

## Abstrakt

Vzhledem k přítomnosti malých strukturních jednotek (např. D4R, D3R), germanosilikátové zeolity jsou obecně charakterizovány vysokým objemem pórů a multidimenzionálními/extra-velkými pórovými systémy, takže jsou zvláště vhodné při zpracování objemných molekul (zejména podílejících se na valorizaci sloučenin získaných z biomasy). Nízká kyselost, nízká hydrotermální stabilita a vysoká cena Ge však výrazně omezují praktické používání zeolitů obsahujících Ge.

Cílem této práce bylo navrhnout nové katalyzátory modifikovatelného chemického složení na bázi germanosilikátového zeolitu a s laditelnou pórovitostí pro relevantní kyselé katalyzované reakce, jako je ketalizace polyalkoholů, epoxidace olefinů, Baeyer-Villigerova oxidace cyklických ketonů a Meerwein-Ponndorf-Verleyho redukce aldehydů.

Germanosilikátové zeolity různých struktur, včetně středněporézního **ITH**, širokoporézního **IWW**, nebo extraporézních **UTL** a **\*CTH**, byly důkladně charakterizovány kombinací technik (tj. XRD, fyziosorpce, elektronová mikroskopie, chemická analýza, mimo jiné) a podrobeny různým postsyntetizačním modifikacím, s cílem pochopit vztahy syntéza-struktura-aktivita v navržených katalyzátorech na bázi germanosilikát-zeolit.

V ketalizaci glycerolu na solketal byla nalezena slabá kyselá centra **IWW** a **UTL** germanosilikátů jako aktivní místa schopná selektivně katalyzovat cílenou reakci. Pozoruhodné je, že širokoporézní katalyzátor **IWW** vykazoval Lewisovu i Brønstedovu kyselost, zatímco u extraporézního zeolitu **UTL** bylo zjištěno, že má výhradně Lewisova kyselá centra spojená s Ge. Vodou indukovaná tvorba kyselých Brønstedových center v **IWW** germanosilikátu byla ověřena pomocí FTIR monitorováním postupné adsorpce vody, následované sondováním míst kyseliny pyridinem.

Pro přizpůsobení germanosilikátových katalyzátorů na bázi zeolitu s různou povahou kyselých míst byla provedena postsyntézní izomorfní substituce Ge různými tetravalentními prvky (např. Si, Sn, Zr) ve spojení s recyklací Ge. Až 94 % Ge bylo získáno z

germanosilikátových zeolitů různých struktur (**ITH**, **IWW** a **UTL**) za optimalizovaných podmínek vyluhování (tj. pH, T, trvání léčby). Metoda oddělení roztoku obsahujícího Ge od mateřského zeolitu (tj. filtrace nebo mikrofiltrace) byla prokázána jako užitečný nástroj pro řízení fázové selektivity tvorby zeolitu při recyklaci Ge. Mikrofiltrací bylo získáno GeO<sub>2</sub> jako univerzální zdroj Ge pro syntézu různých strukturních typů zeolitů (příkladem pro **ITH**, **IWW** a **UTL**). Naopak, GeO<sub>2</sub> získané filtrací, obsahovalo jistá množství původního zeolitu, čímž upřednostňovalo krystalizaci mateřského zeolitu nezávisle na použitých podmínkách syntézy.

Následná metalizace degermanovaného širokoporézního (**IWW**) a extraporézního (**UTL**, **\*CTH**) zeolitu vedly ke vzniku Lewisových center proměnlivé povahy, které vykazovaly katalytickou aktivitu v modelových reakcích, jako je epoxidace 1-oktenu pro Ti-substituované zeolity, Baeyer-Villigerova oxidace cyklohexanonu pro materiály obsahující Sn a Meerwein-Ponndorf-Verleyho redukce furfuralu pro zeolity substituované Sn- a Zr.

Vodou indukovaná rozpad **UTL** germanosilikátu v kombinaci s izomorfní substitucí Ge za Al byl optimalizován a posloužil jako účinná metoda pro regulovatelné řízení strukturních i kyselých vlastností zeolitových katalyzátorů. Zejména de-interkalační a transformační procesy, které konkurují rozkladu **UTL**, byly účinně regulovány úpravou poměru vody k zeolitu a koncentrací Al-iontů v systému voda-methanol. Transformace za přítomnosti Al za pomalých podmínek deinterkalace umožnila dosáhnout cyklické strukturální transformace **UTL** (D4R mezivrstvy) → Al-**OKO** (S4R) → Al-**UTL** (D4R).

Předpokládá se, že syntetické metody navržené v této diplomové práci otevírají cestu k novým nanoporézním materiálům rozšiřujícím rozsah vysoce aktivních a selektivních heterogenních katalyzátorů navržených pro specifické použití.