

Univerzita Karlova v Praze
Přírodovědecká fakulta

Chemie
Anorganická chemie



Bc. Pavlína Křečková

Palladiové katalyzátory deponované na nových
silikátových materiálech

Palladium catalysts deposited over novel siliceous
supports

Diplomová práce

Školitel: prof. RNDr. Petr Štěpnička, Ph.D.

Praha, 2013

Tato diplomová práce vznikla v souvislosti s řešením grantu GA ČR číslo 104/09/0561
a výzkumného záměru MSM 0021620857

Prohlášení

Prohlašuji, že jsem závěrečnou práci zpracovala samostatně a že jsem uvedla všechny použité informační zdroje a literaturu. Tato práce ani její postatná část nebyla předložena k získání jiného nebo stejného akademického titulu.

V Praze dne 10.5.2013

.....
Pavλίna Křečková

Poděkování

Ráda bych poděkovala svému školiteli prof. RNDr. Petru Štěpničkovi, Ph.D. za vedení této práce, za to že pro mě vždy měl dobrou radu či nápad, když to bylo potřeba, a v neposlední řadě za cenné připomínky, které mi udělil při psaní této práce. Dále bych ráda poděkovala prof. Ing. Jiřímu Čejkovi, DrSc. za poskytnutí kvalitního pracovního zázemí. Také bych ráda poděkovala Ing. Arnoštu Zukalovi, CSc. a Ing. Martinovi Kubů, Ph.D. za měření adsorpčních/desorpčních izoterem, doc. RNDr. Davidovi Havlíčkovi, CSc. za pomoc při vyhodnocení difraktogramů pomocí programu ZDS a RNDr. Jiřímu Plockovi, Ph.D. za konzultaci ohledně snímků z HRTEM. Velký dík patří také Mgr. Miloslavovi Semlerovi, který se mi pokusil předat část svého know-how. Mílovi i ostatním z laboratoře prof. RNDr. Petra Štěpničky, Ph.D a laboratoře prof. Ing. Jiřího Čejky, DrSc. patří dík za vytvoření příjemného pracovního prostředí.

V poslední řadě bych ráda poděkovala své rodině a příteli, kteří mi poskytlí stabilní zázemí pro studium na vysoké škole a vždy mi byli velkou oporou.

Název: Palladiové katalyzátory deponované na nových silikátových materiálech

Řešitel: Pavlína Křečková

Ústav: Katedra anorganické chemie, Přírodovědecká fakulta Univerzity Karlovy v Praze

Školitel: prof. RNDr. Petr Štěpnička, Ph.D.

E-mail školitele: stepnic@natur.cuni.cz

Konzultant: prof. Ing. Jiří Čejka, DrSc.

E-mail konzultanta: jiri.cejka@jh-inst.cas.cz

Abstrakt

Klíčová slova: palladium; deponované katalyzátory; silikátové nosiče; katalytické C—C spojovací reakce; syntéza.

Tato práce se zabývá přípravou palladiového katalyzátoru deponovaného na dvourozměrném hlinitokřemičitanu ITQ-2 modifikovaného organickými donorovými skupinami, konkrétně $\equiv\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{NEt}_2$. Připravený katalyzátor byl testován v Heckově reakci brombenzenu s *n*-butyl-akrylátem za vzniku *n*-butyl-cinnamátu. Přitom byl zkoumán vliv teploty, rozpouštědla, báze a přítomnosti hydrátové vody na průběh katalyzovaného děje. Práce se zabývá i možností recyklace katalyzátoru a vzhledem k jeho povaze i množstvím vyluhovaného palladia do reakční směsi. V práci jsou popsány rozdíly v morfologii mezi připraveným a recyklovaným katalyzátorem.

Title: Palladium catalysts deposited over novel siliceous supports

Author: Pavlína Křečková

Department: Department of Inorganic Chemistry, Faculty of Science, Charles
University in Prague

Supervisor: prof. RNDr. Petr Štěpnička, Ph.D.

Supervisor's e-mail address: stepnic@natur.cuni.cz

Advisor: prof. Ing. Jiří Čejka, DrSc.

Advisor's e-mail address: jiri.cejka@jh-inst.cas.cz

Abstract

Keywords: palladium; deposited catalysts; siliceous supports; C—C coupling reaction.

The aim of this work was to prepare a deposited palladium catalyst from Pd²⁺ and twodimensional zeolite ITQ-2 bearing $\equiv\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{NEt}_2$ groups at the surface. This catalys has been evaluated in the Heck reaction between *n*-butyl-acrylate and brombenzene to give *n*-butyl-cinnamate. Influence of the reaction temperature, the solvent, base and hydrate water on the progress of the Heck reaction was investigated. This work also deals with the possibility of recycling the catalyst and, due to its nature, with the quantity of leached palladium into the reaction mixture. Furthermore, the work describes differences in morphology between the fresh and a recycled catalyst.

Obsah

1.	Úvod.....	1
1.1	Katalýza	1
1.1.1	Příprava heterogenizovaných katalyzátorů.....	4
1.2	Molekulová síta a zeolity	6
1.2.1	Příprava zeolitů a molekulových sít.....	7
1.2.2	Dvojměrné zeolity	7
1.2.3	Syntéza delaminovaných zeolitů.....	9
1.3	Metody charakterizace	10
1.3.1	Aplikace BET teorie na naměřenou adsorpční izotermu	15
1.4	Testovací reakce.....	16
1.4.1	Historický vývoj spojovacích reakcí.....	16
1.4.2	Mechanismus spojovacích reakcí	18
1.4.3	Mizorokiho-Heckova reakce.....	19
1.5	Cíl práce	24
2.	Experimentální část.....	25
2.1	Použité chemikálie	25
2.2	Metody charakterizace	25
2.3	Syntézy.....	28
2.3.1	Příprava ITQ-2.....	28
2.3.2	Příprava materiálu 1.....	28
2.3.3	Příprava materiálu 2.....	29
2.3.4	Příprava materiálu 3.....	30
2.3.5	Příprava butyl-3,3-difenylakrylátu.....	31
2.3.6	Katalytické experimenty	32
2.3.7	Stanovení výluhu palladia.....	33
3.	Výsledky a diskuze	34
3.1	Příprava katalyzátoru	34
3.2	Charakterizace připravených materiálů	36
3.2.1	Použité metody charakterizace	36
3.3	Katalytické experimenty	44
4.	Závěr	59
5.	Seznam použité literatury	60
6.	Přílohy.....	64
6.1	ZDS soubor pro výchozí ITQ-2	64

6.2	ZDS soubor pro materiál 2	65
6.3	ZDS soubor pro materiál 3	66

Seznam zkratek

BINAP	(1,1'-binaftalen-2,2'-diyl)bis(difenylfosfin)
BET	Brunauer-Emett-Teller (izoterma)
HSAB	teorie tvrdých a měkkých kyselin a bází
DIOP	2,3- <i>o</i> -isopropyliden-2,3-dihydroxy-1,4-bis(difenylfosfino)butan
DMA	<i>N,N</i> -dimetylacetamid
DMF	<i>N,N</i> -dimetylformamid
DRIFTS	metoda difuzní reflektance v infračervené spektroskopii s Fourierovo transformací (Diffuse Reflectance Infrared Fourier Transform Spectroscopy)
ee	enantiomerní přebytek
EU	Evropská unie
GC-MS	plynová chromatografie s hmotností spektroskopii
HRTEM	vysoce rozlišená elektronová transmisní mikroskopie
IUPAC	Mezinárodní unie pro čistou a aplikovanou chemii
NMP	1-methyl-2-pyrrolidinon
NMR	nukleární magnetická rezonance
Ph	fenyl
PTFE	teflon (polytetrafluorethylen)
RT	laboratorní teplota
XRD	prášková rentgenová difrakce
MR	x-členné vstupní okno (Member Ring)

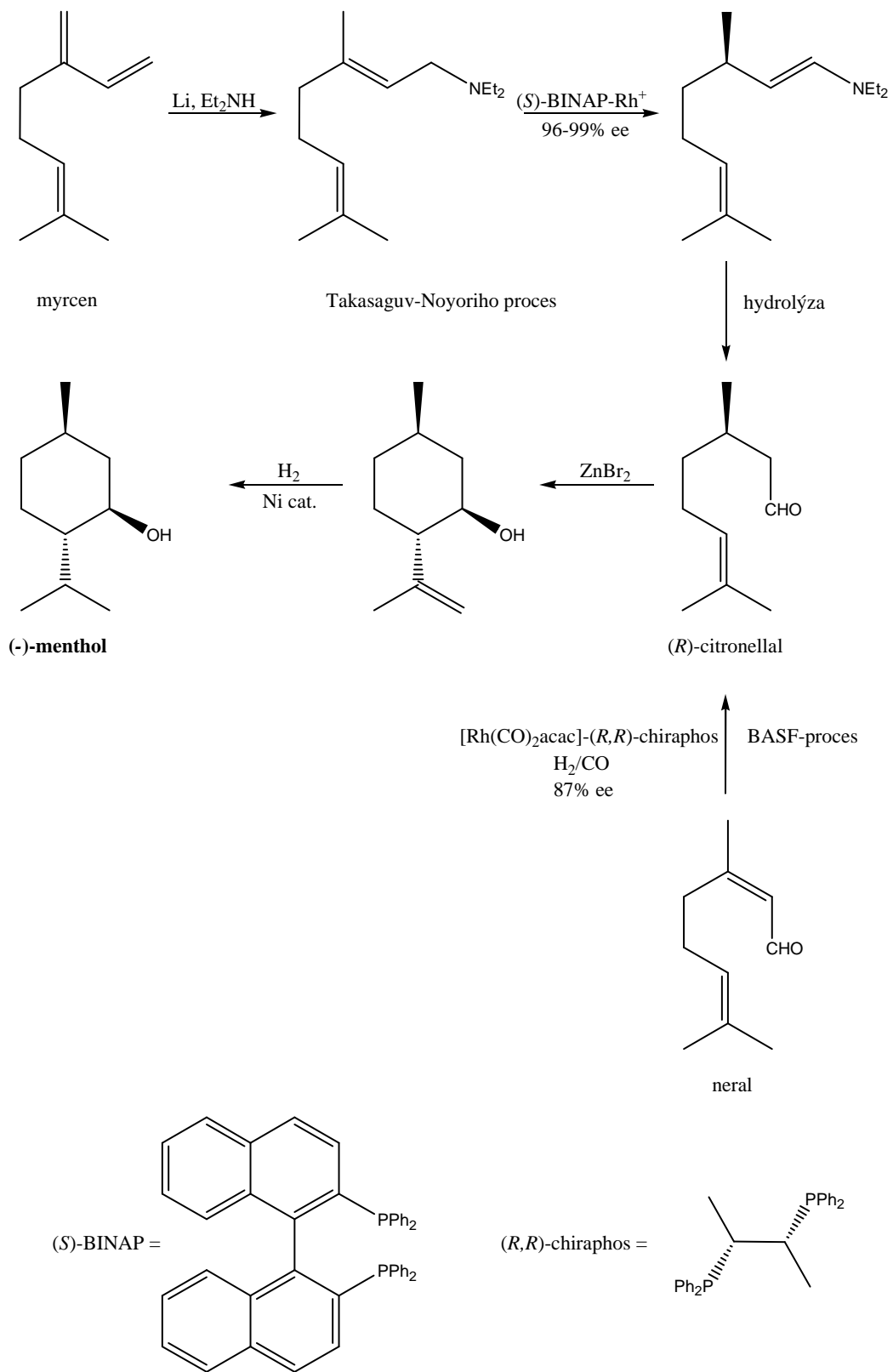
1. ÚVOD

1.1 Katalýza

Katalýza hraje velmi důležitou roli ve snaze o udržení relativně vysokého životního standardu a udržitelnosti rozvoje společnosti a jedná se i o důležitou technologii podporující světovou ekonomiku. Mnoho průmyslových odvětví, jako je zpracování ropy, výroba základních i speciálních chemikálií, hnojiv, polymerů, léčiv nebo elektroniky, je závislých na použití katalytických procesů. Odhaduje se, že přes 90 % syntetických látek bylo vyrobeno za pomoci katalytických procesů [1]. Celosvětová poptávka po katalyzátorech byla v roce 2007 odhadnuta na 850 000 tun a očekávalo se zvyšování poptávky o 3.5 - 4 % ročně až do roku 2012 [2]. Tržní hodnota produktů vyrobených za pomoci katalýzy se odhaduje na 900 miliard dolarů ročně [3].

Použití katalyzátorů v průmyslu poskytuje velké množství výhod. Porovnáme-li stechiometrické neselektivní procesy a katalytické procesy, katalýza vychází vždy výhodněji. Vzniká při ní více produktu v kratším čase, při reakcích vzniká menší množství odpadu a spotřebuje se méně energie. To v důsledku vede i ke snížení celkové uhlíkové stopy zanechané chemickou výrobou. Důležitost katalytických procesů demonstruje i počet udělených Nobelových cen za chemii v průběhu posledních 50 let: Ziegler a Natta za katalýzu polymerizačních reakcí (1963), Wilkinson a Fischer za základní rozvoj chemie organokovových sloučen (1973), Knowles, Noyori a Sharpless za metodiku asymetrické hydrogenace a oxidace (2001), Chauvin, Grubbs, Shrock za objev a studium metateze (2005) a zatím poslední Heck, Negishi a Suzuki za C-C spojovací reakce (2010) [4].

Jedním z mnoha příkladů použití katalytických reakcí, které mají relativně velký dopad na společnost, je výroba mentholu. Menthol je látka široce používaná ve farmaceutickém a kosmetickém průmyslu a v organické syntéze. Současný trh vyžaduje dodávky mentholu překračující zásoby dostupné z přírodních zdrojů, které jsou navíc závislé na aktuálních klimatických podmínkách. Řešení tohoto problému přinesli Noyori a Takasago [5] vyvinutím rhodiem katalyzované asymetrické izomerace a hydrogenace prochirálního allylaminu sloužícího k přípravě (*R*)-citronellalu jako prekurzoru pro výrobu mentholu (Obr. 1.1).



Obrázek 1.1 Schéma průmyslové výroby mentholu.

Výroba tohoto prekurzoru vychází z myrcenu, který je aminován za vzniku geranyldiethylaminu. Tento amin je pomocí rhodiového katalyzátoru přiveden na enamín a následnou hydrolýzou na (*R*)-citronellal. Získaný intermediát dále podléhá dvoukrokové přeměně, kde v prvním kroku reaguje s Lewisovou kyselinou (ZnBr_2) a v následujícím kroku je provedena niklem katalyzovaná hydrogenace. Alternativní postup, který vyvinula firma BASF, vychází z neralu, který podléhá rhodiem katalyzované asymetrické hydrogenaci (Obr. 1.1) [6]. Žádaný prekurzor v procesu vyvinutém BASF vzniká v 87% enantiomerním přebytku (ee). Obzvláště důležité ve farmaceutickém průmyslu je, aby selektivně docházelo ke vzniku pouze jednoho enantiomeru, protože izolace žádaného enantiomeru z racemické směsi je ve všech ohledech velmi náročná.

V současné době lze sledovat několik cest, kterými se chemici vydávají ve snaze vyvinout co nejučinnější kovy zprostředkované procesy. První je snaha vyvinout vysoce aktivní a selektivní katalyzátory, na jejichž výrobu by se spotřebovalo co nejnižší množství používaného drahého kovu. Ideální katalyzátor musí být dostatečně chemicky odolný a při reakci by neměly vznikat produkty, které nelze dále zpracovat. Další cestou je optimalizovat již stávající používané metody a navrhnout nové a účinnější postupy.

Podle druhu použitého katalyzátoru mohou být katalytické procesy rozděleny na homogenní a heterogenní. Každý typ katalyzátoru má své výhody i nevýhody. Homogenní katalyzátory obecně vykazují vyšší relativní aktivitu a selektivitu než katalyzátory heterogenní, ale mají několik nevýhod. Jednou z jejich hlavních nevýhod je omezená recyklovatelnost a kontaminace výsledného produktu složkami katalyzátoru. V mnoha případech musí být obsah zbytkových kovů snižován pomocí často drahých a zdoluhavých čistících metod. V Tab. 1.1 jsou uvedeny limity přípustných koncentrací těžkých kovů v léčivech pro země EU [7].

Tabulka 1.1 Limity pro zbytkové koncentrace kovových prvků platných v EU [7].

Kov	Koncentrace [ppm]	
	Orálně	Parenterálně
Pt, Pd, Ir, Rh, Ru, Os	5	0.5
Mo, V, Ni, Cr	10	1.0
Cu, Mn	15	1.5
Zn, Fe	20	2.0

Při použití heterogenních katalyzátorů je mnohem jednodušší jejich recyklace, protože katalyzátor lze snadno odstranit z reakční směsi např. filtrací, centrifugací, působením magnetického pole, a poté regenerovat. Heterogenní katalyzátory ale trpí

horším přestupem tepla a hmoty, což vede ke snížení jejich katalytické účinnosti v porovnání s homogenními katalyzátory.

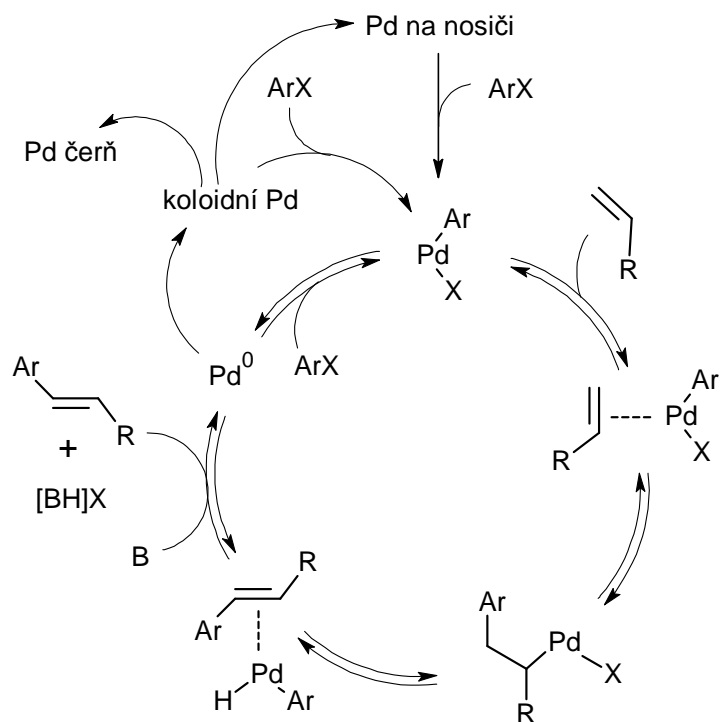
V poslední době se věnovalo značné úsilí vývoji katalyzátorů, které by spojovaly výhody homogenních a heterogenních katalyzátorů. Požaduje se, aby svou účinností a selektivitou byly podobné homogenním katalyzátorům, ale na druhou stranu byly snadno odstranitelné ze směsi, nekontaminovaly výsledný produkt a byly účinně recyklovatelné. S ohledem na tyto požadavky byly v posledních letech vyvinuty nové, vysoce účinné tzv. heterogenizované katalyzátory (jedná se o homogenní katalyzátor, který je ukotven na pevném nosiči). Jako nosiče pro homogenní části katalyzátoru jsou běžně používány různé křemičitanové materiály, oxidické materiály, polymery, hybridní organicko-anorganické nosiče nebo uhlík. Kromě těchto „běžných“ nosičů mohou být využity i relativně exotické nosiče jako například tabákový mozaikový virus [8], chitosan [9], grafen [10] nebo uhlíkové nanotrubičky [11].

1.1.1 Příprava heterogenizovaných katalyzátorů

Běžně používané nosiče katalyzátorů jsou amorfní oxid křemičitý a uspořádané křemičitanové materiály (např. mezoporezní), které se in- nebo post-syntézně modifikují zakotvením vhodných funkčních skupin. Tyto nosiče jsou nejčastěji používány pro přípravu například palladiových katalyzátorů pro synteticky významné C-C spojovací reakce (Heck-Mizoroki, Suzuki-Miyaura, Sonogashira, Negishi, Stille). Tyto hybridní organicko-anorganické materiály jsou běžně připravovány „roubováním“ (*grafting*) trialkoxy-silanem nesoucím potřebné funkční skupiny, nejčastěji (3-amino-propyl)trialkoxysilanem nebo (3-merkaptopropyl)trialkoxysilanem [12, 13, 14]. V této práci byla zvolena modifikace povrchu ITQ-2 (jedná se o dvojrozměrný hlinitokřemičitan, o kterém bude pojednáno blíže v kapitole 1.2.2), který byl modifikován *N*-[2-(diethylamino)ethyl]-3-aminopropylými skupinami a následně palladován octanem palladnatým. In-syntézní možností jak připravit modifikovaná molekulová síta je takzvaná kogelace (*cogelification*) křemičitanového zdroje, nejčastěji tetraethoxysilanu (TEOS) s funkcionalizovaným trialkoxysilanem. Pokud kogelaci provedeme v přítomnosti vhodného templátového činidla, získáme uspořádané mesoporezní křemičitanové materiály s velikostí pórů > 2 nm [14, 15, 16]. Nejčastěji používané mezoporezní křemičitany pro přípravu heterogenizovaných katalyzátorů jsou MCM-41 [17], SBA-15 a SBA-16 [16]. Funkční skupiny, které jsou zavedeny na daný povrch, jsou schopné komplexovat palladiové ionty. Takto připravené katalyzátory jsou buď použity přímo a nebo jsou redukovány hydrazin hydrátem nebo vodíkem za vzniku materiálů nesoucích kovové Pd⁰ částice. Vzniklé Pd⁰ nanočástice mohou být vytvořeny i *in situ*. Zajímavou

variantou pevného nosiče jsou magnetické částice Fe_3O_4 anebo Fe nanočástice, jejichž výhodou je snadná odstranitelnost z reakční směsi použitím magnetického pole. [18, 19] V roce 2000 se Arai a kol. zabývali použitím palladiových katalyzátorů na pevných nosičích (komerčně dostupný Pd/C, Pd/SiO₂ a Pd na porézní hořčíkové slitině) v Heckově-Mizorokiho vinylní jodbenzenu methylakrylátem [20]. Zjistili přitom, že v průběhu reakce dochází k vyluhování značného množství palladia do reakční směsi. Krátce nato Basato a kol. [21] potvrdili, že v reakcích Heckova typu s nosiči katalyzátoru jako Pd/Al₂O₃ nebo Pd/iontové pryskyřice slouží nosiče katalyzátorů ve skutečnosti spíše jako zdroj rozpustných katalyticky aktivních palladnatých komplexů. Prozkoumáním mechanismu výluhu kovu ukázali, že k výluhu palladia dochází pouze v přítomnosti aryl halogenidu, pravděpodobně důsledkem oxidativní adice halogenidu na povrch atomů kovových klastrů za vzniku rozpustných palladnatých částic, které přímo vstupují do katalytického cyklu poté, co jsou takto vytvořené na nosiči kovu (Obr. 1.2).

Palladium se uvolňuje ve formě palladnatých iontů a obsahuje-li reakční směs nějakou sloučeninu, která dobře koordinuje palladnaté ionty (např. octan sodný, který se používá jako báze v Heckově reakci), zlepší se rozsah výluhu. Obecně se tedy dá říci, že výluh palladia u mnoha heterogeních katalyzátorů může být důležitým faktorem ovlivňujícím jejich aktivitu.



Obrázek 1.2 Předpokládaný průběh Heckovy-Mizorokiho reakce katalyzované Pd katalyzátorem deponovaném na pevném nosiči [21] (B je báze).

1.2 Molekulová síta a zeolity

Mezi molekulová síta patří zeolity, mesoporézní materiály a další materiály, což vede k časté záměně molekulových sít se zeolity. Molekulová síta na rozdíl od zeolitů nejsou omezena pouze na krystalické materiály, ale zahrnují i materiály amorfni a porézní látky s pravidelným uspořádáním na dlouhou vzdálenost (např. mezoporézní hlinitokřemičitany MCM-41, MCM-48, SBA-15 a SBA-16). Navíc, zatímco křemík a hliník jsou v zeolitech koordinovány tetraedricky, u molekulových sít může být takový centrální atom koordinován tetraedricky, trigonálně, trigonálně bipyramidálně nebo i oktaedricky.

Zeolity jsou přírodní nebo syntetické krystalické mikroporézní hlinitokřemičitany mající trojrozměrnou strukturu tvořenou tetraedry SiO_4 a AlO_4 (primární stavební jednotka), které jsou vzájemně spojeny přes rohy tetraedru prostřednictvím kyslíkových můstků. Každý T atom tetraedru (pojem T atom je myšlen středový atom tetraedru tedy Si nebo Al) je tak obklopen čtyřmi sousední atomy. Dva sousedící tetraedry mohou sdílet jen jeden kyslíkový můstek. Tato kombinace vede ke vzniku sekundárních stavebních jednotek, jako jsou jednoduché či dvojité čtyř-, pěti- a šesti- členné kruhy.

Následujícím propojením sekundárních stavebních jednotek do trojrozměrné struktury vzniká různorodost kanálového systému. Počet tetraedrů SiO_4 a AlO_4 tvořící vstupní okna do kanálové struktury zeolitu určuje průměr vstupního otvoru, typické kanály jsou tvořeny 6 až 14, ale i 18 a 20 tetraedry. V současné době (leden 2013) je známo 206 různých druhů zeolitů, které byly schváleny Strukturní komisí Mezinárodní zeolitové asociace [22].

1.2.1 Příprava zeolitů a molekulových sít

Hlinitokřemičitanové zeolity a jejich analoga se připravují hydrotermální syntézou. Typická hydrotermální syntéza zeolitů a zeotypů spočívá ve smíchání vhodných zdrojů hliníku a křemíku (např. silika, alumina, zdroj heterotomů) se zdrojem kationtů. Takto získaný vodný roztok je uzavřen do autoklávu a je zahříván obvykle na teplotu vyšší než $100\text{ }^\circ\text{C}$ za zvýšeného tlaku. Na počátku hydrotermální syntézy se jako zdroje kationtů používaly pouze anorganické sloučeniny, které byly v roce 1961 rozšířeny o použití kvarterních ammoniových solí [23, 24]. Použití kvarterních ammoniových solí vedlo k objevu a popisu vysokosilikátových zeolitů (zeolit beta v roce 1967 [25], ZSM-5 v roce 1972 [26]). Použití surfaktantů v hydrotermální syntéze později umožnilo získat mesoporézní materiály [27, 28].

Pro většinu aplikací zeolitů v katalýze je zásadní poměr křemíku a hliníku v jejich struktuře, protože tetraedricky vázaný hliník vnáší záporný náboj do struktury. Tyto záporné náboje musí být kompenzovány kationty nebo protony (H^+). Pokud je náboj kompenzován protony, vznikají tím takzvaně kyselá centra v zeolitu. Z toho obratem plyne, že na koncentrace kyselých Brønstedových center, má značný vliv chemické složení zeolitu. Pro adsorpci, separaci a hlavně pro katalytické účely je velmi důležitá dostupnost Brønstedových center a ta je řízena vztahem mezi kinetickým průměrem organických molekul a velikostí vstupního okna do kanálové struktury [29]. Velikost vstupních oken u většiny komerčně používaných zeolitů je menší než 0.74 nm (faujasit), což kyselá místa uvnitř struktury činí nedostupnými pro objemnější molekuly. Typ a velikost vstupních oken také určuje možnou tvarovou selektivitu působení zeolitů.

1.2.2 Dvojrozměrné zeolity

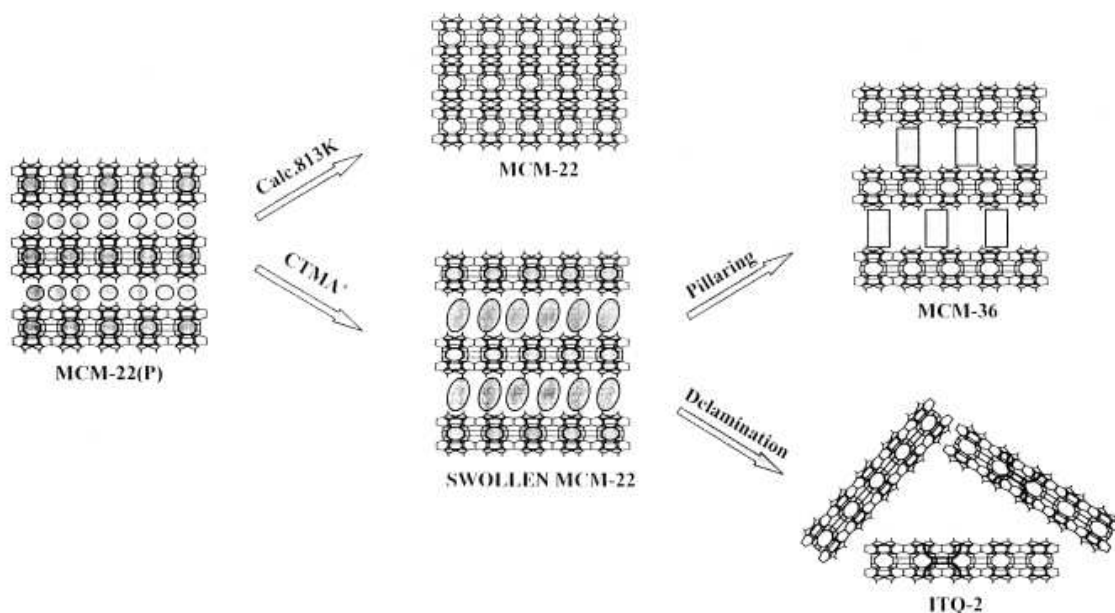
Nové možnosti post-syntézně modifikovat zeolity přišly s objevem vrstevnatého prekurzoru zeolitu MCM-22P. Při tvorbě tohoto zeolitu se nejprve vytvoří vrstvy zeolitu se strukturou MCM-22, které následně kondenzují na 3D zeolit [30]. Záhy po objevu MCM-22P se ukázalo, že vrstevnaté zeolity mohou být post-syntézně modifikovány [31].

Skupina zeolitů se strukturním uspořádáním (*framework type*) MWW je zajímavou skupinou zahrnující dvojrozměrné vrstevnaté (MCM-22P), delaminované (ITQ-2), pilířované (MCM-36) a trojrozměrné struktury/zeolity (MCM-22) viz Obr. 1.3. Je patrné, že pokud vrstevnatý prekurzor pouze kalcinujeme bez dalšího mezikroku, získáme 3D zeolit MCM-22. Schématická příprava pilířovaných a delaminovaných materiálů je na Obr. 1.3.

Pojmem dvojrozměrný zeolit se myslí, že jeden rozměr krystalu je výrazně menší než ostatní dva a je omezen na 2-3 nm což odpovídá 1-2 jednotkovým buňkám zeolitu [36]. Hlavní rozdíl oproti klasickému 3D, zeolitu je ten, že k adsorpci dochází především na povrchu zeolitu a jen minimálně uvnitř kanálové struktury. Dvojrozměrné zeolity je možné rozdělit do několika skupin.

První skupinu tvoří pilířované dvojrozměrné zeolity, kde je pomocí vhodných pilířů rozšířena vzdálenost jednotlivých vrstev zeolitu a mezi vrstvami nedochází k žádné interakci. Pilířované materiály se připravují vmezeřením interkalačního činidla (*swelling*), které oddálí jednotlivé vrstvy zeolitu (v Obr. 1.3 označeno jako *swollen MCM-22*). V dalším kroku je nahrazeno tzv. pilíři (*pillaring*). Po vložení pilířů je kalcinací odstraněno interkalační činidlo. Jako pilíře jsou typicky používány amorfní anorganické materiály (SiO_2), které trvale drží vrstvy vzdálené od sebe.

Druhou skupinou jsou delaminované zeolity, které se připravují oddělením vrstev zeolitu na jednotlivé monovrstvy, které dále nejsou uspořádány ve třetím rozměru. Jak je patrné z Obr. 1.3 po delaminaci dochází ke kolapsu jednotlivých vrstev, které jsou vůči sobě náhodně orientovány. Vzniká nepravidelná struktura. Mezi vrstvami může být relativně silná vodíková vazba jako je tomu v případě ITQ-2 a nebo mohou být zcela bez interakcí.

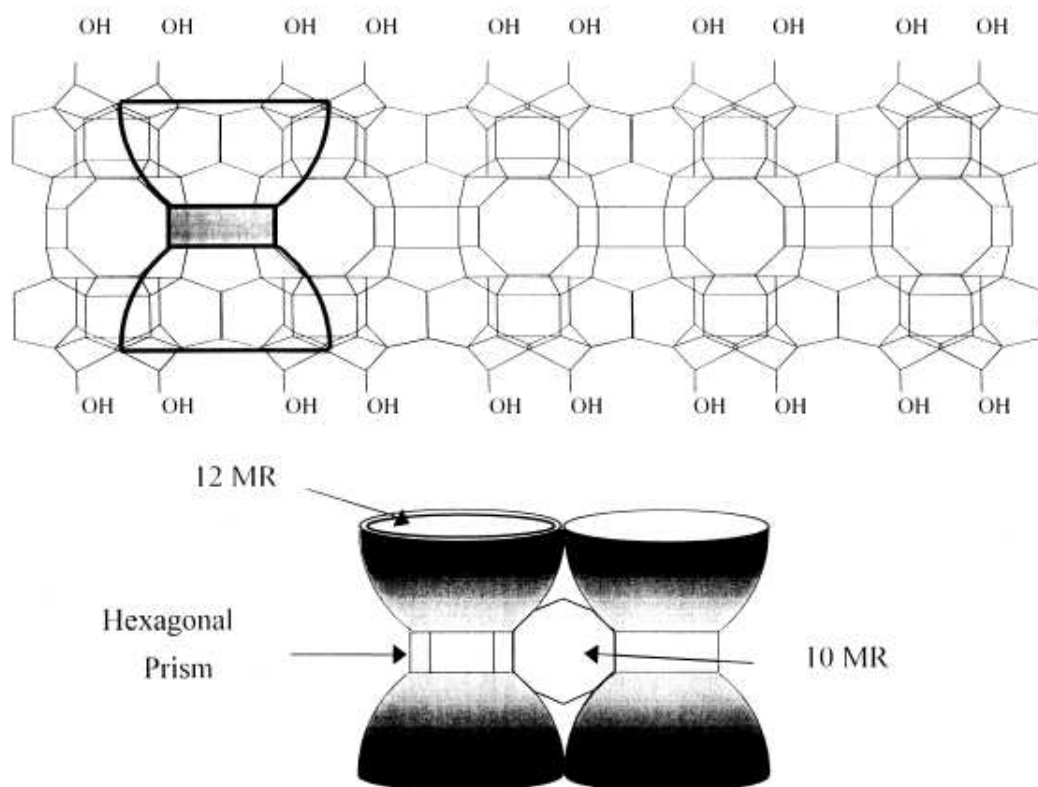


Obrázek 1.3 Schématické znázornění přípravy pilířovaných a delaminovaných zeolitů. Převzato z literatury [35].

1.2.3 Syntéza delaminovaných zeolitů

V současné době je známo deset zeolitů, které mají známé vrstevnaté prekurzory. Zeolit ITQ-2 byl prvním delaminovaným materiálem připraveným z vrstevnatého prekurzoru MCM-22P [32]. První krok přípravy ITQ-2 spočívá v oddálení jednotlivých vrstev výchozího MCM-22P interkalací hexadecyl-trimethylamonných iontů [33]. Delaminace se provádí v ultrazvukové lázni za kontrolovaného pH. Zatímco tloušťka jedné vrstvy je 2.5 nm, vzdálenost dvou vrstev se po provedení interkalace zvětší na 4.3 nm [34]. Po kalcinaci dochází k odstranění interkalačního činidla a ke kolapsu jednotlivých vrstev, které jsou pak vůči sobě náhodně orientovány (Obr. 1.3).

Výsledný materiál je složen z jednotlivých vrstev a má tak extrémně velkou vnější plochu povrchu ($\geq 700 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$). Po kalcinaci jsou tyto monovrstvy složeny z hexagonálních vstupních oken/pohárků (*cups*), které pronikají do monovrstvy z obou stran. Vstupní okna/pohárky se potkávají ve středu monovrstvy a tvoří dvojité šestičlenné vstupní okna, která spojují pohárky „dno na dno“. Skrze vrstvu mezi vstupními okny/pohárky pak vede kanálový systém s desetičlennými vstupními okny (Obr. 1.4) [32, 33].



Obrázek 1.4 Struktura ITQ-2, převzato z literatury [35] kde MR je x -členné vstupní okno.

Výhodou takto připraveného zeolitu je, že aktivní místa zeolitu jsou snáze přístupná z důvodu výrazného zkrácení difuzní cesty. To má obvykle za následek vyšší konverzi při reakcích katalyzovaných tímto materiálem oproti příbuzným nedelaminovaným MWW zeolitům. Příkladem takových reakcí může být krakování *n*-dekanu, 1,3-diisopropylbenzenu a vakuového plynového oleje [36].

1.3 Metody charakterizace

Kromě běžných metod charakterizace, jakými jsou elementární analýza, prášková rentgenová difrakce, infračervená spektroskopie nebo metoda HRTEM, bylo v této práci využito i měření adsorpčních/desorpčních izoterm vyhodnocených pomocí BET teorie. BET teorie je matematický model, který se zabývá popisem fyzisorpce molekul plynu na pevném povrchu. V roce 1938 **Brunauer**, **Emmett** a **Teller (BET)** publikovali odvození BET rovnice popisující [59] reálnější model adsorpce, než je popsán

Langmuirovou rovnicí (viz dále). V současné době je BET teorie aplikovaná na adsorpční/desorpční izotermu standardní způsob k určení specifického povrchu porézních látek a je mezinárodně normován jako ISO 9277:1995. Adsorpce plynu na povrch materiálu poskytuje informace například o specifické ploše povrchu (plocha měřeného vzorku vztahovaná na hmotnost vzorku v jednotkách $\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$), o porositě materiálu (vnější póry na povrchu vzorku), o distribuci šířky pórů a o objemu pórů. BET teorie vychází z Langmuirovy teorie (1916, [37]), která byla odvozena za následujících předpokladů:

- Při maximální adsorpci dochází pouze k tvorbě monovrstvy.
- Všechna adsorpční centra na povrchu materiálu jsou rovnocenná.
- Adsorbující molekuly mezi sebou neinteragují (schopnost molekuly adsorbovat se na daném místě je nezávislá na obsazení vedlejších míst).
- Všechny částice se adsorbují stejným mechanismem.

Tyto podmínky bývají splněny pouze pro některé případy chemisorpce, kdy adsorpce vzniká pouze monovrstva. Reálně však dochází k adsorpci do multivrstev a Langmuirova rovnice zde neplatí. BET teorie tedy rozšiřuje Langmuirovu o následující předpoklady:

- Molekuly plynu fyzisorbují na pevnou látku ve vrstvách. Vícevrstvá adsorpce probíhá současně v různých vrstvách, aniž by byla zcela vytvořena první adsorpční vrstva. Zavádí se pojem statická monovrstva n_m , která označuje množství adsorbátu potřebné k vytvoření úplné adsorpční monovrstvy (ve skutečnosti se úplná monovrstva nevytvoří, z průběhu izotermu ji však lze určit).
- Adsorpční vrstvy mezi sebou neinteragují.
- Langmuirova rovnice je aplikována na každou vrstvu až do prvního zkapalněného adsorbátu.
- Je vynechán předpoklad adsorpčních center.

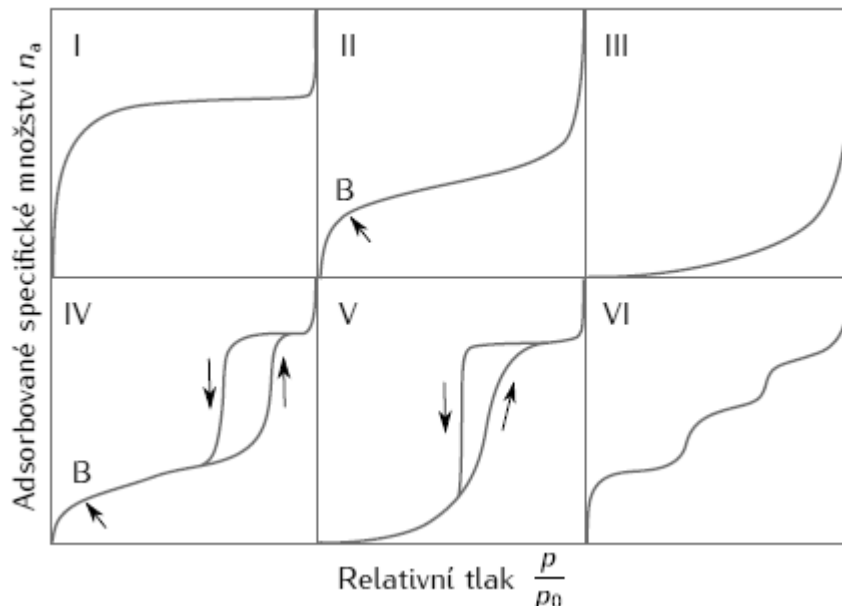
Za těchto předpokladů lze odvodit dvouparametrovou BET izotermu (n_m, C):

$$n_a = n_m \frac{C \frac{P}{p_0}}{\left(1 - \frac{P}{p_0}\right) \left[1 + (C-1) \frac{P}{p_0}\right]}, \quad (\text{rov. 1.0})$$

kde n_a je adsorbované specifické množství (množství adsorbovaného plynu) [$\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$], n_m specifická kapacita adsorbované monovrstvy (množství plynu v monovrstvě) [$\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$], C je BET parametr [bezrozměrný], p/p_0 je relativní tlak adsorbátu kde p je tlak adsorbátu v rovnováze s adsorbátem a p_0 je saturační tlak par adsorbátu.

Při použití BET rovnice nesmí být opomenuto, že teorie nepředpokládá přítomnost mikropórů* a nebere tedy v úvahu kapilární kondenzaci ke které dochází. Z toho plyne, že by se BET rovnice měla používat pouze pro izotermy typu II a IV (rozdělení izoterem viz dále) a pouze za takových relativních tlaků adsorbátu, kdy ještě nenastává kondenzace adsorbátu v pórech (oblast relativních tlaků 0.05-0.35).

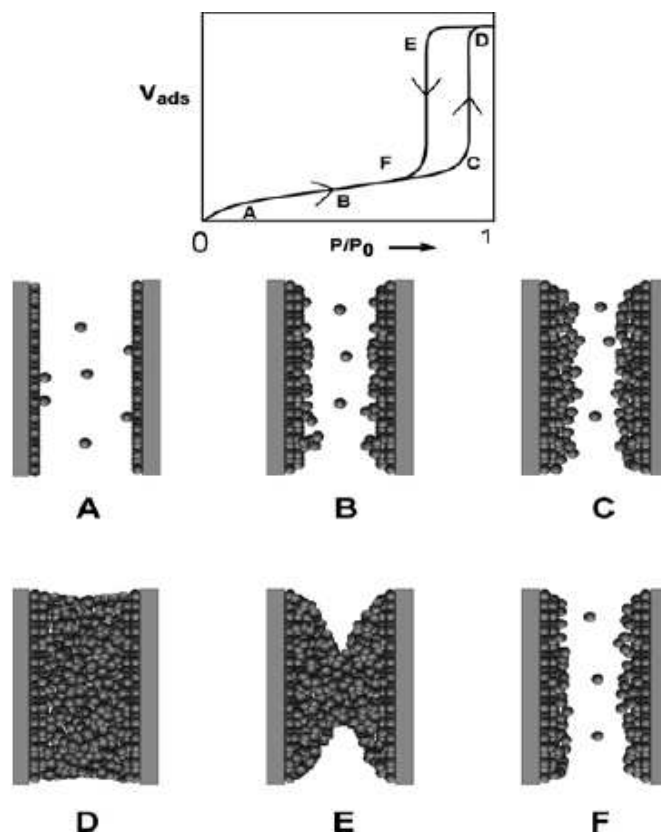
Většinu naměřených izoterem lze zařadit do jedné z šesti skupin, které navrhli Brunauer, Emmett a Teller a které jsou uznávány mezinárodní organizací IUPAC [66] (Obr. 1.5.):



Obrázek 1.5 Klasifikace izoterem podle BET teorie. Převzato z literatury [38].

Z Obr. 1.5 je patrné, že izotermy **IV** a **V** obsahují hysterézní smyčku. Spodní větev izotermy (adsorpční větev) odpovídá postupnému zvyšování tlaku adsorbátu a tedy zvyšujícímu se adsorbovanému množství. Horní větev izotermy (desorpční větev) odpovídá postupnému snižování tlaku adsorbátu. Hystereze je spojená s plněním a vyprazdňováním pórů. U ostatních izoterem je adsorpční a desorpční část izoterem shodná. Tvary jednotlivých izoterem navíc poskytují informaci o morfologii materiálu. Typ **I** je charakteristický pro mikroporézní materiály (zeolity, aktivní uhlí). Typ **II** je charakteristický pro neporézní nebo čistě makroporézní materiály. Typ **III** přísluší neporézním materiálům, kde je velmi slabá interakce adsorbát-adsorbent. Vyskytuje se velmi vzácně. Typ **IV** je typický pro mesoporézní materiály, stoupá-li počáteční část izotermy velmi ostře (naznačeno šipkou), materiál může kromě mesopórů obsahovat i mikropóry. Typ **V** je velmi vzácný a nachází se u materiálů, kde stejně jako u typu **III** dochází ke slabým interakcím. Typ **VI**, tzv. kroková izoterma, není běžně se vyskytující typ izotermy. Typ **VI** přísluší materiálům, u kterých dochází k vrstvo-vrstvé adsorpci na jednotném povrchu. Na obrázku 1.6 je znázorněna izoterma s hysterézní smyčkou se znázorněným průběhem sorpce.

* přítomnost mikropóru se „projevívá“ jako vysoká nebo záporná hodnota konstanty C , navíc se získávají nereálně vysoké hodnoty specifických povrchů v řádech tisíců. V tomto případě je nutné použití jiné metody.



Obrázek 1.6 Schématické znázornění tvorby monovrstvy a multivrstvy s kapilární kondenzací v pórech s vyznačením jednotlivých procesů na izotermě. **A** – tvorba monovrstvy, **B** – tvorba multivrstvy, **C** – kapilární kondenzace, **D** – úplné zaplnění porů, **E** – vyprazdňování porů, **F** – tvorba multivrstvy při desorpci. Převzato z literatury [39].

Při fyzisorpci molekuly plynu postupně zaplňují povrch vzorku a vytvářejí monovrstvu (Obr. 1.6 **A**). Při dalším přidávání molekul dochází k postupné tvorbě dalších multivrstev (**B**), které jsou tvořeny současně s kapilární kondenzací v pórech látky (**C**). Následně dochází k úplnému zaplnění porů (**D**). Pokud provedeme desorpci, dochází k vyprazdňování porů tak, že začne klesat meniskus v pórech (**E**) a následně se začne utvářet multivrstva (**F**). Na izotermě na Obr. 1.5 je patrná hysterézní smyčka, která je přítomná pouze u mezoporézních materiálů. Hysterézní smyčky jsou také klasifikovány, ale tato klasifikace zde nebude provedena.

1.3.1 Aplikace BET teorie na naměřenou adsorpční izotermu

Pokud je evakuovaný materiál (adsorbent) v uzavřeném prostoru vystaven plynu o určitém tlaku (adsorbát), dojde k adsorbci na povrchu materiálu a v systému dochází k poklesu tlaku a ke vzrůstu hmotnosti adsorbentu. V systému se ustanovila adsorpční rovnováha (ovlivnitelná teplotou a tlakem). Z přírůstku hmotnosti nebo z poklesu tlaku adsorbátu lze ze stavové rovnice plynu určit množství adsorbovaného plynu. Provede-li se měření pro různé tlaky za konstantní teploty[†] je získána adsorpční izoterma což je závislost rovnovážně adsorbovaného množství adsorbátu na tlaku adsorbátu za konstantní teploty. Nejčastěji jsou izotermy měřeny pomocí dusíku, ale mohou být použity i jiné plyny jako například argon, krypton nebo oxid uhličitý. Nejčastěji se pro měření adsorpčních/desorpčních izotermem používá objemová metoda, která využívá známého stavového chování plynu s povrchem materiálu. Na takto získanou izotermu se aplikuje BET teorie. V rovnici 1.0 (str. 12) je třeba určit parametry n_m a C . Tyto parametry se mohou určit buď použitím nelineární regrese a nebo z lineární regrese kdy se rov. 1.0 převede do tvaru:

$$\frac{\frac{p}{p_0}}{n_a \left(1 - \frac{p}{p_0}\right)} = \frac{1}{n_m C} + \frac{C-1}{n_m C} \cdot \frac{p}{p_0} \quad (\text{rov. 1.1})$$

kde n_a je adsorbované specifické množství (množství/objem adsorbovaného plynu) [$\text{mol} \cdot \text{g}^{-1}$], n_m specifická kapacita adsorbované monovrstvy (objem plynu v monovrstvě) [$\text{mol} \cdot \text{g}^{-1}$], C je BET parametr [bezrozměrný], p/p_0 je relativní tlak adsorbátu kde p je tlak adsorbátu v rovnováze s adsorbátem a p_0 je saturační tlak par adsorbátu.

[†] obvykle při teplotě varu dusíku $-195.8 \text{ }^\circ\text{C}$, tlak nasycených par dusíku při jeho normálním bodu varu $p_0 = 101325 \text{ Pa}$

Po vynesení experimentálních hodnot ve tvaru $(p/p_0)/[(n_a(1-p/p_0)]$ do grafu proti p/p_0 se získává lineární závislost, z které se určí směrnice s (rov. 1.2) a úsek $ú$ (rov. 1.3), který přímka vytíná na svislé ose.

$$s = \frac{C-1}{n_m C} \cdot \frac{p}{p_0} \quad (\text{rov. 1.2})$$

$$ú = \frac{1}{n_m C} \quad (\text{rov. 1.3})$$

Z úseku a směrnice se určí oba parametry (n_m , C , rov. 1.4.):

$$n_m = \frac{1}{s + ú} \quad \text{a} \quad C = 1 + \frac{s}{ú} \quad (\text{rov. 1.4})$$

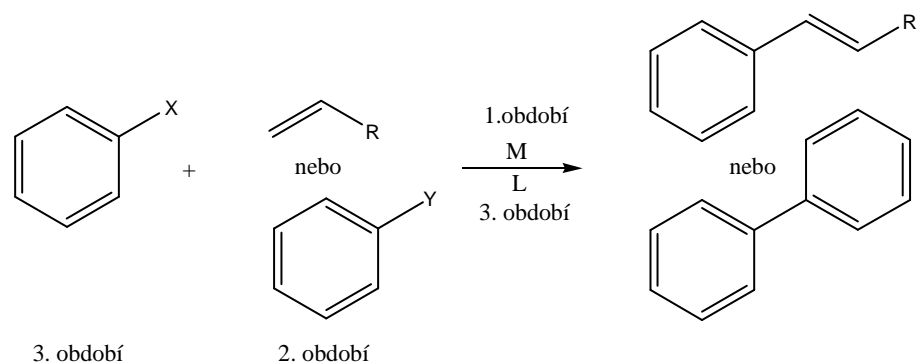
Jako každý matematický model i tento může být velmi snadno použit chybně. Správnost použití teorie není prokázána pouhou možností proložení přímky, ale je také nutné zhodnotit, jestli parametr C má vysvětlitelné hodnoty. Proto do lineární regrese nesmí být zahrnuty body pro příliš nízké a zároveň příliš vysoké hodnoty p/p_0 , protože v případě nízkých hodnot relativních tlaků je systém velmi daleko od okamžiku formování monovrstvy.

1.4 Testovací reakce

1.4.1 Historický vývoj spojovacích reakcí

Udělení Nobelovy ceny za chemii v roce 2010 za palladiem katalyzované spojovací reakce v organické syntéze Richardu F. Heckovi, Ei-ichi Negishimu a Akiru Suzukimu předcházela vývoj, který „zahájil“ Wurtz objevem redukční dimerizace alkyhalogenidů v přítomnosti kovového sodíku 1856 [4, 40]. V tabulce Tab. 1.2. je znázorněn přibližný časový průběh vývoje spojovacích (*cross-coupling*) reakcí.

Vývoj spojovacích reakcí může být přibližně rozdělen na tři období. Prvním obdobím bylo zkoumání kovových katalyzátorů schopných selektivně katalyzovat spojovací reakce. V druhém období probíhalo rozšíření rozsahu použitelných substrátů pro spojovací reakce. A v posledním období se pokračovalo ve zdokonalování jednotlivých reakcí, rozšíření daného typu reakce vývojem nových ligandů a rozšíření oblasti použitelných substrátů (*scope*) a optimalizací reakčních podmínek (Obr. 1.7.).



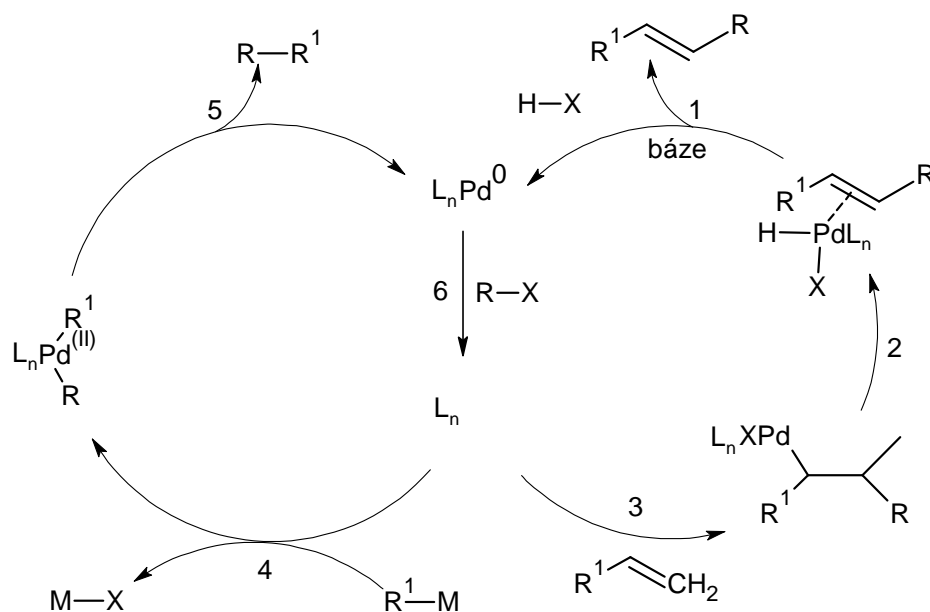
Obrázek 1.7 Schéma zkoumání nejběžnějších spojovacích reakcí. X je halogen, R je uhlovodíkový zbytek, M je kov sloužící jako katalyzátor a L je ligand. Y může být v závislosti na typu reakce $-\text{B}(\text{OH})_2$ (Suzuki), $-\text{C}\equiv\text{CH}$ (Sonogashira), $-\text{SnR}_3$ (Stille) nebo $-\text{ZnX}$ (Negishi).

Tabulka 1.2 Historický přehled objevení a vývoje kovem-katalyzovaných spojovacích reakcí [41].

	1900	1910	1920	1930	1940	1950	1960	1970	1980	1990	2000		
Cu	Glaser 1869 Ulmann 1901	Cadiot 1955											
							Castro-Stephens 1963						
Ni	Wurtz 1855 Grignard 1900	Job 1924		Kharash 1941									
								1.období					
Pd							Pd výhodnější než Cu a Ni						
							C—X Alkenyl/allyl		Mizoroki 1971				
							Wackerův proces		1959		Heck 1972		
									Tsuji 1965				
									Trost 1973				
							C—X B—R		Negishi 1978		2.období		
									Suzuki a Miyaura 1979				
						C—X Sn—R		Eaborn 1976					
								Migita 1977					
								Stille 1978					
						C—X Si—R		Hiyama 1986					
						C—X $\text{X}_{\text{het}}-\text{R} \rightarrow \text{C}-\text{X}_{\text{het}}\text{R}$		Denmark 1999					
								Suzuki a Miyaura 1993					
								Buchwald 1995					
								Hartwig 1995					

1.4.2 Mechanismus spojovacích reakcí

Obecně přijímaný mechanismus palladiem katalyzovaných spojovacích reakcí je znázorněn na Obr. 1.8 [42]. Společným krokem pro všechny spojovací reakce je oxidativní adice (krok 6) organického halogenidu (nebo pseudohalogenidu) na katalyticky aktivní částici $[L_nPd^0]$, která zahajuje katalytický cyklus. Po tomto kroku dochází k rozdílu mezi Mizorokiho-Heckovou, Negishiho a Suzukiho-Miyaurovou reakcí. V případě Mizorokiho-Heckovy reakce dochází v kroku 3 ke koordinaci alkenu a následné *syn* migrační inserci. Regioselektivita této inserce závisí na povaze alkenu, katalyzátoru a reakčních podmínkách. U nové generace organopalladnatých částic dochází v kroku 2 k *syn* eliminaci β -vodíku za vzniku produktu. Poté dochází v kroku 1 za pomoci báze k eliminaci HX z komplexu $[L_nPd(H)(X)]$ a tím k regeneraci $[L_nPd^0]$ katalyzátoru (n je typicky 2) [43]. V případě Negishiho a Suzukiho-Miyaurovy reakce (obdobně i v případě Corriovy-Kumadovy, Stilleho a Hiyamovy spojovací reakce) je oxidativní adice následována v kroku 4 transmetalací organokovové částice za vzniku Pd^{II} meziprojektu nesoucí dva organické fragmenty. Při následující reaktivní eliminaci (krok 5) se uvolňuje produkt s nově vznikající C—C vazbou a dochází k přímé regeneraci Pd^0 částice, která se vrací zpět do katalytického cyklu.

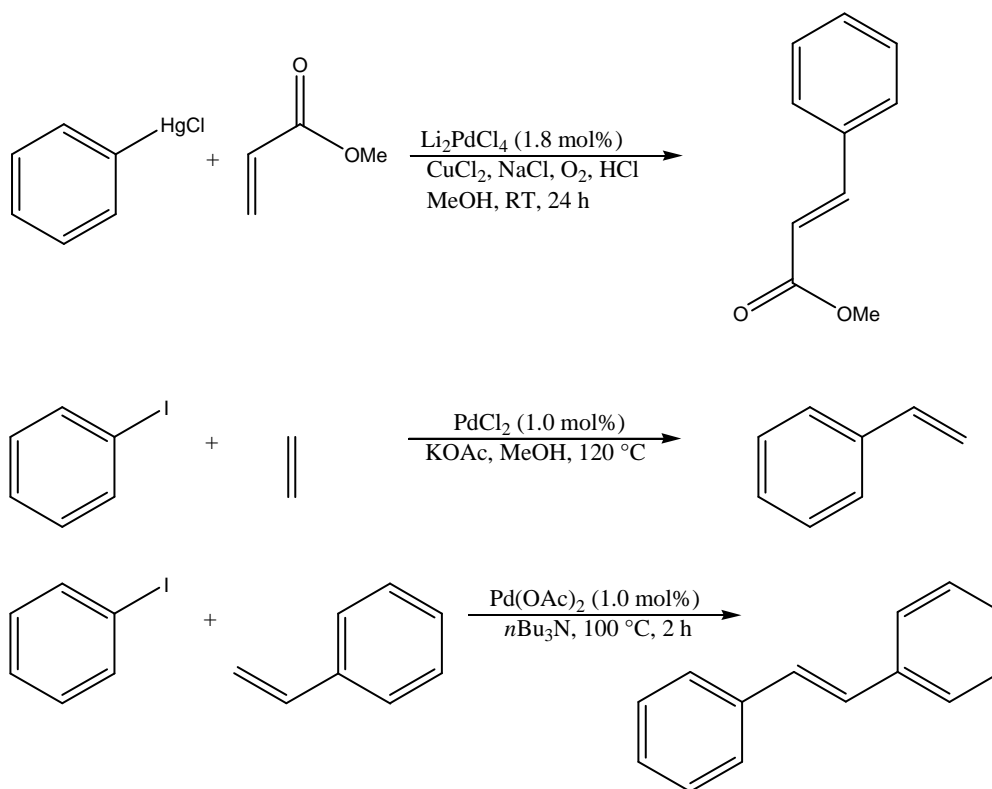


Obrázek 1.8 Obecně přijímaný mechanismus katalytického cyklu Mizorokiho-Heckovy (pravá část schématu), Negishiho a Suzukiho-Miyaurovy reakce (levá část schématu), adaptováno z literatury [41].

1.4.3 Mizorokiho-Heckova reakce

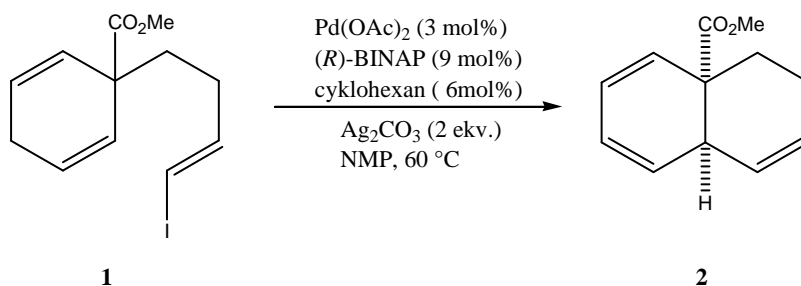
Jako testovací reakce pro mnou připravený katalyzátor byla zvolena Mizorokiho-Heckova reakce, proto se v dalším textu budu věnovat pouze této C—C spojovací reakci.

V roce 1968 popsal Richard F. Heck reakci organortuťnaté sloučeniny (PhHgCl) s alkenem v přítomnosti katalytického množství $\text{Li}_2[\text{PdCl}_4]$ (Obr. 1.9) [44]. Vzhledem k vysoké toxicitě organortuťnatých sloučenin bylo žádoucí nalézt alternativní reakci, která by poskytovala stejně zajímavé výsledky. Tuto alternativu nezávisle na sobě o několik let později vyvinuli Mizoroki [45] a Heck [46] (Obr. 1.9) jako spojovací reakci aryl, benzyl a styrylhalogenidů s alkeny v přítomnosti jednoduchého palladiového katalyzátoru.



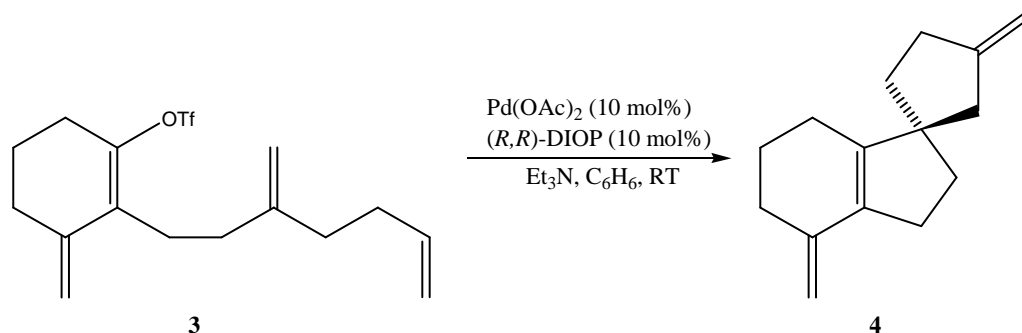
Obrázek 1.9. Schémata prvních palladiem katalyzovaných C-C spojovacích reakcí typu Heck-Mizoroki. Shora je první Heckova reakce (rok 1968) s 60% výtěžkem, uprostřed Mizorokiho reakce (rok 1971) s 74% výtěžkem a dole původní Heckova reakce (rok 1972) s 75% výtěžkem.

Tento objev způsobil, že se velké množství pracovních skupin v následujících letech soustředilo na tuto reakci a přitom publikovalo články dokazující vysokou toleranci této reakce vůči funkčním skupinám a její širokou použitelnost v přípravě různých sloučenin. V roce 1989 byla Shibasakim a Overmanem publikována první asymetrická cyklická Heckova reakce [47]. Shibasaki a kol. popsali použití skupinově selektivní Heckovy cyklizace prochirálního vinyljodidu **1** pro vytvoření *cis*-dekalinu **2** (Obr. 1.10). Za optimalizovaných podmínek, které zahrnovaly použití (*R*)-BINAP ((*R*)-2,2' -bis(difenylfosfino)-1',1'-binaftyl) jako chirálního ligandu pro palladium, uhličitanu stříbrného jako báze a 1-methyl-2-pyrrolidinonu (NMP) jako rozpouštědla, byl produkt **2** získán v dobrém výtěžku (74 %) avšak s nepříliš velkou enantioselektivitou (46% ee).



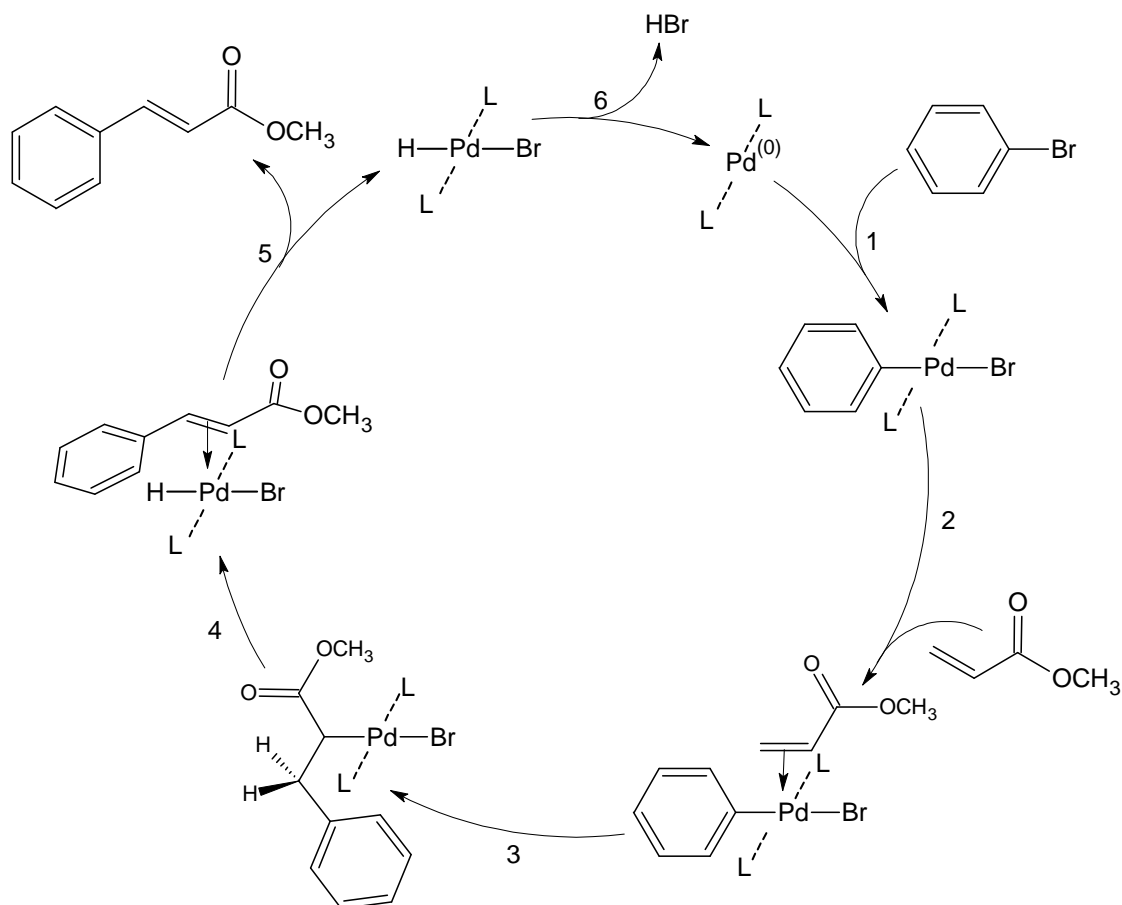
Obrázek 1.10 Asymetrická cyklická Heckova reakce vyvinutá Shibasakim a kol. [47].

V průběhu stejného roku publikovali Overman a kol. první případ využití asymetrické Heckovy reakce pro přímou tvorbu kvarterního uhlíkového stereocentra [48]. V publikovaném případě podléhá triflát **3** dvojnásobné Heckově cyklizaci za pokojové teploty v přítomnosti octanu palladnatého, (*R,R*)-DIOP ((*R,R*)-2,3-*o*-isopropyliden-2,3-dihydroxy-1,4-bis(difenylfosfino)butan) a triethylaminu v benzenu, která poskytuje spirocyklus **4** v 90% výtěžku a s 45% enantiomerním přebytkem (Obr. 1.11). Stejně jako v předchozím případě publikovaném Shibasakim byla pozorovaná enantioselektivita relativně nízká. Tato reakce nicméně představovala významný průlom ve vývoji katalyzovaných asymetrických reakcí pro přípravu jinak obtížně připravitelných kvarterních uhlíkových stereocenter [49].



Obrázek 1.11 Asymetrická Heckova reakce tvořící kvarterní uhlíkové stereocentrum publikované Overmanem a kol. [49].

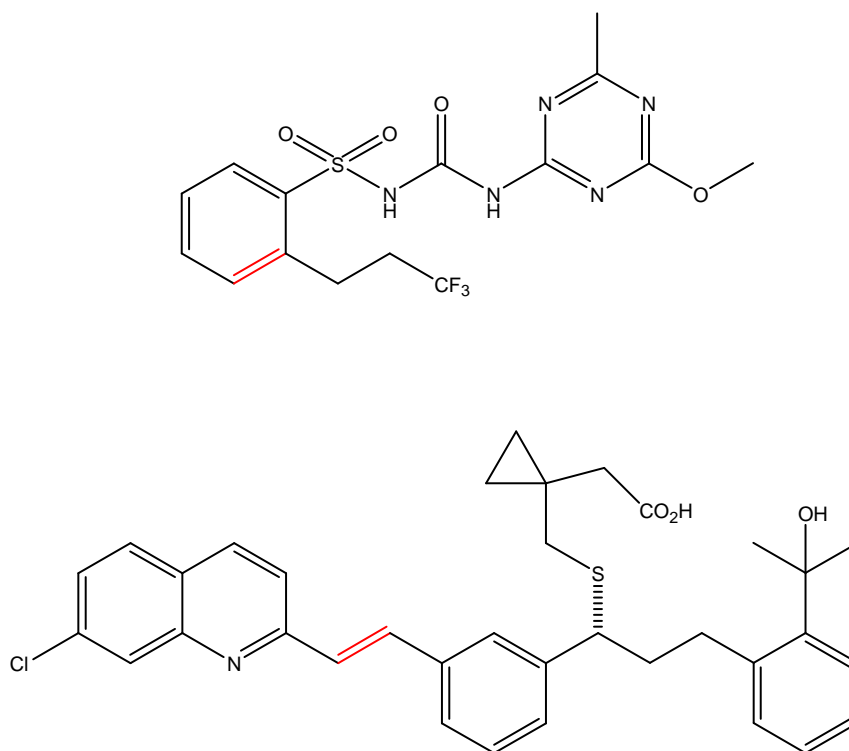
Za obecně přijímanou základní variantu Heckovy reakce je dnes považována reakce alkenů, který je substituován elektronakceptorní skupinou s arylhalogenidem za přítomnosti báze. Předpokládaný mechanismus takové Heckovy reakce je znázorněn na Obr.1.12. V prvním kroku dochází k oxidativní adici aryl halogenidu na katalyticky aktivní částici $[\text{L}_2\text{Pd}^0]$, která zahajuje katalytický cyklus. V druhém kroku dochází ke koordinaci palladnatých částic na alken za vzniku přechodného π -komplexu. V kroku 3 dochází k syn-adici do vazby Pd—C. Z takto vzniklé částice se eliminací β -vodíku v následném kroku 4 vytvoří nový přechodný π -komplex. Z tohoto komplexu se v kroku 5 uvolňuje produkt a komplex $[\text{L}_2\text{Pd}(\text{H})\text{Br}]$, ze kterého se za pomoci báze v posledním kroku eliminuje HBr a dochází k regeneraci aktivního katalyzátoru $[\text{L}_2\text{Pd}^0]$ [43].



Obrázek 1.12 Schéma katalytického cyklu Mizoroki-Heckovy reakce.

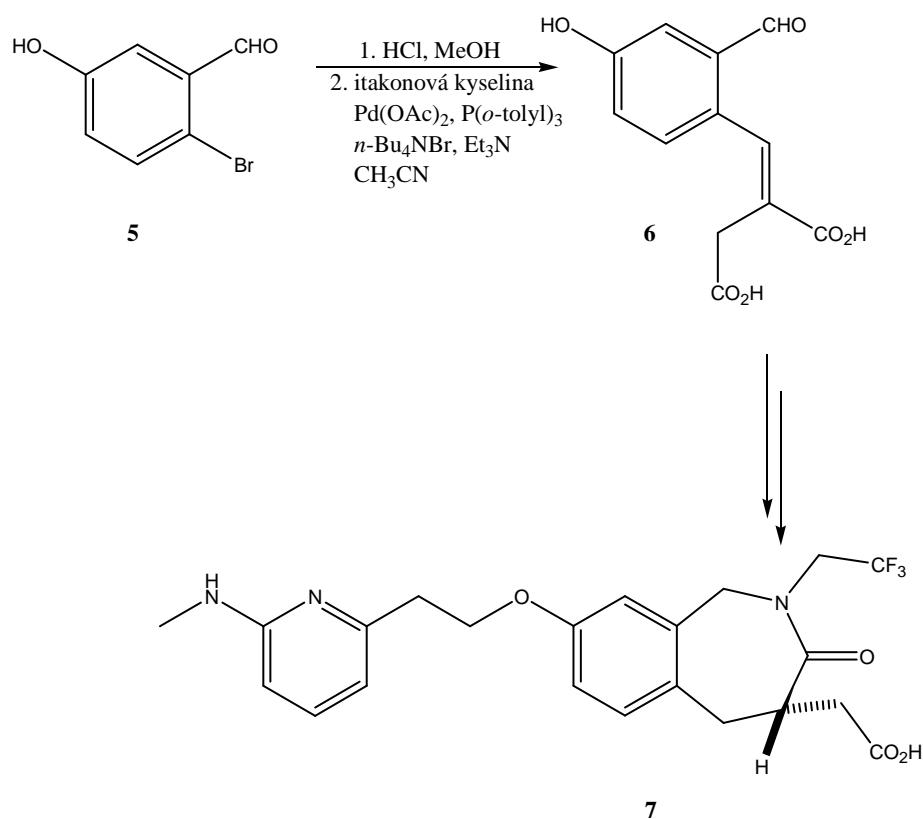
Heckova reakce je v dnešní době užitečným nástrojem, kterým lze relativně snadno připravit substituované alkeny a kvarterní uhlíková stereocentra. Často je využívána i pro uzavírání nenasycených kruhů a v intermolekulární variantě ke spojení dvou různých molekul. Všestranné použití Heckovy reakce a relativně mírné podmínky, při kterých reakce probíhá, jsou důvody, které způsobily, že je v dnešní době Heckova reakce jedna z nejprostudovanějších spojovacích reakcí. Z těchto důvodů je dnes Mizoroki-Heckova reakce pravděpodobně jedna z nejčastěji aplikovaných reakcí katalyzovaných palladiem [50].

Účinnost Heckovy reakce se odráží nejen v počtu článků a použití v laboratorních podmínkách, ale i v průmyslových aplikacích [51] zahrnujících například výrobu herbicidu Prosulfuronu (Ciba-Geigy, Novartis) [52], léku na astma (Singulair, Merck) [53] (Obr. 1.13) a vysoce čistého 2- a 4-vinyltoluenu jako ko-monomeru pro polymeraci styrenu (Dow chemicals) [54].



Obrázek 1.13 Příklady průmyslově vyráběných látek za použití Heckovy reakce. Nahoře Prosulfuron, dole Singulair. Vazba, která vznikla Heckovou reakcí, je označena červeně.

V průběhu posledních let byly vyvinuty průmyslové aplikace poskytující speciální chemikálie. Kupříkladu v roce 2004 pracovníci GlaxoSmithKline publikovali velkotonážní syntézu protilátky vitronektinového receptoru SB-273005 (molekula **7**) zahrnující reakci itakonové kyseliny s 2-bromo-5-hydroxybenzaldehydem (**5**) (Obr. 1.14) [55]. Získali 61 kg produktu **7** (79 %), přičemž reakce probíhá *trans*-selektivně.



Obrázek 1.14 Použití Heck-Mizorokiho reakce při velkotonážní přípravě protilátky vitronektinového receptoru SB-273005 (7).

1.5 Cíl práce

Cílem této práce je modifikací ITQ-2 připravit deponovaný palladiový katalyzátor pro Heckovu reakci a s takto připraveným katalyzátorem v modelové Heckově reakci otestovat vliv teploty, rozpouštědla, báze a hydrátové vody na průběh zvolené testovací reakce. Dále se práce zabývá možností recyklace katalyzátoru. Vzhledem k povaze katalyzátoru se práce zabývá i množstvím vyluhovaného palladia do reakční směsi a morfologickými změnami katalyzátoru v průběhu katalyzovaného děje. Pro potvrzení chemické povahy připraveného katalyzátoru byl proveden ještě filtrační test za horka a takzvaný Hg-test.

2. EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

2.1 Použité chemikálie

Při syntéze katalyzátoru byly použity komerčně dostupné chemikálie firem Lachema, Sigma–Aldrich a rozpouštědla firem Penta a Lachner, které nebyly dále nijak upravovány. Toluén byl předsušen stáním nad sodíkem a predestilován pod argonem. Dichlormethan byl sušen stáním nad uhličitanem draselným a predestilován od hydridu vápenatého pod argonem. Bezvodý octan sodný použitý při katalytických experimentech byl vyžhán nad plamenem kahanu a ponechán zchladnout v exsikátoru nad SiO₂.

2.2 Metody charakterizace

Elementární analýza

Obsah vodíku, uhlíku a dusíku byl stanoven standardní spalovací metodou na Ústavu organické chemie a biochemie AV ČR. Obsah palladia byl stanoven metodou ICP-OES na přístroji IRIS Interpid II (Thermo Electron) s axiálním plazmatem a ultrazvukovým CETAC zmlžovačem U-5000AT+ (podmínky: radiofrekvenční výkon užitý při generování plazmatu 1150 W, tlak v rozprašovači 25.0 psi, průtok pomocného plynu: 1.0 ml·min⁻¹, spotřeba vzorku: 2.40 ml·min⁻¹). Vzorky byly rozpuštěny ve směsi HF a HNO₃ 3:2 (superčisté, Merck) při 50 °C po dobu 15 minut a poté naředěny redestilovanou vodou. Pro stanovení Pd byla vybrána spektrální čára 324.240 nm. Výsledky analýz jsou uvedeny v charakterizaci jednotlivých sloučenin a jsou vyjádřeny v mmol prvku na gram materiálu.

Prášková rentgenová difrakce

Pro potvrzení struktury a krystalinity připravených vzorků byla použita metoda práškové rentgenové difrakce (XRD). Difrakční záznamy byly pořízeny na přístroji Bruker AXS D8 Advance za těchto podmínek: CuK α záření ($K\alpha = 1.5406 \text{ \AA}$), grafitový monochromátor, pozičně rozlišený detektor Vântec-1, napětí 40 kV, proud 30 mA, krokový posun 0.008534°/0,25 s v rozmezí 3–40° 2 θ (1–50° 2 θ pro materiál **1**). Zároveň byly měřeny i difraktogramy v oblasti 1–9° 2 θ a v oblasti 36.5–41.8° 2 θ

(pro recyklované katalyzátory). Pro zpracování a vyhodnocení naměřených dat byly použity programy DIFFRAC PLUS Evaluation 9.0 [56] a Origin verze 7.5 [57].

Infračervená spektroskopie (metoda DRIFTS)

IR spektra byla měřena metodou DRIFTS na přístroji Nicolet 6700 firmy Thermo Scientific. Vzorky byly připraveny důkladným rozetřením asi s dvacetinásobkem KBr. Čistý KBr byl změřen zvlášť a odečten jako pozadí. Spektra byla měřena v rozmezí 4000-400 cm^{-1} s rozlišením 4 cm^{-1} a 64 skeny. Spektra byla zpracovávána v programu OMNIC [58] a Origin verze 7.5 [57]. Intenzita vibrací je označena jako s-silná, m-střední, w-slabá, b-široká.

Měření adsorpčních BET izoterem

Texturní vlastnosti (tj. specifický povrch S_{BET} , objem mikropórů V_{mic} a celkový objem pórů V_{tot}) byly získány z adsorpčních izoterem dusíku měřených při $-196\text{ }^{\circ}\text{C}$ na přístroji GEMINI a u materiálu **3** na přístroji micrometric ASAP 2020 V3.00 E. Před vlastním měřením byl vzorek **ITQ-2** odplyněn pod heliem při $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ (rychlost ohřevu $10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$) po dobu 16 h. Vzorek **3** vzhledem k obsahu organických skupin byl odplyněn pod heliem při $80\text{ }^{\circ}\text{C}$ (rychlosti ohřevu $0.5\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$) po dobu 1 h. Obě odplynění probíhala pod vakuem. Po dosažení tlaku 1 mm Hg byl vzorek odplyněn při $110\text{ }^{\circ}\text{C}$ (rychlosti ohřevu $1\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$) po dobu 5 hodin.

Specifický povrch a objem mikropórů byl vypočten podle BET teorie [59], resp. pomocí metody t -plot (objem mikropórů) [60]. Celkový objem pórů zaplněných zkondenzovaným adsorbátem byl stanoven při relativním tlaku $p/p_0 = 0.946$. Korekce na teplotu nebyla provedena.

HRTEM měření

HRTEM snímky byly pořízeny na transmisním elektronovém mikroskopu JEOL 2010 (max. rozlišení 0.19 nm), použité urychlovací napětí: 160 kV. Vzorek byl připraven jako disperze v ethanolu dvouminutovou ultrasonifikací. Poté byla suspenze nakápnuta na podložní měděnou síťku potaženou uhlíkovou membránou typu "holey carbon". Vzorek byl vysušen při pokojové teplotě.

NMR spektroskopie

NMR spektra ^1H a ^{13}C byla měřena na spektrometru Varian VNMRS 300. Vzorky byly měřeny v 5 mm skleněných kyvetách při teplotě $25\text{ }^{\circ}\text{C}$. Rezonanční frekvence jsou uvedeny v Tab. 2.1. Jako vnitřní standard byl použit zbytkový signál rozpouštědla.

Tabulka 2.1 Rezonanční frekvence měřených jader v NMR spektroskopii.

Jádro	Rezonanční frekvence [MHz]
^1H	299.94
^{13}C	75.4

Hmotnostní spektrometrie

Analýzy byly provedeny na plynovém chromatografu s hmotnostním detektorem Shimadzu GCMS-QP2010 Plus s kolonou Rxi-624Sil MS (Restek) (20 m x 0.18 mm x 1 μm filmu). Vzorky byly dávkovány při 250 $^{\circ}\text{C}$ ve split módu s dělicím poměrem 1/100 a při průtoku nosného plynu (He) o lineární průtokové rychlosti 40 $\text{cm}\cdot\text{s}^{-1}$. Jednotlivé složky vzorku byly rozděleny v následujícím teplotním programu: 200 $^{\circ}\text{C}$ – 3 min, 15 $^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ do 300 $^{\circ}\text{C}$, 10 min. Teplota přechodné části (*transfer line*) byla 280 $^{\circ}\text{C}$ a teplota iontového zdroje 200 $^{\circ}\text{C}$. Hmotnostní spektra byla měřena v rozsahu m/z 40-500, a to rychlostí (scan time) 0.25 s. Pro eliminaci MS signálu rozpouštědla byl použit oddělovací čas (*cut-off time*) 1.2 min.

Plynová chromatografie (GC)

Chromatogramy byly měřeny na plynovém chromatografu Agilent 6850 s kolonou DB-5 (20 m x 0.18 mm x 0.18 μm filmu). Vzorky byly zplyněny při 200 $^{\circ}\text{C}$ a při průtoku nosného plynu 123 $\text{ml}\cdot\text{min}^{-1}$. Jednotlivé složky vzorku byly rozděleny v následujícím teplotním režimu: počáteční teplota 70 $^{\circ}\text{C}$, teplotní přírůstek do 100 $^{\circ}\text{C}$: 1 $^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, do 250 $^{\circ}\text{C}$ s teplotním přírůstkem 3 $^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$. Sledované retenční časy pro butyl-cinamát: 8.15 ± 0.3 min., butyl-3,3-difenylakrylát: 10.13 ± 0.2 min., vnitřní standard (dodekan): 5.1 ± 0.1 min.

2.3 Syntézy

2.3.1 Příprava ITQ-2

Delaminovaný zeolit ITQ-2 byl připraven dle postupu popsaného A. Cormou v literatuře [35].[‡]

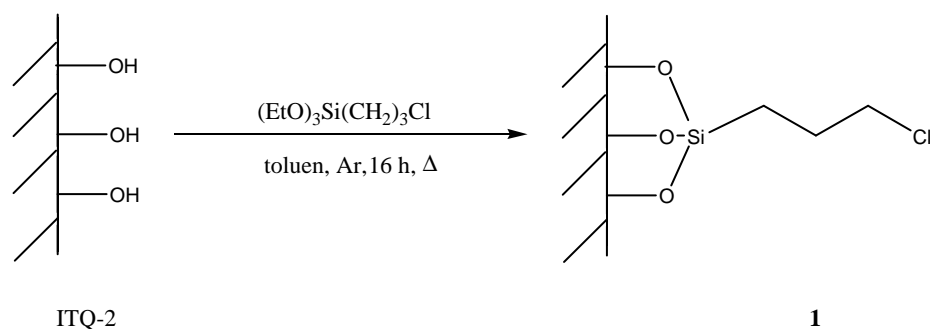
Charakterizace ITQ-2:

Prášková rentgenová difrakce ($2\theta/^\circ$): 7.17, 8.09, 12.83, 14.38, 15.84, 19.91, 22.61, 25.09, 26.00.

DRIFTS (ν/cm^{-1}): 3409 (b), 1093 (vs), 811 (m), 603 (m), 560 (m), 453 (s).

BET povrch ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$): 715.

2.3.2 Příprava materiálu 1



Obrázek 2.1 Syntéza materiálu 1.

ITQ-2 (3.1 g) byl kalcinován (6 h vyhříván na 550°C rychlostí 1°C min^{-1} a poté byl 7.5 h zahříván při konstantní teplotě), po kalcinaci byl modifikován podle Demel a kol. [61]. Vyžíhaný materiál byl ponechán k ochlazení na laboratorní teplotu pod argonovou atmosférou v 250 ml baňce. Poté byl vyžíhaný materiál zalit bezvodým toluenem (75 ml). K oranžové suspenzi byl přidán (3-chloropropyl)triethoxysilan (2.6 g, 0.01 mol) a takto vzniklá směs byla za intenzivního míchání refluxována 16 h pod argonovou atmosférou. Vzniklá žlutooranžovohnědá sraženina byla odfiltrována přes

[‡] V této práci bude nemodifikovaný ITQ-2 označován jako ITQ-2, chlorpropylovaný ITQ-2 bude označován jako materiál 1, aminovaný ITQ-2 bude označován jako materiál 2 a palladovaný aminovaný ITQ-2 bude označován jako materiál 3, přestože se stále jedná o ITQ-2.

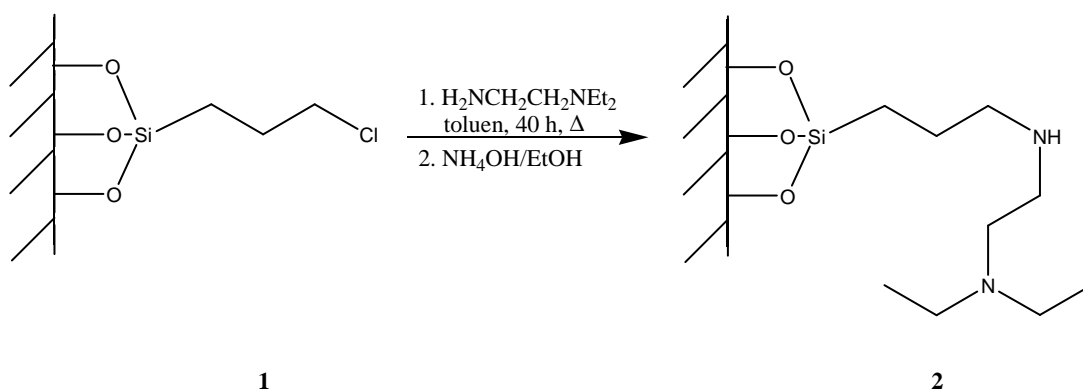
fritu a postupně promyta toluenem (barva po promytí: hnědá), acetonem (žlutá), AcOEt, hexanem a pentanem (písková). Filtrát byl dosušen na vzduchu při laboratorní teplotě. Získaný materiál byl extrahován toluenem (500 ml) v Soxhletově extraktoru po dobu 24 h. Extrakcí se nepodařilo odstranit zabarvení materiálu.

Charakterizace materiálu 1:

Elementární analýza (mmol·g⁻¹): C 7.1, H 19.0, Cl nestanoven.

DRIFTS (v/cm⁻¹): 3629 (w), 3325 (b), 2979 (w), 2960 (w), 1869 (b), 1497 (w), 1458 (w), 1438 (w), 1411 (w), 1097 (vs), 809 (m), 605 (m), 599 (m), 456 (s).

2.3.3 Příprava materiálu 2



Obrázek 2.2 Syntéza materiálu 2.

Baňka s veškerým materiálem **1** byla sekurována argonem, poté byl tento materiál vysušen na olejové lázni při 120 °C pod vakuem po dobu 3 h, přičemž došlo k jeho zesvětlení. Vysušený materiál byl suspendován v bezvodém toluenu (90 ml) a do suspenze byl přidán 2-(*N,N*-diethylamino)ethylamin (7.29 g, 0.07 mol). Reakční směs byla za stálého míchání refluxována při 100 °C po dobu 40 h. Poté byla reakční směs ponechána k ochlazení na laboratorní teplotu. Takto modifikovaný materiál byl odfiltrován, promyt ethanolem (50 ml) a vysušen proudem vzduchu. Vzniklý světle žlutý prášek byl 3 h neutralizován mícháním ve směsi vodného amoniaku a ethanolu (3:1; 100 ml). Produkt byl následně promyt ethanolem do neutrálního pH promývací

kapaliny a zcentrifugován. Získaný bílý prášek byl dosušen na vzduchu při laboratorní teplotě. Uvedeným postupem bylo získáno 2.63 g materiálu **2**.

Charakterizace materiálu 2:

Elementární analýza ($\text{mmol}\cdot\text{g}^{-1}$): C 11.1, H 26.4, N 1.8.

Prášková rentgenová difrakce ($2\theta/^\circ$): 7.11, 8.09, 12.86, 14.38, 19.91, 22.59, 25.07, 26.05.

DRIFTS (ν/cm^{-1}): 2972 (m), 2939 (m), 2819 (m), 1860 (w), 1497 (w), 1459 (w), 1390 (w), 1096 (vs), 807 (m), 603 (m), 560 (m), 423 (s).

2.3.4 Příprava materiálu 3

Do 250ml jednohrdlé baňky byl navážen materiál **2** (2.63 g) a byl přidán bezvodý CH_2Cl_2 (80 ml). Do vialky byl odvážen octan palladnatý (59.1 mg, 0.26 mmol), který byl rozpuštěn v bezvodném dichlormethanu (2 ml) a přes $0.2\ \mu\text{m}$ PTFE filtr byl tento roztok přímo převeden k suspenzi materiálu **2**. Vzniklá směs byla míchána v temnu při laboratorní teplotě po dobu 12 hodin, poté byla zcentrifugována a promyta dichlormethanem (3 x 50 ml).

Charakterizace materiálu 3:

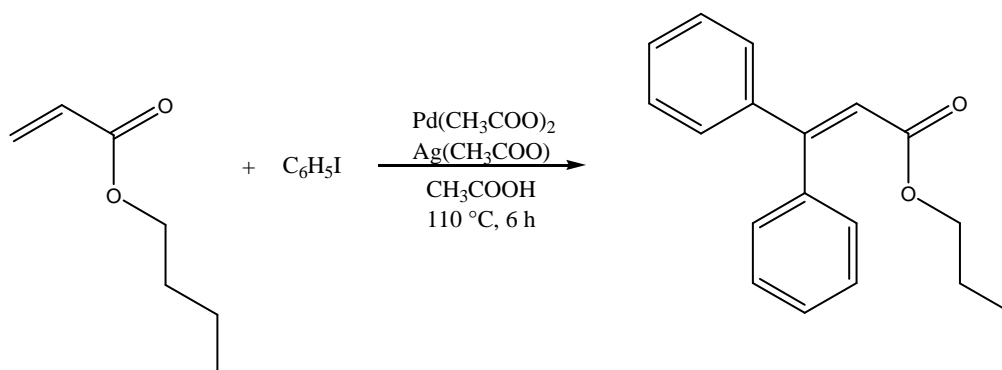
Elementární analýza ($\text{mmol}\cdot\text{g}^{-1}$): C 11.3, H 26.0, N 1.7, Cl 0.86, Pd 0.09.

Prášková rentgenová difrakce ($2\theta/^\circ$): 7.26, 8.17, 12.97, 14.51, 19.96, 22.67, 25.09, 26.17.

DRIFTS (ν/cm^{-1}): 2971 (w), 2935 (w), 1459 (w), 1396 (w), 1093 (vs), 807 (m), 603 (m), 561 (m), 452 (s).

BET povrch ($\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$): 100.

2.3.5 Příprava butyl-3,3-difenylakrylátu



Obrázek 2.3 Syntéza vedlejšího produktu, který vzniká při testovací reakci.

Butyl-3,3-difenylakrylát byl připraven podle literatury [62]. Do 50 ml baňky byl navážen octan palladnatý (19.6 mg, 5.0 μ mol), octan stříbrný (2.4 g, 1.05 mmol), butylakrylát (0.762 g, 0.50 mmol) a jodbenzen (4.56 g, 1.55 mmol). K takto vzniklé směsi byla přidána ledová kyselina octová (22 ml). Reakční směs byla míchána 6 h při $110\text{ }^\circ C$ a poté ponechána k ochlazení na laboratorní teplotu. Následně byla reakční směs extrahována ethylacetátem (100 ml). Vzniklý roztok byl přefiltrován přes skládaný filtr a filtrát byl odpařen na rotační vakuové odparce. Získaný žlutý olej byl čištěn kolonovou chromatografií (mobilní fáze hexan/ethylacetát = 5:1 na silikagelu). Butyl-3,3-difenylakrylát byl získán ve formě žlutého oleje (0.4804 g, 29% výtěžek), který byl charakterizován NMR spektroskopií. Data získaná z NMR spektroskopie jsou v souladu s literaturou [62].

Charakterizace vedlejšího produktu:

1H NMR (CD_3CN , 300 MHz, ppm): δ 0.88 (t, $^3J_{HH} = 7.2$ Hz, 3H, CH_3), 1.20 (zdánlivý kvintet, $J' = 7.5$ Hz, 2H, CH_2), 1.46 (zdánlivý kvintet, $J' = 7.0$ Hz, 2H, CH_2), 3.99 (t, $^3J_{HH} = 6.6$ Hz, 2H, CH_2O), 6.38 (s, 1H =CH), 7.22 – 7.18 (m, 2H Ph), 7.30 – 7.42 (m, 8H Ph).

$^{13}C\{^1H\}$ NMR (CD_3CN , 300 MHz, ppm): δ 13.0 (CH_3 v Bu), 18.8 (CH_3CH_2 v Bu), 30.4 ($CH_3CH_2CH_2$ v Bu), 63.7 ($COCH_2$ v Bu), 117.8 ($COCH=$), 127.9 (CH v Ph), 128.0 (CH v Ph), 128.2 (C v Ph), 128.5 (C v Ph), 129.1 (C v Ph), 129.4 (C v Ph), 139.3 (C v Ph), 140.1 (C^{ipso}), 155.6 (=CPh₂), 165.9 (CO).

Hmotnostní spektrometrie (m/z): 280 (M^+), 224 ($[M-C_4H_9]^+$), 179 ($[M-CO_2-C_4H_9]^+$).

2.3.6 Katalytické experimenty

Do čisté a vysušené zkumavky byl navážen materiál **3** (55 mg, 0.5 mol.% vzhledem k butyl-akrylátu), brombenzen (235 mg, 1.5 mmol), butyl-akrylát (128 mg, 1.0 mmol), dodekan jako vnitřní standard (170 mg, 1.0 mmol), příslušná báze (1.5 mmol) a rozpouštědlo (5 ml). Detailní přehled experimentů je uveden v Tab. 2.2. Reakční baňka byla propláchnuta dusíkem a po uzavření septem zahřívána na teplotu 150 °C po dobu 8 hodin ve vsádkovém reaktoru Heildoph Synthesis I. V průběhu reakce byly odebírány vzorky, které byly zcentrifugovány při 4000 otáčkách za minutu a analyzovány na plynovém chromatografu jak je popsáno v kapitole 2.2.

Tabulka 2.2 Přehled provedených katalytických experimentů.

PhBr	Buakrylát	Báze	Rozpouštědlo	Vedlejší produkt [%]
1.5 mmol	1.0 mmol	CH ₃ COONa·3H ₂ O	DMF	0
1.5 mmol	1.0 mmol	CH ₃ COONa·3H ₂ O	DMA	0
1.5 mmol	1.0 mmol	CH ₃ COONa·3H ₂ O	Bu ₃ N	0
1.5 mmol	1.0 mmol	CH ₃ COONa (tav.)	DMF	4.5
1.5 mmol	1.0 mmol	Na ₃ PO ₄	DMF	21
1.5 mmol	1.0 mmol	Na ₂ CO ₃	DMF	28
1.5 mmol	1.0 mmol	Na ₃ PO ₄ ·12H ₂ O	DMF	0
1.0 mmol	1.0 mmol	Na ₂ CO ₃ ·10H ₂ O*	DMF	0
0.75 mmol	0.5 mmol	CH ₃ COONa·3H ₂ O	DMF [‡]	0

* použit pouze 1 mmol báze a PhBr (standardně používán 1.5 mmol).

[‡] použito pouze 0.75 mmol báze, přidána Hg.

V závislosti na použité bázi docházelo ke vzniku vedlejšího produktu, který byl pomocí GC-MS určen jako dvojnásobně fenylovaný produkt. Identita byla potvrzena srovnáním záznamu GC analýzy reakční směsi a autentického vzorku butyl-3,3-difenylnakrylátu. Dále byl proveden Hg test a filtrační test. Jako reakce, na které byla provedena otrava katalyzátoru rtutí a filtrační test za horka, byla zvolena reakce v DMF s trihydrátem octanu sodného jako bazí. Hg test se od výše zmíněného postupu liší pouze v tom, že byl proveden s polovičním množstvím vstupních složek ve stejném objemu a na začátku reakce byl po propláchnutí reakční nádoby dusíkem přidán 1 ml rtuti. Filtrační test za horka byl proveden stejně jako předchozí experimenty s tím rozdílem, že byl proveden s polovičního množství výchozích látek ve stejném objemu rozpouštědla. Po třiceti minutách byla z reakční nádoby odstraněna polovina objemu reakční směsi, která byla přefiltrována přes PTFE filtr (0.45 μm) do dusíkem propláchnuté reakční nádoby.

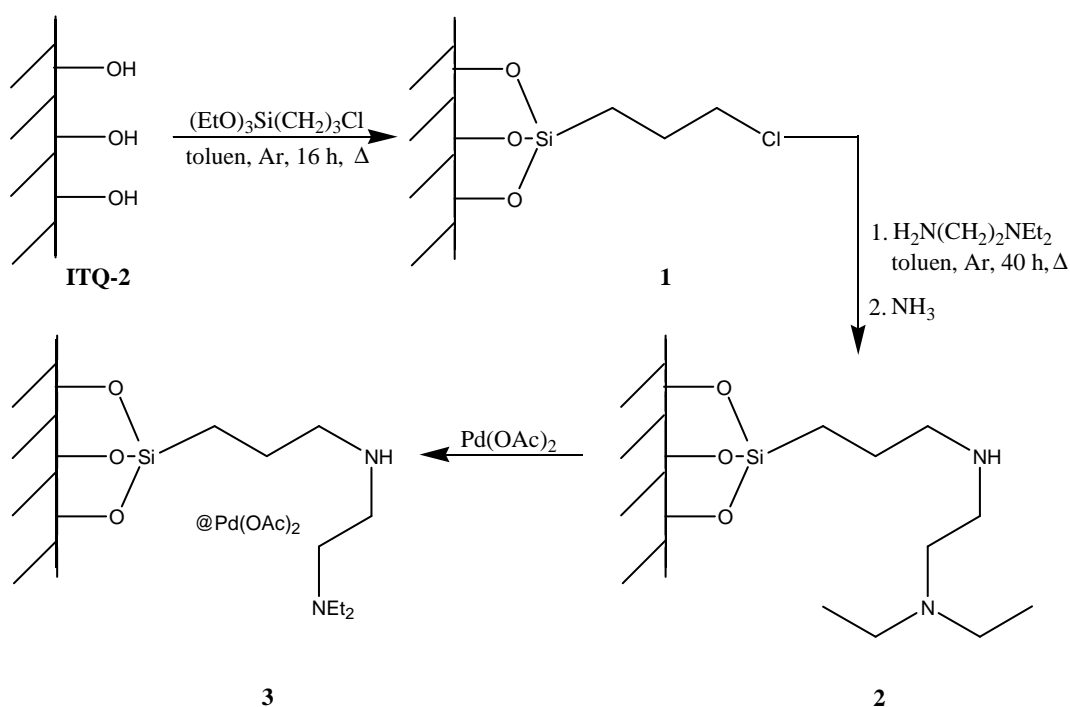
2.3.7 Stanovení výluhu palladia

Jako systém, ve kterém se kvantifikovalo množství vyluhovaného palladia byl zvolen systém s trihydrátem octanu sodného jako bází a to jak ve stechiometrickém poměru, tak i v nadbytku (1.5 mmol) v DMF při 150 °C. Po ukončení reakce byla reakční směs ochlazená na laboratorní teplotu a zcentrifugována. Supernatant byl odebrán na stanovení obsahu vyluhovaného palladia v roztoku. Pevný podíl byl následně promyt dvakrát DMF (5 ml) a poté čtyřikrát ethanolem (5 ml). Takto promytý katalyzátor byl vysušen v sušárně při 100 °C. Z usušeného katalyzátoru byly připraveny vzorky pro měření HRTEM a ke stanovení obsahu palladia (popis metody uveden v kapitole 2.2.).

3. VÝSLEDKY A DISKUZE

3.1 Příprava katalyzátoru

Katalyzátor pro Heckovu reakci studovaný v této práci byl připraven post-syntetickou modifikací dvoudimenzionálního zeolitu ITQ-2 [32] zakotvením donorových skupin $\equiv\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{NEt}_2$ [63]. Tato donorová skupina byla vybrána s ohledem na výsledky katalytických experimentů, kterých dříve dosáhl Demel a kol. [64]. Autoři ukázali, že tato donorová skupina je dobrým nosičem (ligandem) pro octan palladnatý a takto stabilizovaný katalyzátor účinně katalyzuje Suzukiho-Miyaurovu a Heckovu reakci. Dále se Demel a kol. zabývali vlivem poměru N/Pd imobilizovaných skupin a ukotveného palladia. Zjistili, že čím vyšší je poměr koordinovaných skupin tedy N/Pd, tím je vyšší katalytická aktivita, což je pravděpodobně způsobeno tím, že pevný nosič slouží k uskladnění kovových částic na povrch (stabilizace koordinací) a zároveň předchází agregaci aktivních kovových částic při vyšší reakční teplotě. U stejně modifikované SBA-15 s poměrem N/Pd = 17 byla konverze na stejné testovací reakci (včetně stejného množství použitého palladia, autoři použili o 10 °C vyšší reakční teplotu) po osmi hodinách téměř 80 %. Proto byl u katalyzátoru studovaného v této práci zvolen vyšší poměr N/Pd, který v mém případě činil 18. K podobným závěrům došel i P. Wang a kol. [65]. S ohledem na tyto závěry byl navržen katalyzátor **3**, jehož schéma přípravy je znázorněno na Obr. 3.1.



Obrázek 3.1 Schéma syntézy katalyzátoru.

Výchozí ITQ-2 byl aktivován kalcinací při 550 °C po dobu 7.5 h (kalcinační teplota byla dosažena z laboratorní teploty konstantním přírůstkem 1 °C·min⁻¹). Po kalcinaci zeolitu byla provedena chlorpropylace ITQ-2 podle článku Demela a kol. [61] za vzniku materiálu **1**. Chlorpropylace byla provedena (3-chlorpropyl)triethoxysilanem v toluenovém roztoku. Reakční směs byla refluxována pod argonovou atmosférou po dobu 16 h.

Před následnou aminací byl materiál **1** pod argonovou atmosférou sušen při 120 °C po dobu 3 h. Vysušený materiál byl poté „aminován“ reakcí s 2-(*N,N*-diethylamino)ethylaminem v toluenovém roztoku. Reakční směs byla refluxována po dobu 40h. V průběhu reakce vznikal amin hydrochlorid, který bylo nutné převést na volnou bázi směsí 25% vodného roztoku amoniaku a ethanolu (1:3). Po neutralizaci byl materiál **2** promyt do neutrální reakce supernatantu a získaný materiál byl ponechán k dosušení na vzduchu při laboratorní teplotě. Po aminaci bylo získáno pouze 2.6 g materiálu **2**. Vzhledem k použití centrifugace a polétavosti jemného práškovitého produktu jsou totiž ztráty získaného materiálu vysoké. Obsah donorových skupin je v materiálu **2** vyjádřeným obsahem dusíku. V porovnání s obdobně modifikovanou SBA-15 třikrát vyšší (vztaženo na N).

Konečný materiál **3** byl připraven palladací materiálu **2**. Palladace byla provedena octanem palladnatým v roztoku suchého dichlormethanu po dobu 12 h. Poté byl získaný materiál **3** zcentrifugován a promyt dichlormethanem (50 ml). Obsah uhlíku stanovený u materiálu **2** a **3** je prakticky stejný. Zároveň byl v materiálu **3** stanoven i obsah zbytkového chloru, aby mohlo být určeno pokrytí. Obsah zbytkového chloru byl stanoven jako $0.86 \text{ mmol}\cdot\text{g}^{-1}$. Pokud se z obsahu uhlíku stanoveném v materiálu **1** spočítá teoretické množství chloru ($2.36 \text{ mmol}\cdot\text{g}^{-1}$) a porovná se se zbytkovým množstvím chloru, je patrné, že chlorpropylové skupiny se naalkylovaly zhruba z 64 %. Možným vysvětlením proč nedošlo ke kompletní alkylaci může být to, že chlorpropylové skupiny „zapadly“ do vnitřní struktury ITQ-2 a nebyly tak přístupné aminaci. Tyto závěry korelují i s výrazným poklesem BET povrchu po modifikaci. Jinou možností je alkylace abou dusíkových atomů v $\text{Et}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$. Celkové pokrytí materiálu nicméně určit nelze, protože není známo původní množství dostupných hydroxylových skupin na povrchu ITQ-2.

3.2 Charakterizace připravených materiálů

3.2.1 Použité metody charakterizace

Připravené látky byly charakterizovány pomocí elementární analýzy, práškové rentgenové difrakce (XRD), infračervené spektroskopie (metoda DRIFTS) a měřením dusíkových adsorpčních/desorpčních izoterem. Povrch katalyzátoru před a po reakci byl navíc snímkován vysoce rozlišnou elektronovou transmisní mikroskopií (HRTEM). Vedlejší produkt vznikající při reakci byl charakterizován pomocí hmotnostní spektroskopie a porovnán s autentickým vzorkem.

Z připravených materiálů byly odebrány vzorky, na kterých byla provedena elementární analýza (EA), jejíž výsledky jsou shrnuty v Tab. 3.1. Výsledky jsou diskutovány v jednotlivých pasážích přípravy katalyzátoru.

Tabulka 3.1 Výsledky EA připravených materiálů.

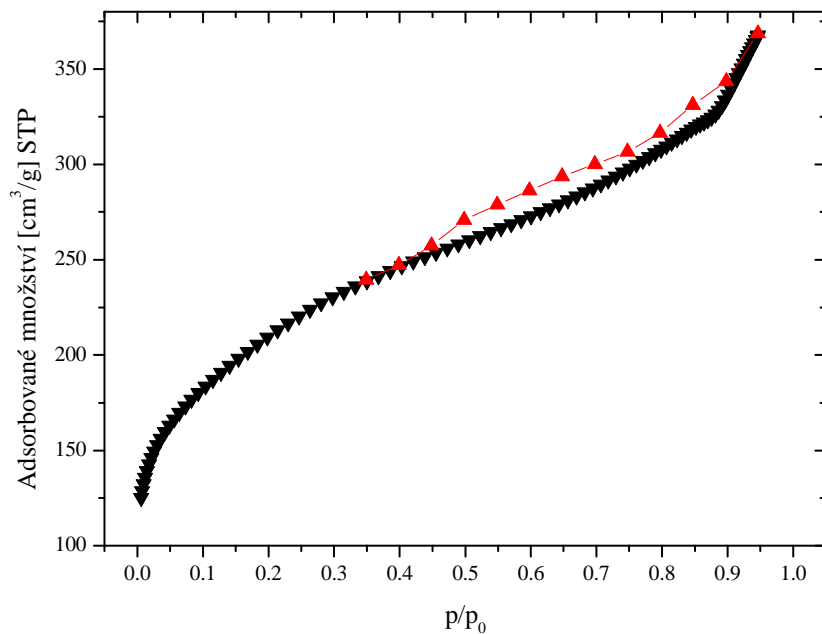
Materiál	Obsah C [mmol·g ⁻¹]	Obsah N [mmol·g ⁻¹]	Obsah Cl [mmol·g ⁻¹]	Obsah H [mmol·g ⁻¹]	Obsah Pd [mmol·g ⁻¹]
1	7.1	---	---	19.0	---
2	11.1	1.8	---	26.4	---
3	11.3	1.7	0.86	26.0	0.09

Vzorky byly dále charakterizovány pomocí měření adsorpčních/desorpčních izoterem. Výsledky jsou shrnuty v Tab. 3.2. BET povrch byl určen z adsorpčních izoterem s použitím BET teorie.

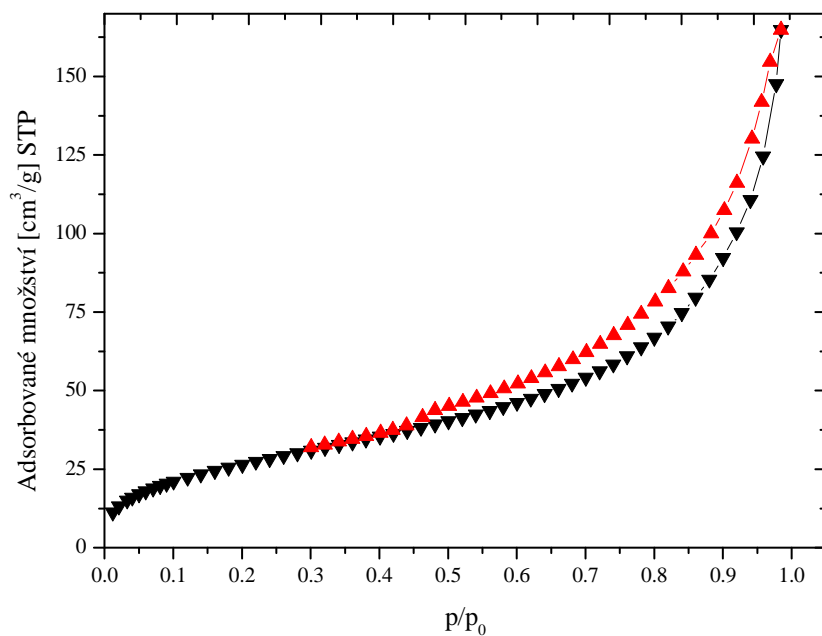
Tabulka 3.2 Texturní parametry připravených materiálů.

Materiál	BET povrch [m ² ·g ⁻¹]	V _{TOT} [cm ³ ·g ⁻¹]	V _{mikropórů} [cm ³ ·g ⁻¹]
ITQ-2	715	0.57	0.02
3	100	0.25	0

Adsorpční/desorpční izotermy byly měřeny pouze u materiálu před modifikací a u výsledného materiálu. Jednotlivé izotermy jsou znázorněny v samostatných grafech (Obr. 3.2 a Obr. 3.3), aby byly lépe patrné jejich tvary. Původní materiál má izotermu typu IV (Obr. 3.2.) s hysterézní křivkou H3 (klasifikováno dle IUPAC, 1985 [66]). Tato izoterma je konkávní k ose relativního tlaku, pak je zde lineární úsek, který se používá k určení objemu pórů, a u vysokých hodnot tlaků je izoterma konvexní. To indikuje tvorbu adsorbované vrstvy s narůstajícím tlakem. Když je rovnovážný tlak roven saturačnímu ($p/p_0 \rightarrow 1$), přechází adsorbovaná multivrstva na kapalinu. případně zmrzne. Izoterma vykazuje hysterezi, která je způsobena plněním prázdných pórů při tlaku závislém na rozměru pórů (dochází ke kapilární kondenzaci v mikropórech), vyprazdňováním pórů a kapilární kondenzací v mezivrstevnatém prostoru. Navíc z typu hysterézní smyčky (H3), která je charakteristická pro agregáty plochých částic je patrné, že se jedná o vrstevnatý materiál. Z měřených dat byly určeny objemy mikro- a mesopórů. Vzhledem k delaminované struktuře ITQ-2 však nebyly určeny „pravé“ mesopóry, ale v hodnotě pro mesopóry byl zahrnut i objem mezi jednotlivými vrstvami (Obr. 1.3 na straně 9). Proto byla použita metoda *t*-plot, která z uvedeného objemu mesopórů odstranila objem mezi vrstvami. V Tab. 3.2 je uveden pouze objem mikropórů a celkový objem pórů. Odečtením V_{tot} a V mikropórů pak získáme objem mezivrstev.



Obrázek 3.2 Naměřená adsorpční/desorpční izoterma pro výchozí ITQ-2. BET povrch: $715 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$. Adsorpce \blacktriangledown , desorpce \blacktriangle .

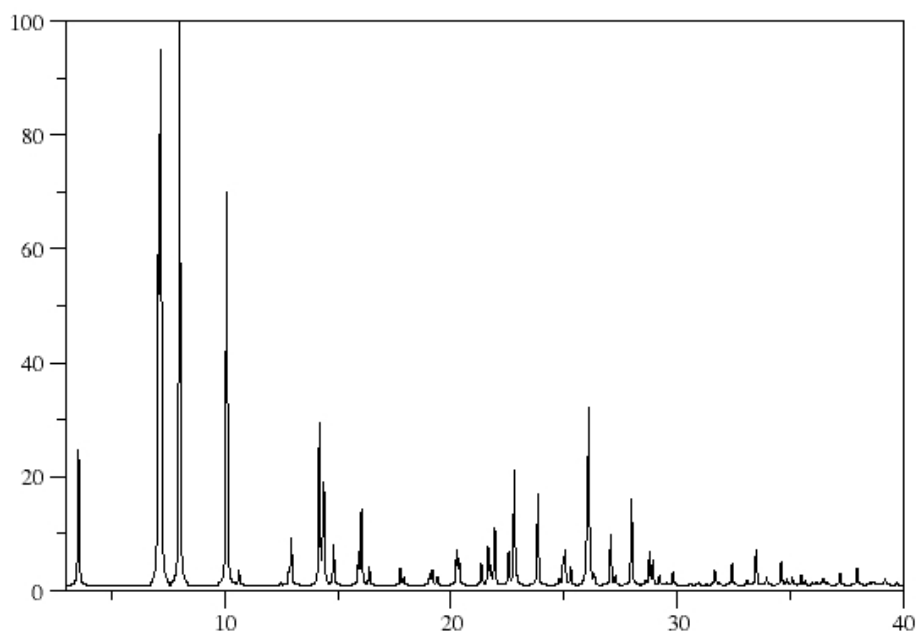


Obrázek 3.3 Naměřená adsorpční/desorpční izoterma pro materiál 3. BET povrch: $100 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$. Adsorpce \blacktriangledown , desorpce \blacktriangle .

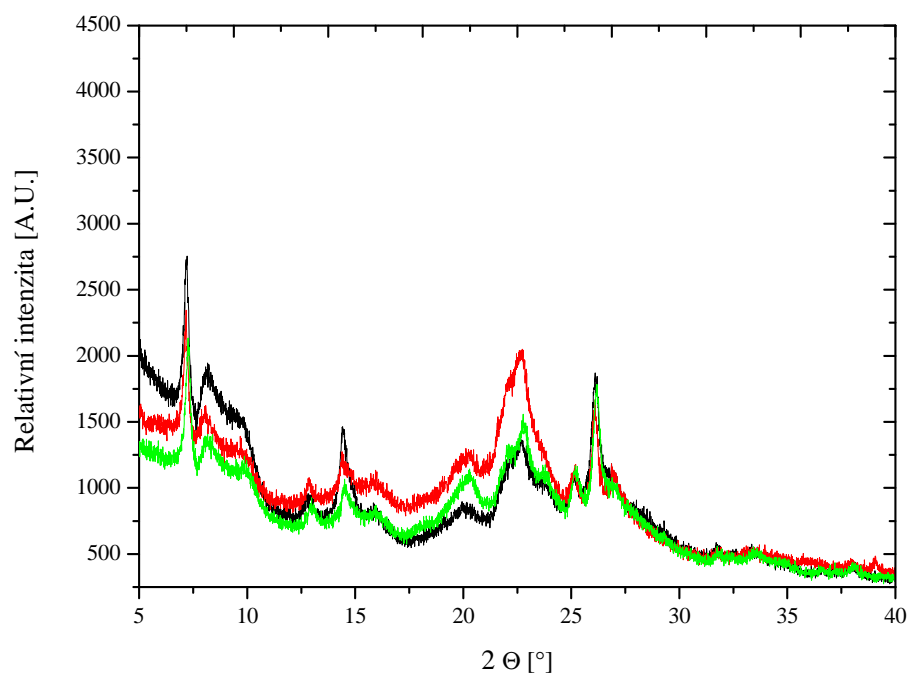
Po modifikaci došlo k výraznému snížení BET povrchu, což je pravděpodobně způsobeno tím, že na povrch jednotlivých křemičitanových vrstev byly ukotveny organické donorové skupiny. Ze struktury ITQ-2 (Obr. 1.3 na straně 9) je patrné, že se vrstvy modifikují ze všech stran, čímž zároveň dochází k vyššímu pokrytí povrchu donorovými skupinami v porovnání s obdobně modifikovanými molekulovými sítí jak již bylo zmíněno u výsledků elementární analýzy. Donorové skupiny tedy vyplní část prostoru mezi jednotlivými vrstvami a zároveň tak znepřístupní vnitřní strukturu materiálu (mikropóry). Ze získaných dat byl určen objem mesopórů $0.25 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$, který vysvětluje přítomnost hysterézní křivky na izotermě. Nejedná se však o „pravé“ mesopóry, ale o objem mezi vrstvami. Dalším důvodem tak výrazného snížení BET povrchu je to, že modifikací dochází k vyhlazení plochy povrchu ITQ-2, a že se nosič v průběhu modifikace rozkládá.

Jak jsem již zmínila v úvodu, ITQ-2 byl připraven z vrstevnatého prekurzoru MCM-22P oddálením jednotlivých vrstev hexadecyl-trimethylamonium bromidem a tetrapropylamonium hydroxidem. Delaminace se provádí umístěním reakční směsi do ultrazvukové lázně. Ze struktury materiálu MCM-22 (Obr. 1.4 na straně 10) je patrné, že v kyslíkových můstcích nejprve dojde k rozšíření a pak i následnému rozlámání struktury.

Protože se zvyšuje neuspořádanost struktury (vrstvy na sebe chaoticky popadají), dochází oproti původnímu difraktogramu MCM-22 (Obr. 3.4) k poklesu intenzity jednotlivých signálů. Rozšíření signálů indikuje, že došlo ke zmenšení velikosti krystalinitů (koherentních krystalických domén). V Obr. 3.5 jsou zobrazeny difraktogramy získaných materiálů bez oblasti nízkých úhlů, aby lépe vynikly jednotlivé difrakční píky. Při porovnání jednotlivých difraktogramů s původním difraktogramem prekurzoru je patrné, že signály, které byly v difraktogramu prekurzoru relativně intenzivní, jsou zachovány i v ostatních difraktogramech.

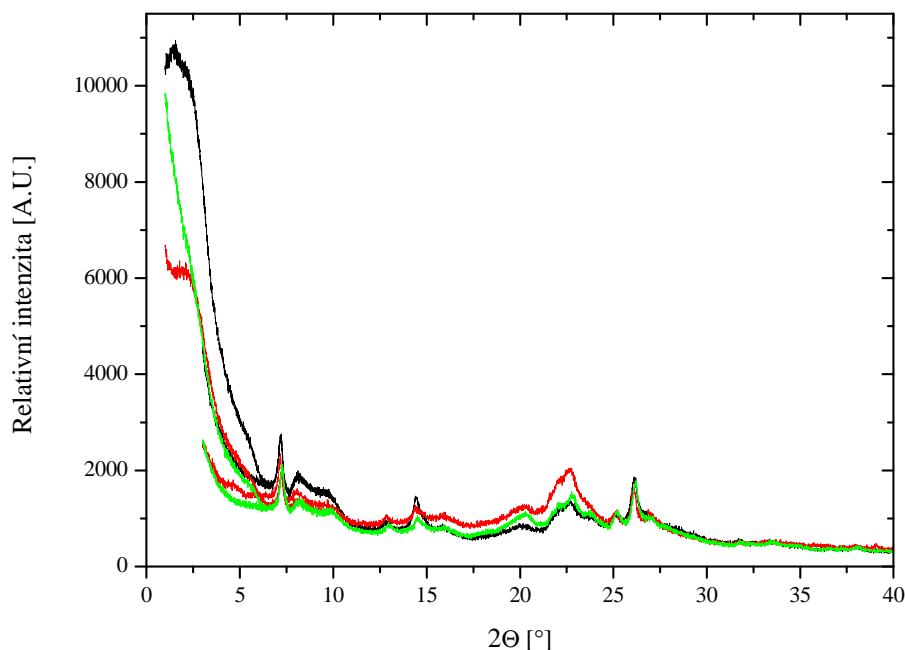


Obrázek 3.4 Difraktogram MCM-22. Převzato z literatury [22].



Obrázek 3.5 Difraktogramy připravených materiálů. Černá – ITQ-2, červená – 2, zelená – 3.

Oblast malých úhlů v difraktogramech je u každého materiálu jiná, což je způsobeno tím, že na sebe při přípravě materiálu popadaly jednotlivé vrstvy a mezivzrostová vzdálenost tak není všude stejná jako u obvyklých zeolitů.



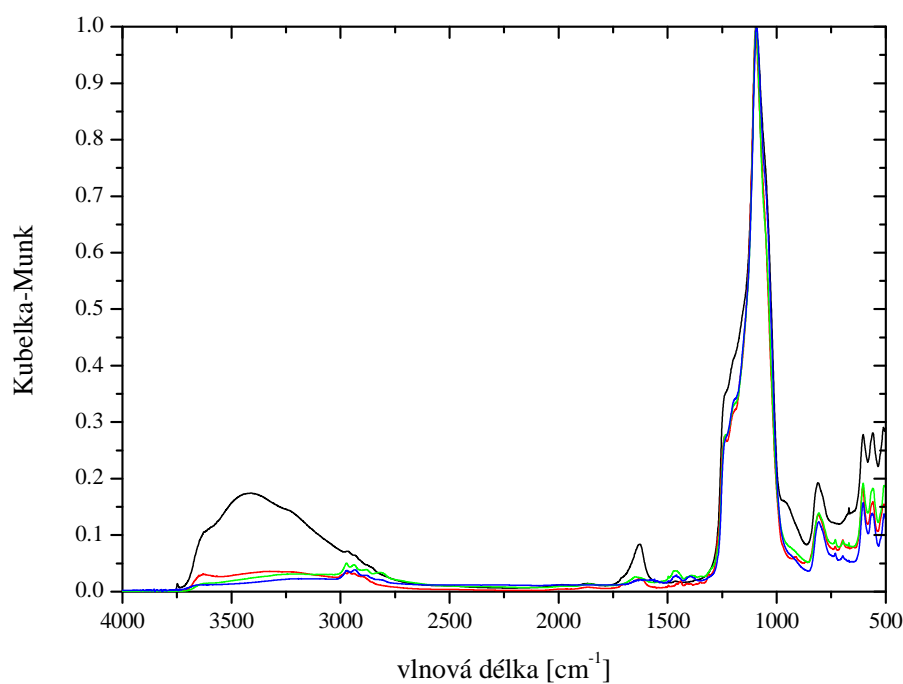
Obrázek 3.6 Difraktogramy připravených materiálů včetně oblasti s malými úhly. Černá – ITQ-2, červená – 2, zelená – 3.

Difraktogramy byly vyhodnoceny pomocí programu ZDS [67], získané tabulky jsou uvedeny v příloze. Z pozic signálů byly z Braggovy rovnice vypočítány mezivzrostové vzdálenosti, které byly porovnány s údaji pro MCM-22 [22]. Z porovnání hodnot signálů MCM-22 a ITQ-2 je patrné, že ve spektru ITQ-2 jsou zachovány signály, které byly v difraktogramu prekurzoru (Tab. 3.3). V difraktogramu materiálu 3 se nacházejí signály u stejných hodnot 2θ jako v případě ITQ-2.

Tabulka 3.3 Signály, které jsou zachovány v difraktogramu ITQ-2 z původního MCM-22.

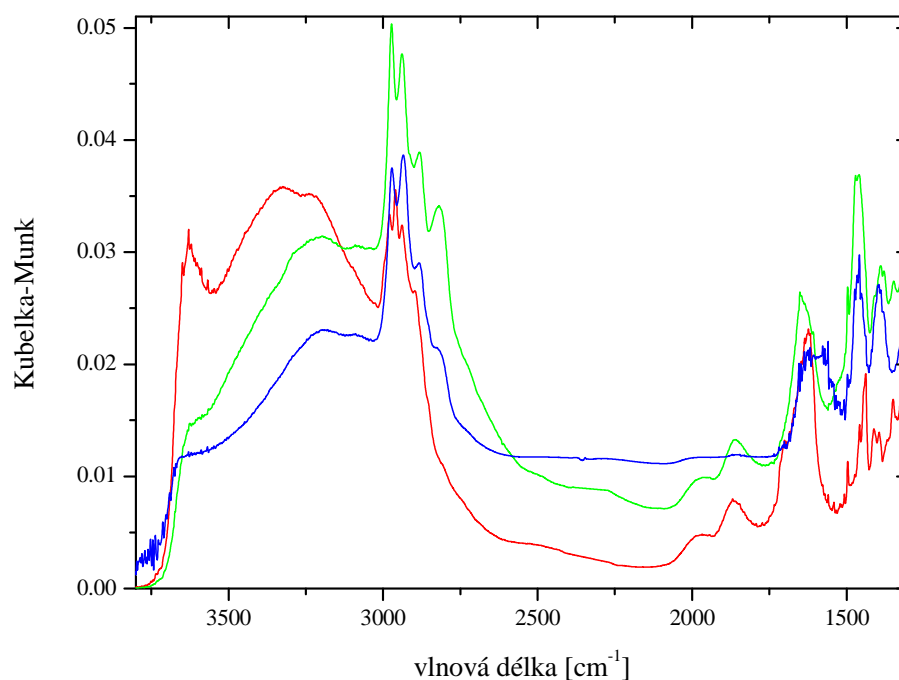
h	k	l	2θ [°]	d [Å]
1	0	0	7.18	12.3
1	0	1	8.01	11.0
1	0	3	12.84	6.9
2	0	0	14.34	6.2
1	0	4	15.92	5.6
2	2	0	25.05	3.6
1	0	7	26.01	3.4
3	3	0	37.97	2.4

Pro všechny připravené materiály byla změřena infračervená spektra metodou DRIFTS v rozsahu $4000-400\text{ cm}^{-1}$ s rozlišením 4 cm^{-1} . Tato spektra jsou uvedena v Obr. 3.7.



Obrázek 3.7 Infračervená spektra připravených materiálů včetně výchozího ITQ-2. Černá – ITQ-2, červená – 1, zelená – 2, modrá – 3.

V rozmezí $1400\text{--}400\text{ cm}^{-1}$ se nachází oblast otisku prstu (*finger print*), která je vhodná k identifikaci organických látek. Z naměřených spekter (Obr. 3.7) je patrné že u výchozího materiálu ITQ-2 v porovnání s modifikovanými materiály chybí pásy v oblasti 730 cm^{-1} , 697 cm^{-1} a 668 cm^{-1} , které přísluší pásům uhlíkového skeletu, deformačním vibračním skupin CH_3 a CH_2 skupiny. Kromě těchto chybějících pásů jsou spektra ITQ-2 a ostatních připravených materiálů v oblasti otisku prstu prakticky shodná. Z toho lze usuzovat, že nedochází ke strukturálním změnám nosiče a jedná se tudíž o stejné materiály.



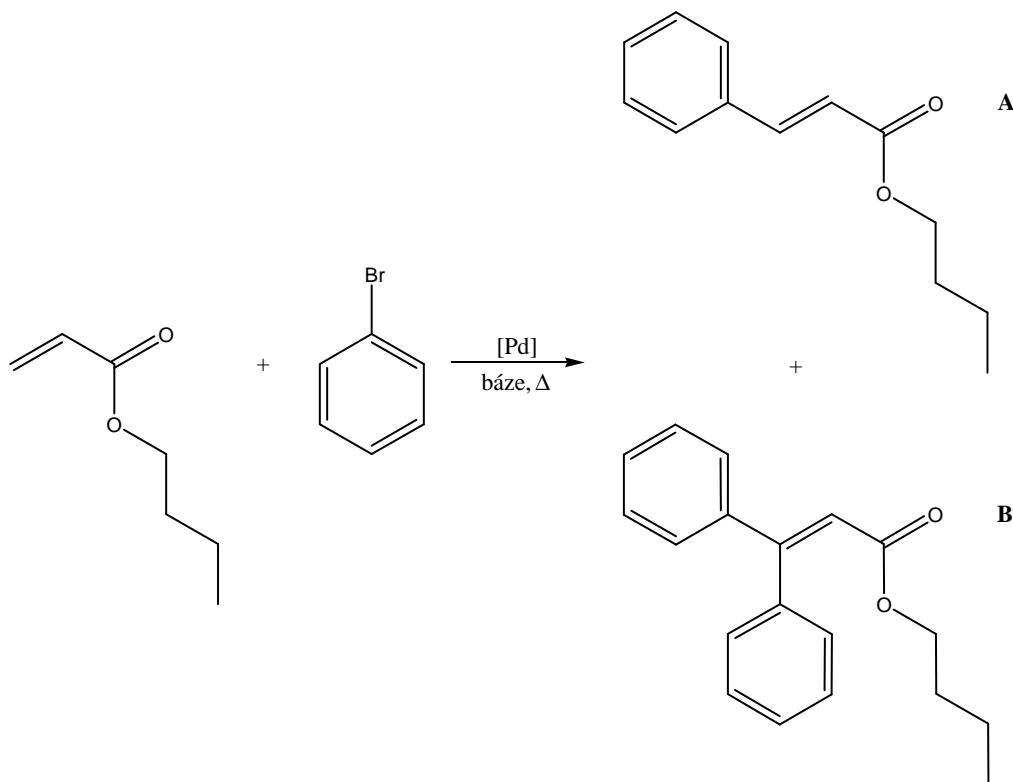
Obrázek 3.8 Infračervená spektra připravených materiálů v oblasti $4000\text{--}1200\text{ cm}^{-1}$. Červená – 1, zelená – 2, modrá – 3.

U původního materiálu **ITQ-2** je v oblasti $3700\text{--}3200\text{ cm}^{-1}$ silný pás stretching vibrace SiO—H skupiny. Další silný pás náležející skupině Si—O se nachází v oblasti $830\text{--}1110\text{ cm}^{-1}$. Tento silný pás (1093 cm^{-1}) je pozorován ve všech ostatních spektrech. Pro vyhodnocení průběhu syntézy jsem využívala oblast spektra mezi 4000 a 1500 cm^{-1} (Obr. 3.8), zejména oblast kolem 2900 cm^{-1} kde lze pozorovat slabé pásy C—H vibrací. U materiálu **1** se vyskytuje velmi slabý pás deformační nůžkové vibrace CH_2 skupiny u 1438 cm^{-1} . V průběhu modifikace dochází k nárůstu intenzit signálů vibrací CH_2 skupin a po aminaci jsou ve spektru patrné i signály koncových CH_3 skupin. Ze spektra

na Obr. 3.8 je zjevné, že u materiálu **2** (tedy po aminaci) má pás C—H vibrací čtyři vrcholy, které pravděpodobně přísluší valenční antisymetrické vibraci CH₃ skupiny (2972 cm⁻¹), valenční antisymetrické vibraci CH₂ skupiny (2938 cm⁻¹), symetrické valenční vibraci CH₃ skupiny (2882 cm⁻¹) a symetrické vibraci CH₂ skupiny (2819 cm⁻¹). Dále se ve spektru materiálu **2** nachází nůžková vibrace NH₂ skupiny při 1651 cm⁻¹. U materiálu **2** je ve spektru ještě patrná deštníková vibrace CH₃ skupin při 1380 cm⁻¹. Další signál, který je možné ve spektrech přiřadit je pík kolem 1630 cm⁻¹, který pravděpodobně přísluší adsorbované vodě. [68, 69].

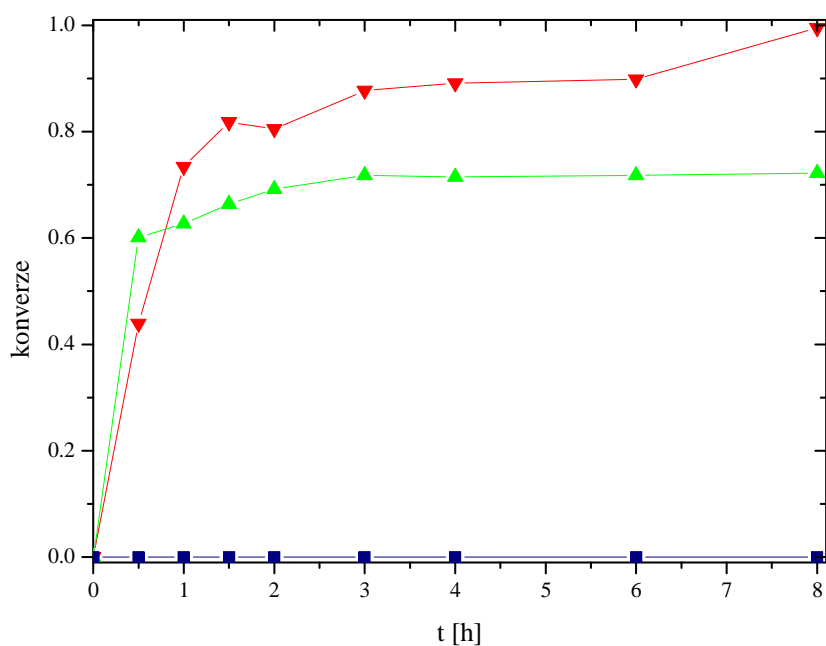
3.3 Katalytické experimenty

Jako testovací reakce byla zvolena Heckova reakce brombenzenu a *n*-butyl-akrylátu za vzniku butyl-cinnamátu (**A**) (Obr. 3.9) s vnitřním standardem *n*-dodekanem. Ve schématu testovací reakce je jako sloučenina **B** označen vedlejší produkt, vznikající dvojnásobnou arylací.



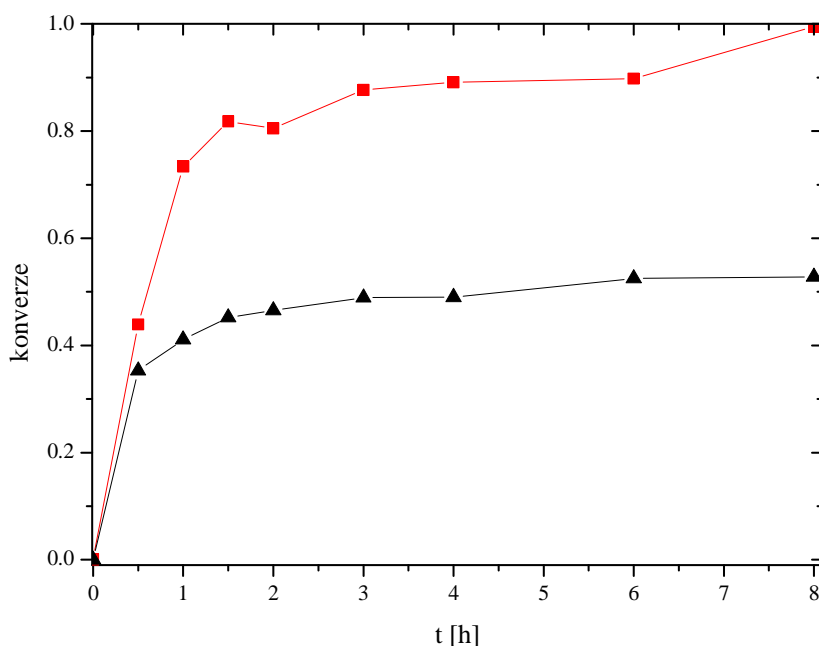
Obrázek 3.9 Zvolená testovací reakce se znázorněným žadaným (**A**) a vedlejším produktem (**B**).

Na začátku katalytických experimentů bylo potřeba najít vhodný vnitřní standard, Původně použitý mesitylen i dekalín se totiž v průběhu reakce ze směsi odpařovaly. Proto byly ostatní reakce provedeny v přítomnosti *n*-dodekanu. Následně byl zkoumán vliv reakční teploty. Pilotní experiment byl proveden při 140 °C v DMF s octanem sodným (p.a. bezvodý) jako bází. Výsledky experimentu však ukázaly, že za této teploty reakce neprobíhá, proto byla reakční teplota zvýšena na 150 °C, při které byly následně prováděny všechny experimenty. Dále jsem se zaměřila na optimalizaci použitého rozpouštědla (Obr. 3.10). Experimenty byly provedeny v tributylaminu, DMF a DMA a s trihydrátem octanu sodného jako bází. Značným překvapením bylo, že reakce v tributylaminu vůbec neprobíhala. Možným vysvětlením může být fakt, že tributylamin je relativně měkká báze, která podle HSAB teorie (viz níže) velmi dobře koordinuje vyluhované palladium a v reakční směsi pak nejsou dostupné aktivní katalytické částice. Reakce v DMF probíhala o něco lépe než v DMA. Zatímco v DMF byla konverze po 8 h 99.5 %, v případě DMA bylo dosaženo pouze konverze 72 %.



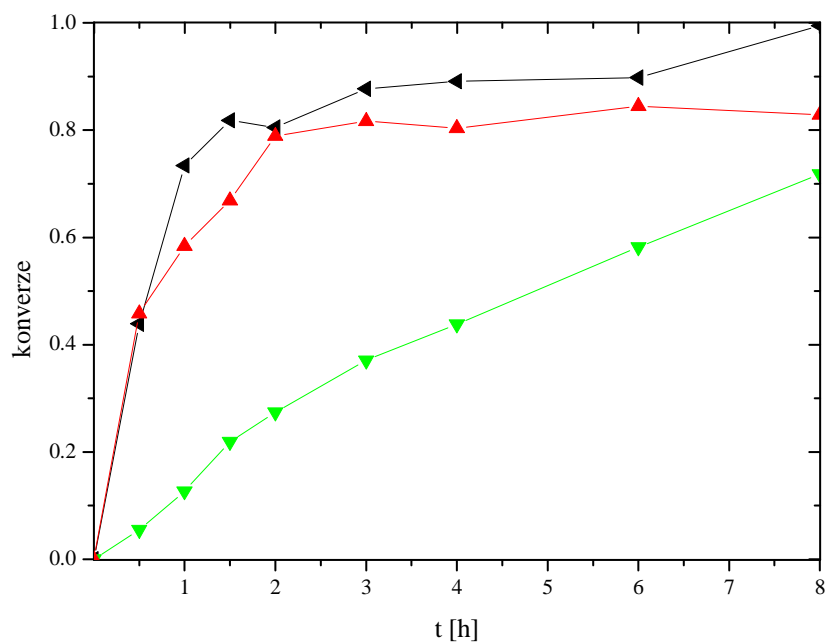
Obrázek 3.10 Závislost stupně konverze na čase pro testovací reakci prováděnou v různých rozpouštědlech při 150 °C s 0.5 mol.% Pd a s CH₃COONa·3H₂O jako bází: tributylamin (■), DMA (▲), DMF(▼).

Vzhledem k dosaženým výsledkům byly další experimenty prováděny jen v bezvodém DMF. Sledovala jsem především vliv báze. Protože octan sodný je relativně hygroskopická látka, začala jsem se zabývat vlivem hydrátové vody na průběh reakce. Jako prvotní experiment byl proveden experiment s taveným octanem sodným a s trihydrátem octanu sodného (Obr. 3.11). Zajímavým zjištěním bylo, že při použití bezvodé báze byly dosaženy nižší konverze než při použití zmíněného definovaného hydrátu.

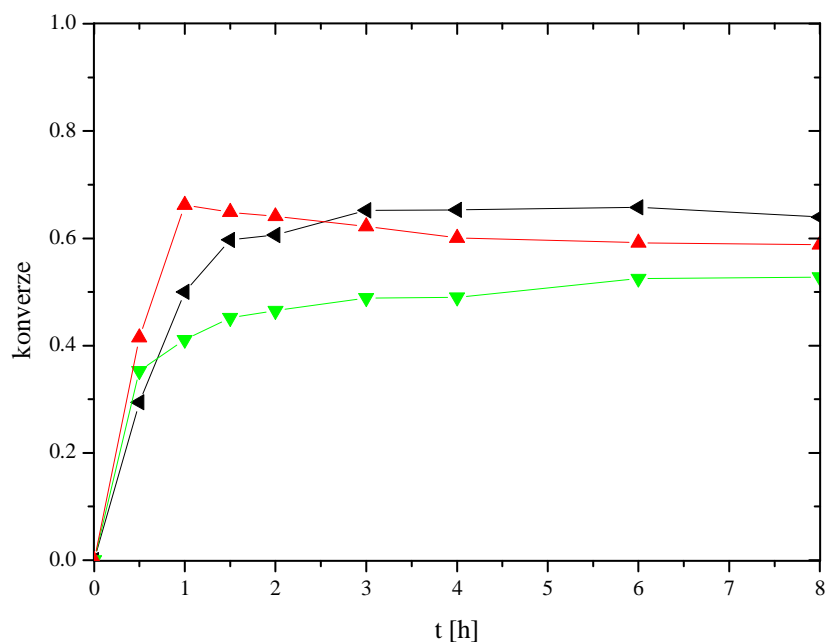


Obrázek 3.11 Stupeň konverze v taveném CH₃COONa (▲) a CH₃COONa·3H₂O (■) v DMF při 150 °C a s 0.5 mol% Pd.

Dále bylo testováno působení různých hydratovaných a bezvodých bází. Jako další testované báze byly zvoleny fosforečnan a uhličitan sodný. Jak je patrné z Obr. 3.12 a Obr. 3.13, nejlepší konverze byla v případě hydrátů opět dosažena v přítomnosti hydratovaného octanu. Mezi bezvodými bázemi si na druhé straně nejhůře vedl celkem překvapivě tavený octan sodný.



Obrázek 3.12 Stupeň konverze v modelové Heckově reakci prováděné v DMF při 150 °C s 0.5 mol% Pd a za použití hydratovaných bází. Na₂CO₃·10H₂O (▼), CH₃COONa·3H₂O (▲), Na₃PO₄·12H₂O (▲).



Obrázek 3.13 Stupeň konverze v modelové Heckově reakci prováděné v DMF při 150 °C s 0.5 mol% Pd a za použití bezvodých bází. CH₃COONa (▼), Na₃PO₄ (▲), Na₂CO₃ (▲).

Zaměříme-li se podrobněji na pořadí reaktivity v bezvodých systémech a v systému s definovaným množstvím hydrátové vody, zjistíme, že v případě reakcí kde byly použity bezvodé báze, je pořadí dosažených konverzí následující:

fosforečnan (64 % / 8 h) > uhličitan (59 % / 8 h) > bezvodý octan sodný (53 % / 8 h).

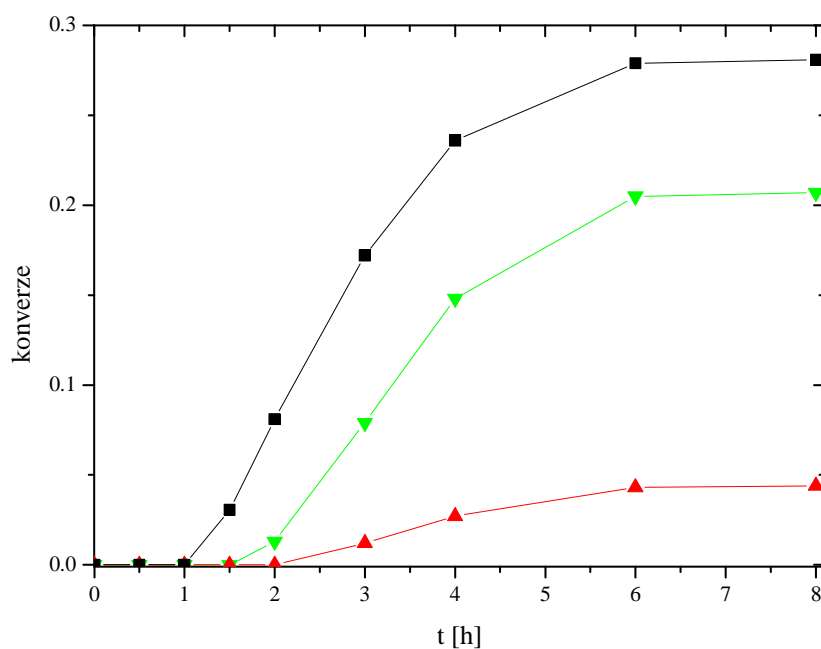
U systémů, kde byly použity báze s definovaným množstvím hydrátové vody, je přehozeno pořadí octanu a fosforečnanu. Nejlepších výsledků za použití hydratované báze tak bylo dosaženo při použití trihydrátu octanu sodného jako báze (99.5 % konverze / 8 h), zatímco nejhorších výsledků dosahoval dodekahydrát fosforečnanu sodného (72 % / 8 h). Při použití dekahydrátu uhličitanu sodného činila dosažená konverze 83 % po osmi hodinách reakce.

Katalytická aktivita katalyzátoru zjevně záleží na tom, jaký je výluh aktivních palladiových částic do roztoku. Obsahuje-li reakční směs nějakou sloučeninu, která dobře koordinuje palladnaté ionty, zvýší se rozsah výluhu a tím i katalytická aktivita katalyzátoru [21]. Palladnaté komplexy jsou díky elektronové konfiguraci d^8 obvykle čtvercově planární. Čtvercové uspořádání je sice stericky méně výhodné než tetraedrické, ale elektronová konfigurace d^8 preferuje toto uspořádání. Orbital $d_{x^2-y^2}$ je zde totiž silně protivazebný a zůstává volný, což stabilizuje právě planární uspořádání. Palladnaté komplexy mají mírný sklon k adičním reakcím a ke zvýšení koordinačního čísla na 5 nebo 6. V případě použití hydratovaných bází pravděpodobně přistupuje ke koordinaci ještě hydrátová voda.

Podle Pearsonovy teorie měkkých a tvrdých kyselin a bází (Hard Soft Acid Base Theory [70]) jsou palladnaté ionty měkké kyseliny. Rozdělení částic na měkké a tvrdé je závislé na plošné hustotě náboje ($q/4\pi r^2$). Tvrdými jsou podle této teorie označovány částice, které jsou malé, relativně vysoce nabitě a slabě polarizovatelné. Jako měkké částice jsou na druhé straně označeny velké částice, které se nacházejí v nízkém oxidačním stavu a jsou silně polarizovatelné. Podle této teorie fosforečnan není tak tvrdá báze jako uhličitan a octan. Z toho důvodu je pravděpodobně upřednostňována koordinace fosforečnanových aniontů před koordinací octanu nebo uhličitanu.

Pořadí reaktivity jednotlivých katalyzátorů v bezvodém systému by mohlo být ovlivněno i rozpustností báze v systému a tedy i dostupností báze v průběhu reakce. Nejlepší rozpustnou bází v DMF bude pravděpodobně octan sodný, protože relativní hustota náboje částic je malá a proto je rozpustnost v nepolárních rozpouštědlech v porovnání s ostatními bázemi pravděpodobně největší. Rozpustnost uhličitanu sodného je $3.8 \text{ g}\cdot\text{l}^{-1}$ [71]. Rozpustnost fosforečnanu sodného stejně jako rozpustnost octanu sodného tabelována není, takže ji lze pouze odhadnout na základě relativního náboje částic. Fosforečnanový anion má větší relativní náboj než uhličitanový anion

a lze tedy očekávat, že bude rozpustný hůře. Z toho by se dalo usoudit, že rozpustnost bází v systému bude stoupat v pořadí: fosforečnan < uhličitan < octan. Z Obr. 3.13 je patrné, že čím větší je rozpustnost báze, tím horší konverze je dosažena. Dále je patrné, že při použití bezvodých bází dochází v průběhu reakce k poklesu konverze, což je způsobeno vznikem dvakrát fenylovaného produktu (sloučenina **B** v Obr. 3.9), který byl jasně identifikován pomocí GC-MS. Proto byl připraven vedlejší produkt, aby množství vznikajícího vedlejšího produktu mohlo být kvantifikováno (Obr. 3.14).



Obrázek 3.14 Stupeň konverze vznikajícího vedlejšího produktu v Heckově reakci v DMF při 150 °C za použití bezvodých bází. Na₃PO₄ (▼), CH₃COONa (▲), Na₂CO₃ (■).

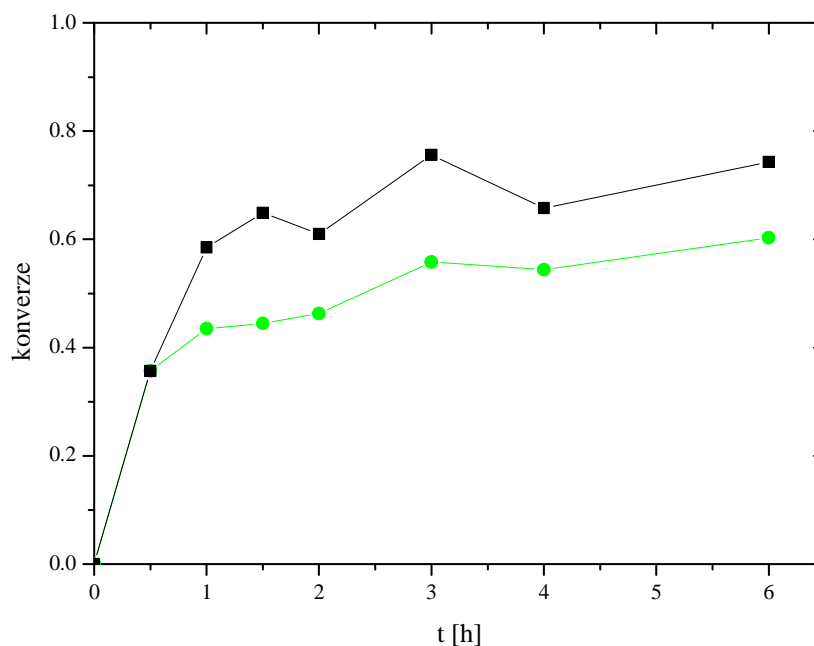
V dalším katalytickém experimentu byl stanoven výluh palladia po reakci. Jako systém, v kterém se kvantifikovalo množství vyluhovaného palladia byl zvolen systém s trihydrátem octanu sodného jako bází a to jak ve stechiometrickém poměru, tak i v nadbytku (1.5 mmol) v DMF při 150 °C. Po ukončení reakce byla reakční směs zcentrifugována a supernatant byl odebrán ke stanovení vyluhovaného obsahu palladia v roztoku. Pevný podíl byl promyt DMF (2 x 5 ml) a poté ethanol (4 x 5 ml). Promytý katalyzátor byl dosušen v sušárně při 100 °C. Takto recyklovaný katalyzátor byl použit na stanovení obsahu palladia a HRTEM-měření.

Tabulka 3.4 Výsledky stanovení obsahu palladia ve výluhu a v recyklovacích katalyzátorech.

	Obsah Pd ve výluhu [mg·ml ⁻¹]	Obsah Pd v pevné fázi [mmol·g ⁻¹]
Stechiometricky	0.001	0.086
Nadbytek NaOAc	0.010	0.089
Původní kat.	---	0.090

Ze stanovených hodnot lze vyvodit, že pokud jsou báze a brombenzen použity ve stechiometrickém množství, je množství vyluhovaného palladia zanedbatelné. Při použití brombenzenu a báze v nadbytku dochází ke zdesetinásobení množství vyluhované palladia do roztoku, což omezuje možnost recyklace takového katalyzátoru. Teoreticky by měl obsah palladia stanovený v roztoku a použitém katalyzátoru v součtu dát původní množství palladia stanovené v původním katalyzátoru. Důvodem, proč v součtu u katalyzátoru použitého ve stechiometrické směsi nevyjde hodnota stanovená pro katalyzátor před reakcí, je, že v supernatantu bylo velmi nízké množství palladia blížící se detekčnímu limitu použité metody, takže měřením se získávají malá a relativně nepřesná čísla. I přes to, že v případě systému se stechiometrickým poměrem reaktantů dochází k zanedbatelnému výluhu, nejedná se o zcela vhodný katalyzátor pro tuto reakci, protože je dosaženo pouze 49% konverze po osmi hodinách. Katalyzátor použitý s nadbytkem brombenzenu a báze sice dosahuje téměř 100% konverze, ale dochází k tak velkému výluhu (11%), že recyklace katalyzátoru bez snížení katalytické aktivity v čase nebude možná. V porovnání s komerčně dostupným Pd/C, který byl testován v Heckově reakci dochází k výluhu nad 14 % [74]. Z recyklovaných katalyzátorů byly dále měřeny difraktogramy, aby byla zjištěna přítomnost kovového palladia v katalyzátoru a aby byla prověřena případná degradace materiálu (viz dále).

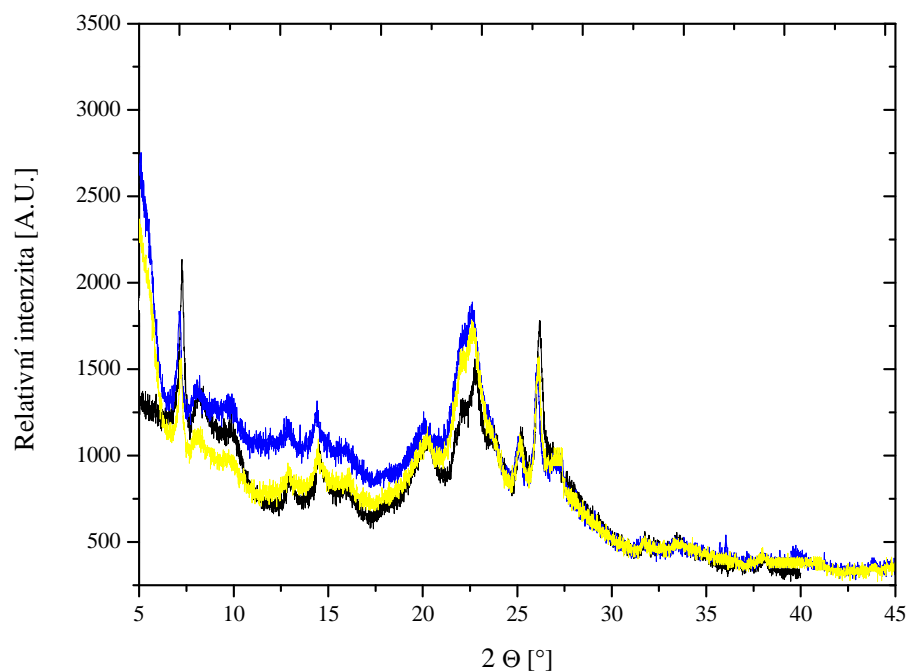
Posledním experimentem byl filtrační test za horka a takzvaný Hg-test. Filtrační test byl proveden na nejlépe probíhajícím experimentu, tedy pro reakci v DMF s trihydrátem octanu sodného jako bází. Experiment byl proveden s poloviční koncentrací oproti ostatním experimentům tak, že po třiceti minutách byla z reakční směsi odebrána polovina objemu reakční směsi, která byla přefiltrována přes PTFE filtr do dusíkem propláchnuté reakční baňky. Výsledky filtračního testu jsou znázorněny v Obr. 3.15.



Obrázek 3.15 Stupeň konverze v modelové Heckově reakci prováděné v DMF při 150 °C s 0.25 mol % Pd za použití trihydrátu octanu sodného jako báze ve filtračním testu. Filtrát (■), původní reakční směs (●).

Z Obr. 3.15 je patrné, že reakce probíhá i ve filtrátu, což je způsobeno tím, že připravený katalyzátor má homogenní „povahu“. V průběhu reakce dochází k vyluhování značného množství palladia do reakční směsi (viz tabulka 3.4, nadbytek NaOAc) ve formě rozpustných palladnatých částic [21], které jsou v roztoku stabilizovány přítomností trihydrátu octanu sodného. Modifikovaný povrch ITQ-2 zde tedy spíše slouží pouze jako zdroj rozpustných katalyticky aktivních palladnatých komplexů. Zpomalení reakční rychlosti původního systému lze vysvětlit tím, že ze systému byla odebrána značná část katalyticky aktivních částic.

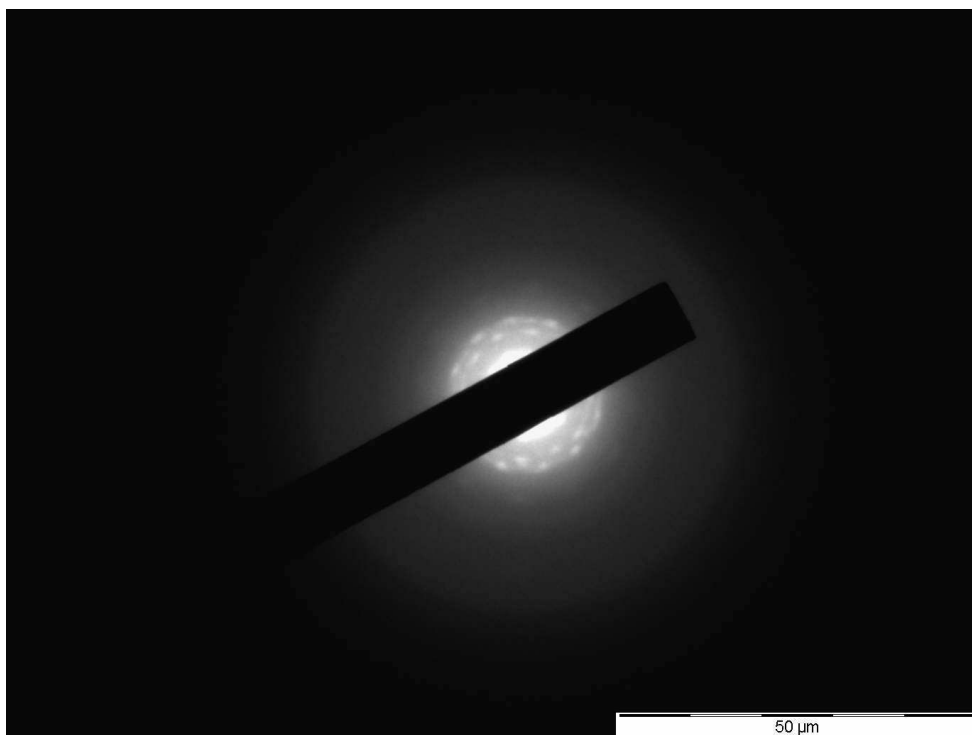
Hg-test byl proveden obdobně jako vybraný modelový experiment tedy s trihydrátem octanu sodného jako bazí a s poloviční koncentrací výchozích látek. Přítomná rtuť zcela selektivně zablokovala všechny katalyticky aktivní částice, takže reakce neprobíhala vůbec.



Obrázek 3.16 Difraktogram původního katalyzátoru (černá) a recyklovaného katalyzátoru použitého ve stechiometrické směsi (žlutá) a ve směsi s 1.5 násobným nadbytkem brombenzenu a báze (modrá).

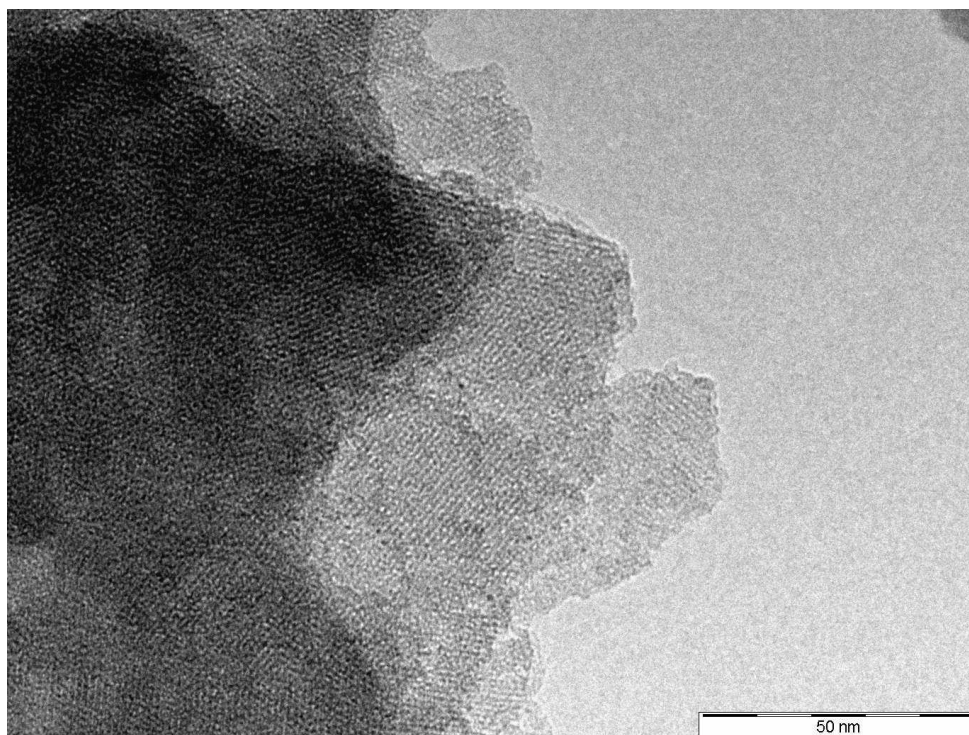
Z porovnání práškových difraktogramů katalyzátoru před a po reakci vyplývá, že struktura katalyzátoru zůstává nezměněna. Dále je evidentní, že se v difraktogramech nevyskytuje difrakce kovového palladia ($2\theta = 40^\circ$, rovina hkl (1 1 1)) [72]. Vzhledem k nízké koncentraci palladia v katalyzátoru byly od recyklovaných materiálů znovu změřeny difraktogramy i v oblasti $36.5 - 41.8^\circ 2\theta$. Ani zde nebyly nalezeny žádné difrakce kovového palladia ($2\theta = 40^\circ$, rovina hkl (1 1 1)). Katalyzátory před ani po reakci neobsahují žádné kovové částice palladia což bylo potvrzeno i pomocí HRTEM (viz dále).

HRTEM-měřeními byly snímkovány recyklované katalyzátory a původní katalyzátor. Cílem měření bylo získat informaci o morfologii materiálů a případné změně morfologie materiálu a vzniku nano/mikrokrystalů palladia. Od původního katalyzátoru byl zaznamenán obraz elektronové difrakce Obr. 3.17, z kterého je patrné, že materiál **3** si zachovává krystalickou strukturu.



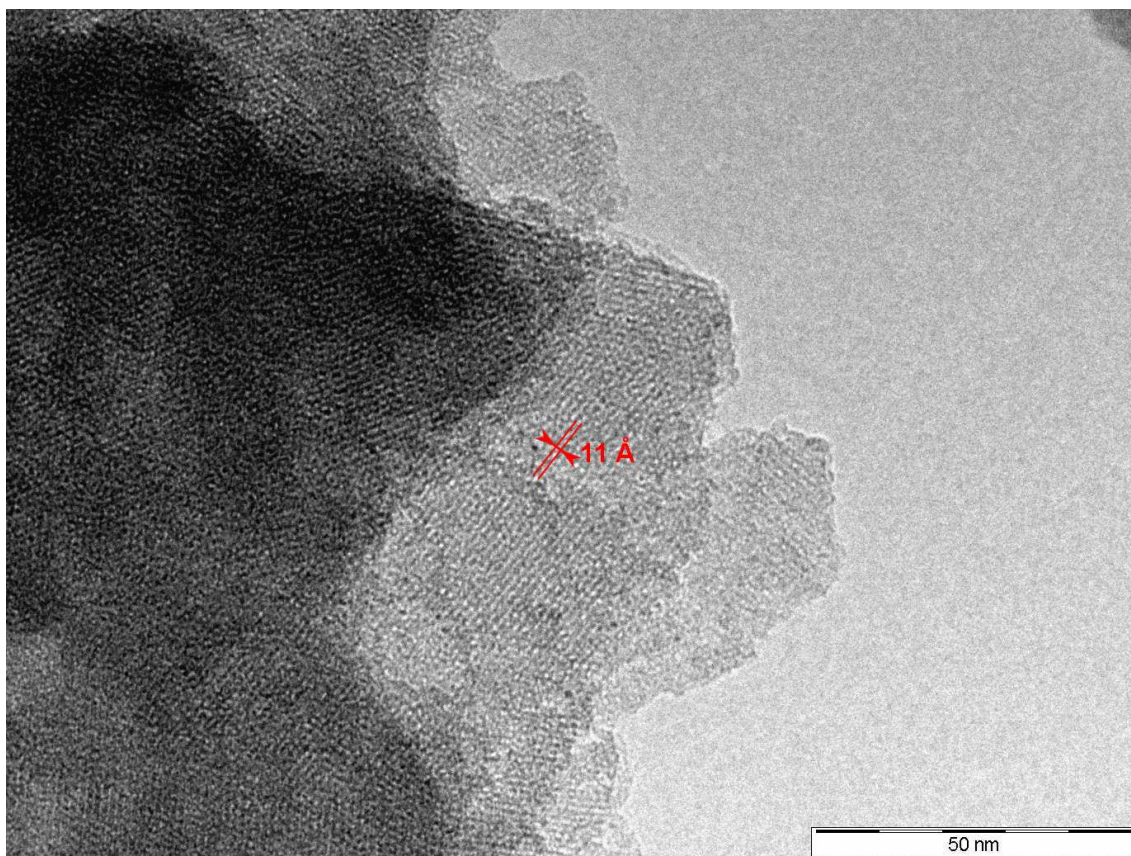
Obrázek 3.17 Obraz elektronové difrakce na materiálu **3** získaný pomocí HRTEM.

Z HRTEM mikrofotografie na Obr. 3.18 materiálu **3** lze usuzovat, že je materiál tvořen z desek, které jsou náhodně poskládány na sobě (čím tmavší místo v obrázku, tím je zde naskládáno více desek). Ze snímku není patrná ostrá štěpnost destiček. V některých místech je jasně pozorovatelná přímá mříž vzorku.



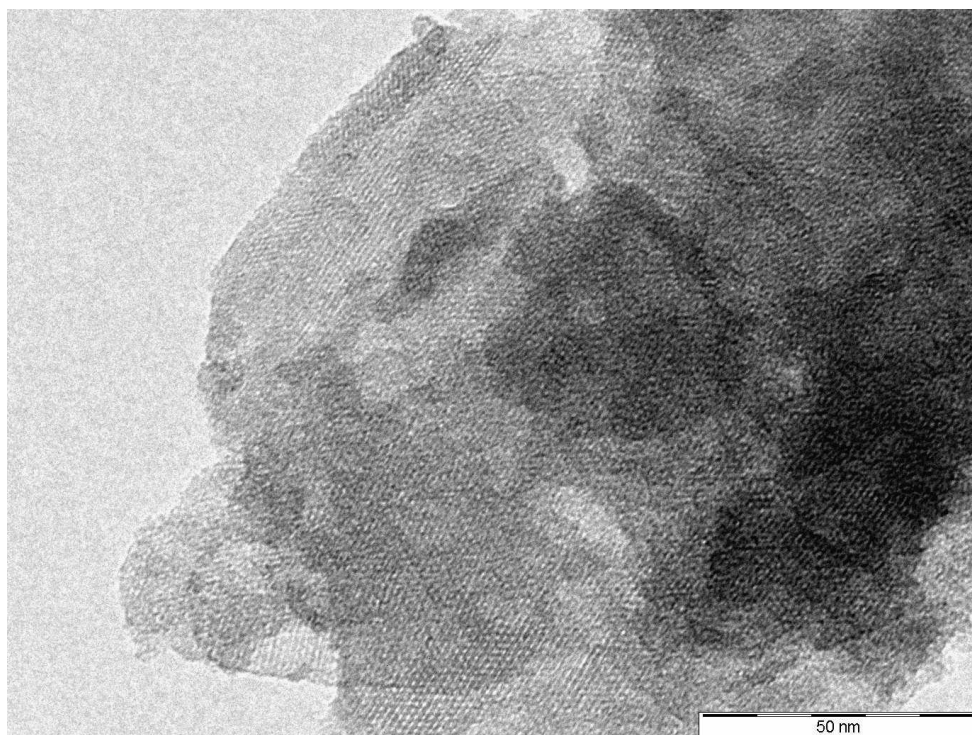
Obrázek 3.18 HRTEM snímek katalyzátoru před reakcí.

Z obrázku Obr. 3.19 byla odečtena mezirovinná vzdálenost (cca 11 Å). Hodnota mezirovinné vzdálenosti byla získána jako průměr ze tří měření. V každém z nich byla změřena šířka 20 sousedících rovin a byl proveden přepočet na jednu rovinu. Mezirovinná vzdálenost odpovídá v difraktogramu materiálu **3** píku $8.12^\circ 2\theta$, který odpovídá mezirovinné vzdálenosti 11 Å. Tento pík v difraktogramu MCM-22 odpovídá rovinám hkl (0 1 0). Lze tedy předpokládat, že i v difraktogramu materiálu **3** by to mohlo odpovídat rovinám hkl (0 1 0).



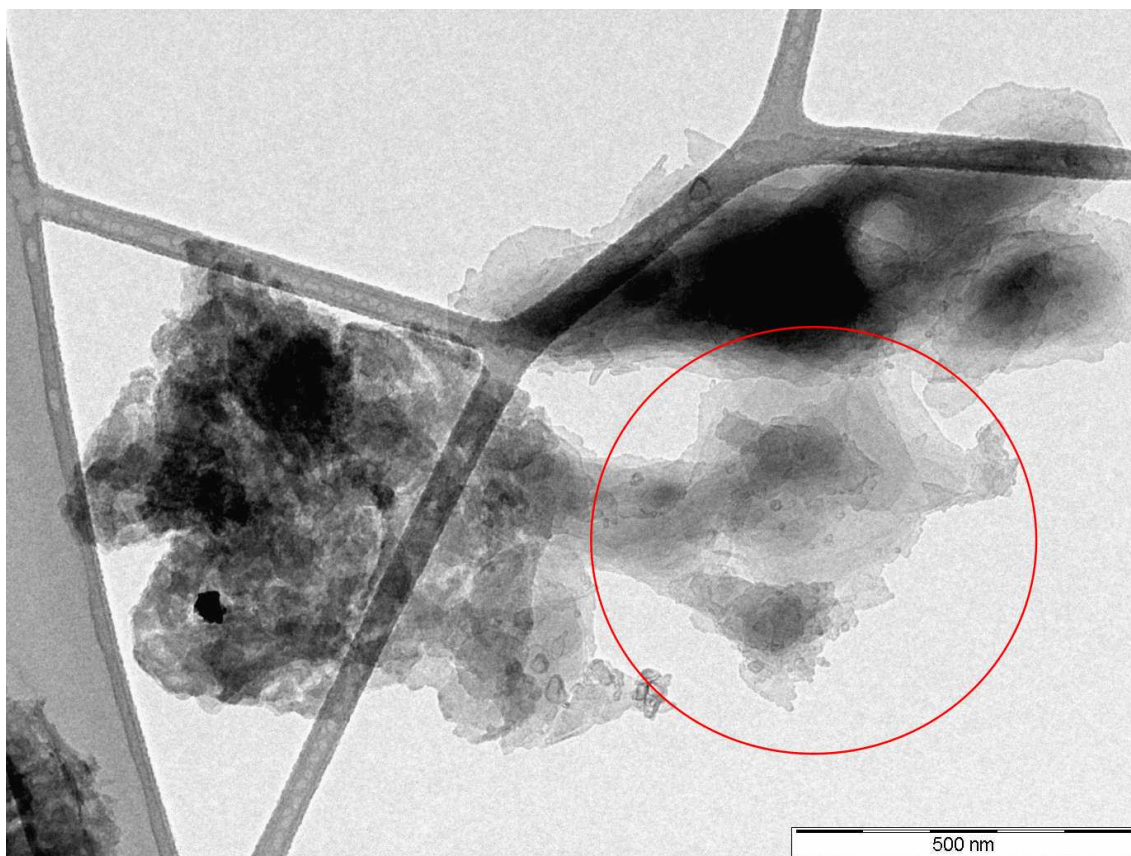
Obrázek 3.19 HRTEM snímek materiálu **3** reakcí se zvýrazněnými rovinami přímé mříže vzorku. Mezirovinná vzdálenost byla určena jako 11 Å.

U snímků katalyzátoru izolovaného po reakci s nadbytkem PhBr i NaOAc nebylo pozorováno shlukování částic, ani tvorba nano/mikrokrystalů palladia. Zároveň je patrné, že i při relativně vysoké reakční teplotě použité v průběhu reakce se výrazně nemění morfologie materiálu viz Obr. 3.20.



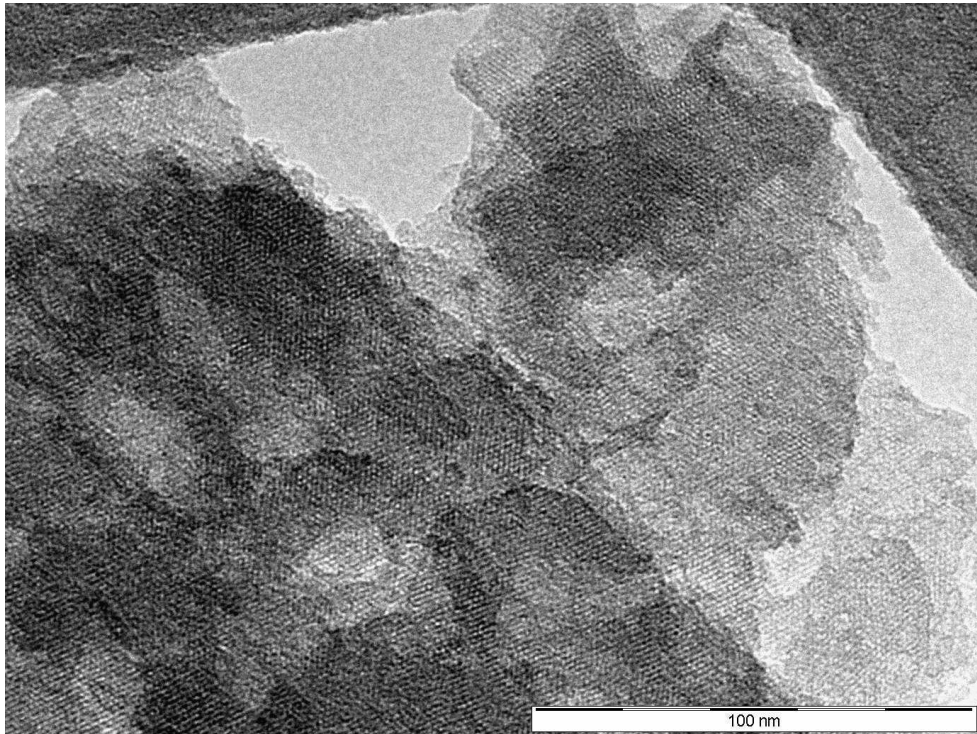
Obrázek 3.20 HRTEM-snímek recyklovaného katalyzátoru po reakci s nadbytkem PhBr i NaOAc.

Poslední vzorek studovaný pomocí HRTEM byl materiál recyklovaný po reakci se stechiometrickým množstvím PhBr i NaOAc. Z Obr. 3.21 lze opět usuzovat, že vzorek je tvořen deskami materiálu nosiče. Desky nemají výrazně ostré hrany.



Obrázek 3.21 HRTEM-snímek recyklovaného katalyzátoru po reakci se stechiometrickým množstvím PhBr i NaOAc. Mřížka na tomto snímku nepřísluší měřenému materiálu. Jedná se totiž o destičku „holey carbon“, na které byly vzorky měřeny.

Z následujícího detailního snímku recyklovaného katalyzátoru po reakci se stechiometrickým množstvím PhBr i NaOAc (Obr. 3.22) lze vyloučit vznik shluků palladiových částic a tvorbu palladiových krystalinitů. Případné krystaly palladia by se totiž ve snímku projevíly jako výrazně tmavší objekty s ostřejšími hranami. I zde je patrná destičkovitá morfologie materiálu, který stále zůstává krystalický.



Obrázek 3.22 HRTEM-snímek recyklovaného materiálu po reakci se stechiometrickým množstvím PhBr i NaOAc.

4. ZÁVĚR

Modifikací delaminovaného dvojrozměrného zeolitu ITQ-2 byl připraven nový katalyzátor pro Heckovu reakci. Povrch ITQ-2 byl nejprve modifikován organickými donorovými skupinami $\equiv\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{NEt}_2$ a získaný modifikovaný zeolit byl následně palladován pomocí octanu palladnatého. Připravený katalyzátor byl plně charakterizován (elementární analýza, měření adsorpčních/desorpčních izoterem, infračervená spektroskopie - metoda DRIFTS, prášková rentgenová difrakce, HRTEM) a testován v Heckově reakci brombenzenu s *n*-butyl-akrylátem. V průběhu katalytických experimentů byl testován vliv teploty, rozpouštědla, báze, množství použité báze a vliv hydrátové vody báze. Reakce za zvolených podmínek (reakce brombenzenu (1.5 mmol) s *n*-butyl-akrylátem (1.0 mmol) v DMF v přítomnosti 0.5 mol% Pd vzhledem k *n*-butyl-akrylátu) neprobíhá při 140 °C. Proto byly ostatní katalytické experimenty prováděny za vyšší teploty (150 °C) v DMF, protože v něm reakce dosahovala nejvyšších konverzí. Jako zcela nevhodná se ukázala rozpouštědla, která mohou silně komplexovat vyluhované palladium (tributylamin), protože pravděpodobně blokují katalyticky aktivní palladiové částice. V průběhu reakcí se jako zásadní ukázal vliv hydrátové vody v přidané bázi. Pokud reakční směs obsahovala definované množství hydrátové vody, obecně lze říci, že bylo dosahováno výrazně lepších konverzí než za použití definovaně bezvodých bází. Za použití definovaně bezvodých bází navíc docházelo ke vzniku nežádoucího dvakrát fenylovaného produktu, který v přítomnosti hydratovaných bází podle GC analýz nevznikal. Dále byl připravený katalyzátor podroben filtračnímu testu a Hg-testu, které měly ověřit chemickou podstatu katalyzátoru. Z provedeného filtračního testu vyplynulo, že připravený heterogenizovaný katalyzátor je homogenní povahy, protože reakce probíhala i v reakční směsi, která vznikla odebráním z reakční směsi s pevným katalyzátorem a následnou filtrací přes 0.45 μm PTFE filtr. Při Hg-testu došlo ke kompletní otravě katalyticky aktivních částic.

5. SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY

- [1] Anon, Recognizing the Best in Innovation: Breakthrough Catalyst, *R&D Magazine*, 20 (September 2005).
- [2] Market Reports: World Catalyst Market, *Acmite Market Intelligence* (June 2008).
- [3] Google Book: *U.S. Climate Change Technology Program: Technology Options for the Near and Long Term* (A compendium of Technology Profiles at Participating Federal Agencies), 56 (September 2005).
- [4] http://www.nobelprize.org/nobel_prizes/chemistry/laureates/ [online, 3.10.2012].
- [5] Noyori, R.: *Adv. Synth. Catal.*, **345**, 15 (2003).
- [6] US Pat. 7534921. Jäkel, C.; Paciello, R.: *Method for the Production of Optically Active Carbonyl*. 19.5.2009.
- [7] Pagliaro, M.; Pandarus, V.; Ciriminna, R.; Béland, F.; Carà, P. D.: *ChemCatChem*, **4**, 432 (2012).
- [8] Zang, C.; Manocchi, A. K.; Lee, B.; Yi, H.: *J. Mater. Chem.* **21**, 187 (2011).
- [9] Yi, S. S.; Lee, D. H.: *Tetrahedron Lett.* **48**, 6771 (2007).
- [10] Scheuermann, G. M.; Rumi, L.; Steurer, P.; Bannwarth, W.; Mülhaupt, R.: *J. Am. Chem. Soc.* **131**, 8262 (2009).
- [11] Chen, X.; Hou, Y.; Wang, H.; Cao, Y.; He, J.: *J. Phys. Chem. C* **112**, 8172 (2008).
- [12] Wight, A. P.; Davis, M. E.: *Chem. Rev.* **102**, 3589 (2002).
- [13] Vinu, A.; Hossain, K. Z.; Agira, K.: *J. Nanosci. Nanotechnol.* **3**, 347 (2005).
- [14] Zamboulis, A.; Moitra, N.; Moreau, J. J. E.; Cattoën, X.; Man, M. W. C.: *J. Mater. Chem.* **20**, 9522 (2010).
- [15] Beck, J. S.; Vartuli, J. C.; Roth, W. J.; Leonowicz, M. E.; Kresge, C. T.; Schmitt, K. D.; Chu, C. T. W.; Olson, D. H.; Sheppard, E. W.: *J. Am. Chem. Soc.* **114**, 10834 (1992).
- [16] Zhao, D.; Huo, Q.; Feng, J.; Chmelka, B. F.; Stucky, G. D.: *J. Am. Chem. Soc.* **120**, 6024 (1998).
- [17] WO Pat. 98/06665. Roth, W. J.: *Synthesis of M4IS* 1998.
- [18] Shylesh, S.; Schünemann, V.; Thiel, W. R.: *Angew. Chem. Int. Ed.* **49**, 3428 (2010).
- [19] Wang, Z.; Shen, B.; Aihua, Z.; He, N.: *Chem. Eng. J.* **27**, 113 (2007).
- [20] Zhao, F.; Bhanage, B. M.; Shirai, M.; Arai, M.: *Chem. Eur. J.* **6**, 843 (2000).
- [21] Biffis, A.; Zecca, M.; Basato, M.: *Eur. J. Inorg. Chem.* **5**, 1131 (2001).
- [22] <http://izasc.ethz.ch/fmi/xsl/IZA-SC/ft.xsl> [online 6.10.2012].

- [23] Barrer, R. M.; Denny, P. J.: *J. Chem. Soc.*, 971 (1961).
- [24] Kerr, G. T.; Kokotailo, G. T.: *J. Am. Chem. Soc.* **83**, 4675 (1961).
- [25] US Pat. 3308069. Wadlinger, R. L.; Kerr, G. T.; Rosinski, E. J.: *Catalytic Composition of a Crystalline Zeolite*. 7.3.1976.
- [26] US Pat. 3702886. Argauer, J. R.; Landolt, G. R.: *Crystalline zeolite ZSM-5 and method of preparing the same*. 14.11.1972.
- [27] Corma, A.: *Chem. Rev.* **97**, 2373 (1997).
- [28] Ciesla, U.; Schüth, F.: *Microporous Mesoporous Mater.* **27**, 131 (1999).
- [29] Čejka, J.; Wichterlová, B.: *Catal. Rev. Sci. Eng.* **44**, 375 (2002).
- [30] Lawton, S. L.; Fung, A. S.; Kennedy, G. J.; Alemany, L. B.; Chang, C. D.; Hatzikos, G. H.; Lissy, D. N.; Rubin, M. K.; Timken, H. K. C.: *J. Phys. Chem.* **100**, 3788 (1996).
- [31] Roth, W. J.; Kresge, C. T.; Vartuli, J. C.; Leonowicz, M. E.; Funk, A. S.; McCullen, S. B.: *Stud. Surf. Sci. Catal.* **94**, 301 (1995).
- [32] Corma, A.; Fornés, V.; Pergher, S.; Maesen, T. L. M.; Buglass, J. G.: *Nature* **396**, 353 (1998).
- [33] (a) US Pat. 5229341. Kresge, C. T.; Roth, W. J.; Simmons, K. G.; Vartuli, J. C.: *Crystalline Oxide Material*. 20.7.1993 (b) Roth, W. J.: *Pol. J. Chem.* **80**, 703 (2006).
- [34] Corma, A.; Fornés, V.; Martínez-Triguero, J.; Pergher, S. B.: *J. Catal.* **186**, 57 (1999).
- [35] Corma, A.; Fornes, V.; Guil, J. M.; Pergher, S.; Maesen, T. L. M.; Buglass, J. G.: *Microporous Mesoporous Mater.* **38**, (2000).
- [36] Roth, W. J.; Čejka, J.: *Catal. Sci. Technol.* **1**, 43 (2011).
- [37] Langmuir, I.: *J. Am. Chem. Soc.* **38**, 2221 (1916).
- [38] Pechoušek, J.: *Měření plochy povrchu pevných látek a určování jejich porozity metodou sorpce plynu* (2010),
<http://fyzika.upol.cz/cs/system/files/download/vujtek/ostatni/BET.pdf>
[online 23.10.2012].
- [39] Lu, Q. G.; Zhao, X. S. eds.: *Nanoporous Materials: Science and Engineering*, Imperial College Press, Chapter 11, (2004).
- [40] a) Wurtz, A.: *Ann. Chim. Phys.* **44**, 275 (1855); b) Wurtz, A.: *Ann. Chem. Pharm.* **96**, 364 (1855).
- [41] Johansson Seechurn, C. C. C.; Kitching, M. O.; Colacot, T. J.; Snieckus, V.: *Angew. Chem. Int Ed.* **51**, 5062 (2012).

- [42] a) *Metal-Catalyzed Cross-Coupling Reactions* (Eds.: A. de Meijere, F. Diederich), Wiley-VCH, Weinheim, 2004; b) *Handbook of Organopalladium Chemistry for Organic Synthesis* (Eds.: E. Negishi, A. de Meijere), Wiley, New York, 2002.
- [43] a) Hills, I. D.; Fu, G. C.: *J. Am. Chem. Soc.* **126**, 13178 (2004); b) Barrios-Landeros, F.; Carrow, B. P.; Hartwig, J. F.: *J. Am. Chem. Soc.* **130**, 5842 (2008); c) *The Mizoroki-Heck Reaction* (Ed.: M. Oestreich), Wiley, Chichester, 2009.
- [44] a) Heck, R. F.: *J. Am. Chem. Soc.* **90**, 5518 (1968); b) Heck, R. F.: *J. Am. Chem. Soc.* **90**, 5526 (1968); c) Heck, R. F.: *J. Am. Chem. Soc.* **90**, 5531 (1968); d) Heck, R. F.: *J. Am. Chem. Soc.* **90**, 5535 (1968); e) Heck, R. F.: *J. Am. Chem. Soc.* **90**, 5538 (1968); f) Heck, R. F.: *J. Am. Chem. Soc.* **90**, 5542 (1968); g) Heck, R. F.: *J. Am. Chem. Soc.* **90**, 5546 (1968).
- [45] a) Mizoroki, T.; Mori, K.; Ozaki, A.: *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **46**, 1505 (1973); b) Mizoroki, T.; Mori, K.; Ozaki, A.: *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **44**, 581 (1971).
- [46] a) Dieck, H. A.; Heck, R. F.: *J. Am. Chem. Soc.* **96**, 1133 (1974); b) Heck, R. F.; Nolley, J. P.: *J. Org. Chem.* **37**, 2320 (1972).
- [47] Sato, Y.; Sodeoka, M.; Shibasaki, M.: *J. Org. Chem.* **54**, 4738 (1989).
- [48] Carpenter, N. E.; Kucera, D. J.; Overman, L. E.: *J. Org. Chem.* **54**, 5846 (1989).
- [49] Corey, E. J.; Guzman-Perez, A.: *Angew. Chem., Int. Ed.* **37**, 388 (1998).
- [50] Reviews: a) Heck, R. F.: *Org. React.* **27**, 345 (1982); b) Daves, G. D.; Hallberg, Jr. A.: *Chem. Rev.* **89**, 1433 (1989); c) de Meijere, A.; Meyer, F. E.: *Angew. Chem.* **106**, 2473 (1994); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **33**, 2379 (1994); d) Cabri, W.; Candiani, I.: *Acc. Chem. Res.* **28**, 2 (1995); e) Beletskaya, I. P.; Cheprakov, A. V.: *Chem. Rev.* **100**, 3009 (2000); f) Crisp, G. T.: *Chem. Soc. Rev.* **27**, 427 (1998).
- [51] J. G. deVries, *Can. J. Chem.* **79**, 1086 (2001).
- [52] a) Baader, R. R.; Baumeister, P.; Blaser, H. U.: *Chimia* **50**, 99 (1996); b) EP pat. 58404. Baumeister, P.; Seifert, G.; Steiner, H. 1994.
- [53] a) Shinkai, I.; King, A. O.; Larsen, R. D.: *Pure Appl. Chem.* **66**, 1551 (1994); b) King, A. O.; Corley, E. G.; Anderson, R. K.; Larsen, R. D.; Verhoeven, T. R.; Reider, P. J.; Xiang, Y. B.; Belley, M.; Leblanc, Y.; Labelle, M.; Prasit, P.; Zamboni, R. J.: *J. Org. Chem.* **58**, 3731 (1993).
- [54] a) DeVries, R. A.; Mendoza, A.: *Organometallics* **13**, 2405 (1994); b) DeVries, R. A.; Vosejka, P. C.; Ash, M. L.: *Chem. Ind.* **75**, 467 (1998).
- [55] Wallace, M. D.; McGuire, M. A.; Yu, M. S.; Goldfinger, L.; Liu, L.; Dai, W.; Shilcrat, S.: *Org. Process Res. Dev.* **8**, 738 (2004).
- [56] *DIFFRAC^{plus}* Evaluation Package Release 2003, BRUKER AXS, GmbH, Karlsruhe, Germany.

- [57] *Origin 7.5*. SR7, OriginLab Corporation, One roundhouse Plaza, Northampton, MA 01060, USA.
- [58] *OMNIC 7.1*, Thermo Nicolet, Corporation Madison, WI, USA.
- [59] Brunauer, S.; Emmett, P. H.; Teller, E.: *J. Am. Chem. Soc.* **60**, 309 (1938).
- [60] Lippens, B. C.; de Boer, J. H.: *J. Catal.* **4**, 319 (1965).
- [61] Demel, J.; Čejka, J.; Štěpnička, P.: *J. Mol. Catal. A: Chem.* **329**, 13 (2010).
- [62] Xu, D.; Lua, CH.; Chen, W.: *Tetrahedron* **68**, 1466 (2012).
- [63] Demel, J.; Sujandi; Park, S. E.; Čejka, J.; Štěpnička, P.: *J. Mol. Catal. A: Chem.* **302**, 28 (2009).
- [64] Demel, J.; Lamač, M.; Čejka, J.; Štěpnička, P.: *ChemSusChem* **2**, 442 (2009).
- [65] Wang, P.; Lu, Q.; Li, J.: *Mater. Res. Bull.* **45**, 129 (2010).
- [66] IUPAC Recommendations *Pure Appl. Chem.* **57**, 603 (1985).
- [67] Ondruš, P.: *ZDS, Software pro analýzu rtg práškových difrakčních záznamů*, verze 5.14 (1994).
- [68] Silverstein, R. M.; Webster, F. X.; Kiemle, D. J.: *Spectrometric Identification of Organic Compounds*, 7. vydání, Wiley, 2005.
- [69] Horák, M.; Papoušek, D.: *Infračervená spektra a struktura molekul, použití vibrační spektroskopie při určování struktury molekul*, Academia, Praha 1976.
- [70] Pearson, R. G.: *J. Chem. Educ.* **10**, 643 (1968).
- [71] Cella, J. A; Bacon, S. W.: *J. Org. Chem.*, **49** 1122 (1984).
- [72] Elektronická databáze PDF2 – Release 2011, ICDD, Pensilvania USA.
- [73] Bergmann, F.; Weizmann, M.; Dimant, E.; Patai, J.; Szmuskowitz, J.; *J. Am. Chem. Soc.* **70**, 1612 (1948).
- [74] Yin, L.; Liebscher, J.: *Chem. Rev.*, **107** (2007).

6. PŘÍLOHY

6.1 ZDS soubor pro výchozí ITQ-2

ZDS - System ver.5.17

11-12-2012 / 22:08

UNTITLED

UNTITLED

Profile Fitting

Sample: ITQ_2

Source: C:\ZDS\F\ITQ_2.ZDS

Source Parameters:

Step Size: 0.009 řžé
Start Angle: 3.000 řžé
End Angle: 39.839 řžé
Number of Points: 4335
Time per Step: 40.0 sec.
Wavelength: 1.54178 A Cu

Posit_2@	Posit_d	FWHM	Width	Height	Integral	R
7.1690	12.33027	0.2701	0.3339	100.000	58.696	99.9977
8.0924	10.92521	0.7122	0.6679	39.731	46.597	99.9869
9.8486	8.98064	0.0619	0.1129	13.172	2.647	99.9678
12.8327	6.89817	0.4711	0.5158	12.796	11.626	99.9957
14.3814	6.15863	0.4009	0.4802	55.323	46.692	99.9890
15.8400	5.59467	0.8746	0.7360	10.215	13.233	99.9946
19.9132	4.45854	0.7094	0.6330	7.581	8.412	99.9930
22.0407	4.03275	0.5776	0.8180	11.720	16.824	99.9646
22.6052	3.93329	0.2306	0.3692	22.151	14.367	99.9646
25.0945	3.54849	0.0714	0.0831	7.903	1.134	99.8987
26.0091	3.42574	0.3658	0.6377	89.194	100.000	99.8987
37.8558	2.37652	0.4311	0.5688	8.333	8.318	99.9883

Maximum Height: 18.60 cps Maximum Integral: 10.58 2@.cps

Profile-Shape-Parameters:

PSF: Pearson VII Background: Linear
Doublet: Yes Split: Yes Lp-correction: No
ConvergMode: Automatic ConvergParam= 2.53

6.2 ZDS soubor pro materiál 2

ZDS - System ver.5.17

11-17-2012 / 03:51

UNTITLED
UNTITLED

Profile Fitting

Sample: mat_2A

Source: C:\ZDS\F\mat_2A.ZDS

Source Parameters:

Step Size: 0.009 ř2é
Start Angle: 3.000 ř2é
End Angle: 45.347 ř2é
Number of Points: 4983
Time per Step: 40.0 sec.
Wavelength: 1.54178 A Cu

Posit_2@	Posit_d	FWHM	Width	Height	Integral	R
7.1465	12.36898	0.2498	0.3104	75.697	100.000	99.9989
8.0703	10.95500	0.0675	0.1208	13.657	7.109	99.9368
9.6738	9.14245	0.6492	0.5830	10.814	26.777	99.9973
12.8162	6.90703	0.5078	0.5702	18.172	44.076	99.9972
14.3541	6.17028	0.3121	0.4403	18.618	34.834	99.9965
14.7184	6.01837	0.3615	0.4719	5.964	12.085	99.9965
15.8696	5.58428	0.6732	0.6529	9.922	27.488	99.9955
20.1805	4.40007	0.6607	0.6527	14.381	39.810	99.9949
21.3667	4.15841	0.0863	0.1257	2.007	1.185	99.9822
22.0238	4.03580	0.3894	0.6021	14.270	36.493	99.9822
22.6320	3.92870	0.2916	0.4459	35.061	66.351	99.9822
25.0378	3.55639	0.3286	0.3640	20.234	31.280	99.9961
25.9781	3.42976	0.3014	0.3567	63.266	95.972	99.9963
27.2336	3.27444	0.1574	0.1932	100.000	82.227	99.9981
31.6216	2.82935	0.0570	0.1091	5.574	2.607	99.9752
33.5335	2.67228	0.0376	0.0536	3.289	0.711	99.9673
35.8482	2.50487	0.1835	0.2105	46.433	41.469	99.9905
37.7826	2.38095	0.5962	0.6072	6.800	17.536	99.9916
38.8974	2.31524	0.2305	0.2858	6.577	8.057	99.9828
40.9826	2.20213	0.1912	0.2236	24.972	23.697	99.9885
43.7557	2.06878	0.1631	0.2285	9.866	9.479	99.9834

Maximum Height: 17.94 cps Maximum Integral: 4.22 2@.cps

Profile-Shape-Parameters:

PSF: Pearson VII Background: Linear
Doublet: Yes Split: Yes Lp-correction: No
ConvergMode: Automatic ConvergParam= 2.59

6.3 ZDS soubor pro materiál 3

ZDS - System ver.5.17

11-12-2012 / 22:44

UNTITLED
UNTITLED

Profile Fitting

Sample: 3_Pdmat

Source: C:\ZDS\F\3_Pdmat.ZDS

Source Parameters:

Step Size: 0.009 ř2é
Start Angle: 3.000 ř2é
End Angle: 39.839 ř2é
Number of Points: 4335
Time per Step: 40.0 sec.
Wavelength: 1.54178 A Cu

Posit_2@	Posit_d	FWHM	Width	Height	Integral	R
7.2445	12.20184	0.2821	0.3846	100.000	96.629	99.9955
8.1219	10.88554	0.7685	0.8590	27.540	59.390	99.9955
9.9097	8.92532	0.8157	0.7180	15.847	28.571	99.9965
12.8922	6.86646	0.2119	0.3547	11.629	10.433	99.9456
14.4427	6.13263	0.3128	0.3487	19.744	17.335	99.9940
15.9448	5.55812	0.5004	0.5363	7.412	9.952	99.9959
21.9492	4.04934	0.2882	0.4684	22.364	26.324	99.9783
22.6822	3.92012	0.5877	0.9032	41.597	94.382	99.9783
23.7307	3.74924	0.3596	0.5836	13.674	20.064	99.9783
25.0910	3.54897	0.4505	0.5405	34.760	47.191	99.9940
26.0577	3.41946	0.3394	0.4268	93.227	100.000	99.9940
31.6579	2.82619	0.3009	0.3970	6.709	6.742	99.9855
33.3797	2.68424	0.7614	0.6878	6.837	11.717	99.9943
37.9046	2.37357	0.4539	0.6061	9.712	14.767	99.9861

Maximum Height: 15.65 cps Maximum Integral: 6.23 2@.cps

Profile-Shape-Parameters:

PSF: Pearson VII Background: Linear
Doublet: Yes Split: Yes Lp-correction: No
ConvergMode: Automatic ConvergParam= 2.51