

**Vysoká škola báňská - Technická univerzita Ostrava**

**Univerzitní studijní programy**

**Nanotechnologie**

**Reakce supernukleofilů v přítomnosti titanosilikátů jako katalyzátorů**

Reaction of supernucleophiles in the presence of titanosilicates as catalysts

**Autor:**

Petr Golis

**Vedoucího bakalářské práce:**

Ing. Mgr. Daniel Cvejn, Ph.D.

**Odborný konzultant:**

Ing. Ladislav Svoboda, Ph.D.

**Datum odevzdání:**

5. 6. 2020

VŠB - Technická univerzita Ostrava  
Univerzitní studijní programy  
Centrum nanotechnologií

## Zadání bakalářské práce

Student: **Petr Golis**

Studijní program: B3942 Nanotechnologie

Studijní obor: 3942R001 Nanotechnologie

Téma: **Reakce supernukleofilů v přítomnosti titanosilikátů jako katalyzátorů**  
**Reaction of supernucleophiles in the presence of titanosilicates as catalysts**

Jazyk vypracování: čeština

### Zásady pro vypracování:

Bakalářská práce naváže na výsledky získané s katalyzátory na bázi titanosilikátů, a to v reakcích aktivujících peroxid vodíku jako oxidační činidlo.

Cílem práce je návrh a provedení experimentů za použití titanosilikátů jako katalyzátorů, supernukleofilů se zaměřením na hydroxylamin a různých elektrofilů, např. alkenů. Takto vzniklé reakční směsi budou sledovány analytickými metodami zejména GC/FID a GC/MS.

Práce je prováděna ve spolupráci s projektem CUCAM (Charles University Centre of Advance Materials, Přírodovědecká fakulta Univerzity Karlovy).

### Seznam doporučené odborné literatury:

MARTAUŠOVÁ, Iveta, Daniela SPUSTOVÁ, Daniel CVEJN, Alexandr MARTAUS, Zdenek LACNÝ a Jan PŘECH. Catalytic activity of advanced titanosilicate zeolites in hydrogen peroxide S-oxidation of methyl(phenyl)sulfide. *Catalysis Today*. 2019, vol. 324, no. Special Issue, s. 144-153. ISSN 0920-5861, Dostupné z doi: 10.1016/j.cattod.2018.07.003

PŘECH, Jan, Catalytic performance of advanced titanosilicate selective oxidation catalysts – a review, *CATALYSIS REVIEWS-SCIENCE AND ENGINEERING*. 2018, vol. 60, no. 1, s. 71–131. ISSN 0161-4940. Dostupné z doi: 10.1080/01614940.2017.1389111

Xu, Hao, and Peng Wu. Recent Progresses in Titanosilicates. *Chinese Journal of Chemistry*. 2017, vol. 35, no. 6, s. 836-844. ISSN 1001-604X. Dostupné z doi: 10.1002/cjoc.201600739

ROTH, Wieslaw J., Barbara GIL, Waclaw MAKOWSKI, Bartosz MARSZALEK a Pavla ELIÁŠOVÁ. Layer like porous materials with hierarchical structure. *Chemical Society Reviews*. 2016, vol. 45, no. 12, s. 3400-3438. ISSN 0306-0012. Dostupné z doi: 10.1039/c5cs00508f

MOLINER, Manuel a Avelino CORMA. Advances in the synthesis of titanosilicates: From the medium pore TS-1 zeolite to highly-accessible ordered materials. *Microporous and Mesoporous Materials*. 2014, vol. 189, no. Special Issue, s. 31-40. ISSN 1387-1811. Dostupné z doi: 10.1016/j.micromeso.2013.08.003

Formální náležitosti a rozsah bakalářské práce stanoví pokyny pro vypracování zveřejněné na webových stránkách fakulty.

Vedoucí bakalářské práce: **Ing. Mgr. Daniel Cvejn, Ph.D.**

Konzultant bakalářské práce: Ing. Ladislav Svoboda, Ph.D.

Datum zadání: 28.01.2020

Datum odevzdání: 08.05.2020

---

prof. Ing. Jaromír Pištora, CSc.  
*vedoucí katedry*

---

Ing. Zdeňka Chmelíková, Ph.D.  
*prorektorka pro studium*

## Zásady pro vypracování bakalářské práce

### I.

Bakalářskou prací (dále jen BP) se ověřují vědomosti a dovednosti, které student získal během studia, a jeho schopnosti využívat je při řešení teoretických i praktických problémů.

### II.

#### Uspořádání bakalářské práce:

- |  |  |
|--|--|
| 1. Titulní list  | 6. Abstrakt + klíčová slova česky a anglicky |
| 2. Originál zadání BP  | 7. Obsah BP                                  |
| 3. Zásady pro vypracování BP                                       | 8. Textová část BP                           |
| 4. Prohlášení + místopřisežné prohlášení                           | 9. Seznam použité literatury                 |
| 5. Prohlášení zástupce spolupracující právnické nebo fyzické osoby | 10. Přílohy                                  |

- ad 1) Titulní list je koncipován podle požadavků příslušné oborové katedry.
- ad 2) Originál zadání BP obdrží student na oborové katedře.
- ad 3) Tyto „Zásady pro vypracování bakalářské práce“ následují za originálem zadání BP.
- ad 4) Prohlášení + místopřisežné prohlášení napsané na zvláštním listu a vlastnoručně podepsané studentem s uvedením data odevzdání BP.
- ad 5) V případě, že BP vychází ze spolupráce s jinými právnickými a fyzickými osobami a obsahuje citlivé údaje, je na zvláštním listě vloženo prohlášení spolupracující právnické nebo fyzické osoby o souhlasu se zveřejněním BP.
- ad 6) Abstrakt a klíčová slova jsou uvedena na zvláštním listu česky a anglicky v rozsahu max. 1 strany pro obě jazykové verze.
- ad 7) Obsah BP se uvádí na zvláštním listu. Zahrnuje názvy všech číslovaných kapitol, podkapitol a statí textové části BP, odkaz na seznam příloh a seznam použité literatury s uvedením příslušné stránky. Předpokládá se desetinné číslování.
- ad 8) Textová část BP obvykle zahrnuje:
- Úvod, obsahující charakteristiku řešeného problému a cíle jeho řešení v souladu se zadáním BP;
  - Vlastní rozpracování BP (včetně obrázků, tabulek, výpočtů) s dílčími závěry vhodně členěné do kapitol a podkapitol podle povahy problému;
  - Závěr, obsahující celkové hodnocení výsledků BP z hlediska stanoveného zadání.

BP bude zpracována v rozsahu min. 35 stran (včetně obsahu a seznamu použité literatury).

Text musí být napsán vhodným textovým editorem počítače po jedné straně bílého nelesklého papíru formátu A4 při respektování následující doporučené úpravy - písmo Times New Roman 12b; řádkování 1,5; okraje – horní, dolní – 2,5 cm, levý – 3 cm, pravý 2 cm. Fotografie, schémata, obrázky, tabulky musí být očíslovány a musí na ně být v textu poukázáno. Budou zařazeny průběžně v textu, pouze je-li to nezbytně nutné, jako přílohy (viz ad 10).

Odborná terminologie práce musí odpovídat platným normám. Všechny výpočty musí být přehledně uspořádány tak, aby každý odborník byl schopen přezkoušet jejich správnost. Matematické vzorce musí být číslovány (v kulatých závorkách). U vzorců, údajů a hodnot převzatých z odborné literatury nebo z praxe musí být uveden jejich pramen - u literatury citován číselným odkazem (v hranatých závorkách) na seznam použité literatury. Nedostatky ve způsobu vyjadřování, nedostatky gramatické, neopravené chyby v textu mohou snížit klasifikaci práce.

ad 9) BP bude obsahovat alespoň 10 literárních odkazů, z toho nejméně 3 v některém ze světových jazyků. Seznam použité literatury se píše na zvláštním listě. Citaci literatury je nutno uvádět důsledně v souladu s ČSN ISO 690. Na práce uvedené v seznamu použité literatury musí být uveden odkaz v textu BP.

ad 10) Přílohy budou obsahovat jen ty části (speciální výpočty, zdrojové texty programů aj.), které nelze vhodně včlenit do vlastní textové části, např. z důvodu ztráty srozumitelnosti.

### III.

Bakalářskou práci student odevzdá ve dvou knihařsky svázaných vyhotoveních, pokud katedra garantující studijní obor neurčí jiný počet. Vnější desky budou označeny takto:

nahore: *Vysoká škola báňská - Technická univerzita Ostrava*

uprostřed: *BAKALÁŘSKÁ PRÁCE*

dole: *Rok* *Jméno a příjmení*

Kromě těchto dvou knihařsky svázaných výtisků odevzdá student kompletní práci také v elektronické formě do IS EDISON. Práce vložená v elektronické formě do IS EDISON se musí zcela shodovat s prací odevzdanou v tištěné formě. Po vložení BP do IS EDISON bude provedena její kontrola na plagiátorství.

### IV.

Nesplnění výše uvedených zásad pro vypracování bakalářské práce může být důvodem nepřijetí práce k obhajobě. O nepřijetí práce k obhajobě rozhoduje v tomto případě garant příslušného studijního oboru. Tyto zásady jsou závazné pro studenty bakalářského studijního programu Nanotechnologie Vysoké školy báňské – Technické univerzity Ostrava od akademického roku 2019/2020.

Ostrava 25. 11. 2019

Ing. Zdeňka Chmelíková, Ph.D.  
prorektorka pro studium  
VŠB-TU Ostrava

### **Místopřísežné prohlášení**

Prohlašuji, že jsem celou bakalářskou práci vypracoval samostatně pod vedením vedoucí bakalářské práce a uvedl jsem všechny použité podklady a literaturu.

V Ostravě dne .....

podpis .....

## Prohlášení o využití výsledků práce

Prohlašuji, že:

- jsem byl seznámen, že na moji bakalářskou práci se plně vztahuje zákon č. 121/2000 Sb., autorský zákon, zejména § 35 – užití díla v rámci občanských a náboženských obřadů, v rámci školních představení a užití díla školního a § 60 – školní dílo.
- beru na vědomí, že Vysoká škola báňská – Technická univerzita Ostrava (dále jen „VŠB – TUO“ má právo nevýdělečně ke své vnitřní potřebě bakalářskou práci užít (§ 35 odst. 3).
- souhlasím s tím, že bakalářská práce bude v elektronické podobě uložena v Ústřední knihovně VŠB – TUO k nahlédnutí a jeden výtisk bude uložen u vedoucího bakalářské práce. Souhlasím s tím, že údaje o kvalifikační práci budou zveřejněny v informačním systému VŠB – TUO.
- bylo sjednáno, že s VŠB – TUO v případě zájmy z její strany, uzavřu licenční smlouvu s oprávněním užít dílo v rozsahu § 12 odst. 4 autorského zákona.
- bylo sjednáno, že užít své dílo – bakalářskou práci nebo poskytnout licenci k jejímu využití mohu jen se souhlasem VŠB – TUO, která je oprávněna v takovém případě ode mne požadovat přiměřený příspěvek na úhradu nákladů, které byly VŠB – TUO na vytvoření díla vynaloženy (až do jejich skutečné výše).
- beru na vědomí, že odevzdáním své práce souhlasím se zveřejněním své práce podle zákona č. 111/1988 Sb., o vysokých školách ve znění pozdějších předpisů, bez ohledu na výsledek její obhajoby.

V Ostravě dne: .....

Podpis: .....

Jméno a příjmení autora práce: Petr Golis

Adresa trvalého pobytu autora práce: Nábřeží 1352, 725 25 Ostrava

## Poděkování

Rád bych poděkoval vedoucímu mé bakalářské práce Mgr. Ing. Danielu Cvejnovi, Ph.D. za jeho trpělivost, cenné rady a vstřícnost při častých konzultacích.

Další díky patří konzultantovi mé práce, Ing. Ladislav Svoboda, Ph.D. za množství odborných rad a pomoci v procesu tvorby této práce.

Také bych chtěl poděkovat Mgr. Ivetě Martausové, Ph.D., bez které by tato práce nemohla vzniknout.

Nakonec bych chtěl poděkovat všem mým vyučujícím a centru nanotechnologií za podporu a vstřícnost při celém mém studiu a CUCAM centru Přírodovědecké fakulty Univerzity Karlovy za poskytnuté katalyzátory a další rady.

Experimentální výsledky byly získány s využitím velké výzkumné infrastruktury ENREGAT podporované MŠMT, č. projektu LM2018098.

Tento výzkum je financován Ministerstvem školství, mládeže, tělovýchovy a sportu ČR (SP2018/91, SP2019/30).



## Abstrakt

Tato bakalářská práce se zabývá katalyzovanou reakcí hex-1-enu s hydroxylaminem. Reakce byla předpovězena na základě analogie s katalyzovanou oxidační reakcí alkenů s peroxidem vodíku. Jako katalyzátory byly použity titanosilikáty **TS-1** s mikroporézní, mezoporézní nebo lamelární zeolitickou strukturou **MFI**, **Ti-MCM-36** s křemíkovými pilíři se zeolitickou strukturou **MWW**, **TS-1-TiPI** s titanovými pilíři v zeolitické struktuře **MFI** a mezoporézní molekulární síto **Ti-SBA-15**.

Byla studována závislost průběhu reakce na použitém rozpouštědle nebo katalyzátoru a analyzována distribuce a chemická struktura produktů pomocí GC/FID a GC/MS. Za některých podmínek byly pozorovány konverze hex-1-enu až 71 %.

## Klíčová slova

katalýza, zeolit, titanosilikáty, **TS-1**, hydroxylamin, peroxid vodíku

## Abstract

This bachelor thesis deals with the catalyzed reaction between hex-1-ene and hydroxylamine. The reaction was predicted based on an analogy with catalyzed epoxidation of alkenes with hydrogen peroxide. **MFI** structured **TS-1** titanosilicate with microporous, mesoporous or lamellar structure, **MFI** structured **TS-1-TiPI** titanosilicate with titanium pillars, **MWW** structured **Ti-MCM-36** with silica pillars titanosilicate and mesoporous titanosilicate molecular sieve **Ti-SBA-15** were used as catalysts.

The product distribution as well as solvent and catalyst effects were investigated using GC/FID and GC/MS methods. Conversions of hex-1-ene reached up to 71 % in certain conditions.

## Keywords

catalysis, zeolite, titanosilicate, **TS-1**, hydroxylamine, hydrogen peroxide

## Obsah

Seznam symbolů, zkratk a označení.....	1
1 Úvod a cíl práce.....	3
2 Teoretická část.....	4
2.1 Katalýza.....	4
2.1.1 Teoretické základy katalýzy.....	5
2.1.2 Efektivita katalytické reakce.....	6
2.1.3 Typy katalýzy, heterogenní katalýza .....	8
2.2 Zeolity .....	10
2.2.1 Struktura zeolitů.....	11
2.2.2 Hierarchické zeolity .....	12
2.2.3 Vrstevnaté zeolity.....	13
2.2.4 Titanosilikátové zeolity.....	13
2.2.5 <b>TS-1</b> .....	14
2.2.6 Titanosilikát <b>Ti-MCM-36</b> .....	15
2.2.7 Titanosilikát <b>Ti-SBA-15</b> .....	16
2.3 Hydroxylamin jako oxidační činidlo .....	16
3 Experimentální část .....	19
3.1 Použité chemikálie a přístroje.....	19
3.2 Charakteristika katalyzátoru .....	20
3.2.1 Použitý katalyzátor.....	20
3.3 Modelové reakce a nastavení experimentu .....	21
3.3.1 Obecný experimentální postup.....	21
3.3.2 Testování vlivu rozpouštědla na konverzi hex-1-enu v reakci s peroxidem vodíku.....	22
3.3.3 Testování vlivu rozpouštědla na konverzi hex-1-enu v reakci s hydroxylaminem.....	22
3.3.4 Testování vlivu různých poměrů hex-1-enu/hydroxylaminu na průběh katalyzované reakce .....	23
3.3.5 Testování vlivu použitého katalyzátoru na průběh katalyzované reakce	23
3.4 Analýza vzorků na plynovém chromatografu s FID detekcí .....	24

3.5	Vyhodnocení analýz.....	25
3.6	Sledované veličiny v katalytických procesech .....	25
4	Výsledky a diskuse .....	27
4.1	Charakterizace katalyzátorů .....	27
4.2	Modelové reakce .....	32
4.3	Reakce hex-1-enu s peroxidem vodíku.....	32
4.4	Reakce hex-1-enu s hydroxylaminem.....	33
4.4.1	Závislost na použitém rozpouštědle .....	33
4.4.2	Závislost průběhu reakce na poměru substrát činidlo.....	36
4.4.3	Závislost průběhu reakce na použitém katalyzátoru.....	37
4.4.4	Shrnutí výsledků reakce hex-1-enu s hydroxylaminem.....	37
5	Závěr.....	<b>Chyba! Záložka není definována.</b>
6	Zdroje.....	40

## Seznam symbolů, zkratek a označení

ADOR – Assembly, Disassembly, Organisation, Reassembly

$A_i$  – Plocha píku složky  $i$

$A_{st}$  – Plocha píku vnitřního standardu

CUCAM – Charles University Centre of Advanced Materials

CUNI-022 – Vzorek lamelárního titanosilikátu 1

CUNI-023 – Vzorek titanosilikátu 1 s křemíkovými pilíři

CUNI-024 – Vzorek titanosilikátu 1 s titanovými pilíři

$E_a$  – Aktivační energie

FID – Plamenově ionizační detektor

GC – Plynový chromatograf

IZA – Mezinárodní zeolitová asociace

$k$  – Rychlostní konstanta

$k_i$  – Kalibrační faktor složky  $i$

**lam TS-1** – Lamelární titanosilikát 1

**MCM-22** – Struktura zeolitu

**MCM-36** – Struktura zeolitu

**meso TS-1** – Mezoporézní titanosilikát 1

**MFI** – Kód zeolitické struktury

MS – Hmotnostní spektrometrie

**MWW** – Kód zeolitické struktury

$M_e$  – Kovový kationt

$n_{Al}$  – Látkové množství křemíku

$n_i$  – Látkové množství látky  $i$

$n_p$  – Látkové množství produktu v průběhu reakce

$n_r$  – Látkové množství reaktantu v průběhu reakce

$n_{r0}$  – Počáteční látkové množství reaktantu

$n_{Si}$  – Látkové množství hliníku

$n_{st}$  – Látkové množství vnitřního standardu

$R$  – Molární plynová konstanta

$S_p$  – Selektivita daného produktu

SEM – Skenovací elektronová mikroskopie

SYN-2944 – Vzorek titanosilikátového molekulového síta se strukturou **SBA-15** s molárním poměrem křemíku a titanu 10

SYN-2967 – Vzorek titanosilikátového molekulového síta se strukturou **SBA-15** s molárním poměrem křemíku a titanu 5

$S_i/T_i$  – Molární poměr křemíku a titanu

$S_{tot}$  – Specifický povrch

T – termodynamická teplota

**TS-1** – Titanosilikát 1

**TS-1-TiPI** – Titanosilikát 1 s titanovými pilíři

**Ti-MCM-36** – Titanosilikát se zeolitickou strukturou **MCM-36**

**Ti-SBA-15** – Titanosilikátové molekulové síto se strukturou **SBA-15**

**USY** – Zeolitická struktura Y

$V_{tot}$  – Celkový objem pórů

$V_{mikro}$  – Objem mikropórů

$X_r$  – Konverze reaktantu

Z – Frekvenční faktor (pravděpodobnost účinné srážky reagujících molekul)

$\nu_p$  – Stechiometrický koeficient produktu

$\nu_r$  – Stechiometrický koeficient reaktantu

# 1 Úvod a cíl práce

Syntetické zeolity jsou v poslední době hojně využívané heterogenní katalyzátory. Mají velmi obsáhlé využití v průmyslových procesech, zejména v petrochemickém průmyslu, kde se využívají například ke krakování ropy, dehydrogenaci, dehydrataci a k řízeným oxidacím [1-3]. Úspěšná aplikace zeolitů v průmyslu způsobuje vysoký zájem o výzkum těchto materiálů a hledání jejich dalšího využití [4].

Mezi jedny z neúspěšnějších materiálů z hlediska katalytické aktivity řadíme titanosilikáty, tedy zeolity, v jejichž struktuře je část atomů křemíku izomorfně substituována atomy titanu. Jedním z prvních takových materiálů je titanosilikát **TS-1** se zeolitickou strukturou **MFI**. Titanosilikáty jsou obecně známy jako katalyzátory oxidačních reakcí, zejména epoxidací alkenů [5-7]. Výhodou katalyzátoru **TS-1** u těchto epoxidací je nenáročnost na podmínky reakce a levné oxidační činidlo, peroxid vodíku. Navržený mechanismus epoxidace předpokládá tvorbu přechodných peroxy-komplexů na titanových centrech v **MFI** mřížce **TS-1** materiálu a jejich rozpad v přítomnosti alkenů za vzniku příslušného epoxidu [6]. Kromě titanosilikátu **TS-1** byly použity také další katalyzátory, například titanosilikát **TS-1** s lamelární a mezoporézní strukturou, **Ti-MCM-36** s křemíkovými pilíři a mezoporézní **Ti-SBA-15**. Všechny tyto katalyzátory a jejich katalytické vlastnosti se od běžného **TS-1** liší zejména svojí strukturou a velikostí pórů [6].

Jedním z cílů této práce je hledání alternativních činidel namísto peroxidu vodíku. Lze předpokládat, že lze použít jakoukoliv látku, která je schopna tvořit přechodové komplexy s titanovými centry **TS-1** katalyzátoru. Takto použité činidlo bylo vytipováno podle logiky chemické analogie. Jako oxidační činidlo byl zvolen hydroxylamin, jako molekula relativně podobná peroxidu vodíku. Touto výměnou došlo k záměně jedné -OH skupiny za -NH<sub>2</sub> skupinu.

Hlavním cílem této bakalářské práce bylo ověřit hypotézu, že hydroxylamin v přítomnosti zvoleného katalyzátoru bude reagovat s námi zvoleným alkenem, hex-1-enem, za vzniku jiných chemických látek. Hex-1-en byl zvolen, jako alken se středně dlouhým uhlíkatým řetězcem a také jako molekula, která byla již v minulosti epoxidována s dobrými výsledky. Dalším cílem této práce bylo nalézt vhodné reakční podmínky pro průběh reakce. Reakce byla proto testována s použitím různých rozpouštědel, katalyzátorů a různých poměrů činidlo/substrát. Posledním cílem práce je identifikovat vzniklé produkty.

## 2 Teoretická část

### 2.1 Katalýza

Katalýza byla využívána v množství chemických a biologických procesů dávno předtím, než byla vědou takto pojmenována. Své jméno dostala v roce 1836, ve kterém publikoval Jöns Jakob Berzelius svoji slavnou práci „Pokroky ve fyzikální vědě“ [8], ve které ji i definoval. Berzelius definoval katalyzátory jako „látky, které pouhou svou přítomností vyvolávají chemické reakce, které by se jinak neuskutečnily“ [4]. Následně v roce 1895 definoval katalýzu Ostwald takto: „Katalyzátor je materiál, který zrychluje chemickou reakci bez ovlivnění rovnováhy a termodynamiky reakce“ [9]. Ostwald navrhnul koncept katalýzy jako univerzální dynamický jev, který se vysvětluje zákony fyzikální chemie. Tuto definici v principu používáme dodnes [4, 8, 9].

Katalýza je velmi důležitá pro chemický průmysl. Přibližně 85 % všech produktů chemického průmyslu je vyráběno katalytickými procesy [6]. Podle oblasti uplatnění můžeme katalyzátory rozlišit na katalyzátory pro ochranu životního prostředí, rafinaci ropy, v oblasti polymerů nebo pro chemický a farmaceutický průmysl. Z hlediska chemického průmyslu se používají zejména pro oxidace, tvorby vazeb C-C, C-N, C-O případně C-S, výrobu syntézního plynu, hydrogenaci a dehydrogenaci. V oblasti rafinérie ropy jde zejména o použití pro alkylace, krakování, reformování a hydro-krakování. V oblasti polymerů jde především o výrobu polyetyleny, polypropylenu, PVC či polyesteru. V oblasti environmentální jde o katalyzátory pro tzv. „zelené“ technologie a likvidace vzniklých emisí [4, 10].

Jedním z konkrétních příkladů užití katalýzy v průmyslu je krakování ropy. Při těchto reakcích se používá jako katalyzátor primárně **USY** zeolit [11]. Krakování ropy tvoří více než 95 % spotřeby zeolitových katalyzátorů. Používání katalyzátorů na bázi zeolitů v rafinérském průmyslu významně zvýšilo produkci benzínu, a to přibližně o 30 % [1].

Do budoucna se očekává pokrok v několika oblastech katalytických procesů. Jako příklady můžeme uvést výrobu biopolymerů, fotokatalytické čištění vody, syntézu enzymů, vývoj katalyzátorů pro výrobu chemikálií a paliv z obnovitelných zdrojů, vývoj biotechnologií [1, 4, 9].

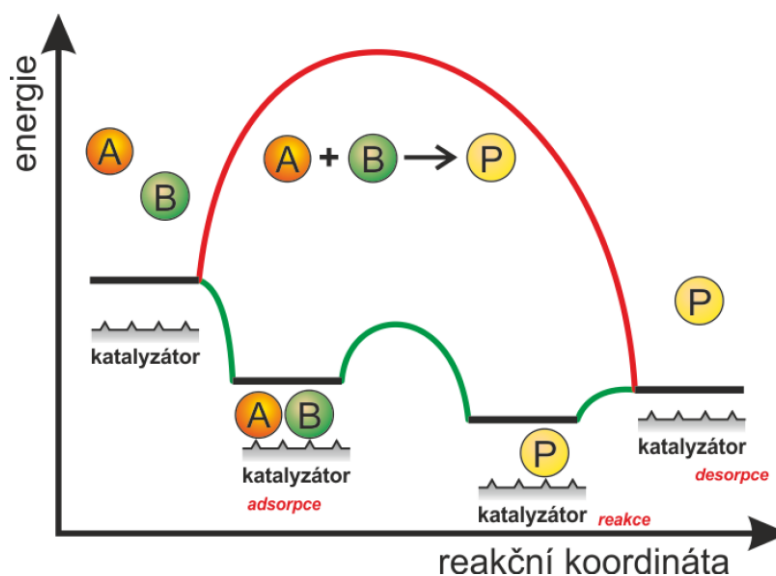
### 2.1.1 Teoretické základy katalýzy

V současnosti vnímáme katalyzátory jako látky, které svou přítomností mění mechanismus a rychlost chemické reakce. Katalyzátory se reakcí nespotřebovávají a vystupují z ní, ideálně, v nezměněné formě. Důležitý je poznatek, že katalyzátory nemění termodynamiku reakce, jen její kinetiku. Katalyzátory proto můžeme použít jen pro termodynamicky uskutečnitelné reakce [4].

V závislosti na síle vazby mezi reaktanty a katalyzátory může být použití katalyzátoru v chemické reakci zbytečné. Proto je důležité zvolit vhodný katalyzátor, který nebude interagovat s reaktanty velmi slabě nebo velmi silně. Například, pokud je slabá interakce mezi reaktanty a katalyzátorem, nedojde ke konverzi reaktantů na produkt. Pokud má jen jeden reaktant silnou interakci s katalyzátorem, potom bude katalyzátor interagovat jen s tímto reaktantem a druhý reaktant nebude vytvářet produkt. Pokud oba reaktanty silně interagují s katalyzátorem, mohou být vzniklé intermediáty natolik stabilní, že nedojde k očekávané reakci [9].

Molekuly reaktantů musí dosáhnout určité minimální energie, kterou nazýváme aktivační energií, aby proběhla chemická reakce. Některé reakce vyžadují velmi vysokou aktivační energii, a proto probíhají buď velmi pomalu, nebo vůbec. Katalyzátor způsobuje snížení aktivační energie oproti reakci nekatalyzované, čímž zvýší její pravděpodobnost. V katalyzované reakci může dojít ke vzniku intermediátů katalyzátor-substrát, které upravují energetickou hodnotu tranzitních stavů (Obrázek 1). Pokud katalyzátor zvyšuje rychlost vzniku produktů, tak bude také zvyšovat rychlost rozpadu produktů na reaktanty, pokud probíhá stejnou reakční cestou [4, 9]. Jinými slovy, katalyzátor rovnoměrně zrychluje jak reakci, tak zpětnou reakci.





**Obrázek 1:** Energetický diagram katalytické a nekatalytické reakce na pevném katalyzátoru [4]

Katalyzátory vycházející z reakce se mohou jevit nezměněny, ale s každým katalytickým cyklem dochází k jejich postupné degradaci. Vznik vedlejších reakcí nebo změn ve struktuře katalyzátoru během chemické reakce postupně vede ke snížení účinnosti a následné deaktivaci katalyzátoru. Proto je třeba katalyzátor po určité době aktivovat nebo nahradit novým [4, 9].

### 2.1.2 Efektivita katalytické reakce

Efektivitu reakce a katalyzátoru obvykle určujeme aktivitou, konverzí a selektivitou. Pro průmyslové použití katalyzátoru je třeba pozorovat více důležitých vlastností, například recyklovatelnost, dobu životnosti katalyzátoru, mechanickou a tepelnou stabilitu a cenu [12].

Aktivita je obecný termín, který vyjadřuje poměr rychlosti reakce v přítomnosti daného katalyzátoru a reakce nekatalyzované. Katalyzátory s vyšší aktivitou jsou tedy schopny více urychlit reakci. Aktivitu katalyzátoru můžeme vyjádřit jako reakční rychlost chemické reakce, což je množství spotřebovaného reaktantu vztažené na čas a jednotku hmotnosti katalyzátoru. Reakční rychlost je úměrná rychlostní konstantě, tudíž můžeme aktivitu vyjádřit také hodnotou rychlostní konstanty reakce. Další způsob vyjádření reakční rychlosti je podle Arrheniovy rovnice (Rovnice 1), kde platí, že rychlostní konstanta je funkcí aktivační energie.

$$k = Z e^{\frac{-E_a}{RT}} \quad (1)$$

$k$  – rychlostní konstanta

$Z$  – frekvenční faktor (pravděpodobnost účinné srážky reagujících molekul)

$E_a$  – aktivační energie

$R$  – molární plynová konstanta

$T$  – termodynamická teplota

Porovnávat aktivitu jednotlivých katalyzátorů je však složité. Každý katalyzátor má své specifické optimální podmínky, a proto jsou rychlostní rovnice jednotlivých reakcí měřeny při rozdílných koncentracích reaktantů a při různých reakčních teplotách [4]. Tedy aktivity jednotlivých katalyzátorů (zvláště patří-li k různým třídám katalyzátorů) i vůči jedné reakci jsou do značné míry vzájemně neporovnatelné.

Konverze reaktantu vyjadřuje podíl látkového množství spotřebovaného reaktantu k výchozímu množství reaktantu účastnícího se chemické reakce. Konverzi [4] můžeme vypočítat podle Rovnice 2:

$$X_r = \frac{n_{r0} - n_r}{n_{r0}} \quad (2)$$

$X_r$  – konverze reaktantu

$n_r$  – látkové množství reaktantu v průběhu chemické reakce

$n_{r0}$  – počáteční látkové množství reaktantu

Hodnota konverze reaktantu je závislá na reakčních podmínkách, jako je teplota, tlak, zatížení katalyzátoru a typ reaktoru. Zatížením rozumíme poměr objemu reakční směsi na počátku reakce a hmotnosti katalyzátoru [4]. Přesné srovnání konverze dvou různých katalyzátorů je proto možné jen za stejných fyzikálních či chemických podmínek.

Selektivita katalyzátoru je schopnost urychlit chemickou reakci v daném směru. Můžeme ji vypočítat jako množství vzniklého produktu vztaženého k látkovému množství spotřebovaného reaktantu. Při výpočtu je třeba zohlednit stechiometrické koeficienty jednotlivých látek v chemické reakci. Selektivitou vyjadřujeme, jaká část reaktantu účastnícího se chemické reakce vedla k určitým produktům této reakce [4]. Můžeme ji vypočítat podle Rovnice 3:

$$S_p = \frac{n_p}{n_{r0} - n_r} \cdot \left| \frac{v_r}{v_p} \right| \quad (3)$$

$S_p$  – selektivita daného produktu

$n_p$  – látkové množství produktu v průběhu reakce

$n_r$  – látkové množství reaktantu v průběhu reakce

$n_{r0}$  – počáteční látkové množství reaktantu

$v_p$  – stechiometrický koeficient produktu

$v_r$  – stechiometrický koeficient reaktantu

Selektivita je pro katalyzátory důležitou vlastností, protože vysoká selektivita znamená, že katalyzátor potlačuje boční chemické reakce a tím zvyšuje výtěžek požadovaného produktu. V některých případech je hodnota selektivity významnější než hodnota konverze, protože reaktanty, které chemickou reakcí vytváří nežádoucí produkt, představují ztracený reaktant. Navíc od nežádoucích produktů je třeba surový produkt čistit, což zejména v průmyslové chemii způsobuje značné navýšení nákladů. Hodnotu selektivity můžeme ovlivnit volbou vhodného katalyzátoru a reakčních podmínek [4].

### 2.1.3 Typy katalýzy, heterogenní katalýza

Katalýzu lze rozdělit na homogenní, heterogenní a na enzymovou katalýzu (biokatalýzu). V případě homogenní katalýzy je katalyzátor ve stejné fázi jako reakční složky. Tyto chemické reakce většinou probíhají v kapalně fázi. Dochází zde k interakci reakční složky s katalyzátorem za vzniku aktivovaného komplexu. Každá molekula katalyzátoru je zde katalyticky aktivní látkou. Protože je katalyzátor ve stejné fázi jako reaktanty, je zde velmi problematická vzájemná separace. Naopak výhodou homogenní katalýzy je absence difúzního odporu mezi objemem reakční směsi a katalytickým centrem, jako pevného katalyzátoru. Z tohoto důvodu je jednodušší studium její katalytické kinetiky [4].

Při heterogenní katalýze je katalyzátor v jiné fázi než reaktanty. Vzhledem k rozdílným fázím katalyzátoru a reakční směsi je jednodušší vzájemná separace. Na rozdíl od homogenní katalýzy, kde dochází pouze ke srážce aktivního centra s molekulou, se proces heterogenní katalýzy skládá z řady kroků. Reaktanty jsou transportovány na povrch katalyzátoru a následně dojde k jejich adsorpci. Poté začíná chemická reakce mezi adsorbovanými látkami na pevném

katalyzátoru. Nakonec je vzniklý produkt desorbován z povrchu katalyzátoru, a transportován do objemu reakční směsi [4].

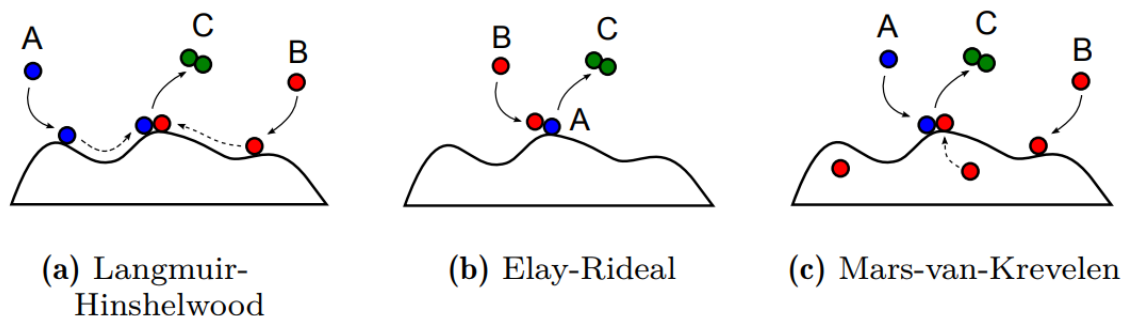
V případě biokatalýzy se jako katalyzátory používají přírodní látky, enzymy. Biokatalýza se vyznačuje vysokou účinností a specifičností. Účinnost ovlivňuje rychlost chemické reakce. Například enzym katalázy způsobuje v živých organismech rozklad peroxidu vodíku na vodu a kyslík při obrovské rychlosti. Dokáže přeměnit až  $10^7$  molekul peroxidu vodíku za 1 sekundu [9].

Heterogenní katalýza je vratná reakce. Většinou se katalyzátor nachází v pevné fázi a reaktanty v kapalně nebo plynné. Proces s heterogenním katalyzátorem v pevné fázi můžeme rozdělit na následující kroky [4]:

- Transport reaktantů ke katalyzátoru a k aktivnímu centru.
- Adsorpce reaktantů na povrch katalyzátoru.
- Chemická reakce na povrchu katalyzátoru.
- Desorpce produktů z povrchu katalyzátoru.
- Transport produktů od povrchu katalyzátoru do objemu reakční směsi.

Reaktanty jsou k povrchu katalyzátoru transportovány difuzí (difuzi můžeme urychlit mícháním reakční směsi). Poté dojde k adsorpci reaktantu na aktivní centrum. Může docházet buď k fyzikální adsorpci, která je způsobena slabými van der Waalsovými silami, nebo k chemisorpci, kde dochází k silnějším interakcím, vznikají vazby. Hlavní rozdíl mezi chemisorpcí a fyzikální adsorpcí je, že chemisorpce je selektivní děj. Po adsorpci reaktantů na aktivní centra katalyzátoru dochází k chemické reakci. Je složité detailně popsat chování molekul při heterogenní katalyzované reakci. Proto předpokládáme jeden z možných následujících mechanismů. Jedním z nich je mechanismus Langmuir-Hinshelwoodův. Při tomto ději jsou reaktanty adsorbovány na povrch katalyzátoru a dochází k reakci. Dalším možným mechanismem je Eley-Ridealův, kde je na povrch katalyzátoru adsorbován jeden reaktant a druhý reaktant s ním reaguje bez toho, aby byl adsorbován. Dále můžeme uvažovat mechanismus Mars-van-Krevelenův, který je velmi podobný Langmuir-Hinshelwoodovu mechanismu. Popisuje situaci, kdy je samotný povrch aktivní částí reakce [4, 13, 14]. Všechny

tyto mechanismy popisují obecnou reakci, kterou můžeme popsat jednoduchou rovnicí:  $A + B \rightarrow C$  (Obrázek 2).



Obrázek 2: Jednotlivé mechanismy heterogenní katalýzy [13]

Nakonec dojde k desorpci produktů z povrchu katalyzátorů a k jejich transportu do reakční směsi. Desorpce způsobuje uvolnění místa na povrchu katalyzátoru a poté dochází k adsorpci dalších reaktantů. Je třeba zmínit, že se zvyšujícím se povrchem katalyzátoru roste množství adsorbovaných reaktantů. Z tohoto důvodu je výhodné používat katalyzátory s vysokým specifickým povrchem. Proto se jako katalyzátory často používají porézní materiály. V praxi jsou jako katalyzátory hojně užívány zeolity [13].

## 2.2 Zeolity

Zeolity poprvé objevil švédský mineralog A. F. Cronstedt v roce 1756 [15]. Pojmenoval je zeolity podle řeckého „zeo“ a „lithos“, což můžeme přeložit jako „kamenné, které se vaří“. Toto pojmenování dostaly kvůli jevu při zahřívání zeolitu, kdy dochází k uvolňování vzduchu (případně páry) z jejich pórů [15].

Tyto silikáty lze najít běžně v přírodě, zejména ve vulkanických oblastech, alkalických zeminách nebo v mořském sedimentu. Existuje 45 přírodních zeolitů [15], a přestože se vyskytují ve velkém množství, jejich složení, a zejména přítomnost nečistot, snižuje jejich komerční využití. V průmyslových procesech se proto využívají výhradně syntetické zeolity o vysoké čistotě s dobře definovaným složením a rozměry pórů. Každá existující struktura zeolitů má své unikátní označení podle databáze IZA [11]. V současnosti je v této databázi definováno 252 struktur zeolitů a každá z nich je popsána unikátním třípísmenným kódem [11].

Zeolity mají široké využití jako sorbenty, iontové měniče v čistících prostředcích (včetně těch běžně užívaných v domácnostech) nebo jako průmyslové katalyzátory pro zlepšení produkce kapalných paliv a intermediátů v petrochemickém, chemickém a farmaceutickém

průmyslu [16]. Pozitivní vlastností zeolitů je šetrnost k životnímu prostředí, umožňující bezpečné a dlouhodobé udržitelnosti. Proto se zeolity užívají jako „zelené“ alternativy tradičně používaných průmyslových chemikálií. Jsou používány například jako desinfekce vody (např. bazénové) namísto chloru, jako iontoměniče v čistících prostředcích např. místo polyfosfátů, nebo jako katalyzátory v různých katalytických procesech, kde nahrazují kyseliny, oxidy kovů nebo těžké či toxické kovy (paladium, platinu, nikl) [2, 3, 5, 15, 17, 18].

### 2.2.1 Struktura zeolitů

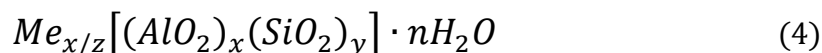
Zeolity jsou mikroporézní krystalické materiály, jejichž struktura tvoří póry a kavity molekulárních rozměrů (o průměru 0,3 – 1,2 nm) [19]. Materiál můžeme podle velikosti pórů nazvat mikroporézní (velikost pórů < 2 nm), mezoporézní (2 – 50 nm) nebo makroporézní (velikost > 50 nm) [4]. Obecně jsou zeolity hlinitokřemičitany a skládají se z  $[\text{SiO}_4]$  a  $[\text{AlO}_4]^-$  tetraedrů. Jednotlivé tetraedry jsou spojeny kyslíkovými můstky. Přítomnost  $[\text{AlO}_4]^-$  způsobuje záporný náboj ve struktuře zeolitu, který se kompenzuje kationty v pórech struktury. Kationtem, který nejčastěji kompenzuje takto vzniklý záporný náboj, je proton, proto přítomnost hliníku způsobuje mimo jiné silnou kyselost zeolitů. Další kompenzující kationty mohou být organické i anorganické, a mohou být vyměnitelné. Pomocí izomorfní substituce centrálních atomů lze složení změnit a začlenit do struktury další prvky. Tímto měníme vlastnosti zeolitu a rozšiřujeme možnosti aplikace. Mezi nejdůležitější vlastnosti zeolitů patří velký specifický povrch, velká kationtově-výměnná kapacita, stabilita a tvarová selektivita. Jednotlivé zeolity jsou specifické velikostí svých pórů, počtem atomů tvořících vstupní okna a rozměrem zeolitové struktury. Rozměrem zeolitové struktury rozumíme, jestli se ve struktuře póry neprotínají (1D), protínají v jednom směru (2D), nebo jestli se protínají v různých směrech (3D) [6, 7, 15].

Podle velikosti pórů rozdělujeme zeolity do čtyř skupin [6]:

- Zeolity s malými mikropóry: Pór je tvořen 8 atomy s velikostí póru od 0,3 do 0,45 nm.
- Zeolity se středními mikropóry: Pór je tvořen 10 atomy a velikost póru se pohybuje od 0,45 do 0,55 nm.
- Zeolity s velkými mikropóry: Pór je tvořen 12 atomy a velikost póru je od 0,55 až do 0,7 nm.

- Zeolity s extra velkými mikropóry: Pór je tvořen více než 12 atomy a zde velikost póru dosahuje hodnoty více než 0,7 nm.

Chemické složení zeolitů můžeme vyjádřit obecnou Rovnicí 4 [20]:



$Me$  ve vzorci vyjadřuje kovový kationt s pozitivním nábojem  $z$ . Poměr  $y/x$  určuje molární poměr Si/Al. Pro tento poměr platí Loewensteinovo pravidlo, které můžeme vyjádřit rovnicí  $\frac{n_{Si}}{n_{Al}} \geq 1$ . V Rovnici 4 je také  $n$ , které vyjadřuje obsah vody v pórech zeolitu [20].

Zeolity jsou tvarově selektivní. Selektivita je velmi důležitá vlastnost pro katalýzu a separace. Tvarovou selektivitu rozdělujeme na 3 druhy [20]:

- Selektivita reaktantů: Omezení přístupu některých reaktantů k aktivním centrům zeolitu přes póry zeolitu. Některé reaktanty jsou moc velké, nebo nemají vhodný tvar, aby pronikly do struktury zeolitu přes mikropóry [20].
- Selektivita produktů: Omezení výstupu vzniklých nevhodných molekul ve struktuře zeolitu. Některé reakční produkty mohou vytvořit moc velké molekuly, které nejsou schopny transportu přes mikropóry ze struktury [20].
- Selektivita přechodového stavu: Omezení reakcí, kde je vznikající intermediát z geometrického hlediska nevhodný. Nevhodné produkty jsou moc velké molekuly, jejichž vznik kvůli jejich rozměrům není v mikropórech zeolitu možný. Proto je z hlediska některých reakcí výhodnější zavést do struktury mezopóry (hierarchické a vrstevnaté zeolity) [20].

### 2.2.2 Hierarchické zeolity

Termín hierarchické zeolity označuje struktury, které vedle klasických mikropórů obsahují alespoň jeden stupeň pórovitosti navíc. Často to znamená, že hierarchické zeolity mají kromě mikropórů i mezoporézní část. Oproti mikroporézním zeolitům je možný hromadný transport větších molekul reaktantů a produktů skrze větší póry. Kvůli velkým pórům tento děj nebude omezován tvarovou selektivitou. Například, při použití hierarchických zeolitů na alkylace a krakování těžkých substrátů, dosahují tyto zeolity vyšší aktivity než mikroporézní zeolity [21].

Mezopóry v zeolitech můžeme vytvořit různými způsoby. Jako příklad můžeme uvést desilikaci, tedy odstraňování křemíku, např. roztokem hydroxidu sodného. Mezi další příklady patří sekundární templátování nebo přidáním uhlíku do struktury při syntéze zeolitu. Sekundární templátování je proces, při kterém se do reakční směsi vloží další šablona (sekundární templát). Primární templát určuje tvar a typ zeolitu a sekundárním templátem obměňujeme vlastnosti zeolitu. Další možností je přidání zdroje uhlíku do syntézní směsi. Při přidání uhlíku do struktury zeolitu se jako zdroj používají nanočástice uhlíku, porézní uhlík, uhlíkaté nanotrubičky, nebo uhlíkatá nanovlákná. Kalcinací materiálu dojde k odstranění uhlíku, a tak zůstanou ve struktuře zeolitu prázdná místa v podobě mezopórů [6].

### 2.2.3 Vrstevnaté zeolity

Vrstevnaté zeolity jsou definovány tím, že jeden jejich rozměr je významně menší než zbylé dva. Jedná se tedy o dvourozměrné struktury. Vyznačují se velkým vnějším a vnitřním povrchem. Aktivní centra, jež se obvykle převážně nacházejí uvnitř struktury, jsou u vrstevnatých zeolitů vysoce přístupná díky mezopórům ve struktuře. Zeolit tím sice přichází o část své tvarové selektivity, ale je schopný reagovat s velkými molekulami, které by se jinak nedostaly dovnitř struktury zeolitů s aktivními centry v mikropórech. Vrstevnaté zeolity jsou flexibilní a je možné je dále modifikovat [6,22].

Některé strukturální typy zeolitů tvoří vrstevnaté prekurzory při hydrotermální syntéze. Z těchto prekurzorů se kalcinací stanou spojené 3D zeolity [16]. Dále můžeme vrstevnaté zeolity připravit použitím speciálních surfaktantových šablon (například  $C_{22}H_{45} - N^+(CH_3)_2 - C_6H_{12} - N^+(CH_3)_2 - C_6H_{12}$  [23]). Hydrofilní část surfaktantu řídí krystalizaci zeolitu a hydrofobní část omezuje růst těchto krystalů v jednom směru. Poslední metoda je top-down syntéza vrstevnatých zeolitů tzv. ADOR (Assembly-Disassembly-Organisation-Reassembly). Je to metoda umožňující přeměnit 3D zeolit na vrstevnatý prekurzor. Pro tuto metodu je požadováno, aby výchozí 3D zeolit byl germanosilikát [6, 24].

### 2.2.4 Titanosilikátové zeolity

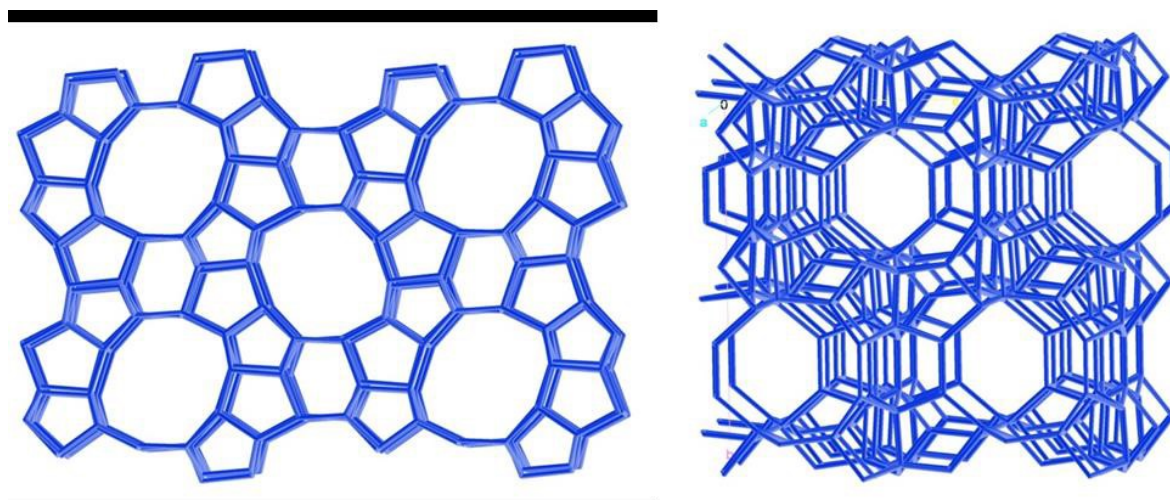
Důležitou vlastností zeolitů je možnost izomorfní substituce různých prvků do jejich struktury. Pro naše účely se jako velmi zajímavý prvek jeví titan, kvůli množství chemických reakcí, ve kterých figuruje jako aktivní centrum [25 – 27].



Titan ( $\text{Ti}^{\text{IV}}$ ) se izomorfně substituuje za křemík ( $\text{Si}^{\text{IV}}$ ). Tímto v zeolitové struktuře nevzniká negativní náboj, jako tomu je u aluminosilikátů. Proto nejsou titanosilikáty aplikovatelné jako materiály s Brønstedovou kyselostí. Na druhou stranu čtyřmocný titan je nositelem Lewisovy kyselosti, což dohromady s hydrofobními vlastnostmi silikátů umožňuje katalyzovat oxidační reakce uhlovodíků s možností použít peroxid vodíku jako oxidační činidlo. Použití peroxidu vodíku je možné právě díky přítomnosti titanových aktivních center, která dokážou peroxid aktivovat. Voda je běžně škodlivá pro katalyzátory založené na titanu, ale hydrofobní vlastnosti tohoto silikátu zamezují přístupu polárních substrátů k aktivním centrům. Naopak hliník je v tomto případě nevhodný, protože peroxid vodíku rozkládá [20]. Před používáním titanosilikátů ve formě zeolitu se oxidace uhlovodíků prováděly s použitím homogenních katalyzátorů, hydroperoxidů nebo peroxidových kyselin. Tyto postupy byly nevhodné kvůli nízkým výtěžkům reakcí a vzniku vedlejších produktů, které byly nešetrné k životnímu prostředí. Naopak použitím peroxidu vodíku jako vedlejší produkt vzniká pouze voda [25, 28].

### 2.2.5 TS-1

**TS-1** je titanosilikátový zeolit se strukturou typu **MFI** (Obrázek 3) [11]. Poprvé byl syntetizován v roce 1983 [6]. **TS-1** je zeolit se středně velkými póry (o velikosti přibližně 5,5 Å), které tvoří trojrozměrnou strukturu. Titan je zaveden do silikátové struktury izomorfní substitucí. **TS-1** se používá jako katalyzátor v různých chemických procesech v průmyslovém měřítku, například v epoxidaci propylenu, amoximaci cyklohexanonu nebo hydroxylaci fenolu [6, 11, 28].

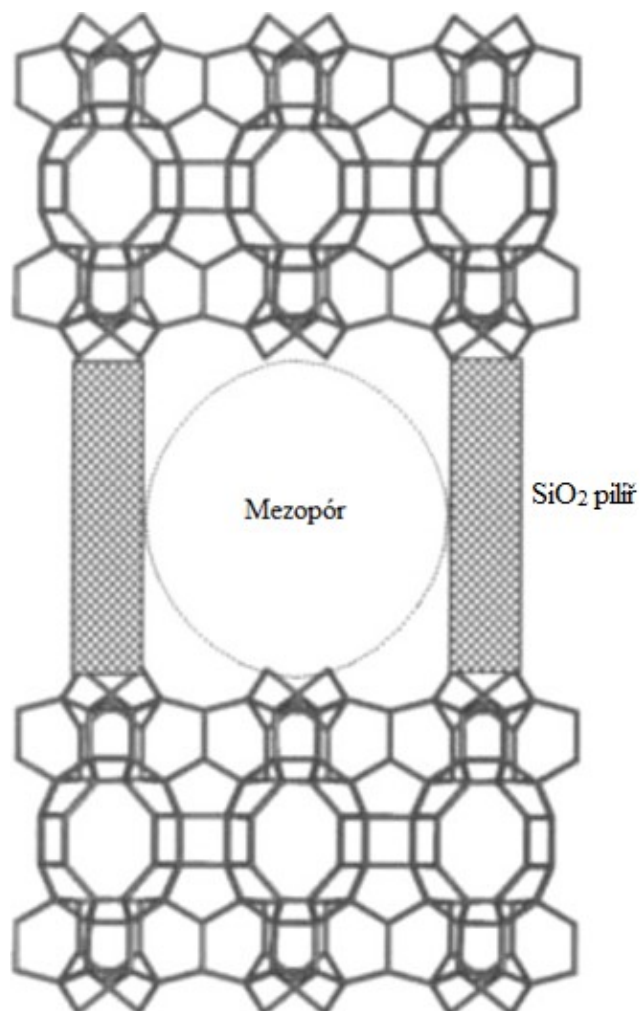


Obrázek 3: Model MFI struktury (TS-1)

**TS-1** je výborný oxidační katalyzátor. Jeho nevýhodou jsou relativně malé póry. Ty znemožňují přístup velkým molekulám k aktivním centrům titanu ve struktuře. Proto se vyvíjí různé struktury titanosilikátů s přístupnějšími aktivními centry, jako jsou ty s velkými a extra velkými póry, hierarchické, lamelární a pilířované formy [26].

#### 2.2.6 Titanosilikát **Ti-MCM-36**

**Ti-MCM-36** (Mobil Composition Materials) je pilířovaný titanosilikátový zeolit se strukturou typu **MWW**. Tento zeolit byl poprvé syntetizován v roce 1990 [29]. Struktura **MCM-36** se skládá z vrstev struktury **MCM-22** (2D varianta **MWW** zeolitu), které jsou spojeny polymerizovaným oxidem křemičitým, který tvoří pilíře. Tímto spojením vznikají mezopóry v mezivrstvích. Struktura **MCM-22** je tvořena vzájemně propojenými vrstvami s dvěma nezávislými systémy pórů. Uvnitř vrstev je dvourozměrný dutý mikropór se vstupem



Obrázek 4: Model **Ti-MCM-36** struktury [29]

tvořeným desítkami atomů, a v mezivrstevní se nachází komůrka se vstupem, které jsou tvořeny dvanácti atomy s rozměry  $18,2 \times 7,2 \times 7,2$  Å (Obrázek 4) [29]. SiO<sub>2</sub> pilíř

Z hlediska katalýzy jsou výhodou této struktury mezopóry mezi SiO<sub>2</sub>-pilíři. Takto vzniklé mezopóry mají průměr 3 – 3,5 nm a zlepšují katalytické vlastnosti u reakcí, kde se vyskytují velké molekuly. Zeolity s MWW strukturou se využívají v různých chemických procesech, například ke krakování hexanu, produkci *p*-xylenu nebo aromatizaci *n*-butanu [29].

### 2.2.7 Titanosilikát Ti-SBA-15

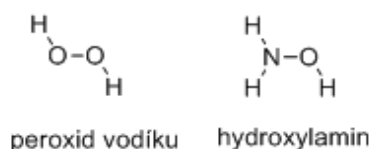
Ti-SBA-15 je titanosilikátové molekulární síto s velkými póry, které bylo poprvé syntetizováno v roce 1998 [30]. Je to hexagonální, dvourozměrný mezoporézní titanosilikát s velikostí pórů kolem 30 nm (Obrázek 5). Kvůli takové velikosti pórů se jedná o výborný katalyzátor pro reakce s velkými molekulami. Tento katalyzátor je velmi hydrotermálně stabilní, díky rozměrné vrstvě (3,1 – 6,4 nm) křemíkové stěny [30]. Tento titanosilikát má využití například jako katalyzátor při epoxidaci allylalkoholu [31].



Obrázek 5: Struktura molekulárního síta SBA-15 [32]

## 2.3 Hydroxylamin jako oxidační činidlo

Základem pro výběr zkoumané reakce byla myšlenka záměny reakčního činidla (peroxidu vodíku) používaného ve většině studií s titanovými centry, za jiné nízkomolekulární činidlo. Tato záměna byla provedena podle logiky chemické analogie (Obrázek 6). Hydroxylamin je molekula podobná peroxidu vodíku, jeden atom kyslíku je zaměněn za atom dusíku. Předpokladem je, že tyto molekuly budou mít do jisté míry podobné vlastnosti, a tedy podobnou reaktivitu (budou analogické).



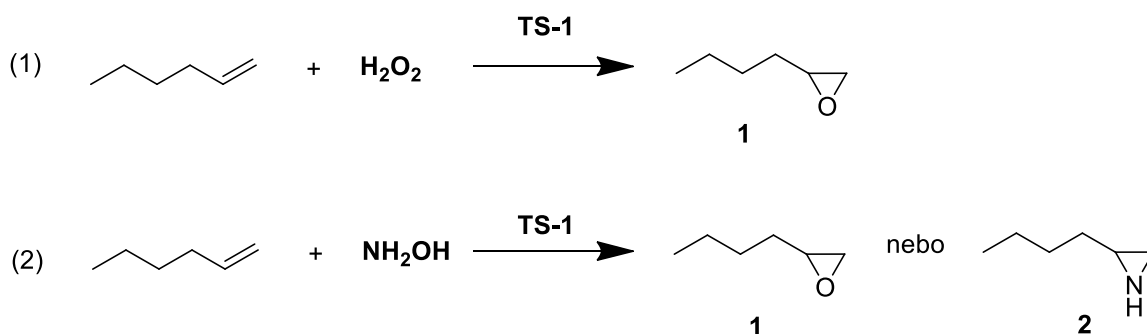
**Obrázek 6:** Chemický vzorec peroxidu vodíku a hydroxylaminu

Hydroxylamin ( $\text{NH}_2\text{OH}$ ) byl poprvé syntetizován Wilhelmem Clemens Lossenem v roce 1865 redukcí esteru kyseliny dusičné soustavou  $\text{Sn}/\text{HCl}$ . Lossenovou syntézou se získává hydroxylamin ve formě roztoku jeho hydrochloridu. Hydroxylamin je reaktivní sloučenina s výraznými redukčními a nukleofilními vlastnostmi. Obou těchto vlastností se využívá v syntetické a analytické chemii. V průmyslové chemii je jeho nejznámější použití při výrobě cyklohexanonoximu, což je první krok k výrobě polyamidů (např. silonu) [33].

Mezi cíle této práce patří také studium zvolené modelové reakce za různých reakčních podmínek. Hydroxylamin za mírných podmínek (teplota do  $100\text{ }^\circ\text{C}$ , atmosférický tlak) s alkeny nereaguje. Vzhledem k výborným výsledkům reakcí alkenů s peroxidem vodíku s titanosilikátovými zeolity jako katalyzátory byl na základě analogie (Obrázek 6) učiněn předpoklad, že alken a hydroxylamin spolu budou v katalyzované reakci reagovat.

Pro modelovou reakci byl zvolen hex-1-en jako univerzální substrát. Jako reakční činidlo byl zvolen hydroxylamin, který se svou podstatou chová jako nukleofilní činidlo.

Reakcí peroxidu vodíku s hex-1-enem v přítomnosti titanosilikátového zeolitu vzniká epoxid (Obrázek 7, Chemická rovnice 1).



**Obrázek 7:** Katalyzovaná reakce hex-1-enu s peroxidem vodíku za vzniku epoxidu, 1,2-epoxyhexan (Produkt 1), předpoklad reakce hex-1-enu s hydroxylaminem za obdobných podmínek (Produkt 2)

Pokud by reakce probíhala při použití hydroxylaminu, není jednoduché identifikovat produkt (Obrázek 7, Chemická rovnice 2). Na základě analogie lze jako nejpravděpodobnější označit dvě možnosti podle toho, kterou částí molekuly bude interagovat činidlo s aktivním

titánovým centrem. Dva možné produkty reakce jsou 1,2-epoxyhexan (2-butyloxiran) obdobně jako v případě reakce s peroxidem vodíku (Obrázek 7, Produkt 1), nebo analogický 2-butylaziridin (Obrázek 7, Produkt 2).

### 3 Experimentální část

#### 3.1 Použité chemikálie a přístroje

Tabulka 1 shrnuje použité chemikálie pro experimentální část bakalářské práce.

**Tabulka 1:** Seznam chemikálií

<b>Chemikálie</b>	<b>Čistota</b>	<b>Výrobce</b>
Hex-1-en	97%	Sigma – Aldrich
1,3,5-trimethylbenzen	98%	Sigma – Aldrich
Dodekan	99+ %	Sigma – Aldrich
Peroxid vodíku	30%	Mach chemikálie
Hydroxylamin	50%	Sigma – Aldrich
Methanol	p.a.	Penta
Acetonitril	p.a.	Penta
2-methoxy-2-methylpropan	p.a.	VWR
1,4-dioxan	99+ %	VWR
Toluen	99%	Mach chemikálie
1,2-dichlorethan	p. a.	Penta Chemicals
Dichlormethan	p. a.	VWR

Při provádění a analýze experimentů byly použity přístroje uvedeny v Tabulce 2.

**Tabulka 2:** Seznam použitých přístrojů

<b>Název přístroje</b>	<b>Výrobce</b>
Plynový chromatograf (GC – FID)	Shimadzu YL 6100 GC
Plynový chromatograf (GC – MS)	Agilent technologies 7890 MS
Odstředivka	Jouan C3i
Analytické váhy	Mettler Toledo classic MS
Mikropipeta	Biohit
Laboratorní pec	LAC Ht40P
Aparatura Starfish®	Radleys

Tabulka 3 shrnuje použité katalyzátory a popisuje jejich texturní vlastnosti.

Tabulka 3: Seznam katalyzátorů a jejich texturních vlastností [34]

Katalyzátor	Si/Ti	$S_{\text{tot}}$ [m <sup>2</sup> /g]	$V_{\text{tot}}$ [cm <sup>3</sup> /g]	$V_{\text{mikro}}$ [cm <sup>3</sup> /g]
<b>TS-1</b>	49	460	0,148	0,121
<b>Meso TS-1</b>	40	465	0,345	0,100
<b>Lam TS-1</b>	49,3	440	0,338	0,088
<b>TS-1-TiPI</b>	20	592	0,395	0,084
<b>Ti-MCM-36</b>	15	615	0,489	0,159
<b>Ti-SBA-15</b>	5	517	0,735	0,023

Si/Ti – molární poměr křemíku a titanu,  $S_{\text{tot}}$  – specifický povrch,  $V_{\text{tot}}$  – celkový objem pórů,  $V_{\text{mikro}}$  – objem mikropórů

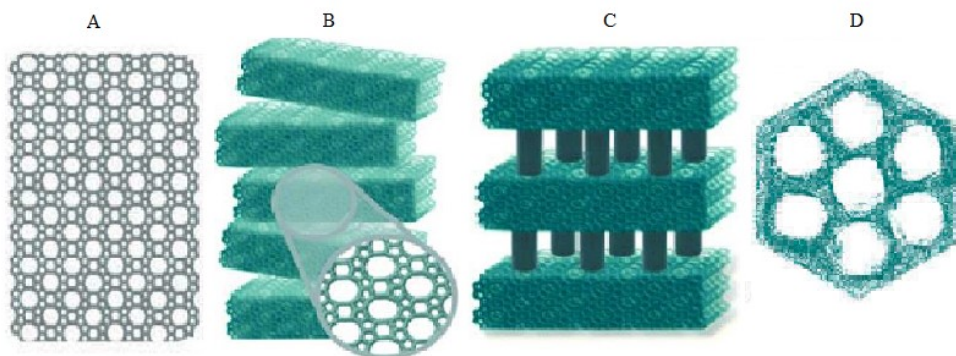
## 3.2 Charakteristika katalyzátoru

### 3.2.1 Použitý katalyzátor

Pro potřeby této bakalářské práce byly jako katalyzátory vybrány tyto titanosilikáty (Tabulka 3):

- **TS-1** v mikroporézní, mezoporézní a lamelární formě.
- **TS-1-TiPI** s titanovými pilíři.
- **Ti-MCM-36** mezoporézní katalyzátor s křemíkovými pilíři.
- **Ti-SBA-15** mezoporézní molekulární síto.

Tyto katalyzátory byly získány díky spolupráci s projektem CUCAM (Charles University Centre of Advance Materials, Přírodovědecká fakulta Univerzity Karlovy) [34]. Obrázek 8 schematicky ukazuje strukturu jednotlivých katalyzátorů [6, 35]. Všechny katalyzátory byly před použitím termicky aktivovány, kvůli odstranění nežádoucí kontaminace nebo vlhkosti ze struktury. Aktivace titanosilikátů probíhala při teplotě 450 °C po dobu alespoň 90 minut v laboratorní peci LAC Ht40P, kdy teplotní nárůst činil 10 °C/min.



**Obrázek 8:** Model struktury konvenčního TS-1 zeolitu (A), lamelárního TS-1 zeolitu (B), TS-1-TiPI (C) a mezoporézního titanosilikátu (D) [6, 35].

### 3.3 Modelové reakce a nastavení experimentu

Pro srovnání aktivity zvolených katalyzátorů byly provedeny následující testy:

- Reakce 30% peroxidu vodíku + hex-1-en + zvolený katalyzátor
- Reakce 50% hydroxylaminu + hex-1-en + zvolený katalyzátor

Popis provedených experimentů je uveden v následujících podkapitolách.

#### 3.3.1 Obecný experimentální postup

Experimenty byly prováděny v 25 ml dvouhrdlých baňkách s kulatým dnem opatřených zpětným chladičem na jednom hrdle. Reakční směsi byly míchány magnetickým míchadlem. Volné hrdlo baňky bylo opatřeno silikonovým septem pro možnost opakovaných odběrů alikvotních množství z reakční směsi v průběhu reakce. Vše bylo umístěno a upevněno na multiexperimentální aparatuře Starfish®.

V jednotlivých experimentech bylo naváženo 50 mg katalyzátoru a převedeno do odměrné baňky. Následně bylo do baňky přidáno 5 mmol hex-1-enu a 1 mmol 1,3,5-trimethylbenzenu (případně 1 mmol dodekanu), jako vnitřního standardu, v roztoku s 8 ml příslušného rozpouštědla. V tomto okamžiku byl odebrán nultý vzorek, jenž byl použit jako standard pro vyhodnocení průběhu reakce. Následně byla reakce spuštěna přidávkem 5 mmol peroxidu vodíku (poměr substrát činidlo 1 : 1), 10 mmol (poměr substrát činidlo 1 : 2), 20 mmol (poměr substrát činidlo 1 : 4) hydroxylaminu. Reakce byla míchána za laboratorní teploty. První hodinu byl vzorek odebírán po 30 minutách, poté bylo každou hodinu odebíráno 0,3 ml reakční směsi. Odebrané vzorky byly centrifugovány při otáčkách  $13\,500\text{ min}^{-1}$  po dobu 5 min.



Supernatant byl odebrán do vialky pro plynovou chromatografii a podroben analýze GC/FID, případně GC/MS.

### 3.3.2 Testování vlivu rozpouštědla na konverzi hex-1-enu v reakci s peroxidem vodíku

Vliv rozpouštědla na průběh katalyzované reakce peroxidu vodíku a hex-1-enu byl testován sérií experimentů. Reakce byly provedeny za laboratorní teploty, poměr substrátu a činidla byl 1 : 1. Testovaná rozpouštědla byla acetonitril (jako zástupce bezkyslíkatého rozpouštědla) a methanol (jako zástupce kyslíkatého rozpouštědla). Paralelně s experimenty za přítomnosti katalyzátoru **TS-1** byly provedeny také slepé experimenty, při kterých katalyzátor přítomen nebyl. Nastavení jednotlivých experimentů shrnuje Tabulka 4.

**Tabulka 4:** Testování vlivu použitého rozpouštědla na konverzi hex-1-enu v reakci s peroxidem vodíku

Substrát	Rozpouštědlo	Molární poměr substrát/činidlo	Katalyzátor
Hex-1-en	Acetonitril	1 : 1	<b>TS-1</b>
Hex-1-en	Acetonitril	1 : 1	-
Hex-1-en	Methanol	1 : 1	<b>TS-1</b>
Hex-1-en	Methanol	1 : 1	-

*Podmínky reakce: laboratorní teplota, 50 mg katalyzátoru, 1,3,5-trimethylbenzen jako vnitřní standard, 8 ml rozpouštědla*

### 3.3.3 Testování vlivu rozpouštědla na konverzi hex-1-enu v reakci s hydroxylaminem

Vliv rozpouštědla na průběh katalyzované reakce hydroxylaminu a hex-1-enu byl testován sérií experimentů shrnutých v Tabulce 5. Reakce byly provedeny při laboratorní teplotě s poměrem substrát/hydroxylamin 1 : 1. Testovaná rozpouštědla byla methanol, acetonitril, 2-methoxy-2-methylpropan, 1,4-dioxan, toluen, dichlormethan a 1,2-dichlorethan. Jako katalyzátor byl použit **TS-1**. V této sérii nebyly sledovány slepé vzorky. Nastavení jednotlivých experimentů shrnuje Tabulka 5.

Tabulka 5: Testování vlivu použitého rozpouštědla na průběh reakce

Substrát	Rozpouštědlo	Molární poměr substrát/činidlo	Katalyzátor
Hex-1-en	Methanol	1 : 1	TS-1
Hex-1-en	Acetonitril	1 : 1	TS-1
Hex-1-en	2-Methoxy-2-methylpropan	1 : 1	TS-1
Hex-1-en	Dioxan	1 : 1	TS-1
Hex-1-en	Toluen	1 : 1	TS-1
Hex-1-en	Dichlormethan	1 : 1	TS-1
Hex-1-en	Dichlorethan	1 : 1	TS-1

Podmínky reakce: laboratorní teplota, 50 mg katalyzátoru, 1,3,5-trimethylbenzen jako vnitřní standard, 8 ml rozpouštědla

### 3.3.4 Testování vlivu různých poměrů hex-1-enu/hydroxylaminu na průběh katalyzované reakce

Vliv různých poměrů hex-1-en : hydroxylamin byl testován sérií experimentů shrnutých v Tabulce 6. Na základě získaných výsledků z testování vlivu rozpouštědla na průběh reakce byl vliv poměru substrátu a činidla sledován ve dvou zvolených rozpouštědlech, v 1,4-dioxanu a toluenu. Molární poměry substrátu a činidla byly 1 : 1, 1 : 2 a 1 : 4. Nastavení jednotlivých experimentů popisuje Tabulka 6.

Tabulka 6: Vliv různých molárních poměrů substrát/činidlo na průběh reakce

Substrát	Rozpouštědlo	Molární poměr substrát/činidlo	Katalyzátor
Hex-1-en	Dioxan	1 : 1	TS-1
Hex-1-en	Dioxan	1 : 2	TS-1
Hex-1-en	Dioxan	1 : 4	TS-1
Hex-1-en	Toluen	1 : 1	TS-1
Hex-1-en	Toluen	1 : 2	TS-1
Hex-1-en	Toluen	1 : 4	TS-1

Podmínky reakce: laboratorní teplota, 50 mg katalyzátoru, 1,3,5-trimethylbenzen jako vnitřní standard, 8 ml rozpouštědla

### 3.3.5 Testování vlivu použitého katalyzátoru na průběh katalyzované reakce

Vliv použitého katalyzátoru na průběh reakce hydroxylaminu a hex-1-enu byl testován sérií experimentů shrnutých v Tabulce 7. V této sérii experimentů byl jako rozpouštědlo použit

dioxan a molární poměr substrátu a činidla byl 1 : 1. Nastavení jednotlivých experimentů popisuje Tabulka 7.

**Tabulka 7:** Vliv různých katalyzátorů na průběh reakce

<b>Substrát</b>	<b>Rozpouštědlo</b>	<b>Molární poměr substrát/činidlo</b>	<b>Katalyzátor</b>
Hex-1-en	Dioxan	1 : 1	<b>Lam TS-1</b>
Hex-1-en	Dioxan	1 : 1	<b>Meso TS-1</b>
Hex-1-en	Dioxan	1 : 1	<b>TS-1-TiPI</b>
Hex-1-en	Dioxan	1 : 1	<b>Ti-MCM-36</b>
Hex-1-en	Dioxan	1 : 1	<b>Ti-SBA-15</b>

*Podmínky reakce: laboratorní teplota, 50 mg katalyzátoru, 1,3,5-trimethylbenzen jako vnitřní standard, 8 ml rozpouštědla*

### 3.4 Analýza vzorků na plynovém chromatografu s FID detekcí

Analýza vzorků byla prováděna na plynovém chromatografu s plamenově ionizačním detektorem (**Flame Ionization Detector**). Plynová chromatografie se používá ke stanovování látek s bodem do 400 stupňů a vazbami C-H.

Všechna měření byla prováděna na plynovém chromatografu Shimadzu YL 6100 GC s následujícími parametry uvedenými v Tabulce 8:

**Tabulka 8:** Charakteristika metody chromatografické analýzy

<b>Délka kolony</b>	30 m
<b>Průměr kolony</b>	0,25 mm
<b>Tloušťka filmu</b>	0,25 $\mu$ m
<b>Teplotní rozsah kolony</b>	20 °C – 250 °C
<b>Nastříkovaný objem</b>	1 $\mu$ l
<b>Teplota injektoru</b>	250 °C
<b>Split</b>	1:100
<b>Mód</b>	Konstantní průtok
<b>Průtok kolonou</b>	1,2 ml/min
<b>Druh nosného plynu</b>	N <sub>2</sub>
<b>Použitý detektor</b>	FID
<b>Teplota detektoru</b>	300 °C

Teplotní program použitý při analýze je uveden v následující Tabulce 9.

Tabulka 9: Průběh teplotního programu

	Nárůst teploty [°C/min]	Cílová teplota [°C]	Doba setrvání [min]
<b>Počátek</b>	-	70	1
<b>Rampa 1</b>	20	180	0
<b>Rampa 2</b>	30	240	1

### 3.5 Vyhodnocení analýz

Pro vyhodnocení dat získaných z plynového chromatografu byla použita metoda přídatku vnitřního standardu. Vnitřním standardem byl 1,3,5-trimethylbenzen nebo dodekan. Vnitřní standard je organická látka, která se neúčastní samotné chemické reakce a její retenční čas je rozdílný než u všech látek přítomných v chemické směsi. Postup při vyhodnocení spočívá v přídatku přesného látkového množství standardu  $n_{st}$  a v určení plochy jeho píku  $A_{st}$  a píku hledané složky  $A_i$ . Tak se vypočte látkové množství hledané složky podle následující rovnice (Rovnice 5):

$$n_i = n_{st} \cdot \frac{k_i \cdot A_i}{A_{st}} \quad (5)$$

$n_i$  – Látkové množství látky  $i$

$n_{st}$  – látkové množství vnitřního standardu

$k_i$  – kalibrační faktor složky  $i$

$A_i$  – plocha píku složky  $i$

$A_{st}$  – plocha píku vnitřního standardu

### 3.6 Sledované veličiny v katalytických procesech

Konverze (Kapitola 2.1.2; Rovnice 2) je definovaná jako podíl zreagovaného množství (koncentrace) látky A k počátečnímu látkovému množství (koncentraci) látky A. Konverzi ovlivňují reakční podmínky, především teplota, tlak, zatížení a typ katalyzátoru.

$$X_r = \frac{n_{r0} - n_r}{n_{r0}} \quad (2)$$

$X_r$  – konverze reaktantu

$n_r$  – látkové množství reaktantu v průběhu chemické reakce

$n_{r0}$  – počáteční látkové množství reaktantu

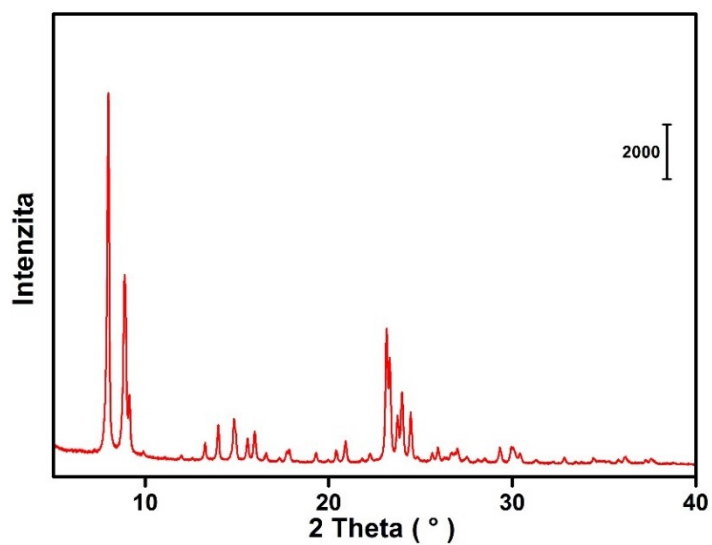
## 4 Výsledky a diskuse

Charakteristika prováděných reakcí zahrnuje i charakterizaci katalyzátorů (Kapitola 4.1), vyhodnocení konverze hex-1-enu s peroxidem vodíku (Kapitola 4.3) a s hydroxylaminem (Kapitola 4.4), analýzu produktů reakce (Kapitola 4.4) a sledované parametry jako vliv rozpouštědla (Kapitola 4.4.1) a poměr reakčního činidla: substrátu (Kapitola 4.4.2). Mikroporézní forma **TS-1** a jiné titanosilikáty (Tabulka 3) byly použity jako katalyzátory, kde je aktivním centrem titan obsažený ve struktuře katalyzátoru.

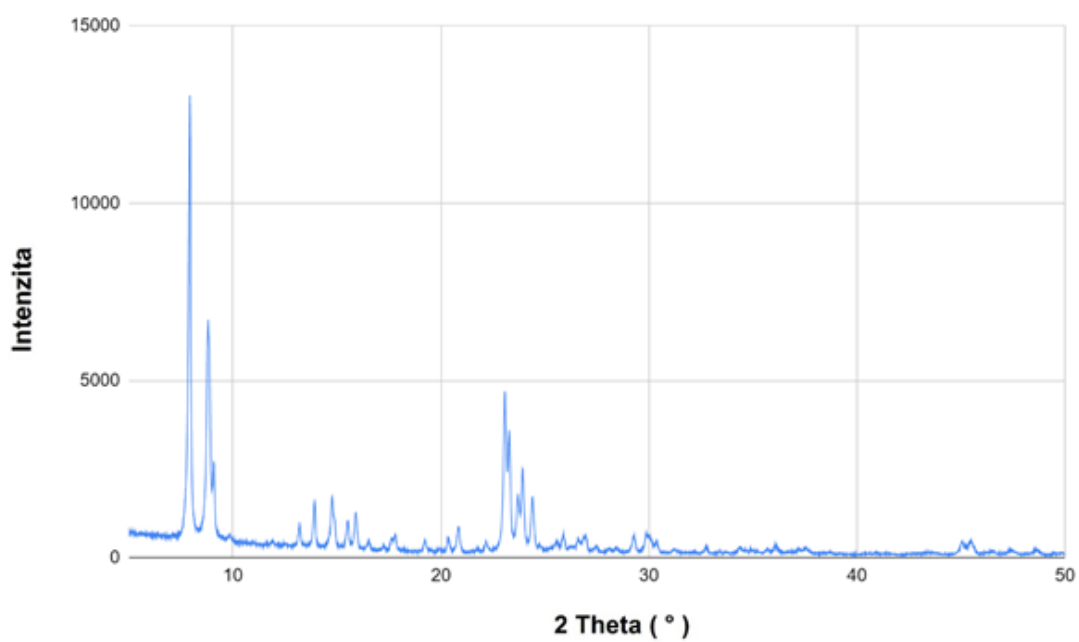
### 4.1 Charakterizace katalyzátorů

Titanosilikáty byly získány ve spolupráci s CUCAM centrem, Přírodovědecké fakulty Univerzity Karlovy [34]. V Tabulce 3 (Kapitola 3.1) jsou shrnuty texturní vlastnosti testovaných katalyzátorů.

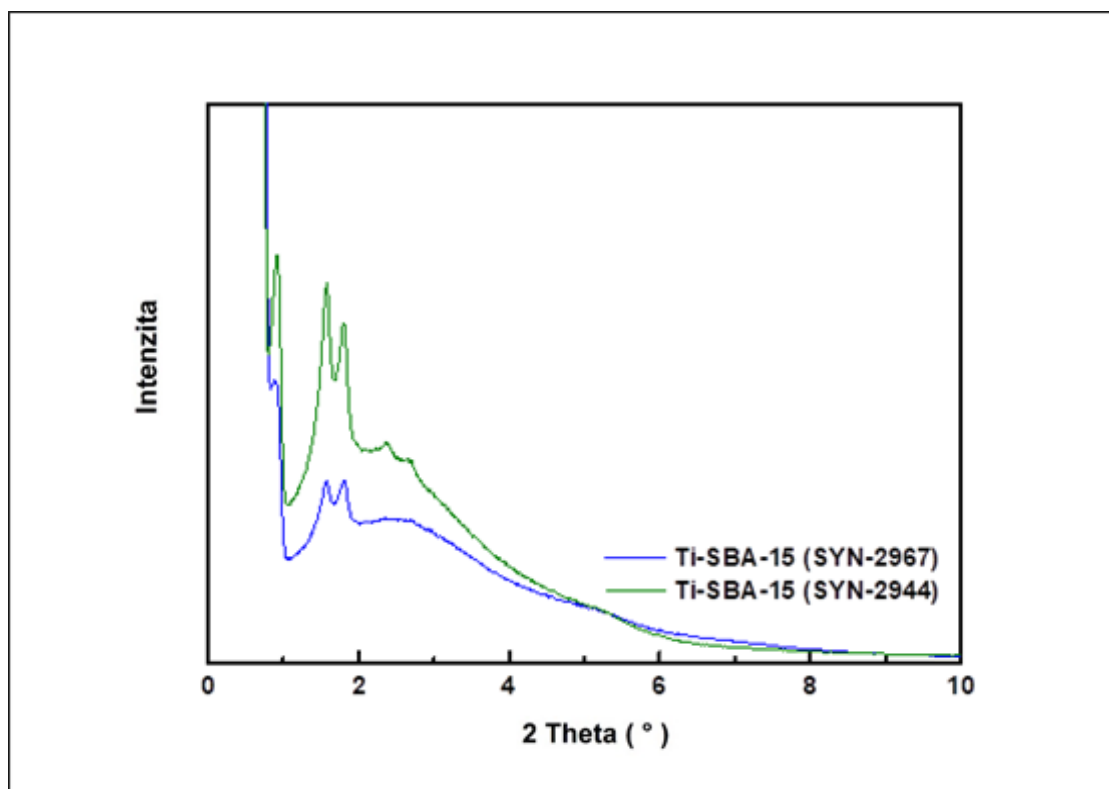
Difraktogramy (Obrázky 9-13) byly získány přístrojem D8 Advance AXS. Na difraktogramech můžeme pozorovat charakteristické difrakce typické pro mikroporézní, mezoporézní a pilířované struktury **MFI**, pilířovanou strukturu **MCM-36** a mezoporézní strukturu **SBA-15** [34]. V některých případech jsou difraktogramy srovnány s jinými materiály. Materiály byly syntetizovány a následně i charakterizovány laboratořemi CUCAM a příslušné grafy vznikly primárně pro potřebu tohoto pracoviště [34].



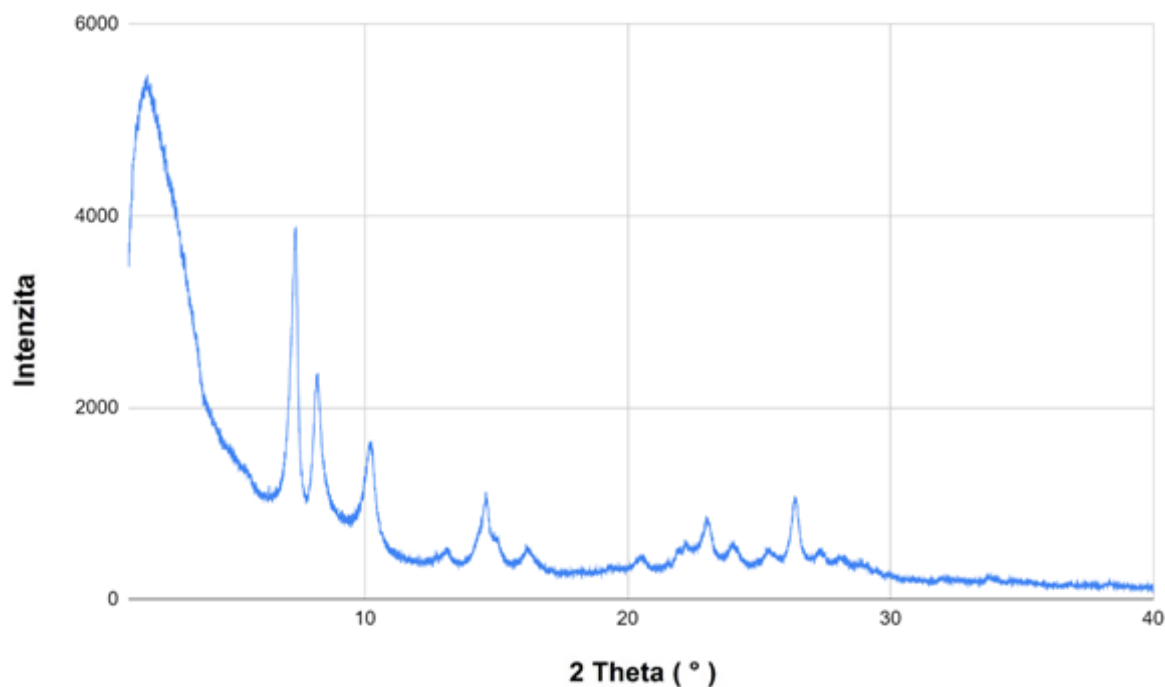
Obrázek 9: Rentgenový difrakční záznam klasického TS-1



Obrázek 10: Rentgenový difrakční záznam mezoporézního TS-1

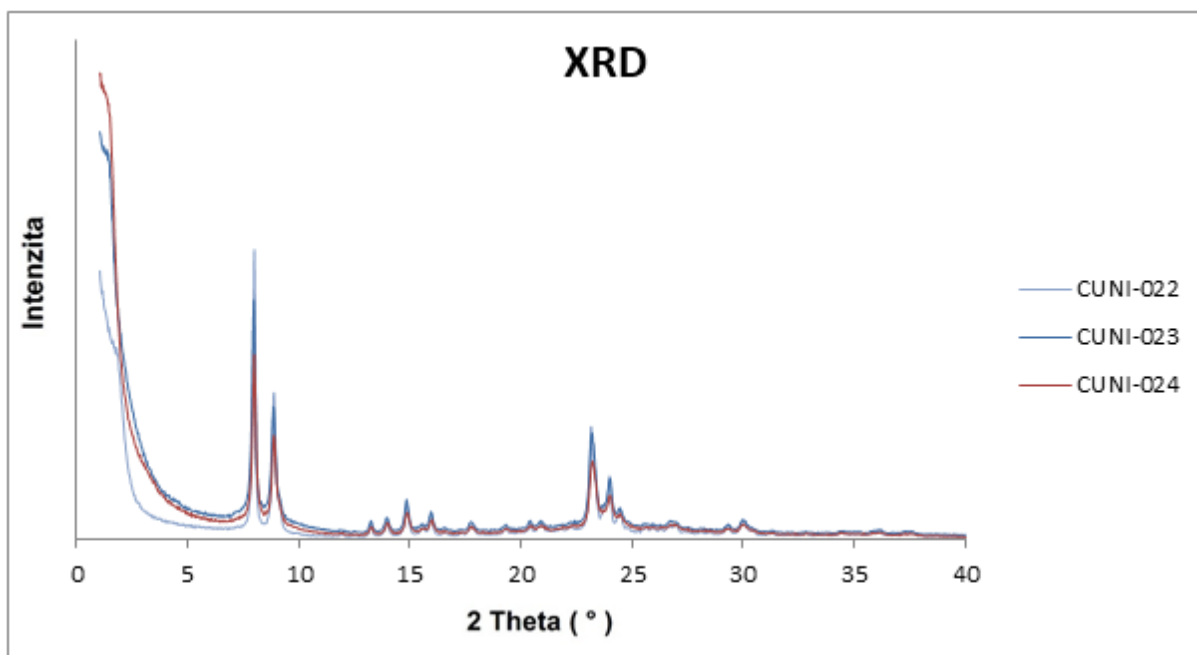


Obrázek 11: Rentgenový difrakční záznam Ti-SBA-15. SYN-2967 je katalyzátor použitý v této práci, SYN-2944 je katalyzátor se stejnou strukturou, ale větším poměrem Si/Ti (Si/Ti SYN-2967 = 5, Si/Ti SYN-2944 = 10)



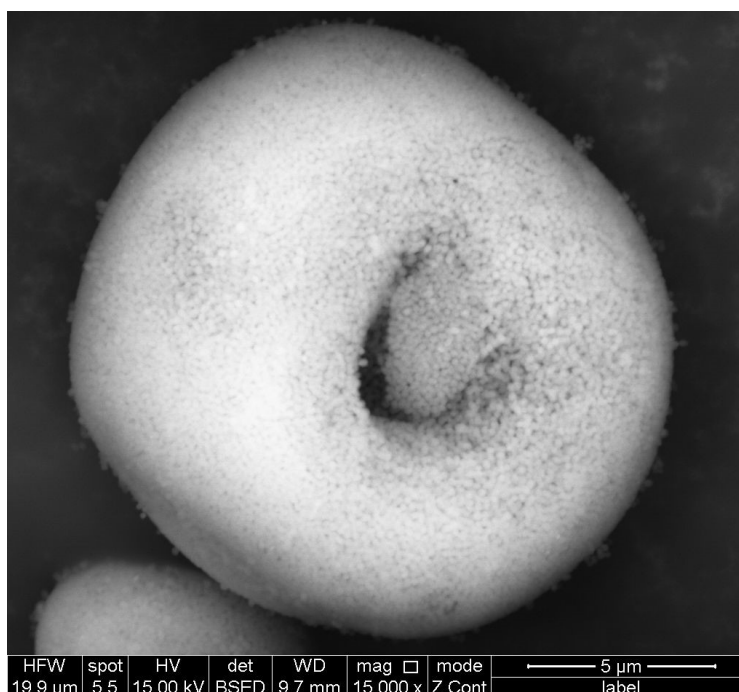
Obrázek 12: Rentgenový difrakční záznam Ti-MCM-36 s křemíkovými pilíři.



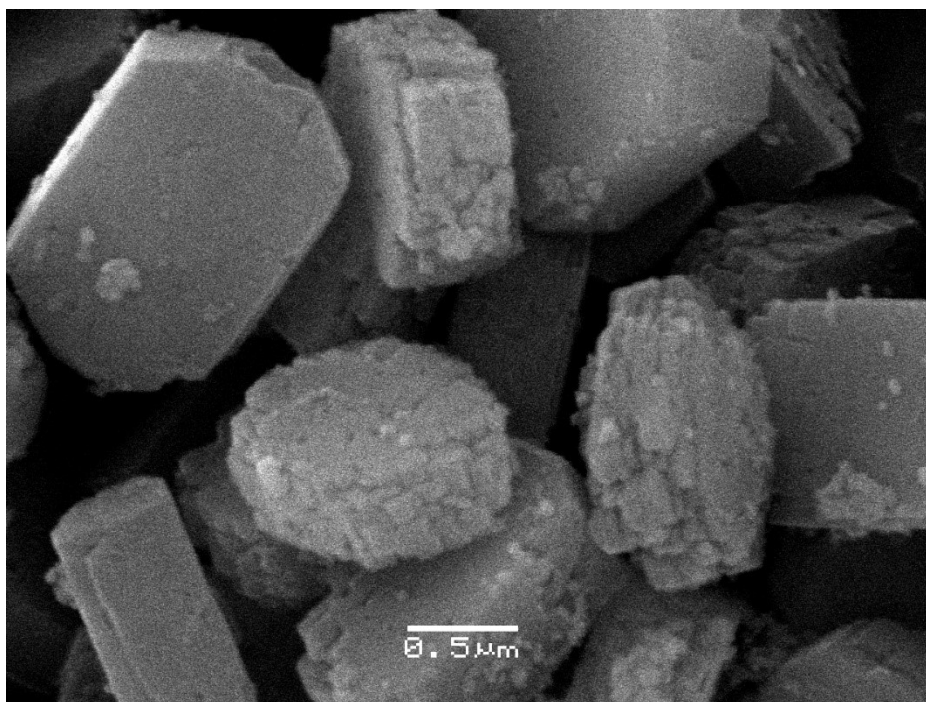


**Obrázek 13:** Rentgenový difrakční záznam, porovnávající použité katalyzátory, **lam TS-1** (CUNI-022), katalyzátor **TS-1-SiPI** (CUNI-023) a **TS-1-TiPI** (CUNI-024)

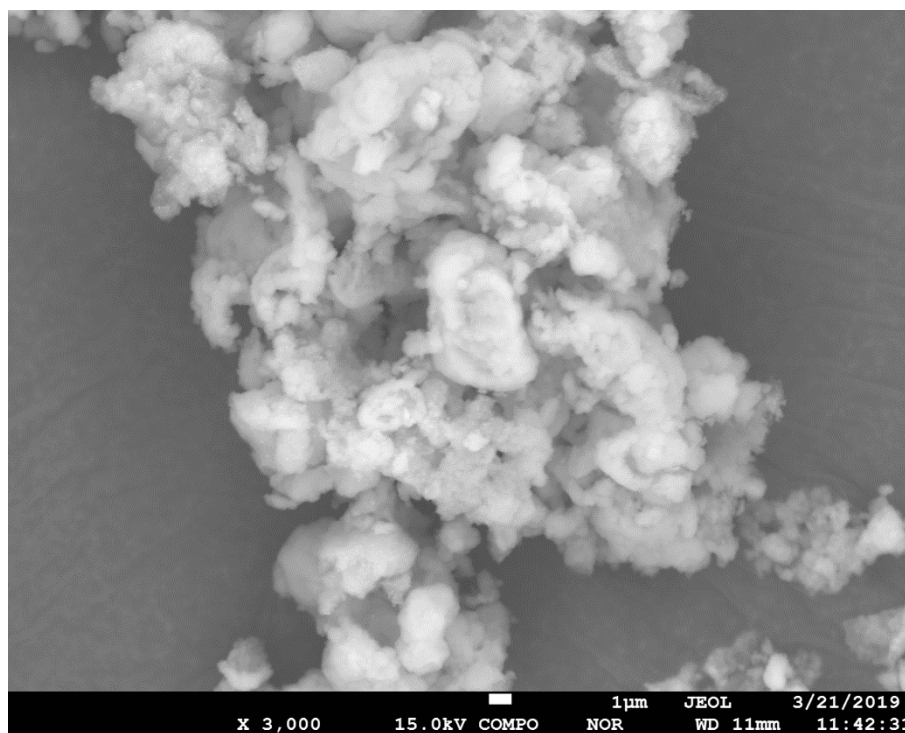
Na snímcích ze skenovacího elektronového mikroskopu (Obrázek 14-16) vidíme krystaly vybraných titanosilikátových katalyzátorů, použitých v této práci. Na snímku 12 jde jasně vidět pórovitá struktura katalyzátoru. Na snímcích 13 a 14 vidíme shluky katalyzátoru, které jsou způsobeny jejich strukturou.



**Obrázek 14:** SEM snímek TS-1



Obrázek 15: SEM snímek meso TS-1



Obrázek 16: SEM snímek TS-1-TiPI

## 4.2 Modelové reakce

Pro tuto práci byla zvolena reakce mezi hex-1-enem jako substrátem a peroxidem vodíku a hydroxylaminem jako činidly. Hex-1-en byl jako substrát zvolen z několika důvodů. Patří mezi alkeny se středně dlouhým alifatickým řetězcem, jednou dvojnou vazbou a příznivým poměrem počtu jednoduchých a dvojných vazeb C-C pro katalyzované nukleofilní reakce (které obecně lépe probíhají na delších alkenech). Zároveň obsahuje terminální dvojnou vazbu, která obecně také zjednodušuje atak nukleofilu na dvojnou vazbu [36]. Velkou roli pro jeho volbu hrála také jeho poměrně nízká molekulová hmotnost a lineární charakter (je nejkratším kapalným lineárním alkenem přicházejícím v úvahu pro experimenty použité v této práci). Obě tyto vlastnosti jednak zvyšují snadnost přístupu hex-1-enu jako substrátu ke katalytickým centrům a dále měly usnadňovat charakterizaci reakčních směsí zvolenými metodami.

Epoxidace hex-1-enu peroxidem vodíku za přítomnosti katalyzátoru **TS-1** je literárně známou a dobře prozkoumanou reakcí [6, 37]. Jejím hlavním produktem je 1,2-epoxyhexan (2-butyloxiran). Standardními podmínkami pro tuto reakci bývá teplota 60 °C a rozpouštědla alkoholy, případně acetonitril. Teplota okolo 60 °C jednak znamená riziko odpaření hex-1-enu, zároveň je nad teplotou stability hydroxylaminu (58 °C). Pro srovnání reakcí hydroxylaminu a peroxidu vodíku bylo tedy nutné převést i standardní reakci (epoxidaci peroxidem vodíku) na podmínky, které byly pro reakci hex-1-enu s hydroxylaminem vhodné a bezpečné (laboratorní teplota).

## 4.3 Reakce hex-1-enu s peroxidem vodíku

Důvodem testování reakce mezi hex-1-enem a 30% peroxidem vodíku bylo získání experimentálních dat pro srovnání reakce s hydroxylaminem. Podle literárních zdrojů byl předpokládán vznik epoxidu. Nejdříve byla provedena série reakcí s aktivovaným katalyzátorem **TS-1** v modelové reakci pro ověření jeho katalytické aktivity.

K určení vlivu rozpouštědla na reakci hex-1-enu s peroxidem vodíku byl zvolen acetonitril a methanol. Acetonitril byl zvolen jako zástupce bezkyslíkatého rozpouštědla a methanol jako zástupce kyslíkatého rozpouštědla. V literatuře [6] je tato reakce vždy prováděna za zvýšené teploty (60 °C). Z důvodů diskutovaných v Kapitole 4.2 byla reakce převedena na laboratorní teplotu. Výsledky jsou popsány v Tabulce 10.

Tabulka 3: Vliv zvoleného rozpouštědla na reakci hex-1-enu s peroxidem vodíku

Substrát	Rozpouštědlo	Molární poměr substrát/činidlo	Katalyzátor	Konverze [%]
Hex-1-en	Acetonitril	1 : 1	TS-1	31
Hex-1-en	Acetonitril	1 : 1	-	0
Hex-1-en	Methanol	1 : 1	TS-1	42
Hex-1-en	Methanol	1 : 1	-	0

*Podmínky reakce: laboratorní teplota, 50 mg katalyzátoru, 1,3,5-trimethylbenzen jako vnitřní standard, 8 ml rozpouštědla*

Z těchto výsledků (Tabulka 10) vyplývá, že reakce probíhá i při laboratorní teplotě oproti vyšší teplotě uváděné v odborné literatuře [6, 38]. Tyto reakce dosahovaly maximální konverze po 3 až 4 hodinách, konverze byly nižší přibližně o polovinu, než uvádí experimenty za vyšší teploty po pěti hodinách [39]. Naopak snížení teploty se dle očekávání pozitivně projevilo na selektivitě vůči 1,2-epoxyhexanu, jenž byla téměř 100%. Je třeba zmínit, že použitím acetonitrilu jako rozpouštědla dojde ke snížení konverze, ale nikoliv ke změně selektivity reakce.

#### 4.4 Reakce hex-1-enu s hydroxylaminem

##### 4.4.1 Závislost na použitém rozpouštědle

Hydroxylamin byl zvolen jako činidlo kvůli analogické záměně atomu kyslíku za atom dusíku ve struktuře. Sledován byl průběh reakce při změně rozpouštědla a poměru substrát/oxidační činidlo (1 : 1). Jako katalyzátor byl použit klasický TS-1. Polární protická rozpouštědla zastupoval methanol, polární aprotická rozpouštědla zastupoval acetonitril, etherická rozpouštědla byla zastoupena 2-methoxy-2-methylpropanem a dioxanem, nepolární aprotická rozpouštědla byla zastoupena toluenem a chlorovaná rozpouštědla byla zastoupena dichlormethanem a 1,2-dichlorethanem. Reakce byla testována pro velké množství rozpouštědel. Všechny výsledky jsou uvedeny v Tabulce 11.

Tabulka 4: Vliv zvoleného rozpouštědla na průběh reakce hex-1-enu s hydroxylaminem

Substrát	Rozpouštědlo	Molární poměr substrát/činidlo	Katalyzátor	Konverze [%]
Hex-1-en	Methanol	1 : 1	TS-1	_*
Hex-1-en	Acetonitril	1 : 1	TS-1	71**
Hex-1-en	2-methoxy-2-methylpropan	1 : 1	TS-1	_***
Hex-1-en	Dioxan	1 : 1	TS-1	12
Hex-1-en	Toluen	1 : 1	TS-1	4
Hex-1-en	Dichlormethan	1 : 1	TS-1	4
Hex-1-en	Dichlorethan	1 : 1	TS-1	3

*Podmínky reakce: laboratorní teplota, 50 mg katalyzátoru, 1,3,5-trimethylbenzen jako vnitřní standard, 8 ml rozpouštědla*

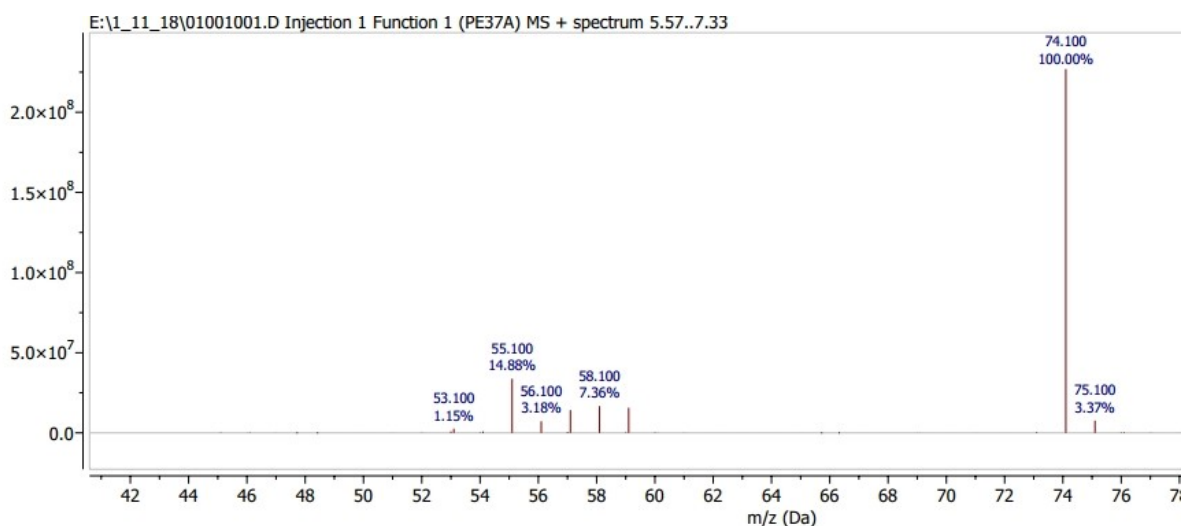
\* Při použití methanolu vychází nejasné výsledky. Pravděpodobně jde o deaktivaci/konkurenci -OH skupin s rozpouštědlem.

\*\* Při použití acetonitrilu dochází přednostně k reakci acetonitrilu s hydroxylaminem. Produktem této reakce je *N*-hydroxyacetamidin.

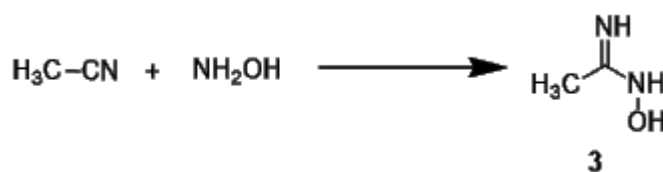
\*\*\* Při použití 2-methoxy-2-methylpropanu dochází ke splynutí píku rozpouštědla a substrátu na chromatogramu.

Z Tabulky 11 vyplývá, že reakce hex-1-enu s hydroxylaminem se co do vlivu rozpouštědla chová dramaticky jinak, než epoxidační reakce. Ačkoli je methanol vhodným rozpouštědlem pro epoxidaci, pro reakci hex-1-enu s hydroxylaminem se ukazuje jako velmi nevhodný, v jeho případě nebyl pozorován úbytek hex-1-enu. Pravděpodobně jde o deaktivaci/konkurenci -OH skupin s rozpouštědlem. 2-Methoxy-2-methylpropan se jeví jako nevhodné rozpouštědlo spíše z technických důvodů. Jeho pík na chromatogramu splývá s píkem hex-1-enu, žádná z provedených změn v nastavení a metodě na GC/FID nevedla k úspěšnému oddělení. Vzhledem ke značnému překryvu píků nelze stanovit konverzi hex-1-enu.

Naopak acetonitril se jevil jako vhodnější rozpouštědlo. Na chromatogramu byl patrný jasný pík produktu a vypočtené konverze dosahovaly až 71 % po 4 hodinách reakce. Avšak z hmotnostního spektra získaného GC/MS analýzou (Obrázek 17) byl pozorovaný produkt ztotožněn s *N*-hydroxyacetamidinem (Obrázek 18, Produkt 3), který zřejmě vznikl katalyzovanou nukleofilní adicí hydroxylaminu na trojnou vazbu C≡N v acetonitrilu. Tato reakce je evidentně konkurenční reakcí k reakci hydroxylaminu s hex-1-enem. Přítomností tohoto produktu na druhou stranu není vysvětlen úbytek hex-1-enu z reakční směsi vyjádřený ve vysoké konverzi hex-1-enu (Tabulka 11). Produkt, který by šlo spojit s tímto úbytkem, se nepodařilo dostupnými metodami detekovat.



Obrázek 17: Hmotnostní spektrum *N*-hydroxyacetamidinu



Obrázek 18: Produkt reakce hydroxylaminu a acetonitrilu

Podobné výsledky, s nadbytkem hydroxylaminu v dioxanu jako rozpouštědle, (viz další kapitola) vedly k úvaze, zda nezůstávají objemné produkty reakce uvnitř mikropórů. Proto není možné v kapalném vzorku, supernatantu, produkty reakce (zadržené v mikropórech pevného katalyzátoru) stanovit metodou GC.

Reakce s použitím toluenu, dichlorethanu a dichlormethanu dosahovaly velmi nízkých konverzí. V tomto ohledu se jako vhodnější rozpouštědlo jevil dioxan.

#### 4.4.2 Závislost průběhu reakce na poměru substrát činidlo

Byly testovány různé molární poměry hex-1-enu a hydroxylaminu za použití nejslibnějších rozpouštědel, toluenu a dioxanu. Výsledky těchto reakcí jsou uvedeny v Tabulce 12.

**Tabulka 5:** Vliv různých molárních poměrů substrát/činidlo na průběh reakce hex-1-enu s hydroxylaminem

Substrát	Rozpouštědlo	Molární poměr substrát/činidlo	Katalyzátor	Konverze
Hex-1-en	Dioxan	1 : 1	TS-1	7
Hex-1-en	Dioxan	1 : 2	TS-1	13
Hex-1-en	Dioxan	1 : 4	TS-1	26
Hex-1-en	Toluen	1 : 1	TS-1	3
Hex-1-en	Toluen	1 : 2	TS-1	5
Hex-1-en	Toluen	1 : 4	TS-1	7

*Podmínky reakce: laboratorní teplota, 50 mg katalyzátoru, 1,3,5-trimethylbenzen (dodekan) jako vnitřní standard, 8 ml rozpouštědla*

S nadbytkem hydroxylaminu dochází k vyšším konverzím hex-1-enu. Nejvyšších hodnot dosahují reakce s použitím dioxanu jako rozpouštědla, a to po 4 hodinách reakce, kdy nadbytek hydroxylaminu konečně vedl k vyšším konverzím hex-1-enu, 13 % při dvojnásobném nadbytku a 26 % při čtyřnásobném nadbytku. V tomto případě šlo očekávat množství produktu, který by byl stanovitelný metodou plynové chromatografie. Protože ovšem chromatogramy GC/FID neidentifikovaly jiné látky než výchozí látky, rozpouštědlo a vnitřní standard, bylo třeba vyloučit možnost, že signál vnitřního standardu se překrývá se signálem možného produktu. Proto byla provedena pokusná reakce s dodekanem jako vnitřním standardem, ale ukázalo se opět, že jedinými stanovenými látkami, byly výchozí látky, rozpouštědlo a vnitřní standard (dodekan), v chromatografích byl navíc metodou GC/MS identifikován ještě undekan, který je ovšem pravděpodobnou nečistotou dodekanu.

## 4.4.3 Závislost průběhu reakce na použitém katalyzátoru

Z výsledků obměny rozpouštědel a poměrů reaktantu a činidla je patrné, že ke konverzi hex-1-enu v reakci dochází. Na druhou stranu se nepodařilo zachytit v reakční směsi žádnou látku, kterou by bylo možno identifikovat jako produkt katalyzované reakce hydroxylaminu a hex-1-enu. Jako jedna z možností vysvětlení tohoto rozporu se nabízela nevhodná tvarová selektivita použitého katalyzátoru (**TS-1**). Hex-1-en se může adsorbovat do pórů katalyzátoru, aniž by docházelo k reakci, případně produkt reakce hex-1-enu nemusí být schopen desorpce z pórů katalyzátoru (např. proto, že je příliš objemný). Proto byl v poslední sérii experimentů systematicky obměňován použitý katalyzátor tak, aby byla vyloučena možnost zábrany tvarovou selektivitou katalyzátoru. Kromě **TS-1** byly vybrány katalyzátory **meso TS-1** obsahující mezopory, **lam TS-1** mající 2D nepilířovanou strukturu, **TS-1-TiPI** mající pilířovanou strukturu s pilíři na bázi oxidu titaničitého, **Ti-MCM-36** mající pilířovanou strukturu na bázi oxidu křemičitého, **Ti-SBA-15** jako titanosilikátové molekulové síto nemající zeolitickou strukturu. Tabulka 13 shrnuje získané výsledky pro všech pět testovaných katalyzátorů.

**Tabulka 13:** Vliv různých katalyzátorů na průběh reakce hex-1-enu s hydroxylaminem

Substrát	Rozpouštědlo	Molární poměr substrát/činidlo	Katalyzátor	Konverze
Hex-1-en	Dioxan	1 : 2	<b>lam TS-1</b>	12
Hex-1-en	Dioxan	1 : 2	<b>meso TS-1</b>	29
Hex-1-en	Dioxan	1 : 2	<b>TS-1-TiPI</b>	25
Hex-1-en	Dioxan	1 : 2	<b>Ti-MCM-36</b>	34
Hex-1-en	Dioxan	1 : 2	<b>Ti-SBA-15</b>	34

*Podmínky reakce: laboratorní teplota, 50 mg katalyzátoru, 1,3,5-trimethylbenzen jako vnitřní standard, 8 ml rozpouštědla*

## 4.4.4 Shrnutí výsledků reakce hex-1-enu s hydroxylaminem

Z výsledků obměny rozpouštědla (Kapitola 4.4.1, Tabulka 11), obměny poměru reaktantu a činidla (Kapitola 4.4.2, Tabulka 12) i obměny katalyzátoru (Kapitola 4.4.3, Tabulka 13) vyplývá, že v průběhu experimentu vždy dochází ke konverzi výchozí látky (hex-1-enu). Navíc, tato konverze se jeví jako závislá jak na použitém rozpouštědle, tak na reakčním poměru i na použitém katalyzátoru. Pravděpodobnost, že je takováto variance v konverzi způsobena pouze jevy nechemické povahy (odpařování hex-1-enu, adsorpce hex-1-enu na povrch



katalyzátoru či reakční nádoby), je tedy nízká. Na druhou stranu žádná obměna podmínek nevedla k zachycení, potažmo případné identifikaci vznikajícího produktu. Jediným zachyceným produktem byl *N*-hydroxyacetaminin (Kapitola 4.4.1, Obrázek 18, Produkt 3), který ovšem vzniká katalyzovanou reakcí rozpouštědla (acetonitrilu) s hydroxylaminem, což ovšem nemohlo ovlivnit konverzi hex-1-enu. Pro vyloučení experimentální chyby byla několikrát zopakována analogická známá reakce hex-1-enu s peroxidem vodíku (Kapitola 4.3, Tabulka 10). Epoxidace probíhala v konverzích srovnatelných s předchozími pracemi [6]. Lze tedy s vysokou mírou jistoty tvrdit, že chyba nenastala ani v experimentálním uspořádání, ani v technické chybě při chromatografii (GC/MS či GC/FID) reakčních směsí. Nabízí se tedy závěr, že minimálně v některých případech probíhá katalyzovaná reakce mezi hex-1-enem a hydroxylaminem, avšak produkt je z nějakých důvodů dostupnými metodami (GC/MS, GC/FID) neidentifikovatelný. Vysvětlením může být, že jde o produkt nízkomolekulární (tedy nejspíš plynný, a tak za daných experimentálních podmínek nedetekovatelný), nebo se naopak může jednat o vysokomolekulární, případně až polymerní, což by také znamenalo nedostupnost pro použité druhy detekce. Další variantou je, že je produkt reakce příliš polární, v extrémním případě to může být iontová sůl, což by také vysvětlilo jeho nedostupnost pro použitou detekci. Poslední možností je, že se jedná o produkt s příliš vysokou afinitou ke křemičité mřížce použitých katalyzátorů (supernukleofilní produkt), jenž by nejspíše nebyl schopen desorpce z žádného z použitých katalyzátorů.

## 5 Závěr

Na základě literární rešerše a myšlenky analogie mezi reaktivitou peroxidu vodíku a hydroxylaminem byla zvolena modelová reakce s využitím titanosilikátového katalyzátoru **TS-1**. Pro prověření této hypotézy byly provedeny experimenty, u nichž byla sledována reaktivita obou složek, hex-1-enu a činidla (peroxidu vodíku a hydroxylaminu). Všechny zmíněné reakční směsi byly analyzovány metodami GC/FID a GC/MS.

Epoxidace hex-1-enu peroxidem vodíku za použití katalyzátoru **TS-1** probíhala i za mírnějších podmínek (laboratorní teplota), než jsou ty standardně uváděné v literatuře a to s konverzemi nižšími přibližně o polovinu, ale s téměř 100% selektivitou k 1,2-epoxyhexanu (2-butyloxiranu). Lze tedy tvrdit, že příslušný typ katalyzátoru **TS-1** byl v epoxidaci katalyticky aktivní.

Katalyzátor **TS-1** byl schopen aktivovat hydroxylamin, což prokázal experiment v prostředí acetonitrilu, kdy byl metodou GC-MS potvrzen produkt *N*-hydroxyacetamidin, který zřejmě vznikl katalyzovanou nukleofilní adicí hydroxylaminu na trojnou vazbu  $C\equiv N$  v acetonitrilu. Na druhou stranu se nepodařilo identifikovat metodou GC/FID a ani metodou GC/MS produkt, který lze spojit s měřenými úbytky hex-1-enu (až 71 % po 4 h reakce). Stejně jako u experimentů s nadbytkem hydroxylaminu v dioxanu jako rozpouštědla, vykazovaly konverze hex-1-enu hodnoty, které nemohou být za experimentálních podmínek přičteny náhodným faktorům (experimentální chybě, odpaření výchozí látky). Vyšší konverze hex-1-enu a fakt, že pomocí GC/MS a GC/FID analýz nebyl nalezen produkt reakcí, může vypovídat o tom, že je případný produkt reakce nedetekovatelný dostupnými metodami.

Jakkoli tato práce nedokázala identifikovat produkt reakce hydroxylaminu s hex-1-enem za přítomnosti titanosilikátových katalyzátorů, provedené experimenty naznačují, že nějaká reakce mezi těmito látkami probíhá. Identifikace produktů jakož i vyšetření případného reakčního mechanismu by měla být předmětem dalšího zkoumání.

## 6 Zdroje

[1] YILMAZ, Bilge a Ulrich MÜLLER. Catalytic Applications of Zeolites in Chemical Industry. Topics in Catalysis [online]. 2009, **52**(6-7), 888-895 [cit. 2019-05-09]. DOI: 10.1007/s11244-009-9226-0. ISSN 1022-5528.

[2] VERMEIREN, W. a J.-P. GILSON. Impact of Zeolites on the Petroleum and Petrochemical Industry. Topics in Catalysis [online]. 2009, **52**(9), 1131-1161 [cit. 2019-05-09]. DOI: 10.1007/s11244-009-9271-8. ISSN 1022-5528.

[3] VOGT, Eelco T.C., Gareth T. WHITING, Abhishek DUTTA CHOWDHURY a Bert M. WECKHUUSEN. Zeolites and Zeotypes for Oil and Gas Conversion [online]. Elsevier, 2015, 2015, s. 143-314 [cit. 2019-03-31]. Advances in Catalysis. DOI: 10.1016/bs.acat.2015.10.001. ISBN 9780128021262.

[4] ČAPEK, Libor. Heterogenní katalýza. 1. vydání. Pardubice: Univerzita Pardubice, 2015.

[5] LI, Yi, Lin LI a Jihong YU. Applications of Zeolites in Sustainable Chemistry. Chem [online]. 2017, **3**(6), 928-949 [cit. 2019-03-31]. DOI: 10.1016/j.chempr.2017.10.009. ISSN 24519294.

[6] PŘECH, Jan. Catalytic performance of advanced titanosilicate selective oxidation catalysts – a review. Catalysis Reviews [online]. 2017, **60**(1), 71-131 [cit. 2019-05-09]. DOI: 10.1080/01614940.2017.1389111. ISSN 0161-4940.

[7] DEROUANE, Eric G., ed. Catalysts for Fine Chemical Synthesis [online]. Chichester, UK: John Wiley & Sons, 2006 [cit. 2019-05-09]. DOI: 10.1002/0470094214. ISBN 9780471490548.

[8] BERZELIUS, M. On a new force acting in the formation of organic compounds. Journal of the Franklin Institute [online]. 1836, **22**(5), 331-334 [cit. 2019-05-09]. DOI: 10.1016/S0016-0032(36)90944-4. ISSN 00160032.

[9] KAKAEI, Karim, Mehdi D. ESRAFILI a Ali EHSANI. Introduction to Catalysis. Graphene Surfaces - Particles and Catalysts [online]. Elsevier, 2019, 2019, s. 1-21 [cit. 2019-05-09]. Interface Science and Technology. DOI: 10.1016/B978-0-12-814523-4.00001-0. ISBN 9780128145234.

[10] ARMOR, John N. New catalytic technology commercialized in the USA during the 1990s. *Applied Catalysis A: General* [online]. 2001, **222**(1-2), 407-426 [cit. 2019-05-09]. DOI: 10.1016/S0926-860X(01)00846-8. ISSN 0926860X.

[11] IZA Structure Commission [online]. Dostupné z: <http://www.iza-structure.org>.

[12] ERTL, G., H. KNÖZINGER a J. WEITKAMP. *Preparation of solid catalysts*. New York: Wiley-VCH, c1999. ISBN 9783527298266.

[13] MIELBY, Jerrik J., Soren KAGNEAS a Anders RIISAGER. *Selective oxidations using nanostructured heterogeneous catalysts*. Disertační práce. 2014, Denmark. Technical University of Denmark, Department of Chemical Engineering.

[14] MARS, P. a D.W. VAN KREVELEN. *Oxidations carried out by means of vanadium oxide catalysts*. *Chemical Engineering Science* [online]. 1954, **3**, 41-59 [cit. 2019-05-09]. DOI: 10.1016/S0009-2509(54)80005-4. ISSN 00092509.

[15] MARTÍNEZ, C. a A. CORMA. *Zeolites*. *Comprehensive Inorganic Chemistry II* [online]. Elsevier, 2013, 2013, s. 103-131 [cit. 2019-05-09]. DOI: 10.1016/B978-0-08-097774-4.00506-4. ISBN 9780080965291.

[16] KHACHLOUF, Khouloud, Houda HAMED, Radhouane GDOURA a Ahmed GARGOURI. *Effects of dietary Zeolite supplementation on milk yield and composition and blood minerals status in lactating dairy cows*. *Journal of Applied Animal Research* [online]. 2019, **47**(1), 54-62 [cit. 2020-05-19]. DOI: 10.1080/09712119.2018.1563548. ISSN 0971-2119. Dostupné z: <https://www.tandfonline.com/doi/full/10.1080/09712119.2018.1563548>.

[17] KOGAWA, Ana Carolina, Beatriz Gamberini CERNIC, Leandro Giovanni Domingos DO COUTO a Hérída Regina Nunes SALGADO. *Synthetic detergents: 100 years of history*. *Saudi Pharmaceutical Journal*[online]. 2017, **25**(6), 934-938 [cit. 2019-03-31]. DOI: 10.1016/j.jsps.2017.02.006. ISSN 13190164.

[18] MINTOVA, Svetlana, Julien GRAND a Valentin VALTCHEV. *Nanosized zeolites: Quo Vadis?*. *Comptes Rendus Chimie* [online]. 2016, **19**(1-2), 183-191 [cit. 2019-03-31]. DOI: 10.1016/j.crci.2015.11.005. ISSN 16310748.

[19] MASCHMEYER, Thomas a Leon VAN DE WATER. An Overview of Zeolite, Zeotype and Mesoporous Solids Chemistry: Design, Synthesis and Catalytic Properties. DEROUANE, Eric G., ed. Catalysts for Fine Chemical Synthesis [online]. Chichester, UK: John Wiley & Sons, 2006, 2006-11-07, s. 1-38 [cit. 2020-05-19]. DOI: 10.1002/0470094214.ch1. ISBN 9780471490548. Dostupné z: <http://doi.wiley.com/10.1002/0470094214.ch1>.

[20] BAERNS, M. Basic principles in applied catalysis. New York: Springer-Verlag, c2004. Springer series in chemical physics, v. 75. ISBN 978-3-540-40261-9.

[21] HOLM, Martin Spangsberg, Esben TAARNING, Kresten EGEBLAD a Claus Hviid CHRISTENSEN. Catalysis with hierarchical zeolites. Catalysis Today [online]. 2011, **168**(1), 3-16 [cit. 2019-03-31]. DOI: 10.1016/j.cattod.2011.01.007. ISSN 09205861.

[22] ROTH, Wieslaw J., Barbara GIL, Waclaw MAKOWSKI, Bartosz MARSZALEK a Pavla ELIÁŠOVÁ. Layer like porous materials with hierarchical structure. Chemical Society Reviews [online]. 2016, **45**(12), 3400-3438 [cit. 2019-03-31]. DOI: 10.1039/C5CS00508F. ISSN 0306-0012.

[23] CHOI, Minkee, Kyungsu NA, Jeongnam KIM, Yasuhiro SAKAMOTO, Osamu TERASAKI a Ryong RYOO. Stable single-unit-cell nanosheets of zeolite MFI as active and long-lived catalysts. Nature [online]. 2009, **461**(7261), 246-249 [cit. 2020-05-21]. DOI: 10.1038/nature08288. ISSN 0028-0836. Dostupné z: <http://www.nature.com/articles/nature08288>.

[24] PŘECH, J., P. PIZARRO, D. P. SERRANO a J. ČEJKA. From 3D to 2D zeolite catalytic materials. Chemical Society Reviews [online]. 2018, **47**(22), 8263-8306 [cit. 2019-04-15]. DOI: 10.1039/C8CS00370J. ISSN 0306-0012.

[25] G. CLERICI, Mario. Oxidation of saturated hydrocarbons with hydrogen peroxide, catalysed by titanium silicalite. Applied Catalysis [online]. 1991, **68**(1), 249-261 [cit. 2019-04-15]. DOI: 10.1016/S0166-9834(00)84106-8. ISSN 01669834.

[26] MURUGAVEL, Ramaswamy a Herbert W. ROESKY. Titanosilicates: Recent Developments in Synthesis and Use as Oxidation Catalysts. Angewandte Chemie International

Edition in English [online]. 1997, **36**(5), 477-479 [cit. 2019-04-15]. DOI: 10.1002/anie.199704771. ISSN 0570-0833.

[27] PEREGO, Carlo, Angela CARATI, Patrizia INGALLINA, Maria Angela MANTEGAZZA a Giuseppe BELLUSSI. Production of titanium containing molecular sieves and their application in catalysis. *Applied Catalysis A: General* [online]. 2001, **221**(1-2), 63-72 [cit. 2019-04-15]. DOI: 10.1016/S0926-860X(01)00797-9. ISSN 0926860X.

[28] MOLINER, Manuel a Avelino CORMA. Advances in the synthesis of titanosilicates: From the medium pore TS-1 zeolite to highly-accessible ordered materials. *Microporous and Mesoporous Materials* [online]. 2014, **189**, 31-40 [cit. 2019-04-15]. DOI: 10.1016/j.micromeso.2013.08.003. ISSN 13871811.

[29] OSTROUMOVA, V. A. a A. L. MAKSIMOV. MWW-Type Zeolites: MCM-22, MCM-36, MCM-49, and MCM-56 (A Review). *Petroleum Chemistry* [online]. 2019, **59**(8), 788-801 [cit. 2020-05-21]. DOI: 10.1134/S0965544119080140. ISSN 0965-5441. Dostupné z: <http://link.springer.com/10.1134/S0965544119080140>.

[30] ZHAO, D. Triblock Copolymer Syntheses of Mesoporous Silica with Periodic 50 to 300 Angstrom Pores. *Science* [online]. **279**(5350), 548-552 [cit. 2020-05-21]. DOI: 10.1126/science.279.5350.548. ISSN 00368075. Dostupné z: <https://www.sciencemag.org/lookup/doi/10.1126/science.279.5350.548>.

[31] WRÓBLEWSKA, Agnieszka a Edyta MAKUCH. The utilization of Ti-SBA-15 catalyst in the epoxidation of allylic alcohols. *Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis* [online]. 2012, **105**(2), 451-468 [cit. 2020-05-21]. DOI: 10.1007/s11144-011-0405-1. ISSN 1878-5190. Dostupné z: <http://link.springer.com/10.1007/s11144-011-0405-1>.

[32] Bernard, Samuel & Miele, Philippe. (2013). Polymer-Derived Ordered Mesoporous Silicon-Boron-Carbon-Nitrogen (Si/B/C/N) Ceramics. *Journal of Ceramic Science and Technology*. 04. 113-122. 10.4416/JCST2013-00001.

[33] GAD, S.C. Hydroxylamine. *Encyclopedia of Toxicology* [online]. Elsevier, 2014, 2014, s. 982-983 [cit. 2019-05-05]. DOI: 10.1016/B978-0-12-386454-3.00856-3. ISBN 9780123864550.

[34] Charles University Centre of Advanced Materials - CUCAM [online]. Copyright © 2018 helge [cit. 09.05.2019]. Dostupné z: <http://cucam.cuni.cz>.

[35] SPUSTOVÁ, Daniela. Optimalizace reakčních podmínek katalytické oxidace organického sulfidu. 17. listopadu 2172/15, 708 00 Ostrava, 2017. Bakalářská práce. Vysoká škola báňská - Technická univerzita Ostrava. Vedoucí práce Iveta Martausová.

[36] MCMURRY, John. Organická chemie. V Brně: VUTIUM, 2007. Překlady vysokoškolských učebnic. ISBN 978-80-214-3291-8.

[37] LI, Hao, Bo XU, Bangwei DENG, Xuemin YAN a Yancheng ZHENG. Epoxidation of 1-hexene with hydrogen peroxide over nitrogen-incorporated TS-1 zeolite. *Catalysis Communications* [online]. 2014, **46**, 224-227 [cit. 2019-05-09]. DOI: 10.1016/j.catcom.2013.12.023. ISSN 15667367.

[38] NA, Kyungsu, Changbum JO, Jaeheon KIM, Wha-Seung AHN a Ryong RYOO. MFI Titanosilicate Nanosheets with Single-Unit-Cell Thickness as an Oxidation Catalyst Using Peroxides. *ACS Catalysis* [online]. 2011, **1**(8), 901-907 [cit. 2019-05-09]. DOI: 10.1021/cs2002143. ISSN 2155-5435.

[39] MARTAUSOVÁ, Iveta, Daniela SPUSTOVÁ, Daniel CVEJN, Alexandr MARTAUS, Zdenek LACNÝ a Jan PŘECH. Catalytic activity of advanced titanosilicate zeolites in hydrogen peroxide S-oxidation of methyl(phenyl)sulfide. *Catalysis Today* [online]. 2019, **324**, 144-153 [cit. 2019-05-09]. DOI: 10.1016/j.cattod.2018.07.003. ISSN 09205861.