



Sylwia Jarmolińska
Pracownia Chemii Stosowanej
sylwia.jarmolinska@amu.edu.pl

Streszczenie rozprawy doktorskiej

Zainteresowania naukowe w ciągu ostatnich dwóch dekad skupiły się w dużej mierze na materiałach nanostrukturalnych, ze względu na ich unikalne właściwości oraz szeroki wachlarz możliwości zastosowań w różnych obszarach badań. Pośród różnorodnych materiałów nanostrukturalnych dużo uwagi poświęca się m.in. uporządkowanym mezoporowatym materiałom krzemionkowym jako nośnikom dla katalizatorów heterogenicznych, które posiadają wiele zalet, m.in. łatwą separację ze środowiska reakcji oraz możliwość ponownego użycia, co z kolei prowadzi do zgodności z postulatami Zielonej Chemii, gdzie wymagane jest minimalne zanieczyszczenie środowiska. Z tego względu konieczne jest podejmowanie dalszych badań, mających na celu opracowanie nowych katalizatorów heterogenicznych, aby osiągnąć konkurencyjne wartości aktywności i selektywności w stosunku do katalizatorów homogenicznych.

Przedstawiona rozprawa doktorska zatytułowana „**Nanostrukturalne materiały do celów katalitycznych – synteza i właściwości fizykochemiczne**” składa się z trzech głównych części: przeglądu literatury, opisu metodyki przeprowadzonych badań oraz omówienia i dyskusji uzyskanych wyników.

W części zawierającej przegląd literatury przedstawiono charakterystykę uporządkowanych mezoporowatych materiałów krzemionkowych, ze szczególnym uwzględnieniem materiałów typu MCM-41, KIT-5 oraz KIT-6. Następnie opisano czynniki determinujące otrzymanie materiałów o pożądanej uporządkowanej strukturze mezoporowatej. Ze względu na fakt, iż materiały te zbudowane są z czystej krzemionki i nie posiadają aktywności katalitycznej, niezbędne jest wprowadzenie do ich struktury i/lub na powierzchnię organicznych grup funkcyjnych albo atomów metali, aby móc wygenerować miejsca aktywne katalitycznie. Z tego powodu w dalszej części tego rozdziału opisano wykorzystywane w tym celu źródła grup aminowych, sulfonowych oraz atomów platyny. Dokonano też szczegółowego przeglądu literatury dotyczącej otrzymywania mezoporowatych materiałów krzemionkowych przez różne grupy badawcze, aby wśród wielu dotychczas przedstawionych możliwości móc opracować własne efektywne procedury syntezy nanostrukturalnych materiałów krzemionkowych typu MCM-41, KIT-5 oraz KIT 6 modyfikowanych grupami sulfonowymi lub aminowymi, które stanowić będą centra aktywne o charakterze kwasowym lub zasadowym. Z kolei przedstawione w literaturze metody modyfikacji atomami metali przejściowych posłużyły jako baza do opracowania własnych metod syntezy katalizatorów bifunkcyjnych,

cechujących się obecnością centrów aktywnych o charakterze kwasowym lub zasadowym oraz redoks. W dalszej części przeglądu literatury skupiono się na zagadnieniach dotyczących katalizy heterogenicznej oraz przedstawiono przykładowe zastosowania matryc typu MCM-41, KIT-5 oraz KIT-6 zmodyfikowanych grupami organicznymi lub atomami metali, w różnego rodzaju reakcjach katalitycznych. Uwzględniono również opisany w literaturze wpływ promieniowania mikrofalowego na aktywność katalityczną materiałów nanostrukturalnych. Na zakończenie części literaturowej dokładnie opisano przykładowe reakcje katalizy heterogenicznej, które posłużyły jako reakcje testowe dla zsyntetyzowanych na potrzeby niniejszej rozprawy doktorskiej materiałów nanostrukturalnych.

W części metodycznej pracy zamieszczono spis wykorzystanych w trakcie badań odczynników chemicznych, następnie objaśniono symbole stosowane do oznaczania otrzymanych materiałów nanostrukturalnych, po czym opisano procedury syntezy wszystkich otrzymywanych w ramach niniejszej rozprawy materiałów nanostrukturalnych, tzn. MCM-41, KIT-5 oraz KIT-6. Przedstawiono również parametry technik badawczych zastosowanych do charakterystyki fizykochemicznej otrzymanych nanomateriałów oraz opisano sposób prowadzenia reakcji katalitycznych wraz z parametrami analizy chromatograficznej używanej do określenia składu jakościowego i ilościowego mieszanin poreakcyjnych.

Głównym celem niniejszej rozprawy doktorskiej było opracowanie nowych nanostrukturalnych materiałów przeznaczonych do celów katalitycznych. Zrealizowanie tego celu obejmowało cztery etapy. Pierwszy z ich dotyczył syntezy na drodze współstrącania lub zaszczerpienia uporządkowanych mezoporowatych materiałów krzemionkowych typu MCM-41, KIT-5 oraz KIT-6 zawierających grupy sulfonowe lub aminowe w różnych ilościach, które stanowiły aktywne centra katalityczne odpowiednio o charakterze kwasowym lub zasadowym. Drugi obejmował wprowadzenie do materiałów typu MCM-41, KIT-5 i KIT-6, zawierających grupy sulfonowe lub aminowe, atomów platyny w ilości 1 % lub 3 % wag. w stosunku do nośnika, co umożliwiło otrzymanie katalizatorów bifunkcyjnych, tzn. posiadających jednocześnie centra aktywne o charakterze kwasowym lub zasadowym oraz redoks. Trzeci etap obejmował szczegółową charakterystykę fizykochemiczną otrzymanych materiałów, z wykorzystaniem różnych technik badawczych, m.in. niskokątowej dyfrakcji promieniowania rentgenowskiego (XRD), spektroskopii w podczerwieni z transformacją Fouriera (FT-IR), niskotemperaturowej sorpcji azotu, analizy elementarnej, analizy kwasowości, rentgenowskiej spektroskopii fotoelektronów (XPS), transmisyjnej mikroskopii elektronowej (TEM), skaningowej mikroskopii elektronowej z dyspersją energii promieniowania rentgenowskiego (SEM-EDX) oraz spektrometrii mas sprzężonej z plazmą wzbudzaną indukcyjnie (ICP-MS). Ostatni etap obejmował zastosowanie otrzymanych materiałów w następujących reakcjach katalitycznych: alkilowaniu Friedla-Craftsa, w którym wykorzystano katalizatory zawierające grupy sulfonowe, jak również katalizatory bifunkcyjne

zawierające zarówno grupy sulfonowe jak i atomy platyny, a także w reakcji kondensacji Knoevenagla oraz rozkładu alkoholu diacetonowego, w których to zastosowano katalizatory zawierające grupy aminowe, jak również katalizatory bifunkcyjne zawierające zarówno grupy aminowe jak i atomy platyny.

Przeprowadzone badania parametrów strukturalnych i teksturalnych otrzymanych materiałów wykazały, iż krzemionki typu MCM-41, KIT-5 i KIT-6 modyfikowane zarówno grupami funkcyjnymi jak i atomami platyny odznaczają się bardzo dobrymi właściwościami fizykochemicznymi. Badania XRD w zakresie niskokątowym potwierdziły bardzo dobrze uporządkowaną strukturę otrzymanych materiałów. Zauważono, iż w miarę wzrostu ilości wprowadzanych metodą współstrącania organicznych grup funkcyjnych, w niewielkim stopniu spadał stopień uporządkowania ich struktury. Natomiast wprowadzenie organicznych grup funkcyjnych na drodze zaszczipiania sprawiło, iż bardzo dobrze uporządkowana struktura została zachowana niezależnie od ilości wprowadzonych grup funkcyjnych. Spektroskopia FT-IR potwierdziła skuteczność zastosowanych metod usuwania związku ukierunkowującego strukturę z porów materiałów, jak również obecność wprowadzonych grup aminowych. Badania niskotemperaturowej sorpcji azotu potwierdziły dobrze rozwiniętą powierzchnię właściwą oraz znaczną objętość porów, których rozmiary mieściły się w żądanym zakresie mezoporów. Zdecydowana większość spośród zsyntetyzowanych materiałów typu MCM-41, KIT-5 jak i KIT-6 charakteryzowała się bardzo dobrymi parametrami teksturalnymi, a ich jakość malała w umiarkowanym stopniu wraz ze wzrostem ilości wprowadzonych grup funkcyjnych. Dzięki analizie elementarnej oznaczono zawartość procentową wprowadzonych atomów azotu lub siarki, natomiast analiza kwasowości pozwoliła określić ilość centrów kwasowych zlokalizowanych na powierzchni krzemionek modyfikowanych grupami sulfonowymi. Obrazy TEM potwierdziły bardzo dobrze uporządkowaną strukturę otrzymanych materiałów, jak również obecność Pt⁰. Z kolei mapy SEM-EDX pozwoliły zobrazować sposób rozmieszczenia wprowadzonych grup funkcyjnych oraz atomów platyny zlokalizowanych na powierzchni materiałów, jak również oszacować zawartość procentową analizowanych pierwiastków. Analiza XPS umożliwiła zdefiniowanie stopnia utlenienia heteroatomów, tj. platyny, siarki i azotu, wprowadzonych na powierzchnię lub do struktury badanych krzemionek. Zastosowanie metody ICP-MS pozwoliło wyznaczyć rzeczywistą zawartość platyny w zsyntetyzowanych materiałach nanostrukturalnych.

Przeprowadzone testy katalityczne wykazały, iż nanostrukturalne materiały krzemionkowe typu MCM-41, KIT-5 oraz KIT-6, zawierające kwasowe centra aktywne w postaci grup sulfonowych, wykazują wysoką aktywność katalityczną w reakcji alkilowania Friedla-Craftsa prowadzonej z udziałem anizolu i alkoholu benzyłowego. Wprowadzenie atomów platyny w niewielkim stopniu poprawiło aktywność katalityczną tych materiałów. Obserwacja ta dotyczyła zarówno reakcji prowadzonych w warunkach ogrzewania



konwencjonalnego, jak i mikrofalowego. Zastosowanie katalizatorów na bazie krzemionek mezoporowatych, zawierających zasadowe centra aktywne, w reakcji kondensacji Knoevenagla zachodzącej pomiędzy benzaldehydem a acetylooctanem etylu, skutkowało niewielkimi wartościami konwersji benzaldehydu, a wprowadzenie atomów platyny nie poprawiło w istotny sposób aktywności katalitycznej otrzymanych próbek. Przeprowadzona w obecności materiałów modyfikowanych grupami aminowymi oraz jonami platyny reakcja rozkładu alkoholu diacetonowego posłużyła do określenia rodzaju poszczególnych centrów aktywnych obecnych na powierzchni zsyntetyzowanych materiałów nanostrukturalnych.