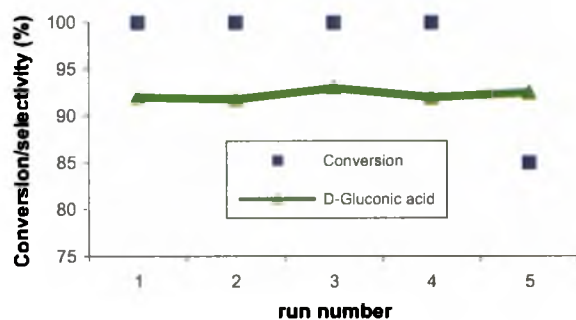


Fig. 7. Effect of the reusability of the catalyst on the oxidation of *D*-glucose. Reaction conditions: catalyst, 1 wt.% Au/SiO<sub>2</sub>, molar ratio (*D*-glucose/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) 1:8, room temperature, reaction time 30 min.

[35] with TBHP. Bawaked et al. observed that the induction period can be dramatically shortened if one increases the TBHP amount, while the conversion reached roughly the same level at the end of the studied period, independent of the TBHP level used. Thus, they attributed this effect merely to the activation function of the TBHP initiator at the catalyst surface, which is achieved more quickly with a larger amount of TBHP. In our experiments we did not observe any induction period, which is consistent with the results of Mendez et al. [35] obtained for the SiO<sub>2</sub>-supported catalyst.

The role played by TBHP, with a large hydrophobic moiety, especially at the surface of the hydrophobic graphite, suggests that the accessibility of the catalyst is of key importance for the reaction progress. Thus, in the next step we tested if the catalyst activity could be enhanced by the addition of ionic or nonionic surfactants, which should improve wettability of the SiO<sub>2</sub> support of the gold catalyst and the catalyst itself (see Table 2).

The addition of sodium dodecyl sulfate made it possible to obtain 55% conversion at room temperature, yielding 2-cyclohexene-1-ol (4) with 80% selectivity. In the reaction mixture we observed also *trans*-cyclohexanediol (5) and ring-opening products. However, the use of nonionic surfactants such as Triton X-100 and PEG 400 led to 30% conversion with 100% selectivity for diol (5). It is interesting to observe that considering wettability of the heterogeneous Au/graphite vs Au/SiO<sub>2</sub> systems, one reverses the accessibility problem. While the graphite support favors hydrophobic apolar species, e.g., TBHP, SiO<sub>2</sub> prefers the hydrophilic, polar ones, e.g., H<sub>2</sub>O. Since the catalyst is tightly anchored on the support, better support wettability corresponds also to better catalyst accessibility. In conclusion, we improved catalyst accessibility by the addition of surfactants. We did not observe the induction period in either nonsurfactant or surfactant-assisted reactions.

### 3.2. Oxidation of *D*-glucose

Unlike cyclohexene, which is apolar, *D*-glucose can be dissolved easily in water, displaying a natural preference for our polar support system and polar reaction solvent. Model reactions for the oxidation of *D*-glucose have been extensively reviewed recently [2,15]. *D*-Gluconic acid is an important product in the food industry as well as having pharmaceutical applications and has been produced by enzymatic oxidation of *D*-glucose with an estimated amount of 60,000 tons per year [36].

*D*-Glucose (1 mmol) was dissolved in NaOH (2.5 ml) in water (pH 9.2) [15]. Upon addition of gold catalyst solution (1 wt.% Au/SiO<sub>2</sub>) (20 mg) in 30% hydrogen peroxide (1–8 mmol H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>), the reaction mixture was stirred (1200 rpm) in a tightly sealed glass vessel at room temperature. A molar ratio *D*-glucose/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> of 1:1 gave 25% conversion with 80% selectivity, while that of 1:6 yielded quantitative conversion, still with 80% selectivity of *D*-gluconic acid (see Fig. 4). An investigation on the molar ratio of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> to *D*-glucose (for 24 h) was carried out and the results are shown in Fig. 5. By increasing the hydrogen peroxide to *D*-glucose molar ratio from 4 to 6, the reaction conversion was increased to 100% in 1 h at room temperature (Fig. 6). A further increase in the amount of hydrogen peroxide to 8 mmol gave 100% conversion in 15 min (TOF = 9600 h<sup>-1</sup>) under the same conditions. Performing the reaction at room temperature allowed us to obtain high conversion and selectivity, and to eliminate consequent reaction byproducts (fructose, mannose, glycolaldehyde, sorbitol, maltose), which were observed at 50–60 °C for Au/C catalytic systems [12]. This clearly shows the potential of the examined catalytic system to offer a clear advantage over the previously studied systems.

The catalytic stability of the 1 wt.% Au/SiO<sub>2</sub> system as a catalyst in the oxidation of *D*-glucose is shown in Fig. 7. Using simple separation of the catalyst from the reaction mixture by centrifugation, it was possible to reuse the catalyst. Thus, after four recycles, the catalyst still remained active, which shows its excellent recyclability. The activity of the reused catalyst after the fifth recycle decreased stepwise from 100% to 85% in the fifth run, while the selectivity remained constant. Since we worked on a small scale, we believe that this results can be significantly improved for carefully optimized or larger-scale experiments.

These results show that the amount of metal that is leached from the catalyst is very low and its contribution to the total activity of the catalyst in glucose oxidation is probably negligible.

#### 4. Conclusions

A comparison of the reactions of cyclohexene and D-glucose over 1% Au/SiO<sub>2</sub> in aqueous solution formed by reacting 30% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> indicated that the accessibility of the catalyst is of key importance for the reaction progress. Similarly to the results of Mendez et al. obtained for the SiO<sub>2</sub>-supported catalyst, we did not observe an induction period [35]. It was suggested by Bawaked et al. [34] that the *induction period* could be attributed merely to the activation function of the TBHP, which allowed better accessibility of the catalyst surface. In this context, it is interesting to observe that considering the wettability of the heterogenic Au/graphite vs Au/SiO<sub>2</sub> systems, one reverses the accessibility problem. While the graphite support favors hydrophobic apolar species, e.g., TBHP, the SiO<sub>2</sub> support prefers the hydrophilic, polar ones, e.g., H<sub>2</sub>O. Since the catalyst is tightly anchored on the support, better support wettability corresponds also to better catalyst accessibility. We believe that the most important conclusion from our investigation is that a biphasic cyclohexene–H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> system can be efficiently reacted at room temperature on unprocessed Au/SiO<sub>2</sub> if we use ultrasound and surfactants.

In summary, we may state that the 1% Au/SiO<sub>2</sub> catalyst reacting in aqueous solution formed by reacting 30% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, i.e., under practically solvent-free conditions, and at room temperature is a system that provides high conversion and selectivity for cyclohexene and D-glucose oxidation. The application of ultrasound appeared to be of crucial importance, allowing the catalyst to be stably suspended, providing not only high conversion and selectivity but also high reproducibility. Undoubtedly, the simplicity of the adapted catalytic system makes it suitable for further research and practical applications.

#### Acknowledgment

P.B. was supported by a Doktoris fellowship.

#### References

- [1] Y. Zhang, X. Cui, F. Shi, Y. Deng, *Chem. Rev.* 112 (2012) 2467.
- [2] C.D. Pina, E. Falletta, M. Rossi, *Chem. Soc. Rev.* 41 (2012) 350.

- [3] M.D. Hughes, Y.J. Xu, P. Jenkins, P. McMorn, P. Landon, D.I. Enache, A.F. Carley, G.A. Attard, G.J. Hutchings, F. King, E.H. Stitt, P. Johnston, K. Griffin, C.J. Kiely, *Nature* 437 (2005) 1132.
- [4] Z.Y. Cai, M.Q. Zhu, J. Chen, Y.Y. Shen, J. Zhao, Y. Tang, X.Z. Chen, *Catal. Commun.* 12 (2010) 197.
- [5] M. Boualleg, K. Guillois, B. Istria, L. Burel, L. Veyre, J.M. Basset, C. Thieuleux, V. Caps, *Chem. Commun.* 46 (2010) 5361.
- [6] L. Wang, H. Wang, P. Hapala, L. Zhu, L. Ren, X. Meng, J.P. Lewis, F.S. Xio, *J. Catal.* 281 (2011) 30.
- [7] M. Alvaro, C. Aprile, A. Corma, B. Ferrer, H. Garcia, *J. Catal.* 245 (2007) 249.
- [8] S. Bawaked, N.F. Dummer, N. Dimitratos, D. Bethell, Q. He, C.J. Kiely, G.J. Hutchings, *Green Chem.* 11 (2009) 1037.
- [9] M. Turner, V.B. Golovko, O.P.H. Vaughan, P. Abdulkin, A. Berenguer-Murcia, M.S. Tikhov, B.F.G. Johnson, R.M. Lambert, *Nature* 454 (2008) 981.
- [10] L.X. Xu, C.H. He, M.Q. Zhu, K.J. Wu, Y.L. Lai, *Catal. Lett.* 114 (2007) 202.
- [11] L.X. Xu, C.H. He, M.Q. Zhu, K.J. Wu, Y.L. Lai, *Catal. Lett.* 118 (2007) 248.
- [12] Z.Y. Cai, M.Q. Zhu, H. Dai, Y. Liu, J.X. Mao, X.Z. Chen, C.H. He, *Adv. Chem. Eng. Sci.* 1 (2011) 15.
- [13] S. Biella, L. Prati, M. Rossi, *J. Catal.* 206 (2002) 242.
- [14] M.J. Climent, A. Corma, S. Iborra, *Green Chem.* 13 (2011) 520.
- [15] Y. Önal, S. Schimpf, P. Claus, *J. Catal.* 223 (2004) 122.
- [16] M. Comotti, C.D. Pina, E. Falletta, M. Rossi, *Adv. Synth. Catal.* 348 (2006) 313.
- [17] C.D. Pina, E. Falletta, *Catal. Sci. Technol.* 1 (2011) 1564.
- [18] N. Dimitratos, J.A. Lopez-Sanchez, G.J. Hutchings, *Chem. Sci.* 3 (2012) 20.
- [19] K.S. Rao, *J. Colloid Interface Sci.* 289 (2005) 125.
- [20] Patent Application WO/2009/072911.
- [21] G.S.H. Lee, M.A. Wilson, B.R. Young, *Org. Geochem.* 28 (1998) 549.
- [22] A. Corma, H. Garcia, *Chem. Soc. Rev.* 37 (2008) 2096.
- [23] Y. Liu, H. Tsunoyama, T. Akita, T. Tsukuda, *Chem. Lett.* 39 (2010) 159.
- [24] C.M. Lee, M.H. Lee, J.Y. Hur, H.N. Lee, H.K. Lee, *WASET* 59 (2011) 1079.
- [25] T.M.D. Dang, T.M.H. Nguyen, H.P. Nguyen, *Adv. Nat. Sci. Nanosci. Nanotechnol.* 1 (2010) 025011.
- [26] A. Hiroki, J.A. LaVerne, *J. Phys. Chem. B* 109 (2005) 3364.
- [27] Y. Liu, H. Tsunoyama, T. Akita, S. Xie, T. Tsukuda, *ACS Catal.* 1 (2011) 2.
- [28] Q. Zhang, W. Deng, Y. Wang, *Chem. Commun.* 47 (2011) 9275.
- [29] J.M. Fraile, J.I. Garcia, J.A. Mayoral, E. Vispe, D.R. Brown, M. Naderi, *Chem. Commun.* 16 (2001) 1510.
- [30] P. Lignier, F. Morfin, S. Manematin, L. Massin, J.L. Rousset, V. Caps, *Chem. Commun.* 2 (2007) 186.
- [31] P. Lignier, F. Morfin, L. Piccolo, J.L. Rousset, V. Caps, *Catal. Today* 122 (2007) 284.
- [32] P. Lignier, S. Mangematin, F. Morfin, J.L. Rousset, V. Caps, *Catal. Today* 138 (2008) 50.
- [33] A. Thellend, P. Battioni, D. Mansuy, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* 9 (1994) 1035.
- [34] S. Bawaked, N.F. Dummer, D. Bethell, D.W. Knight, G.J. Hutchings, *Green Chem.* 13 (2011) 127.
- [35] V. Mendez, K. Guillois, S. Daniele, A. Tuel, V. Caps, *Dalton Trans.* 39 (2010) 8457.
- [36] F.W. Lichtenthaler, *Acc. Chem. Res.* 35 (2002) 728–737.

### Komentarz do wyników badań utleniania gliceryny na nanokatalizatorze Au/SiO<sub>2</sub>.

Katalizatory wykazujące największą aktywność dla badanego układu wyselekcjonowano na podstawie rezultatów utleniania gliceryny uzyskanych dla nanokatalizatorów złota osadzonych na krzemionce zol-żelowej oraz Orisilu<sup>®</sup> o zawartości procentowej metalu na nośniku 0,1% ÷ 10,0%. W tabeli 7 (strona 54) przedstawiono wyniki utleniania gliceryny dla ślepych prób oraz nanokatalizatorów na nośnikach krzemionkowych, najwyższy stopień konwersji 45,30 mol % uzyskano dla 0,1% Au/SiO<sub>2</sub>. Największą wydajność utleniania gliceryny do kwasu octowego 35,87% otrzymano dla 1,25% Au/Orisil<sup>®</sup> w temperaturze pokojowej. Różnice w uzyskiwanych konwersjach dla zastosowanych nanokatalizatorów złota mogą wynikać z dostępności powierzchni katalizatora, zmiany kąta zwilżania dla krzemionki oraz wpływu nośnika na właściwości reologiczne gliceryny. Dodatek rozpuszczalnika do układu skutkuje obniżeniem temperatury, wzrostem konwersji, skróceniem czasu reakcji oraz zmianą selektywności reakcji (tabela 8 – strona 54). Na podstawie przeprowadzonych badań udało się potwierdzić mechanizm reakcji dla 1,0% Au/SiO<sub>2</sub> (schemat 3 - strona 53). Obiecujące wyniki prób utleniania gliceryny pozwalają stwierdzić, że układy zawierające nanozłoto na nośnikach, takich jak Orisil<sup>®</sup> lub krzemionka zol-żelowa, mogą zostać w przyszłości wydajnymi, wysoce selektywnymi i ekologicznymi układami katalitycznymi stosowanymi na skalę przemysłową.

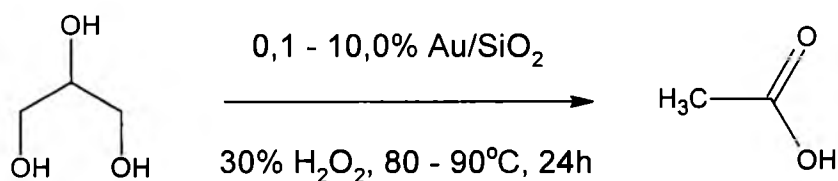
W reakcjach utleniania gliceryny stosowane były katalizatory zawierające nanozłoto na różnych nośnikach, przy czym badania skupiały się na katalizatorach zawierających nanozłoto na krzemionce zol-żelowej oraz na krzemionce płomieniowej (Orisilu<sup>®</sup>). Istotnym celem przeprowadzonych reakcji było zoptymalizowanie procesu utleniania gliceryny do kwasu octowego. Niewątpliwą zaletą Au/SiO<sub>2</sub> jest heterogeniczna forma katalizatora, łatwa do oddzielenia od mieszaniny poreakcyjnej poprzez dekantację lub filtrację, możliwość wielokrotnego użycia oraz wysoka selektywność w reakcji utleniania.

Katalizatory wykazujące zadowalającą aktywność w utlenianiu gliceryny zawierały nanozłoto naniesione na dwa rodzaje krzemionki – krzemionkę zol-żelową otrzymaną metodą Stöbera oraz krzemionkę płomieniową (Orisil<sup>®</sup>). Zasadnicza różnica pomiędzy nośnikami polega na tym, że krzemionka otrzymana metodą zol-żelową

charakteryzuje się między innymi niewielką polidispersją, kulistymi kształtami cząstek, jest rodzajem kwasu polikrzemowego z niewieznaczną liczbą grup hydroksylowych. Orisile<sup>®</sup> natomiast, to krzemionki płomieniowe powstające w wyniku reakcji czterochlorku krzemu w wysokiej temperaturze płomienia wodorowo-tlenowego lub wodorowo-powietrznego. Krzemionka płomieniowa posiada ziarna o nieregularnych kształtach, większą polidispersję cząstek oraz znaczne różnice w porowatości, co ma bezpośredni wpływ na dostępność nanozłota naniesionego na ich powierzchnię.

Obserwowane ubytki masy po zakończonej reakcji katalitycznego utleniania gliceryny mieściły się w przedziale od kilku do 30 mg. Próbkę, których ubytki przekraczały umownie przyjętą granicę powyżej 30 mg były odrzucane ze względu na rozszczelnienie w skutek zbyt gwałtownego rozkładu perhydrolu.

W układzie Au/SiO<sub>2</sub> jak dotąd udało nam się uzyskać dobre wyniki konwersji i selektywności dla reakcji przedstawionej na poniższym schemacie:



Schemat reakcji utleniania gliceryny z wykorzystaniem nanokatalizatora Au/SiO<sub>2</sub>.

Podsumowując, utlenianie gliceryny prowadzono na polarnym układzie katalitycznym: nanokatalizator złota/gliceryna/utleniacz (30% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) w temperaturze 80 °C i w czasie od 3 do 24 godzin. Testom poddano szereg nanokatalizatorów złota (o różnej zawartości procentowej metalu) na różnych nośnikach (m.in.: Mg(OH)<sub>2</sub>, V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, Co<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, C, Ni, Cu, CuO, SiO<sub>2</sub>, Orisil<sup>®</sup>). Największe stopnie konwersji w badanym układzie uzyskano dla katalizatorów zawierających 1% nanozłota, co potwierdziło wyniki wcześniejszych badań nad utlenianiem cykloheksenu.

Następnie w celu optymalizacji procesu (uzyskania możliwie najwyższych selektywności oraz wydajności produktów) reakcję prowadzono zmieniając parametry reakcji, takie jak czas, temperatura, pH oraz zawartość procentowa metalu na nośniku.

## Załącznik 3

### **Komentarz do wyników badań sprzęgań Sonogashiry na nanokatalizatorach Pd/Cu.**

Wyniki badań nanokatalizatorów prowadzonych na układzie testowym, zgodnie z procedurą opisaną w pkt.6.12. (strona 105) zostały zestawione w tabeli 9 (strona 55). Reakcje przeprowadzone na badanych, potencjalnych katalizatorach wskazują na istotny wpływ nośnika (na którym umieszczony jest nanaopallad) na właściwości katalityczne otrzymanych preparatów. Na podstawie przeprowadzonych badań nie można jednoznacznie wykluczyć aktywności wszystkich testowanych katalizatorów. Spośród wykorzystanych w badaniach nośników (Ni, Ag, Ag<sub>2</sub>O, SiO<sub>2</sub>, Cu, CuO) najlepsze własności katalityczne w połączeniu z nanopalladem wykazała miedź. W tabeli 9 (strona 55) pokazane zostały warunki prowadzenia wstępnych badań aktywności katalizatorów. Wykonywane były one w taki sam sposób jak reakcje tego typu przy wykorzystaniu homogenicznych katalizatorów. Jodek miedzi (I) stosowano w przypadku użycia katalizatorów na nośnikach tlenkowych. Wszystkie reakcje prowadzono pod azotem, w szczelnie zamkniętych probówkach stosując jako zasadę oraz rozpuszczalnik osuszoną Et<sub>3</sub>N. W przedstawionym układzie Et<sub>3</sub>N wydaje się właściwym rozpuszczalnikiem organicznym, opisanym również w publikacji (P. Wautelet, J. Le Moigne, V. Videva, P. Turek. Spin Exchange Interaction through Phenylene-Ethynylene Bridgein Diradicals Based on Iminonitroxide and Nitronylnitroxide Radical Derivatives. 1. Experimental Investigation of the Through-Bond Spin Exchange Coupling. J. Org. Chem. 68 (2003) 8025–8036). Dlatego też na tym etapie badań, w prezentowanym układzie nie stosowano innych rozpuszczalników.

### **Badanie wpływu ilości liganda (PPh<sub>3</sub>) oraz temperatury na konwersję p-bromobenzaldehydu w reakcji sprzęgania Sonogashiry na katalizatorze 1% Pd<sub>np</sub>/Cu.**

#### **Badanie wpływu ilości liganda (PPh<sub>3</sub>) na konwersję**

Do próbki odważono 1 g p-bromobenzaldehydu (5,4 mmol); 0,02 g 1% Pd<sub>np</sub>/Cu; PPh<sub>3</sub> oraz 10 cm<sup>3</sup> osuszonej Et<sub>3</sub>N. Probówkę szczelnie zamknięto kapslem z septą, po czym umieszczono na 5 minut w myjce ultradźwiękowej. Reakcję prowadzono przez 1,5 h w temperaturze 80 °C. Sposób oczyszczania oraz dokonanej analizy był analogiczny jak w przypadku badań nanokatalizatorów Pd na różnych nośnikach.

## Badanie wpływu temperatury na konwersję

Do próbki odważono 1 g p-bromobenzaldehydu (5,4 mmol); 0,02 g 1% Pd<sub>np</sub>/Cu; 0,017 g PPh<sub>3</sub> oraz 10 cm<sup>3</sup> osuszonej Et<sub>3</sub>N. Probówkę szczelnie zamknięto kapslem z septą, po czym umieszczono na 5 minut w myjce ultradźwiękowej. Następnie umieszczono na łaźni olejowej nagrzanej do odpowiedniej temperatury. Reakcję prowadzono przez 1,5 h. Sposób oczyszczania oraz dokonanej analizy był analogiczny jak w przypadku badań katalizatorów Pd<sub>np</sub> na różnych nośnikach.

## Wyniki badań wpływu ilości PPh<sub>3</sub> oraz temperatury na konwersję

Badania w układzie testowym z wykorzystaniem nanokatalizatorów Pd/Cu wykazały, że reakcje przebiegają z wysokimi wydajnościami bez konieczności stosowania warunków beztlenowych (tabela 1 niniejszego załącznika). Dlatego też kolejne reakcje z wykorzystaniem nanokatalizatorów Pd/Cu prowadzono bez użycia gazu inertnego.

l.p.	Temperatura [°C]	Czas [h]	PPh <sub>3</sub> [mol%]	Gaz	Konwersja [%]
1.	100	5	0,24	N <sub>2</sub>	50
2.	120	5	1,13	N <sub>2</sub>	100
3.	120	5	1,27	-	100
4.	80	1,5	0,72	-	61

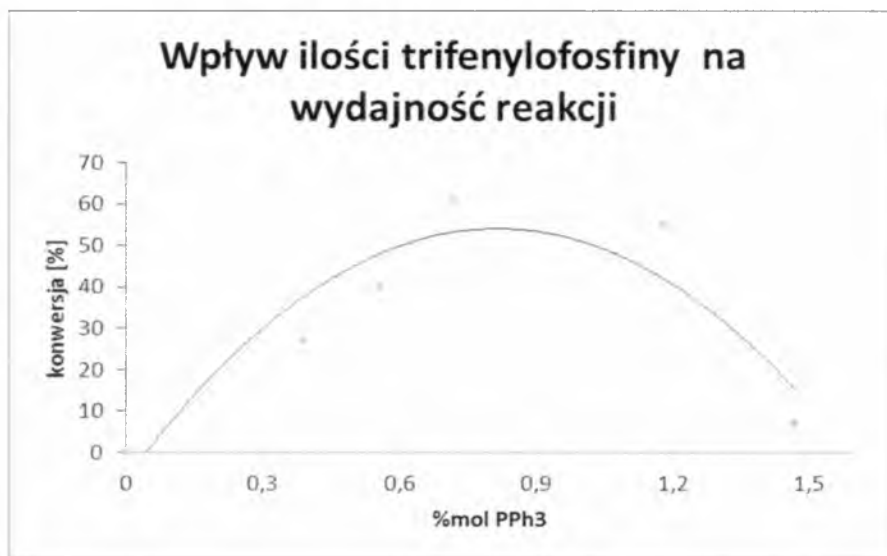
Tabela 1. Wpływ parametrów reakcji sprzęgania Sonogashiry na konwersję.

W tabeli 2 niniejszego załącznika przedstawiono wyniki badań wpływu ilości PPh<sub>3</sub> oraz temperatury na konwersję dla badanego układu. Wyniki te zostały przedstawione również w postaci wykresów na rysunkach 1 oraz 2 niniejszego załącznika.

l.p.	Temperatura (°C)	Czas (h)	PPh <sub>3</sub> (mol%)	Konwersja (%)
1	80	1,5	0,39	27
2	80	1,5	0,56	40
3	80	1,5	0,72	61
4	80	1,5	1,18	55
5	80	1,5	1,47	7
6	100	1,5	1,00	38
7	100	5	0,24	50
8	120	1,5	0,87	7
9	120	5	0	0
10	Pok.	4	1,30	0

Tabela 2. Wpływ ilości PPh<sub>3</sub>, czasu reakcji i temperatury na konwersję w prowadzonych reakcjach sprzęgania Sonogashiry.

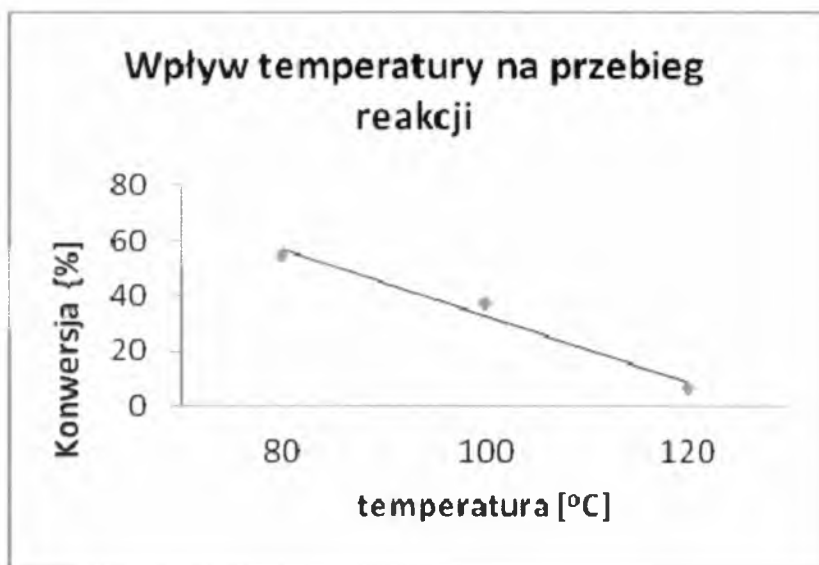
Interpretując wykres przedstawiony na rysunku 1 niniejszego załącznika należy zwrócić uwagę na zależność pomiędzy ilością liganda ( $\text{PPh}_3$ ) a konwersją. Można wstępnie założyć, że istotnym parametrem w reakcji sprzęgania Sonogashiry jest ilość użytego liganda. W przypadku braku  $\text{PPh}_3$  w układzie uzyskuje się praktycznie zerową wydajnością, co świadczy, że bimetaliczny układ Pd/Cu spełnia rolę katalizatora wyłącznie w obecności liganda. Dalsze badania wskazują, że optymalną ilością liganda w badanym układzie jest ok. 1 mol% (rysunek 1).



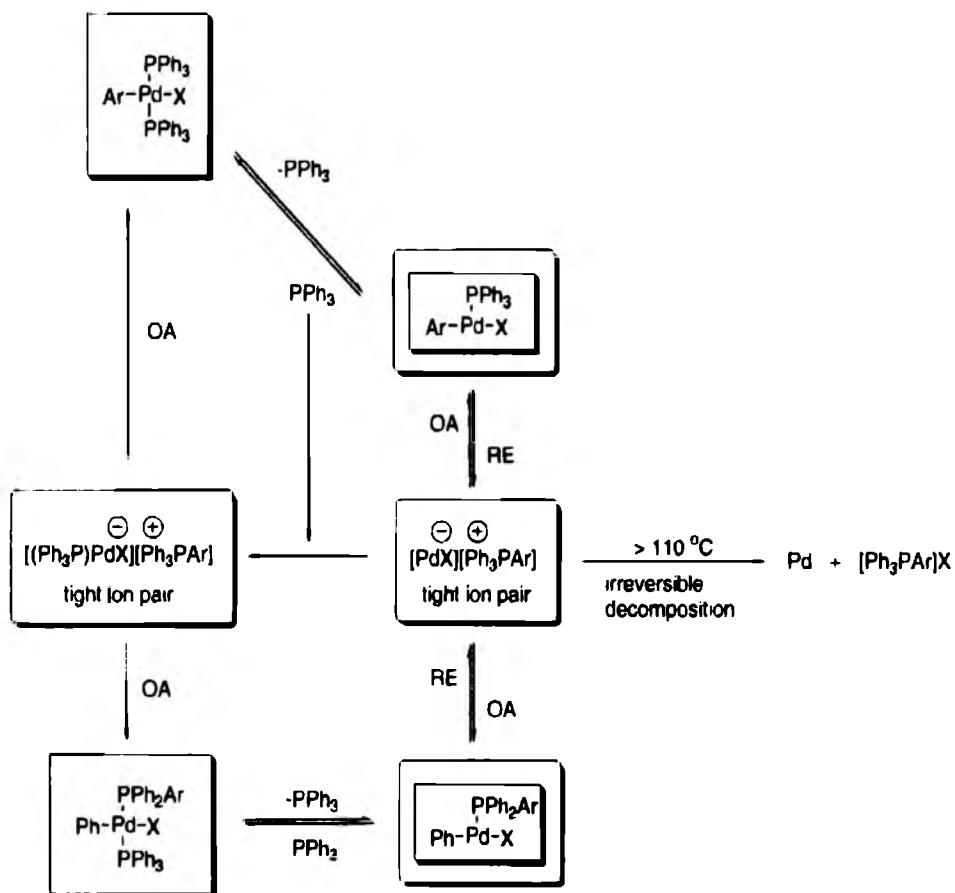
Rys. 1. Wpływ ilości trifenylofosfiny ( $\text{PPh}_3$ ) na stopień konwersji.

Warunki prowadzenia reakcji: 0,02 g 1%  $\text{Pd}_{\text{np}}/\text{Cu}$  (0,035 mol%Pd), 80 °C; 1,5 h.

Zachowując ten sam czas reakcji oraz ilość trifenylofosfiny podczas sprzęgania, zwiększając wyłącznie temperaturę, obserwuje się znaczny spadek konwersji (rysunek 2 niniejszego załącznika). Wyjaśnić można to na podstawie termicznej stabilności kompleksu palladowego. W wyższych temperaturach prowadzenia reakcji dochodzić może do rozkładu kompleksu palladowego, jak przedstawia to schemat 1 niniejszego załącznika. Interesującą informacją jest fakt, że w temperaturze 120 °C, zwiększając ilość fosfiny i wydłużając czas reakcji otrzymujemy produkt ze 100 % konwersją (tabela 1 niniejszego załącznika). Może to świadczyć o wpływie  $\text{PPh}_3$  na termiczną stabilność kompleksu palladowego.



Rys. 2. Wpływ temperatury na konwersję w opisywanej reakcji sprzężenia Sonogashiry.



Schemat 1. Mechanizm według V.V. Grushin, Organometallics 19 (2000) 1888-1900.