



UNIwersytet Jagielloński
w Krakowie

Wydział Chemii

Zakład Technologii Chemicznej

Rozprawa doktorska

AKTYWNOŚĆ KATALITYCZNA UGRUPOWAŃ
N-HYDROKSYFTALIMIDOWYCH IMMOBILIZOWANYCH
NA NOŚNIKACH KOPOLIMEROWYCH
I KRZEMIONKOWYCH W AEROBOWYM UTLENIANIU
WĘGLOWODORÓW ALKILOAROMATYCZNYCH

TOMASZ BERNIAK

PROMOTOR PRACY:

PROF. DR HAB. PIOTR KUŚTROWSKI

Kraków 2022

*Składam serdeczne podziękowania Panu **prof. dr hab. Piotrowi Kuśtrowskiemu**
za opiekę naukową, inspirujące dyskusje naukowe, wyrozumiałość,
cierpliwość oraz za wszelką pomoc okazaną w trakcie realizacji tej pracy*

*Dziękuję **prof. Antoniowi Leyva Pérez** za opiekę naukową w trakcie stażu
odbytego na Politechnice w Walencji*

*Dziękuję **dr. Piotrowi Łątce** za życzliwość i pomoc w trakcie pracy laboratoryjnej*

*Dziękuję wszystkim Koleżankom i Kolegom,, Pracownikom, Doktorantom
i Studentom Zakładu Technologii Chemicznej za życzliwość oraz przyjazną
atmosferę sprzyjającą pracy*

*Szczególne podziękowania składam moim **Kochanym Rodzicom**
za wsparcie, możliwość rozwoju i podjęcia studiów doktoranckich oraz
za wiarę we mnie, która pomagała mi każdego dnia*

*Dziękuję również Bratu **dr. Krzysztofowi Berniakowi**
za nieocenioną pomoc, liczne dyskusje popularnonaukowe oraz
wsparcie w realizacji postawionych przed sobą celów*



UNIwersytet Jagielloński
w Krakowie

Niniejsza rozprawa doktorska została wykonana w ramach Programu Operacyjnego
Wiedza Edukacja Rozwój, nr projektu POWR.03.03.00-00-I004/16,
współfinansowanego ze środków Unii Europejskiej.



Unia Europejska
Europejski Fundusz Społeczny



Fundusze Europejskie
Wiedza Edukacja Rozwój

SPIS TREŚCI

1. WYKAZ WZORÓW I SKRÓTÓW	8
2. STRESZCZENIE	11
3. ABSTRAKT	13
4. WSTĘP TEORETYCZNY	15
4.1. Procesy utleniania związków organicznych	15
4.1.1. Znaczenie procesów utleniania związków organicznych.....	15
4.1.2. Mechanizm procesów selektywnego utleniania związków organicznych.....	17
4.2. N-hydroksyftalimid (NHPI) jako selektywny katalizator procesów utleniania związków organicznych	19
4.2.1. Synteza i właściwości NHPI.....	19
4.2.2. Zastosowanie NHPI.....	25
4.3. Immobilizacja ugrupowań NHPI na nośnikach stałych	40
4.3.1. Depozycja NHPI na drodze adsorpcji	41
4.3.2. Tworzenie grup funkcyjnych NHPI na etapie syntezy katalizatora	43
4.3.3. Zakotwiczenie struktur NHPI na ukształtowanej powierzchni nośnika.....	44
5. CEL PRACY	59
6. CZĘŚĆ EKSPERYMENTALNA	61
6.1. Synteza materiałów	61
6.1.1. Ugrupowania N-hydroksyftalimidowe wbudowane w strukturę kopolimeru z diwinylobenzenem i styrenem.....	61
6.1.1.1. Synteza estru diizopropylowego kwasu 4-winyloftalowego.....	61
6.1.1.2. Kopolimeryzacja estru diizopropylowego kwasu 4-winyloftalowego ze styrenem i diwinylobenzenem	62
6.1.1.3. Formowanie ugrupowań N-hydroksyftalimidowych w strukturze kopolimerów	66
6.1.2. Ugrupowania N-hydroksyftalimidowe zdeponowane na powierzchni nośników krzemionkowych	67
6.1.2.1. Synteza nośników krzemionkowych.....	67
6.1.2.2. Modyfikacja powierzchni SiO ₂ metodą grafting-from oparta na strategii sprzęgania Hecka pomiędzy halogenkowymi pochodnymi NHPI a grupami winylowymi	68
6.1.2.3. Modyfikacja powierzchni SiO ₂ metodą grafting-from oparta na strategii sprzęgania Hecka pomiędzy halogenkowymi pochodnymi NHPI zabezpieczonymi grupą benzyłową a grupami winylowymi	70
6.1.2.4. Modyfikacja powierzchni SiO ₂ metodą grafting-onto oparta na szczepieniu etoksylanowych pochodnych NHPI.....	73

6.1.2.5.	Modyfikacja powierzchni SiO ₂ metodą grafting-onto opartą na szczepieniu etoksylanowych pochodnych NHPI zabezpieczonych grupą benzylową	75
6.1.2.6.	Modyfikacja powierzchni SiO ₂ metodą grafting-onto opartą na szczepieniu grup 4-chlorodimetylosililoftalowych jako prekursorów NHPI	77
6.2.	Charakterystyka fizykochemiczna materiałów	79
6.2.1.	Spektroskopia w podczerwieni FT-IR	79
6.2.2.	Spektroskopia fotoelektronów wzbudzonych promieniowaniem rentgenowskim (XPS)	80
6.2.3.	Spektroskopia magnetycznego rezonansu jądrowego (NMR).....	81
6.2.4.	Spektroskopia UV-Vis-DR	82
6.2.5.	Dyfraktometria rentgenowska (XRD).....	84
6.2.6.	Niskotemperaturowa adsorpcja azotu	85
6.2.7.	Analiza termograwimetryczna (TG)	87
6.2.8.	Analiza elementarna (EA).....	88
6.2.9.	Analiza stopnia pęcznienia	89
6.2.10.	Oznaczanie zawartości aktywnych grup NHPI na drodze testowej reakcji hydroaminacji	90
6.3.	Testy katalityczne w aerobowym utlenianiu związków organicznych	93
7.	WYNIKI	98
7.1.	Generowanie aktywnych katalitycznie ugrupowań N-hydroksyftalimidowych w strukturze kopolimeru z diwinylobenzenem i styrenem.....	98
7.1.1.	Koncepcja metody syntezy katalizatorów kopolimerowych zawierających ugrupowania NHPI	98
7.1.2.	Kontrola przebiegu modyfikacji struktur kopolimerowych.....	99
7.1.3.	Charakterystyka fizykochemiczna katalizatorów kopolimerowych zawierających ugrupowania NHPI	100
7.1.4.	Aktywność katalityczna struktur kopolimerowych zawierających ugrupowania NHPI w procesie aerobowego utleniania <i>p</i> -metyloanizolu i innych węglowodorów aromatycznych.....	110
7.1.5.	Mechanizm reakcji aerobowego utleniania <i>p</i> -metyloanizolu na katalizatorach kopolimerowych zawierających ugrupowania NHPI	118
7.1.6.	Stabilność katalizatorów kopolimerowych zawierających ugrupowania NHPI w procesie aerobowego utleniania <i>p</i> -metyloanizolu	123
7.1.7.	Podsumowanie	127
7.2.	Formowanie ugrupowań N-hydroksyftalimidowych na powierzchni krzemionki SBA-15 metodą <i>grafting-from</i> i <i>grafting-onto</i> z użyciem sprzęgania Hecka	130
7.2.1.	Strategia syntezy <i>grafting-from</i> i <i>grafting-from-Bn</i>	131

7.2.1.1.	Koncepcja syntezy katalizatorów SBA-15_VTS_NHPI-g.from i SBA-15_VTS_NHPI-g.from-Bn	131
7.2.1.2	Kontrola przebiegu syntezy katalizatorów SBA-15_VTS_NHPI-g.from i SBA-15_VTS_NHPI-g.from-Bn	132
7.2.1.3	Charakterystyka fizykochemiczna katalizatorów SBA-15_VTS_NHPI-g.from i SBA-15_VTS_NHPI-g.from-Bn	136
7.2.2	Strategia syntezy <i>grafting-onto</i> i <i>grafting-onto-Bn</i>	140
7.2.2.1	Koncepcja syntezy katalizatorów SBA-15_VTS_NHPI-g.onto i SBA-15_VTS_NHPI-g.onto-Bn	140
7.2.2.2.	Kontrola przebiegu syntezy katalizatorów SBA-15_VTS_NHPI-g.onto i SBA-15_VTS_NHPI-g.onto-Bn.....	141
7.2.2.3.	Charakterystyka fizykochemiczna katalizatorów SBA-15_VTS_NHPI-g.onto i SBA-15_VTS_NHPI-g.onto-Bn.....	144
7.2.3.	Wyniki testów katalitycznych	149
7.2.4.	Podsumowanie.....	155
7.3.	Formowanie ugrupowań N-hydroksyftalimidowych na powierzchni mezoporowatych krzemionek oparte na szczepieniu prekursora (4-chlorodimetylosililo)ftalowego	157
7.3.1	Koncepcja syntezy katalizatorów SBA-15_xNHPI-y.....	158
7.3.2.	Kontrola przebiegu syntezy katalizatorów SBA-15_xNHPI-y.....	158
7.3.3.	Charakterystyka fizykochemiczna katalizatorów SBA-15_xNHPI-y.....	161
7.3.4.	Wyniki testów katalitycznych	168
7.3.5.	Wpływ porowatości nośnika krzemionkowego na przebieg depozycji grup NHPI i aktywność katalityczną serii materiałów SiO ₂ _xNHPI	180
7.3.6.	Podsumowanie.....	187
8.	PODSUMOWANIE I WNIOSKI KOŃCOWE.....	190
9.	SPIS RYSUNKÓW, TABEL I SCHEMATÓW	197
10.	BIBLIOGRAFIA	205
11.	DODATKI.....	213
12.	SPIS WYSTĄPIEŃ KONFERENCYJNYCH	227
13.	SPIS PUBLIKACJI.....	230

1. WYKAZ WZORÓW I SKRÓTÓW

(CH₃O)₃B – boran trimetylu
[bmim][PF₆] – heksafluorofosforan butylometyloimidazoliniowy
[bmin][CF₃SO₃] – trifluorometanosulfonian 1-butylo-3-metyloimidazoliowy
[bmin][Cl] – chlorek 1-butylo-3-metyloimidazoliowy
[bmin][OcOSO₃] – siarczan oktylu 1-butylo-3-metyloimidazoliowy
AC – węgiel aktywny
Ac₂O – octan acetylu
acac – acetyloaceton
AcOEt – octan etylu
AcOH – kwas octowy
AIBN – chlorek 2,2-azobis(2-metylopropionoamidynowy)
AMS – 2-fenylopropen
APA – kwas 4-aminoftalowy
APTES – (3-aminopropylo)trietoksysilan
BnCl – chlorek benzylu
BOC₂O – diwęglan di-*tert*-butylu
BPDA – [5,5'-bi-2-benzofuran]-1,1',3,3'-tetron
BPO – nadtlenek dibenzoilowy
BrDPE – 4-bromoftalan-diizopropylu
BrPAC – mieszanina kwasu 4-bromoftalowego z solami amonosodowymi i disodowymi
C₁₆TMACl – chlorek heksadecylotrimetyloaminowy
C₂H₄Br₄ – 1,1,2,2-tetrabromoetan
CaH₂ – wodorek wapnia
CD₃Cl – deuterowany acetonitryl-*d*₃
CH₃Cl – chlorometan
CH₃PhSO₃H – kwas 4-metylobenzenosulfonowy
CHCl₃ – trichlorometan
CO – tlenek węgla(II)
Co(acac)₂ – acetyloaceton kobaltu(II)
Co(C₆H₅CO)₂ – difenyl kobaltu(II)
Co(OAc)₂ – octan kobaltu(II)
Co(OAc)₂·4H₂O – octan kobaltu(II) tetrahydrat
CO₂ – tlenek węgla(IV)
CoCl₂ – chlorek kobaltu(II)
Co salen – kompleks N,N-bis(salicyliden) etylenodiiminokobaltu(II)
Cu(OAc)₂ – octan miedzi(II)
CuCl₂ – chlorek miedzi(II)
CuI – jodek miedzi(I)
DBU – 1,8-diazabicyklo[5.4.0]undek-7-en
DCC – N,N'-dicykloheksylokarbodiimid
DCM – dichlorometan
DH – nanocząstki diamentu
DIEA – N,N-diizopropylloetyloamina
DMAC – dimetyloacetamid
DMF – dimetyloforamid
DMPA – 4-(N,N-dimetyloamino)pirydyna
DVB – diwinylobenzen

EA – analiza elementarna
EDCl – 1-etylo-3-(3-chlorowodorek dimetyloaminopropyl)karbodiimidu
EGDE – eter diglicydylowy glikolu etylenowego
EGDMA – bis(2-metyloprop-2-enian) etano-1,2-diylu
Et₂O – eter dietylowy
Et₃N – trietyloamina
Et₃SiH – trietylosilan
EtOAc – octan etylu
EtOH – etanol
FT-IR – spektroskopia w podczerwieni
GA – kwas oksoetanowy
GMA – metakrylan 2,3-epoksypropylu
GPTMS – 3-(glicydoksypropyl)trimetoksylsilan
H₂PDA – kwas pirydyno-2,6-dikarboksylowy
H₂SO₄ – kwas siarkowy(VI)
H₃BTC – kwas 1,3,5-benzenotrikarboksylowy
H₃PTC – pirydyno-2,4,6-trikarboksylan
H₅IO₆ – kwas ortojodowy(VII)
HATU – heksafluorofosforan azabenzotriazol tetrametylouroniowy
HBr – kwas bromowodorowy
HCl – kwas chlorowodorowy
HCMSs – mikrosfery węglowe
HCO₂NH₄ – metanian amonu
HEA – akrylan 2-hydroksyetylu
HFIP – heksafluoropropan-2-ol
HNO₃ – kwas azotowy(V)
HPA – amina *poli*-czwartorzędowa
I_NHPI – 5-jodo-N-hydroksyftalimid
I_NHPI_Bn – 5-jodo-N-etoksybenzyloftalimid
I_*o*-ksylen – 4-jodo-*o*-ksylen
I_PAc – kwas 4-jodoftalowy
I_Pan – bezwodnik 5-jodoftalowy
InCl₃ – chlorek indu(III)
IPA – propan-2-ol
K₂CO₃ – węglan potasu
K₂Cr₂O₇ – dichromian(VI) potasu
KMnO₄ – manganian(VII) potasu
KOH – wodorotlenek potasu
LZO – lotne związki organiczne
MA – metyloamina
MCBA – kwas *m*-chlorobenzoesowy
MeCN – acetonitryl
MeOH – metanol
MgSO₄ – siarczan(VI) magnezu
MMA – 2-metyloprop-2-enian metylu
Mn(acac)₂ – acetyloacetonian manganu(II)
Mn(OAc)₂ – octan manganu(II)
Mn salen – kompleks N,N-bis(salicyliden) etylenodiiminomanganu(II)
MOF – struktury metaloorganiczne
MPMS – 3-(trimetoksylsilo)-1-propanotiol

MWCNT – wielościennie nanorurki węglowe
N₂O – tlenek azotu(I)
Na₂SO₃ – siarczan(IV) sodu
Na₂SO₄ – siarczan(VI) sodu
NaBr – bromek sodu
NaCl – chlorek sodu
NaHCO₃ – wodorowęglan sodu
NaN₃ – azydek sodu
NaNO₂ – azotyn sodu
NaOH – wodorotlenek sodu
NDHPI – 2,6-dihydroksypiromellitimid
NH₂OH·HCl – chlorowodorek hydroksyloaminy
NHPI – N-hydroksyftalimid
NHS - N-hydroksysukcynoimid
NMP – N-metyl-2-pirolidon
NMR – spektroskopia magnetycznego rezonansu jądrowego
NTCDA – dibezwodnik 1,4,5,8-naftalenotetrakarboksylowy
Oleum – mieszanina SO₃/H₂SO₄
P(OEt)₃ – trietoksyfosfina
PA – 2-benzofurano-1,3-dion
Pb(OAc)₄ – octanu ołowiu(IV)
Pd(OAc)₂ – octan palladu(II)
PET – poli(tereftalan etylenu)
Ph₃P – trifenylofosfina
PhCH₃ – metylobenzen
PhCHMe₂ – izopropylobenzen
PINO – rodnik 1,3-dioaksoizoindolo-2-oksyłowy
PMDA – dibezwodnik piromelitowy
PVA – polialkohol winylowy
S – winylobenzen
SoCl₂ – chlorek tionylu
TA – bezwodnik benzeno-1,2,4-trikarboksylowy
TAC – chlorek bezwodnika benzeno-1,2,4-trikarboksylowego
TBN – azotyn 1-butylu
TEMPO – rodnik 2,2,6,6-tetrametylopiperydyno-1-oksyłowy
TEMPOH – 2,2,6,6-tetrametylopiperydyno-1-hydroksyl
TEOS – tetraetoksylian
TFA – kwas 2,2,2-trifluoroctowy
TFA – kwas trifluoroctowy
TG – analiza termograwimetryczna
THF – 1,4-epoksybutan
TrCl – chlorek trytylu
VDPE – ester diizopropylowy kwasu 4-winyloftalowego
VO(acac)₂ – acetyloacetonian wanadylu
VTS – winylotrimetoksylian
VTS_NHPI_Bn – 4-trietoksylianowinylo-N-benzyloftalimid
VTS_VDPE – ester diizopropylowy kwasu 4-trietoksylianowinyloftalowego
XPS – spektroskopia fotoelektronów wzbudzonych promieniowaniem rentgenowskim
XRD – dyfraktometria rentgenowska
ZrCl₄ – chlorek cyrkonu(IV)

2. STRESZCZENIE

Przedstawiona rozprawa doktorska dotyczy opracowania efektywnych, heterogenicznych katalizatorów procesu aerobowego selektywnego utleniania węglowodorów alkiloaromatycznych. Zaprojektowano katalizatory z grupami N-hydroksyfталimidowymi (NHPI): (i) wbudowanymi w strukturę kopolimeru z diwinylobenzenem i styrenem oraz (ii) zdeponowanymi na powierzchni nośników krzemionkowych. Opisane metody związania grup NHPI z nośnikiem poprzez utworzone wiązania kowalencyjnego C-C i Si-C gwarantują trwałość depozycji oraz ograniczają znacząco możliwość ich eliminacji na drodze hydrolizy w warunkach reakcji katalitycznej.

Zsyntezowano kopolimery poli(winylo-diizopropylotfalan-*co*-styren-*co*-diwinylobenzen) o zawartości monomerów: estru diizopropylowego kwasu 4-winyloftalowego (prekursora ugrupowań NHPI) w zakresie 10-90 % mol. z krokiem 10 % mol., diwinylobenzenu (DVB) w zakresie 1-11 % mol. z krokiem 2 % mol. i styrenu w zakresie 1-89 % mol. Przeprowadzone testy aerobowego utleniania *p*-metyloanizolu (80 °C, 0,1 MPa tlenu, 6 h) w obecności soli Co(II) jako ko-katalizatora pozwoliły wskazać parametry determinujące aktywność katalityczną, w tym zawartość i dostępność grup NHPI w usieciowanej strukturze kopolimeru, stopień pęcznienia materiału oraz stabilność termiczną nośnika. Wykazano, że najbardziej aktywne katalizatory zawarte są w grupie zsyntezowanych kopolimerów o specyficznym składzie tworząc specyficzną przekątną w macierzy badanych preparatów rozciągającą się od stosunkowo niewielkich zawartości grup NHPI (30 % mol.) i dużego stopnia usieciowania (9 % mol. DVB) do większych zawartości NHPI (60 % mol.) z mniejszym usieciowaniem (5 % mol. DVB). W przypadku katalizatorów z zawartością NHPI powyżej 60 % mol. formowaniu grup aktywnych towarzyszy powstawanie nitrozyłowej pochodnej NHPI poprzez sprzężenie sąsiadujących ze sobą grup z utworzeniem dimerów i trimerów NHPI, których obecność obniża aktywność katalizatorów. Dla wybranych katalizatorów wyznaczono wpływ temperatury, czasu, środowiska reakcji oraz stosunku Co/NHPI na efektywność prowadzenia reakcji katalitycznej. Badania selektywnego utleniania *p*-metyloanizolu doprowadziły również do wstępnego rozpoznania możliwego mechanizmu badanej reakcji.

W drugiej części pracy uwagę skupiono na osadzaniu grup NHPI na powierzchni mezoporowatych krzemionek. Katalizatory te otrzymano wprowadzając etoksylanowe

pochodne prekursora NHPI na powierzchnię SiO₂ (*grafting onto*) lub halogenkowe pochodne prekursora NHPI na krzemionkę modyfikowaną winylotrimetoksysilanem (*grafting from*) stosując reakcję sprzęgania Hecka. Dodatkowo, stosowane modyfikatory przekształcono do aktywnej postaci NHPI i zabezpieczono grupą benzyłową, a następnie immobilizowano na krzemionce i odbezpieczano w jednoetapowym procesie (*grafting onto-Bn* i *grafting from-Bn*). Wykazana aktywność katalityczna w reakcji aerobowego utleniania *p*-metyloanizolu oraz izomerów ksyleny (*o*-ksylen, *m*-ksylen, *p*-ksylen) potwierdziła trwałość depozycji ugrupowań NHPI na powierzchni nośnika w każdej z opracowanych metod. Największe aktywności odnotowano dla katalizatorów uzyskanych na ścieżce *grafting onto* i *grafting from*.

Alternatywnym podejściem w konstrukcji katalizatorów opartych na ugrupowaniach NHPI immobilizowanych na powierzchni SiO₂ była depozycja na drodze dwuetapowej reakcji szczepienia grup (4-chlorodimetylosililo)ftalowych i ich aktywacji do postaci NHPI. Przeprowadzone badania pozwoliły na określenie efektywności osadzania prekursora NHPI w stosunku masowym do podłoża SiO₂ w zakresie 0,1-1,0 w temperaturze 0 lub 100 °C. Uzyskane materiały testowano w modelowej reakcji utleniania *p*-ksyleny wraz z optymalizacją warunków reakcji (w tym czasu, temperatury, stosunku Co/NHPI, objętości utlenianego substratu) oraz struktury porowatej matrycy krzemionkowej, w tym rozwinięcia powierzchni i dystrybucji wielkości porów. Dla wybranego stosunku masowego NHPI/SiO₂ przeprowadzono zatem szczepienie grup NHPI na powierzchni SBA-15, MCM-41, MCM-48 i żelu krzemionkowego.

3. ABSTRAKT

The presented dissertation concerns the development of effective, heterogeneous catalysts for the process of aerobic selective oxidation of alkylaromatic hydrocarbons. Catalysts containing N-hydroxyphthalimide (NHPI) groups (i) embedded in a copolymer structure with divinylbenzene and styrene, and (ii) deposited on a surface of silica supports, were designed. The described methods of bonding NHPI groups with the support through the formed covalent C-C and Si-C bonds guarantee the stability of the deposition and significantly reduce the possibility of their elimination by hydrolysis under catalytic reaction conditions.

Poly(vinyl-diisopropyl-phtalate ester-co-styrene-co-divinylbenzene)) copolymers with the content of monomers: 4-vinyl-diisopropyl-phtalate ester (precursor of NHPI groups) in the range of 10-90 mol% at step of 10 mol%, divinylbenzene (DVB) in the range of 1-11 mol% at step of 2 mol%, and styrene in the range of 1-89 mol%, were synthesized. The performed tests of aerobic oxidation of *p*-methylanisole (80 °C, 0.1 MPa O₂, 6 h) in the presence of Co(II) salt as a co-catalyst allowed to indicate the parameters determining the catalytic activity, including the content and availability of NHPI groups in the cross-linked copolymer structure, swelling capacity and thermal stability of the support. It was shown that the most active catalysts are contained in the group of synthesized copolymers with a specific composition, creating a specific diagonal in the matrix of the tested preparations, ranging from relatively low contents of NHPI groups (30 mol%) and high degree of cross-linking (9 mol% DVB) to higher contents of NHPI (60 mol%) with less cross-linking (5 mol% DVB). In the case of catalysts with NHPI content above 60 mol%. The formation of active groups is accompanied by the formation of a nitrosyl derivative of NHPI through the coupling of adjacent groups to form NHPI dimers and trimers, the presence of which lowers the activity of the catalysts. For selected catalysts, the influence of temperature, time, reaction environment and Co/NHPI ratio on the efficiency of catalytic reaction was determined. The study on selective oxidation of *p*-methylanisole also led to postulate a plausible mechanism of the reaction.

In the second part of the work, attention was focused on the deposition of NHPI groups on the surface of mesoporous silicas. These catalysts were prepared by introducing ethoxysilane derivatives of the NHPI precursor onto the SiO₂ surface (*grafting onto*) or halide derivatives of the NHPI precursor onto vinyltrimethoxysilane modified silica (*grafting from*) using the Heck coupling reaction. Additionally, the modifiers used were converted to the active form of NHPI

and protected with a benzyl group, and then immobilized on silica and activated in a one-step process (*grafting onto-Bn* and *grafting from-Bn*). The demonstrated catalytic activity in the aerobic oxidation of *p*-methylanisole and xylene isomers (*o*-xylene, *m*-xylene, *p*-xylene) confirmed the stability of the deposited NHPI groups on the support surface in each of the developed methods. The highest activities were achieved for the catalysts obtained on the *grafting onto* and *grafting from* paths.

An alternative approach in the construction of catalysts based on NHPI groups immobilized on the SiO₂ surface was deposition by means of a two-step grafting reaction of (4-chlorodimethylsilyl)phthalic groups and their activation to the form of NHPI. The conducted research allowed to determine the effectiveness of deposition of the NHPI precursor in the mass ratio to the SiO₂ support in the range of 0.1-1.0 at the temperature of 0 or 100 °C. The obtained materials were tested in the model reaction of aerobic oxidation of *p*-xylene along with optimization of the reaction conditions (including time, temperature, Co/NHPI ratio, volume of the substrate to be oxidized) and the porous structure of the silica matrix, including surface development and pore size distribution. Therefore, for the selected NHPI/SiO₂ mass ratio, the NHPI groups were grafted onto the surface of SBA-15, MCM-41, MCM-48 and silica gel.

4. WSTĘP TEORETYCZNY

4.1. Procesy utleniania związków organicznych

4.1.1. Znaczenie procesów utleniania związków organicznych

Reakcje utleniania węglowodorów i ich pochodnych odgrywają bardzo ważną rolę zarówno w eliminacji lotnych związków organicznych (LZO) do mniej szkodliwych produktów gazowych, jak również w rozwijanej przez ostatnie dziesięciolecia przemysłowej syntezie organicznej, w której poszukiwane są efektywne i selektywne ścieżki pozyskiwania dedykowanych produktów, w tym oksygenatów [1].

Postępujący rozwój przemysłu oraz wzrastający stopień urbanizacji spowodowały gwałtowny wzrost emisji LZO do atmosfery, przyczyniając się skutecznie do powstawania niebezpiecznych zanieczyszczeń wtórnych (np. ozonu troposferycznego) oraz smogu fotochemicznego. Dodatkowo, emisja zanieczyszczeń organicznych oddziałuje degradująco na środowisko naturalne oraz jakość powietrza, zagrażając zdrowiu i życiu człowieka. Do grupy LZO zaliczane są najczęściej związki organiczne, które pod ciśnieniem normalnym wykazują temperaturę wrzenia poniżej 250 °C (1 atm) [2]. Wśród LZO pojawiają się zatem liczne węglowodory alifatyczne i aromatyczne, alkohole, aldehydy, ketony, estry, czy pochodne węglowodorów zawierające heteroatomy (jak chlorowce, siarkę i azot). LZO mogą być eliminowane przy użyciu metod fizycznych (np. adsorpcji), chemicznych (np. utlenianie termiczne, katalityczne lub fotokatalityczne) lub biologicznych (np. utlenianie biologiczne, biofiltracja) [3]. Dopalenie katalityczne LZO do produktów całkowitego utlenienia (głównie CO₂ i H₂O) bez powstawania niepożądanych produktów ubocznych realizowane w temperaturach z zakresu 250-500 °C w obecności odpowiednich katalizatorów zawierających metale (np. Pt, Pd, Au) lub tlenki metali przejściowych (np. CuO, Co₃O₄, CeO₂) uznawane jest za jedną z najbardziej skutecznych technik usuwania zanieczyszczeń organicznych z powietrza [4] [5].

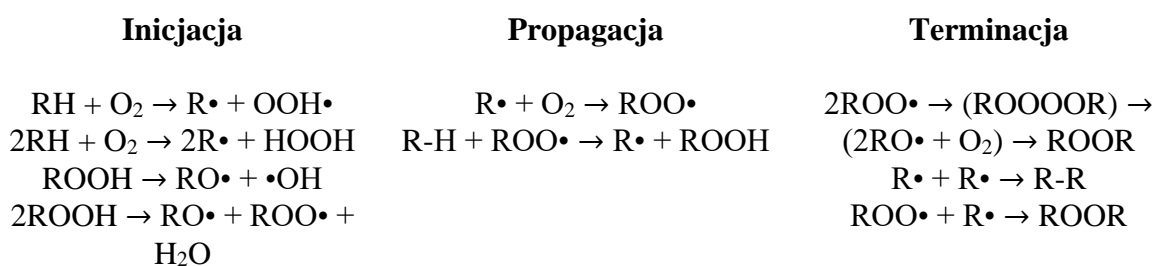
Reakcje utleniania związków organicznych prowadzone w łagodniejszych warunkach, oparte na technologiach katalitycznych, pozwalają z kolei na rozwój wielu branż przemysłu. W tym podejściu procesy utleniania, rozumiane jako wprowadzenie do cząsteczki związku chemicznego trwale związanych atomów tlenu, są wykorzystywane w wielu kluczowych technologiach służących do przekształcenia prostych węglowodorów w cenne produkty, takie

jak kwasy, alkohole, aldehydy, ketony, estry, epoksydy lub wodoronadtlenki. Zwiększenie złożoności związków przez wbudowywanie do struktury cząsteczkowej heteroatomów jest fundamentem wielu przemian surowców petrochemicznych, jak również służy do otrzymywania tworzyw sztucznych, włókien syntetycznych, środków czystości, barwników, pestycydów, farmaceutyków, środków smakowych i zapachowych, czy składników farb i lakierów [6].

Utleniaczami najczęściej stosowanymi w reakcjach katalitycznego, selektywnego utleniania w fazie ciekłej są kwas azotowy(V), kwas siarkowy(VI), oleum ($\text{SO}_3/\text{H}_2\text{SO}_4$), tlenek manganu(IV), tlenek chromu(VI), manganian(VII) potasu i dichromian(VI) potasu [6-8]. Ze względu na zaostrzające się normy związane z ochroną środowiska wciąż poszukiwane są nowe małodopadowe i energooszczędne technologie, w których dotychczas używane, nieprzyjazne dla środowiska naturalnego czynniki utleniające, są zastępowane przez stosunkowo tanie, dostępne w dużej skali związki uznawane za akceptowalne ekologicznie, jak np. nadtlenek wodoru i coraz częściej wykorzystywany tlen cząsteczkowy. Należy jednak zwrócić uwagę, że utlenianie z użyciem O_2 jest przeważnie mniej selektywne od ścieżek angażujących powszechnie stosowane czynniki utleniające. Stąd niezwykle istotne jest opracowanie nowych katalizatorów, umożliwiających wydajne i selektywne utlenianie aerobowe w warunkach przyjaznych dla środowiska, które całkowicie lub częściowo ograniczyłyby wpływ szkodliwych produktów ubocznych przy równoległych korzyściach wynikających z uzyskiwanych wydajności i selektywności [8]. Oczekuje się również, że opracowane układy katalityczne podniosą efektywność ekonomiczną procesów utleniania. Liczne strategie prezentowane w literaturze przedmiotu zakładają, że rozwiązaniem mogą być odpowiednio zaprojektowane katalizatory heterofazowe, które wykazywałyby, aktywność w wielu cyklach procesu okresowego lub wręcz mogłyby być stosowane w instalacjach mało- lub wielkotonażowych pracujących w trybie ciągłym w fazie gazowej bądź ciekłej. Wśród zaimplementowanych przemysłowo procesów aerobowego utleniania, w których roczną produkcję światową szacuje się w wymiarze milionów ton, wymienić należy utlenianie *p*-ksylenu do kwasu tereftalowego, etylenu do tlenku etylenu, kumenu do wodoronadtlenku kumenu oraz cykloheksanu do cykloheksanolu [7] [9].

4.1.2. Mechanizm procesów selektywnego utleniania związków organicznych

Utlenianie węglowodorów w fazie ciekłej z użyciem H_2O_2 , nadtlenków organicznych lub tlenu cząsteczkowego jako czynników utleniających jest najczęściej wybieraną ścieżką transformacji molekuł związanych z insercją atomów tlenu. Mechanizm utleniania przebiega w tym przypadku zgodnie z koncepcją wolnorodnikowego procesu łańcuchowego zaproponowaną przez Semenowa w latach 30. XX w., w której wyróżnia się trzy następujące po sobie etapy - inicjacji, propagacji oraz terminacji (Schemat 4-1) [10]. Pierwotnymi produktami utleniania są wodoronadtlenki. Wodoronadtlenki pierwszo- i drugorzędowe ulegają najczęściej dalszym etapom utleniania pod wpływem ko-katalizatorów (np. Co, Fe, Cu, Mn) do m. in. aldehydów, kwasów, estrów, alkoholi czy ketonów. Z kolei, wodoronadtlenki trzeciorzędowe charakteryzują się zdecydowanie większą stabilnością i mogą być otrzymywane jako jeden z produktów reakcji utleniania [11].



Schemat 4-1. Mechanizm procesu utleniania węglowodorów z użyciem tlenu cząsteczkowego

W pierwszym etapie inicjacji, w wyniku reakcji cząsteczki węglowodoru z cząsteczką O_2 oraz homolitycznego rozpadu powstają rodniki inicjujące kolejne łańcuchy reakcji. Rozpad pod wpływem O_2 jest procesem wolnym i niewystarczającym do osiągnięcia wysokich efektywności przemiany. Wzmocnienie efektu może nastąpić wskutek dostarczenia do układu energii w postaci np. wysokoenergetycznego promieniowania UV lub ciepła. Dodatkowo, rodniki mogą być generowane poprzez termiczny rozpad powstających pierwotnych produktów utleniania, czyli wodoronadtlenków, zgodnie z reakcją I rzędu, a w miarę postępu reakcji i wzrostu stężenia - II rzędu [12]. Skrócenie czasu indukcji uzyskuje się najczęściej przez zastosowanie niewielkich ilości inicjatorów, które ulegają rozpadowi dostarczając do układu reakcyjnego odpowiednią ilość rodników, najczęściej alkoksylowych oraz alkilowych [8].

W etapie propagacji, tworzone są rodniki alkiloperoksyłowe $ROO\cdot$ jako efekt reakcji rodników alkilowych z tlenem cząsteczkowym. Przemiana ta następuje z bardzo dużą szybkością (stała szybkości rzędu $10^8-10^9 \frac{dm^3}{mol \cdot s}$) i jest limitowana szybkością etapu oderwania

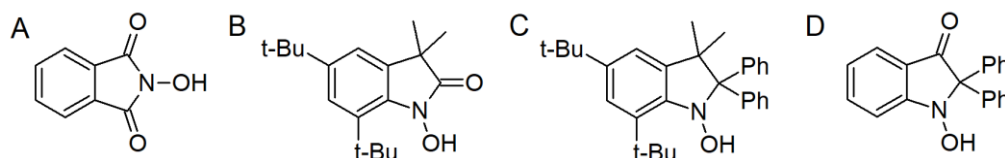
atomu wodoru od następnej cząsteczki węglowodoru i utworzenia kolejnego rodnika alkilowego oraz cząsteczki wodoronadtlenku [8] [13].

W końcowym etapie terminacji łańcucha dochodzi do rekombinacji rodników ROO• i utworzenia niestabilnych tetranadtlenków, ulegających rozpadowi do dwóch rodników alkoksylowych i cząsteczki tlenu, a następnie nadtlenku. Rodniki alkilowe ze względu na bardzo niską energię aktywacji mogą rekombinować z utworzeniem cząsteczki węglowodoru. Stężenie rodników alkiloperoksylowych w układzie reakcyjnym jest znacznie większe od stężenia rodników alkilowych, które reagują bardzo szybko z O₂, stąd terminacja z utworzeniem produktu w postaci węglowodoru, jak również rekombinacja rodnika alkilowego z alkiloperoksylowym, są procesami śladowymi [8] [14].

4.2. N-hydroksyftalimid (NHPI) jako selektywny katalizator procesów utleniania związków organicznych

4.2.1. Synteza i właściwości NHPI

Selektywne utlenianie węglowodorów stanowi wyzwanie w związku z dużą energią wiązania C-H wynoszącą 415 kJ/mol. Stąd proces prowadzony jest najczęściej w wysokiej temperaturze, która może z kolei skutkować niekontrolowanym przebiegiem przemiany. Zastosowanie taniego odczynnika utleniającego oraz odpowiednich katalizatorów pozwala obniżyć energię aktywacji wiązania C-H, w efekcie umożliwiając prowadzenie reakcji w łagodnych warunkach. Najczęściej używane katalizatory oparte na związkach metali przejściowych nie wykazują wystarczającej aktywności, co ze względów ekonomicznych i ekologicznych prowadzi do poszukiwania bardziej wydajnych oraz mniej toksycznych materiałów. W ostatnim czasie obiektem zainteresowania w wielu zastosowaniach katalitycznych stały się organokatalizatory. Brak metalu w ich strukturze sprawia, że uznawane są za bardziej przyjazne środowisku i tańsze (zawierają wyłącznie węgiel, wodór oraz inne niemetaliczne pierwiastki), a ponadto dają się łatwo funkcjonalizować pod kątem konkretnych potrzeb procesowych. Nie budzi zatem zaskoczenia fakt, że potencjał organokatalizatorów testowany jest w wielu strategiach syntez związków wysokoprzetworzonych o znacznej wartości dodanej (ang. *fine chemicals*), które ze względu na dedykowaną aktywność chemiczną lub biologiczną mogą być stosowane np. w przemyśle farmaceutycznym [9]. Wśród opracowywanych organokatalizatorów coraz większe zainteresowanie znajduje N-hydroksyftalimid (NHPI) (Rysunek 4-1A), który wykazuje wysoką efektywność aktywacji wiązania C-H w cząsteczkach węglowodorów otwierając możliwość prowadzenia procesów utleniania w łagodnych warunkach w fazie ciekłej z użyciem tlenu cząsteczkowego jako utleniacza [7].

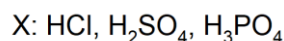
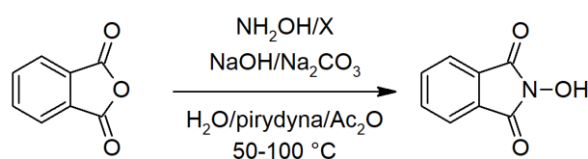


Rysunek 4-1. Wzór strukturalny NHPI (A) oraz pochodnych NHPI z podstawnikami alkilowymi (B), aryłowymi (C) i karbonyłowymi (D) wokół wiązania NO-H

NHPI to krystaliczne ciało stałe, które w zależności od rodzaju rozpuszczalników użytych w syntezie może przyjmować jedną z dwóch form - barwy białej o temperaturze

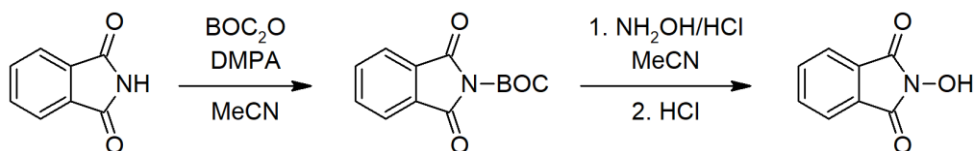
topnienia $T_f = 238,4 \text{ }^\circ\text{C}$ (rozpuszczalniki niepolarne, jak toluen, benzen, heksan) lub żółtej o $T_f = 240,5 \text{ }^\circ\text{C}$ (rozpuszczalniki polarne, jak woda, metanol, aceton) [15]. NHPI jest trudno rozpuszczalny w rozpuszczalnikach niepolarnych np. w benzenie (0,33 g/l, $20 \text{ }^\circ\text{C}$) [16], acetonitrylu (0,9 g/l, $26 \text{ }^\circ\text{C}$) [17], natomiast dobrze rozpuszczalny w polarnych np. kwasie octowym (8,1 g/l, $20 \text{ }^\circ\text{C}$) [18] i metanolu (6,2 g/l, $26 \text{ }^\circ\text{C}$) [17]. Wykazuje słabe właściwości kwasowe ($\text{pK}_a = 6,1$) i łatwo tworzy sole metali alkalicznych (K, Na, Li) [19]. Wartość energii wiązania NO-H w cząsteczce NHPI wynosi 369 kJ/mol. Zbadano wpływ podstawników alkilowych, arylowych i karbonylowych na zmianę wartości energii wiązania NO-H, wykazując jego osłabienie w przypadku struktur przedstawionych na Rysunku 4-1B-D (odpowiednie energie wiązania wynoszą 328,6 kJ/mol - związek przedstawiony na Rysunku 4-1B, 298,9 kJ/mol - Rysunek 4-1C i 291,4 kJ/mol - Rysunek 4-1D) [20]. Dowiedziono ponadto, że wygenerowanie otoczenia chemicznego wokół wiązania NO-H, które wskutek przyłączenia podstawników prowadzi do pojawienia się silniejszego efektu rezonansowego, ma wpływ na zwiększenie energii wiązania. W pomiarach jako rozpuszczalnik użyto acetonitryl [7] [8].

NHPI można stosunkowo łatwo otrzymać na drodze reakcji bezwodnika ftalowego z solami hydroksyloaminy w obecności wodorotlenku sodu (NaOH) [21] lub węglanu sodu (Na_2CO_3), najczęściej w wodzie, pirydynie lub bezwodniku octowym (Ac_2O), w temperaturze $50\text{-}100 \text{ }^\circ\text{C}$ (Schemat 4-2) [22]. Alternatywnie, reakcję można przeprowadzić wobec chlorowodoru hydroksyloaminy ($\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$) w pirydynie z użyciem promieniowania mikrofalowego (2450 MHz, 500 W) z wydajnością 81 % w czasie 30 sekund [23].

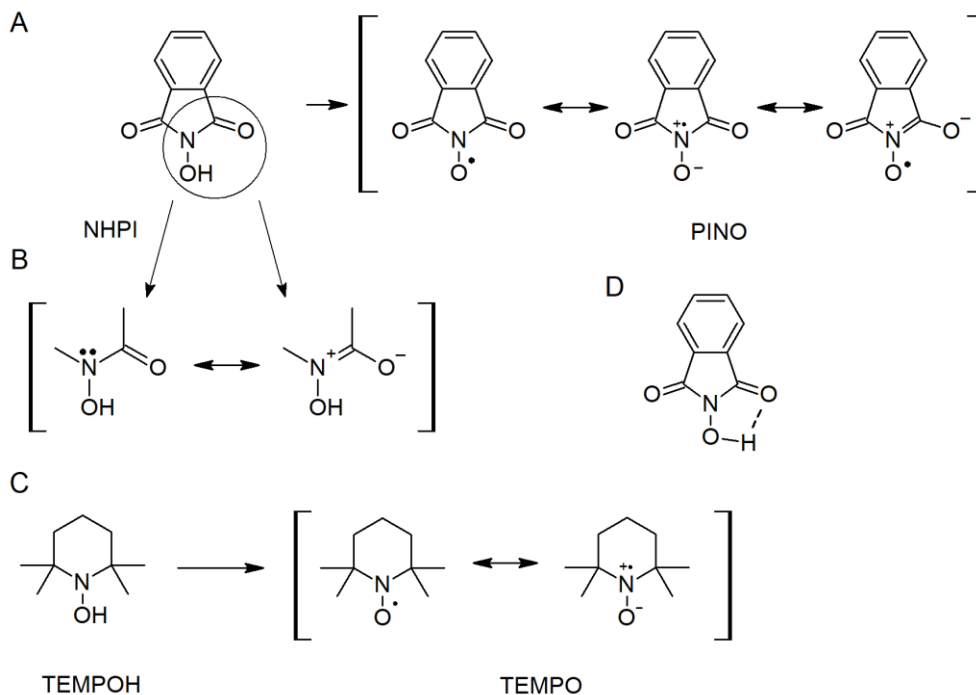


Schemat 4-2. Reakcja otrzymywania NHPI z bezwodnika ftalowego

Inną stosowaną ścieżką syntezy NHPI jest dwuetapowa modyfikacja ftalimidu w obecności diwęglanu di-*tert*-butylu (BOC_2O) do *N*-(*tert*-butoksykarbonylo)ftalimidu w temperaturze $20 \text{ }^\circ\text{C}$ i następczej aktywacji wobec $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$ w temperaturze $20 \text{ }^\circ\text{C}$ z końcową wydajnością 92 % (Schemat 4-3).



Schemat 4-3. Reakcja otrzymywania NHPI z ftalimidu



Schemat 4-4. Schemat generowania rodników PINO (A) i TEMPOH (C) wraz z możliwymi strukturami rezonansowymi oraz stabilizacja rezonansowa struktury NHPI (B) wraz z utworzeniem wewnątrzcząsteczkowego wiązania wodorowego (D)

NHPI może być stosowany jako tani, nietoksyczny katalizator w procesach utlenienia węglowodorów. Jego aktywność katalityczna jest związana z generowaniem w układzie reakcyjnym rodnika 1,3-dioksoizoindolo-2-oksylowego (PINO) poprzez oderwanie atomu wodoru z grupy N-OH (Schemat 4-4A). PINO należy do grupy rodników N-oksylowych, podobnie jak rodnik 2,2,6,6-tetrametylopiperdydno-1-oksylowy (TEMPO) (Schemat 4-4C) i di-*tert*-butylnitroksylowy, które zostały opisane po raz pierwszy w latach 60-tych XX wieku [24]. Struktura rodników N-oksylowych stabilizowana jest w związku z delokalizacją niesparowanego elektronu obecnego nad wiązaniem N-O oraz brakiem atomu wodoru w pozycji α , co sprzyja powstawaniu struktur rezonansowych. Różnica w energii dysocjacji wiązania NO-H w TEMPOH (292 kJ/mol) oraz NHPI (369 kJ/mol) wynika z efektu stabilizacji rezonansowej (Schemat 4-4B), która w przypadku NHPI w związku z obecnością elektronoakceptorowej grupy karbonylowej zmniejsza stabilność rodnika PINO wskutek większego rozmycia struktury rezonansowej [25]. W efekcie, PINO wykazuje mniejszą

stabilność, ale zarazem większą reaktywność. Warto zauważyć, że bliskie położenie grupy hydroksylowej oraz karbonylowej w NHPI powoduje większą stabilność struktury poprzez tworzenie wewnątrzcząsteczkowych wiązań wodorowych (Schemat 4-4D) [8] [20].

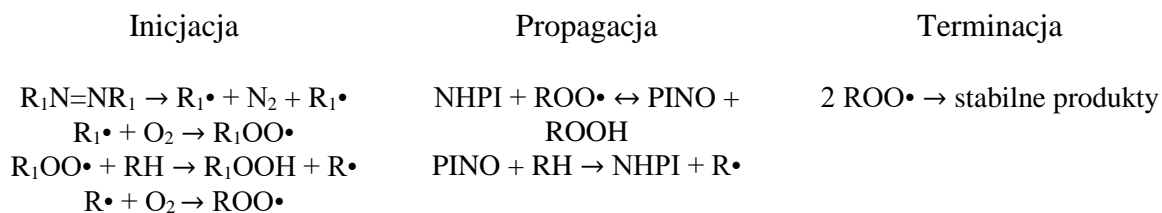
Aktywność rodników *N*-oksyloych w procesach utleniania zależy od energii wiązania NO-H, która musi być porównywalna lub większa od rozrywanego wiązania R-H. Entalpia reakcji oderwania atomu wodoru od cząsteczki utlenianej (R-H) przez PINO jest nieznacznie mniejsza lub równa 0, a dla TEMPO w większości badanych związków większa od 0, co powoduje, że TEMPO w obecności tlenu w przeciwieństwie do PINO wyłapuje efektywnie wolne rodniki alkilowe przerywając cykl katalityczny [9]. Co więcej, wartość energii wiązania NO-H w NHPI jest zbliżona do energii wiązania ROO-H w wodoronadtlenkach (ok. 374 kJ/mol), co umożliwia pracę układu NHPI ↔ PINO w reakcjach utleniania węglowodorów [26]. Aktywność katalityczna rodników TEMPO wykorzystywana jest natomiast w procesach utleniania np. alkoholi, w których poddane działaniu np. podchlorynu sodu lub układu tlenu O₂ z solami metali (np. Ru²⁺, Cu²⁺) generują aktywną formę kationu oksoamoniowego [8] [27].

Generowanie rodników PINO metodami elektrochemicznymi wykorzystano w reakcjach utleniania alkoholi II-rzędowych, olefin, amidów, czy laktamów zgodnie z równaniem $2NHPI \rightarrow 2PINO + 2H^+$ [8] [28]. W podejściu biokatalitycznym, wykorzystano enzym – lakazę, zawierający w strukturze jony miedzi, które wspomagają pracę cyklu NHPI ↔ PINO w utlenianiu różnych węglowodorów alkiloaromatycznych (np. alkoholu benzyłowego) [29]. Najbardziej wydajną metodą generowania rodników PINO okazał się tzw. katalizator Ishii, składający się z NHPI i soli kobaltu(II), który po raz pierwszy został zastosowany w procesach wolnorodnikowego utleniania alkanów (np. cykloheksanu, adamantanu), węglowodorów alkiloaromatycznych (np. ksylenu, toluenu, etylobenzenu), alkoholi I- i II-rzędowych, laktamów i acetalu. Obecne w przestrzeni reakcyjnej jony Co(II) tworzą z O₂ kompleksy Co(III)OO•, które następnie odrywają atom wodoru z NHPI generując rodniki PINO [30] [31]. Oprócz soli kobaltu [32], testowano również dodatek soli miedzi [33] [34] [35], manganu [34] [36], wanadu [37], żelaza, [38] [39], niehemowych oksokompleksów żelaza [40], kompleksów salenowych (N,N-bis(salicylideno)etylenodiiminokobaltu)(II) [41], N,N-bis(salicylideno)etylenodiiminomanganu(II) [42] oraz układów metaloporfirynowych z Mn, Fe, Cu i Co [43] [44] [45]. Obecność metali w powyższych metodach przyczyniły się do zainteresowania nowymi, proekologicznymi metodami generowania rodników PINO. Z powodzeniem opracowano układ NHPI/aldehyd octowy, w którym aktywność PINO tworzonych przez powstające rodniki acetyloperoksyłowe testowano w reakcji aerobowego

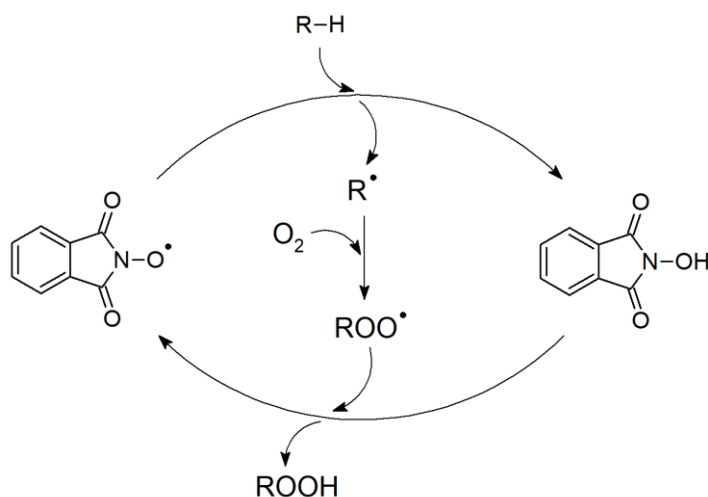
utleniania alkoholi i kumenu w temperaturze pokojowej [46]. Doniesienia literaturowe nie wykluczają również zastosowania rodnika acetyloperoksyłowego w bezpośredniej aktywacji kumenu, czy samego aldehydu octowego z pominięciem cyklu pracy grupy NHPI, co w konsekwencji może prowadzić do gwałtownego wzrostu szybkości reakcji. Dodatkowo, aldehyd octowy może ulec utlenieniu do kwasu nadtlenuoctowego, który również może brać udział w tworzeniu rodników PINO. Z powodzeniem testowano układy NHPI z *p*-benzochinonem, ksantonem, antrachinonem oraz ich pochodnymi [8]. Kolejną metodą generowania rodników PINO jest wprowadzenie do układu reakcyjnego niewielkiej ilości związków charakteryzujących się słabszym wiązaniem o energii ok. 100-200 kJ/mol, dzięki czemu mogą łatwo ulec rozpadowi homolitycznemu w podwyższonej temperaturze, jak np. inicjatory azowe lub nadtlenki do odpowiednio rodników alkilowych lub alkoksylowych. Powstające rodniki ulegają rekombinacji lub dysproporcjonowaniu w otoczeniu cząsteczek rozpuszczalnika, a w reakcji z tlenem formują rodniki alkiloperoksyłowe inicjujące proces utleniania [13]. Silną zależność wzrostu stałej szybkości rozkładu (k_d) inicjatorów od temperatury można zaobserwować np. dla chlorku 2,2-azobis(2-metylopropionoamidynowego) (AIBN), dla którego wartości k_d wynoszą $7,35 \cdot 10^{-7} \text{ s}^{-1}$ (43 °C), $2,16 \cdot 10^{-6} \text{ s}^{-1}$ (50 °C), $9,15 \cdot 10^{-6} \text{ s}^{-1}$ (60 °C) i $1,52 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ (100 °C) [47].

Mechanizm procesu utleniania węglowodorów przy użyciu NHPI obejmuje trzy zasadnicze etapy: inicjacji, propagacji i terminacji (Schemat 4-5). Proces inicjacji $R-H \rightarrow R\cdot$ zostaje wsparty obecnością inicjatora (np. AIBN), który znacząco przyspiesza generowanie rodników alkiloperoksyłowych ($ROO\cdot$) uaktywniając cykliczną pracę układu $NHPI \leftrightarrow PINO$ (Schemat 4-6). W kolejnym etapie rodnik PINO odrywa atom wodoru od utlenianej cząsteczki węglowodoru ($R-H$) odbudowując NHPI oraz generując nowy rodnik alkilowy $R\cdot$, który reagując z tlenem tworzy następny rodnik $ROO\cdot$. Powstały rodnik odrywa atom wodoru od grupy N-OH przekształcając się w cząsteczkę wodoronadtlenku $ROOH$, który jest nietrwały i ulega katalitycznemu rozpadowi wobec soli $Co(II/III)$ formując ostatecznie produkty reakcji utleniania. W tym samym etapie generowana jest kolejna cząsteczka rodnika PINO zamykając cykl pracy katalizatora (etap propagacji) [20]. W etapie terminacji dwie cząsteczki $ROO\cdot$ ulegają rekombinacji do stabilnych produktów. Rekombinacja rodników PINO jest mocno wyhamowana poprzez istniejącą barierę aktywacyjną, a ewentualnie powstające dimery ulegają szybkiemu rozpadowi do PINO [48]. Czas aktywacji NHPI i tworzenia rodników PINO pozostaje czynnikiem ograniczającym efektywne wykorzystanie NHPI jako katalizatora w skali przemysłowej. Stosuje się więc wcześniej opisane metody generowania rodników PINO, aby

jak najszybciej uzyskać ich duże stężenie, a w konsekwencji przyspieszyć konwersję substratów.



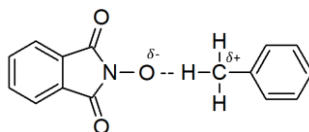
Schemat 4-5. Mechanizm procesu utleniania węglowodorów tlenem w obecności NHPI oraz inicjatora azowego



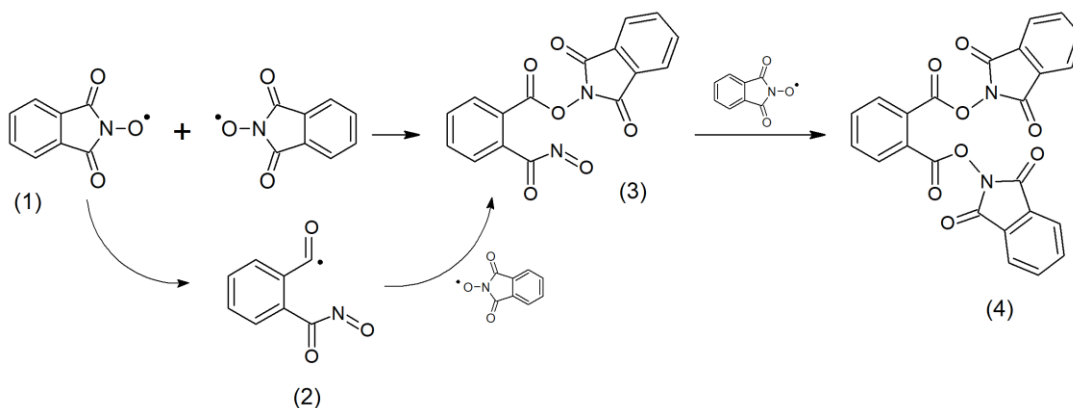
Schemat 4-6. Mechanizm utleniania węglowodorów przy użyciu NHPI

Początkowy rozpad NHPI z utworzeniem rodników PINO jest procesem powolnym, ze stałą szybkości w obecności octanu ołowiu(IV) - $0,6 \text{ dm}^3/\text{mol}\cdot\text{s}$ ($25 \text{ }^\circ\text{C}$), a w acetonitrylu i mieszaninie acetonitryl/benzen odpowiednio $24 \text{ dm}^3/\text{mol}\cdot\text{s}$ i $31 \text{ dm}^3/\text{mol}\cdot\text{s}$. Określając efektywność działania NHPI porównano stałe szybkości reakcji oderwania atomu wodoru z cząsteczki utlenianego substratu przez rodnik PINO (k_{PINO}). Zaobserwowano wzrost wartości k_{PINO} wraz ze spadkiem energii rozrywanego wiązania R-H utlenianego substratu z $0,0039 \text{ dm}^3/\text{mol}\cdot\text{s}$ (cykloheksan) przez $0,127 \text{ dm}^3/\text{mol}\cdot\text{s}$ (toluen) i $1,12 \text{ dm}^3/\text{mol}\cdot\text{s}$ (etylobenzen) do $3,25 \text{ dm}^3/\text{mol}\cdot\text{s}$ (kumen) – pomiary wykonano w temperaturze $25 \text{ }^\circ\text{C}$ w benzenie z dodatkiem 10 % acetonitrylu [20]. Dodatkowe podstawniki aktywujące lub dezaktywujące strukturę toluenu ($k_{PINO} = 0,207 \text{ dm}^3/\text{mol}\cdot\text{s}$) oddziałują na energię wiązania R-H podstawnika alkilowego w rezultacie podwyższając k_{PINO} dla 4-metoksytoluenu ($3,43 \text{ dm}^3/\text{mol}\cdot\text{s}$) w porównaniu do *p*-metylotoluenu ($0,992 \text{ dm}^3/\text{mol}\cdot\text{s}$), czy 4-nitrotoluenu ($0,0395 \text{ dm}^3/\text{mol}\cdot\text{s}$). Pomiary wykonano w temperaturze $25 \text{ }^\circ\text{C}$ w acetonitrylu [49]. Aktywność PINO promuje również występowanie efektu mezomerycznego, który w trakcie procesu

odrywania atomu wodoru z R-H przez PINO skutkuje stabilizacją cząstkowych ładunków w stanie przejściowym (Rysunek 4-2).



Rysunek 4-2. Stan przejściowy związany ze stabilizacją struktury w trakcie odrywania atomu wodoru z toluenu przez PINO



Schemat 4-7. Mechanizm dekompozycji rodników PINO z utworzeniem sprzężonych dimerów i trimerów

Głównym ograniczeniem procesów wolnorodnikowych prowadzonych przy zastosowaniu NHPI jako katalizatora jest występowanie zjawiska samorozkładu rodników PINO w warunkach podwyższonej temperatury ($> 80\text{ }^{\circ}\text{C}$). Pedulli i inni [20] opisali I-rzędowy rozkład PINO następujący z $k_d = 0,1\text{ s}^{-1}$ z utworzeniem grupy $\text{N}=\text{O}$ zgodnie z jednym z dwóch mechanizmów (Schemat 4-7). W pierwszym rodnik PINO (1) ulega bimolekularnemu sprzężeniu z drugim rodnikiem PINO tworząc strukturę nitrozylowej pochodnej NHPI (3), natomiast w drugim, rodnik PINO (1) ulega monomolekularnemu rozkładowi z utworzeniem przejściowego rodnika (2), który następnie sprzęgnięty z rodnikiem PINO tworzy strukturę (3). W kolejnym etapie dimer (3) reagując z kolejnym rodnikiem PINO tworzy trimer (4). Analiza ilościowa mieszaniny produktów wykazała obecność (4) w ilości 71 % oraz kwasu ftalowego (2,5 %) i bezwodnika ftalowego (8 %) w reakcji całkowitej elektrolizy NHPI (z napięciem 0,9 V przy pojemności elektrycznej 2,4 F/mol) w acetonitrylu w obecności nadchloranu sodu (NaClO_4) i pirydyny [7].

4.2.2. Zastosowanie NHPI

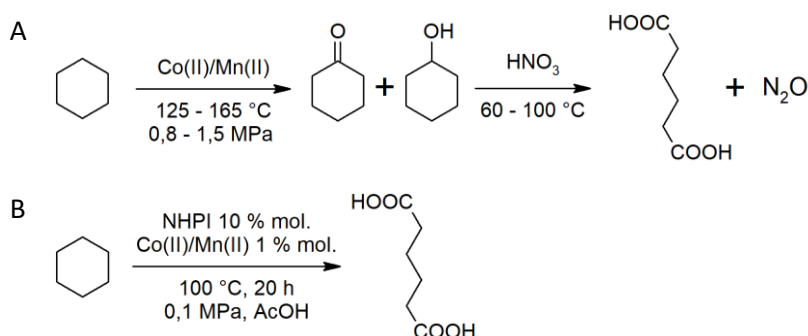
Po raz pierwszy NHPI został użyty w 1977 roku przez Grochowskiego jako katalizator w reakcji addycji eterów do azodikarboksyłanu dietylu oraz w utlenianiu izopropanolu

w obecności kwasu *m*-chloronadbenzoesowego [50]. Prace te potwierdziły zarazem postulowany w 1968 roku proces generowania rodników PINO z NHPI, uznawany za odpowiedzialny za aktywność katalityczną w wyniku uruchamiania cyklicznej pracy NHPI ↔ PINO [9]. W 1985 roku zespół Masuiego zastosował NHPI w elektrochemicznym utlenianiu alkoholi drugorzędowych [51], a już rok później po raz pierwszy odnotowano użycie NHPI w procesie utleniania tlenem cząsteczkowym (w ilościach stechiometrycznych) różnych terpenów (np. octanu cytronellołu do odpowiednich wodoronadtlenków allilowych z wydajnością ok. 75 %) [52]. Przełomową pracą w zakresie badań nad zastosowaniem NHPI było doniesienie Ishii z 1995 roku, w którym zademonstrowano aktywność katalityczną NHPI w procesach aerobowego utleniania węglowodorów w obecności metali przejściowych, a w szczególności związków kobaltu [9] [53]. Prace Ishii przyczyniły się do intensyfikacji badań nad możliwością wykorzystania NHPI jako katalizatora i wyjaśnieniem mechanizmu jego działania. Aktualnie w literaturze odnaleźć można wiele różnych zastosowań NHPI jako katalizatora w reakcjach utleniania alkanów, związków alkiloaromatycznych, alkoholi, alkenów, alkinów, olefin, eterów, acetalu, amin, amidów, sulfidów i silanów. Dodatkowo, NHPI wykorzystywany jest w reakcjach hydrosililowania alkanów, halogenowania alkanów oraz formowania wiązań C-N, C-C i C-Si [7].

NHPI (10 % mol) z dodatkiem octanu kobaltu(II) (0,25 % mol.) w benzonitrylu użyto w reakcji utleniania prostych alkanów (np. izobutanu) uzyskując 81 % wydajności izobutanolu i 14 % acetonu po 8 h w 100 °C pod ciśnieniem 1 MPa powietrza. W tych samych warunkach 2-metylobutan przekształcono do 2-metylobutan-2-olu (21 %), acetonu (32 %) i kwasu octowego (15 %) wraz z towarzyszącym rozszczepieniem wiązania.

Utlenianie cykloheksanu wykorzystywane jest do wytwarzania kwasu adypinowego, stosowanego jako monomer do produkcji polimerów (np. nylonu, ε-kaprolaktamu, ε-kaprolaktanu) o szacowanej w 2021 roku światowej skali produkcji wynoszącej 2,5 mln ton [54]. Aktualna procedura otrzymywania kwasu adypinowego obejmuje w pierwszym etapie utlenianie cykloheksanu do mieszaniny cykloheksanonu z cykloheksanolem (olej KA) w temperaturze 125-165 °C pod ciśnieniem 0,8-1,5 MPa powietrza wobec soli Co(II) lub Mn(II) jako katalizatora, a następnie utlenianie oleju KA do kwasu adypinowego pod wpływem HNO₃ w temperaturze 60-100 °C z wydajnością 3-5 % (Schemat 4-8A). Produktem ubocznym reakcji, ze względu na stosowany, nieprzyjazny dla środowiska kwas azotowy(V), jest znaczna ilość tlenku azotu(I) szacowana na ok. 300 kg przypadającą na 1 tonę tworzonych kwasu adypinowego (w skali rocznej daje to produkcję N₂O na poziomie 0,9 mln ton) [7].

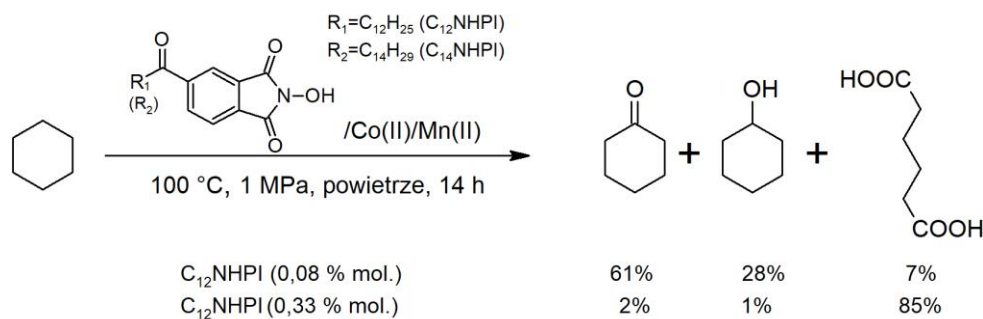
Bezpośrednie utlenianie cykloheksanu do kwasu adypinowego z pominięciem mieszaniny KA, przy użyciu tlenu cząsteczkowego oraz układu katalitycznego złożonego z NHPI (10 % mol.), acetyloacetonianu manganu(II) lub acetyloacetonianu kobaltu(II) z dodatkiem kwasu octowego jako rozpuszczalnika zaproponował Ishii przy współpracy z firmą Daicel Chemical [55] [56]. Opracowana metoda pozwoliła na złagodzenie warunków reakcji (obniżenie temperatury do 100 °C i ciśnienia do 0,1 MPa) oraz wyeliminowała całkowicie powstawanie szkodliwego N₂O przy konwersji 73 % z selektywnością 73 % do kwasu adypinowego (Schemat 4-8B). W rezultacie, firma Daicel Chemical w 2005 roku wybudowała pilotażową instalację o zdolności produkcyjnej kwasu adypinowego wynoszącej 30 t/rok [8]. Wykazano również, że w miejsce czystego tlenu jako czynnik utleniający można stosować powietrze, co w układzie NHPI/Mn(II)/Co(II)/AcOH w temperaturze 80 °C pod ciśnieniem 2 MPa umożliwia uzyskanie 60 % konwersji cykloheksanu z selektywnością 64 % do kwasu adypinowego [56]. W literaturze opisano zastosowanie mieszaniny O₂/CO₂ 0,5/9,5 MPa w układzie NHPI-C₁₂/Co(II)/Fe(II) w 150 °C która, po 1 h efektywnie utleniała cyklopentan (2 % konwersji), cykloheksan (12 %) i cyklooktan (50,2 %) [57].



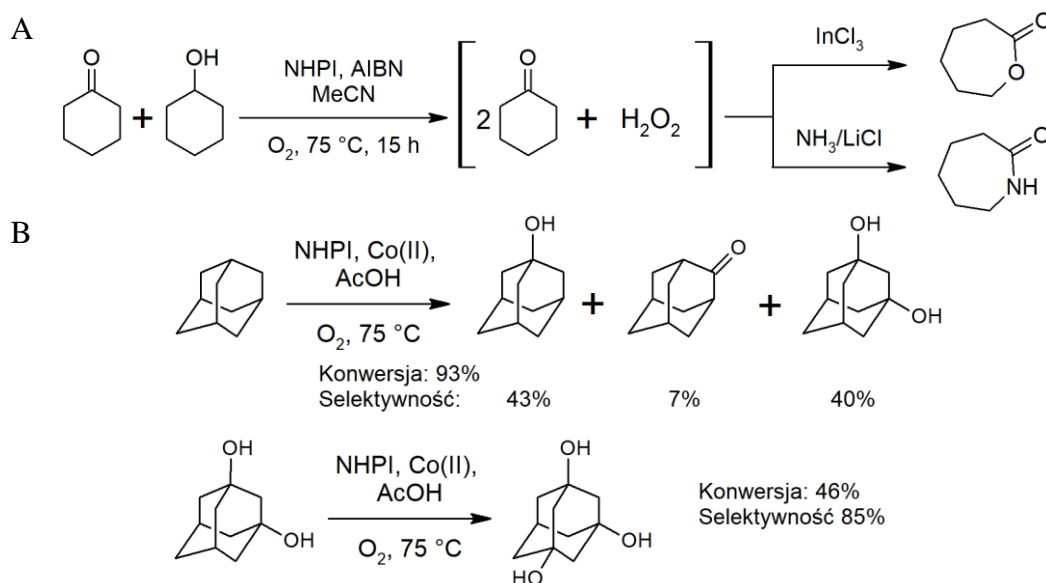
Schemat 4-8. Utlenianie cykloheksanu do kwasu adypinowego wobec Co(II)/Mn(II)/HNO₃ (A) i Co(II)/Mn(II)/NHPI/AcOH (B)

Procesy katalityczne z udziałem NHPI są zwykle prowadzone w środowisku polarnym (np. kwasie octowym, acetonitrylu lub octanie etylu) ze względu na jego słabą rozpuszczalność w rozpuszczalnikach niepolarnych. Jednak, jak wykazał Pedulli [20], NHPI osiąga większą efektywność działania w rozpuszczalnikach niepolarnych niż polarnych, co sugeruje w niektórych przypadkach potrzebę wyeliminowania rozpuszczalnika z układu reakcyjnego. Ishii zaproponował zastosowanie lipofilowych pochodnych C₁₂NHPI i C₁₄NHPI, które były całkowicie rozpuszczalne w układzie reakcyjnym, a równocześnie zachowywały aktywność katalityczną. W zależności od ilości użytego katalizatora uzyskano mieszaninę cykloheksanonu, cykloheksanolu i kwasu adypinowego w stosunku masowym 61:28:7 dla 0,08 % mol. C₁₂NHPI i 2:1:85 dla 0,33 % mol. C₁₂NHPI z konwersją ok. 96 % (Schemat 4-9) [7].

Wysoką aktywność katalityczną wykazywała również fluoroalkilowa pochodna NHPI z podstawnikiem $C_7F_{15}O$, jednak ze względu na złożoność i wieloetapowość syntezy, katalizator nie był testowany na szerszą skalę [8].



Schemat 4-9. Utlenianie cykloheksanu wobec lipofilowych pochodnych NHPI



Schemat 4-10. Utlenianie mieszaniny cykloheksanolu i cykloheksanonu do ϵ -kapolaktamu i ϵ -kapolaktonu (A) i adamantanu do odpowiednich dioli i trioli (B)

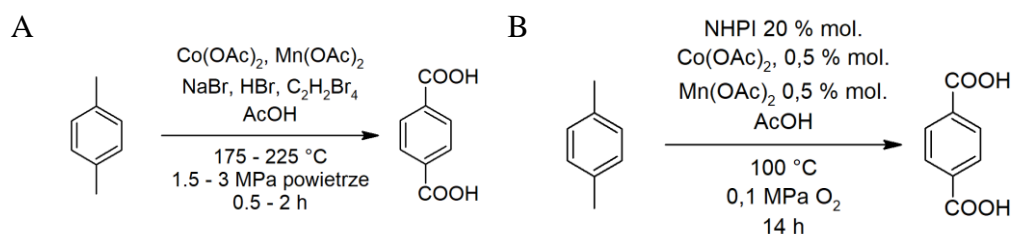
NHPI wykorzystano również w utlenianiu cykloheksanolu zawartej w mieszaninie cykloheksanol + cykloheksanon do cykloheksanonu i H_2O_2 , a następnie wobec chlorku indu(III) do ϵ -kapolaktonu lub przy użyciu układu $NH_3/LiCl$ do ϵ -kapolaktamu (Schemat 4-10A). Niestety, opisane metody charakteryzowały się małymi wydajnościami (<1,5 %). Selektywną (77 %) jedno etapową reakcją utleniania cykloheksanu (12 % konwersji) do ϵ -kapolaktonu z selektywnością 77 % w łagodnych warunkach (dichloroetan, 0,1 MPa O_2 , 40 °C, 24 h) z dodatkiem aldehydu benzoowego przedstawił Wang ze współpracownikami [58]. Układ NHPI/Co(II)/AcOH z powodzeniem wykorzystano w utlenianiu cyklicznych i policyklicznych alkanów, jak np. cyklodekan i cyklododekan, do odpowiednich kwasów

karboksylowych z wydajnością odpowiednio 55 % i 68 % [8]. Obserwowane wysokie konwersje (93 %) utleniania adamantanu do odpowiednich dioli i trioli w kilkustopniowym procesie wobec układu NHPI/Co(acac)₂ przyczyniły się do wdrożenia opracowanej metody na skalę przemysłową w japońskiej firmie Daicel w 2001 roku (Schemat 4-10B).

Wśród procesów utleniania węglowodorów alkiloaromatycznych z grupami metylowymi, etylowymi i izopropylowymi największe znaczenie przemysłowe posiada utlenianie toluenu do kwasu benzoowego, *p*-ksylenu do kwasu tereftalowego oraz kumenu do fenolu. Światowa roczna produkcja kwasu benzoowego, wykorzystywanego głównie jako konserwant oraz w syntezie farmaceutyków i pestycydów, rośnie systematycznie od 2015 roku, kiedy osiągnęła 488 tys. ton/rok do 539 tys. ton/rok w 2020 roku, a wedle prognoz w 2026 roku powinna przekroczyć 630 tys. ton/rok [59]. Podobny trend dostrzega się w produkcji kwasu tereftalowego, który znajduje zastosowanie w otrzymywaniu poliestrów, w tym powszechnie stosowanego poli(tereftalanu etylenu). Szacunkowa ilość wytworzonego w 2015 roku kwasu tereftalowego wyniosła 76 mln ton/rok, w 2020 roku - 80 mln ton/rok, a w 2026 roku ma osiągnąć poziom 98 mln ton/rok, co oznacza ponad dwukrotny wzrost produkcji na przestrzeni 20 lat (w 2000 roku uzyskiwano ok. 38 mln ton kwasu tereftalowego w skali rocznej) [8] [59]. Produkcja fenolu, stosowanego głównie do produkcji żywic fenolowo-formaldehydowych, leków, detergentów, herbicydów oraz barwników wyniosła w 2020 roku 11 mln ton, a w 2026 roku ma osiągnąć wartość 13,1 mln ton/rok [59]. Ciągły wzrost zapotrzebowania na pożądane oksygenaty, powoduje podejmowanie intensywnych prac nad opracowywaniem coraz efektywniejszych, ale równocześnie przyjaznych środowisku metod ich otrzymywania.

Utlenianie toluenu jest obecnie prowadzone z użyciem soli Co(II) jako katalizatora w temperaturze 140-190 °C pod ciśnieniem 1 MPa. Przy wykorzystaniu katalizatora Ishii, NHPI (10 % mol.)/Co(OAc)₂ (0,5 % mol.) z dodatkiem kwasu octowego, w temperaturze 25 °C pod ciśnieniem atmosferycznym O₂ udało się w czasie 20 h po raz pierwszy otrzymać kwas benzoowy z wydajnością 81 %, obniżając znacząco koszty produkcyjne [8]. Utlenianie *p*-ksylenu do kwasu tereftalowego w skali wielotonażowej najczęściej prowadzone jest z użyciem technologii Amoco opracowanej w latach 90-tych XX w. Procedura utleniania obejmuje użycie soli Co(II) i Mn(II) z dodatkiem związków bromu (bromku sodu bromowodoru) oraz 1,1,2,2-tetrabromoetanu pełniących rolę promotorów reakcji rodnikowej, jak również kwasu octowego jako rozpuszczalnika. Proces prowadzi się w temperaturze 190-205 °C, pod ciśnieniem 1,5-3,0 MPa w atmosferze powietrza, otrzymując w czasie 0,5-2 h konwersję 98 % z selektywnością 97 % do pożądanego produktu (Schemat 4-11A). Wśród


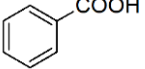
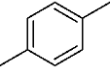
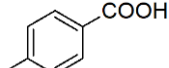

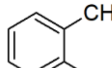
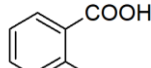
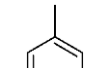
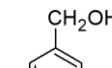
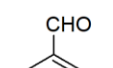
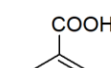
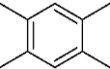
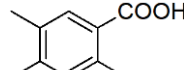
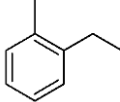
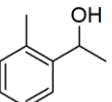
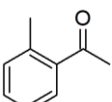
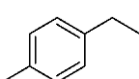
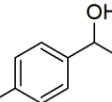
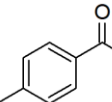
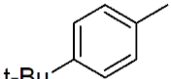
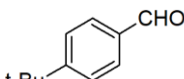
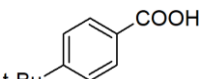
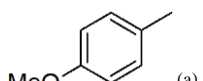
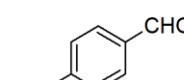
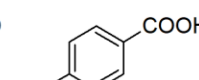
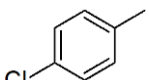
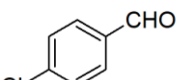
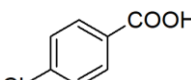
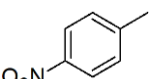
najważniejszych wad procesu wskazać należy na korozyjne środowisko reakcji ze względu na stosowanie związków zawierających brom, które wymusza użycie odpowiednio odpornej instalacji wykonanej ze stali tytanowej oraz obserwowane straty kwasu octowego w trakcie reakcji, który ulega częściowemu utlenieniu do tlenków węgla [60]. Wyeliminowanie związków bromu z procesu utleniania *p*-ksylenu osiągnięto przy zastosowaniu układu złożonego z NHPI (20 % mol.) z dodatkiem soli $\text{Co}(\text{OAc})_2$ (0,5 % mol.) i $\text{Mn}(\text{OAc})_2$ (0,5 % mol.) w kwasie octowym. Zastosowanie alternatywnej metody pozwoliło złagodzić warunki procesu do temperatury 100 °C przy ciśnieniu 0,1 MPa tlenu, zachowując wysoką konwersję 99 % po 14 h (Schemat 4-11B) [61]. Selektywne utlenianie toluenu do benzaldehydu z konwersją na poziomie 92,2 % przeprowadzono ponadto przy zastosowaniu heksafluoropropan-2-olu w obecności NHPI z CoO_x immobilizowanym na powierzchni krzemionki [62].



Schemat 4-11. Utlenianie *p*-ksylenu w procesie Amoco (A) oraz w obecności układu NHPI/Co(II)/Mn(II) (B)

W przedstawionych powyżej warunkach poprowadzono proces aerobowego utleniania różnych węglowodorów aromatycznych, m. in. pochodnych toluenu z dodatkowym podstawnikiem w pozycji *para*. Obecność podstawników elektronoakceptorowych (np. grupa nitrowa, chlorowa) wpływa niekorzystnie na przebieg procesu utlenienia, w przeciwieństwie do elektronodorowych (np. grupa metylowa, *tert*-butylowa) wpływających na stabilizację cząstkowego ładunku dodatniego na atomie węgla w stanie przejściowym w trakcie reakcji odrywania atomu wodoru z grupy alkilowej utlenianego węglowodoru [8]. Szczegółowe wyniki procesów utleniania wybranych węglowodorów zamieszczono w Tabeli 4-1.

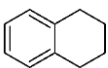
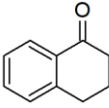
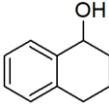
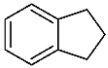
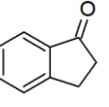
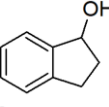
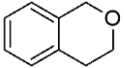
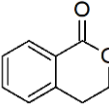
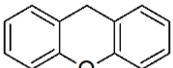
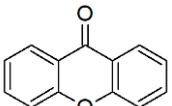
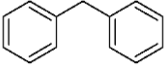
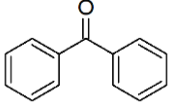
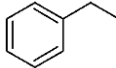
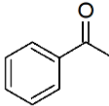
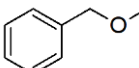
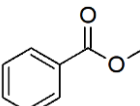
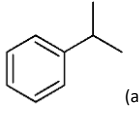
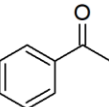
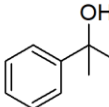
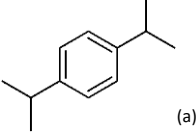
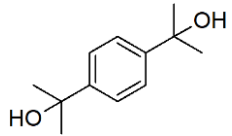
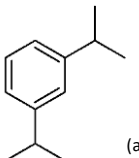
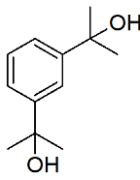
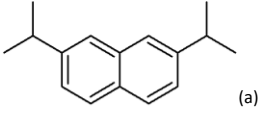
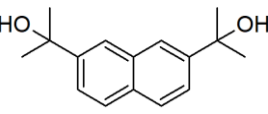
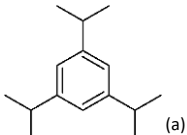
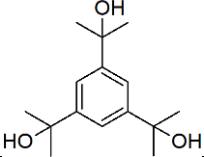
Tabela 4-1. Aerobowe utlenianie wybranego substratu wobec NHPI (10 % mol.), Co(OAc) (0,5 % mol.) w kwasie octowym (5 ml) pod ciśnieniem tlenu 0,1 MPa w temperaturze 25 °C

Substrat	t (h)	Konwersja	Produkt	Wydajność (%)
	20	84		81
	20	95		85
	20	93	 	2:83
	20	73	  	2:23:46
	12	>99		93
	20	82	 	21:37
	20	87	 	12:47
	20	95	 	2:91
 (a)	6	89	 	9:80
	20	71	 	3:67
	20	-	-	-

^a jako rozpuszczalnik użyto acetonitrylu [7] [8] [63]

NHPI wykazuje aktywność katalityczną w procesach utleniania węglowodorów alkiloaromatycznych w pozycji benzylowej oraz z podstawnikami izopropylowymi. Otrzymywane produkty utlenienia należą do grupy *fine chemicals* stosowanych m. in. w przemyśle farmaceutycznym czy biotechnologicznym [8]. W porównaniu do wcześniej przedstawionych związków alkiloaromatycznych z podstawnikami metylowymi (Tabela 4-1), węglowodory z grupami w pozycji benzylowej posiadają atomy wodoru oddalone od pierścienia aromatycznego, przez co mogą być utleniane tlenem pod ciśnieniem atmosferycznym wobec NHPI bez dodatku związków metali przejściowych [7]. Opisano utlenianie m. in. etylobenzenu, kumenu, indanu, ksantenu i tetraliny do odpowiednich ketonów i alkoholi w układzie złożonym wyłącznie z NHPI w 100 °C. Wybrane przykłady utleniania węglowodorów alkiloaromatycznych przedstawiono w Tabeli 4-2 [53].

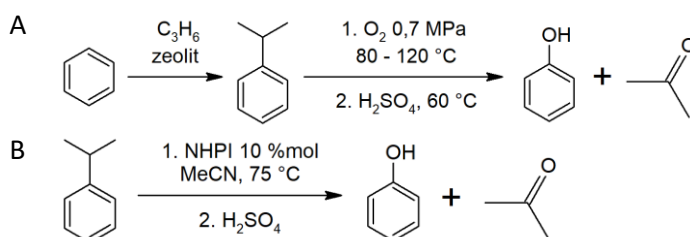
Tabela 4-2. Aerobowe utlenianie wybranych substratów cyklicznych i aromatycznych w obecności NHPI (10 % mol.) w benzonitrylu w atmosferze tlenu (0,1 MPa) w temperaturze 100 °C

Substrat	t (h)	Konwersja	Produkt	Wydajność (%)
	20	-	 	37:13
	20	-	 	42:7
	20	-		83
	20	-		99
	20	-		73
	20	36		34
	20	-		60
 (a)	6-20	77-85	 	64:8
 (a)	20	99		>90
 (a)	20	99		-
 (a)	21	>88		-
 (a)	2-7	>96		-

^a w temperaturze 75 °C z acetonitrylem użytym jako rozpuszczalnik [7] [8] [30] [63]

Istotne znaczenie praktyczne wśród procesów utleniania węglowodorów izopropyloaromatycznych posiada konwersja kumenu do wodoronadtlenku, który bez

wydzielania poddaje się przegrupowaniu kwasowemu do fenolu w metodzie Hocka i Langa (Schemat 4-12A). Wcześniej stosowana metoda klasycznej syntezy fenolu generowała szkodliwe produkty uboczne, takie jak kwas benzenosulfonowy czy chlorobenzen. W opracowanej metodzie Hocka i Langa szkodliwe produkty zostały wyeliminowane. Proces utleniania prowadzi się w temperaturze 100-120 °C pod ciśnieniem 0,5 MPa powietrza lub w 80-120 °C pod ciśnieniem 0,7 MPa tlenu, uzyskując konwersję kumenu 20-30 % z selektywnością do wodoronadtlenku 90 % [60]. Aktualnie, prawie 90 % światowej produkcji fenolu wytwarzane jest w oparciu o tę technologię. Opracowana metoda Hocka i Langa wykorzystywana jest również w skali półprzemysłowej do otrzymywania związków hydroksyaromatycznych (technologia firmy Mitsui, Sumitomo i Goodyear), jak np. hydrochinon i rezorcyna z *p*- i *m*-diizopropylobenzenu [7] [8]. Utlenianie kumenu można przeprowadzić z użyciem alternatywnej ścieżki opartej na zastosowaniu NHPI (10 % mol.) w acetonitrylu. W temperaturze 75 °C w czasie 20 h uzyskuje się konwersję 70-80 % przy selektywności do fenolu 80-100 % [53] (Schemat 4-12B). Wykazano, że dodatek inicjatora AIBN w ilości 3 % mol pozwala na skrócenie czasu reakcji do 6 h przy zachowaniu wysokiego stopnia konwersji [64]. Określono ponadto wpływ temperatury w zakresie 40-100 °C oraz dodatku rozpuszczalnika na konwersję kumenu (5 mmol) i selektywność do 2-fenyl-2-propanolu (alkohol) oraz acetofenonu (keton) w obecności układu NHPI (10 % mol.)/Co(II) (0,5 % mol) [65] [66]. Dla testowanych rozpuszczalników największą konwersję z selektywnością alkohol:keton (A:K) 91:9 w temperaturze 50 °C w czasie 24 h uzyskano w przypadku zastosowania acetonitrylu (100 %). W dichlorobenzenu odnotowano we wskazanych warunkach 64 % konwersji z selektywnością A:K 100:0, chlorobenzenu - 40 % i A:K = 100:0, a *tert*-butanolu - 77 % i A:K = 62:38. Podwyższenie temperatury do 80 °C w przypadku acetonitrylu pozwoliło osiągnąć 72 % konwersji już po 8 h testu z selektywnością do alkoholu 69 % i do ketonu 31 %. Natomiast po obniżeniu temperatury do 40 °C, 100 % konwersji uzyskano dopiero przy wydłużonym czasie 40 h i przy dwukrotnym wzroście zawartości katalizatora (20 % mol. NHPI). W temperaturze 100 °C, przy użyciu benzonitrylu, w czasie 20 h osiągnięto 76 % konwersji z największą selektywnością do ketonu 64 % i najmniejszą do alkoholu, tylko 8 % [8].



Schemat 4-12. Utlenianie kumenu w procesie Hocka (A) i Langa oraz w obecności układu NHPI/MeCN/H₂SO₄ (B)

W osiągnięciu wysokiej efektywności procesu aerobowego utleniania węglowodorów kluczową rolę odgrywa obecność ko-katalizatorów [30] [31] [55] [56] [63]. Wprowadzenie do przestrzeni reakcyjnej dodatków w postaci soli Co(II) czy Mn(II) skutkuje generowaniem rodników PINO poprzez odrywanie atomu wodoru z cząsteczki NHPI przez kompleks Me(II) z tlenem, jak również przyspieszaniem reakcji rozpadu wodoronadtlenków do odpowiednich produktów (m. in. alkoholi, ketonów, aldehydów czy kwasów). W rezultacie pozwala to uzyskać większe konwersje oraz złagodzić stosowane warunki reakcji. Oprócz soli Co(II) i Mn(II) w literaturze opisano przykłady zastosowania innych ko-katalizatorów. Utleniając etylobenzen w obecności NHPI (10 % mol.) w benzonitrylu w temperaturze 100 °C w atmosferze tlenu (0,1 MPa) przez 20 h uzyskano 36 % konwersji z selektywnością do acetofenonu 34 % (Tabela 4-2). Peckh i Orlińska [34] użyli ko-katalizator w formie soli Co(II), Cu(II) i Mn(II) osadzonych na nanorurkach węglowych uzyskując 27 % konwersji etylobenzenu (0,1 MPa O₂, 80 °C, 6 h). Zastosowanie układu katalitycznego - NHPI z dodatkiem VO(acac)₂ i LiCl – doprowadziło do osiągnięcia 56 % konwersji z 80 % selektywnością [67]. W bezrozpuszczalnikowym układzie NHPI/Co(II) użyto również cieczy jonowej [bmin][OcosO₃] z rezultatem 35 % konwersji (0,1 MPa O₂, 80 °C, 6 h) [68]. Pozytywny wpływ wykazano ponadto dla chlorków Mg(II), Ca(II) i Sr(II), które dodane do NHPI dały po 6 h 83 % konwersji z 86 % selektywnością (80 °C, 0,3 MPa O₂, acetonitryl) [8]. W innej pracy stwierdzono korzystny efekt działania wybranych dodatków niemetalicznych na przebieg procesu utleniania etylobenzenu - aldehyd octowy (10 % mol. NHPI, 1 % mol. ko-katalizator, 25 °C, 5 h, 0,1 MPa, acetonitryl, 48 % konwersji), ksanton (10 % mol. NHPI, 1 % mol. ko-katalizator, 60 °C, 6 h, 0,5 MPa tlenu, acetonitryl, 84 %), dimetyloglioksym (10 % mol. NHPI, 10 % mol. ko-katalizator, 80 °C, 6 h, 0,3 MPa, acetonitryl, 75 %), *o*-fenantrolina (5 % mol. NHPI, 2,5 % mol ko-katalizator, 100 °C, 6 h, 0,3 MPa tlenu, acetonitryl, 71 %) [8]. Dodatek NaOH w ilości 1 ppm do etylobenzenu bez dodatku rozpuszczalnika, w temperaturze 148 °C pod ciśnieniem 0,3 MPa powietrza spowodował wzrost selektywności do wodoronadtlenku z 25 % (przy konwersji 25 %) do 77 % (konwersja 21 %) w porównaniu do układu katalitycznego bez dodatku NaOH [69]. Opisano również

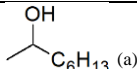
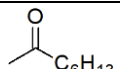


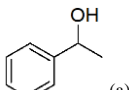
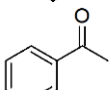
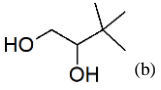
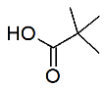
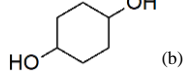
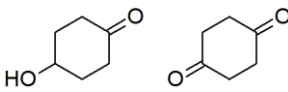
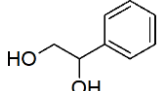
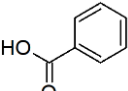
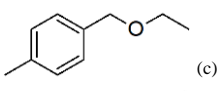
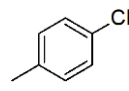
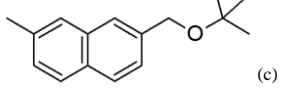
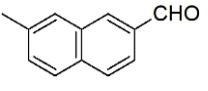
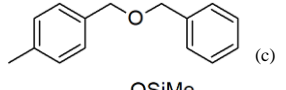
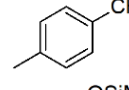
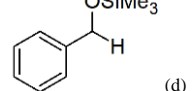
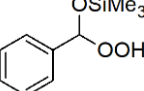
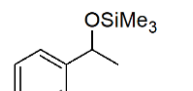
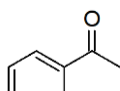
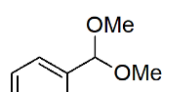
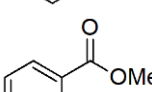
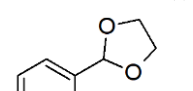
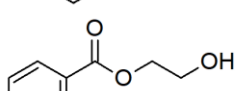
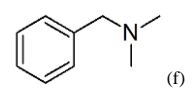
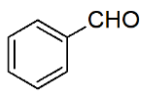
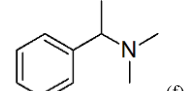
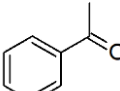
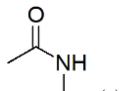
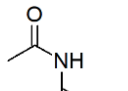
selektywne aerobowe utlenianie etylobenzenu (87 % konwersji) do acetofenonu (selektywność 61,2 %) w układzie NHPI/Co(II) z heksafluoropropan-2-olem [70].

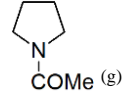
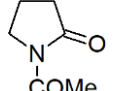
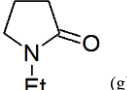
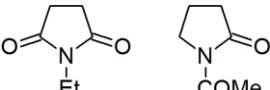
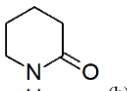
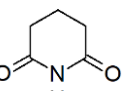
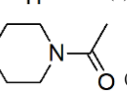
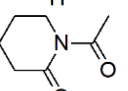
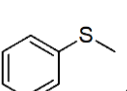
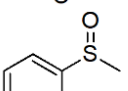
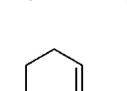
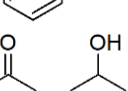
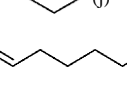
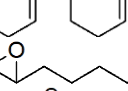
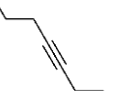
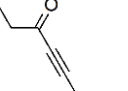
Aerobowe utlenianie alkoholi pierwszorzędowych do odpowiednich aldehydów i kwasów karboksylowych oraz alkoholi drugorzędowych do ketonów jest jedną z fundamentalnych przemian chemicznych wykorzystywanych m. in. w przemyśle farmaceutycznym. Tradycyjnie stosowane metody oparto na użyciu stechiometrycznych ilości utleniaczy nieorganicznych (np. HNO_3 , KMnO_4). W ciągu ostatnich lat coraz częściej podejmowane są jednak próby zastosowania H_2O_2 i O_2 jako czynniki utleniające przy udziale katalizatorów nadających się do wielokrotnego użycia. Obiecujące wyniki uzyskano przy użyciu katalizatora Ishii [71]. Dla układu NHPI (10 % mol.)/Co(OAc) $_2$ (0,5 % mol.) w octanie etylu w temperaturze 25 °C pod ciśnieniem 0,1 MPa tlenu w czasie 15-20 h odnotowano konwersję >75 % przy selektywnościach utleniania alkoholi pierwszorzędowych bezpośrednio do kwasów karboksylowych przekraczających 75 %. W reakcji użyto dodatek kwasu *m*-chlorobenzoesowego (MCBA), wiążącego jony Co(II) w postaci kompleksu Co-MCBA, co sprzyja rozkładowi wodoronadtlenków do odpowiednich produktów (Tabela 4-3, 1-3). Podobnie, do utleniania alkilodiolu zastosowano układ NHPI (10 % mol.)/Co(acac) $_3$ (1 % mol.) w acetonitrylu pod ciśnieniem 0,1 MPa tlenu (Tabela 4-3, 4-6) [7].

Klasyczne metody utleniania eterów do pokrewnych związków zawierających w strukturze atom tlenu często charakteryzują się niską selektywnością do pożądaných produktów. W celu zapewnienia wysokiej konwersji eterów benzylowych do odpowiednich aldehydów opracowano nowy układ katalityczny oparty na NHPI, który w atmosferze N_2O służy do generowania rodników PINO [72] (Tabela 4-3, 7-9). Zbliżona budowa eterów siliowych, stosowanych często w wieloetapowych syntezach organicznych jako grupy zabezpieczające, do eterów klasycznych sprawia, że układ katalityczny NHPI/Co(II) również wykazuje aktywność w ich utlenianiu do odpowiednich pochodnych karbonylowych, w przypadku eterów siliowych monopodstawionych grupami R do wodoronadtlenków, a dla di-podstawionych do odpowiednich ketonów (Tabela 4-3, 10-11) [7]. Większa skuteczność stosowania lipofilowych kompleksów difenylkobaltu(II) ($\text{Co}(\text{C}_6\text{H}_5\text{CO})_2$) w porównaniu do wcześniej wykorzystywanych związków (np. $\text{Co}(\text{OAc})_2$) może prawdopodobnie być spowodowana lepszą rozpuszczalnością w środowisku reakcyjnym, ale także ograniczeniem tworzenia adduktów Co-NHPI podczas reakcji, które mogą zmniejszać wydajność procesu [73]. Układ NHPI/Co(II) zastosowano ponadto w aerobowym selektywnym utlenianiu acetalu do estrów [7]. Utlenianie dialkiloacetalu benzaldehydu doprowadziło do otrzymania

odpowiednich benzoesanów alkilowych, a cyklicznych acetalii do monoestrów dioli bez dalszego utlenienia grupy hydroksylowej (Tabela 4-3, 12-13). Trzeciorzędowe benzyloaminy z pierwszorzędową grupą benzylową utleniono początkowo do amidów, a ostatecznie do aldehydów z wydzieleniem produktu ubocznego w postaci drugorzędowej aminy (Tabela 4-3, 14). Natomiast utlenianie amin z drugorzędową grupą benzylową prowadzi ostatecznie do ketonów (Tabela 4-3, 15). Warto zaznaczyć, że aerobowego utleniania w obecności NHPI nie można stosować w przypadku konwersji pierwszo- i drugorzędowych amin alifatycznych, ponieważ może dochodzić do dezaktywacji NHPI z powstaniem N-hydroksyimidu i wydzieleniem hydroksyloaminy [74]. W celu wyeliminowania tego efektu, pierwszo- i drugorzędowe aminy zabezpieczono w reakcji acetylacji tworząc odpowiednie amidy. Otrzymane pochodne mają co prawda mniejszą polarność w porównaniu do amin, ale jak pokazali Masui i współpracownicy możliwe jest utlenianie amidów i laktamów przy wykorzystaniu NHPI jako katalizatora oraz układu elektrochemicznego do generowania rodników PINO. Utlenianie liniowych i cyklicznych amidów prowadzi do odpowiednich imidów i N-acylolaktamów z dużymi wydajnościami (Tabela 4-3, 16-17), podczas gdy utlenianie N-alkilopirrolidonów pozwala na tworzenie cyklicznych imidów i w mniejszej ilości N-acylolaktamów (Tabela 4-3, 18) [7]. Zaobserwowany częściowy rozkład NHPI w procesie elektrochemicznym zasugerował użycie prostszego układu katalitycznego wykorzystującego obok NHPI niewielkie ilości Co(II) w utlenianiu laktamów i acetamidów amin cyklicznych do odpowiednich imidów lub acetylolaktamów (Tabela 4-3, 19-20) [75]. Cykliczne ketony, jak np. cykloheksanon, utleniano efektywnie w reakcji Bayera-Villigera wobec NHPI do odpowiednich laktonów i estrów [76]. Siarczki mogą być również utleniane z użyciem NHPI do sulfotlenków w obecności alkoholi, przy czym większą wydajność uzyskano dla siarczków aromatycznych niż alifatycznych (Tabela 4-3, 21) [77]. Przeprowadzono także pomyślnie utlenianie sulfonamidów do sulfonamidów [78]. Opracowany układ katalityczny NHPI/Co(II) zastosowano ponadto do utleniania silanów do silanoli, cyklicznych alkenów do pochodnych hydroksylowych i karbonylowych (Tabela 4-3, 22), węglowodorów alifatycznych z utworzeniem epoksydów (Tabela 4-3, 23) oraz alkinów alifatycznych do pochodnych karbonylowych (Tabela 4-3, 24) [7]. Dodatkowo, wykorzystanie NHPI testowano w fotokatalitycznym [79] [80] [81] i elektrokatalitycznym [82] [83] selektywnym utlenianiu grup alkilowych obecnych w związkach aromatycznych oraz w utleniającym odwodornieniu N-heterocykli [84].

Tabela 4-3. Aerobowe utlenianie wybranych alkoholi i dioli w obecności NHPI

L.p	Substrat	Konwersja	Produkt	Wydajność (%)
1	 (a)	75		75
2	 (a)	86		83
3	 (a)	>99		98
4	 (b)	89		71
5	 (b)	88		72:16
6	 (b)	96		86
7	 (c)	70		60
8	 (c)	93		85
9	 (c)	82		64
10	 (d)	92		-
11	 (d)	92		-
12	 (e)	91		-
13	 (e)	82		-
14	 (f)	90		-
15	 (f)	86		-
16	 (g)	-		69

17		-		80
18		-		73:11
19		-		95
20		-		94
21		>99		86
22		-		50:11
23		93		-
24		83		84

(^a) NHPI (10 % mol.), Co(OAc)₂ (0,5 % mol.), MCBA (5 % mol.) i octanu etylu, pod ciśnieniem 0,1 MPa O₂, w temperaturze 25 °C, (^b) NHPI (10 % mol.), Co(acac)₃ (1 % mol.) i acetonitrylu, 0,1 MPa O₂, 25 °C, (^c) NHPI (10 % mol.) i acetonitrylu, 0,1 MPa NO, 60 °C, 10 h, (^d) NHPI (10 % mol.), Co(C₆H₅CO)₂ (0,5 % mol.) i acetonitrylu, 0,1 MPa O₂, 25 °C, (^e) NHPI (20 % mol.), Co(OAc)₂ (1 % mol) i acetonitrylu, 0,1 MPa O₂, 25 °C, (^f) NHPI (10 % mol.), Co(OAc)₂ (1 % mol) i acetonitrylu, 0,1 MPa O₂, 50 °C, (^g) NHPI (5 mM), pojemność elektryczna substratu (2 F/mol), (^h) NHPI (10 % mol.), Co(OAc)₂ (0,5 % mol.), kwasu *m*-chlorobenzoesowego (5 % mol) i acetonitrylu, 0,1 MPa O₂, 50 °C, (ⁱ) NHPI (10 % mol.) cykloheksanolu (5 % mol.) i benzonitrylu, 0,1 MPa O₂, 90 °C, (^j) NHPI (10 % mol.) i acetonitrylu, 0,1 MPa O₂, 70 °C, (^k) NHPI (10 % mol.), heksafluoroacetonu (10 % mol.) i benzonitrylu, 0,1 MPa O₂, 80 °C, (^l) NHPI (10 % mol.), Cu(acac)₂ (0,5 % mol) i acetonitrylu, 0,1 MPa O₂, 50 °C, 6 h [7]

Oprócz opisanych powyżej procesów, NHPI zastosowano jako katalizator w reakcjach hydroksylowania pochodnych alkenów z trietylosilanem, halogenowania alkanów w obecności HNO₃ (pełniącego rolę promotorów generowania rodników PINO) oraz chlorku miedzi(II) lub octanu miedzi(II) jako ko-katalizatorów biorących udział w przeniesieniu atomu halogenu na rodnik utworzony na atomie węgla [85]. Przekształcenie wiązania C-H w C-N jest procesem, który wnosi dużą wartość dodaną w syntezie organicznej. Dla przykładu można wymienić proces amoksydacji propenu do akrylonitrylu, który jest jednym z ważniejszych monomerów wykorzystywanych w procesach polimeryzacji. Zarówno HNO₃, jak i NO₂ z powodzeniem wykorzystano w reakcjach nitrowania alkanów alifatycznych (*tert*-butylu), cyklicznych (cyklopentanu, cyklooktanu, adamantanu) oraz pochodnych alikobenzenu (kumenu, *p*-ksylenu, mezytylenu, indanu) katalizowanych przez NHPI [86].

Z bardziej unikatowych przekształceń angażujących NHPI jako katalizator wymienić można proces prowadzący do utworzenia wiązania C-C w reakcji karboksylacji adamantanu mieszaniną powietrza z CO z utworzeniem kwasu 1-adamantanokarboksylowego, kwasu 1,3-adamantanodikarboksylowego, kwas 2-adamantanokarboksylowego oraz kilku produktów utlenionych, takich jak 1-adamantanol, 2-adamantanon oraz 1-acetoksyadamantan [87]. Innym zastosowaniem NHPI jest reakcja hydroacylowania olefin z utworzeniem wiązania C-C w warunkach nieutleniających [7], jak również hydroaminacji alkenów zgodnie z regułą anty-Markownikova [88].

4.3. Immobilizacja ugrupowań NHPI na nośnikach stałych

Zastosowanie NHPI jako katalizatora w aerobowym utlenianiu węglowodorów pozwala na zmniejszenie zarówno temperatury, jak i ciśnienia stosowanego w trakcie procesu przy jednoczesnym zwiększeniu konwersji substratu oraz wyeliminowaniu udziału szkodliwych reagentów (np. Br_2 , HBr , N_2O) [8]. Trudnościami ograniczającymi wykorzystanie NHPI na skalę przemysłową jest opisywany uprzednio rozkład obserwowany w temperaturach powyżej $80\text{ }^\circ\text{C}$ [89] oraz konieczność stosowania wysokich zawartości 10-20 % mol [20], co utrudnia separację produktów z mieszaniny poreakcyjnej. Jednym ze sposobów wydzielenia katalizatora jest kontrolowane odparowanie lotnego rozpuszczalnika, co powinno skutkować wytrąceniem NHPI. Wzrost polarności mieszaniny reakcyjnej na skutek pojawienia się coraz większej ilości polarnych produktów utleniania wraz z postępem reakcji sprawia jednak, że przedstawiona metoda separacji staje się nieefektywna. Stosowanie NHPI jako katalizatora homogenicznego uznawane jest więc za zbyt drogie. Rozwiązaniem przedstawionego problemu jest wykorzystanie korzystnego technologicznie układu heterogenicznego z grupami NHPI trwale zdeponowanymi na powierzchni nośnika. Uzyskiwany jest w ten sposób efekt łatwej izolacji katalizatora z fazy ciekłej na drodze filtracji, co otwiera możliwość jego ponownego użycia. Opisanie w literaturze strategii syntezy katalizatorów z immobilizowanymi ugrupowaniami NHPI podzielić można ze względu na sposób wprowadzenia fazy aktywnej oraz rodzaj stosowanego nośnika, m.in. polimerów [90-98], SiO_2 [41] [48] [99-103], zeolitów [104], struktur MOF [105-110], cząsteczek diamentu [111] czy nanorurek węglowych [112]. Najczęściej opisywane metody dotyczą szczepienia modyfikatorów (prekursorów NHPI) na powierzchni wcześniej syntezowanego nośnika poprzez wiązanie amidowe (C=O)-N-C [90], estrowe (C=O)-O-C [90] [113] lub inne (C-O-N [114], C-N [115] i C-C [94]), a następnie formowania aktywnych grup NHPI. Koncepcje adsorpcji fizycznej cząsteczek NHPI, zwłaszcza na nośnikach krzemionkowych [48] i strukturach MOF [106] [110], opisane zostały w kilku periodykach, natomiast ideę wbudowywania prekursora grup NHPI na etapie formowania nośnika (MOF) przedstawiono w publikacji z 2021 roku [105].

W syntezie immobilizowanych katalizatorów kluczową rolę odgrywa rodzaj i trwałość połączenia pomiędzy grupami NHPI a nośnikiem, które w trakcie reakcji katalitycznej zostaje poddane działaniu różnych czynników, takich jak wysoka temperatura, podwyższone ciśnienie czy obecność reaktywnych składników mieszaniny reakcyjnej. Wybór matrycy odpowiednio wytrzymałej w warunkach procesowych jest szczególnie ważny. Pożądanymi cechami materiału są m. in. stabilna termicznie struktura porowata gwarantująca wysoki stopień

rozwinęcia powierzchni oraz wspomagająca dyfuzję substratów i produktów, jak również inertność w stosunku do reagentów. Bardzo istotna jest dostępność immobilizowanych grup aktywnych oraz stabilność pracy katalizatora w wielokrotnie powtarzanych cyklach. Wśród nośników szeroko wykorzystywanych w syntezie katalizatorów heterogenicznych, w tym również opartych na osadzonym NHPI, kluczową rolę odgrywają tlenki metali, SiO₂, polimery i zeolity. W kolejnych podrozdziałach opisano strategie, jakie wykorzystywane są do generowania aktywnych katalitycznie ugrupowań NHPI na takich podłożach.

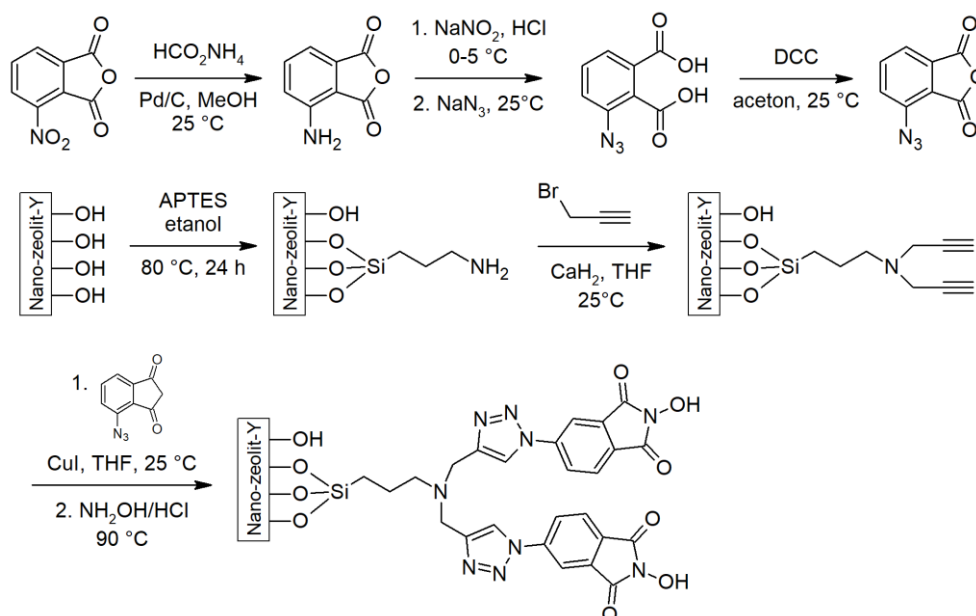
4.3.1. Depozycja NHPI na drodze adsorpcji

Strategię adsorpcji fizycznej cząsteczek NHPI na powierzchni krzemionki opisali Hermans i współpracownicy [48]. Procedura zastosowana do otrzymania katalizatora jest w tym przypadku stosunkowo prosta i obejmuje zdyspergowanie NHPI w rozpuszczalniku (tj. acetonitrylu), a następnie dodanie wysuszonego żelu krzemionkowego podczas mieszania przygotowanej mieszaniny w temperaturze 81 °C przez 12 h. Otrzymany materiał o zawartości 0,85 mmol NHPI/g testowano w reakcji utleniania cykloheksanu (0,46 mol) w temperaturze 110 °C pod ciśnieniem O₂ 2,76 MPa, osiągając konwersję 4,5 % po 20 h. Stabilność pracy katalizatora testowano w czterech cyklach pracy, obserwując znaczący spadek aktywności po pierwszym cyklu, spowodowany częściowym uwolnieniem fazy aktywnej do mieszaniny reakcyjnej. Fakt ten potwierdzono przez odfiltrowanie katalizatora po 2 h i kontynuowanie testu, podczas którego zaobserwowano dalszą konsumpcję tlenu, potwierdzając tym samym obecność NHPI w roztworze. Drugim czynnikiem pogarszającym efektywność pracy katalizatora mogła być adsorpcja produktów, w tym kwasu adypinowego, na wolnych grupach silanolowych, co pośrednio wpływało na blokowanie centrów aktywnych NHPI.

Yu i współpracownicy [109] wprowadzili na powierzchnię struktur MOF grupy NHPI wykorzystując technikę fizysorpcji. Do modyfikacji użyto nośniki zawierające metale przejściowe - Co, Mn i Cu, wprowadzone przez zastosowanie łączników pirydyno-2,4,6-trikarboksylianowych (H₃PTC), kwasu 1,3,5-benzenotrikarboksylowego (H₃BTC) i kwasu pirydyno-2,6-dikarboksylowego (H₂PDA). Katalizatory testowano w reakcji utleniania α -izoforonu (10 mmol) do keto-izoforonu uzyskując najlepszy wynik 36,6 % konwersji w obecności NHPI/Cu(PTC) w 110 °C, 0,1 MPa tlenu po 5 h, z selektywnością do oczekiwanego produktu 81,7 %. Mikami i inni [107] opisali wykorzystanie nośników MOF inkorporując w strukturę szkieletu Fe(BTC) oraz osadzając NHPI na powierzchni. Katalizator testowano w reakcji utleniania cyklooktanu (120 °C, 0,1 MPa, 24 h, 71 % konwersji, TON 142)

i cykloheksanu (160 °C, 0,1 MPa, 24 h, 5,7 % konwersji, TON 12). Dhakshinamoorthy i inni [106] [110] immobilizowali NHPI na Fe(BTC) uzyskując po 5 h odpowiednio 6 i 12 % konwersji w reakcji utleniania cyklopentenu i cykloheksenu w 100 °C pod ciśnieniem 0,1 MPa tlenu. Tonigold ze współpracownikami [108] przedstawili zastosowanie nośników metaloorganicznych MFU-1 oraz MFU-2 zawierających w strukturze jony Co(II), na którym osadzono drogą impregnacji NHPI. NHPI/MFU-1 wykazywał aktywność katalityczną w procesie utleniania cykloheksenu z 35 % konwersją w temperaturze 75 °C.

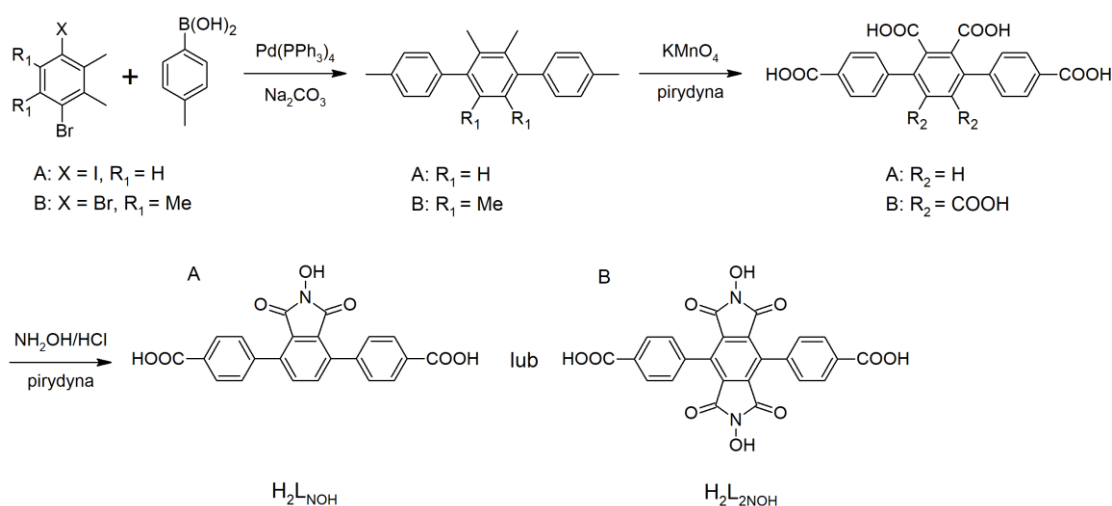
Zastosowanie zeolitów Y o dużej powierzchni właściwej wynikającej z obecności szerokich mikroporów, regularnej strukturze przestrzennej, charakteryzujących się dużą stabilnością termiczną i chemiczną, jako nośników do immobilizacji NHPI opisali w swojej pracy Hasenizadekh i in. [104] (Schemat 4-13). Prekursor NHPI (tj. bezwodnik 3-azoftalowy) zdeponowano na powierzchni nośnika wstępnie zmodyfikowanego grupami (3-aminopropyl)trietyloksysilanu (APTES), a następnie 3-bromo-1-propynem. W końcowym etapie modyfikacji, grupy bezwodnika ftalowego aktywowano do postaci NHPI w reakcji z $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$. W utlenieniu etylobenzenu (1 mmol) do acetofenonu (91 % selektywności) w układzie zawierającym H_2O_2 (2 mmol) pełniącego rolę utleniacza, *o*-fenantrolinę (2,5 % mol.) oraz Br_2 (3 % mol.) w acetonitrylu, w temperaturze 80 °C po 4 h otrzymano konwersję 86 % (TON = 2,86).

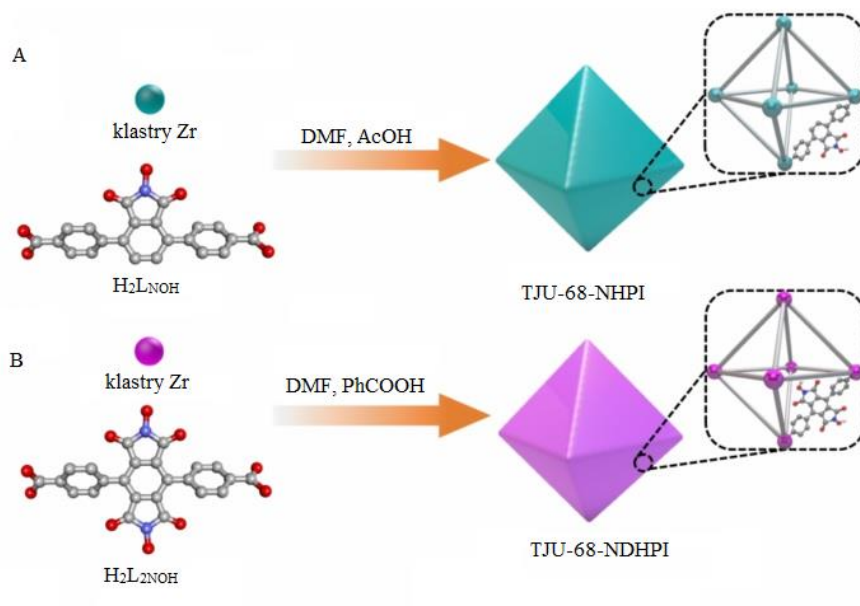


Schemat 4-13. Otrzymywanie NHPI immobilizowanego na powierzchni zeolitu Y

4.3.2. Tworzenie grup funkcyjnych NHPI na etapie syntezy katalizatora

Wang i współpracownicy [105] przedstawili innowacyjną syntezę solwotermiczną katalizatorów TJU-68-NHPI i TJU-68-NDHPI przy zastosowaniu chlorku cyrkonu(IV) ($ZrCl_4$) z ligandami H_2L_{NOH} i H_2L_{2NOH} w szkieletach, do których włączone zostały struktury NHPI i NDHPI (Schemat 4-14 oraz Schemat 4-15). Opracowanie metody pozwalającej na wbudowanie jednostki NHPI w ligand organiczny i wykorzystanie otrzymanej struktury w syntezie materiału MOF jest bardzo korzystnym rozwiązaniem umożliwiającym otrzymanie katalizatora z pożądanymi grupami funkcyjnymi. Ligandy H_2L_{NOH} i H_2L_{2NOH} otrzymano w trzy etapowej reakcji: (i) sprzęgania Suzuki-Miyaura *p*-terfenylu podstawionego grupami metylowymi, (ii) utleniania produktu do kwasów polikarboksylowych przy użyciu $KMnO_4$ i (iii) kondensacji hydroksyloaminy z odpowiednim kwasem tetrakarboksylowym lub heksakarboksylowym do postaci ligandów H_2L_{NOH} i H_2L_{2NOH} z wydajnościami odpowiednio 95,5 i 92,3 %. Katalizatory testowano w reakcjach utleniania aromatycznych alkoholi, w tym alkoholu furfurylowego, alkoholu benzylowego wraz z podstawieniem w pozycji *para* grupą izopropylową, metylową, nitrową, fluorem, chlorem lub bromem, alifatycznych (np. heksan-2-ol, cykloheksanol) i aromatycznych (np. 1-fenyletanolu, 1-indanol, difenylometanol) w deuterowanym acetonitrylu (CD_3CN) z dodatkiem inicjatora azotynu t-butylu (TBN) pod ciśnieniem 0,1 MPa tlenu, w 80 °C, uzyskując po 5-10 h konwersję powyżej 80 %.

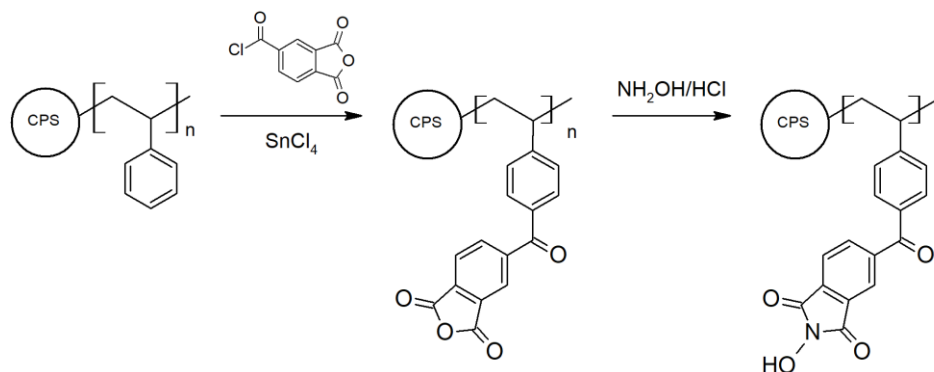
Schemat 4-14. Schemat syntezy ligandów H_2L_{NOH} i H_2L_{2NOH}



Schemat 4-15. Schemat syntezy (A) TJU-68-NHPI i (B) TJU-68-NDHPI [105]

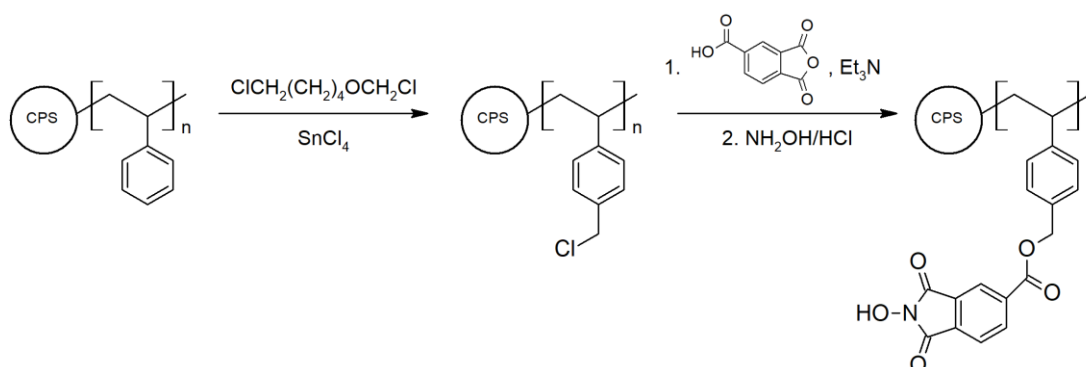
4.3.3. Zakotwiczenie struktur NHPI na ukształtowanej powierzchni nośnika

Gao i współpracownicy [94] wykorzystali do depozycji ugrupowań NHPI komercyjnie dostępny kopolimer styrenu i diwinylobenzenu o stopniu usieciowania 4 % z rozmiarem ziaren 0,32-0,45 mm. Materiał modyfikowano sprzęgając prekursor NHPI - bezwodnik chlorku trimelitowego (TMAC) z grupami benzyłowymi w reakcji acylowania Friedela-Craftsa, a następnie formując grupy NHPI pod wpływem $\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{HCl}$, uzyskując zawartość 2,55 mmol grup NHPI/g (Schemat 4-16). Katalizator testowano w reakcji utleniania 1-fenyletanolu (23 mmol) do acetofenonu z dodatkiem ko-katalizatora ($\text{VO}(\text{acac})_2$, $\text{Co}(\text{OAc})_2$, CoCl_2 lub $\text{Mn}(\text{OAc})_2$). Stosując stosunek molowy $\text{VO}(\text{acac})_2:\text{NHPI}$ 1:20 w mieszaninie acetonitrylu i octanu etylu (v:v 7:3), pod ciśnieniem 0,1 MPa tlenu, w temperaturze 75 °C, osiągnięto po 24 h konwersję 40 %. Dla pozostałych testowanych ko-katalizatorów, przy zachowaniu powyższych warunków reakcji, odnotowano konwersje 32 % ($\text{Co}(\text{OAc})_2$), 30 % (CoCl_2) i 19 % ($\text{Mn}(\text{OAc})_2$), wskazując równocześnie na korzystny wpływ dodatku octanu etylu ułatwiający rozpuszczanie nieorganicznych soli w mieszaninie reakcyjnej.



Schemat 4-16. Immobilizacja bezwodnika chlorku trimelitowego na usieciowanym kopolimerze styrenu i diwinylobenzenu (CPS) oraz następcze formowanie grup NHPI w reakcji z $\text{NH}_2\text{OH}/\text{HCl}$

Huang i inni [116] modyfikowali usieciowany polistyren wprowadzając grupy chlorometylowe przy wykorzystaniu reakcji alkilowania Friedela-Craftsa. Następnie, na dostępnych grupach chlorkowych szczepiono bezwodnik trimelitowy i otrzymany produkt aktywowano do postaci NHPI w reakcji z $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$ (Schemat 4-17). Katalizator z zawartością grup NHPI 2,25 mmol/g testowano w reakcji utleniania toluenu i cykloheksanu w obecności $\text{Co}(\text{OAc})_2$ w kwasie octowym jako rozpuszczalniku pod ciśnieniem 0,1 MPa w temperaturze $70\text{ }^\circ\text{C}$, uzyskując po 48 h konwersję odpowiednio 16 i 23 %.

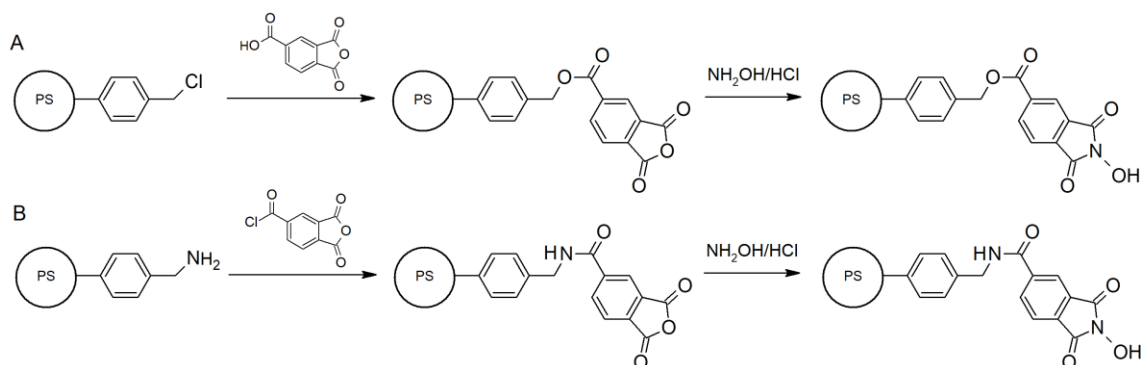


Schemat 4-17. Formowanie grup NHPI z bezwodnika trimelitowego immobilizowanego na modyfikowanym grupami chlorometylowymi usieciowanym polistyrenie (CPS)

Metoda syntezy zaproponowana przez Jian i współpracowników [117] wykorzystuje aktywowany roztworem HCl makroporowaty żel krzemionkowy ($S_{\text{BET}}=325\text{ m}^2/\text{g}$, $V_{\text{total}}=0,35\text{ cm}^3/\text{g}$, względny udział mikro/makro/mezo porów = 1,3/15,5/83,2 %) jako podłoże do wprowadzenia 3-(trimetoksylilo)-1-propanotiolem (MPMS) do powierzchniowej zawartości grup merkapto wynoszącej 1,08 mmol/g. W kolejnym kroku, używając AIBN jako inicjatora wykonano w DMF szczepioną polimeryzację styrenu otrzymując cząstki polistyrenu na krzemionce pSt/SiO_2 ($S_{\text{BET}}=343\text{ m}^2/\text{g}$, $V_{\text{total}}=0,43\text{ cm}^3/\text{g}$, względny udział mikro/makro/mezo porów = 5,7/91,2/3,1 %). Templat nieorganiczny wytrawiono 40 % kwasem fluorowodorowym

otrzymując porowaty materiał organiczny o doskonałej dostępności grup benzytowych, modyfikowanych grupami chlorometylowymi wytworzonymi w reakcji alkilowania Friedla-Craftsa. Następnie, na grupach chlorkowych zaszczepiono bezwodnik trimelitowy i aktywowano do postaci NHPI w reakcji z $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$. Wytworzony katalizator pSt/NHPI ($S_{\text{BET}}=249 \text{ m}^2/\text{g}$, $V_{\text{total}}=0,38 \text{ cm}^3/\text{g}$) charakteryzuje się dużym udziałem mezoporów (85,8 %), odwzorowujących strukturę makroporowatej krzemionki o udziale 83,2 % makroporów. Katalizator z zawartością grup NHPI 2,23 mmol/g testowano w reakcji utleniania toluenu (18,8 mmol) z dodatkiem ko-katalizatora ($\text{Co}(\text{OAc})_2$, MnSO_4 , $\text{Fe}(\text{acac})_2$ lub CuCl_2) ze stosunkiem molowym ko-katalizator:NHPI 1:14, w kwasie octowym, ze stałym przepływem tlenu 16 ml/min, w temperaturze 80 °C, osiągając po 30 h konwersję 45,6 % przy selektywności do kwasu benzoowego 86 %. Po drugim cyklu aktywność katalizatora spadła do 43,1 %, utrzymując się na tym poziomie przez sześć kolejnych cykli.

Kasperczyk i współpracownicy [90] wykorzystali jako nośniki żywice polistyrenowe z podstawnikiem chlorometylowym (A-MPS-Cl: 5,5 mmol Cl/g, 16-50 mm, 5,5 % mol. DVB, B-MPS-Cl: 2,8-3,2 mmol Cl/g, 200-400 mm, 2,0 % mol. DVB, C-MPS-Cl: 0,9 mmol Cl/g, 100-200 mm, 1,0 % mol. DVB) lub aminometylowym (A-PS-NH₂: 4,0 mmol NH₂/g, 200-400 mm, 2 % mol. DVB, B-PS-NH₂: 2,0-2,2 mmol NH₂/g, 100-200 mm, 1,0 % mol. DVB), immobilizując bezwodnik trimelitowy przez wiązanie estrowe (Schemat 4-18A) lub pochodną chlorkową bezwodnika trimelitowego tworzącą wiązanie amidowe (Schemat 4-18B). Grupy NHPI uformowano ostatecznie w reakcji z $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$. Wytworzone katalizatory o zawartości grup NHPI 1,65 (A-MPS-NHPI), 1,11 (B-MPS-NHPI), 0,35 (C-MPS-NHPI), 1,12 (A-PS-NHPI) oraz 0,81 mmol/g (B-PS-NHPI) testowano w reakcji utleniania toluenu (18,8 mmol), *p*-metyloanizolu (15,9 mmol) oraz etylobenzenu (16,4 mmol) z dodatkiem $\text{Co}(\text{OAc})_2$ (0,02 mmol), AIBN (0,03 mmol), pod ciśnieniem 0,1 MPa tlenu w 80 °C. Po 6 h testu największą konwersję *p*-metyloanizolu 17,7 % (1,1 mmol O₂) zaobserwowano dla katalizatora B-MPS-NHPI z dodatkiem kwasu octowego jako rozpuszczalnika, z selektywnością do alkoholu *p*-anizylowego - 32 %, aldehydu *p*-anizylowego - 44 % i kwasu *p*-anizylowego - 24 %. Bez dodatku AcOH, osiągnięto konwersję zaledwie 2,3 % (0,38 mmol O₂) z selektywnością do wymienionych powyżej produktów odpowiednio 18, 78 i 4 %. W reakcji utleniania toluenu uzyskano 8,5 % (z AcOH) i 0,6 % (bez AcOH). Jak wykazali autorzy, obecność AcOH w mieszaninie reakcyjnej pozwala osiągnąć zdecydowanie większe konwersje, kosztem spadku selektywności do aldehydu *p*-anizylowego.



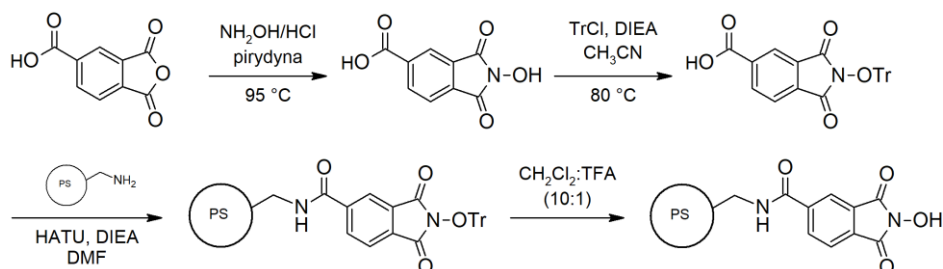
Schemat 4-18. Immobilizacja NHPI na żywicach polistyrenowych MPS-Cl (A) oraz PS-NH₂ (B)

Culica i inni [98] opisali innowacyjne zastosowanie powyżej opisanych katalizatorów MPS-NHPI i PS-NHPI w utlenianiu biodegradowalnego polisacharydu pullulanu produkowanego przez grzyby gatunku *Aureobasidium pullulans*. Pullulan wykazuje wysoką biokompatybilność i ulega stosunkowo łatwo degradacji enzymatycznej, co czyni go obiecującym materiałem do zastosowania m. in. w przemyśle farmaceutycznym i kosmetycznym. Utlenianie pullulanu (grup -CH₂OH) do karboksypullulanu (-COOH) przeprowadzono w wodzie destylowanej w obecności NaBr oraz NaOCl pełniącego rolę czynnika utleniającego w temperaturze 25 °C, ustalając pH mieszaniny na poziomie 10. Za pomocą miareczkowania polielektrolitu ze wskazaniem punktu końcowego przy użyciu detektora ładunku cząstek (PCD), wyznaczono wartość ładunku elektrokinetycznego na powierzchni utlenionej próbce. Najwyższą efektywność pracy układu katalitycznego odnotowano po trzecim cyklu pracy MPS-NHPI osiągając wartość ładunku elektrokinetycznego EC₃₅.

Talik i współpracownicy [118] opracowali układ katalityczny powstały z połączenia katalizatora z grupami NHPI osadzonymi na PS z utworzeniem wiązania estrowego (PS-NHPI, Schemat 4-18A) z warstwą cieczy jonowej - oktylosiarczanu 1-etylo-3-metyloimidazoliowego ([emim][OcOSO₃]), wprowadzonej na powierzchnię materiału z wykorzystaniem techniki SCILL (ang. *solid catalyst ionic liquid layer*) i SILP (ang. *supported ionic liquid phase*), która stanowiła medium dla rozpuszczonego ko-katalizatora CoCl₂. Autorzy zoptymalizowali działanie badanego układu katalitycznego w testowej reakcji utleniania etylobenzenu (16,3 mmol) z dodatkiem AIBN (0,1 % mol.) w temperaturze 80 °C pod ciśnieniem 0,1 MPa przez 6 h. Dla katalizatora PS-NHPI oraz odpowiednika pokrytego cieczą jonową PS-NHPI@[emim][OcOSO₃] odnotowano odpowiednio konwersję 5,1 i 5,5 %. Obecność cieczy jonowej na powierzchni materiału nie ogranicza kontaktu między reagentami a aktywnymi centrami katalizatora. Dodanie do PS-NHPI wolnego CoCl₂ (PS-NHPI/CoCl₂) dwukrotnie

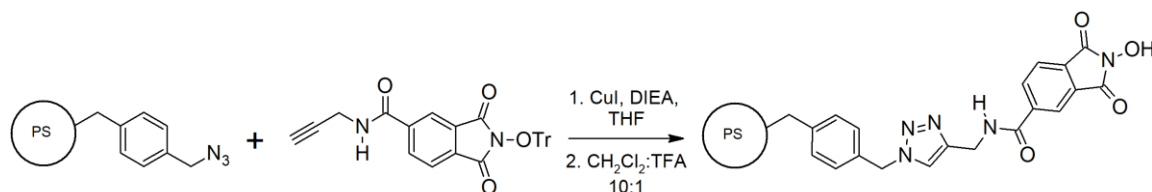
zwiększyło konwersję do poziomu 10,9 %, a wprowadzenie dodatkowo cieczy jonowej (PS-NHPI/CoCl₂/[emim][OcOSO₃]) pozwoliło osiągnąć 6,9 % konwersji. Dla układu PS-NHPI@CoCl₂@[emim][OcOSO₃] z impregnowanym CoCl₂ w cieczy jonowej osiągnięto 7,2 % konwersji, odnotowując niewielki spadek aktywności w kolejnych cyklach pracy do 6,5 i 6,7 %, Natomiast dla układu PS-NHPI/CoCl₂ testy stabilności wykazały większy spadek aktywności do 5,9 % po drugim i 4,2 % po trzecim cyklu. Różnica w stabilności badanych układów może być spowodowana usunięciem CoCl₂ wraz z produktami reakcji, co dla materiału z CoCl₂ w cieczy jonowej nie występuje, stwarzając możliwość jego ponownego wykorzystania. Co więcej, obecność ko-katalizatora w warstwie cieczy jonowej (tzw. efekt klatkowy rozpuszczalnika) sprzyja utrzymywaniu większego stężenia oraz lepszemu kontaktowi Co(II) z reagentami, w tym z etylobenzenem i wodoronadtlenkami, co przekłada się na wzrost selektywności do acetofenonu z 30,3 % (dla wolnego CoCl₂) do 66,2 %.

Aronov i inni [119] zaproponowali immobilizację pochodnej kwasowej NHPI zabezpieczonej grupą trytylową na żywicy PS-NH₂, a następnie odbezpieczenie w jednoetapowej reakcji do postaci PS-NHPI (Schemat 4-19). Katalizatory zostały wykorzystane do syntezy amin pierwszorzędowych z odpowiednich alkoholi poprzez sprzężanie Mitsunobu z późniejszą hydrolizą przy użyciu hydrazyny.



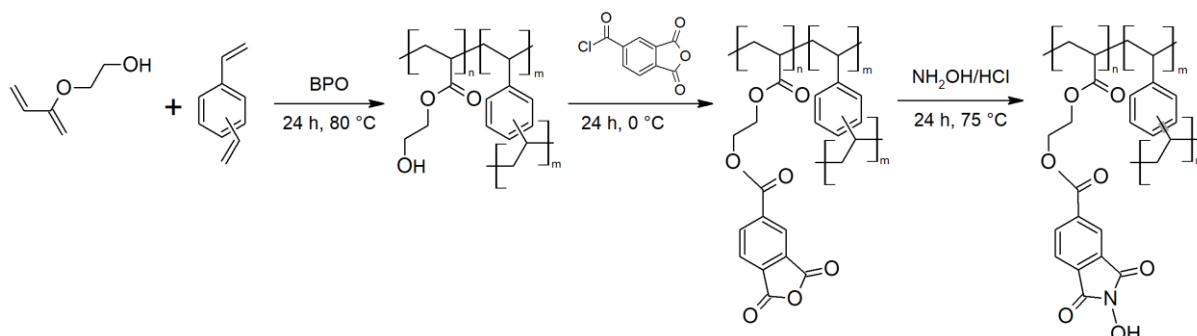
Schemat 4-19. Immobilizacja prekursora NHPI zabezpieczonego grupą trytylową na żywicy PS-NH₂

Su i inni [120] zastosowali triazolowy łącznik pochodnej NHPI zabezpieczonej grupą trytylową do zaszczepienia na powierzchni modyfikowanej żywicy PS-N₃ (Schemat 4-20). Uzyskany katalizator testowano w reakcji Mitsunobu.



Schemat 4-20. Synteza żywicy N-hydroksyftalimidowej z użyciem łącznika triazolowego

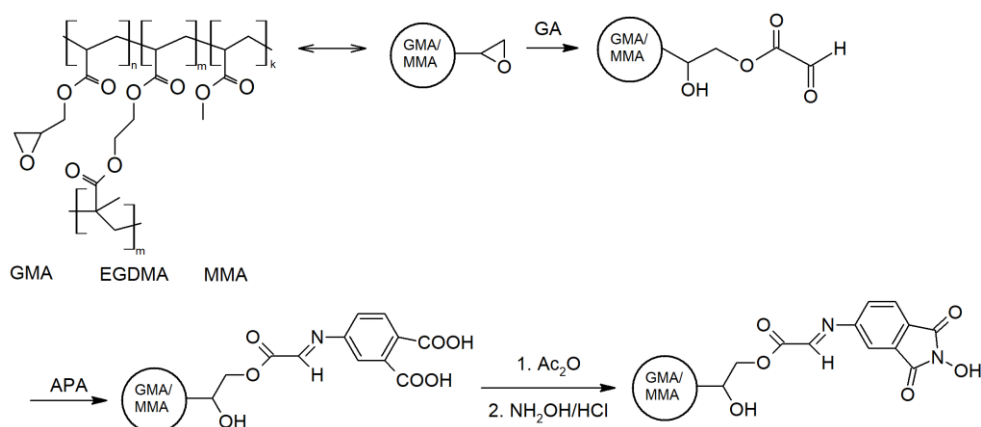
Łątka i współpracownicy [113] przedstawili koncepcję immobilizacji NHPI na kopolimerze poli-2-hydroksyetyloakrylanu-*co*-divinylobenzenu (poli(HEA-*co*-DVB)) ze stopniem usieciowania 6 % mol. poprzez wiązanie estrowe (Schemat 4-21).



Schemat 4-21. Immobilizacja NHPI na kopolimerze poli(HEA-*co*-DVB)

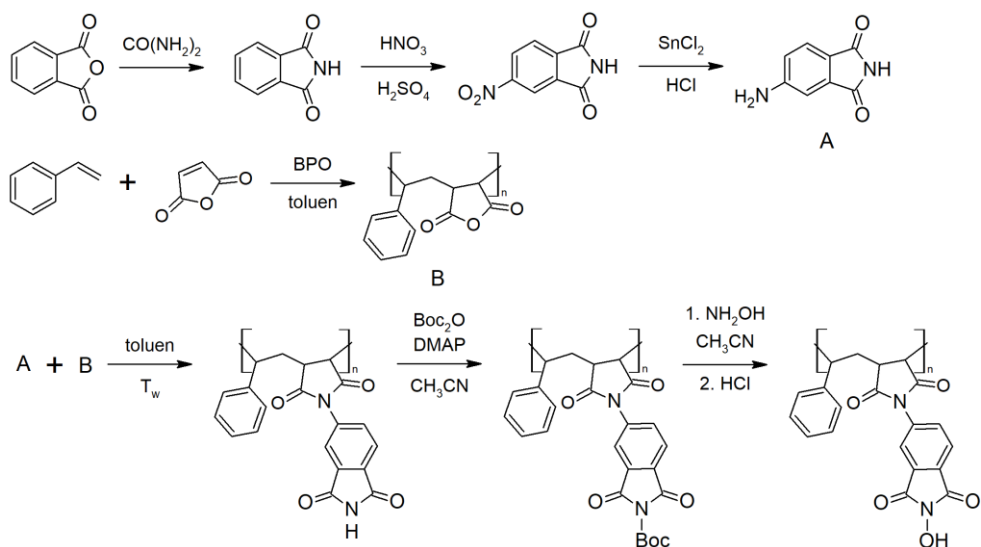
Katalizator z zawartością grup NHPI 2,06 mmol NHPI_{cat}/g testowano w reakcji aerobowego utleniania *p*-metyloanizolu (15,9 mmol) z AIBN oraz Co(OAc)₂ w temperaturze 80°C pod ciśnieniem 0,1 MPa tlenu uzyskując po 15 h testu 4,9 % konwersji z selektywnością do alkoholu *p*-anizylowego 31 %, aldehydu *p*-anizylowego - 46 % i kwasu *p*-anizylowego - 23 %. Dodanie AcOH jako rozpuszczalnika do układu katalitycznego pozwoliło osiągnąć 3,3% konwersji już po 6 h. W kolejnych cyklach pracy zaobserwowano spadek efektywności pracy katalizatora do 0,10 % po drugim i 0,08 % po trzecim cyklu pracy. Dezaktywacja katalizatora, jak wytłumaczyli autorzy, mogła być spowodowana hydrolizą wiązania estrowego i uwalnianiem grup NHPI do mieszaniny reakcyjnej, które po teście katalitycznym wraz z produktami były oddzielane od katalizatora.

Gao i współpracownicy [115] otrzymali kopolimer metakrylanu glicydyłu (GMA), dimetakrylanu glikolu dietylowego (EGDMA) oraz metakrylanu metylu (MMA) z wygenerowanymi na powierzchni grupami NHPI. Modyfikacja nośnika obejmowała czteroetapową reakcję z kwasem glioksalowym (GA), kwasem 4-aminofталowym (APA), bezwodnikiem octowym (Ac₂O) i NH₂OH·HCl, który posłużył do końcowego uformowania grup NHPI (Schemat 4-22). Katalizator (1,1 mmol NHPI/g, 1,0 g) testowano w aerobowym utlenianiu etylobenzenu (8 mmol) do acetofenonu z dodatkiem Co(OAc)₂ (Co(OAc)₂>CoCl₂>Mn(OAc)₂>CuCl₂) w stosunku molowym NHPI:Co(OAc)₂ 20:1 i kwasu octowego jako rozpuszczalnika w 100 °C z przepływem tlenu (15 ml/min) osiągając po 25 h największą wydajność 20,1 % z selektywnością do produktu 75,8 %. Stabilność pracy katalizatora wyznaczona po siódmym cyklu wynosiła 18,7 %.



Schemat 4-22. Formowanie grup NHPI na kopolimerze metakrylanu glicydydu, dimetakrylanu glikolu dietylowego oraz metakrylanu metylu

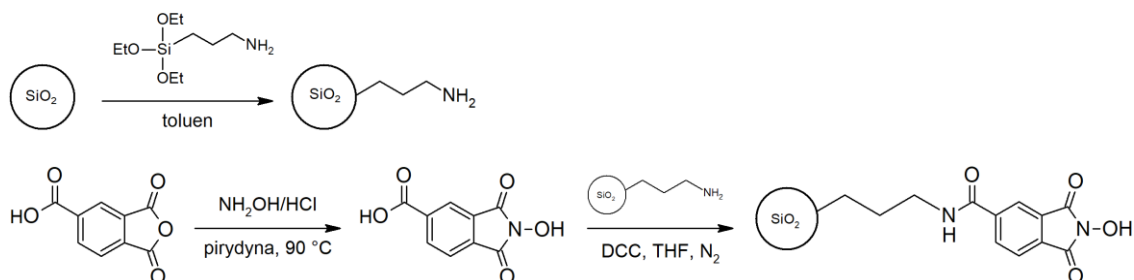
Yang i inni [92] przedstawili metodę syntezy kopolimeru styrenu z bezwodnikiem maleinowym, na powierzchnię którego wprowadzono modyfikator (tj. bezwodnik 4-aminofталowy) i w jednoetapowej reakcji z NH₂OH·HCl aktywowano do postaci NHPI (Schemat 4-23). W reakcji prowadzonej z dodatkiem Co(OAc)₂ w temperaturze 130 °C pod ciśnieniem 0,8 MPa tlenu otrzymano po 3 h konwersję cykloheksanu 26 % z selektywnością do cykloheksanonu 71 %. Autorzy wykonali również test, w którym Co(OAc)₂ osadzili na powierzchni zeolitu ZSM-5, uzyskując w tych samym warunkach konwersję 18 %.



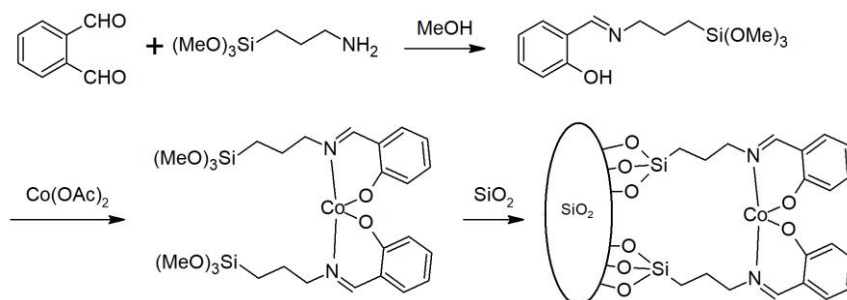
Schemat 4-23. Formowanie grup NHPI na kopolimerze styrenu i bezwodnika maleinowego

Rajabi i współpracownicy [121] na modyfikowanej krzemionce otrzymanej metodą sol-gel w mieszaninie tetraetoksylanu (TEOS) i (3-aminopropylo)trietoksylanu (APTES) w acetonitrylu, przy użyciu n-dodecyloaminy jako templaty, immobilizowali pochodne kwasowe NHPI syntezowane w reakcji bezwodnika trimelitowego z chlorowodorkiem hydroksyloaminy (Schemat 4-24). Katalizator ($S_{\text{BET}}=241 \text{ m}^2/\text{g}$, $V_{\text{total}}=0,46 \text{ cm}^3/\text{g}$, zawartość

grup NHPI 0,75 mmol/g, 5 % mol.) testowano w reakcji utleniania toluenu (5 mmol) oraz pochodnych *o*-ksylenu, *p*-chlorotoluenu i *m*-nitrotoluenu z dodatkiem ko-katalizatora (0,25 % mol.) pod ciśnieniem 0,1 MPa tlenu w kwasie octowym w temperaturze 80 °C (100 °C) przez 20 h uzyskując konwersje odpowiednio 12 % w 80 °C (18 % w 100 °C), 17 % (22 %), 8% (11 %) i 8 % (10 %). Jako ko-katalizator użyto kompleks zasady Schiffa z kobaltem(II) osadzony na krzemionce (Schemat 4-25).



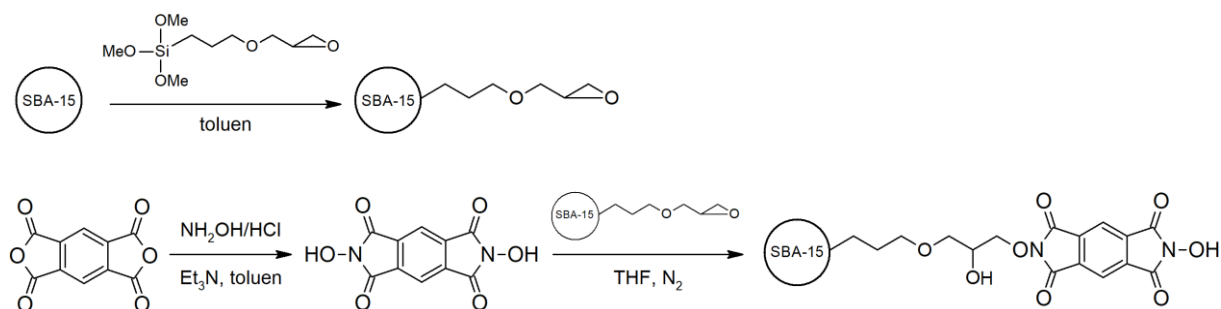
Schemat 4-24. Immobilizacja NHPI na materiale $\text{SiO}_2\text{-(CH}_2\text{)}_3\text{-NH}_2$



Schemat 4-25. Formowanie kompleksu zasady Schiffa z Co(II) na powierzchni krzemionki SiO_2

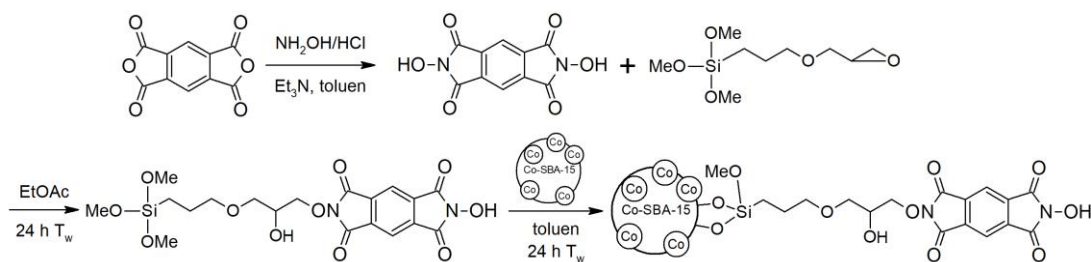
Innowacyjną koncepcję syntezy katalizatora z grupami NHPI przedstawił Zhou i współpracownicy [41] deponując N,N-dihydroksypiromellitimid (NDHPI) na krzemionce SBA-15. Procedura syntezy obejmowała sprzężanie NDHPI z grupami glicydoksypropylowymi szczepionymi wcześniej na powierzchni krzemionkowej przy wykorzystaniu modyfikatora 3-(glicydoksypropyl)trimetoksylsilanu (GPTMS) (Schemat 4-26B). Katalizator ($S_{\text{BET}}=272 \text{ m}^2/\text{g}$, $V_{\text{total}}=0,53 \text{ cm}^3/\text{g}$, 2 % mol. grup NDHPI) testowano w reakcji utleniania toluenu (55 mmol) z kompleksem N,N-bis(salicyliden)etylenodiiminokobaltu (Co salen, 0,02 % mol.) w acetonitrylu pod ciśnieniem 1,6 MPa tlenu w temperaturze 90 °C uzyskując po 7 h 14,8 % konwersji (1,8 % bez kompleksu Co salen) z selektywnością do kwasu benzoowego - 54 % i aldehydu benzoowego - 37,3 %, a w kolejnym cyklu pracy 18,6 % konwersji z selektywnością odpowiednio 60,7 i 31,1 %. Dla porównania, aktywność katalityczna wolnego NDHPI użytego w stechiometrycznej ilości

mierzona konwersją toluenu wyniosła 26,8 %, a w warunkach bezrozpuszczalnikowych (bez udziału acetonitrylu) tylko 3,8 %. Dla porównania wprowadzono na powierzchnię krzemionki metodą impregnacji grupy NHPI (Schemat 4-26A). W zadanych warunkach uzyskano 17,5 % konwersji (0,4 % w kolejnym cyklu pracy), co stanowi lepszy rezultat w porównaniu do 13,6 % obserwowanego dla stechiometrycznej ilości wolnego NHPI.



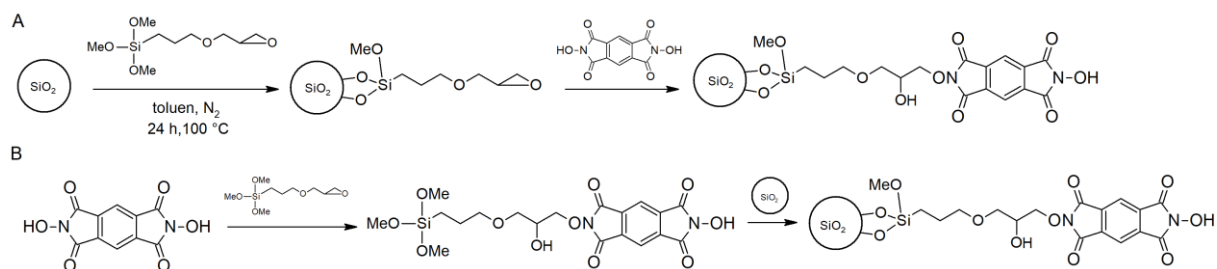
Schemat 4-26. Ścieżka syntezy immobilizacji NDHPI na krzemionce SBA-15 modyfikowanej GPTMS

Li i współpracownicy [101] zastosowali jako prekursor NHPI bezwodnik 1,2,4,5-benzenotetrakarbonylowy przekształcony do postaci NDHPI, a następnie sprzęgnięty z GPTMS do formy NDHPI-epoksy. Tak otrzymany modyfikator osadzano na powierzchni SBA-15 zawierającego jony kobaltu wbudowane do struktury na etapie syntezy materiału (Co-SBA-15) (Schemat 4-27). Katalizator o zawartości grup NDHPI 0,8 mmol/g i kobaltu 1,53 % mas. testowano w reakcji aerobowego utleniania toluenu (55 mmol) z dodatkiem acetonitrylu w temperaturze 90 °C pod ciśnieniem 1,6 MPa tlenu, uzyskując po 7 h konwersję 22,1 % (TON=15,2) z selektywnością do kwasu benzoowego 69,9 % i aldehydu benzoowego 24,4 %, a w warunkach bezrozpuszczalnikowych konwersję 29,9 % (TON=18,3) z selektywnością odpowiednio 89,3 i 8,4 %. Przedyskutowano wpływ temperatury, ciśnienia oraz ilości użytego katalizatora na konwersję i selektywność produktów. Wraz ze wzrostem temperatury (70-100 °C), ciśnienia tlenu (0,8-1,6 MPa) oraz zawartością katalizatora (od 0,2 do 2,0 % mol.) zaobserwowano wzrost konwersji toluenu z równoczesnym wzrostem selektywności do kwasu benzoowego i spadkiem udziału aldehydu benzoowego i alkoholu benzyłowego w mieszaninie poreakcyjnej. Stabilność katalizatora oraz zawartość kobaltu (1,53 % mas.) testowano po trzech kolejnych cyklach pracy, odnotowując konwersję 22,3 % i 1,48 % mas. Co po drugim teście katalitycznym oraz 21,8 i 1,61 % mas. Co po trzecim cyklu. Badany materiał utrzymywał więc wysoką aktywność katalityczną i charakteryzował się brakiem utraty Co z powierzchni materiału po trzech przebiegach reakcji.



Schemat 4-27. Immobilizacja NDHPI-epoxy na powierzchni SBA-15 z jonami kobaltu wbudowanymi na etapie syntezy materiału krzemionkowego

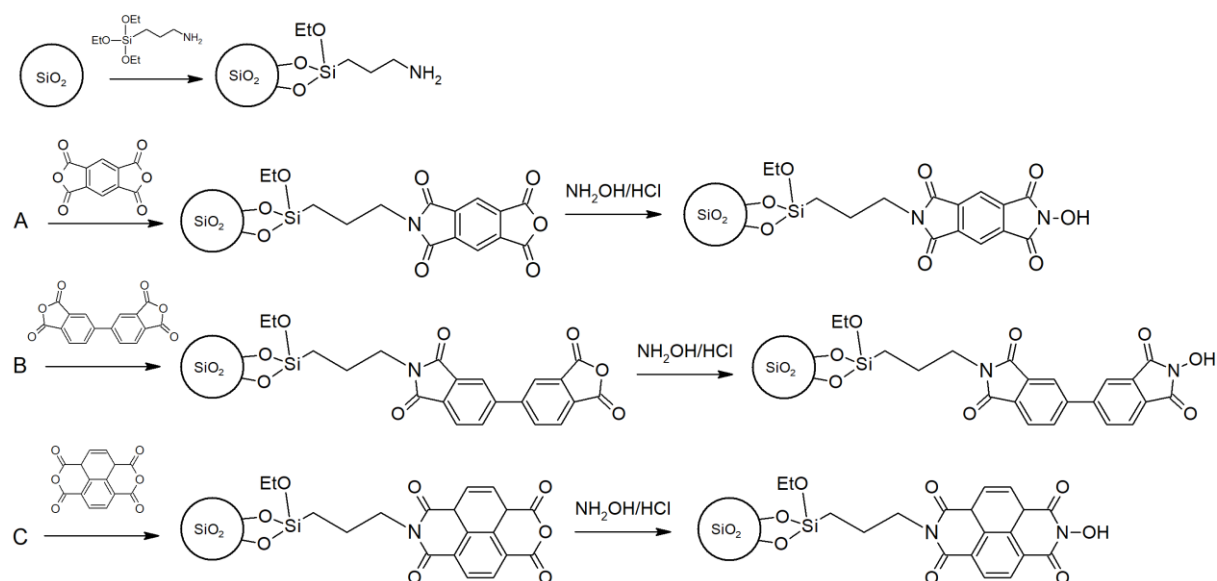
Przedstawiono ponadto koncepcję generowania grup NDHPI na powierzchni komercyjnego żelu krzemionkowego zgodnie z metodami przedstawionymi na Schemat 4-26B i 4-27 [114]. Katalizator o zawartości grup N-OH 0,6 mmol/g testowano w reakcji selektywnego utleniania toluenu do benzaldehydu [122]. Użycie heksafluoropropan-2olu (HFIP) znacznie zwiększyło selektywność do benzaldehydu, co przypisano tworzeniu międzycząsteczkowych wiązań wodorowych między HFIP a benzaldehydem, stabilizujących wiązanie C-H w benzaldehydzie, hamując tym samym jego dysocjację i tworzenie produktu następczego - kwasu benzoowego. Testy katalitycznego utleniania toluenu (2 mmol) z dodatkiem $\text{Co}(\text{OAc})_2$ (0,04 mmol) w HFIP (40 mmol) wykonano pod ciśnieniem 2 MPa tlenu w temperaturze 90 °C. Przy użyciu katalizatora otrzymanego poprzez szczepienie na powierzchni krzemionki grup NDHPI-epoxy (NHPI-GPTMS- SiO_2 , Schemat 4-28B, $S_{\text{BET}}=236 \text{ m}^2/\text{g}$, $V_{\text{total}}=0,57 \text{ cm}^3/\text{g}$) po 5 h testu osiągnięto konwersję 14,1 % (5,8 % bez $\text{Co}(\text{OAc})_2$) z selektywnością do benzaldehydu 73,1 % (82,7 %), alkoholu benzyłowego - 21,9 % (13,2 %) i kwasu benzoowego - 4,9 % (4,1 %). Dla katalizatora otrzymanego na drodze szczepienia NDHPI na krzemionce modyfikowanej grupami GPTMS (SiO_2 -NHPI-GPTMS, Schemat 4-28A) odnotowano konwersję 10,4 % z selektywnością odpowiednio 62,6, 22,7 i 14,1 %, co jest i tak wynikiem gorszym od konwersji 17,9 % uzyskanej dla układu NDHPI/ $\text{Co}(\text{II})$ pracującego w fazie homogenicznej z selektywnością 54,8, 19,0 i 25,7 %. Ze względu na możliwie zanieczyszczenie mieszaniny produktów octanem kobaltu(II), unieruchomiono ko-katalizator przez współstrącanie z prekursorem krzemionki otrzymując $\text{CoO}_x/\text{SiO}_2$ [123]. Mieszanina $\text{CoO}_x/\text{SiO}_2$ z NHPI-GPTMS- SiO_2 wykazała po 5 h reakcji utlenienia konwersję toluenu 7,9 % przy selektywności do benzaldehydu 78 %. Użycie opisywanego układu dwuskładnikowego dowiodło występowania efektu synergistycznego w badanym procesie w obecności HFIP.



Schemat 4-28. Immobilizacja NDHPI na krzemionce modyfikowanej GPTMS (A) oraz szczepienie na powierzchni krzemionki NDHPI funkcjonalizowanego GPTMS (B)

W kolejnej pracy [100] zaproponowano modyfikację opracowanego układu katalitycznego [114], w wyniku której jony kobaltu zostały unieruchomione w strukturze materiału przez współstrącanie z prekursorem krzemionki (CS). Na tak otrzymanym materiale ($S_{\text{BET}}=460\text{ m}^2/\text{g}$ i $V_{\text{total}}=1,09\text{ cm}^3/\text{g}$, $d_{\text{porów}}=9,5\text{ nm}$, zawartość Co $6,3\text{ mmol/g}$) osadzono NDHPI funkcjonalizowany modyfikatorem GPTMS. Katalizator z zakotwiczonymi na powierzchni nośnika $\text{CoSiO}_3@/\text{SiO}_2$ grupami NDHPI o zawartości $0,6\text{ mmol/g}$ i $4,0\text{ mmol/g}$ Co, testowano w aerobowym utlenianiu toluenu (2 mmol) z dodatkiem HFIP (40 mmol) pod ciśnieniem 2 MPa tlenu w temperaturze 90°C , uzyskując po 5 h konwersję toluenu $42,5\%$ z selektywnością do benzaldehydu $52,6\%$, alkoholu benzyloвого $15,7\%$ i kwasu benzoowego $31,6\%$. Stabilność pracy katalizatora testowano w pięciu kolejnych testach katalitycznych, odnotowując po drugim cyklu spadek konwersji do 32% , a po trzecim i kolejnym cyklu stabilną pracę oscylującą w ok. 28% i selektywnością do benzaldehydu ok. 40% .

Przedstawiono koncepcję wykorzystania symetrycznych dibezwodników jako prekursorów do syntezy katalizatorów z grupami NHPI [124]. Opracowana metoda syntezy zakładała funkcjonalizację komercyjnej krzemionki grupami NH_2 przy wykorzystaniu APTES. Następnie w reakcji imidyzacji na pierwszorzędowych grupach aminowych obecnych w SiO_2 -APTES zakotwiczano symetryczny aromatyczny dibezwodnik piromelitowy (PMDA, Schemat 4-29A), dibezwodnik 3,3',4,4'-bifenylotetrakarboksyłowy (BPDA, Schemat 4-29B) lub dibezwodnik 1,4,5,8-naftalenotetrakarboksyłowy (NTCDA, Schemat 4-29C), z utworzeniem kowalencyjnego wiązania C-N.

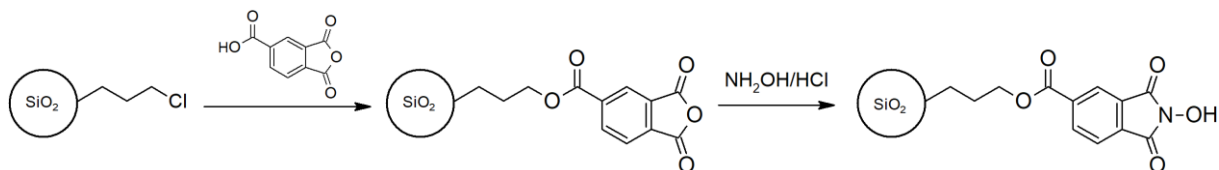


Schemat 4-29. Ścieżka syntezy katalizatorów (A) SiO₂-APTES-PMDA-NOH, (B) SiO₂-APTES-BPDA-NOH i (C) SiO₂-APTES-NTCDA-NOH

Katalizatory o zawartości grup N-OH 0,70 mmol/g testowano w reakcji utleniania etylobenzenu (3 mmol) z dodatkiem Co(OAc)₂ (2 % mol) i kwasu octowego (6 ml) w temperaturze 90 °C pod ciśnieniem 2 MPa tlenu, uzyskując po 5 h reakcji konwersję etylobenzenu 31,5 % z selektywnością do acetofenonu 79,4 % i octanu 1-fenylowinylowego - 8,0 % dla SiO₂-APTES-PMDA-NOH, konwersję 28,6 % z selektywnością do produktów odpowiednio 86,0 i 12,7 % dla SiO₂-APTES-BPDA-NOH i konwersję 19,8 % z selektywnością 86,4 i 0,8 % dla SiO₂-APTES-NTCDA-NOH. Przebadano wielokrotne użycie katalizatora SiO₂-APTES-PMDA-NOH w testowanej reakcji. W czterech kolejnych cyklach pracy katalizator utrzymywał wysoką aktywność katalityczną osiągając po czwartym teście konwersję etylobenzenu na poziomie 33,1 %.

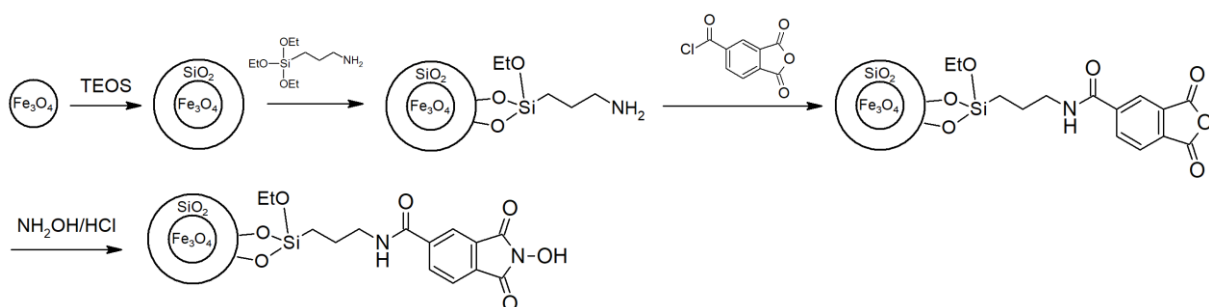
Dobras i współpracownicy [102] przedstawili koncepcję immobilizacji bezwodnika trimelitowego na komercyjnej krzemionce funkcjonalizowanej grupami propylochlorowymi (zawartość 1,0 mmol Cl/g) połączoną z następczą aktywacją do NHPI w reakcji z NH₂OH·HCl (Schemat 4-30). Otrzymany katalizator powlekan z wykorzystaniem technik SCILL i SILP różnymi cieczami jonowymi zawierającymi rozpuszczony CoCl₂. Katalizator SiOCONHPI@CoCl₂@IL testowano w modelowej reakcji utleniania etylobenzenu (16 mmol) z dodatkiem AIBN (1 % mol.) w temperaturze 80 °C pod ciśnieniem 0,1 MPa tlenu uzyskując po 6 h konwersję 12,1 % przy użyciu siarczanu oktylu 1-butylo-3-metyloimidazoliowego [bmin][OcOSO₃], 10,2 % dla chlorku 1-butylo-3-metyloimidazoliowego [bmin][Cl] i 9,0 % dla trifluorometanosulfonianu 1-butylo-3-metyloimidazoliowego [bmin][CF₃SO₃] z selektywnością do acetofenonu odpowiednio 50,6, 55,0 i 54,3 %. Trzykrotne użycie

katalizatorów nie spowodowało wyraźnej utraty aktywności. Niewielki spadek konwersji do wartości ok. 8 % zaobserwowano dopiero w czwartym cyklu stosując [bmim][OcOSO₃] i [bmim][CF₃SO₃] lub do 7,4 % w trzecim cyklu w obecności [bmim][Cl]. Powlekanie powierzchni katalizatora warstwą cieczy jonowej zwiększyło znacząco efektywność układu katalitycznego w porównaniu do SiOCONHPI z nieimmobilizowanym CoCl₂, którego aktywność katalityczna utrzymywała się przez cztery kolejne cykle pracy z konwersją ok. 8,5 %.



Schemat 4-30. Immobilizacja NHPI na komercyjnej krzemionce sfunkcjonalizowanej grupami propylochlorowymi

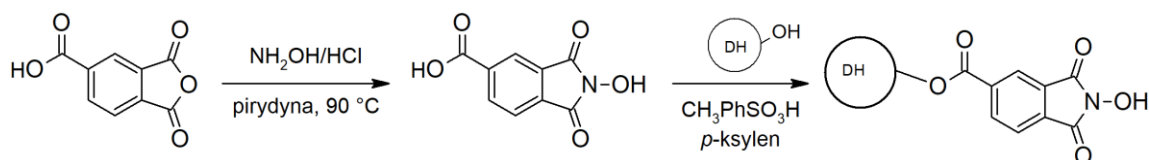
Hosseinzadeh i inni [103] opracowali metodę syntezy katalizatora zawierającego grupy NHPI na powierzchni. Nanocząstki magnetytu pokryto prekursorem krzemionki (tj. TEOS), a następnie zakotwiczone modyfikator APTES. Na pierwszorzędowych grupach aminowych NH₂ zaszczerpiono chlorek bezwodnika trimelitowego, aktywowany do postaci NHPI w reakcji z NH₂OH·HCl (Schemat 4-31). Katalizator testowano w reakcji utleniania alkoholu benzyłowego (1 mmol) z dodatkiem *o*-fenantroliny (2,5 % mol.), bromu (3 % mol.), nadtlenku wodoru (2 mmol) oraz acetonitrylu w temperaturze 80 °C, osiągając po 3 h konwersję 85 % z selektywnością do benzaldehydu 97 %. Po czterech cyklach pracy katalizator zachował wysoką aktywność katalityczną - odnotowano konwersję 80 % przy selektywności 94 %.



Schemat 4-31. Immobilizacja NHPI na nanokompozytach Fe₂O₃@SiO₂ sfunkcjonalizowanych APTES

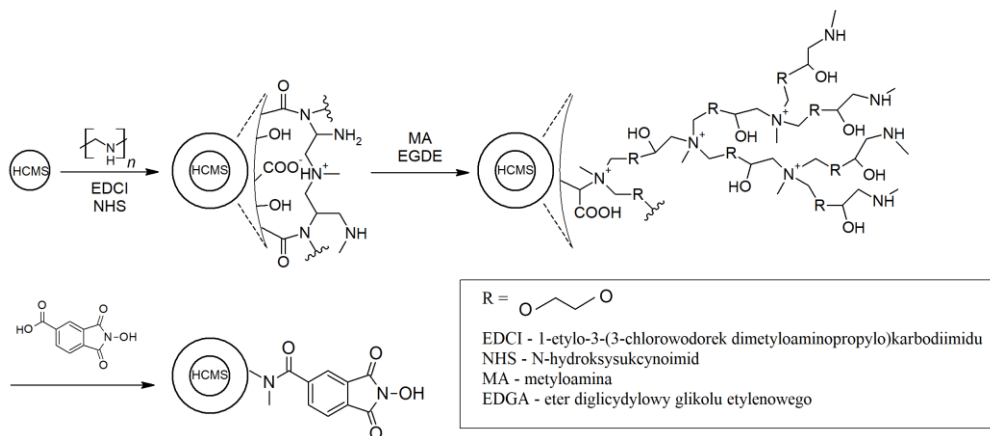
Blandez i współpracownicy [111] zaproponowali zakotwiczenie bezwodnika trimelitowego przez formowane wiązania estrowego na powierzchni trzech rodzajów struktur węglowych: komercyjnych nanocząstek diamentu (DH) poddanych chemicznej redukcji grup karboksylowych i karbonylowych do hydroksylowych wodorem w temperaturze 500 °C, węgla

aktywnego (AC) oraz wielościennych nanorurek węglowych (MWCNT). Finalnie grupy NHPI utworzono w reakcji z $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$ (Schemat 4-32). Katalizatory testowano w reakcji utleniania kumenu (20 mmol) w atmosferze tlenu w temperaturze $140\text{ }^\circ\text{C}$ w czasie 24 h bez udziału Co(II) lub jakichkolwiek innych metali przejściowych pełniących funkcję promotorów powstawania rodników PINO. Generowanie rodników PINO oparto zatem wyłącznie na termicznej aktywacji NHPI oraz udziale tlenu. Odnotowano konwersję 97 % dla NHPI/DH (1,9 % mas. N), 38 % dla NHPI/AC (1,5 % mas. N) i 41 % dla NHPI/MWCNT (0,3 % mas N). Ponadto, w przypadku NHPI/AC i NHPI/MWCNT testy przeprowadzone w atmosferze argonu wykazały znaczny spadek stężenia substratu w mieszaninie, porównywalny do wcześniej uzyskanej konwersji. Zatem większościowy udział pozornej konwersji kumenu był spowodowany adsorpcją substratu na materiale węglowym. NHPI/DH może być ponownie wykorzystany co najmniej trzy razy i osiągać wartość parametru TON nawet 20600.



Schemat 4-32. Immobilizacja NHPI na nanocząstkach diamentu

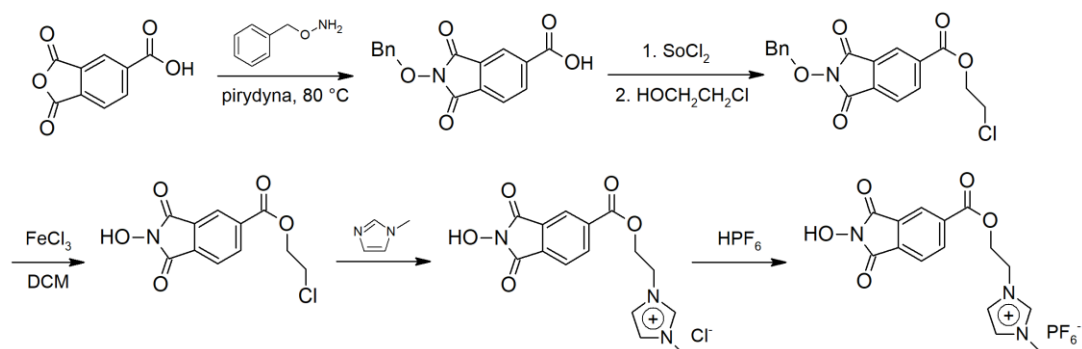
Li i współpracownicy [125] opracowali system katalityczny do wielokrotnego użytku na drodze immobilizacji grup NHPI na mikrosferach węglowych (HCMS). Materiał HCMS wytworzono w procesie karbonizacji sacharozy i kalcynacji po impregnacji roztworem wodorotlenku sodu w atmosferze powietrza. Uzyskano preparat o 71 % udziale makro- i mezoporów ($S_{\text{BET}}=677\text{ m}^2/\text{g}$, $V_{\text{total}}=0,65\text{ cm}^3/\text{g}$, $V_{\text{macro@mezo}}=0,46\text{ cm}^3/\text{g}$, $V_{\text{micro}}=0,19\text{ cm}^3/\text{g}$) w porównaniu do 34 % w HCMS przed etapem impregnacji ($S_{\text{BET}}=891\text{ m}^2/\text{g}$, $V_{\text{total}}=0,58\text{ cm}^3/\text{g}$, $V_{\text{macro@mezo}}=0,20\text{ cm}^3/\text{g}$, $V_{\text{micro}}=0,38\text{ cm}^3/\text{g}$).



Schemat 4-33. Immobilizacja NHPI na funkcjonalizowanych mikrosferach węglowych (HCMS)

Utworzenie wiązań kowalencyjnych pomiędzy NHPI a HCMS osiągnięto przez szczepienie rozgałęzionych poliamin czwartorzędowych z wykorzystaniem reakcji otwarcia pierścienia eteru diglicydylowego, a następnie amidacji grup 4-karboksy-NHPI (Schemat 4-33). Wytworzony katalizator przebadano w reakcji utleniania 2-fenyletanolu w kwasie octowym bez dodatku soli metalu w temperaturze 90 °C pod ciśnieniem 0,1 MPa uzyskując po 20 h konwersję 42 % z selektywnością do acetofenonu 96 %. Katalizator wykazywał wysoką stabilność przez sześć kolejnych cykli reakcyjnych bez dostrzegalnego spadku aktywności lub obserwowanych zmian morfologicznych.

Jako nośnik NHPI została wykorzystana również ciecz jonowa heksafluorofosforan butylometyloimidazoliowy ([bmim][PF₆]) (Schemat 4-34) [95] W reakcji utleniania 1-fenyletanolu do acetofenonu z dodatkiem Co(OAc)₂ (10 % mol.) w temperaturze 80 °C pod ciśnieniem 0,1 MPa tlenu osiągnięto po 2 h w tym układzie wydajność 98 %, a w kolejnych cyklach odpowiednio 99, 96, 98 i 97 %. Zaletą opracowanego układu jest wysoka dyspersja katalizatora. Wydzielenie produktów z mieszaniny reakcyjnej następuje na drodze ekstrakcji z eteru dietylowego i dichlorometanu lub z użyciem nadkrytycznego dwutlenku węgla (10 MPa, -78°C).



Schemat 4-34. Otrzymywanie NHPI immobilizowanego na cieczy jonowej [bmim][PF₆]

5. CEL PRACY

Jak wykazano w przedstawionym przeglądzie literatury, reakcje selektywnego utleniania węglowodorów i ich pochodnych mogą być efektywnie stosowane do otrzymywania wielu produktów zawierających tlen (w tym kwasów karboksylowych, estrów, alkoholi, aldehydów, ketonów, epoksydów, wodoronadtlenków), które znajdują zastosowanie w różnych gałęziach przemysłu (m. in. spożywczym, farmaceutycznym, kosmetycznym, perfumeryjnym). W związku z zaostrzającymi się przepisami dotyczącymi ochrony środowiska oraz potrzebą poprawy ekonomiki produkcji, rozwiązania oparte na stosowaniu w fazie ciekłej typowych czynników utleniających, jak HNO_3 , KMnO_4 , $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, CrO_3 , są zastępowane coraz częściej małodopadowymi, energooszczędnymi technologiami wykorzystującymi tlen cząsteczkowy. Stąd niezwykle istotne jest opracowanie nowych katalizatorów umożliwiających wydajne i selektywne prowadzenie reakcji aerobowego utlenienia w warunkach przyjaznych dla środowiska.

Przykładem katalizatora organicznego stosowanego w reakcjach utlenienia węglowodorów jest N-hydroksyftalimid, pozostający w ostatnich latach obiektem coraz większego zainteresowania, głównie ze względu na wysoką aktywność katalityczną prezentowaną w układach homogenicznych. W literaturze opisano wiele różnych podejść do reakcji utleniania katalizowanych przy użyciu NHPI. Jako substraty zastosowano m. in. węglowodory alifatyczne i aromatyczne, etery, alkohole, acetale, aminy, amidy, sulfidy oraz siloksany. Jednym z ograniczeń w wykorzystaniu NHPI na skalę przemysłową jest jego rozkład obserwowany w temperaturach powyżej $80\text{ }^\circ\text{C}$ oraz konieczność stosowania w znacznych ilościach mieszczących się w zakresie 5-20 % mol., co przekłada się z kolei na trudności związane z wydzieleniem katalizatora z produktów reakcji. Obiecującą alternatywą jest pomysł unieruchomienia grup NHPI na stałym nośniku, co pozwala na łatwą izolację katalizatora z fazy ciekłej na drodze filtracji, rozwiązując problem jego separacji po reakcji i umożliwiając ponowne użycie. Opisane w literaturze strategie immobilizacji NHPI na nośnikach stałych dotyczą: (i) wykorzystania adsorpcji fizycznej NHPI, (ii) wbudowywania grup NHPI do struktury katalizatora na etapie jego formowania lub (iii) szczepienia odpowiednich modyfikatorów będących prekursorami NHPI na powierzchni nośnika przez wiązanie kowalencyjne (najczęściej amidowe $(\text{C}=\text{O})\text{-N-C}$ lub estrowe $(\text{C}=\text{O})\text{-O-C}$), a następnie uaktywnianie grup NHPI.

Głównym celem realizowanej pracy doktorskiej było opracowanie nowego podejścia do otrzymywania katalizatorów zawierających grupy NHPI immobilizowane na nośnikach kopolimerowych i krzemionkowych przez utworzenie wiązań kowalencyjnych C-C i Si-C, do zastosowań w procesach aerobowego utleniania węglowodorów alkiloaromatycznych. W ramach realizacji celu badań, na początkowym etapie prac opracowano nową metodę syntezy katalizatorów z grupami NHPI wbudowanymi do struktury usieciowanego kopolimeru poli(winylo-diizopropylotfalan-*co*-styren-*co*-diwinylobenzen). Synteza katalizatorów o zróżnicowanej zawartości monomerów prowadziła do określenia najbardziej korzystnego składu prezentującego zakładaną aktywność i stabilność pracy w reakcji selektywnego utleniania *p*-metyloanizolu.

Celem kolejnego etapu badań było trwałe osadzenie modyfikatora organicznego (prekursora NHPI) na powierzchni krzemionki SBA-15 w oparciu o szczepienie etoksysilanowych pochodnych NHPI (*grafting onto*) i halogenkowych pochodnych NHPI na powierzchni wstępnie modyfikowanej winylotrimetoksysilanem (*grafting from*) z wykorzystaniem reakcji sprzęgania Hecka. Dla każdej z metod wykonano próby osadzania grup NHPI zabezpieczonych na etapie syntezy. Porównano wpływ metody wprowadzenia fazy aktywnej na efektywność jej działania w aerobowym utlenianiu *p*-metyloanizolu oraz ksylenów (*o*-ksylen, *m*-ksylen, *p*-ksylen).

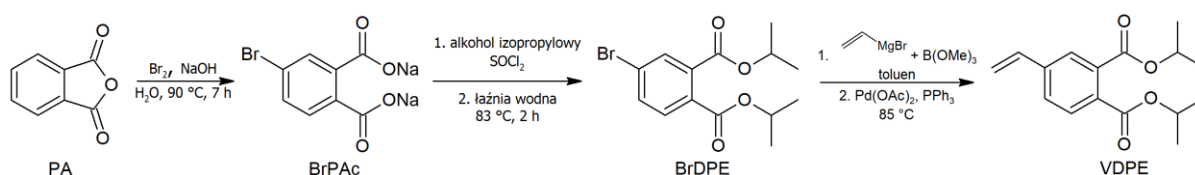
Ostatnim celem przeprowadzonych badań było zaproponowanie wydajnej metody wytworzenia katalizatorów zawierających grupy NHPI immobilizowane na powierzchni mezoporowatych krzemionek (SBA-15, MCM-48, MCM-41, żel krzemionkowy 60) w oparciu o procedurę z ograniczoną liczbą etapów syntezy. W tym celu przetestowano ścieżkę zasadzającą się na szczepieniu grup (4-chlorodimetylosililo)-ftalowych z utworzeniem wiązania Si-C, aktywowanych następnie do postaci NHPI. W celu określenia wpływu porowatości nośnika SiO₂ na depozycję modyfikatora, a w konsekwencji na dyspersję fazy aktywnej, katalizatory testowano w modelowej reakcji utleniania *p*-ksylenu.

6. CZĘŚĆ EKSPERYMENTALNA

6.1. Synteza materiałów

6.1.1. Ugrupowania N-hydroksyftalimidowe wbudowane w strukturę kopolimeru z diwinylobenzenem i styrenem

6.1.1.1. Synteza estru diizopropylowego kwasu 4-winyloftalowego



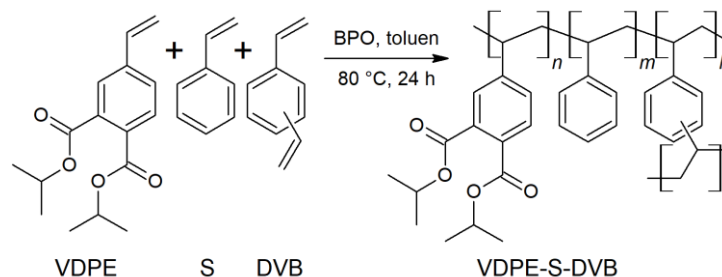
Schemat 6-1. Synteza monomeru funkcyjnego - estru diizopropylowego kwasu 4-winyloftalowego (VDPE)

W kolbie okrągłodennej o pojemności 1000 ml rozpuszczono wodorotlenek sodu (54,0 g, 1,35 mol, 98,5 %, Chempur) w wodzie destylowanej (448,0 ml) i dodano bezwodnik ftalowy (PA, 10,0 g, 0,68 mol, 98,5 %, Sigma Aldrich). Następnie wprowadzono schłodzony w łaźni wodnej brom (114,0 g, 0,71 mol, 99,9 %, Sigma Aldrich) i uzyskaną mieszaninę ogrzewano w 90 °C przez 7 h. Całość schłodzono do temperatury pokojowej i pozostawiono na 12 h. Produkt, mieszaninę kwasu 4-bromoftalowego z solami mono- i disodowymi, odsączono na lejku Büchnera i poddano rekrytalizacji z wody destylowanej. Oczyszczony kwas 4-bromoftalowy (BrPAc) wysuszone w 50 °C pod próżnią przez 24 h.

Wysuszony BrPAc dodano do kolby okrągłodennej (1000 ml) z alkoholem izopropylowym (600,0 ml, 99,9 %, Chempur) umieszczonej w łaźni lodowej, a następnie wkroplono chlorek tionylu (104,0 ml, 1,43 mol, 99,9 %, Sigma Aldrich). Reakcję prowadzono w temperaturze 83 °C przez 2 h. Po schłodzeniu mieszaniny, odparowano rozpuszczalnik przy użyciu wyparki próżniowej otrzymując produkt, do którego dodano wodę destylowaną (1300 ml). Mieszaninę ekstrahowano trzykrotnie octanem etylu (3x100 ml, 99,9 %, Chempur). Połączoną fazę organiczną przemyto nasyconym roztworem wodorowęglanu sodu (99 %, Chempur), osuszono bezwodnym siarczanem(VI) magnezu (99,9 %, Chempur), przesączono i zatężono w wyparce próżniowej uzyskując olej. Produkt w postaci 4-bromoftalanu -diizopropylu (BrDPE) oczyszczono metodą chromatografii kolumnowej z użyciem żelu krzemionkowego oraz mieszaniny cykloheksanu (99,9 % Chempur) i octanu etylu (99,9 % Chempur) w stosunku objętościowym 3:1.

Do kolby okrągłodennej (250 ml) wprowadzono winylobromek magnezu (1,65 g, 12,61 mmol, 1 mol/dm³ w tetrahydrofuranie, Sigma Aldrich), boran trimetylu (1,31 g, 12,61 mmol, 99 %, Sigma Aldrich) i bezwodny toluen (44,0 ml, 99,9 %, Chempur) ustalając temperaturę -78 °C w atmosferze azotu. Powoli podniesiono temperaturę do 20 °C i dodano BrDPE (1,38 g, 4,21 mmol), węglan potasu (0,89 g, 8,42 mmol, 99 %, Chempur) i wodę destylowaną (10,0 ml). Mieszaninę barbotowano argonem przez 30 minut, dodano octan palladu(II) (0,019 g, 0,085 mmol, 99,9 %, Sigma Aldrich) i trifenylofosfinę (0,13 g, 0,51 mmol, 99 %, Sigma Aldrich). Reakcję prowadzono w temperaturze 85 °C przez 18 h, a następnie w 90 °C przez kolejne 24 h. Mieszaninę ochłodzono i wydzieloną fazę organiczną przemyto nasyconym roztworem chlorku sodu (99,9 %, Chempur), osuszono bezwodnym MgSO₄, przesączono i zatężono w wyparce próżniowej uzyskując olej. Otrzymany produkt ester diizopropylowy kwasu 4-bromoftalowego (VDPE) oczyszczono metodą chromatografii kolumnowej z użyciem żelu krzemionkowego oraz mieszaniny cykloheksanu i octanu etylu w stosunku objętościowym 85:15 jako eluentu.

6.1.1.2. Kopolimeryzacja estru diizopropylowego kwasu 4-winyloftalowego ze styrenem i diwinylobenzenem



Schemat 6-2. Polimeryzacja sieciująca VDPE ze styrenem (S) i diwinylobenzenem (DVB)

Zsyntezowany VDPE (2,0 g, 7,27 mmol) użyto w procesie kopolimeryzacji w masie ze styrenem (S, 99 %, Sigma Aldrich), diwinylobenzenem (DVB, 80 %, Sigma Aldrich) i nadtlenkiem benzoilu (BPO, 0,038 g, 0,16 mmol, 25 % w H₂O, Sigma Aldrich) rozpuszczonym w toluenie (0,5 ml, 99 %, Chempur). Szczegółowe dane dotyczące ilości monomerów VDPE, S i DVB użytych w procesie kopolimeryzacji VDPE_x-co-S_y-co-DVB_z zebrano w Tabeli 6-1. Zawartości monomerów VDPE zmieniane w mieszaninie reakcyjnej w zakresie 10-90 % mol. z krokiem 10 % mol., DVB w zakresie 1-11 % mol. z krokiem 2 % mol. i S w zakresie 1-89 % mol., pozwoliły ostatecznie na otrzymanie sześciu serii katalizatorów.

Mieszaninę reakcyjną przygotowaną w szklanej fiołce (25 ml) barbotowano argonem przez 5 minut, a następnie szczelnie zamknięto. Proces polimeryzacji prowadzono w 80 °C przez 24 h. Otrzymany polimer rozdrobniono, przemyto toluenem (99,9 % Chempur), następnie dichlorometanem (99,9 %, Chempur) i wysuszono w 50 °C pod próżnią.

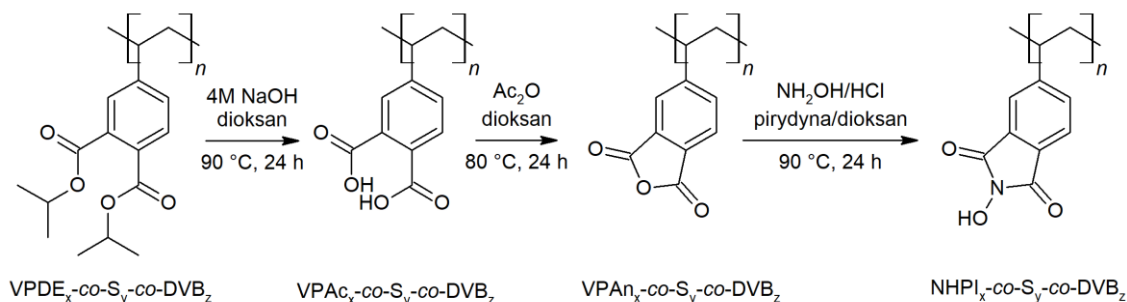
Tabela 6-1. Ilości monomerów VDPE, S i DVB użyte w reakcji kopolimeryzacji $VDPE_x-co-S_y-co-DVB_z$

		Zawartość monomeru VDPE [% mol.]								
		10	20	30	40	50	60	70	80	90
Stopień usieciowania [% mol.]	1	10%_NHPI_1%D VB	20%_NHPI_1%D VB	30%_NHPI_1%D VB	40%_NHPI_1%D VB	50%_NHPI_1%D VB	60%_NHPI_1%D VB	70%_NHPI_1%D VB	80%_NHPI_1%D VB	90%_NHPI_1%D VB
		VDPE (2 g, 7,27 mmol)	VDPE (2 g, 7,27 mmol)	VDPE (2 g, 7,27 mmol)	VDPE (2 g, 7,27 mmol)	VDPE (2 g, 7,27 mmol)	VDPE (2 g, 7,27 mmol)	VDPE (2 g, 7,27 mmol)	VDPE (2 g, 7,27 mmol)	VDPE (2 g, 7,27 mmol)
		DVB (0,094 g, 0,72 mmol)	DVB (0,047 g, 0,36 mmol)	DVB (0,031 g, 0,24 mmol)	DVB (0,024 g, 0,18 mmol)	DVB (0,019 g, 0,14 mmol)	DVB (0,016 g, 0,12 mmol)	DVB (0,013 g, 0,10 mmol)	DVB (0,012 g, 0,09 mmol)	DVB (0,01 g, 0,08 mmol)
		S (6,71 g, 64,49 mmol)	S (2,98 g, 28,62 mmol)	S (1,73 g, 16,67 mmol)	S (1,11 g, 10,69 mmol)	S (0,74 g, 7,10 mmol)	S (0,49 g, 4,71 mmol)	S (0,31 g, 3,0 mmol)	S (0,18 g, 1,72 mmol)	S (0,08 g, 0,72 mmol)
	3	10%_NHPI_3%D VB	20%_NHPI_3%D VB	30%_NHPI_3%D VB	40%_NHPI_3%D VB	50%_NHPI_3%D VB	60%_NHPI_3%D VB	70%_NHPI_3%D VB	80%_NHPI_3%D VB	90%_NHPI_3%D VB
		VDPE (2 g, 7,27 mmol)	VDPE (2 g, 7,27 mmol)	VDPE (2 g, 7,27 mmol)	VDPE (2 g, 7,27 mmol)	VDPE (2 g, 7,27 mmol)	VDPE (2 g, 7,27 mmol)	VDPE (2 g, 7,27 mmol)	VDPE (2 g, 7,27 mmol)	VDPE (2 g, 7,27 mmol)
		DVB (0,28 g, 2,17 mmol)	DVB (0,14 g, 1,09 mmol)	DVB (0,09 g, 0,72 mmol)	DVB (0,07 g, 0,54 mmol)	DVB (0,06 g, 0,43 mmol)	DVB (0,05 g, 0,36 mmol)	DVB (0,04 g, 0,31 mmol)	DVB (0,035 g, 0,27 mmol)	DVB (0,031 g, 0,24 mmol)
		S (6,56 g, 63,04 mmol)	S (2,90 g, 27,90 mmol)	S (1,68 g, 16,18 mmol)	S (1,07 g, 10,33 mmol)	S (0,71 g, 6,81 mmol)	S (0,46 g, 4,47 mmol)	S (0,29 g, 2,80 mmol)	S (0,16 g, 1,54 mmol)	S (0,06 g, 0,56 mmol)
	5	10%_NHPI_5%D VB	20%_NHPI_5%D VB	30%_NHPI_5%D VB	40%_NHPI_5%D VB	50%_NHPI_5%D VB	60%_NHPI_5%D VB	70%_NHPI_5%D VB	80%_NHPI_5%D VB	90%_NHPI_5%D VB
		VDPE (2 g, 7,27 mmol)	VDPE (2 g, 7,27 mmol)	VDPE (2 g, 7,27 mmol)	VDPE (2 g, 7,27 mmol)	VDPE (2 g, 7,27 mmol)	VDPE (2 g, 7,27 mmol)	VDPE (2 g, 7,27 mmol)	VDPE (2 g, 7,27 mmol)	VDPE (2 g, 7,27 mmol)
		DVB (0,47 g, 3,62 mmol)	DVB (0,24 g, 1,81 mmol)	DVB (0,16 g, 1,21 mmol)	DVB (0,12 g, 0,91 mmol), S (1,04 g, 9,96 mmol)	DVB (0,09 g, 0,72 mmol)	DVB (0,08 g, 0,61 mmol)	DVB (0,07 g, 0,52 mmol)	DVB (0,06 g, 0,45 mmol)	DVB (0,05 g, 0,41 mmol)
		S (6,41 g, 61,59 mmol)	S (2,83 g, 27,17 mmol)	S (1,63 g, 15,7 mmol)		S (0,68 g, 6,52 mmol)	S (0,44 g, 4,23 mmol)	S (0,27 g, 2,59 mmol)	S (0,14 g, 1,36 mmol)	S (0,04 g, 0,4 mmol)
	7	10%_NHPI_7%D VB	20%_NHPI_7%D VB	30%_NHPI_7%D VB	40%_NHPI_7%D VB	50%_NHPI_7%D VB	60%_NHPI_7%D VB	70%_NHPI_7%D VB	80%_NHPI_7%D VB	90%_NHPI_7%D VB
		VDPE (2 g, 7,27 mmol)	VDPE (2 g, 7,27 mmol)	VDPE (2 g, 7,27 mmol)	VDPE (2 g, 7,27 mmol)	VDPE (2 g, 7,27 mmol)	VDPE (2 g, 7,27 mmol)	VDPE (2 g, 7,27 mmol)	VDPE (2 g, 7,27 mmol)	VDPE (2 g, 7,27 mmol)
		DVB (0,66 g, 5,07 mmol)	DVB (0,33 g, 2,54 mmol)	DVB (0,22 g, 1,69 mmol)	DVB (0,16 g, 1,27 mmol)	DVB (0,13 g, 1,01 mmol)	DVB (0,11 g, 0,85 mmol)	DVB (0,09 g, 0,72 mmol)	DVB (0,08 g, 0,63 mmol)	DVB (0,07 g, 0,56 mmol)
		S (6,26 g, 60,14 mmol)	S (2,75 g, 26,45 mmol)	S (1,58 g, 15,22 mmol)	S (1,04 g, 9,96 mmol)	S (0,65 g, 6,23 mmol)	S (0,41 g, 3,99 mmol)	S (0,25 g, 2,38 mmol)	S (0,12 g, 1,18 mmol)	S (0,03 g, 0,24 mmol)

Tabela 6-1. Ilości monomerów VDPE, S i DVB użyte w reakcji kopolimeryzacji $VDPE_x-co-S_y-co-DVB_z$ (c.d.)

		Zawartość monomeru VDPE [% mol.]								
		10	20	30	40	50	60	70	80	90
Stopień usieciowania [% mol.]	9	10%_NHPI_9% DVB	20%_NHPI_9% DVB	30%_NHPI_9% DVB	40%_NHPI_9% DVB	50%_NHPI_9% DVB	60%_NHPI_9% DVB	70%_NHPI_9% DVB	80%_NHPI_9% DVB	90%_NHPI_9%D VB
		VDPE (2 g, 7,27 mmol) DVB (0,85 g, 6,52 mmol) S (6,10 g, 58,70 mmol)	VDPE (2 g, 7,27 mmol) DVB (0,42 g, 3,26 mmol) S (2,68 g, 25,72 mmol)	VDPE (2 g, 7,27 mmol) DVB (0,28 g, 2,17 mmol) S (1,53 g, 14,73 mmol)	VDPE (2 g, 7,27 mmol) DVB (0,21 g, 1,63 mmol) S (0,96 g, 9,24 mmol)	VDPE (2 g, 7,27 mmol) DVB (0,17 g, 1,30 mmol) S (0,62 g, 5,94 mmol)	VDPE (2 g, 7,27 mmol) DVB (0,14 g, 1,09 mmol) S (0,39 g, 3,74 mmol)	VDPE (2 g, 7,27 mmol) DVB (0,12 g, 0,93 mmol) S (0,23 g, 2,17 mmol)	VDPE (2 g, 7,27 mmol) DVB (0,11 g, 0,82 mmol) S (0,10 g, 1,0 mmol)	VDPE (2 g, 7,27 mmol) DVB (0,09 g, 0,72 mmol) S (0,01 g, 0,08 mmol)
	11	10%_NHPI_11 %DVB	20%_NHPI_11 %DVB	30%_NHPI_11% DVB	40%_NHPI_11% DVB	50%_NHPI_11% DVB	-	-	-	-
		VDPE (2 g, 7,27 mmol) DVB (1,04 g, 7,97 mmol) S (5,95 g, 57,25 mmol)	VDPE (2 g, 7,27 mmol) DVB (0,52 g, 3,99 mmol) S (2,60 g, 25,0 mmol)	VDPE (2 g, 7,27 mmol) DVB (0,35 g, 2,66 mmol) S (1,48 g, 14,25 mmol)	VDPE (2 g, 7,27 mmol) DVB (0,26 g, 1,99 mmol) S (0,92 g, 8,88 mmol)	VDPE (2 g, 7,27 mmol) DVB (0,21 g, 1,59 mmol) S (0,59 g, 5,65 mmol)				

6.1.1.3. Formowanie ugrupowań *N*-hydroksyftalimidowych w strukturze kopolimerów



Schemat 6-3. Formowanie grup *N*-hydroksyftalimidowych w strukturze $\text{VDPE}_x\text{-S}_y\text{-DVB}_z$

Kopolimer $\text{VDPE}_x\text{-co-S}_y\text{-co-DVB}_z$ zdyspergowano w mieszaninie wodnego roztworu NaOH (4 mol/dm³, 20 ml, 98 %, Chempur) z dioksanem (20 ml, 99,9 %, Chempur) i ogrzewano pod chłodnicą zwrotną w temperaturze 90 °C w czasie 48 h w kolbie okrągłodennej (100 ml). Odsączony polimer ($\text{VPAC}_x\text{-co-S}_y\text{-co-DVB}_z$) przemyto wodnym roztworem kwasu solnego (1 mol/dm³, Chempur), dioksanem (99,9 %, Chempur), dichlorometanem (99,9 %, Chempur), eterem dietylowym (99,9 %, Chempur) i wysuszono w 50 °C w suszarce próżniowej. W drugim etapie modyfikacji $\text{VPAC}_x\text{-co-S}_y\text{-co-DVB}_z$ przeniesiono do kolby okrągłodennej (100 ml) i zalano roztworem bezwodnika octowego (20 ml, 0,21 mol, 99,9 %, Chempur) z dioksanem (20 ml, 0,21 mol, 99,9 %, Chempur). Układ ogrzewano w 80 °C przez 24 h. Po schłodzeniu mieszaniny wyizolowano stały produkt ($\text{VPAN}_x\text{-co-S}_y\text{-co-DVB}_z$), przemyto dioksanem (99,9 %, Chempur), dichlorometanem (99,9 %, Chempur) i eterem dietylowym (99,9 %, Chempur), a następnie wysuszono w 50 °C pod próżnią. W kolejnym kroku kopolimer $\text{VPAN}_x\text{-co-S}_y\text{-co-DVB}_z$ zdyspergowano w mieszaninie pirydyny (30 ml, 0,37 mol, 99 %, Chempur) i dioksanu (10 ml, 0,11 mol, 99,9 %, Chempur) z dodatkiem chlorowodoru hydroksyloaminy ($\text{NH}_2\text{OH/HCl}$, 0,51 g, 7,4 mmol, 99 %, Sigma Aldrich) w kolbie okrągłodennej (100 ml). Zawiesinę ogrzewano w 90 °C przez 24 h. Finalny produkt $\text{NHPI}_x\text{-co-S}_y\text{-co-DVB}_z$ odsączono i przemyto dioksanem (99,9 %, Chempur), mieszaniną wody destylowanej z dimetyloformamidem (v:v, 1:1), czystym dimetyloformamidem (99,9 %, Chempur), toluenem (99,9 %, Chempur), octanem etylu (99,9 %, Chempur), dichlorometanem (99,9 %, Chempur), eterem dietylowym (99,9 %, Chempur) i wysuszono w 50 °C pod próżnią.

6.1.2. Ugrupowania N-hydroksyftalimidowe zdeponowane na powierzchni nośników krzemionkowych

6.1.2.1. *Synteza nośników krzemionkowych*

Alternatywnie do konstrukcji struktur kopolimerowych, immobilizację ugrupowań N-hydroksyftalimidowych przeprowadzono również na drodze ich depozycji na powierzchni czterech wytypowanych materiałów krzemionkowych – SBA-15, MCM-41, MCM-48 oraz komercyjnego żelu krzemionkowego 60 o rozmiarze ziaren 0,040-0,063 mm (SiO₂(60), Merck).

SBA-15

W trójszyjnej kolbie okrągłodennej (1000 ml) sporządzono roztwór HCl (2 mol/dm³, 480 g, Chempur) w wodzie destylowanej (240 ml) i dodano Pluronic P-123 (32 g, Merck). Mieszaninę podgrzano do temperatury 35 °C. Stosując mieszanie mechaniczne (140 obr./min) i magnetyczne (400 obr./min) doprowadzono do całkowitego rozpuszczenia templaty polimerowej. Z szybkością dozowania 20 kropli na minutę wkroplono schłodzony tetraetoksylan (TEOS, 68 g, 0,32 mol, 98 %, Merck) i kontynuowano mieszanie przez 20 h. Następnie podniesiono temperaturę i mieszaninę utrzymywano w 90 °C przez 24 h. Otrzymany produkt odsączono, przemyto trzykrotnie wodą destylowaną (300 ml) i wysuszono w 50 °C przez 24 h. Materiał poddano kalcynacji w 550 °C przez 10 h z narostem temperatury 1 °C/min.

MCM-41

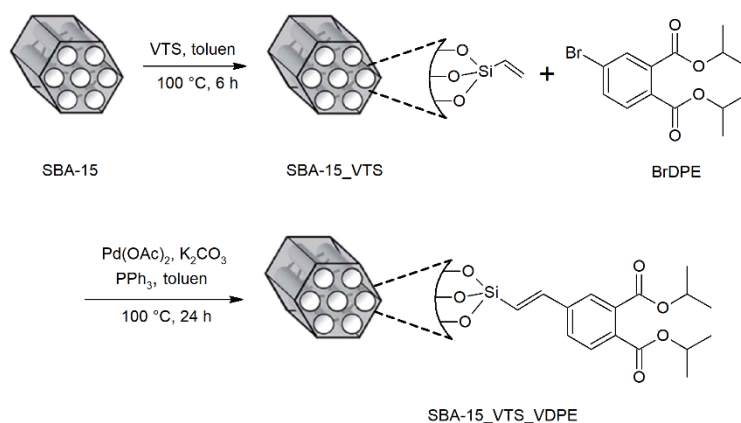
W kolbie okrągłodennej (1000 ml) sporządzono roztwór chlorku heksadecylotrimetyloamoniowego (C₁₆TMACl, 25 %, 45,3 ml, Merck) i amoniaku (25 %, 44 ml, Chempur) w wodzie destylowanej (525 ml), mieszając składniki przez 30 min. Wkroplono schłodzony TEOS (48,6 ml, 0,21 mol, 98 %, Merck) i prowadzono reakcję w temperaturze pokojowej przez 1 h. Produkt odsączono, przemyto trzykrotnie wodą destylowaną (300 ml) i wysuszono w 50 °C przez 48 h. Materiał poddano kalcynacji w 550 °C przez 10 h z narostem temperatury 1 °C/min.

MCM-48

W kolbie okrągłodennej (250 ml) sporządzono roztwór metanolu (105 ml, 99 %, Chempur), C₁₆TMACl (25 %, 16 ml) i amoniaku (25 %, 30 ml, Chempur) w wodzie

destylowanej (67 ml). Całość zhomogenizowano przy użyciu mieszadła magnetycznego (400 obr./min) przez 15 minut. Następnie wkroplono schłodzony TEOS (9 ml, 0,41 mol, 98 %, Merck) i prowadzono reakcję w temperaturze pokojowej przez 2 h. Produkt odsączono, przemyto czterokrotnie wodą destylowaną (400 ml) i wysuszono w 50 °C przez 24 h. Materiał poddano kalcynacji w 550 °C przez 10 h z narostem temperatury 1 °C/min.

6.1.2.2. *Modyfikacja powierzchni SiO₂ metodą grafting-from oparta na strategii sprzęgania Hecka pomiędzy halogenkowymi pochodnymi NHPI a grupami winylowymi*

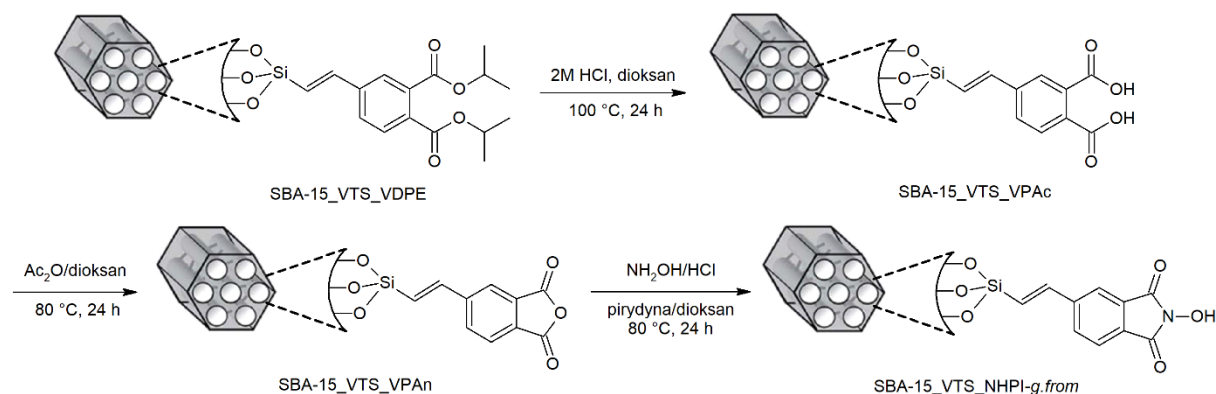


Schemat 6-4. Depozycja 4-bromoftalanu diizopropylowego (BrDPE) na powierzchni krzemionki SBA-15 modyfikowanej grupami VTS

Do kolby okrągłodennej (1000 ml) wprowadzono bezwodny toluen (600 ml, 99,9 % Chempur) oraz krzemionkę SBA-15 (30 g) wysuszoną uprzednio w temperaturze 200 °C przez 12 h. Mieszaninę barbotowano argonem przez 20 minut, po czym wkroplono winylotrimetoksylan (VTS, 60 g, 0,41 mol, 98 %, Sigma Aldrich). Reakcję prowadzono w 100 °C przez 6 h. Produkt (SBA-15_VTS) odsączono, przemyto toluenem (99,9 %, Chempur), cykloheksanem (99,9 %, Chempur), dichlorometanem (99,9 % Chempur), eterem dietylowym (99,9 %, Chempur) i wysuszono w 50 °C pod próżnią.

W kolejnym etapie SBA-15_VTS (1,0 g) wprowadzono do kolby okrągłodennej (50 ml) z bezwodnym toluenem (10 ml, 99,9 %, Chempur). Mieszaninę barbotowano argonem przez 30 min, po czym dodano BrDPE (0,73 g, 5,0 mmol, metoda syntezy opisana w podrozdziale 6.1.1.1), K₂CO₃ (0,34 g, 10 mmol, 99 %, Chempur), Pd(Oac)₂ (4,5 mg, 0,05 mmol, 99,9 %, Sigma Aldrich) oraz Ph₃P (10,7 mg, 0,1 mmol, 99 %, Sigma Aldrich). Składniki mieszano przez kolejne 30 min w temperaturze pokojowej. Następnie zawiesinę podgrzano do 100 °C

i pozostawiono mieszając na 24 h. Produkt (SBA-15_VTS_VDPE) przesączono i przemyto etanolem (98 %, Chempur), dioksanem (99,9 %, Chempur), tetrahydrofuranem (99 %, Chempur), octanem etylu (99,9 %, Chempur), cykloheksanem (99,9 %, Chempur), dichlorometanem (99,9 %, Chempur), eterem dietylowym (99,9 %, Chempur) i wysuszono w 50 °C pod próżnią.



Schemat 6-5. Formowanie grup N-hydroksyftalimidowych na powierzchni krzemionki SBA-15 modyfikowanej VDPE

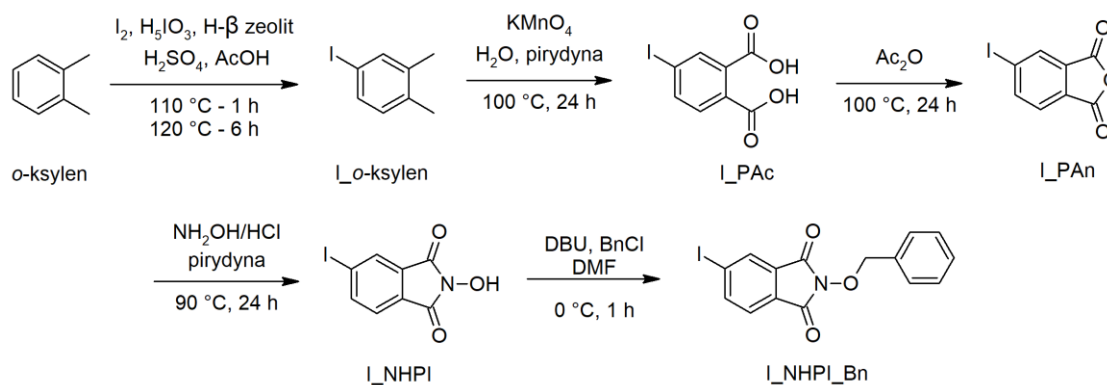
Otrzymany SBA-15_VTS_VDPE (1,0 g) dodano do mieszaniny dioksanu (10 ml, 99,9 %, Chempur) z wodnym roztworem HCl (2 mol/dm³, 10 ml, Chempur) umieszczonej w kolbie okrągłodennej (50 ml) i mieszano utrzymując stałą temperaturę 100 °C przez 24 h. Produkt (SBA-15_VTS_VPac) przesączono i przemyto mieszaniną wody destylowanej z dimetyloformamidem (v:v, 1:1), czystym dimetyloformamidem (99,9 %, Chempur), etanolem (98 %, Chempur), dioksanem (99,9 %, Chempur), tetrahydrofuranem (99 %, Chempur), toluenem (99,9 %, Chempur), octanem etylu (99,9 %, Chempur), cykloheksanem (99,9 %, Chempur), dichlorometanem (99,9 %, Chempur), eterem dietylowym (99,9 %, Chempur) i wysuszono w 50 °C pod próżnią.

Do kolby okrągłodennej (100 ml) wprowadzono SBA-15_VTS_VPac (0,8 g) oraz mieszaninę Ac₂O (20 ml, 0,21 mol, 99,9 %, Chempur) z dioksanem (20 ml, 99,9 %, Chempur). Modyfikację prowadzono w 80 °C przez 24 h. Produkt (SBA-15_VTS_VPAn) przesączono i przemyto dioksanem (99,9 %, Chempur), tetrahydrofuranem (99 %, Chempur), toluenem (99,9 %, Chempur), octanem etylu (99,9 %, Chempur), cykloheksanem (99,9 %, Chempur), dichlorometanem (99,9 %, Chempur), eterem dietylowym (99,9 %, Chempur) i wysuszono w 50 °C pod próżnią.

Przygotowany SBA-15_VTS_VPAn (0,6 g) dodano do kolby okrągłodennej (50 ml) zawierającej mieszaninę pirydyny (15 ml, 99 %, Chempur) z dioksanem (5 ml, 99,9 %, Chempur).

Chempur) i $\text{NH}_2\text{OH}/\text{HCl}$ (25 mg, 0,35 mmol, 99 %, Sigma Aldrich). Po reakcji przeprowadzonej w temperaturze 80 °C przez 24 h, otrzymany produkt (SBA-15_VTS_NHPI-*g.from*) przesączono i przemyto mieszaniną wody destylowanej z dimetyloformamidem (v:v, 1:1), czystym dimetyloformamidem (99,9 %, Chempur), etanolem (98 %, Chempur), dioksanem (99,9 %, Chempur), tetrahydrofuranem (99 %, Chempur), toluenem (99,9 %, Chempur), octanem etylu (99,9 %, Chempur), cykloheksanem (99,9 %, Chempur), dichlorometanem (99,9 %, Chempur), eterem dietylowym (99,9 %, Chempur) i wysuszono w 50 °C pod próżnią.

6.1.2.3. *Modyfikacja powierzchni SiO_2 metodą grafting-from oparta na strategii sprzężania Hecka pomiędzy halogenkowymi pochodnymi NHPI zabezpieczonymi grupą benzylową a grupami winylowymi*



Schemat 6-6. Synteza jodowej pochodnej NHPI zabezpieczonej grupą benzylową

Do kolby okrągłodennej (1000 ml) wprowadzono kwas octowy (100 g, 1,66 mol, 99 %, Sigma Aldrich), jod (I_2 , 20,2 g, 0,08 mol, 99,9 % Sigma Aldrich), zeolit H- β (4,6 g, 99,9 %, Merck), *o*-ksylen (15,9 g, 0,15 mol, 99,9 % Alfa Aesar), kwas nadjodowy (H_5IO_6 , 7,3 g, 0,032 mol, 98 %, Merck) oraz stężony kwas siarkowy(VI) (98 %, 0,24 g, Chempur). Składniki mieszano w temperaturze pokojowej przez 30 min, po czym ogrzano do 110 °C, utrzymując tę temperaturę przez 1 h. Następnie temperaturę podwyższono do 120 °C i prowadzono reakcję przez kolejne 6 h. Mieszaninę schłodzono i dodano wodny roztwór siarczanu(IV) sodu o stężeniu 10 % (100 ml, 98 %, Chempur). Wydzieloną frakcję organiczną wysuszono używając siarczanu(VI) sodu (98 %, Chempur). Produkt, 4-jodo-1,2-dimetylobenzen (I-*o*-ksylen), w postaci klarownej cieczy o jasno żółtym zabarwieniu, otrzymano z wydajnością 96 %.

FTIR: 3011, 2967, 2939, 2917, 2859, 1588, 1560, 1482, 1463, 1446, 1385, 1330, 1282, 1181, 1153, 1136, 1122, 1082, 1020, 990, 869, 847, 824, 802, 766, 742, 695, 642, 629 cm^{-1}

^1H NMR (500 MHz, CDCl_3): 7,50 (d, 1H), 7,43 (d, 1H), 6,88 (d, 1H), 2,22 (d, 6H)

Zsyntezowany I-*o*-ksylen (3,48 g, 15 mmol) dodano do mieszaniny wody dejonizowanej (66 ml), pirydyny (30 ml, 99 %, Chempur) z nadmanganianem(VII) potasu (23,7 g, 0,15 mol, 99,9 %, Sigma Aldrich) umieszczonej w kolbie okrągłodennej (250 ml) i mieszano utrzymując stałą temperaturę 100 °C przez 24 h. Zawiesinę przesączono, a osad przemyto wodnym roztworem wodorotlenku potasu o stężeniu 1 mol/dm^3 (100 ml, 99 %, Chempur). Odebrany przesącz zakwaszono do pH=1-2 dodając po kropli stężony roztwór HCl (36 %, Chempur). Produkt – kwas 4-jodoftalowy (I-PAc) – ekstrahowano trzykrotnie octanem etylu (3x10 ml, 99,9 %, Chempur), a fazę organiczną wysuszone Na_2SO_4 (98 %, Chempur). Rozpuszczalnik odparowano otrzymując produkt w postaci jasno żółtego ciała stałego z wydajnością 92 %.

FTIR: 3063, 2968, 2879, 1686, 1580, 1560, 1485, 1417, 1282, 1255, 1146, 1084, 904, 838, 795, 761, 730, 685, 652, 604 cm^{-1}

^1H NMR (500 MHz, DMSO-d_6): 7,96 (m, 2H), 7,47 (d, 1H)

Przygotowany I-PAc (7,35 g, 25,2 mmol) dodano do kolby okrągłodennej (250 ml) i zalano roztworem Ac_2O (100 ml, 99,9 %, Chempur). Modyfikację prowadzono w 100 °C przez 24 h. Mieszaninę ochłodzono, odparowano rozpuszczalnik otrzymując bezwodnik 5-jodoftalowy (I-PAn) w postaci ciała stałego o jasno brązowej barwie z wydajnością 95 %.

FTIR: 3101, 3081, 1843, 1769, 1591, 1459, 1413, 1351, 1328, 1292, 1265, 1238, 1169, 1128, 1104, 1063, 1039, 995, 888, 872, 856, 839, 726, 695, 686, 659, 633, 579 cm^{-1}

^1H NMR (500 MHz, CDCl_3): 8,37 (d, 1H), 8,25 (dd, 1H), 7,73(dd, 1H)

Do kolby okrągłodennej (100 ml) wprowadzono I-PAn (2,0 g, 7,3 mmol), pirydynę (40 ml, 99,9 %, Chempur), $\text{NH}_2\text{OH/HCl}$ (0,56 g, 8 mmol, 99 %, Sigma Aldrich) i mieszano utrzymując stałą temperaturę 90 °C przez 24 h. Mieszaninę schłodzono, zagęszczono na wyparce próżniowej, po czym dodano wodny roztwór HCl (1 mol/dm^3 , 50 ml, Chempur) i ekstrahowano trzykrotnie octanem etylu (3x50 ml, 99,9 %, Chempur). Zebraną fazę organiczną wysuszone przy użyciu MgSO_4 (99,9 %, Chempur). Rozpuszczalnik odparowano otrzymując 5-jodo-N-hydroksyftalimid (I_NHPI) w postaci żółtego ciała stałego (wydajność 84 %).

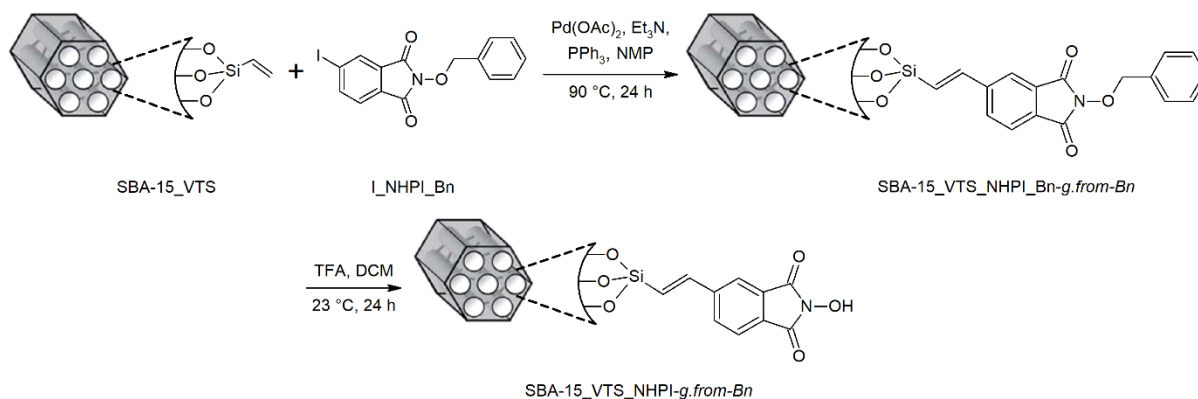
FTIR: 3143, 3089, 3059, 3024, 2958, 2854, 1778, 1715, 1602, 1496, 1451, 1407, 1374, 1264, 1182, 1133, 1094, 1042, 980, 917, 980, 917, 896, 848, 792, 171, 662, 610, 557 cm^{-1}

^1H NMR (500 MHz, DMSO- d_6): 10,89 (s, 1H, N-OH), 8,21 (dd, 1H), 8,14 (d, 1H), 7,58 (dd, 1H)

W kolejnym kroku I_NHPI (5,03 g, 17,4 mmol) zdyspergowano w mieszaninie dimetyloformamidu (35 ml, 99,9 %, Chempur) z chlorkiem benzylu (BnCl, 2,42 g, 19,1 mmol, 98 %, Sigma Aldrich) i 1,8-diazabicyklo[5.4.0]undek-7-enu (DBU, 2,6 ml, 19,1 mmol, 98 %, Sigma Aldrich) w kolbie okrągłodennej (50 ml). Modyfikację prowadzono w 0 °C przez 1 h. Następnie do mieszaniny dodano lodowatą wodę destylowaną (100 ml) i odsączono powstały osad. Otrzymany produkt – 5-jodo-N-etoksybenzylloftalimid (I_NHPI_Bn) – roztarto z eterem dietylowym (99,9 %, Chempur) i wysuszono w 50 °C pod próżnią. Oznaczona wydajność reakcji wyniosła 67 %.

FTIR: 3089, 3067, 3032, 2954, 2891, 1781, 1769, 1712, 1603, 1499, 1455, 1411, 1380, 1348, 1288, 1259, 1208, 1183, 1169, 1126, 1095, 1042, 976, 913, 887, 846, 836, 750, 737, 720, 709, 693, 661, 633, 589, 571, 554 cm^{-1}

^1H NMR (500 MHz, DMSO- d_6): 8,23 (s, 1H), 8,18 (s, 1H), 7,61 (d, 1H), 7,50 (m, 2H), 7,40 (m, 3H), 5,15 (s, 2H)



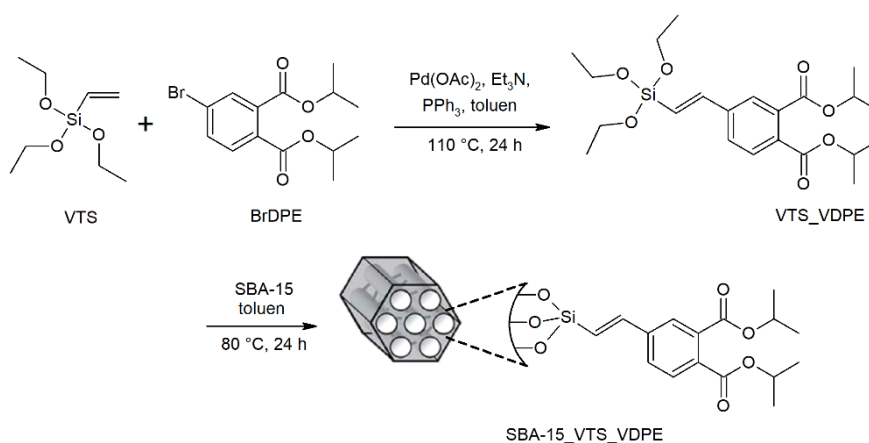
Schemat 6-7. Immobilizacja I_NHPI_Bn na powierzchni materiału SBA-15_VTS wraz z odbezpieczeniem grup NHPI

Do kolby okrągłodennej (100 ml) wprowadzono wysuszony SBA-15_VTS (1,0 g, metoda syntezy opisana w podrozdziale 6.1.2.2), I_NHPI_Bn (0,21 g, 0,55 mmol), trietyloaminę (0,15 ml, 1,1 mmol, 99,9 %, Sigma Aldrich) i N-metyl-2-pirolidon (NMP, 20 ml, 99 %, Chempur). Składniki barbotowano argonem przez 30 minut. Dodano Pd(Oac)₂ (3 mg, 0,013 mmol) oraz Ph₃P (7,2 mg, 0,027 mmol) utrzymując temperaturę 90 °C przez 24 h.

Produkt (SBA-15_VTS_NHPI_Bn-*g.from-Bn*) odsączono i przemyto mieszaniną wody destylowanej z dimetyloformamidem (v:v, 1:1), czystym dimetyloformamidem (99,9 %, Chempur), etanolem (98 %, Chempur), dioksanem (99,9 %, Chempur), tetrahydrofuranem (99 %, Chempur), tolueniem (99,9 %, Chempur), octanem etylu (99,9 %, Chempur), cykloheksanem (99,9 % Chempur), dichlorometanem (99,9 %, Chempur), eterem dietylowym (99,9 %, Chempur) i wysuszono w 50 °C pod próżnią.

Otrzymany SBA-15_VTS_NHPI_Bn-*g.from-Bn* (1,0 g) dodano do dichlorometanu (10 ml, 99,9 %, Chempur) i kwasu trifluorooctowego (TFA, 15 ml, 0,19 mol, 99 %, Sigma Aldrich). Modyfikację prowadzono w temperaturze 23 °C przez 24 h. Produkt (SBA-15_VTS_NHPI-*g.from-Bn*) odsączono i przemyto mieszaniną wody destylowanej z dimetyloformamidem (v:v, 1:1), czystym dimetyloformamidem (99,9 %, Chempur), etanolem (98 %, Chempur), dioksanem (99,9 %, Chempur), tetrahydrofuranem (99 %, Chempur), tolueniem (99,9 %, Chempur), octanem etylu (99,9 %, Chempur), cykloheksanem (99,9 %, Chempur), dichlorometanem (99,9 %, Chempur), eterem dietylowym (99,9 %, Chempur) i wysuszono w 50 °C pod próżnią.

6.1.2.4. Modyfikacja powierzchni SiO₂ metodą grafting-onto oparta na szczepieniu etoksysilanowych pochodnych NHPI

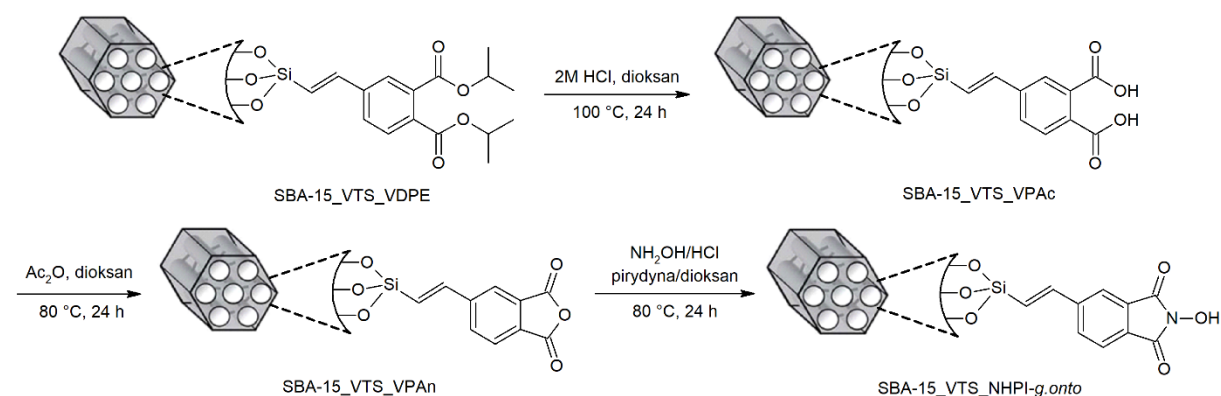


Schemat 6-8. Synteza esteru 4-(trietoksysilanowinylo)ftalano diizopropylowego (VTS_VDPE) wraz z depozycją na powierzchni krzemionki SBA-15

W kolbie okrągłodennej (100 ml) zdyspergowano BrDPE (1,67 g, 5 mmol, metoda syntezy opisana w podrozdziale 6.1.1.1) w bezwodnym tolueniu (40 ml, 99,9 %, Chempur), barbotując mieszaniną argonem przez 30 min. Dodano Pd(Oac)₂ (14,4 mg, 0,05 mmol, 99,9 %, Sigma Aldrich), Et₃N (27,2 mg, 0,1 mmol, 99,9 %, Sigma Aldrich), Ph₃P (2,53 g, 25 mmol,

99 %, Sigma Aldrich) i mieszano składniki barbotując przez kolejne 30 minut. Następnie dodano VTS (1,89 g, 10 mmol, 98 %, Sigma Aldrich) i mieszano utrzymując stałą temperaturę 110 °C przez 24 h. Mieszaninę reakcyjną przesączono przez celit, zagęszczono na wyparce próżniowej uzyskując produkt – ester 4-(trietoksyilanowinylo)ftalano diizopropylowy (VTS_VDPE) - w postaci oleju.

W kolejnym kroku zdyspergowano krzemionkę SBA-15 (1,0 g) w bezwodnym toluenie (20 ml, 99,9 %, Chempur) umieszczonym w kolbie okrągłodennej (100 ml). Mieszaninę barbotowano argonem przez 30 minut, ustalając atmosferę obojętną w przestrzeni reakcyjnej, po czym dodano VTS_VDPE (0,75 g). Całość mieszano przez kolejne 30 min w temperaturze pokojowej, a następnie w 80 °C przez 24 h. Produkt (SBA-15_VTS_VDPE) odsączono, przemyto etanolem (98 %, Chempur), dioksanem (99,9 %, Chempur), tetrahydrofuranem (99 %, Chempur), tolueniem (99,9 %, Chempur), octanem etylu (99,9 %, Chempur), cykloheksanem (99,9 % Chempur), dichlorometanem (99,9 %, Chempur), eterem dietylowym (99,9 %, Chempur) i wysuszono w 50 °C pod próżnią.



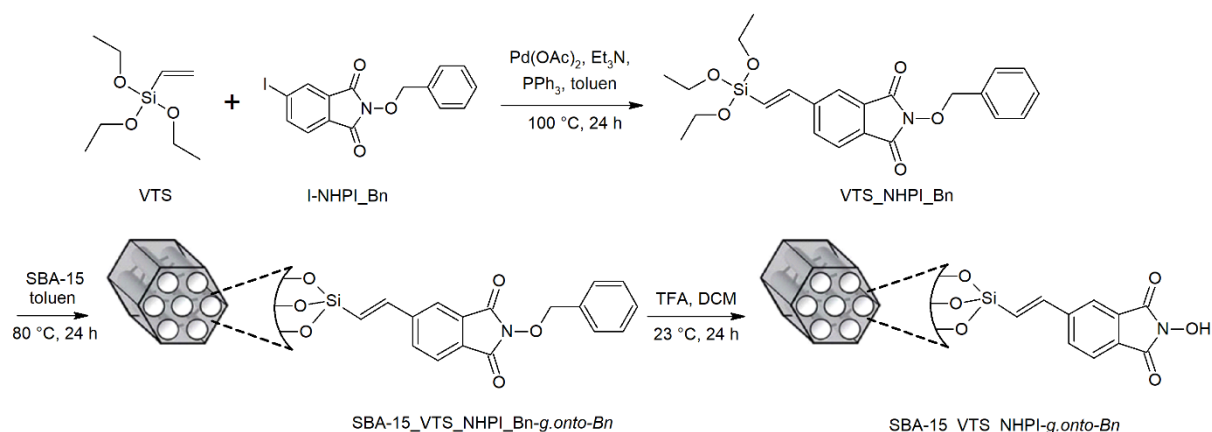
Schemat 6-9. Formowanie grup N-hydroksyftalimidowych na powierzchni krzemionki SBA-15 modyfikowanej VTS_VDPE

Do kolby okrągłodennej (50 ml) wprowadzono SBA-15_VTS_VDPE (1,0 g) oraz mieszaninę dioksanu (10 ml, 99,9 %, Chempur) z roztworem HCl (2 mol/dm³, 10 ml, Chempur). Modyfikację prowadzono w temperaturze 100 °C przez 24 h. Produkt (SBA-15_VTS_VPac) przesączono i przemyto mieszaniną wody destylowanej z dimetyloformamidem (v:v, 1:1), czystym dimetyloformamidem (99,9 %, Chempur), etanolem (98 %, Chempur), dioksanem (99,9 %, Chempur), tetrahydrofuranem (99 %, Chempur), tolueniem (99,9 %, Chempur), octanem etylu (99,9 %, Chempur), cykloheksanem (99,9 % Chempur), dichlorometanem (99,9 %, Chempur), eterem dietylowym (99,9 %, Chempur) i wysuszono w 50 °C pod próżnią.

Otrzymany SBA-15_VTS_VPAc (0,8 g) dodano do mieszaniny Ac_2O (20 ml, 0,21 mol, 99,9 %, Chempur) z dioksanem (20 ml, 99,9 %, Chempur) umieszczonej w kolbie okrągłodennej (50 ml) i mieszano utrzymując stałą temperaturę 80 °C przez 24 h. Produkt (SBA-15_VTS_VPAc) przesączono i przemyto dioksanem (99,9 %, Chempur), tetrahydrofuranem (99 %, Chempur), toluenem (99,9 %, Chempur), octanem etylu (99,9 %, Chempur), cykloheksanem (99,9 %, Chempur), dichlorometanem (99,9 %, Chempur), eterem dietylowym (99,9 %, Chempur) i wysuszono w 50 °C pod próżnią.

W kolejnym kroku, przygotowany SBA-15_VTS_VPAc (0,6 g) zdyspergowano w mieszaninie pirydyny (15 ml, 99 %, Chempur), dioksanu (5 ml, 99,9 %, Chempur), $\text{NH}_2\text{OH}/\text{HCl}$ (25 mg, 0,35 mmol, 99 %, Sigma Aldrich) i mieszano w kolbie okrągłodennej (50 ml) w 80 °C przez 24 h. Produkt (SBA-15_VTS_NHPI-g.onto) przesączono i przemyto mieszaniną wody destylowanej z dimetyloformamidem (v:v, 1:1), czystym dimetyloformamidem (99,9 %, Chempur), etanolem (98 %, Chempur), dioksanem (99,9 %, Chempur), tetrahydrofuranem (99 %, Chempur), toluenem (99,9 %, Chempur), octanem etylu (99,9 %, Chempur), cykloheksanem (99,9 %, Chempur), dichlorometanem (99,9 %, Chempur), eterem dietylowym (99,9 %, Chempur) i wysuszono w 50 °C pod próżnią.

6.1.2.5. Modyfikacja powierzchni SiO_2 metodą grafting-onto opartą na szczepieniu etoksylanowych pochodnych NHPI zabezpieczonych grupą benzylową



Schemat 6-10. Synteza modyfikatora VTS_NHPI_Bn wraz z depozycją na powierzchni krzemionki SBA-15 oraz odbezpieczeniem grup N-hydroksyftalimidowych

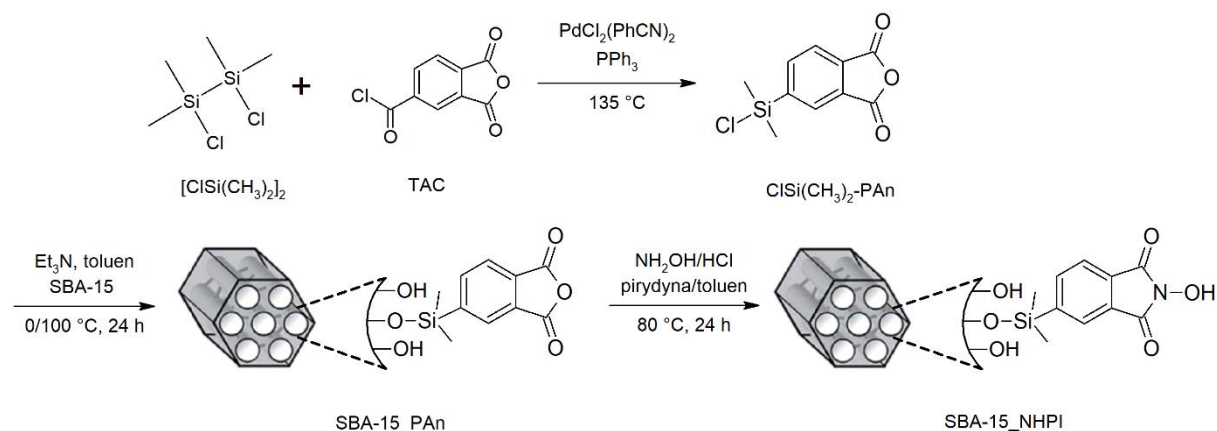
Do kolby okrągłodennej (100 ml) wprowadzono I_NHPI_Bn (379 mg, 1 mmol, metoda syntezy opisana w podrozdziale 6.1.2.3), NMP (10 ml, 99 %, Chempur) i barbotowano argonem

przez 30 min. Dodano Pd(OAc)₂ (5,5 mg, 0,25 mmol, 99,9 %, Sigma Aldrich), Ph₃P (13,1 mg, 0,05 mmol, 99 %, Sigma Aldrich), Et₃N (0,28 ml, 2,0 mmol, 99,9 %, Sigma Aldrich) mieszając całość w temperaturze pokojowej przez 30 min. Następnie wprowadzono VTS (383 mg, 2,0 mmol, 98 %, Sigma Aldrich) i mieszano utrzymując temperaturę 100 °C w czasie 24 h. Produkt, 4-(trietoksylanowinylo)-N-benzyloftalimid (VTS_NHPI_Bn), ekstrahowano trzykrotnie dichlorometanem (3x10 ml, 99,9 %, Chempur), przemyto nasyconym roztworem chlorku sodu (99,9 %, Chempur) i suszono siarczanem(VI) sodu (99 %, Chempur).

Przygotowany VTS_NHPI_Bn rozcieńczono w bezwodnym toluenie (10 ml, 99,9 %, Chempur) i wkroplono do zawiesiny krzemionki SBA-15 (1 g) w bezwodnym toluenie (10 ml, 99,9 %, Chempur). Modyfikację prowadzono w 100 °C przez 24 h. Produkt (SBA-15_VTS_NHPI_Bn-*g.onto-Bn*) odsączono i przemyto roztworem wody destylowanej z dimetyloformamidem (v:v, 1:1), czystym dimetyloformamidem (99,9 %, Chempur), etanolem (98 %, Chempur), dioksanem (99,9 %, Chempur), tetrahydrofuranem (99 %, Chempur), tolueniem (99,9 %, Chempur), octanem etylu (99,9 %, Chempur), cykloheksanem (99,9 % Chempur), dichlorometanem (99,9 %, Chempur), eterem dietylowym (99,9 %, Chempur) i wysuszono w 50 °C pod próżnią.

Otrzymany SBA-15_VTS_NHPI_Bn-*g.onto-Bn* (1,0 g) dodano do dichlorometanu (10 ml, 99,9 %, Chempur) i TFA (5 ml, 0,06 mol, 99 %, Sigma Aldrich). Modyfikację prowadzono w temperaturze 23 °C przez 24 h. Produkt (SBA-15_VTS_NHPI-*g.onto-Bn*) odsączono i przemyto mieszaniną wody destylowanej z dimetyloformamidem (v:v, 1:1), czystym dimetyloformamidem (99,9 %, Chempur), etanolem (98 %, Chempur), dioksanem (99,9 %, Chempur), tetrahydrofuranem (99 %, Chempur), tolueniem (99,9 %, Chempur), octanem etylu (99,9 %, Chempur), cykloheksanem (99,9 % Chempur), dichlorometanem (99,9 %, Chempur), eterem dietylowym (99,9 %, Chempur) i wysuszono w 50 °C pod próżnią.

6.1.2.6. *Modyfikacja powierzchni SiO₂ metodą grafting-onto opartą na szczepieniu grup 4-chlorodimetylosililofталowych jako prekursorów NHPI*



Schemat 6-11. Formowanie grup NHPI na powierzchni nośnika SiO₂ w strategii syntezy i depozycji modyfikatora ClSi(CH₃)₂-PAn

Do kolby trójszyjnej (50 ml) wprowadzono 1,2-dichlorotetrametylosilan ($[\text{ClSi}(\text{CH}_3)_2]_2$, 5,03 g, 0,025 mol, 95 %, Sigma Aldrich) oraz chlorek kwasowy bezwodnika trimelitowego (TAC, 5,06 g, 0,025 mol, 98 %, Sigma Aldrich). Reakcję prowadzono w temperaturze $135\text{ }^\circ\text{C}$ w atmosferze suchego azotu pod chłodnicą wraz z nasadką destylacyjną. Po zhomogenizowaniu mieszaniny dodano chlorek bis(benzonitrylu) palladu(II) (0,0081 g, 0,022 mmol, 99,9 %, Sigma Aldrich) i Ph_3P (0,0051 g, 0,022 mmol, 99 %, Sigma Aldrich). W temperaturze $70\text{ }^\circ\text{C}$ odebrano produkt uboczny reakcji (dichlorodimetylosilan), a proces kontynuowano przez 18 h. Jako produkt końcowy otrzymano bezwodnik (4-chlorodimetylosililio)ftalowy ($\text{ClSi}(\text{CH}_3)_2\text{-PAn}$) w postaci żółtej oleistej cieczy.

W kolejnym etapie 0,5 g wybranego nośnika krzemionkowego (MCM-41, MCM-48, SBA-15, SiO₂(60)) wprowadzono wraz z bezwodnym tolueniem (20,0 ml, 0,19 mol, 99,9 %, Chempur) do kolby trójszyjnej (100 ml) i barbotowano azotem. Otrzymany $\text{ClSi}(\text{CH}_3)_2\text{-PAn}$ rozpuszczono w bezwodnym toluenie (40,0 ml, 0,37 mol, 99,9 %, Chempur) i wkroplono do zawiesiny nośnika w stosunku masowym SiO₂:modyfikator = 1:1,0, 1:0,8, 1:0,6, 1:0,4, 1:0,2 lub 1:0,1. Następnie dodano Et_3N (0,28 ml, 0,0023 mol, 99,9 %, Sigma Aldrich) utrzymując temperaturę 0 lub $100\text{ }^\circ\text{C}$ przez kolejne 24 h. Produkt (na Schemacie 6-11 przykładowo SBA-15_PAn) odsączono na lejku Büchnera i przemyto kolejno dichlorometanem (99,9 %, Chempur), czystym dimetyloformamidem (99,9 %, Chempur), tetrahydrofuranem (99 %, Chempur), tolueniem (99,9 %, Chempur), octanem etylu (99,9 %, Chempur), eterem dietylowym (99,9 %, Chempur) i wysuszono w $50\text{ }^\circ\text{C}$ pod próżnią.

Modyfikowaną krzemionkę (0,5 g) umieszczono w kolbie okrągłodennej (50 ml) i dodano $\text{NH}_2\text{OH}/\text{HCl}$ (0,029 g, 0,43 mmol, 99 %, Sigma Aldrich), pirydynę (7,5 ml, 0,092 mol, 99 %, Chempur) i bezwodny toluen (2,5 ml, 0,023 mol, 99,9 %, Chempur). Modyfikację prowadzono w temperaturze 80 °C przez 24 h. Produkt (na Schemacie 6-11 przykładowo SBA-15_NHPI) odsączono i przemyto toluenem (99,9 %, Chempur), mieszaniną wody destylowanej z dimetyloformamidem (v:v, 1:1), czystym dimetyloformamidem (99,9 %, Chempur), tetrahydrofuranem (99 %, Chempur), octanem etylu (99,9 %, Chempur), eterem dietylowym (99,9 %, Chempur) i wysuszono w 50 °C pod próżnią.

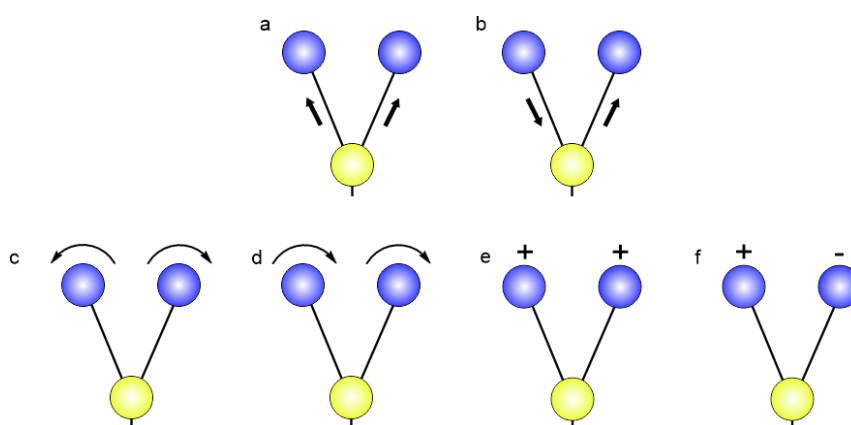
6.2. Charakterystyka fizykochemiczna materiałów

6.2.1. Spektroskopia w podczerwieni FT-IR

Technikę spektroskopii w podczerwieni (FT-IR) wykorzystano do analizy grup funkcyjnych obecnych w związkach oraz materiałach otrzymywanych w wieloetapowych ścieżkach syntezy katalizatorów. Metoda spektroskopii w podczerwieni wykorzystuje zjawisko absorpcji promieniowania podczerwonego (780 nm – 1 mm) przez próbkę, co powoduje charakterystyczne wzbudzenia charakterystycznych oscylacji drgań wiązań chemicznych obserwowanych przy odpowiednich liczbach falowych $\bar{\nu}$ (odwrotność długości fali), którym towarzyszy zmiana momentu dipolowego [126]. Wraz ze wzbudzeniem oscylacji, uaktywniają się również słabsze wzbudzenia rotacyjne, które w przypadku ciał stałych i cieczy są tłumione wskutek oddziaływań międzycząsteczkowych. Drgania oscylacyjne sklasyfikowano ze względu na:

- zmianę długości wiązań – drgania rozciągające (symetryczne/asymetryczne) związane z rytmicznym ruchem wzdłuż osi wiązania powodującym zmniejszanie się lub zwiększanie odległości między atomami,
- zmianę kątów między wiązaniami – drgania deformacyjne nożycowe lub wachlarzowe (symetryczne w płaszczyźnie wiązania) oraz drgania deformacyjne wahadłowe lub skręcające (asymetryczne, poza płaszczyzną wiązania) [127].

Na Rysunku 6.1 przedstawiono schemat powyższych rodzajów drgań oscylacyjnych.



Rysunek 6-1. Drgania rozciągające symetryczne (a), asymetryczne (b), drgania deformacyjne nożycowe (c), wachlarzowe (d), wahadłowe np., skręcające (f). Znak „+” oznacza wychylenie ponad płaszczyznę papieru, znak „-” pod płaszczyznę papieru

Wystąpienie drgania odpowiada absorpcji promieniowania o długości fali odpowiadającej różnicy energii pomiędzy dwoma poziomami oscylacyjnymi. Ogólne zasady dopuszczające drgania oscylacyjne sformułowano w tzw. regułach wyboru modelu oscylatora harmonicznego dla oscylacyjnej liczby kwantowej $\Delta v = \pm 1$ i oscylatora anharmonicznego o $\Delta v = \pm 1, \pm 2, \pm 3 \dots$ [126].

Pomiary FTIR w ramach niniejszej pracy wykonano korzystając ze spektrometru Nicolet 6700 (Thermo Scientific) wyposażonego w detektor rtęciowo-kadmowo-tellurowy (MCT) chłodzony ciekłym azotem. Widma rejestrowano w zakresie od 600 do 4000 cm^{-1} z rozdzielczością 4 cm^{-1} . Technika osłabionego całkowitego wewnętrznego odbicia (*ang. Attenuated Total Reflection, ATR*) badano próbki (ok. 10 mg) wysuszone wcześniej w temperaturze 50 °C przez 24 h pod próżnią. Preparaty analiz techniką dyfuzyjnego rozproszenia (*ang. Diffuse Reflectance Infrared Fourier Transform, DRIFT*) preparaty przygotowano poprzez ich wysuszenie, a następnie rozcieńczenie bromkiem potasu (wysuszonym w temperaturze 150 °C przez 24 h pod próżnią) do zawartości 10 % mas.

6.2.2. Spektroskopia fotoelektronów wzbudzonych promieniowaniem rentgenowskim (XPS)

Skład powierzchniowy zsyntezowanych materiałów przeanalizowano stosując technikę spektroskopii fotoelektronów wzbudzanych promieniowaniem X (XPS). Spektroskopia fotoemisyjna polega na badaniu rozkładu energetycznego elektronów emitowanych z próbki pod wpływem naświetlania promieniowaniem rentgenowskim (długość fali = 10^{-12} - 10^{-8} m). Uzyskane w pomiarze linie spektralne fotoelektronów identyfikowane są poprzez powłokę, z której zostały wybite [128]. Emitowane elektrony wykazują charakterystyczną energię kinetyczną opisywaną wzorem:

$$KE = h\nu - BE - \Phi$$

gdzie: KE – energia kinetyczna fotoelektronu [eV], h – stała Plancka [$\text{eV}\cdot\text{S}$], ν – częstotliwość [1/s], BE – energia wiązania charakterystyczna dla poziomu energetycznego [eV], Φ – praca wyjścia elektronu opuszczającego powierzchnię materiału [eV]

Metoda XPS umożliwia detekcję oraz analizę ilościową i jakościową pierwiastków (z wyjątkiem wodoru i helu) z czułością na poziomie 0,1-0,5 % at. w warstwie powierzchniowej materiału [128].

Pomiary XPS wykonano przy użyciu spektrometru firmy Prevac wyposażonego w hemisferyczny analizator VG SCIENTA R3000. Widma wykonano przy użyciu monochromatyzowanego źródła lampy rentgenowskiej Mg K α ($E = 1486,6$ eV) i iskoenergetycznego działła elektronowego (FS40A-PS) neutralizującego ładunek powierzchniowy próbki. Materiały przed badaniem wysuszono w temperaturze 50 °C przez 24 h pod próżnią. Skład powierzchni analizowano w oparciu o pola powierzchni i energię wiązań pików fotoemisyjnych C 1s, N 1s, O 1s oraz Si 2p w oprogramowaniu CasaXPS, z zastosowaniem linii bazowej typu Shirley oraz dopasowania mieszaną funkcją Gaussa i Lorentza (GL=30). Skalę energii wiązania skalibrowano odnosząc się do pozycji pików C 1s ($E = 284,8$ eV).

6.2.3. Spektroskopia magnetycznego rezonansu jądrowego (NMR)

Technikę spektroskopii magnetycznego rezonansu jądrowego wykorzystano w celu zbadania struktury szkieletowej ^{13}C fazy aktywnej zdeponowanej na nieorganicznym materiale krzemionkowym. Spektroskopia NMR polega na badaniu oddziaływania nieuporządkowanych spinów jądrowych pod wpływem zewnętrznego pola magnetycznego H_{zew} . W opisie zjawiska istotne jest uwzględnienie pola magnetycznego pochodzącego od chmury elektronowej cząsteczki (tzw. ekranowania), generującej lokalne pole magnetyczne $H_{lokalne}$, co skutkuje zmniejszeniem zewnętrznego pola magnetycznego. Otrzymane efektywne pole magnetyczne $H_{efektywne}$ opisywane jest poniższym równaniem:

$$H_{efektywne} = H_{zew} - H_{lokalne}$$

Zjawisko magnetycznego rezonansu jądrowego zaobserwować można dla pierwiastków o nieparzystej liczbie protonów (np. ^1H , ^{14}N) oraz o nieparzystej liczbie neutronów (np. ^{13}C), a więc wykazujące niezerowy moment magnetyczny. W przeciwieństwie do absorpcji promieniowania IR przez cząsteczkę (10^{-13} s), proces NMR wymaga znacznie dłuższego czasu wzbudzenia ok. 10^{-3} s [126].

Materiały przed badaniem wysuszono w temperaturze 50 °C przez 24 h pod próżnią. Pomiary próbek SBA-15_VTS_NHPI-*g.from*, SBA-15_VTS_0.5NHPI-*g.onto*, SBA-15_VTS_NHPI-*g.onto-Bn* oraz SBA-15_1.0NHPI-0 wraz z teoretycznymi obliczeniami przesunięć chemicznych dla modelowych cząsteczek wykonano w Katedrze Materiałów i Chemii Środowiska na Uniwersytecie w Sztokholmie.

6.2.4. Spektroskopia UV-Vis-DR

Pomiary spektroskopii UV-Vis-DR wykonano w celu zbadania struktury zsyntezowanych materiałów. W metodzie tej wykorzystuje się zjawisko absorpcji promieniowania elektromagnetycznego z zakresu od 200 do ok. 800 nm związane ze zmianą poziomów energetycznych elektronów walencyjnych [129]. Absorpcja promieniowania dozwolona jest przy spełnieniu odpowiednich reguł wyboru [130]:

- energia promieniowania odpowiada różnicy energii poziomów, pomiędzy którymi następuje przejście, $dE = h \cdot \nu$, h - stała Plancka, $6,62 \cdot 10^{-34}$ J·s, ν – częstotliwość promieniowania;
- niezerowy moment dipolowy (ρ) przejścia pomiędzy poziomami energii substancji absorbującej, $\rho \neq 0$;
- dozwolone są przejścia pomiędzy stanami elektronowymi o tej samej multipletowości, np. singlet-singlet, $\Delta S = 0$;
- niedozwolone są przejścia z dużą zmianą składowej zetowej orbitalnego momentu pędu.

Relaksacja cząsteczki do stanu podstawowego po wzbudzeniu może nastąpić w sposób promienisty jako fluorescencja (emisja fotonu podczas przejścia $S_1 \rightarrow S_0$) lub fosforescencja (emisja fotonu podczas przejścia $T_1 \rightarrow S_0$) oraz w sposób bezpromienisty jako przejścia międzysystemowe ($S_1 \rightarrow T_1$), relaksacja wibracyjna (przejście ze wzbudzonego stanu wibracyjnego S_1 na podstawowy stan wibracyjny S_1) lub konwersja wewnętrzna (przejście z podstawowego stanu wibracyjnego S_2 na wzbudzony stan wibracyjny S_1). Dezaktywacja może również nastąpić wskutek reakcji fotochemicznych.

Uzyskane widmo uwzględnia przejścia elektronowo-oscyłacyjno-rotacyjne następujące w skutek dostarczenia do układu stosunkowo dużej porcji energii (np. promieniowanie o długości fali 500 nm odpowiada energii 235 kJ/mol) [130]. Obserwowanymi rodzajami

przejsć elektronowych z poziomów podstawowych o niższej energii (orbitale σ , π i n) na poziomy o wyżej energii (orbitale antywiązące π^* , n^*) w orientacyjnym szeregu energii przedstawiono poniżej:

$$\sigma - \sigma^* > \sigma - \pi^* > \pi - \sigma^* > n - \sigma^* > \pi - \pi^* > n - \pi^*$$

Typowymi przejściami elektronowymi w przypadku chemii związków kompleksowych są przejścia typu $d-d$ związane z przeniesieniem elektronu w obrębie pola ligandów orbitali d atomu centralnego. W kompleksach niecentrosymetrycznych dzięki niesymetrycznemu rozkładowi ładunków ligandów ułożonych wokół atomu pierwiastka d -elektronowego w wielościanie koordynacyjnym, zniesienie degeneracji orbitali d skutkuje powstaniem możliwych przejść elektronowych pomiędzy poziomami d o różnej energii [130].

Przejścia typu *charge-transfer* (CT) związane są z przeniesieniem elektronu pomiędzy orbitalami donora i akceptora. Ze względu na rodzaj donora i akceptora wyróżnia się procesy zewnątrzcząsteczkowe związane z przeniesieniem elektronu od metalu do rozpuszczalnika oraz od rozpuszczalnika do metalu. Do procesów wewnątrzcząsteczkowych zalicza się natomiast przejścia związane z przeniesieniem elektronu od metalu do liganda, od liganda do metalu, od liganda do liganda oraz od metalu do metalu [130].

Absorpcja promieniowania z zakresu UV-Vis obserwowana jest również dla związków chemicznych z grupami chromoforowymi, w obrębie których możliwe są przejścia elektronowe. Do chromoforów zaliczamy układy aromatyczne oraz grupy z wiązaniami wielokrotnymi, np. $>C=C<$, $>C=O$, $-N=N-$, $-NO_2$ [131].

Widmo UV-Vis przedstawiane jest najczęściej w zależności absorbancji (A) od długości fali promieniowania λ (nm). Wprost proporcjonalną zależność absorbancji od stężenia roztworu (c) i grubości warstwy absorbującej (l) opisuje prawo Lamberta-Beera w postaci:

$$A = \log \frac{I_0}{I} = \varepsilon \cdot c \cdot l$$

gdzie: I_0 – natężenie promieniowania padającego na próbkę, I – natężenie promieniowania po przejściu przez próbkę, ε – współczynnik absorpcji.

Otrzymane wyniki poddawane są często transformacji do funkcji Kubelka-Munk, która zakłada zaniedbywalną niejednorodność struktury w porównaniu do grubości badanego materiału, zgodnie z zależnością:

$$f(R) = \frac{(1 - R)^2}{2R} = \frac{K}{S}$$

gdzie: $R = \frac{I}{I_0}$ to bezwzględna wielkość odbicia, S – współczynnik wstecznego rozpraszania KM, K – współczynnik absorpcji KM.

Pomiary UV-Vis-DR wykonano w zakresie światła ultrafioletowego i widzialnego przy użyciu dwuwiązkowego spektrofotometru Evolution 200 firmy Thermo Scientific wyposażonego w lampę ksenonową, zmienną szczelinę (1-2 nm) oraz system skupiania wiązki (AFBG) z przystawką odbiciową (ang. *diffuse reflectance*) umożliwiającą pomiary próbek stałych. Widma rejestrowano w postaci funkcji Kubelka-Munka w zakresie długości fali 190-1100 nm, zbierając 120 skanów/min, z czasem integracji 0,5 sekundy oraz rozdzielczością 1 nm. Materiały przed pomiarem wysuszono w 50 °C pod próżnią w czasie 24 h.

6.2.5. Dyfraktometria rentgenowska (XRD)

W celu określenia stopnia uporządkowania struktury zsyntezowanych nośników krzemionkowych (tj. SBA-15, MCM-41 oraz MCM-48) oraz charakterystyki strukturalnej wytworzonych materiałów katalitycznych posłużono się techniką proszkowej dyfraktometrii rentgenowskiej (XRD). Jest to metoda umożliwiająca badanie struktury ciał krystalicznych przy wykorzystaniu zjawiska dyfrakcji promieniowania rentgenowskiego zachodzącego na atomach ułożonych regularnie w płaszczyznach sieciowych sieci krystalicznej. Zjawisko odbicia promieni rentgenowskich o długości fali porównywalnej z odległościami międzyatomowymi od równoległych płaszczyzn atomów (płaszczyzn sieciowych) pozwala uzyskać informacje na temat układu krystalograficznego, grupy symetrii przestrzennej, pozycji atomów w komórce elementarnej, czy parametrów komórki elementarnej. Rentgenowska analiza strukturalna umożliwia identyfikację faz krystalicznych, określenie składu fazowego próbek krystalicznych, jak również wyznaczenie średniej wielkości kryształitów [132].

Sumaryczny efekt odbicia interferencyjnego [133] [132] opisuje równanie Braggów:

$$n\lambda = 2d\sin\Theta$$

gdzie: n – liczba naturalna, λ – długość fali promieniowania X, d – odległość między sąsiednimi płaszczyznami sieciowymi, Θ – kąt dyfrakcji. Analiza kątów dyfrakcji, przy których

identyfikowana jest obecność refleksów, umożliwia wyznaczenie odległości międzypłaszczyznowych, które następnie przyporządkowuje się wskaźnikom Millera (hkl), co pozwala na obliczenie parametrów komórki elementarnej.

Badania zostały wykonane przy użyciu dyfraktometru D2 Phaser (Bruker) wyposażonego w lampę rentgenowską z anodą miedziową w osłonie ceramicznej jako źródłem promieniowania generującym promieniowanie charakterystyczne $\text{CuK}\alpha$ o liniach widmowych $\lambda_1 = 1,54056 \text{ \AA}$ oraz $\lambda_2 = 1,54439 \text{ \AA}$. Pomiary przeprowadzono w zakresie niskich kątów 2θ od $0,8$ do $5,0^\circ$ z krokiem $0,02^\circ$. Materiały przed badaniem wysuszone w temperaturze $50 \text{ }^\circ\text{C}$ przez 24 h pod próżnią.

6.2.6. Niskotemperaturowa adsorpcja azotu

Charakterystykę teksturalną nośników krzemionkowych oraz otrzymanych na ich bazie materiałów katalitycznych wykonano w oparciu o wyniki niskotemperaturowej adsorpcji azotu. W ramach tych badań wyznaczono powierzchnię właściwą (powierzchnia przypadająca na jednostkę masy adsorbentu, wyrażona w m^2/g), objętość porów (cm^3/g) oraz dystrybucję wielkości porów.

Przebieg rejestrowanych krzywych izoterm adsorpcji i desorpcji azotu odzwierciedla strukturę porowatą badanych materiałów. Wyróżniamy 8 typów izoterm adsorpcji (według klasyfikacji *International Union of Pure and Applied Chemistry – IUPAC*) [134], na podstawie których sklasyfikowano izotermy do typu porowatości w badanym materiale. Typ I(a) i I(b) – charakterystyczny dla adsorbentów mikroporowatych z rozmiarem mikroporów odpowiednio o szerokości $\sim 1 \text{ nm}$ i $< \sim 2,5 \text{ nm}$, typ II i III – charakterystyczny dla adsorbentów nieporowatych lub makroporowatych, typ IV(a) – dla materiałów makroporowatych z obserwowaną histerezą, która pojawia się dla porów szerszych od $\sim 4 \text{ nm}$, typ IV(b) – charakterystyczny dla adsorbentów mezoporowatych o szerokości porów $< \sim 4 \text{ nm}$, V – dla materiałów mikroporowatych oraz mezoporowatych, typ VI – odpowiadający adsorpcji wielowarstwowej na nieporowatej powierzchni materiału [135] [136].

Korzystając z liniowej reprezentacji metody Brunauer-Emmett-Tellera (BET) obliczono powierzchnię właściwą materiału. Model Barrett-Joyner-Halenda (BJH) posłużył natomiast do wyznaczenia objętości i dystrybucji rozmiarów porów.

Głównym założeniem teorii wielowarstwowej adsorpcji BET jest możliwość zastosowania monowarstwowej izotermy Langmuira w odniesieniu do każdej zaadsorbowanej warstwy [137]. Teoria zakłada, że:

- każde centrum aktywne może zaadsorbować więcej niż jedną cząsteczkę, tj. adsorpcja ma charakter wielowarstwowy;
- oddziaływania pomiędzy cząsteczkami adsorbatu w warstwie powierzchniowej wzdłuż powierzchni adsorbentu są zaniedbywalne;
- grubość wielowarstwowej adsorpcji zależy od ciśnienia par p_0 (przy wyższych ciśnieniach względnych p/p_0 ciepło adsorpcji zbliżone do ciepła kondensacji par).

Model BET opisywany jest równaniem:

$$a = \frac{a_m C \frac{p}{p_0}}{\left(1 - \frac{p}{p_0}\right) \left[1 + (C - 1) \frac{p}{p_0}\right]}$$

gdzie: a – całkowita ilość zaadsorbowanego adsorbentu gazowego pod ciśnieniem p [mol/g], p_0 – prężność pary nasyconej adsorbentu [Pa], a_m – ilość adsorbentu w utworzonej na powierzchni monowarstwie [mol/g], C – stała równowagi adsorpcji. Powyższe równanie można sprowadzić do postaci liniowej:

$$\frac{p}{a(p_0 - p)} = \frac{1}{a_m C} + \frac{C - 1}{a_m C} \cdot \frac{p}{p_0}$$

a wyznaczoną na podstawie eksperymentu wartość a_m wykorzystać do obliczenia powierzchni właściwej (S_{BET}):

$$S_{BET} = \frac{V_m N_A \sigma}{V}$$

gdzie: V_m – objętość monowarstwy na jednostkę masy adsorbentu (m^3/g), N_A – liczba Avogadro ($= 6,023 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$), V – objętość molowa adsorbentu ($= 22,414 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$), σ – powierzchnia zajmowana przez 1 molekułę N_2 (m^2).

Teorię BJH oparto na założeniach zjawiska kondensacji kapilarnej adsorbentu w mezoporach. Wraz ze wzrostem ciśnienia względnego obserwuje się przyrost grubości warstw adsorbentu na ścianach porów, aż do całkowitego ich wypełnienia. Uwzględniając

założenie geometrycznego kształtu porów (szczelinowe lub cylindryczne), model BJH można stosować do obliczenia całkowitej objętości porów oraz dystrybucji rozmiarów porów [138].

Promień porów wyznacza się zwykle na podstawie równania Kelvina-Thomsona:

$$\frac{1}{r_{k,x}} - \frac{1}{kr_{k,y}} = -\frac{RT}{\sigma V} \ln\left(\frac{p}{p_0}\right)$$

gdzie: $r_{k,x}$, $r_{k,y}$ – promień krzywizny menisku w dwóch prostopadłych do siebie płaszczyznach xz i yz [m], σ – napięcie powierzchniowe ciekłego adsorbentu [J/m²], V – objętość molowa adsorbentu [m³/mol], R – stała gazowa [8,31 J/(mol·K)], T – temperatura bezwzględna [K], p_0 – ciśnienie pary nasyconej nad płaską powierzchnią adsorbentu [Pa], p – ciśnienie pary nad meniskiem, przy którym następuje kondensacja lub odparowanie [Pa].

Graficzny rozkład objętości porów w badanym materiale przedstawiany jest w oparciu o różniczkową postać równania Kelvina w funkcji wyznaczonych promieni porów:

$$\frac{dV}{dr} = f(r)$$

Pomiary metodą niskotemperaturowej adsorpcji azotu w ramach prezentowanej rozprawy doktorskiej wykonano przy użyciu sorptomatów ASAP 2010 i ASAP 2020 firmy Micromeritics. Materiały przed pomiarem wysuszono wstępnie w temperaturze 50 °C przez 24 h pod próżnią, a następnie odgazowano w temperaturze 30 °C przez 24 h pod próżnią.

6.2.7. Analiza termogravimetryczna (TG)

Zsyntezowane katalizatory przebadano metodami analizy termicznej w celu określenia ich stabilności termicznej, przemian fizykochemicznych zachodzących w funkcji zmiany temperatury oraz zawartości zdeponowanej fazy organicznej na podłożu krzemionkowym. Technika termogravimetryczna polega na pomiarach zmian masy próbki w funkcji zadanego przebiegu temperaturowego w warunkach dynamicznych lub dla ustalonych pólek temperaturowych [139]. W szczegółowej interpretacji termogramów często stosowana jest tzw. termogravimetryczna krzywa różniczkowa DTG przedstawiająca zależność szybkości ubytku masy od temperatury. Pozwala to na dokładniejsze ustalenie zakresu temperatur każdej z zaobserwowanych przemian związanych ze zmianą masy oraz zróżnicowanie nakładających się na siebie procesów trudnych do identyfikacji na krzywych TG. Analizę

termograwimetryczną rozszerza się zwykle o pomiar różnicy temperatur między próbką a substancją odniesienia w trakcie równoczesnego, ciągłego ogrzewania w metodzie różnicowej analizy termicznej (DTA). Zaobserwowana zmiana temperatury próbki, dla której następuje pochłonięcie lub wydzielenie ciepła, pozwala zobrazować efekty endotermiczne (np. topnienie, parowanie, desorpcja) lub egzotermiczne (np. krystalizacja, adsorpcja) [140]. Różnicę temperatur rejestrowaną w funkcji temperatury (T) lub czasu (t) opisuje równanie [141]:

$$\Delta T = \int (t) \int (T)$$

Analiza termograwimetryczna stosowana jest niekiedy do zaawansowanych badań reakcji chemicznych, przemian fazowych, czy wyznaczania parametrów termodynamicznych i kinetycznych reakcji.

Pomiary TG/DTA wykonano przy użyciu termowagi SDT Q600 firmy TA Instruments w zakresie temperaturowym 30-1000 °C z narostem temperatury 20 °C/min w przepływie powietrza (100 ml/min). Każdorazowo do wykonania pomiarów odważano ok. 10 mg próbki (wysuszonej w temperaturze 50 °C przez 24 h pod próżnią), którą na czas eksperymentu umieszczano w tyglu korundowym.

6.2.8. Analiza elementarna (EA)

Oznaczenie ilościowej zawartości węgla, wodoru i azotu w zsyntezowanych materiałach wykonano przy użyciu techniki analizy elementarnej. Badania przy użyciu tej metody polegają na całkowitym spaleniu próbki (pochodzenia organicznego lub nieorganicznego) w piecu redukcyjno-utleniającym, a następnie rozdziale produktów gazowych na kolumnie chromatograficznej (z wyodrębnieniem produktów całkowitego utlenienia, tj. N₂, CO₂, H₂O, SO₂) i ich detekcji w analizatorze termoprzewodnościowym (TCD). Technika zaliczana jest do metod destrukcyjnych (niszczących próbki) [142].

Pomiary wykonano na analizatorze elementarnym CHN Flash 2000 (Thermo Scientific). Do pomiaru odważono w tyglu cynowym ok. 2 mg materiału wysuszonego w temperaturze 50 °C przez 24 h pod próżnią. Przygotowany preparat przed umieszczeniem

w autosamplerze analizatora, kilkakrotnie umieszczono w bramce statycznej w celu zneutralizowania ładunku elektrostatycznego.

6.2.9. Analiza stopnia pęcznienia

Dla katalizatorów kopolimerowych $VDPE_x-co-S_y-co-DVB_z$ wykonano analizę stopnia pęcznienia w celu określenia zdolności wzrostu ich objętości w wyniku wchłaniania rozpuszczalnika (zgodnie z definicją pęcznienia podaną przez *IUPAC*) [134]. Zjawisko pęcznienia kopolimeru polega na dyfuzji cząsteczek rozpuszczalnika do jego wnętrza i rozsuwaniu łańcuchów makrocząsteczek wskutek postępującej solwatacji. Nieograniczone pęcznienie dla polimerów nieusieciowanych może prowadzić do całkowitego rozdzielania makrocząsteczek i powstania rzeczywistego, jednorodnego roztworu. W strukturze polimerów usieciowanych występują natomiast dodatkowe wiązania kowalencyjne, które łączą ze sobą przestrzennie makrocząsteczki uniemożliwiając tym samym rozpuszczenie kopolimeru [143]. W zależności od ilości połączeń sieciujących strukturę polimeru zmienia się zdolność dyfuzji cząsteczek w głąb ziarna polimerowego i zwilżania głębiej położonych grup funkcyjnych. Opisywana penetracja jest silnie utrudniona w materiałach o większym stopniu usieciowania [144].

Zdolność pęcznienia materiału wyznacza się standardowo stosując jedną z dwóch technik: objętościową lub grawimetryczną. W metodzie objętościowej pod mikroskopem rejestrowany jest rozmiar suchego ziarna oraz spęczniałego. Porównując wartości promieni oblicza się zmianę objętości ziarna. W metodzie grawimetrycznej, pomiar polega zaś na porównaniu masy ziarna polimerowego wysuszonego oraz po procesie pęcznienia. Wielkość pęcznienia liczbowo wyraża się poprzez stopień pęcznienia (S_e) zgodnie z poniższą zależnością [145]:

$$S_e = \frac{m_1 - m_0}{m_0}$$

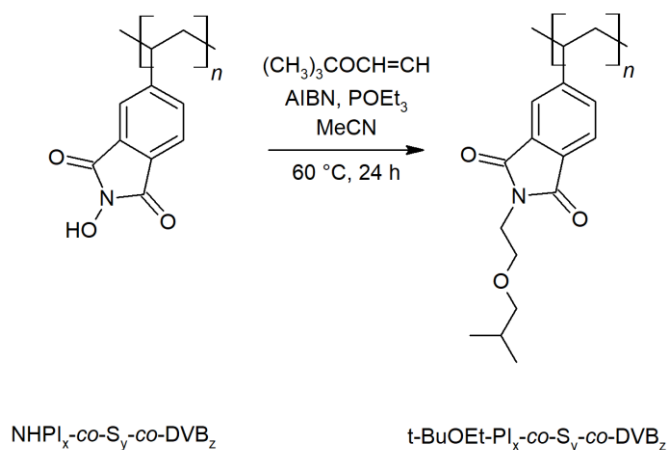
gdzie: m_1 – masa spęczniałego kopolimeru, m_0 – masa kopolimeru po wysuszeniu do stałej masy.

W ramach przeprowadzonych badań do kolby o pojemności 10 ml odważono ok. 100 mg katalizatora $x\%NHPI_y\%DVB$, następnie dodano 6 ml chloroformu i pozostawiono w temperaturze 23 °C na czas 24 h do ustalenia się równowagi procesu

pęcznienia. Materiał odsączono z nadmiaru rozpuszczalnika i przeniesiono do wagosuszarki (Sartorius MA37-1). Odczytano masę spęczniałego polimeru, a następnie wysuszono próbkę do stałej masy.

6.2.10. Oznaczanie zawartości aktywnych grup NHPI na drodze testowej reakcji hydroaminacji

W celu oznaczenia zawartości dostępnych grup aktywnych NHPI w kopolimerach $\text{NHPI}_x\text{-co-S}_y\text{-co-DVB}_z$ opracowano reakcję testową opartą na hydroaminowaniu grup NHPI eterem *tert*-butylowinylowym [146]. Z oznaczonych ilościowo zawartości analitu w przygotowanej mieszaninie reakcyjnej oraz po reakcji w przesączu, obliczano ilość cząsteczek, które zgodnie z reakcją opisaną na Schemacie 6-12, uległy przyłączeniu do grup NHPI. Analizę ilościową wykonano w oparciu o pomiary techniką chromatografii gazowej (GC) z kalibracją metodą wzorca wewnętrznego (tetrahydrofuran).



Schemat 6-12. Reakcja testowa hydroaminowania eterem *tert*-butylowinylowym grup NHPI zawartych w kopolimerze $\text{NHPI}_x\text{-co-S}_y\text{-co-DVB}_z$

Do kolby okrągłodennej (5 ml) wprowadzono $\text{NHPI}_x\text{-co-S}_y\text{-co-DVB}_z$ (32 mg, metoda syntezy opisana w podrozdziale 6.1.1), acetonitryl (3 ml, 57 mmol, 99,8%, Sigma Aldrich), chlorek 2,2-azobis(2-metylopropionoamidynowy) (AIBN, 5 mg, 0,031 mol, 98%, Sigma Aldrich), trietylofosfinę (POEt_3 , 32 μl , 0,18 mmol, 98%, Sigma Aldrich), eter *tert*-butylowinylowy (45 μl , 0,34 mmol, 98%, Sigma Aldrich) i mieszano utrzymując stałą temperaturę 40, 60 lub 80 $^\circ\text{C}$ przez 24 h. Produkt $\text{t-BuOEt-PI}_x\text{-co-S}_y\text{-co-DVB}_z$ odsączono, zebrano przesącz, a materiał stały przemyto mieszaniną wody destylowanej z dimetyloformamidem (v:v, 1:1), czystym dimetyloformamidem (99,9%, Chempur), tetrahydrofuranem (99%, Chempur), toluenem (99,9%, Chempur), octanem etylu (99,9%,

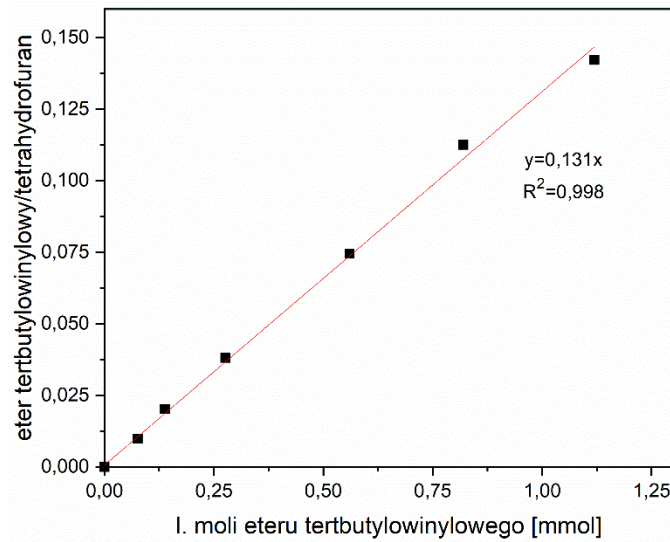
Chempur), dichlorometanem (99,9%, Chempur), eterem dietylowym (99,9%, Chempur) i wysuszono w 50 °C pod próżnią.

Z przygotowanej mieszaniny reakcyjnej oraz z przesączu poreakcyjnego pobrano po 1 ml reprezentatywnej próbki i dodano tetrahydrofuran (0,325 ml, 3,98 mmol, 99%, Chempur). Z tak przygotowanej mieszaniny pobrano próbkę (0,3 µl) i poddano analizie techniką GC, stosując kolumnę DB-WAX (30 m x 0,32 mm x 0,5 m utrzymywaną w 40 °C pod ciśnieniem 14 psi) oraz detektor płomieniowo-jonizacyjny (FID). Otrzymane wyniki przeanalizowano na podstawie wyznaczonej krzywej wzorcowej. Kalibrację metody analitycznej wykonano w oparciu o pomiary serii roztworów wzorcowych o określonej zawartości oznaczanego eteru *tert*-butylowinylowego (Tabela 6-3).

Tabela 6-2. Skład mieszanin wzorcowych o różnej zawartości oznaczanego eteru *tert*-butylowinylowego oraz doświadczalnie wyznaczony stosunek powierzchni pików eter *tert*-butylowinylowy/heksan

Numer mieszaniny wzorcowej	Zawartość eteru <i>tert</i> -butylowinylowego [mmol, µl]	Zawartość tetrahydrofuranu [mmol, ml]	Stosunek powierzchni pików eter <i>tert</i> -butylowinylowy/heksan wyznaczonych techniką GC
1	0,076 (10)	12,2 (1)	0,009
2	0,138 (18)	12,2 (1)	0,020
3	0,276 (36)	12,2 (1)	0,038
4	0,560 (73)	12,2 (1)	0,075
5	0,820 (108)	12,2 (1)	0,113
6	1,119 (146)	12,2 (1)	0,142

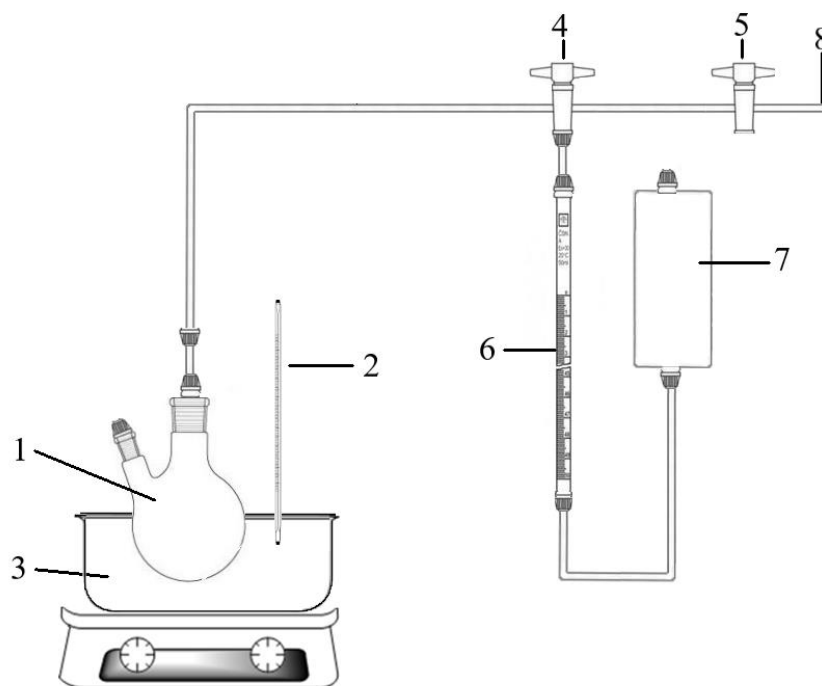
Na podstawie analizy chromatogramów dla mieszanin wzorcowych, wyznaczono stosunki powierzchni pików eteru *tert*-butylowinylowego/tetrahydrofuran (Tabela. 6-3). Uzyskane dane doświadczalne posłużyły następnie do wyznaczenia zależności stosunku powierzchni pików GC eteru *tert*-butylowinylowego/tetrahydrofuranu od liczby moli eteru *tert*-butylowinylowego. Wykreślono krzywą kalibracyjną o równaniu $y = 0,131x$ ze współczynnikiem dopasowania $R^2 = 0,998$ (Rysunek 6-2).



Rysunek 6-2. Wykres kalibracyjny stosunku powierzchni pików GC eteru *tert*-butylowinylowego/tetrahydrofuranu w funkcji liczby moli eteru *tert*-butylowinylowego

6.3. Testy katalityczne w aerobowym utlenianiu związków organicznych

Testy katalityczne wykonano w specjalnie zaprojektowanej i skonstruowanej aparaturze gazometrycznej, która umożliwiła przeprowadzenie reakcji aerobowego utlenienia wybranych związków organicznych w kontrolowanej atmosferze tlenu z równoczesnym pomiarem objętości konsumowanego substratu gazowego. Schemat aparatury gazometrycznej przedstawiono na Rysunku 6-3. W badaniach wykorzystano następujące substraty: *p*-metyloanizol (99%, Sigma Aldrich), *p*-ksylen (99,5%, Alfa Aesar), *m*-ksylen (99,5%, Alfa Aesar), *o*-ksylen (99,5%, Alfa Aesar), mieszanina ksylenów (99,5%, Alfa Aesar), toluen (99,5% Sigma-Aldrich), kumen (98% Sigma Aldrich) oraz α -metylostyren (99%, Chempur).



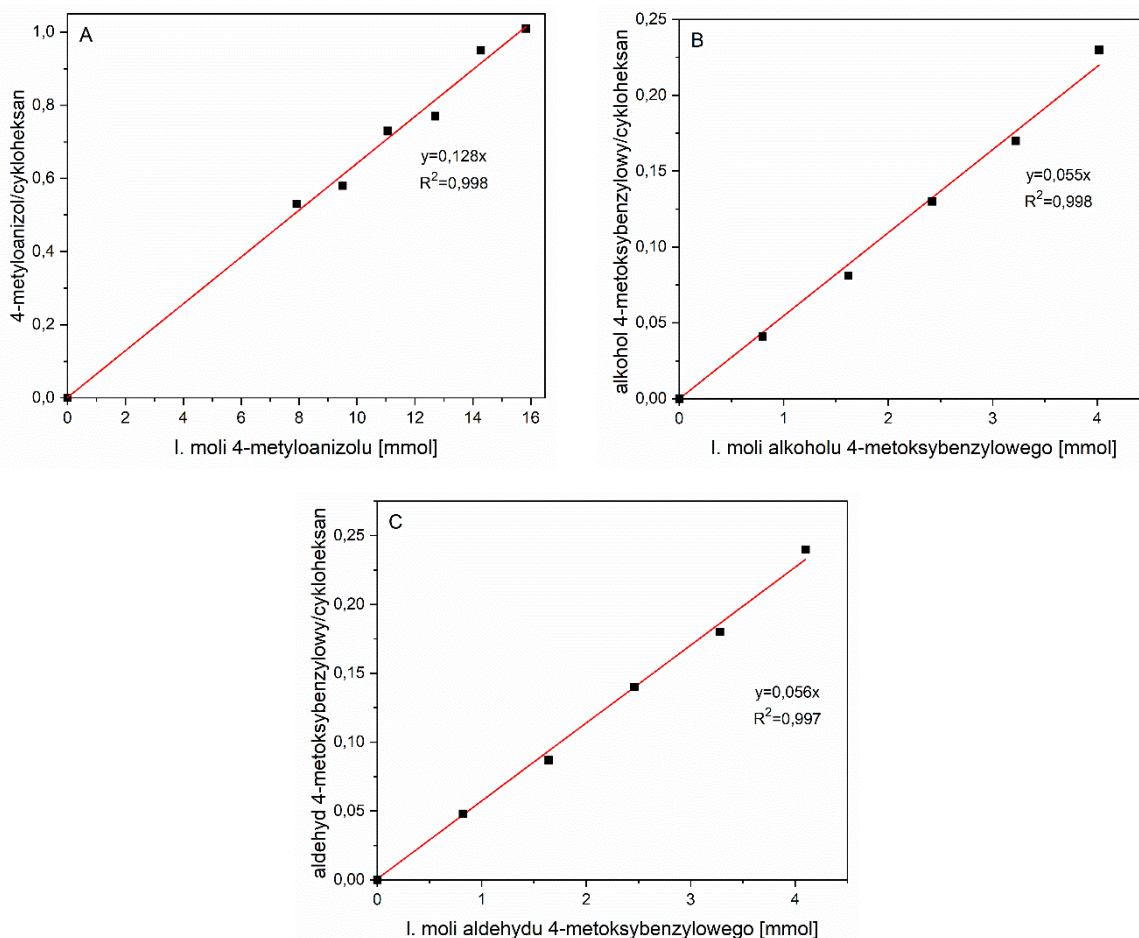
Rysunek 6-3. Schemat aparatury gazometrycznej stosowanej w badaniach katalitycznych (1 - kolba dwuszyjna, 2 - termometr, 3 - łaźnia olejowa, 4,5 - zawory gazowe, 6 - biureta pomiarowa, 7 - zbiornik z wodą, 8 - dopływ tlenu)

W kolbie okrągłodennej (5 ml) z tubusem bocznym odważono 100 mg katalizatora i dodano wybrany substrat (2/4/6 ml). Następnie wprowadzono octan kobaltu(II) ($\text{Co(OAc)}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, 5 mg, 0,021 mmol, 99,9%, Sigma Aldrich) oraz chlorek 2,2-azobis(2-metylopropionoamidynowy) (AIBN, 5 mg, 0,031 mmol, 98%, Sigma Aldrich). Reakcję katalityczną prowadzono w opisanej aparaturze gazometrycznej w temperaturze 80 °C, w czasie 6/24/48/72 h w atmosferze tlenu pod ciśnieniem atmosferycznym.

W reakcjach utleniania *p*-metyloanizolu (2 ml) przy użyciu katalizatorów kopolimerowych $\text{NHPI}_x\text{-co-S}_y\text{-co-DVB}_z$ wyznaczano stopień konwersji substratu (w przeliczeniu na warunki standardowe 25 °C i 1 atm) oraz zawartości utlenianego substratu wraz z produktami reakcji: alkoholem *p*-metoksybenzylowym i aldehydem *p*-metoksybenzylowym po czasie 30, 60, 120, 180, 240, 300 i 360 minut od rozpoczęcia reakcji. Analizę ilościową wykonano w oparciu o pomiary techniką chromatografii gazowej (GC) z kalibracją techniką wzorca wewnętrznego (cykloheksan). W tym celu, każdorazowo pobierano z układu reakcyjnego próbkę (10 μl), mieszano z cykloheksanem (10 μl) i nastrzykiwano (0,3 μl) do układu pomiarowego GC zaopatrzonego w kapilarną kolumnę DB-WAX (30 m x 0,32 mm x 0,5 m) utrzymywaną w 220 °C pod ciśnieniem 28 psi N_2 (99,9%) oraz detektor płomieniowo-jonizacyjny (FID). Kalibrację metody analitycznej wykonano w oparciu o pomiary serii roztworów wzorcowych o określonej zawartości oznaczanego *p*-metyloanizolu, alkoholu *p*-metoksybenzylowego i aldehydu *p*-metoksybenzylowego. Szczegółowe dane zawartości analitów w mieszaninach wzorcowych zawarto w Tabeli 6-4.

Tabela 6-3. Skład mieszanin wzorcowych o określonej zawartości *p*-metyloanizolu (substrat), alkoholu *p*-metoksybenzylowego (alkohol) i aldehydu *p*-metoksybenzylowego (aldehyd) oraz doświadczalnie wyznaczone stosunki powierzchni pików GC substrat/cykloheksan, alkohol/cykloheksan, aldehyd/cykloheksan

Numer mieszaniny wzorcowej	Zawartość substratu [mmol, ml]	Zawartość alkoholu [mmol, ml]	Zawartość aldehydu [mmol, ml]	Stosunek powierzchni pików GC substrat/cykloheksan	Stosunek powierzchni pików GC alkohol/cykloheksan	Stosunek powierzchni pików GC aldehyd/cykloheksan
1	15,8 (2,0)	0,0 (0)	0,0 (0)	1,01	0,00	0,00
2	14,3 (1,8)	0,8 (0,1)	0,8 (0,1)	0,95	0,04	0,05
3	12,7 (1,6)	1,6 (0,2)	1,6 (0,2)	0,77	0,08	0,09
4	11,1 (1,4)	2,4 (0,3)	2,5 (0,3)	0,73	0,13	0,14
5	9,5 (1,2)	3,2 (0,4)	3,3 (0,4)	0,58	0,17	0,18
6	7,9 (1,0)	4,0 (0,5)	4,1 (0,5)	0,53	0,23	0,24



Rysunek 6-4. Wykresy kalibracyjne stosunku powierzchni pików GC substrat(produkt)/cykloheksan w funkcji liczby moli oznaczanego składnika

Na podstawie analizy chromatogramów mieszanin wzorcowych, dla każdego z oznaczanych analitów wykreślono krzywe kalibracyjne zależności stosunku powierzchni pików analit/cykloheksan (Tabela 3-4) od liczby moli analitu o równaniach: $y = 0,128x$ ($R^2 = 0,998$) dla *p*-metyloanizolu, $y = 0,055x$ ($R^2 = 0,998$) dla alkoholu *p*-metoksybenzylowego i $y = 0,056x$ ($R^2 = 0,997$) dla aldehydu *p*-metoksybenzylowego.

Wyznaczone zawartości utlenianego substratu oraz produktów reakcji posłużyły do obliczenia stopnia konwersji *p*-metyloanizolu oraz wydajności i selektywności produktów w oparciu o poniżej przedstawione zależności:

- konwersja (α)

$$\alpha = \frac{n_0 - n_i}{n_0} \cdot 100\%$$

gdzie: n_i – liczba moli substratu po czasie i (30, 60, 120, 180, 240, 300 i 360 minut), n_0 – liczba moli substratu wprowadzona do reakcji katalitycznej,

- selektywność (S_a)

$$S_{a_i} = \frac{n_{a_i}}{n_0 - n_i} \cdot 100\%$$

gdzie: S_{a_i} – selektywność do produktu a po czasie i , n_{a_i} – liczba moli produktu a po czasie i , n_i – liczba moli substratu po czasie i (30, 60, 120, 180, 240, 300 i 360 minut), n_0 – liczba moli substratu wprowadzona do reakcji katalitycznej,

- wydajność (W)

$$W_{a_i} = \frac{n_{a_i}}{n_0} \cdot 100\%$$

gdzie: W_{a_i} – wydajność produktu a po czasie i , n_{a_i} – liczba moli produktu a po czasie i , n_0 – liczba moli substratu wprowadzona do reakcji katalitycznej.

Wydajność kwasu p -metoksybenzylowego obliczono z różnicy konwersji p -metyloanizolu i sumy wydajności alkoholu p -metoksybenzylowego i aldehydu p -metoksybenzylowego.

W reakcjach utleniania p -ksylenu, m -ksylenu, o -ksylenu, mieszaniny ksylenów, toluenu, kumenu oraz α -metylostyrenu (2 ml) przy użyciu katalizatorów kopolimerowych NHPI_x-co-S_y-co-DVB_z wyznaczano stopień konwersji substratu (w przeliczeniu na warunki standardowe 25 °C i 1 atm) po czasie 6 h odczytując objętości konsumpcji tlenu z biurety pomiarowej w aparaturze gazometrycznej.

Dodatkowo dla wybranych katalizatorów kopolimerowych 30%NHPI_5%DVB wykonano testy utleniania p -metyloanizolu (2 ml) w temperaturze 80 °C po czasie pęcznienia w substracie 0/1/2/24 h. Wpływ stosunku molowego Co(OAc)₂/NHPI na konwersję p -metyloanizolu zbadano wobec materiału 30%NHPI_5%DVB po 6 h testu dla 6,5 mg Co(OAc)₂·4H₂O (o stosunku 1:6), 5,0 mg (1:8), 3,3 mg (1:12) lub 2,0 mg (1:20). Dla materiału 60%NHPI_5%DVB wykonano testy utleniania p -metyloanizolu (2 ml) w temperaturze 60, 70 i 80 °C. Niewymienione parametry pozostały zgodne z przedstawioną ogólną preparatyką na początku Rozdziału 6.3.

W reakcjach utleniania p -metyloanizolu, p -ksylenu, m -ksylenu i o -ksylenu (2 ml) przy użyciu katalizatorów hybrydowych SBA-15_VTS_xNHPI-g.from/g.onto wyznaczano stopień konwersji substratu (w przeliczeniu na warunki standardowe 25 °C i 1 atm) po czasie 1, 2, 3, 4,

5, 6, 20, 21, 22, 23 i 24 h odczytując objętości konsumpcji tlenu z biurety pomiarowej w aparaturze gazometrycznej.

W reakcjach utleniania *p*-ksylenu (2/4/6 ml) przy użyciu katalizatorów hybrydowych SiO₂-*x*NHPI-*y* (SiO₂ = SBA-15, MCM-41, MCM-48, SiO₂(60)) wyznaczano stopień konwersji tlenu (w przeliczeniu na warunki standardowe 25 °C i 1 atm) po czasie 0,5; 1-6, 22-30, 44-52, 69-72 h z krokiem 1 h odczytując objętości konsumpcji tlenu z biurety pomiarowej w aparaturze gazometrycznej.

Dodatkowo dla wybranego katalizatora hybrydowego SBA-15_1.0NHPI-0 wykonano optymalizację temperatury reakcji (60/70/80 °C) oraz stosunku Co(II):NHPI - 1,5:10 (2 mg Co(OAc)₂·H₂O, 0,008 mmol), 2,6:10 (3,5 mg, 0,014 mmol), 3,8:10 (5 mg, 0,021 mmol), 5:10 (6,5 mg, 0,026 mmol) i 6:10 (8 mg, 0,032 mmol) w utlenianiu *p*-ksylenu (2 ml) w czasie 24 h, odczytując objętości konsumpcji tlenu z biurety pomiarowej w aparaturze gazometrycznej.

7. WYNIKI

7.1. Generowanie aktywnych katalitycznie ugrupowań

N-hydroksyftalimidowych w strukturze kopolimeru z diwinylobenzenem i styrenem

7.1.1. Koncepcja metody syntezy katalizatorów kopolimerowych zawierających ugrupowania NHPI

W pierwszym etapie realizacji planu badawczego założonego w ramach niniejszej pracy doktorskiej zaprojektowano metodę tworzenia grup NHPI trwale osadzonych poprzez wiązania kowalencyjne C-C w strukturze kopolimerowej. W zaproponowanej procedurze syntezy można wyodrębnić trzy zasadnicze etapy (Schemat 6-1, 6-2 oraz 6-3). Preparatykę rozpoczęto od hydrolizy bezwodnika octowego z użyciem wodnego roztworu NaOH, prowadzącej do otwarcia grup kwasowych oraz utworzenia soli mono- i disodowych. Następnie modyfikacji poddano inną część cząsteczki, podłączając atom bromu do pierścienia aromatycznego. W rezultacie otrzymano kwas 4-bromoftalowy z udziałem odpowiednich soli mono- i disodowych (BrPAc), który poddano reakcji estryfikacji z izopropanolem z dodatkiem chlorku tionylu prowadzącej do 4-bromoftalanu diizopropylu (BrDPE). Finalnie, do przygotowanej mieszaniny winylobromku magnezu, boranu trimetylu wprowadzono BrDPE oraz octan palladu(II) z trifenylofosfiną jako katalizatorem. W efekcie uzyskano monomer w postaci estru diizopropylowego kwasu 4-winyloftalowego (VDPE) z utworzonym podstawnikiem winylowym w miejscu atomu bromu.

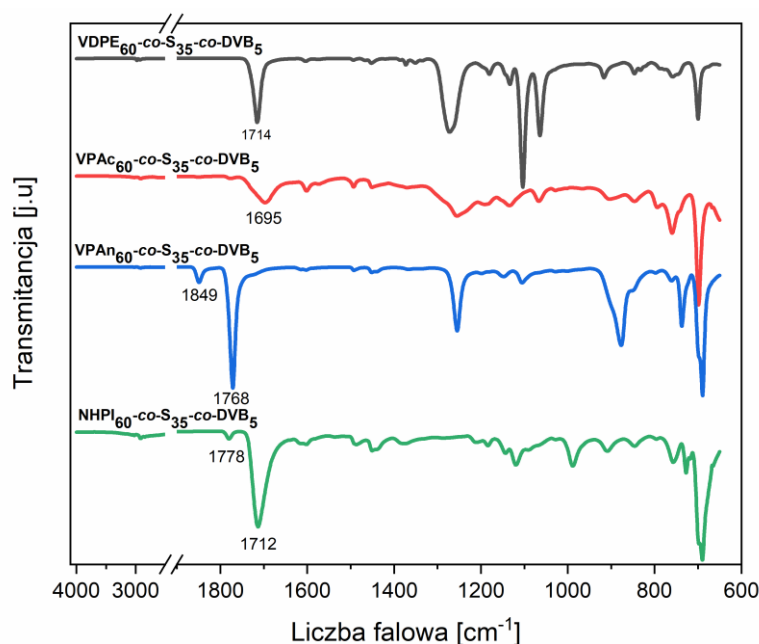
Przygotowany monomer VDPE (będący prekursorem ugrupowań NHPI) użyto następnie w procesie kopolimeryzacji rodnikowej w masie wraz z monomerem sieciującym - diwinylobenzenem (DVB) - oraz styrenem (S) zastosowanym jako monomer do zwiększenia dyspersji monomeru funkcyjnego. Zróżnicowanie zawartości monomerów VDPE (w zakresie 10-90 % mol. z krokiem 10 % mol.) i DVB (w zakresie 1-11 % mol. z krokiem 2 % mol.) w mieszaninie reakcyjnej pozwoliło otrzymać sześć serii katalizatorów.

W trzecim etapie syntezy wykonano trzyetapową modyfikację otrzymanych kopolimerów. Grupy estrowe w VDPE poddano reakcji hydrolizy zasadowej NaOH w dioksanie generując odpowiednie ugrupowania kwasowe. Następnie, w reakcji z bezwodnikiem octowym, odbudowano strukturę bezwodnika ftalowego, od którego

rozpoczęto opisywaną ścieżkę syntetyczną. W końcowym kroku, bezwodnik ftalowy poddano transformacji w reakcji z chlorowodorkiem hydroksyloaminy w pirydynie/dioksanie tworząc grupy NHPI.

7.1.2. Kontrola przebiegu modyfikacji struktur kopolimerowych

Skuteczność przebiegu założonej modyfikacji struktury $VDPE_x-co-S_y-co-DVB_z$ do aktywnej katalitycznie postaci zawierającej ugrupowania NHPI ($NHPI_x-co-S_y-co-DVB_z$) przeanalizowano stosując technikę ATR-FT-IR. Poniżej przedstawiono opis uzyskanych wyników na przykładzie formowania materiału 60%NHPI_5%DVB począwszy od struktury $VDPE_{60-co-S_{35-co-DVB_5}}$.



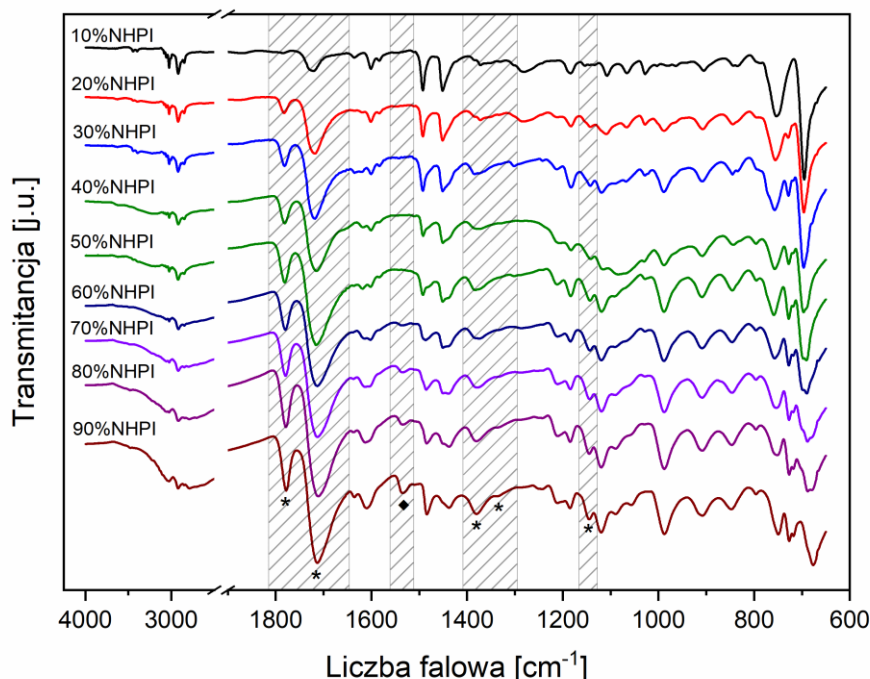
Rysunek 7-1. Widma FT-IR kopolimeru $VDPE_{60-co-S_{35-co-DVB_5}}$ i produktów jego transformacji do końcowego katalizatora zawierającego ugrupowania NHPI

Użycie w reakcji polimeryzacji odpowiedniego stosunku monomerów 60 % mol. VDPE, 35 % mol S i 5 % mol. DVB pozwoliło otrzymać kopolimer $VDPE_{60-co-S_{35-co-DVB_5}}$. W zarejestrowanym widmie FT-IR (Rysunek 7-1) można zaobserwować pasma charakterystyczne dla drgań rozciągających C=O przy 1714 cm^{-1} oraz 2980 i 2933 cm^{-1} dla C(sp³)-H w grupie izopropylowej i łańcuchu polimerowym -C(sp³)H-C(sp³)H- potwierdzające obecność merów VDPE z grupami kwasowymi zabezpieczonymi podstawnikami izopropylowymi. Tworzenie się grup kwasowych w wyniku reakcji hydrolizy $VDPE_{60-co-S_{35-co-DVB_5}}$ do $VPAC_{60-co-S_{35-co-DVB_5}}$ potwierdza uaktywnienie drgań rozciągających C=O

przy 1695 cm^{-1} w miejscu tych przypisywanych grupom estrowym (1714 cm^{-1}), jak również w zakresie $3600\text{-}3100\text{ cm}^{-1}$, pochodzących od drgań grup hydroksylowych tworzących wiązania wodorowe. Powstawanie formy bezwodnika ftalowego ($\text{VPAn}_{60\text{-}CO}\text{-S}_{35\text{-}CO}\text{-DVB}_5$) w kolejnym etapie syntezy skutkuje pojawieniem się nowych pasm odpowiednio przy 1849 i 1768 cm^{-1} . Zanika równocześnie pasmo w zakresie $3600\text{-}3100\text{ cm}^{-1}$ związane z obecnością grup -OH. Po końcowym etapie aktywacji w materiale $\text{NHPI}_{60\text{-}CO}\text{-S}_{35\text{-}CO}\text{-DVB}_5$ w miejsce pasma przypisywanego drganiom bezwodnika ftalowego pojawiają się pasma charakterystyczne dla drgań cyklicznego imidu (1778 cm^{-1}) i grup karbonylowych (1712 cm^{-1}). Widoczny jest też słaby sygnał od drgań -OH w zakresie $3600\text{-}3100\text{ cm}^{-1}$ [147].

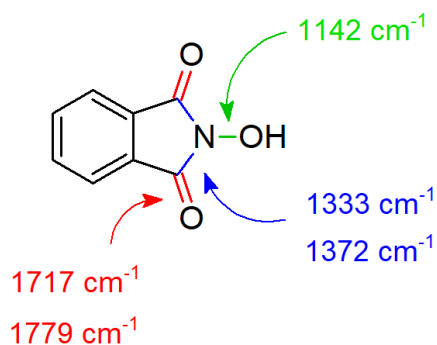
7.1.3. Charakterystyka fizykochemiczna katalizatorów kopolimerowych zawierających ugrupowania NHPI

Efektywność formowania grup NHPI w kopolimerach o zróżnicowanej zawartości monomerów VDPE i DVB (Tabela 6-1) zbadano stosując technikę ATR-FT-IR oraz EA. Poniżej przedstawiono opis widm FT-IR zmierzonych dla wybranej serii kopolimerów - x%NHPI_5%DVB.



Rysunek 7-2. Widma FT-IR dla katalizatorów z serii x%NHPI_5%DVB. W zaciemionych miejscach wyróżniono pasma przypisywane drganiom grup NHPI, oznaczone dodatkowo gwiazdkami. Rombem oznaczono pasmo pochodzące od drgań wiązań N=O w grupach (C=O)-N=O

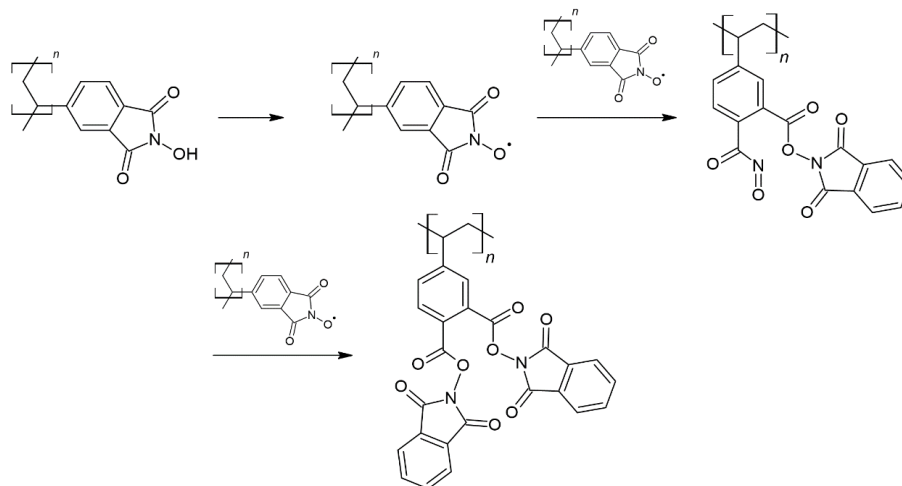
Analizując zarejestrowane widma FT-IR (Rysunek 7-2), dla materiału 20%NHPI_5%DVB o stosunkowo niewielkiej zawartości grup NHPI odczytano charakterystyczne pasma pochodzące od drgań N-OH przy 1142 cm^{-1} , C-N przy 1333 i 1372 cm^{-1} oraz drgania rozciągające C=O przy 1717 i 1779 cm^{-1} (Schemat 7-1). Dla kolejnych materiałów w serii, zaobserwowano wzrost intensywności pasm przypisywanych grupom NHPI, co odzwierciedla zamierzony efekt wygenerowania coraz większej ilości centrów aktywnych w katalizatorach. Co ciekawe, omawiane pasma, w przypadku próbki 60%NHPI_5%DVB są przesunięte w kierunku większych (N-OH - 1143 cm^{-1} , C-N - 1337 i 1374 cm^{-1}) lub mniejszych liczb falowych (C=O - 1712 i 1778 cm^{-1}). Dalsze zmiany w położeniu pasm odnotowano dla materiałów o większej zawartości ugrupowań NHPI. W kopolimerze z największą zawartością grup NHPI (90%NHPI_5%DVB), pasmo od drgań N-OH odczytano przy 1145 cm^{-1} , C-N - 1339 i 1380 cm^{-1} , a C=O - 1711 i 1777 cm^{-1} .



Schemat 7-1. Struktura ugrupowania NHPI z oznaczeniem częstości drgań charakterystycznych dla wiązań C=O, C-N i N-OH w 20%NHPI_5%DVB

Szczegółowo analizując otrzymane widma FT-IR, zauważono pojawienie się nowego pasma przy 1534 cm^{-1} przypisywanego drganiom N=O. Zatem, przeprowadzonej modyfikacji grup estrowych w kopolimerach VDPE_x-co-S_y-co-DVB_z (Rozdział 6.1.1.3) do grup NHPI towarzyszy powstanie dodatkowego indywiduum organicznego. Tego typu ugrupowania powstały w strukturze kopolimeru przy większych zawartościach monomeru funkcyjnego (powyżej 50 % mol.) oraz wysokim stopniu usieciowania (5 % mol. DVB). Uwzględniając możliwość wygenerowania rodników PINO w warunkach podwyższonej temperatury (powyżej 80 °C) która w ostatnim etapie aktywacji bezwodnika ftalowego do postaci NHPI wynosiła 90 °C, po uformowaniu grup NHPI możliwe było zajście kolejnej reakcji prowadzącej do częściowego rozkładu grup NHPI [148] [149] i powstania struktur dwu- i/lub trzypierścieniowych o budowie przedstawionej przykładowo na Schemacie 7-2 [20]. Wykazane powyżej zależności dotyczą również serii z zawartością DVB wynoszącą 1, 3, 7, 9 oraz 11%,

na podstawie wyników konwersji *p*-metyloanizolu w Tabeli 7-3. Powstanie grup (C=O)-N=O spowodowało zmianę otoczenia chemicznego wokół wiązań występujących w ugrupowaniu NHPI, co wyjaśnia wcześniej dyskutowane przesuwanie się położenia pasm charakterystycznych.



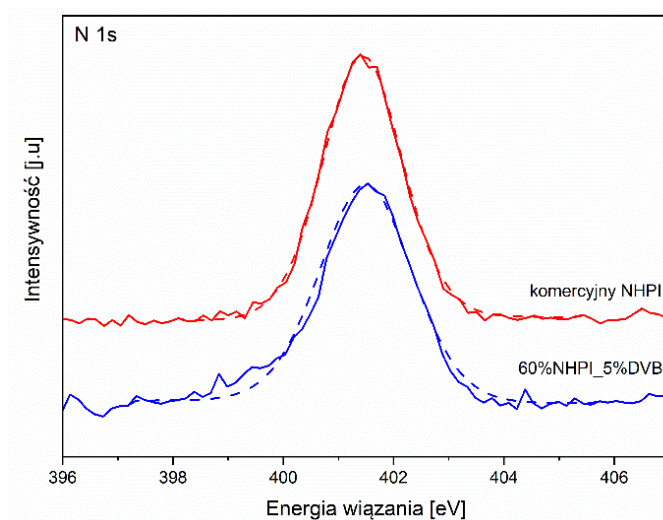
Schemat 7-2. Mechanizm transformacji grup NHPI występujących w strukturze kopolimeru o dużej zawartości monomeru funkcyjnego oraz dużym stopniu usieciowania

Skład chemiczny zsyntezowanych katalizatorów $\text{NHPI}_x\text{-co-S}_y\text{-co-DVB}_z$ określono metodą EA. W Tabeli 7-1 przedstawiono zawartości N wyrażone w mmol/g, które korespondują z ilością grup N-OH obecnych w całej objętości ziaren polimerowych. Dodatkowo, w Rozdziale 11 w Tabelach 11-1, 11-2 i 11-3 zestawiono zawartości N, C oraz H w % mas.. Zgodnie z przewidywaniami, zawartość N rośnie wraz ze wzrostem ilości monomeru VDPE użytego w syntezie. Wartości eksperymentalne potwierdzają dość dobrą zgodność uzyskanych składów z wyjściowymi założeniami. Największą ilość azotu wprowadzonego do struktury kopolimeru, wynoszącą 6,46 mmol/g (co odpowiada 9,1 % mas. N), osiągnięto dla katalizatora 80%_NHPI_1%DVB.

Tabela 7-1. Zawartość N (mmol/g) w zsyntezowanych katalizatorach kopolimerowych $\text{NHPI}_x\text{-co-S}_y\text{-co-DVB}_z$ wyznaczona metodą analizy elementarnej. Najbardziej aktywne katalitycznie próbki wyróżnione są cieniowaniem tła w komórkach tabeli

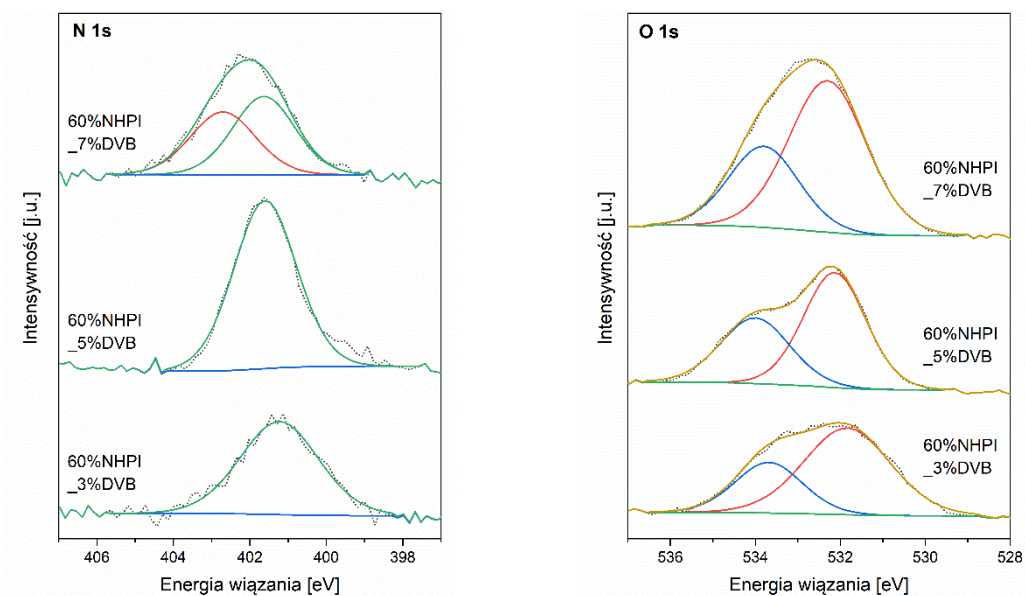
DVB [% mol.]	NHPI [% mol.]								
	10	20	30	40	50	60	70	80	90
1	0,91	0,64	1,96	2,83	4,51	4,37	5,44	6,46	5,06
3	0,58	1,07	1,60	2,22	2,48	3,23	3,69	3,90	3,91
5	0,48	1,21	2,84	3,19	3,23	3,78	4,55	4,66	5,89
7	0,61	1,29	1,74	2,14	2,09	3,58	3,61	3,85	4,12
9	0,58	1,23	1,66	2,19	2,53	2,92	3,27	3,67	3,90
11	1,34	1,45	1,11	2,46	2,77	-	-	-	-

Obecność powierzchniowych grup NHPI, które uważa się za aktywne katalitycznie w procesach aerobowego utlenienia węglowodorów, została dodatkowo potwierdzona badaniami XPS. Na Rysunku 7-3 przedstawiono widmo XPS N 1s zmierzone dla kopolimeru 60%NHPI_5%DVB, które porównano z tym zarejestrowanym dla dostępnego komercyjnie związku NHPI. Dla obu materiałów obserwowany jest pik przy $401,6 \pm 0,1$ eV, odpowiadający fotoemisji elektronów z atomów N występujących w strukturze ugrupowań NHPI [113].



Rysunek 7-3. Widma XPS N 1s zebrane dla kopolimeru 60%NHPI_5%DVB oraz komercyjnego NHPI

Szczegółowej analizie widm XPS poddano przykładowe katalizatory o zawartości 60 % mol. NHPI, różniące się ilością wbudowanego sieciownika DVB (3-7% mol.). Na Rysunku 7-4 przedstawiono widma XPS zebrane w obszarach N 1s i O 1s.



Rysunek 7-4. Widma XPS N 1s i O 1s zebrane dla katalizatorów kopolimerowych 60%NHPI_3%DVB, 60%NHPI_5%DVB i 60%NHPI_7%DVB

W widmie XPS N 1s pik przy energii wiązania (E_b) wynoszącej 401,6 eV odpowiada przywołanej powyżej emisji fotoelektronów z atomów N w grupach N-OH [113]. Z drugiej strony, atomy tlenu obecne w tych ugrupowaniach dają dwa charakterystyczne piki w widmie O 1s. Fotoemisja przy $E_b = 532,1$ eV pochodzi od atomów O w grupach C=O, natomiast przy $E_b = 533,9$ eV w grupach N-OH. Ilościowa proporcja form tlenu $O_{C=O}/O_{N-OH}$ jest zbliżona do tej wynikającej z budowy NHPI ($O_{C=O}/O_{N-OH} = 2,0$) i wynosi odpowiednio 2,2 dla 60%NHPI_3%DVB, 1,6 - 60%NHPI_5%DVB i 1,9 - 60%NHPI_7%DVB. W widmie XPS N 1s dla katalizatora o większym stopniu usieciowania (60%NHPI_7%DVB) zaobserwowano anomalię polegającą na pojawieniu się dodatkowego pików przy $E_b = 402,7$ eV, przypisywaną atomom N w bardziej utlenionej formie (np. w N=O). Obecności tych grup nie można zidentyfikować jednoznacznie w widmie O 1s, ponieważ fotoemisja elektronów z atomów O w ugrupowaniach N=O nakłada się na fotoemisję z atomów O w dwóch innych rodzajach ugrupowań tlenowych występujących w strukturze kopolimeru. Dla katalizatorów kopolimerowych o niższych stopniach usieciowania, gdzie odległość między ugrupowaniami NHPI jest stosunkowo duża, na zarejestrowanych widmach odczytuje się jedynie typowe piki od NHPI.

Analiza XPS pozwoliła również na określenie względnej zawartości C, N oraz O (% at.) na powierzchni badanych katalizatorów o zawartościach NHPI 50-70 % mol. i DVB 1-7 % mol. W Tabeli 7-2 zestawiono uzyskane wyniki z całkowitą zawartością C i N oznaczoną metodą EA oraz z wartościami teoretycznymi. Zawartość N (mmol/g) na powierzchni ziarna polimerowego jest w przeważającej części przypadków mniejsza od zawartości całkowitej, co należy tłumaczyć nierównomierną dystrybucją merów wbudowujących się w strukturę tworzonego materiału w trakcie reakcji kopolimeryzacji, jak również kilkietapowym formowaniem grup NHPI z większym narażeniem tworzonych ugrupowań powierzchniowych na czynniki zewnętrzne prowadzące do ich rozkładu.

Tabela 7-2. Skład powierzchniowy i objętościowy wybranych katalizatorów o zawartości NHPI 50-70 % mol. i DVB 1-7 % mol.

NHPI [% mol.]	Zawartość [% mas.]							Stosunek molowy			Zawartość N [mmol/g]	
	N _{cał} ^a	C _{cał} ^a	N _{teo.}	C _{teo.}	N _{pow}	C _{pow} ^b	O _{pow} ^b	C _{cał} /N _{cał}	C _{teo} /N _{teo}	C _{pow} /N _{pow}	N _{cał}	N _{pow}
1 % mol. DVB												
50%NHPI	6,3	68,9	4,8	73,7	3,9	80,6	15,5	12,8	24,5	24,1	4,51	2,79
60%NHPI	6,1	62,4	5,4	71,2	4,3	76,1	19,6	11,9	19,7	20,6	4,37	3,07
70%NHPI	7,6	65,7	6,0	69,0	4,7	74,0	21,3	10,1	16,2	18,3	5,44	3,37
3 % mol. DVB												
50%NHPI	3,5	72,7	4,7	73,7	3,4	81,5	15,2	24,2	24,5	28,4	2,48	2,39
60%NHPI	4,5	66,8	5,4	71,2	4,6	72,4	23,1	17,3	19,7	18,4	3,23	3,27
70%NHPI	5,2	66,0	6,0	69,0	5,6	72,4	22,0	14,8	16,2	15,1	3,69	3,98
5 % mol. DVB												
50%NHPI	4,5	70,8	4,7	73,7	4,2	80,5	15,3	18,4	24,5	22,2	3,23	3,02
60%NHPI	5,3	67,8	5,4	71,2	3,9	80,6	15,5	14,9	19,7	24,1	3,78	2,79
70%NHPI	6,4	64,7	5,9	69,0	4,9	77,3	17,8	11,8	16,2	18,5	4,55	3,48
7 % mol. DVB												
50%NHPI	2,9	53	4,7	73,6	2,8	81,8	15,4	21,3	24,5	34,2	2,09	1,99
60%NHPI	5,0	58,7	5,3	71,2	4,9	63,1	32,0	13,7	19,7	15,0	3,58	3,50
70%NHPI	5,1	59,1	5,9	69,0	4,6	59,3	36,1	13,5	16,2	14,9	3,61	3,31

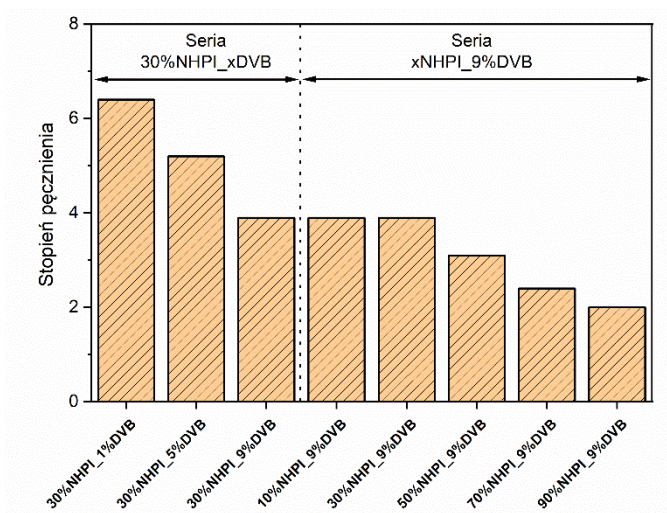
^a analiza EA (cał – całkowita zawartość w ziarnach kopolimerowych)

^b analiza XPS (pow – zawartość na powierzchni ziaren kopolimerowych)

Aktywność badanych katalizatorów powinna zależeć od ilości grup funkcyjnych N-OH, ale również ich dostępności, która w strukturze kopolimerowej maleje w coraz głębiej położonych częściach ziarna polimerowego. Należy jednak pamiętać, że grupy NHPI zlokalizowane wewnątrz cząstek materiału kopolimerowego mogą być uaktywniane podczas reakcji wskutek pęcznienia w obecności substratu organicznego. Stworzona w ten sposób struktura pseudoporowata ułatwia dyfuzję cząsteczek reagentów do centrów aktywnych oraz umożliwia wykorzystanie częściowo zamkniętych w suchym ziarnie kopolimerowym głębiej położonych grup NHPI. Aby określić podatność badanych kopolimerów na tworzenie takich struktur, zbadano zdolność pęcznienia materiałów w obecności chloroformu jako rozpuszczalnika o niepolarnym charakterze oraz stosunkowo niewielkim rozmiarze cząsteczki, sprzyjającym wnikaniu w strukturę kopolimeru.

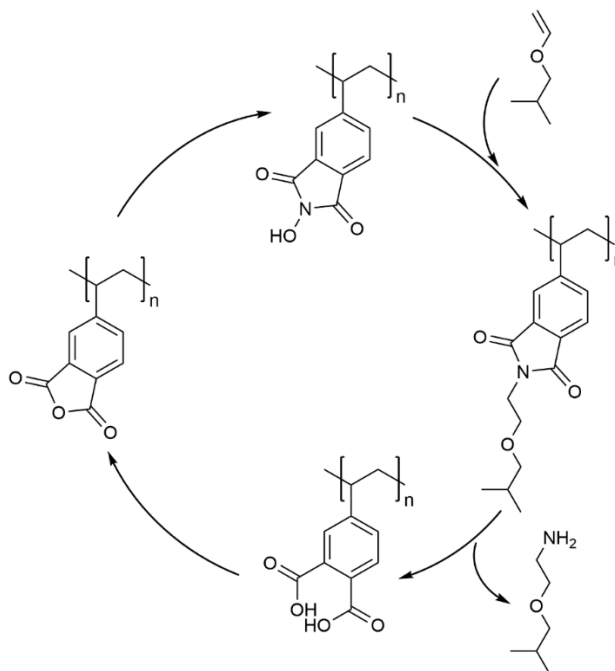
Stopień pęcznienia (S_e) wyznaczono dla kilku katalizatorów kopolimerowych 30%NHPI_z%DVB i x%NHPI_9%DVB o zróżnicowanej zawartości grup NHPI oraz różnym stopniu usieciowania. Wyznaczone wartości S_e przedstawiono na Rysunku 7-5. Dla serii 30%NHPI_z%DVB wartość S_e maleje wraz ze wzrostem stopnia usieciowania z 6,4 (30%NHPI_1%DVB) do 3,9 (30%NHPI_9%DVB), co wskazuje na znaczący wpływ zawartości DVB na zdolność pęcznienia. Z kolei, dla serii x%NHPI_9%DVB wykazano spadek wartości S_e wraz ze wzrostem zawartości NHPI z 3,9 (10%NHPI_9%DVB) do 2,0

(90%NHPI_9%DVB). O ile pierwszy wyznaczony efekt wpływu stopnia usieciowania na wartość S_e był zgodny z przewidywaniami, to wyznaczoną zależność wartości S_e od liczby grup NHPI można próbować zestawiać z dowiedzioną na podstawie analizy FT-IR obecnością struktur dwu- i trójpięściennych sprzężonych ze sobą ugrupowań NHPI, którą obserwuje się w katalizatorach o ich większej zawartości. W przypadku katalizatorów, w których możliwe jest występowanie grup (C=O)-N=O, cząsteczki chloroformu wykazują mniejszą zdolność wnikania w głąb struktury kopolimerowej.



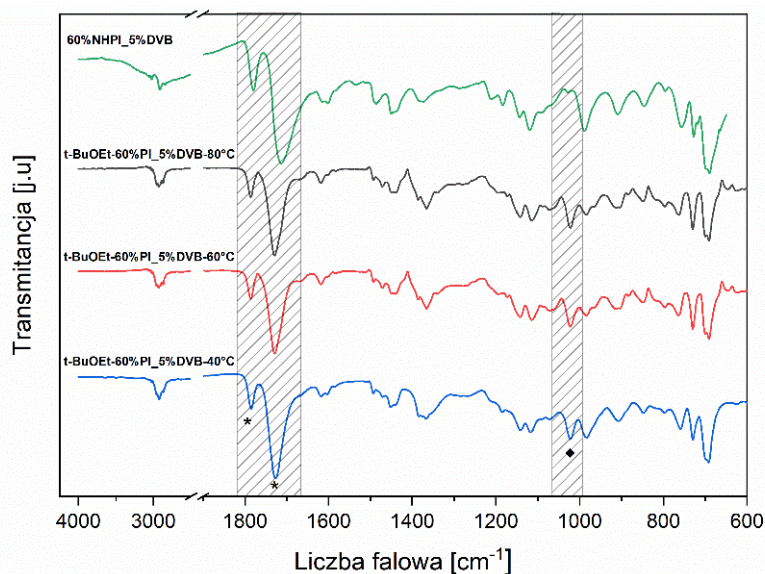
Rysunek 7-5. Równowagowe wartości stopnia pęcznienia w chloroformie dla wybranych katalizatorów kopolimerowych o różnej zawartości merów NHPI i DVB

W celu oznaczenia dostępności grup NHPI obecnych w katalizatorach kopolimerowych $NHPI_x-co-S_y-co-DVB_z$ dla reagentów zaproponowano ponadto nie opisywaną dotąd reakcję testową hydroaminacji eterem *tert*-butylowinylovym zgodnie z regułą anty-Markownikowa. Opracowane podejście umożliwia w wyniku kolejnych przemian uzyskiwanie odpowiedniej aminy pierwszorzędowej oraz regenerację katalizatora do aktywnej postaci zawierającej grupy NHPI (Schemat 7-3).



Schemat 7-3. Reakcja testowa hydroaminowania eterem *tert*-butylowinylowym grup NHPI zawartych w kopolimerze $\text{NHPI}_x\text{-co-S}_y\text{-co-DVB}_z$ wraz z odbudowaniem struktury kopolimeru

Metodę oznaczenia opracowano na podstawie selektywnej reakcji hydroaminowania grup NHPI dostępnych w katalizatorze 60%NHPI_5%DVB eterem *tert*-butylowinylowym w obecności AIBN i POEt_3 w acetonitrylu w temperaturze 80 °C (testowano również temperatury 40 i 60 °C), uzyskując produkt *t*-BuOEt-60%PI_5%DVB-80°C z zakotwiczonym substratem na atomie N pierścienia ftalimidowego (procedurę oznaczenia opisano w Rozdziale 6.2.9). Przebieg reakcji hydroaminowania prześledzono stosując technikę ATR-FT-IR. Na Rysunku 7-6 przedstawiono widma zarejestrowane dla próbek testowanych w trzech temperaturach: 40, 60 i 80 °C oznaczone odpowiednio: *t*-BuOEt-60%PI_5%DVB_40°C, *t*-BuOEt-60%PI_5%DVB_60°C i *t*-BuOEt-60%PI_5%DVB_80°C. Obok pasm charakterystycznych dla drgań cyklicznego imidu (1778 cm^{-1}) i grupy karbonylowej (1712 cm^{-1}) zaobserwować można pojawienie się dodatkowego pasma przy 1022 cm^{-1} , pochodzącego od drgań grupy C-O-C oraz zanik sygnału od drgań -OH w zakresie 3600-3100 cm^{-1} pochodzącego od grup NHPI. Przedstawione obserwacje potwierdzają pomyślny przebieg testowanej reakcji w każdej z badanych temperatur 40, 60 i 80 °C.



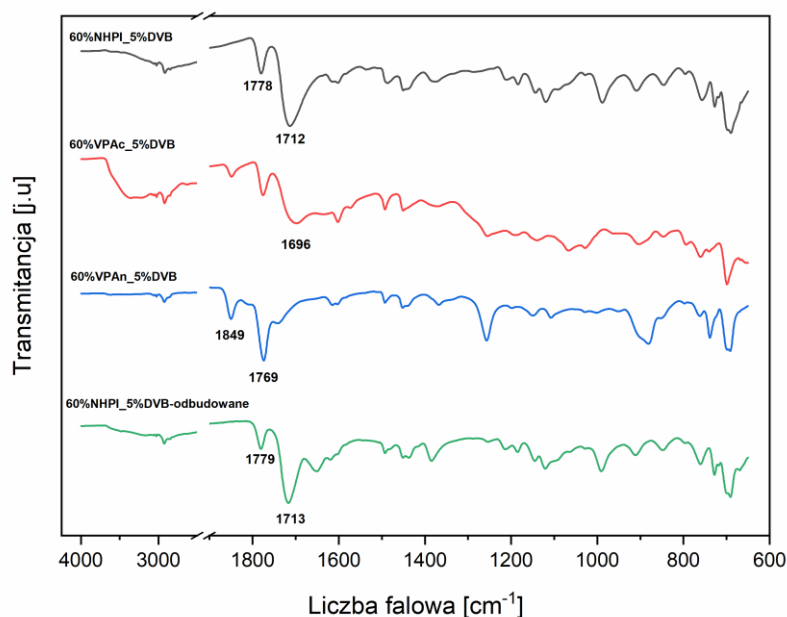
Rysunek 7-6. Widma FT-IR kopolimeru 60%NHPI_5%DVB i produktów reakcji hydroaminacji eterem *tert*-butylowinylowym w temperaturze 40, 60 i 80 °C w czasie 24 h (32 mg 60%NHPI_5%DVB, 45 μ l $(\text{CH}_3)_3\text{COCH}=\text{CH}_2$, 5,0 mg AIBN, 32 μ l POEt_3 , 3 ml MeCN)

Efektywność reakcji hydroaminowania grup NHPI eterem *tert*-butylowinylowym zbadano oznaczając w oparciu o pomiary techniką chromatografii gazowej z kalibracją metodą wzorca wewnętrznego (tetrahydrofuranu) zawartość substratu w mieszaninie po reakcyjnej (opis kalibracji opisano w Rozdziale 6.2.9). W oparciu o wykreślony wykres kalibracyjny stosunku powierzchni pików GC eteru *tert*-butylowinylowego/tetrahydrofuranu w funkcji liczby moli eteru *tert*-butylowinylowego (Rysunek 6-2) oznaczoną zawartość odjęto od ilości użytego substratu w reakcji, uzyskując ilość, która uległa reakcji hydroaminowania grup NHPI (Tabela 7-3, kolumna B). Wartość oznaczenia grup NHPI przedstawiono w postaci stosunku liczby moli eteru *tert*-butylowinylowego do liczby moli grup NHPI (Tabela 7-3, kolumna C). Największą wartość uzyskano w temperaturze 60 °C (0,61) i 40°C (0,59), a najmniejszą w temperaturze 80 °C (0,54). Jednak niezależnie od temperatury, opracowana metoda oznaczania dostępności grup NHPI w oparciu o reakcję hydroaminowania pozwala stwierdzić, że ok. 60% grup NHPI w badanym materiale jest osiągalna dla reagentów.

Tabela 7-3. Wyniki oznaczenia eteru *tert*-butylowinylowego w reakcji hydroaminacji materiału 60%NHPI_5%DVB w temperaturze 40, 60 i 80 °C w czasie 24 h (32 mg 60%NHPI_5%DVB, 45 μ l $(\text{CH}_3)_3\text{COCH}=\text{CH}_2$, 5,0 mg AIBN, 32 μ l POEt_3 , 3 ml MeCN)

Materiał	Zawartość eteru <i>tert</i> -butylowinylowego [mmol]	Stosunek liczby moli eter <i>tert</i> -butylowinylowy/NHPI
<i>t</i> -BuOEt-60%PI_5%DVB-80°C	0,18	0,54
<i>t</i> -BuOEt-60%PI_5%DVB-60°C	0,21	0,61
<i>t</i> -BuOEt-60%PI_5%DVB-40°C	0,20	0,59

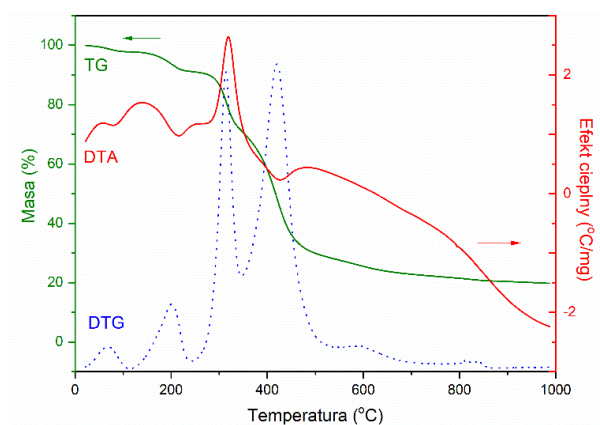
Odtworzenie struktury wyjściowej materiału 60%NHPI_5%DVB po procesie hydroaminowania uzyskano powtarzając trzy ostatnie etapy formowania katalizatorów $\text{NHPI}_x\text{-co-S}_y\text{-co-DVB}_z$ opisane w Rozdziale 6.1.1. Proces potwierdzono rejestrując widma ATR-FT-IR (Rysunek 7-7). Addukt eteru *tert*-butylowinylowego z grupami NHPI poddano hydrolizie w wodnym roztworze NaOH uzyskując postać kwasową (60%VPAc_5%DVB), której powstanie potwierdzają charakterystyczne drgania rozciągające C=O widoczne (pasmo przy 1696 cm^{-1}) oraz drgania grup hydroksylowych tworzących wiązania wodorowe (szerokie pasmo w zakresie $3600\text{-}3100\text{ cm}^{-1}$). W kolejnym etapie tworzony jest bezwodnik ftalowy (60%VPAn_5%DVB), który pokazuje odpowiednie pasma przy 1849 i 1769 cm^{-1} , pochodzące od drgań rozciągających C=O wraz z zanikiem pasma w zakresie $3600\text{-}3100\text{ cm}^{-1}$. Otworzeniu grupy NHPI po ostatnim etapie reakcji aktywacji z $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$ towarzyszy pojawienie się charakterystycznych drgań od cyklicznego imidu (1778 cm^{-1}) i grupy karbonylowej C=O (1713 cm^{-1}) w miejscu wcześniej opisanych drgań od bezwodnika ftalowego. Dodatkowo widoczne jest mało intensywne pasmo przypisywane drganiom -OH (zakres $3600\text{-}3100\text{ cm}^{-1}$).



Rysunek 7-7. Widma FT-IR kopolimeru 60%NHPI_5%DVB wraz z kolejnymi formami (60%VPAc_5%DVB, 60%VPAn_5%DVB) odbudowywanego kopolimeru 60%NHPI_5%DVB-odbudowane

Dla reprezentatywnego materiału 60%NHPI_5%DVB przebadano ponadto stabilność termiczną wykonując odpowiedni pomiar TG/SDTA w atmosferze obojętnej. Analiza zebranych krzywych (Rysunek 7-8) wskazuje na zachodzenie w temperaturze poniżej $120\text{ }^{\circ}\text{C}$ desorpcji wody zakumulowanej głównie w formie wilgoci. Powyżej $150\text{ }^{\circ}\text{C}$ widoczna jest wyraźna utrata masy związana z destrukcją badanego materiału. Wyróżnić można 3 zasadnicze

etapy tego rozkładu z maksimami szybkości w 200 °C (proces endotermiczny), 310 °C (p. egzotermiczny) i 420 °C (p. endotermiczny). Po osiągnięciu temperatury 1000 °C odnotowano ubytek 80,3 % masy początkowej materiału. Można zatem stwierdzić, że badany katalizator jako reprezentant szerokiej serii otrzymanych struktur kopolimerowych jest stabilny termicznie do 150 °C i w tym zakresie temperatury może być stosowany w procesach katalitycznych.

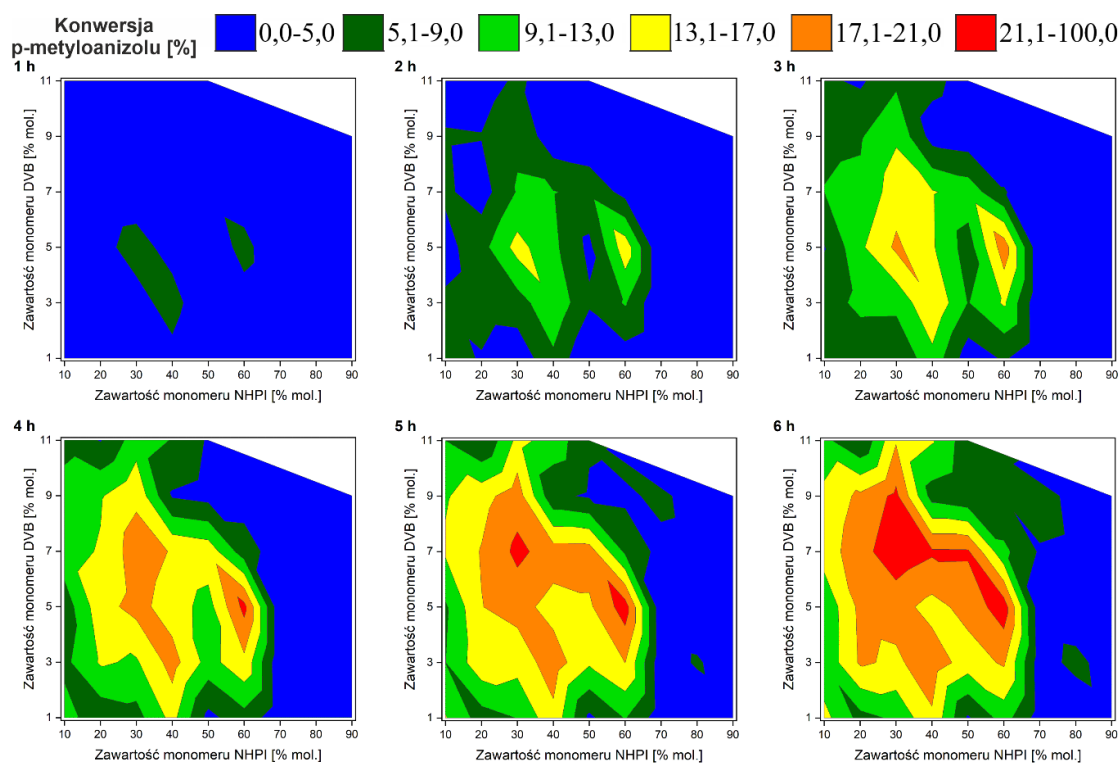


Rysunek 7-8. Krzywe TG, DTA oraz DTG zmierzone dla katalizatora 60%NHPI_5%DVB

7.1.4. Aktywność katalityczna struktur kopolimerowych zawierających ugrupowania NHPI w procesie aerobowego utleniania *p*-metyloanizolu i innych węglowodorów aromatycznych

Aktywność katalityczną opracowanych katalizatorów kopolimerowych x%NHPI_z%DVB zbadano w reakcji utleniania *p*-metyloanizolu do alkoholu *p*-anizylowego (alkohol 4-metoksybenzylowy), aldehydu *p*-anizylowego (aldehyd 4-metoksybenzylowy) i kwasu *p*-anizylowego (kwas 4-metoksybenzoesowy), stosowanych jako półprodukty w syntezie bardziej złożonych związków organicznych. Alkohol *p*-anizylowy i aldehyd *p*-anizylowy są szczególnie szeroko stosowane w przemyśle perfumeryjnym i spożywczym [150]. Reakcję prowadzono w atmosferze tlenu bez dodatku rozpuszczalnika, wyłącznie w środowisku utlenianego substratu, w obecności soli Co(II) ($\text{Co}(\text{OAc})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) pełniącej rolę katalizatora pomocniczego oraz chlorku 2,2-azobis(2-metylopropionoamidynowego) (AIBN) jako inicjatora [151] (Schemat 7-4).

17,1-21,0 % (pomarańczowy, strefa V) i powyżej 21% w zakresie 21,1-100,0 % (czerwony, strefa VI).

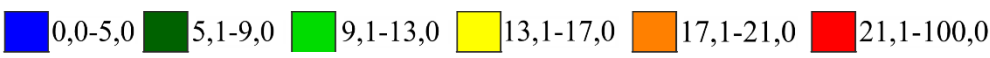


Rysunek 7-9. Konwersja *p*-metyloanizolu w obecności katalizatorów kopolimerowych o różnym stopniu usieciowania i zawartości NHPI po każdej godzinie testów prowadzonych w temperaturze 80 °C (0,1 g katalizatora, 5,0 mg AIBN, 5,0 mg $\text{Co}(\text{OAc})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, 2,0 ml *p*-metyloanizolu, $p(\text{O}_2) = 1 \text{ atm}$)

Wszystkie zsyntezowane katalizatory $x\%\text{NHPI}_z\%\text{DVB}$ są aktywne w badanej reakcji, co może wskazywać na obecność grup NHPI w strukturach kopolimerów. Po 1 h trzy katalizatory tj. 30%NHPI_5%DVB, 40%NHPI_3%DVB i 60%NHPI_5%DVB osiągnęły aktywności odpowiednio 6,3, 6,3 i 6,7 % w strefie II. Dwa z nich 30%NHPI_5%DVB i 60%NHPI_5%DVB po 2 h trafiły do strefy IV z konwersją 14,5 i 15,4 %, a po 3 h do strefy V z 17,8 i 19,3 %, pozostając najbardziej efektywnie pracującymi katalizatorami. Strefę IV po 3 h osiągnęły natomiast materiały 40%NHPI_3%DVB (16,5 %), 30%NHPI_7%DVB (15,2 %), 40%NHPI_5%DVB (13,5 %), 40%NHPI_7%DVB (13,3 %) i 60%NHPI_3%DVB (13,5 %). Warto zauważyć, że w tym samym czasie katalizatory z najmniejszymi zawartościami monomeru z grupami NHPI 10 % mol. (10%NHPI_7%DVB – 9,1 %) i 20 % mol. z usieciowaniem 3-7 % (20%NHPI_3%DVB – 10,2 %, 20%NHPI_5%DVB – 12,3 % i 20%NHPI_7%DVB – 9,7 %) osiągnęły strefę III. Po 4 h obserwuje się tworzenie zarysu wyspy katalizatorów o wysokiej aktywności w zakresie zawartości NHPI - 20-60 % mol. z usieciowaniem DVB - 3-9 % mol., z wyłączeniem materiałów o zawartości NHPI powyżej 30 % mol. NHPI i DVB - 9 % mol. Osiągnięcie strefy VI, gdzie konwersja *p*-metyloanizolu

przekracza 21 %, jest znacznie trudniejsze. Wśród badanych materiałów tylko 60%NHPI_5%DVB (po 4 h), 30%NHPI_7%DVB (5 h), 30%NHPI_9%DVB (6 h), 40%NHPI_7%DVB (6 h) i 50%NHPI_7 %DVB (6 h) wykazują tak wysoką aktywność. Natomiast strefę V z konwersją w zakresie 17,1-21,0 % osiągnęło zdecydowanie więcej materiałów w liczbie 2 (po 3 h), 3 (4 h), 7 (5 h) i 8 (6 h). W Tabeli 7-4 zawarto wyniki konwersji *p*-metyloanizolu i konsumpcji O₂ po 6 h. Pod koniec reakcji najbardziej aktywne katalizatory tworzą w matrycy specyficzną przekątną rozciągającą się od 30%NHPI_9%DVB do 60%NHPI_5%DVB.

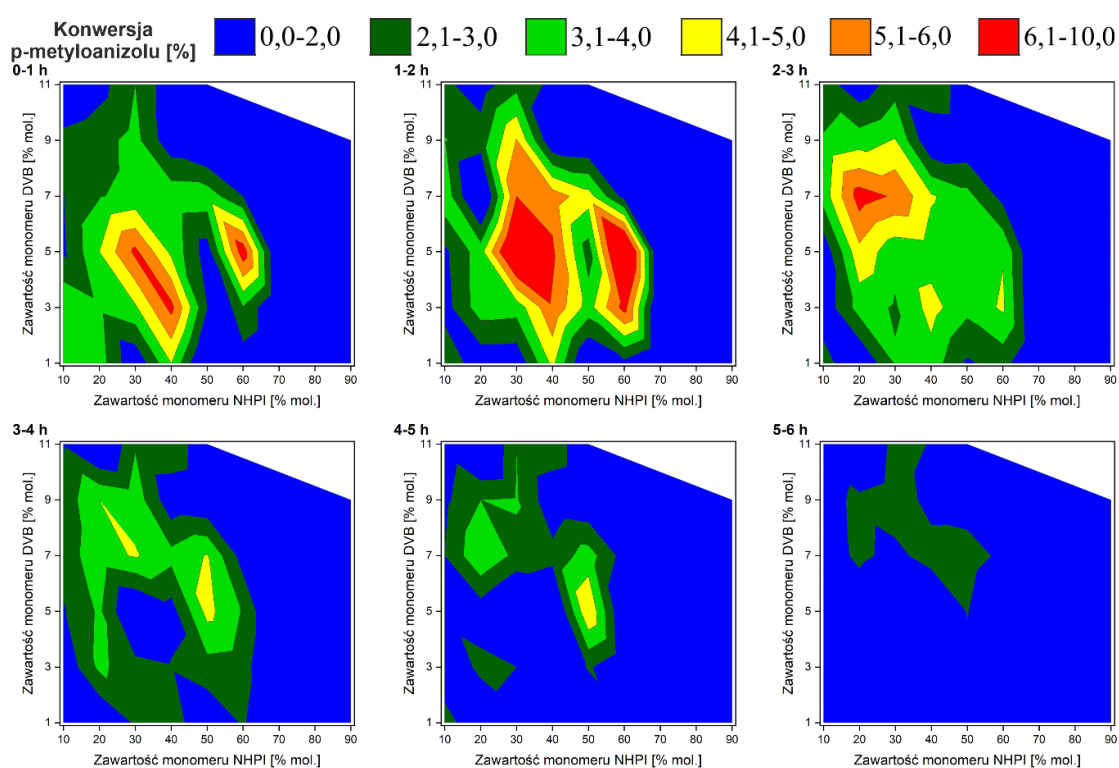
Tabela 7-4. Konwersja *p*-metyloanizolu i zużycie O₂ (mmol, wartości podane w nawiasach) w obecności katalizatorów kopolimerowych o różnym stopniu usieciowania i zawartości NHPI po 6 h testu w temperaturze 80 °C (0,1 g katalizatora, 5,0 mg AIBN, 5,0 mg Co(OAc)₂·4H₂O, 2,0 ml *p*-metyloanizolu, p(O₂) = 1 atm), a w ramach powyżej 6% godzinowego przyrostu

Konwersja *p*-metyloanizolu [%] 

DVB (% mol.)	NHPI (% mol.)								
	10	20	30	40	50	60	70	80	90
1	14,4 (2,31)	7,4 (1,24)	9,7 (1,56)	16,4 (2,64)	4,4 (0,71)	10,8 (1,74)	3,1 (0,49)	0,7 (0,11)	3,1 (0,50)
3	9,9 (1,59)	17,6 (2,83)	16,3 (2,62)	19,3 (3,11)	15,1 (2,44)	17,5 (2,82)	2,7 (0,43)	6,5 (1,05)	2,3 (0,37)
5	9,8 (1,58)	18,0 (2,90)	18,5 (2,98)	15,6 (2,52)	18,4 (2,96)	23,3 (3,75)	2,1 (0,34)	1,4 (0,23)	1,0 (0,16)
7	14,9 (2,40)	19,5 (3,14)	23,6 (3,81)	21,6 (3,48)	21,5 (3,47)	10,0 (1,61)	4,5 (0,73)	3,8 (0,62)	2,0 (0,32)
9	14,1 (2,27)	17,9 (2,88)	22,0 (3,54)	7,3 (1,18)	5,8 (0,93)	5,2 (0,84)	7,6 (1,22)	2,9 (0,46)	2,2 (0,36)
11	10,2 (1,64)	5,0 (0,81)	16,6 (2,68)	13,4 (2,15)	6,5 (1,05)	-	-	-	-

W przedstawionej powyżej analizie zmian konwersji, jakie następują po każdej godzinie testu trwającego 6 h, zaobserwowano zmianę efektywności pracy katalizatora w trakcie procesu. Przykładowo dla jednego z najbardziej aktywnych katalizatorów 60%NHPI_5%DVB wpisującego się do strefy VI po 6 h, zmiany konwersji po każdej godzinie wyniosły odpowiednio: 6,7 % (po 1 h), 15,4 % (2 h), 19,3 % (3 h), 22,2 % (4 h), 23,0 % (5 h) i 23,3 % (6 h). W przeliczeniu na konwersję jaką katalizator osiągnął w danej jednostce czasu (1 h), wyniki prezentują się w postaci: 6,7 % (w pierwszej godzinie testu, od 0 do 1 h), 8,7 % (1-2 h), 3,9 % (2-3 h), 2,9 % (3-4 h), 0,8 % (4-5 h) i 0,3 % (5-6 h). Zatem, zauważyć można szybki wzrost efektywności pracy katalizatora w pierwszych trzech godzinach testu (0-3 h), kiedy osiągnięto 19,3 % konwersji. Następnie, w kolejnych trzech godzinach (3-6 h) nastąpił stopniowy spadek skuteczności działania 60%NHPI_5%DVB mierzony konwersją wynoszącą

niespełna 4 %, co ostatecznie pozwoliło na osiągnięcie po 6 h stopnia przereagowania 23,3 %. Chcąc dogłębnie zbadać zakresy efektywności pracy zsyntezowanych katalizatorów podobne obliczenia wartości konwersji osiąganych w kolejnych godzinach testu wykonano dla wszystkich testowanych materiałów. Otrzymane wartości liczbowe przedstawiono w Tabeli 11-5 w Rozdziale 11, jak również na Rysunku 7-10 w formie dwuwymiarowych map ukazujących wpływ stopnia usieciowania oraz zawartości monomeru z grupami NHPI na wydajność pracy katalizatora. Dla uproszczenia analizy, wyróżniono kolorami sześć stref konwersji *p*-metyloanizolu w przedziałach procentowych: 0,0-2,0 % (niebieski, strefa A), 2,1-3,0 % (ciemnozielony, strefa B), 3,1-4,0 % (jasnozielony, strefa C), 4,1-5,0 % (żółty, strefa D), 5,1-6,0 % (pomarańczowy, strefa E) i 6,1-10,0 % (czerwony, strefa F).



Rysunek 7-10. Konwersja *p*-metyloanizolu w obecności katalizatorów kopolimerowych o różnym stopniu usieciowania i zawartości NHPI w każdej kolejnej godzinie testu prowadzonego w temperaturze 80 °C (0,1 g katalizatora, 5,0 mg AIBN, 5,0 mg Co(OAc)₂·4H₂O, 2,0 ml *p*-metyloanizolu, p(O₂) = 1 atm)

Największą aktywność katalityczną (powyżej 6 % konwersji w czasie 1 godziny testu, strefa F) osiągnęło 7 katalizatorów, w tym w pierwszej godzinie reakcji (0-1 h) - 3 materiały: 40%NHPI_3%DVB (6,3 %), 30%NHPI_5%DVB (6,3 %) i 60%NHPI_5%DVB (6,7 %), pomiędzy 1 a 2 h - 4 materiały: 60%NHPI_3%DVB (6,4 %), 40%NHPI_5%DVB (6,2 %), 0%NHPI_5%DVB (8,2 %) i 60%NHPI_5%DVB (8,7 %), a pomiędzy 2 a 3 h wyłącznie 1 materiał - 20%NHPI_7%DVB (6,5 %). W kolejnych godzinach, tj. pomiędzy 3 a 4 i 4 a 5 h nie przekroczono 5 % godzinowego przyrostu konwersji osiągając co najwyżej strefę D,

a pomiędzy 5 a 6 h zaledwie 3 % (strefa B). Warto zauważyć, że spośród 7 wymienionych powyżej materiałów, tylko jeden po 6 h testu osiągnął strefę VI całkowitej konwersji *p*-metyloanizolu z rezultatem 23,3 % (60%NHPI_5%DVB). Pozostałe materiały w większości wpisały się w tym czasie w strefę V osiągając stopnie konwersji pomiędzy 17 a 21 %, z wyjątkiem jednego materiału 40%NHPI_5%DVB, który zaliczono do strefy IV (15,6 %). Natomiast materiały, które osiągnęły strefę VI, oprócz wymienionego wcześniej 60%NHPI_5%DVB, tj. 30%NHPI_9%DVB, 30%NHPI_7%DVB, 40%NHPI_7%DVB i 50%NHPI_7%DVB, w analizie godzinowego przyrostu konwersji osiągnęły maksymalnie strefę E. Położenie katalizatorów ze strefy F w omawianej matrycy, zlokalizowano powyżej wyznaczonej specyficznej przekątnej materiałów ze strefy VI, rozciągającej się od 30%NHPI_9%DVB do 60%NHPI_5%DVB, przy mniejszych stopniach usieciowania (3-5 % mol. DVB) dla materiałów o tej samej zawartości grup NHPI (30-60 % mol. NHPI), jak również dla większej zawartości DVB (7-9 % mol.) i mniejszej NHPI (20 % mol.). Katalizatory ze strefy F wyróżniono w Tabeli 7-4 pogrubionym obramowaniem. Wyznaczenie drugiej specyficznej przekątnej, rozciągającej się od 20%NHPI_9%DVB do 60%NHPI_3%DVB ze spadkiem obserwowanym przy zawartości 50 % mol. NHPI (nie przekroczona strefa D), wskazuje, że wraz ze zmniejszającym się stopniem usieciowania możliwe jest osiągnięcie większej, początkowej efektywności pracy grup NHPI w warunkach katalitycznego utleniania *p*-metyloanizolu. Nie przekłada się to jednak na całkowitą konwersję substratu uzyskiwaną w trakcie całego 6 h testu, co sugeruje występowanie zjawiska stopniowej dezaktywacji, które w największym stopniu jest wyhamowane w przypadku katalizatora kopolimerowego 60%NHPI_5%DVB.


Przedstawione na Rysunkach 7-10 i 7-11 wyniki konwersji *p*-metyloanizolu oraz efektywności pracy katalizatorów wskazują wyraźnie na równoczesny wpływ co najmniej dwóch parametrów, w tym zawartości grup aktywnych i stopnia usieciowania katalizatora kopolimerowego, na aktywność katalityczną w aerobowym utlenieniu substratu organicznego. Jeśli porównamy zachowanie materiałów skupionych po lewej stronie przekątnej z tymi po jej prawej stronie, zauważymy wyraźną różnicę w końcowych wartościach konwersji *p*-metyloanizolu. O ile katalizatory zawierające większą liczbę grup NHPI, które dodatkowo są silnie usieciowane, nie wykazują znaczących aktywności katalitycznych, to te o mniejszych zawartościach NHPI i mniejszym stopniu usieciowania przeciwnie. Ponadto, katalizatory te w większości odznaczają się lepszymi właściwościami katalitycznymi w początkowej fazie reakcji niż materiały o średnich zawartościach NHPI i DVB, charakteryzujące się bardziej

stabilną pracą. Zatem osiągnięcie krytycznych zawartości NHPI i DVB określonych specyficzną przekątną, zarówno z jej lewej, jak i prawej strony, gwarantuje osiągnięcie największych możliwych aktywności. Dla preparatów powyżej diagonalności są nieznacznie niższe w związku z niedostateczną reprezentacją grup NHPI, a poniżej gwałtownie spadają z powodu niepełnego dostępu do centrów aktywnych zamkniętych w strukturze materiału kopolimerowego.

Spośród wszystkich badanych katalizatorów, obecność azotu wyłącznie w formie grup NHPI w strukturze kopolimerowej wykazują materiały leżące na wyznaczonej diagonalności (od 30%NHPI_9%DVB do 60%NHPI_5%DVB) oraz nad nią. Materiały silnie usieciowane, zawierające większą liczbę grup NHPI, o małej aktywności katalitycznej zlokalizowano poniżej charakterystycznej przekątnej. Wśród tych materiałów potwierdzono obecność dwóch rodzajów ugrupowań zawierających azot tj. N-OH w grupie NHPI oraz (C=O)-N=O w strukturach dwu- i trójpięściennych sprzężonych ze sobą grup NHPI (Rysunek 7-2, Schemat 7-1). Efektywność pracy katalizatorów przeanalizowano w oparciu o porównanie wyznaczonych parametrów TON i TOF. Wartość TON (ang. *turnover number*) określa stosunek liczby moli substratu ulegającego utlenieniu w przeliczeniu na liczbę grup NHPI, czyli podaje wartość cykli katalitycznych wykonanych przez katalizator. Drugi parametr TOF (ang. *turnover frequency*) odnosi się natomiast do częstości cykli pracy katalizatora przypadających na jedno centrum aktywne w określonej jednostce czasu. W prezentowanych poniżej obliczeniach uwzględniono zatem tylko te materiały, które zawierają wyłącznie grupy NHPI. Stosunek liczby moli przereagowanego *p*-metyloanizolu do moli grup NHPI zawartych w testowanym katalizatorze przedstawiono w Tabeli 7-5. W nawiasach podano ponadto wartości TOF, czyli wartości TON odniesione do jednostki czasu (1 h). Dla uproszczenia analizy, wyróżniono kolorami sześć stref wartości parametru TON: mniejszych od 5 w zakresie 0,0-5,0 (niebieski, strefa 1), 5,1-10,0 (ciemnozielony, strefa 2), 10,1-15,0 (jasnozielony, strefa 3), 15,1-20,0 (żółty, strefa 4), 20,1-25,0 (pomarańczowy, strefa 5) i powyżej 25 w zakresie 25,1-40,0 (czerwony, strefa 6). Katalizatory ze strefy 1-3 zidentyfikowano wśród materiałów zawierających większe ilości monomeru funkcyjnego (powyżej 30 % mol.) i niskie stopnie usieciowania (1-5% mol. DVB) oraz wśród tych charakteryzujących się wysokimi zawartościami DVB 11 % mol. i małymi NHPI 10-20 % mol. NHPI (10%NHPI_11%DVB oraz 20%NHPI_11%_DVB. W strefie 5 występują materiały o zawartości DVB powyżej 3% mol. oraz NHPI 20 - 30 % mol.. Wartości TON powyżej 25, odpowiadające strefie 6, odnotowano dla katalizatorów wyłącznie z zawartością monomeru funkcyjnego NHPI 10 % mol.

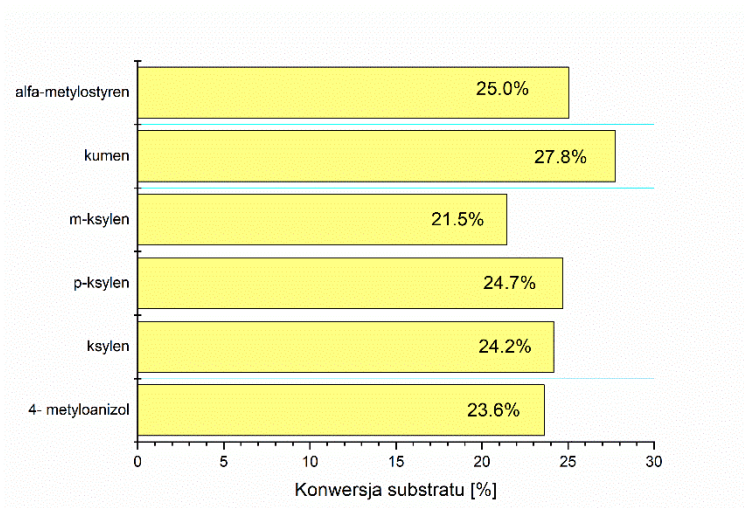
w szerokim zakresie stopnia usieciowania 1-9 % oraz dla materiału 20%NHPI_3%DVB. Można zatem zauważyć, że wartości parametrów TON i TOF przy stałym usieciowaniu maleją wraz ze wzrostem ilości grup NHPI. Natomiast przy stałej zawartości NHPI największe wartości tych parametrów odczytano przy dużych zawartościach DVB powyżej 7-9 % mol.

Tabela 7-5. Wartości TON i TOF (wartości TOF zostały podane w nawiasach) dla katalizatorów kopolimerowych o różnym stopniu usieciowania i zawartości NHPI po 6 h testów w temperaturze 80 °C (0,1 g katalizatora, 5,0 mg AIBN, 5,0 mg Co(OAc)₂·4H₂O, 2,0 ml *p*-metyloanizolu, p(O₂) = 1 atm)

TON 

DVB (% mol.)	NHPI (% mol.)								
	10	20	30	40	50	60	70	80	90
1	25,2 (4,2)	18,3 (3,0)	7,8 (1,3)	9,2 (1,5)	1,5 (0,3)	3,9 (0,7)	-	-	-
3	26,8 (4,5)	26,1 (4,3)	16,2 (2,7)	13,8 (2,3)	9,6 (1,6)	8,6 (1,4)	-	-	-
5	32,5 (5,4)	23,6 (3,9)	10,3 (1,7)	7,8 (1,3)	9,0 (1,5)	9,8 (1,6)	-	-	-
7	38,9 (6,5)	24,1 (4,0)	21,5 (3,6)	16,0 (2,7)	16,3 (2,7)	-	-	-	-
9	38,7 (6,4)	23,0 (3,8)	21,1 (3,5)	-	-	-	-	-	-
11	12,1 (2,0)	5,5 (0,9)	23,8 (4,0)	-	-	-	-	-	-

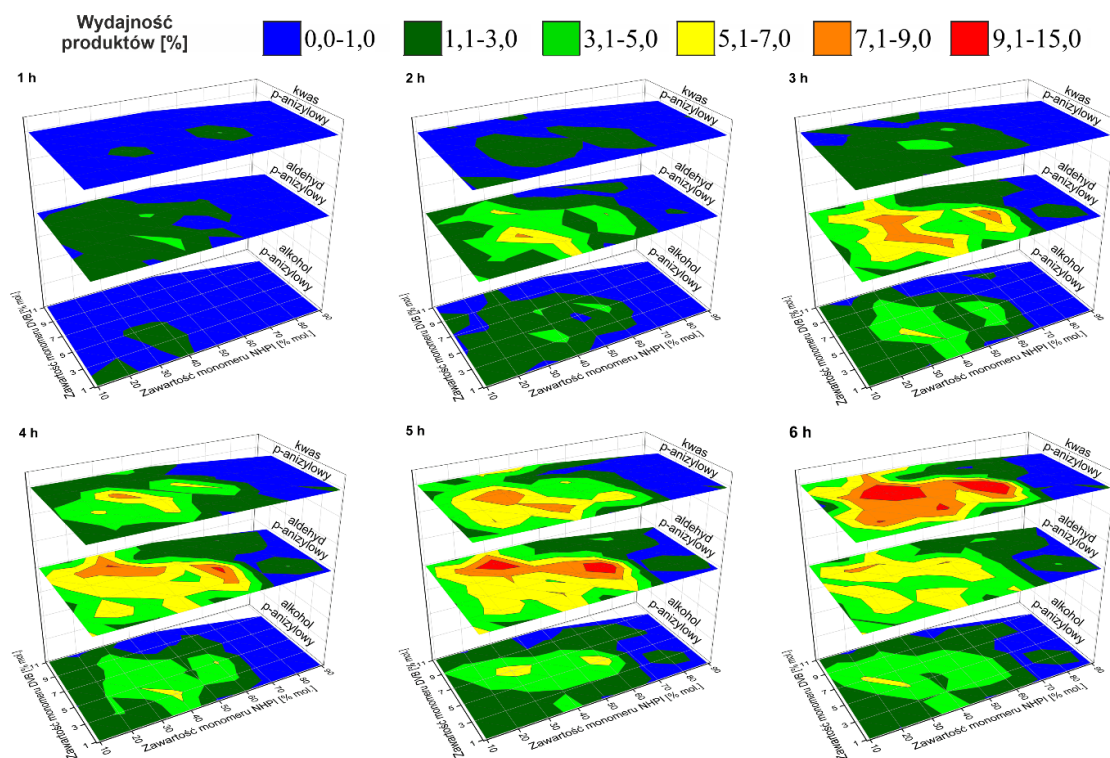
Jeden z bardziej aktywnych katalizatorów kopolimerowych 60%NHPI_5%DVB przetestowano również w aerobowym utlenianiu innych związków alkiloaromatycznych (tj. *α*-metylostyrenu, kumenu, *m*-ksylenu, *p*-ksylenu, jak również mieszaniny izomerów ksylenu). Wyniki przedstawiono na Rysunku 7-11. Obecność dwóch grup -CH₃ przyłączonych do pierścienia aromatycznego w konformacji *para* (*p*-ksylen) i użycie jako substratu mieszaniny izomerów ksylenów poskutkowało wzrostem konwersji w stosunku do testowanego uprzednio *p*-metyloanizolu z 23,6 % do odpowiednio 24,7 % i 24,2 %. Niewielki spadek stopnia przereagowania do 21,5 % odnotowano w przypadku utleniania *m*-ksylenu. Z kolei utlenianie grupy izopropylowej w kumenie pozwoliło otrzymać najlepszy wynik konwersji na poziomie 27,8 %. Testowi poddano również *α*-metylostyren, dla którego po 6 h reakcji otrzymano 25,0 % konwersji.



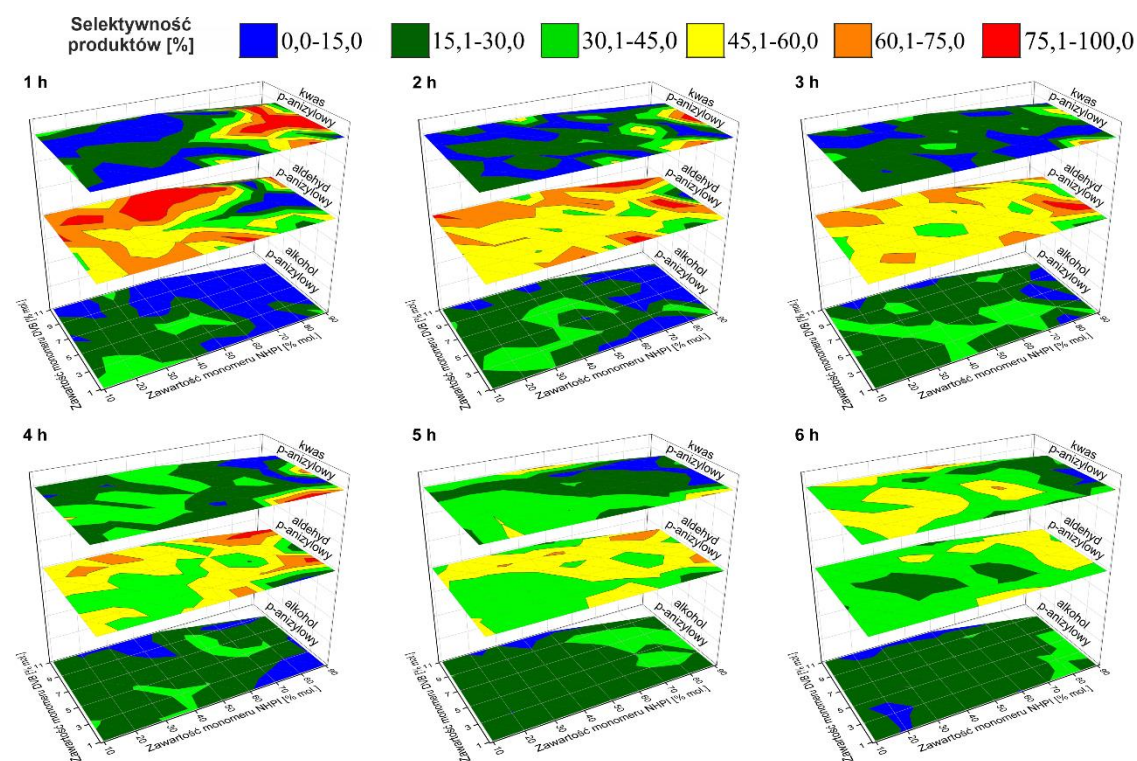
Rysunek 7-11. Konwersja obserwowana w trakcie utleniania wybranych substratów węglowodorowych (2 ml) wobec katalizatora kopolimerowego 60%NHPI_5%DVB po czasie 6 w temperaturze 80 °C (0,1 g katalizatora, 5,0 mg AIBN, 5,0 mg $\text{Co}(\text{OAc})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $p(\text{O}_2) = 1 \text{ atm}$)

7.1.5. Mechanizm reakcji aerobowego utleniania *p*-metyloanizolu na katalizatorach kopolimerowych zawierających ugrupowania NHPI

W reakcji utleniania *p*-metyloanizolu w obecności gazowego O_2 powstają trzy główne produkty: alkohol *p*-anizylowy, aldehyd *p*-anizylowy i kwas *p*-anizylowy (Schemat 7-2). Wyniki wydajności poszczególnych produktów po każdej godzinie prowadzonego testu zestawiono na mapach 2D (Rysunek 7-12). Wyróżniono kolorami sześć stref wydajności w przedziałach procentowych: w zakresie 0,0-1,0 % (niebieski, strefa K), 1,1-3,0 % (ciemnozielony, strefa L), 3,1-5,0 % (jasnozielony, strefa M), 5,1-7,0 % (żółty, strefa N), 7,1-9,0 % (pomarańczowy, strefa O) i 9,1-15,0 % (czerwony, strefa P). W podobnej formie przedstawiono również wyniki selektywności z wyznaczonymi strefami w przedziałach procentowych (Rysunek 7-13): w zakresie 0,0-15,0 % (niebieski, strefa T), 15,1-30,0 % (ciemnozielony, strefa U), 30,1-45,0 % (jasnozielony, strefa W), 45,1-60,0 % (żółty, strefa X), 60,1-75,0 % (pomarańczowy, strefa Y) i 75,1-100,0 % (czerwony, strefa Z). Dokładne wartości wydajności i selektywności poszczególnych produktów po każdej godzinie reakcji zawarto w Tabelach od 11-6 do 11-11 w Rozdziale 11.



Rysunek 7-12. Wydajności alkoholu *p*-anizylowego, aldehydu *p*-anizylowego i kwasu *p*-anizylowego w obecności katalizatorów kopolimerowych o różnym stopniu usieciowania i zawartości NHPI po każdej godzinie testów prowadzonych w temperaturze 80 °C (0,1 g katalizatora, 5,0 mg AIBN, 5,0 mg $\text{Co}(\text{OAc})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, 2,0 ml *p*-metyloanizolu, $p(\text{O}_2) = 1 \text{ atm}$)

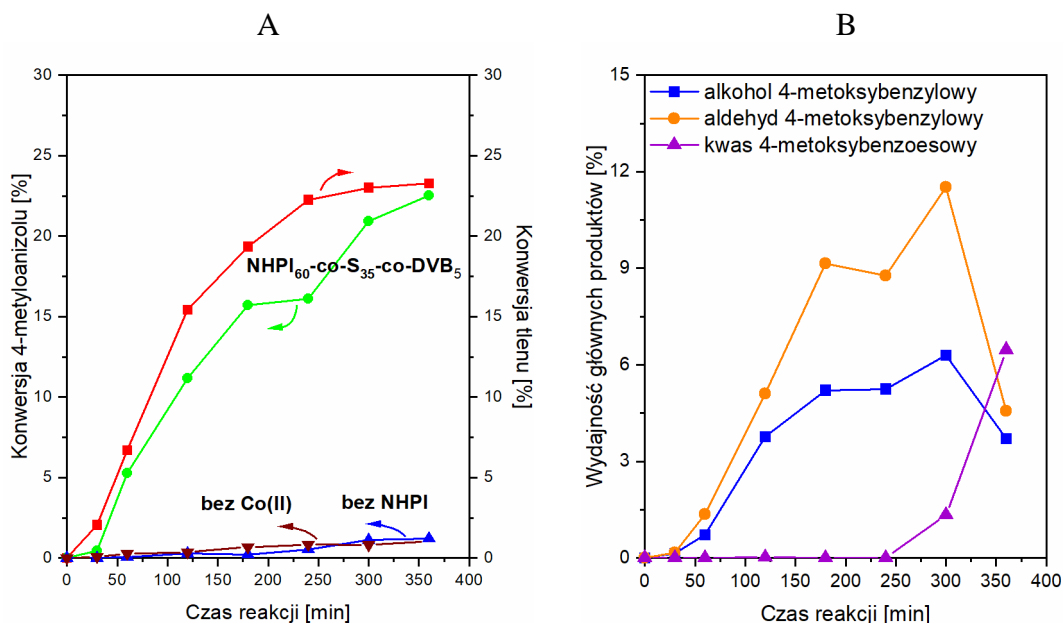


Rysunek 7-13. Selektywności do alkoholu *p*-anizylowego, aldehydu *p*-anizylowego i kwasu *p*-anizylowego w obecności katalizatorów kopolimerowych o różnym stopniu usieciowania i zawartości NHPI po każdej godzinie testów prowadzonych w temperaturze 80 °C (0,1 g katalizatora, 5,0 mg AIBN, 5,0 mg $\text{Co}(\text{OAc})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, 2,0 ml *p*-metyloanizolu, $p(\text{O}_2) = 1 \text{ atm}$)

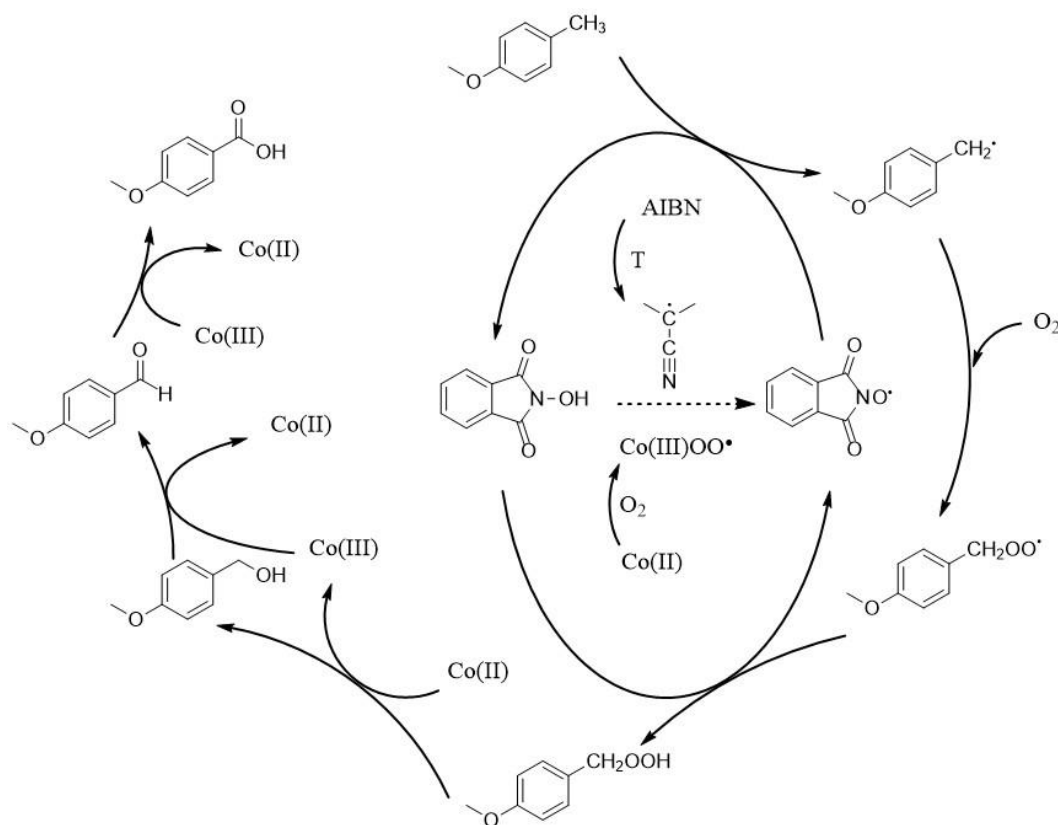
Już po 1 h reakcji potwierdzono obecność wszystkich trzech produktów z niewiele większą zawartością aldehydu *p*-anizylowego (ALD_PA), sięgającą do strefy M, w porównaniu do alkoholu *p*-anizylowego (ALK_PA) i kwasu *p*-anizylowego (KWA_PA), które uzyskały strefę L. W drugiej godzinie wyraźnie wzrastają wydajności ALK_PA i ALD_PA. Najlepsze katalizatory osiągają strefę M w przypadku tworzenia ALK_PA, a nawet strefę O w formowaniu ALD_PA. KWA_PA nadal znajduje się poniżej strefy M. W trzeciej godzinie ilości wszystkich produktów są znacznie większe. Wydajności ALK_PA wynoszą < 7 % i utrzymują ten poziom aż do zakończenia testu katalitycznego. Dla porównania w przypadku ALD_PA obserwuje się dalszy wzrost jego ilości od 3 do 5 h reakcji aż do osiągnięcia strefy P po 4 h. Co ciekawe, po 5 h stwierdzono nieznaczny spadek wydajności ALD_PA (do wartości poniżej 9 %). Wydłużony czas reakcji ma ponadto bardzo pozytywny wpływ na tworzenie KWA_PA. Po trzeciej godzinie najlepsze katalizatory wykazują wydajności KWA_PA w strefie M, po czwartej i piątej godzinie w strefie O oraz po sześciu godzinach w strefie P. Należy podkreślić, że wydajności powyżej 9 % pod koniec reakcji odnotowuje się jedynie dla KWA_PA - zarówno ALK_PA, jak i ALD_PA pozostają w mniejszych ilościach. W przypadku selektywności po 6 h reakcji, tylko KWA_PA i ALD_PA osiągają wartości powyżej 45 %. Selektywność do ALK_PA w trakcie 6 h reakcji nie przekracza 45 % (strefa W). Takie zmiany w profilu tworzonych produktów wyraźnie sugerują zachodzenie reakcji następczych. Początkowo powstaje alkohol *p*-anizylowy przekształcany szybko w *p*-anizaldehyd, którego zawartość przez cały czas trwania reakcji jest znacznie większa. Zmianę trendu w postaci wyraźnego spadku udziału alkoholu i aldehydu obserwuje się po 5 godzinie, co nakłada się z kolei na największy wzrost wydajności kwasu *p*-anizylowego, który staje się wówczas głównym produktem reakcji utleniania. Zależność tę można odczytać z Rysunku 7-14B, który ilustruje opisywane tendencje na przykładzie katalizatora 60%NHPI_5%DVB.

Obserwacje zmian udziałów każdego z produktów w trakcie 6 godzinnych testów prowadzą do sformułowania propozycji mechanizmu reakcji aerobowego utleniania *p*-metyloanizolu wobec katalizatorów kopolimerowych x%NHPI_z%DVB w obecności katalizatora pomocniczego Co(OAc)₂ (Schemat 7-4). Brak któregośkolwiek z wymienionych składników powoduje zahamowanie reakcji, które na przykładzie katalizatora 60%NHPI_5%DVB manifestuje się spadkiem z poziomu 23,3 % konwersji *p*-metyloanizolu po 6 h testu w układzie zawierającym ten materiał kopolimerowy wraz z Co(OAc)₂ do ok. 1 % przy udziale wyłącznie 60%NHPI_5%DVB lub Co(OAc)₂ (Rysunek 7-14A). Analizując

wskazaną grafikę, warto też zwrócić uwagę na podobny przebieg krzywej konwersji *p*-metyloanizolu i tlenu. Wyznaczone wartości stopnia przereagowania O₂ są nieznacznie większe przy tych samych punktach czasowych od wartości konwersji substratu organicznego obliczanych z wyników analizy GC. Rozbieżność wynika prawdopodobnie z częściowego rozpuszczenia O₂ w mieszaninie reakcyjnej.



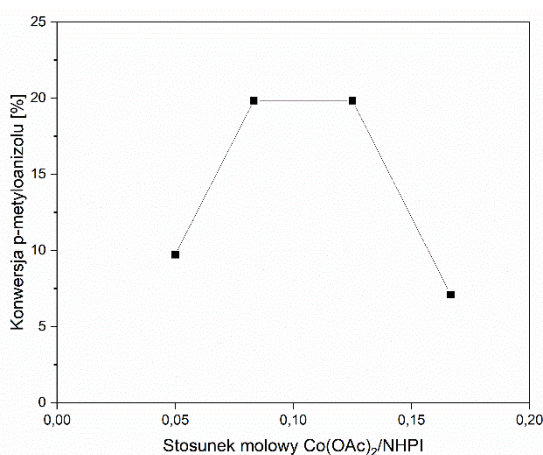
Rysunek 7-14. Konwersja *p*-metyloanizolu i O₂ (A) oraz wydajności głównych produktów utleniania (B) wobec katalizatora kopolimerowego 60%NHPI_5%DVB podczas 6-godzinnych testów w temperaturze 80 °C (0,1 g katalizatora, 5,0 mg AIBN, 5,0 mg Co(OAc)₂·4H₂O, 2,0 ml *p*-metyloanizolu, p(O₂) = 1 atm). Dla porównania pokazano wyniki testów bez udziału katalizatora pomocniczego (Co(OAc)₂·4H₂O) i bez katalizatora (60%NHPI_5%DVB)



Schemat 7-5. Proponowany mechanizm aerobowego utleniania *p*-metyloanizolu wobec katalizatorów kopolimerowych $x\% \text{NHPI}_z\% \text{DVB}$ w obecności $\text{Co}(\text{OAc})_2$

Kluczowym krokiem w wolnorodnikowej reakcji tlenowego utleniania *p*-metyloanizolu jest generowanie rodników PINO poprzez transformację ugrupowań NHPI. PINO powstają początkowo przy udziale AIBN, który w podwyższonej temperaturze rozkłada się na dwa rodniki 2-cyjanoprop-2-ylowe oraz cząsteczkę N_2 przechodzącą do fazy gazowej. Obecność PINO rozpoczyna cały cykl przemian polegających na aktywacji wiązania C-H poprzez przeniesienie atomu wodoru [153] [89]. W grupie metylowej utlenianego substratu powstają wolne rodniki $\text{CH}_2\bullet$, które następnie reagują z cząsteczkowym tlenem dając odpowiednie rodniki alkiloperoksylowe $\text{CH}_2\text{OO}\bullet$. Następnie powstaje związek wodoronadtlenku przez przyłączenie atomu wodoru pochodzącego od innej grupy funkcyjnej NHPI, generując kolejny rodnik PINO. Opisany powyższy mechanizm transformacji $\text{NHPI} \rightleftharpoons \text{PINO}$ dostarcza cyklicznie rodniki PINO niezbędne do aktywacji utlenianej grupy. Niedobór PINO w mieszaninie reakcyjnej może spowodować przerwanie całego cyklu katalizacyjnego, przez co otrzymanie produktów utlenienia stałoby się niemożliwe [89]. Obecność rodników 2-cyjanoprop-2-ylowych w początkowym okresie reakcji, a następnie rodników superoksokobaltu(III) $\text{Co}(\text{III})\text{OO}\bullet$ (powstałych przez wiązanie O_2 na jonach $\text{Co}(\text{II})$), umożliwia utrzymanie stężenia PINO na stałym poziomie. Kolejne etapy reakcji katalizuje wyłącznie

układ redokсовy Co(II)/Co(III), który sprzyja powstawaniu alkoholu *p*-anizylowego, aldehydu *p*-anizylowego i wreszcie kwasu *p*-anizylowego. Odpowiednią ilość wprowadzonych jonów Co(II), która zapewnia zarówno generowanie wystarczającej ilości rodników PINO, jak i stabilne działanie systemu Co(II)/Co(III), określono w serii testów katalitycznych wobec materiału kopolimerowego 30%NHPI_5%DVB przy różnych stosunkach molowych Co(OAc)₂:NHPI. Wyniki badań w formie konwersji *p*-metyloanizolu przedstawiono na Rysunku 7-15. Największy stopień przereagowania (19,8 %) osiągnięto utrzymując powyższy stosunek w zakresie 1:6-1:12. Dla stosunku mniejszego lub większego osiągnięto zdecydowanie gorsze rezultaty utleniania substratu - 7,1 % i 9,7 % dla stosunków Co(OAc)₂:NHPI odpowiednio 1:6 i 1:20. Obserwowany spadek aktywności katalizatora poza zakresem optimum omawianego stosunku związany jest ze zaburzeniem równowagi pomiędzy cząsteczkami reagującego substratu a układem redokсовym Co(II)/Co(III), co w konsekwencji utrudnia zapewnienie właściwego stężenia rodników PINO.

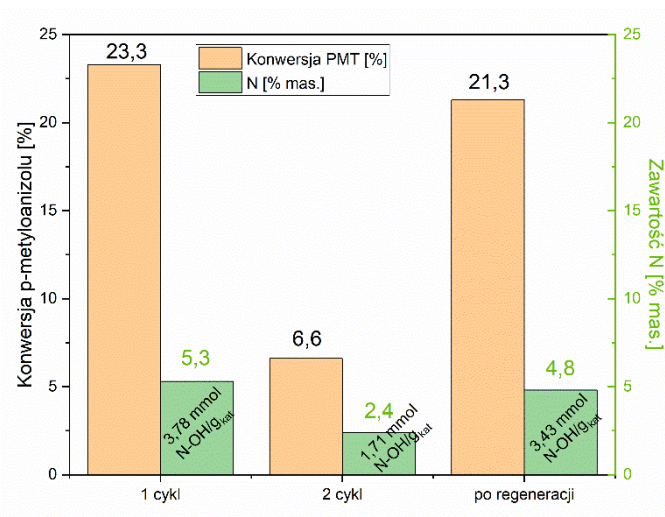


Rysunek 7-15. Wpływ stosunku molowego Co(OAc)₂/NHPI na konwersję *p*-metyloanizolu uzyskaną w obecności 30%NHPI_5%DVB po 6 h testu w temperaturze 80 °C (0,1 g katalizatora, 5,0 mg AIBN, 5,0 mg Co(OAc)₂·4H₂O dla stosunku molowego 1:8 Co(OAc)₂/NHPI, 6,5 mg - 1:6, 3,3 mg - 1:12 oraz 2 mg - 1:20, 2,0 ml *p*-metyloanizolu, p(O₂) = 1 atm)

7.1.6. Stabilność katalizatorów kopolimerowych zawierających ugrupowania NHPI w procesie aerobowego utleniania *p*-metyloanizolu

Do testów stabilności pracy w procesie aerobowego utleniania *p*-metyloanizolu wybrano jeden z najefektywniejszych materiałów osiągających strefę VI - 60%NHPI_5%DVB, którego aktywność testowano również w odniesieniu do konwersji innych substratów aromatycznych. Po pierwszym cyklu pracy, w którym osiągnięto konwersję 23,3 %, katalizator wydzielono z mieszaniny poreakcyjnej, przemyto świeżą porcją *p*-metyloanizolu i ponownie

wprowadzono do układu reakcyjnego. W powtórzonym teście zaobserwowano po 6 h widoczny spadek efektywności do poziomu 6,6 % przereagowania *p*-metyloanizolu. Obniżenie konwersji powiązано z ilością dostępnych grup N-OH. Wyjściowa zawartość azotu w świeżym katalizatorze wynosiła 5,3 % mas., co odpowiadało zawartości 3,78 mmol grup N-OH/g_{kat}. Po pierwszym teście zawartość N spadła do 2,4 % mas., co w przeliczeniu odpowiada 1,71 grup N-OH/g_{kat}. Powtórzenie dwóch ostatnich etapów formowania grup NHPI przedstawionych na Schemat 6-3, tj. reakcji prowadzącej do otrzymania struktury bezwodnika ftalowego, a następnie ugrupowania NHPI, odbudowało zawartość azotu do poziomu 4,8 % mas. (3,43 mmol grup N-OH/g_{kat}). Zrekonstruowana ilość dostępnych grup N-OH przywróciła wyjściową aktywność katalityczną z wynikiem konwersji 21,3 % po 6 h testu (Rysunek 7-14).

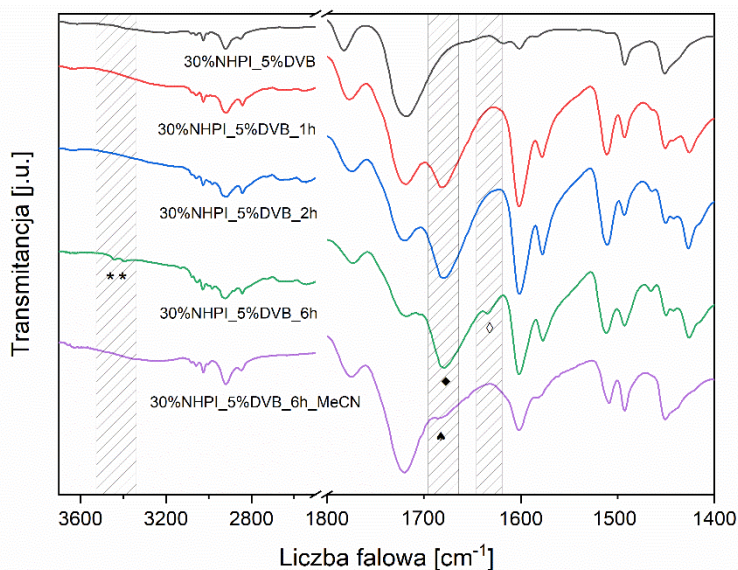


Rysunek 7-16. Konwersja *p*-metyloanizolu (PMT) uzyskana dla katalizatora 60%NHPI_5%DVB w 1, 2 cyklu pracy oraz po regeneracji w trakcie 6-ścio godzinnego testu w temperaturze 80 °C (0,1 g katalizatora, 5,0 mg AIBN, 5,0 mg Co(OAc)₂·4H₂O, 2,0 ml *p*-metyloanizolu, p(O₂) = 1 atm)

Celem przebadania mechanizmu rozkładu grup NHPI następującego w trakcie reakcji aerobowego utleniania *p*-metyloanizolu przeprowadzono równoległe serie testów katalitycznych dla materiału kopolimerowego 30%NHPI_5%DVB, kończąc reakcję po odpowiednio 1, 2 i 6 h. Każdorazowo, po zakończonym teście, katalizator wydzielano z mieszaniny reakcyjnej, przemywano świeżą porcją rozpuszczalników (*p*-metyloanizolem i acetonitrylem – MeCN) i wysuszono. Wyniki konwersji *p*-metyloanizolu wzrastają od 6,1 % (1 h) przez 13,2 % (2 h) do osiągnięcia końcowego wyniku 18,5 % po 6 h testu. Wraz ze wzrostem stopnia przereagowania utlenianego substratu zaobserwowano spadek zawartości N w katalizatorze. W świeżym materiale oznaczono 2,84 mmol NHPI_{cat}/g (4,0 % mas. N) grup N-OH. Po 1 h zawartość grup N-OH zmalała do 2,29 mmol NHPI_{cat}/g (3,2 % mas. N). Wraz

z dalszym postępowaniem reakcji po 2 h wartość ta wyniosła 1,79 $\text{NHPI}_{\text{cat}}/\text{g}$ (2,5 % mas.), a ostatecznie po 6 h reakcji – 0,93 $\text{mmol NHPI}_{\text{cat}}/\text{g}$ (1,3 % mas. N).

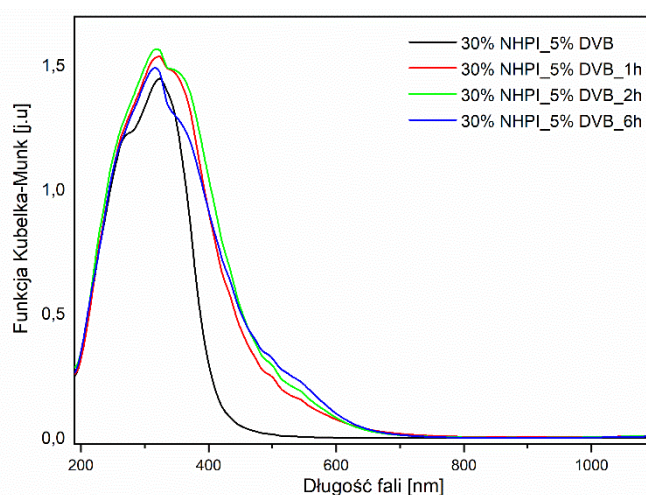
Na widmach IR (Rysunek 7-17) odnotowano niewielkie przesunięcia pasm odpowiadających drganiom wiązań w cyklicznym imidzie z 1781 i 1718 cm^{-1} dla 30%NHPI_5%DVB do 1772 i 1716 cm^{-1} w widmie 30%NHPI_5%DVB_6h_MeCN (katalizator po 6 h reakcji przemyty *p*-metyloanizolem i MeCN). Pojawia się dodatkowo nowe pasmo przy 1686 cm^{-1} (♠), pochodzące od grup kwasowych. Obecność grup -COOH wyjaśnia zaproponowany przez Hamdah i in. [89] mechanizm rozkładu NHPI, którzy opisali otwarcie pierścienia imidowego do postaci grup karboksylowych z wydzieleniem hydroksyloaminy (NH_2OH). Brak interpretowalnych pasm pochodzących od drgań $-\text{NH}_2$ mógł być jednak spowodowany zastosowaną procedurą przemywania katalizatora po reakcji serią rozpuszczalników. Powtórzono więc eksperyment z tą różnicą, że wydzielone materiały przemyto wyłącznie świeżą porcją *p*-metyloanizolu. Na widmach IR zaobserwowano wraz z postępowaniem reakcji wyraźniejszy spadek intensywności pasm przypisywanych drganiom wiązań w cyklicznym imidzie. Pojawia się zaś nowe, intensywne pasmo przy 1675 cm^{-1} (♦), odpowiadające drganiom grup -COOH pochodzącym z jednego z produktów utleniania *p*-metyloanizolu – kwasu *p*-anizylowego. Po 6 h dostrzeżono drgania rozciągające N-H asymetryczne przy 3444 cm^{-1} i symetryczne przy 3393 cm^{-1} (*) oraz deformacyjne przy 1633 cm^{-1} (◇), pochodzące od pierwszorzędowej grupy NH_2 obecnej w NH_2OH jako produkcie ubocznym rozkładu grup NHPI.



Rysunek 7-17. Widma FT-IR dla katalizatora 30%NHPI_5%DVB po czasie 1, 2 i 6 h reakcji aerobowego utleniania *p*-metyloanizolu (2 ml) w temperaturze 80 °C (0,1 g katalizatora, 5,0 mg AIBN, 5,0 mg

$\text{Co}(\text{OAc})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $p(\text{O}_2) = 1 \text{ atm}$) przemywanego po teście katalitycznym *p*-metyloanizolem (bez oznaczenia) lub *p*-metyloanizolem i acetonitrylem (oznaczenie MeCN)

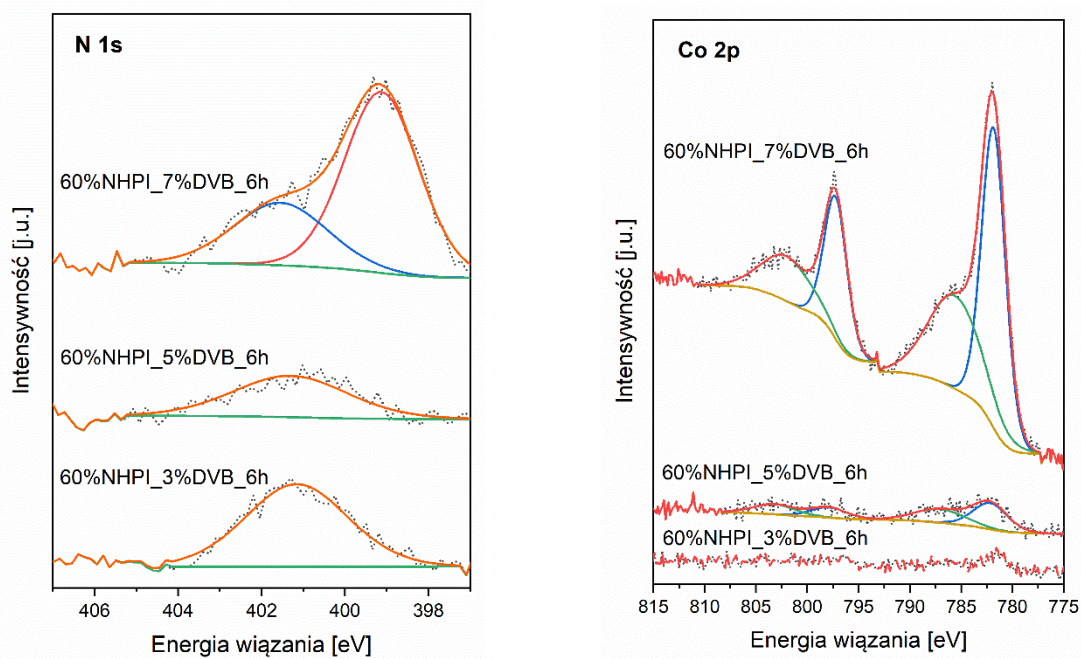
W widmach UV-Vis zaobserwowano wzrost intensywności pasm absorpcyjnych w zakresie 400-600 nm dla katalizatorów po testach w aerobowym utlenieniu *p*-metyloanizolu w porównaniu do wyjściowego materiału kopolimerowego. Przykładowe widma UV-Vis dla świeżego 30%NHPI_5%DVB oraz pracującego przez 1, 2 lub 6 h w warunkach reakcji przedstawia Rysunek 7-18. W badanym zakresie spektralnym występuje typowo absorpcja promieniowania przez jony $\text{Co}(\text{II})$ i $\text{Co}(\text{III})$ związane z ligandami kwasowymi i aminowymi, jak $\text{Co}(\text{II})\text{-COO}^-$ przy 415 nm [154]. Połączenia z I rzędownymi grupami -NH_2 odnaleźć można w formie pasm absorpcyjnych przy 520 nm dla $\text{Co}(\text{II})$ [155] i 550 nm dla $\text{Co}(\text{III})$ [156]. Obecność na powierzchni katalizatora I-rzędowych grup -NH_2 w bliskim sąsiedztwie jonów $\text{Co}(\text{II})$ lub $\text{Co}(\text{III})$ mogła być spowodowana adsorpcją NH_2OH na grupach kwasowych powstających w wyniku opisanego rozkładu NHPI.



Rysunek 7-18. Widma UV-VIS dla katalizatora 30%NHPI_5%DVB po czasie 1, 2 i 6 h reakcji aerobowego utleniania *p*-metyloanizolu (2 ml) w temperaturze 80 °C (0,1 g katalizatora, 5,0 mg AIBN, 5,0 mg $\text{Co}(\text{OAc})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $p(\text{O}_2) = 1 \text{ atm}$) przemywanego świeżą porcją utlenianego substratu (1 ml)

Dla katalizatorów po pierwszym cyklu reakcji aerobowego utleniania *p*-metyloanizolu zawierających 60% mol. monomeru funkcyjnego NHPI o różnej zawartości czynnika sieciującego (3, 5 i 7% mol. DVB), które analizowano wcześniej w postaci świeżej (Rysunek 7-4), wykonano analizę XPS. Zarejestrowane widma XPS N 1s oraz Co 2p przedstawiono wraz z dopasowaniem składowych na Rysunku 7-19. W widmie XPS N 1s materiału 60%NHPI_7%DVB o największym stopniu usieciowania, obok pik charakterystycznego dla grup N-OH pojawia się dodatkowy pik przy 399,2 eV, który można przypisać obecności grup aminowych w hydroksyloaminie uwięzionej w strukturze kopolimeru [157]. Co ciekawe, w przypadku tej próbki na powierzchni znajdują się również znaczne ilości Co, których

otoczenie chemiczne można określić na podstawie widm XPS Co 2p. Piki Co 2p_{3/2} i 2p_{1/2} przy 781,9 i 797,5 eV (a zatem z rozszczepieniem spinowo-orbitalnym $\Delta = 15,6$ eV), z bardzo intensywnymi satelitami przy 786,0 i 802,6 eV, sugerują obecność wysokospinowego kompleksu Co(II) utworzonego z NH₂OH [158] [159]. Intensywność pików przypisywana fotoemisji z atomów Co w próbkach mniej usieciowanych jest znacznie niższa. Warto również zauważyć, że zawartość NH₂OH, a tym samym powstających kompleksów Co(II) jest silnie skorelowana z aktywnością katalityczną w aerobowym utlenieniu *p*-metyloanizolu. Duży stopień usieciowania najprawdopodobniej powoduje, że uwalniana w wyniku rozkładu grup NHPI hydroksyloamina pozostaje związana wewnątrz sieci polimerowej, przyłączając jednocześnie kationy Co(II). W konsekwencji prowadzi to do szybkiej utraty aktywności materiału na skutek utrudnionego dostępu reagentów do aktywnych grup NHPI oraz zmniejszonej zawartości jonów Co(II) w przestrzeni reakcyjnej.



Rysunek 7-19. Widma XPS N 1s i Co 2p zebrane dla katalizatorów kopolimerowych 60%NHPI_3%DVB, 60%NHPI_5%DVB i 60%NHPI_7%DVB po 6h teście w aerobowym utlenianiu *p*-metyloanizolu w temperaturze 80 °C (0,1 g katalizatora, 5,0 mg AIBN, 5,0 mg Co(OAc)₂·4H₂O, 2,0 ml *p*-metyloanizolu, p(O₂) = 1 atm)

7.1.7. Podsumowanie

- Z powodzeniem zsyntezowano kopolimery VDPE z DVB i S, otrzymując końcowo aktywne katalitycznie grupy NHPI trwale wbudowane w matrycę polimerową.

- Przeprowadzono serie testów katalitycznych utleniania *p*-metyloanizolu przy użyciu katalizatorów x%NHPI_y%DVB o zawartości monomeru funkcyjnego w zakresie 10-90 % mol. i monomeru sieciującego – 1-11% mol, co pozwoliło uzyskać materiały o zawartości od 0,48 (10%NHPI_5%DVB) do 6,46 mmol NHPI_{cat}/g (80%NHPI_1%DVB).
- Wyjaśniono wpływ zawartości monomeru VDPE (prekursor NHPI) wprowadzonego podczas etapu polimeryzacji oraz stopnia usieciowania na efektywność procesu utleniania *p*-metyloanizolu. Obserwowane konwersje były skorelowane ze stężeniem form NHPI. Zbyt duża zawartość NHPI i DVB skutkowała jednak wyraźnym spadkiem aktywności katalitycznej ze względu na ograniczoną dostępność grup N-OH wbudowanych w strukturę kopolimeru. Ponadto, w przypadku zbyt dużych zawartości NHPI zauważalne było powstawanie nieaktywnych form (C=O)-N=O.
- Największe konwersje 23,6 % (3,8 mmol O₂, TON = 21,5; TOF = 3,6) i 23,3 % (3,8 mmol O₂, TON = 9,8; TOF = 1,6) substratu aromatycznego osiągnięto dla katalizatora zawierającego 60 i 30 % estru diizopropylowego kwasu 4-winyloftalowego wprowadzonego podczas etapu polimeryzacji oraz odpowiednio 5 i 7 % monomeru sieciującego. Wskazano grupę najaktywniejszych katalizatorów tworzących specyficzną przekątną od 30%NHPI_9%DVB (22,0 %) do 60% NHPI_5%DVB (23,3 %) w matrycy prezentującej zmienne składy badanych kopolimerów.
- Opracowane katalizatory wykazywały aktywność w aerobowym utlenianiu szerokiej gamy węglowodorów alkiloaromatycznych, jak *p*-metyloanizol, kumen, *o*-ksylen, *m*-ksylen, *p*-ksylen oraz α -metylostyren.
- Do efektywnego utleniania *p*-metyloanizolu wymagana jest współobecność kationów Co(II) niezbędnych do uaktywnienia centrów NHPI zakotwiczonych w strukturze kopolimeru. Dla odpowiednio dobranego stosunku molowego Co(II)/NHPI zachowane zostało optymalne stężenie rodników PINO, które aktywowały wiązania C-H w *p*-metyloanizolu poprzez przeniesienie atomu wodoru. Powstałe rodniki CH₂• reagowały z cząsteczkowym O₂ dając odpowiedni związek wodoronadtlenkowy. Układ redoksowy Co(II)/Co(III) prowadził do powstawania końcowych produktów reakcji - alkoholu *p*-anizolowego, *p*-anizaldehydu i kwasu *p*-anizowego.

- W trakcie reakcji katalitycznej następowała stopniowa dezaktywacja katalizatorów, której przyczyną było otwieranie pierścienia imidowego prowadzące do tworzenie grup karboksylowych i hydroksyloaminy. Ostatni z wymienionych związków pozostawał w strukturze katalizatora, szczególnie o wysokim stopniu usieciowania, kompleksując dodatkowo jony Co(II). Zużyty katalizator można było stosunkowo łatwo zregenerować powtarzając ostatnie dwa etapy tworzenia grup NHPI stosowane podczas syntezy.
- Na przykładzie materiału 60%NHPI_5%DVB opracowano nową metodę oznaczania dostępności grup NHPI w strukturze kopolimeru w oparciu o reakcję testową hydroaminowania grup NHPI eterem *tert*-butylowinylowym. Opisana ścieżka reakcyjna mogła równocześnie prowadzić do tworzenia odpowiedniej aminy pierwszorzędowej, a po odpowiedniej aktywacji przywracana była wyjściowa forma katalizatora.

7.2. Formowanie ugrupowań N-hydroksyftalimidowych na powierzchni krzemionki SBA-15 metodą *grafting-from* i *grafting-onto* z użyciem sprzęgania Hecka

W drugim etapie badań nad katalizatorami heterogenicznymi zawierającymi aktywne grupy N-hydroksyftalimidowe skorzystano ze strategii opartej na sprzęganiu Hecka, jako metodzie prowadzącej do trwałego osadzania struktur NHPI na powierzchni mezoporowatej krzemionki SBA-15. Opracowano dwie alternatywne, ścieżki modyfikacji SiO₂ związane odpowiednio z podejściem *grafting from* (seria materiałów oznaczonych jako SBA-15_VTS_NHPI-*g.from*) oraz *grafting onto* (seria SBA-15_VTS_NHPI-*g.onto*). Strategia *grafting from* polegała na wstępnej hydrofobizacji powierzchni krzemionki winylotrimetoksylanem (VTS), a następnie szczepieniu halogenkowych pochodnych NHPI w reakcji sprzęgania Hecka pomiędzy pochodną bromkową prekursora NHPI a grupami winylowymi w VTS. Z kolei, podejście *grafting onto* obejmowało syntezę odpowiednio zmodyfikowanych grupami etoksylanowymi prekursorów NHPI, które można było następnie przyłączyć bezpośrednio do grup silanolowych obecnych na powierzchni niemodyfikowanej krzemionki. Niezależnie od przedstawionej ścieżki, w kolejnym etapie formowano grupy NHPI na drodze hydrolizy, tworzenia struktury bezwodnika ftalowego i jej aktywacji do postaci końcowego produktu w postaci ugrupowań NHPI.

W celu wyeliminowania etapu formowania grup NHPI, zmniejszając tym samym liczbę przeprowadzanych modyfikacji organicznych przy udziale podłoża krzemionkowego, opracowano koncepcję bezpośredniej syntezy modyfikatorów etoksylanowych i halogenkowych z utworzonymi grupami NHPI zabezpieczonymi podstawnikiem benzylowym. W powyższy sposób otrzymano w dwuetapowej reakcji szczepienia modyfikatora na odpowiednim nośniku krzemionkowym i odbezpieczania grup NHPI, katalizatory oznaczone jako SBA-15_VTS_NHPI-*g.from-Bn* oraz SBA-15_VTS_NHPI-*g.onto-Bn*.

7.2.1. Strategia syntezy *grafting-from* i *grafting-from-Bn*

7.2.1.1. Koncepcja syntezy katalizatorów *SBA-15_VTS_NHPI-g.from* i *SBA-15_VTS_NHPI-g.from-Bn*

W opracowanej procedurze syntezy metodą *grafting-from* wyodrębniono trzy zasadnicze etapy. Preparatykę rozpoczęto od syntezy krzemionki SBA-15 (zgodnie z procedurą opisaną w Rozdziale 6.1.2.1). Wyszuszony materiał SBA-15 poddano modyfikacji winylotrietoksyloanem otrzymując preparat SBA-15_VTS (Schemat 6-4). W kolejnym kroku na dostępnych grupach winylowych zaszczepiono halogenową pochodną 4-bromoftalanu diizopropylu (BrDPE) na drodze reakcji sprzęgania Hecka w obecności katalizatora Pd(OAc)₂ z dodatkiem K₂CO₃ i TPP w bezwodnym toluenie (Schemat 6-4). Warto zaznaczyć, że użyty prekursor NHPI (tj. BrDPE) wykorzystany był wcześniej jako substrat syntezy monomeru VDPE w kopolimeryzacji rodnikowej ze styrenem i diwinylobenzenem (Schemat 6-1, Rozdział 6.1.1.1). W trzecim etapie syntezy zakotwiczony na powierzchni krzemionki prekursor NHPI (SBA-15_VTS_VDPE-*g.from*) poddano trzem reakcjom modyfikacji prowadzącej do formowania grup NHPI (Schemat 6-5). Grupy estrowe hydrolizowano roztworem HCl w dioksanie generując grupy kwasowe (SBA-15_VTS_VPAc-*g.from*). Następnie, w reakcji z bezwodnikiem octowym w dioksanie odbudowano strukturę bezwodnika ftalowego (SBA-15_VTS_VPAn-*g.from*). Ostatecznie, używając chlorowodoru hydroksyloaminy w pirydynie/dioksanie uformowano grupy NHPI (SBA-15_VTS_NHPI-*g.from*). Preparatykę syntezy opisano szczegółowo w Rozdziale 6.1.2.2.

W strategii *grafting from-Bn* syntezę halogenkowej pochodnej NHPI zabezpieczonej grupą benzylową rozpoczęto od jodowania *o*-ksylenu jodem z kwasem nadjodowym w mieszaninie H₂SO₄ i AcOH. W kolejnych etapach poddano modyfikacji grupy metylowe w 4-jodo-*o*-ksylenie (I-*o*-ksylen) które pod wpływem KMnO₄ w pirydynie utleniono do grup kwasowych uzyskując kwas 4-jodoftalowy (I-PAc). Następnie wobec bezwodnika octowego zamknięto pierścień formując bezwodnik 5-jodoftalowy (I-PAn). Ostateczną postać 5-jodo-N-hydroksyftalimidu (I_NHPI) uzyskano w reakcji z chlorowodorkiem hydroksyloaminy w pirydynie. Grupę zabezpieczającą wprowadzono w postaci chlorku benzylu w DMF z dodatkiem DBU w temperaturze 0 °C przez 1 h, otrzymując 5-jodo-N-etoksybenzyloftalimid (I_NHPI_Bn). Ścieżkę syntezy modyfikatora I_NHPI_Bn opisano szczegółowo w Rozdziale 6.1.2.3 oraz na Schemacie 6-6.

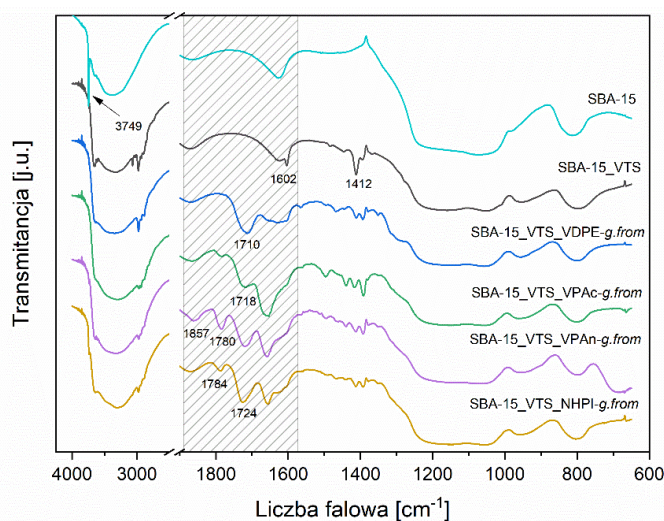
Zsyntezowany I_NHPI_Bn sprzęgano następnie z grupami winylowymi obecnymi na powierzchni SBA_VTS w reakcji Hecka wobec katalizatora Pd(OAc)₂, TPP oraz ET₃N w NMP. Grupę NHPI zabezpieczoną podstawnikiem benzylowym uwolniono w reakcji z kwasem trifluorooctowym prowadzonej w temperaturze pokojowej otrzymując katalizator SBA-15_VTS_NHPI-*g.from-Bn* (Schemat 6-7). Preparatykę przedstawiono szczegółowo w Rozdziale 6.1.2.3.

7.2.1.2 Kontrola przebiegu syntezy katalizatorów SBA-15_VTS_NHPI-*g.from* i SBA-15_VTS_NHPI-*g.from-Bn*

Przebieg modyfikacji prowadzącej od wyjściowej krzemionki SBA-15 przez kolejno otrzymywane struktury do finalnych materiałów SBA-15_VTS_NHPI-*g.from* (Rysunek 7-20) i SBA-15_VTS_NHPI-*g.from-Bn* (Rysunek 7-21) przeanalizowano stosując technikę DRIFT.

Dla wyjściowego materiału krzemionkowego SBA-15 odczytano pasma przy 3749 cm⁻¹, pochodzące od drgań wolnych grup silanowych Si-OH, w szerokim zakresie 3000-3500 cm⁻¹ od rozciągających drgań O-H i Si-OH, 1623 cm⁻¹ od drgań zginających cząsteczek wody zaadsorbowanych na powierzchni SiO₂, 1062 cm⁻¹ od drgań asymetrycznych rozciągających charakterystycznych dla Si-O-Si, 977 cm⁻¹ od drgań rozciągających wolnych grup Si-OH oraz 815 cm⁻¹ od drgań symetrycznych rozciągających Si-O-Si. Immobilizacja winylotrietoksylanu na powierzchni SBA-15 (SBA-15_VTS) doprowadziła do zajęcia części grup silanowych przez modyfikator, w efekcie czego obserwowany jest spadek intensywności pasma przy 3749 cm⁻¹. Pojawiły się natomiast nowe pasma potwierdzające osadzenie grup winylowych C=C (1602 cm⁻¹ od drgań rozciągających oraz 3068, 2963 i 1412 cm⁻¹ przypisane odpowiednio asymetrycznym i symetrycznym drganiom rozciągającym oraz zginającym w płaszczyźnie). Obecność niezhydrolizowanych grup etoksy skutkuje typowymi dla łańcuchów węglowodorowych (-CH₂-CH₃) drganiami przy 2980 i 2857 cm⁻¹. Szczepieniu BrDPE na grupach winylowych w reakcji Hecka towarzyszy pojawienie się pasma przypisywanego drganiom grupy karbonylowej C=O przy 1710 cm⁻¹ oraz podstawnika izopropylowego dla C(sp³)-H przy 2978 cm⁻¹ (SBA-15_VTS_VDPE-*g.from*). W wyniku hydrolizy grup estrowych do kwasowych (SBA-15_VTS_VPac-*g.from*) zaobserwowano przesunięcie pasma charakterystycznego dla drgań C=O do 1718 cm⁻¹. W zakresie 3600-3100 cm⁻¹ pasma od drgań -OH pokrywają się z pasmami od drgań grup silanowych krzemionki, przez co utrudniona jest ich jednoznaczna identyfikacja. Należy ponadto zauważyć, że

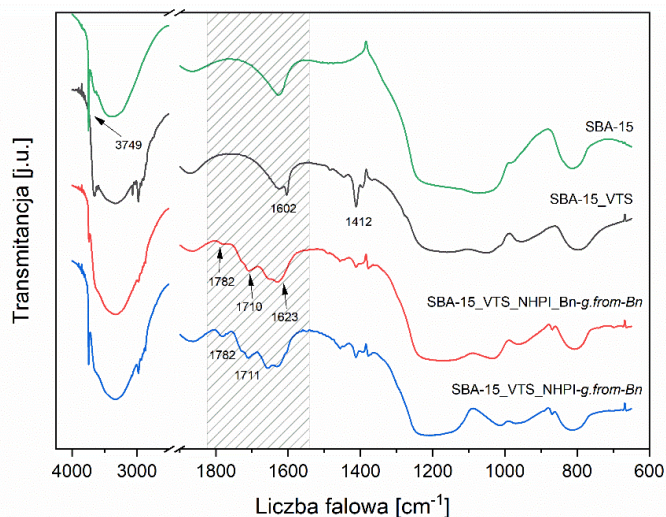
znacząco zmalała intensywność pasm pochodzących od odchodzącej grupy izopropylowej C(sp³)-H. Kolejna modyfikacja do postaci bezwodnika ftalowego (SBA-15_VTS_VPAng.from) skutkuje pojawieniem się nowych pasm przy 1857 i 1780 cm⁻¹ pochodzących od drgań rozciągających C=O. W ostatnim etapie aktywacji do NHPI, wcześniej obserwowane pasma od bezwodnika ftalowego zanikają, a w ich miejsce ujawniają się drgania przy 1784 i 1725 cm⁻¹, charakterystyczne dla struktury cyklicznego imidu (SBA-15_VTS_NHPI-g.from). Należy również pamiętać o możliwości zachodzenia ubocznej reakcji acetylacji bezwodnika octowego z wolnymi grupami silanowymi, które nie przyłączyły modyfikatora VTS. O ile pasma potwierdzające obecność podstawnika izopropylowego wyraźnie zanikają po hydrolizie, to na nowo, jednak z mniejszą intensywnością, pojawia się pasmo przy 2977 cm⁻¹ po przeprowadzonej reakcji tworzenia bezwodnika ftalowego i pozostaje po aktywacji do postaci NHPI. Dla nowo powstałej grupy Si-O-(C=O)-CH₃ odczytano przy 1719 cm⁻¹ pasmo od drgań grup karbonylowych, jednak ich obecność w niewielkiej ilości nie wpływa znacząco na późniejsze formowanie grup NHPI. Zebrane widma dla produktów kolejno otrzymywanych w syntezie katalizatora SBA-15_VTS_NHPI-g.from przedstawiono na Rysunku 7-20.



Rysunek 7-20. Widma FT-IR dla materiałów otrzymywanych w kolejnych etapach syntezy katalizatora SBA-15_VTS_NHPI-g.from

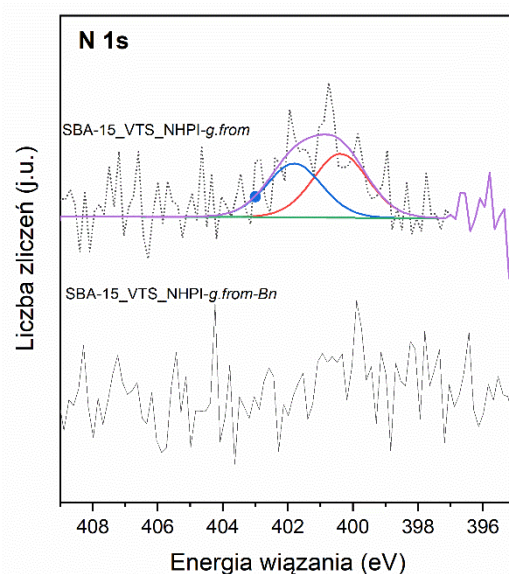
W strategii *grafting from-Bn* na powierzchni krzemionki zmodyfikowanej grupami VTS (SBA-15_VTS) immobilizowano I_NHPI_Bn. Pojawienie się drgań o niewielkiej intensywności przy 1782 i 1710 cm⁻¹ wskazuje na obecność cyklicznego imidu osłoniętego podstawnikiem benzylovym, dla którego odczytano dodatkowo charakterystyczne pasmo przy 1623 cm⁻¹ (SBA-15_VTS_NHPI_Bn-g.from-Bn). Po reakcji z kwasem trifluoroctowym, dla odbezpieczonych centrów aktywnych katalitycznie, zaobserwowano wzrost intensywności

pasm od drgań ugrupowań NHPI oraz zanik pasm od drgań grupy benzylovej (SBA-15_VTS_NHPI-*g.from-Bn*). Nowe pasmo przy 3749 cm^{-1} , pochodzące od drgań wolnych grup silanolowych, wskazuje na częściowe uwolnienie modyfikatora organicznego z powierzchni krzemionki. Zebrane widma dla kolejno otrzymywanych produktów w syntezie katalizatora SBA-15_VTS_NHPI-*g.from-Bn* przedstawiono na Rysunku 7-21.

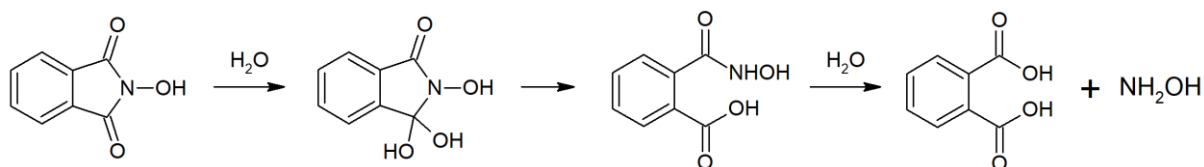


Rysunek 7-21. Widma FT-IR dla materiałów otrzymywanych w kolejnych etapach syntezy katalizatora SBA-15_VTS_NHPI-*g.from-Bn*

Obecność powierzchniowych grup NHPI, które uważa się za aktywne katalitycznie w procesach aerobowego utlenienia węglowodorów, została dodatkowo potwierdzona badaniami XPS. Na Rysunku 7-22 przedstawiono widmo XPS N 1s zmierzone dla materiałów SBA-15_VTS_NHPI-*g.from* i SBA-15_VTS_NHPI-*g.from-Bn*. W widmie N 1s dla SBA-15_VTS_NHPI-*g.from* obok charakterystycznego pik przy energii wiązania $E_b = 401,6\text{ eV}$, odpowiadającej emisji fotoelektronów z atomów N w grupach N-OH [113], pojawia się dodatkowy pik przy $400,4\text{ eV}$, który można przypisać obecności grup (C=O)NH-OH w jednym z produktów hydrolizy NHPI (Schemat 7-6) [89]. Natomiast w widmie XPS N 1s zarejestrowanym dla SBA-15_VTS_NHPI-*g.from-Bn* nie odnotowano obecności interpretowalnych pików potwierdzających występowanie grup N-OH, co w połączeniu z oznaczoną całkowitą zawartością azotu z pomiarów analizy elementarnej wynoszącą tylko $0,04\%$ mas. N (Tabela 7-6) potwierdza bardzo małą wydajność procesu szczepienia.

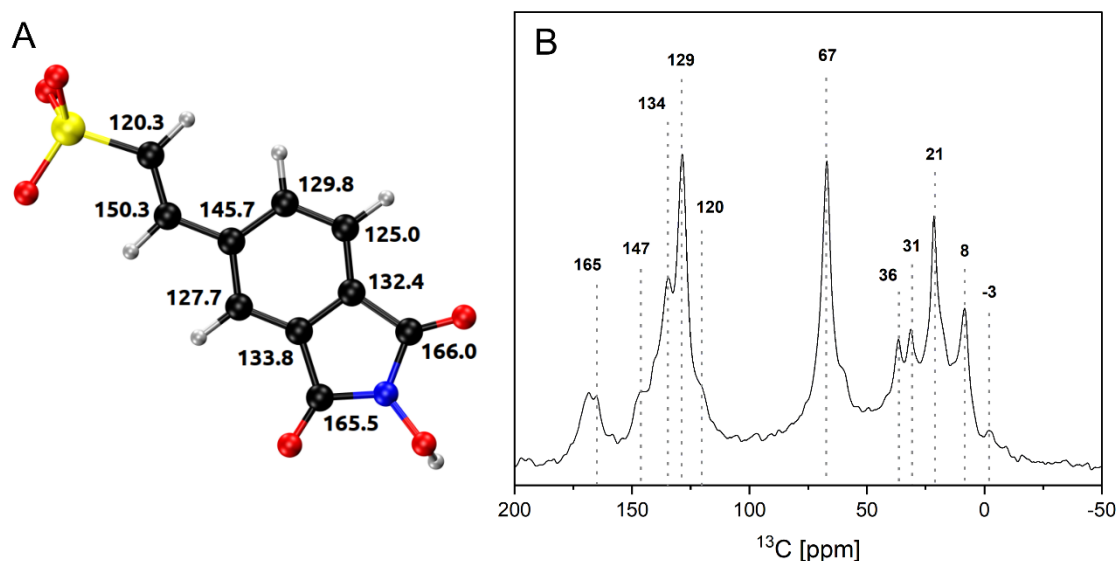


Rysunek 7-22. Widma XPS N 1s zebrane dla materiałów SBA-15_VTS_NHPI-*g.from* i SBA-15_VTS_NHPI-*g.from-Bn*



Schemat 7-6. Mechanizm hydrolizy grup NHPI

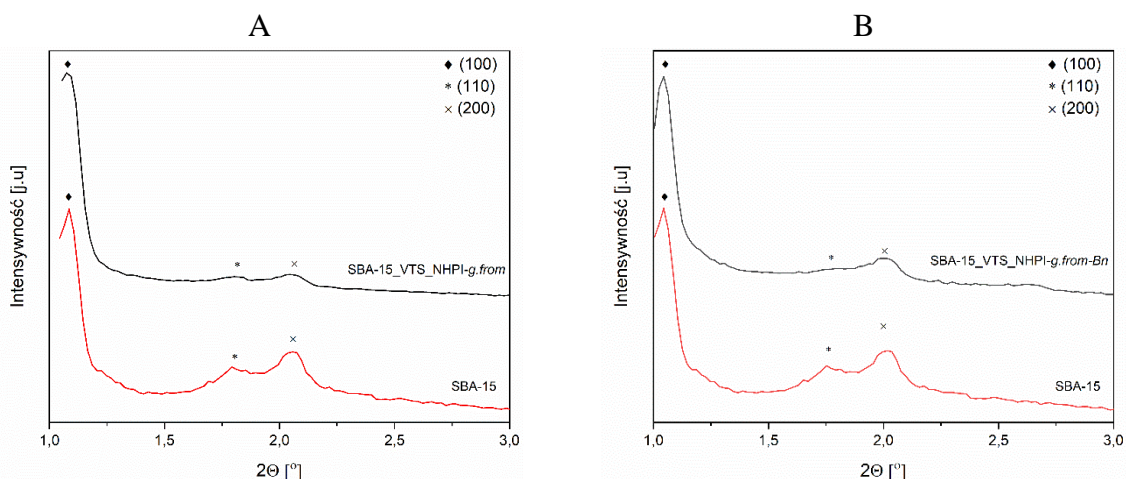
Korzystając z metod chemii kwantowej obliczono teoretyczne przesunięcia chemiczne atomów węgla w modelowej cząsteczce modyfikatora z grupami NHPI zakotwiczonej na powierzchni SBA-15 przy użyciu metody *grafting from* (Rysunek 7-23A) oraz porównano z zarejestrowanym widmem ^{13}C NMR dla materiału SBA-15_VTS_NHPI-*g.from* (Rysunek 7-23B). W widmie ^{13}C NMR odnaleźć można pik przy ok. 120 ppm, który odpowiada przesunięciu chemicznemu dla atomu węgla w otoczeniu chemicznym atomu krzemu (C-Si), co potwierdza udaną immobilizację modyfikatora na powierzchni krzemionki. Co więcej, dla atomów węgla w grupach karbonylowych C=O w strukturze NHPI, zgodnie z modelem przypisano przesunięcia chemiczne 165,5 i 166,0 ppm, które w pełni korespondują z położeniem pików przy 165 ppm, widocznego w widmie ^{13}C NMR.



Rysunek 7-23. Model zsyntezowanej struktury VTS-NHPI z wartościami przesunięć chemicznych obliczonymi metodami chemii kwantowej (A) oraz widmo ^{13}C NMR dla SBA-15_VTS_NHPI-g.from (B)

7.2.1.3 Charakterystyka fizykochemiczna katalizatorów SBA-15_VTS_NHPI-g.from i SBA-15_VTS_NHPI-g.from-Bn

Wyjściową krzemionkę SBA-15 oraz materiały SBA-15_VTS_NHPI-g.from (Rysunek 7-24A) i SBA-15_VTS_NHPI-g.from-Bn (Rysunek 7-24B) poddano badaniom rentgenostrukturalnym w zakresie niskokątowym. W obu przypadkach na obrazach dyfrakcyjnych odczytano wyraźne refleksy (100), (110) oraz (200) potwierdzające występowanie w badanych preparatach SBA-15 uporządkowanej heksagonalnie struktury mezoporów. Obecność opisywanych refleksów w materiale SBA-15_VTS_NHPI-g.from potwierdza zatem, że przeprowadzone modyfikacje organiczne prowadzące do formowania grup NHPI nie skutkują destrukcją struktury krzemionki. Porównanie intensywności refleksów, które w przypadku modyfikowanej krzemionki są znacznie mniejsze, dowodzą obecności modyfikatora zdeponowanego na powierzchni SBA-15. Analiza XRD dla katalizatora SBA-15_VTS_NHPI-g.from-Bn wykazała analogiczną zależność jak powyżej przedstawiona dla katalizatora otrzymanego zgodnie ze strategią *grafting from*.



Rysunek 7-24. Dyfraktogramy rentgenowskie SBA-15 oraz SBA-15_VTS_NHPI-*g.from* (A) i SBA-15_VTS_NHPI-*g.from-Bn* (B) zarejestrowane w zakresie niskokątowym

Na każdym z etapów formowania katalizatorów zgodnie z opisanymi strategiami *g.from* i *g.from-Bn* określono całkowitą zawartość zdeponowanej fazy organicznej na nieorganicznym nośniku krzemionkowym w oparciu o wyniki pomiarów termogravimetrycznych. Po wprowadzeniu modyfikatora VTS zawartość zdeponowanej fazy organicznej w SBA-15_VTS wyniosła 10,8 % mas. W kolejnym kroku po osadzeniu prekursorów NHPI – BrDPE (*g.from*, stosunek masowy BrDPE/SBA-15_VTS = 0,75) i I_NHPI_Bn (*g.from-Bn*, stosunek masowy I_NHPI_Bn/SBA-15_VTS = 0,25) zawartość fazy organicznej wyniosła odpowiednio 14,8 % mas. (SBA-15_VTS_VDPE-*g.from*) i 17,3 % mas. (SBA-15_VTS_NHPI_Bn-*g.from-Bn*). Hydroliza postaci estrowej SBA-15_VDPE-*g.from* do SBA-15_VPac-*g.from* spowodowała spadek zawartości do 11,4 % mas., a w kolejnej modyfikacji do 12,1 % mas. Finalnie zawartość zdeponowanej fazy aktywnej wyniosła 14,8 % mas. dla SBA-15_VTS_NHPI-*g.from*. (z wydajnością immobilizacji modyfikatora $W_{im} = 27,8\%$) i 7,6 % mas. dla SBA-15_VTS_NHPI-*g.from-Bn* ($W_{im} = 38,0\%$) po odbezpieczeniu grupy NHPI z podstawnika benzyłowego.

Przy użyciu analizy elementarnej określono zawartość C i N w całej objętości badanych katalizatorów, podczas gdy technika XPS posłużyła do wyznaczenia zawartości tych pierwiastków na powierzchni zewnętrznej. Otrzymane wyniki zestawiono w Tabeli 7-6. Dla katalizatora zsyntezowanego metodą *grafting from* stwierdzono obecność 0,21 % mas. N zarówno w objętości, jak i na powierzchni, co w przeliczeniu na liczbę grup NHPI wynosi 0,15 mmol/g. Zgodnie ze strategią *g.from-Bn* udało się wprowadzić 0,03 NHPI_{cat}/g (0,04 % mas. N) w objętości katalizatora (wartość teoretyczna = 1,3 % mas.). Przy użyciu metody *g.from* w porównaniu do *g.from-Bn* zaszczepiono więc 5-cio krotnie więcej grup NHPI, a w porównaniu do teoretycznej zawartości (2,8 % mas.). Warto zaznaczyć, że oznaczona

całkowita zawartość azotu, przypisana jest zarówno formie NHPI, jak i amidowej pochodnej pochodzącej z częściowej hydrolizy grup NHPI, którą potwierdzono badaniami XPS i zobrazowano na Rysunku 7-22 i na Schemacie 7-6.

Tabela 7-6. Zawartość C i N na powierzchni oraz w całej objętości katalizatorów SBA-15_VTS_NHPI-*g.from* i SBA-15_VTS_NHPI-*g.from-Bn*

Materiał	Zawartość [% mas.]						Stosunek molowy			Zawartość N [mmol/g]	
	N _{cał} ^a	C _{cał} ^a	N _{teo}	C _{teo}	N _{pow} ^b	C _{pow} ^b	C _{cał} /N _{cał}	C _{teo} /N _{teo}	C _{pow} /N _{pow}	N _{cał}	N _{pow}
SBA-15_VTS_NHPI- <i>g.from</i>	0,21	5,3	2,8	23,8	0,21	6,7	29,2	10,0	37,0	0,15	0,15
SBA-15_VTS_NHPI- <i>g.from-Bn</i>	0,04	2,9	1,3	11,1	0,0	2,2	86,0	10,0	0,0	0,03	0,0

^a określone z wykorzystaniem analizy elementarnej (EA) (cał – zawartość całkowita)

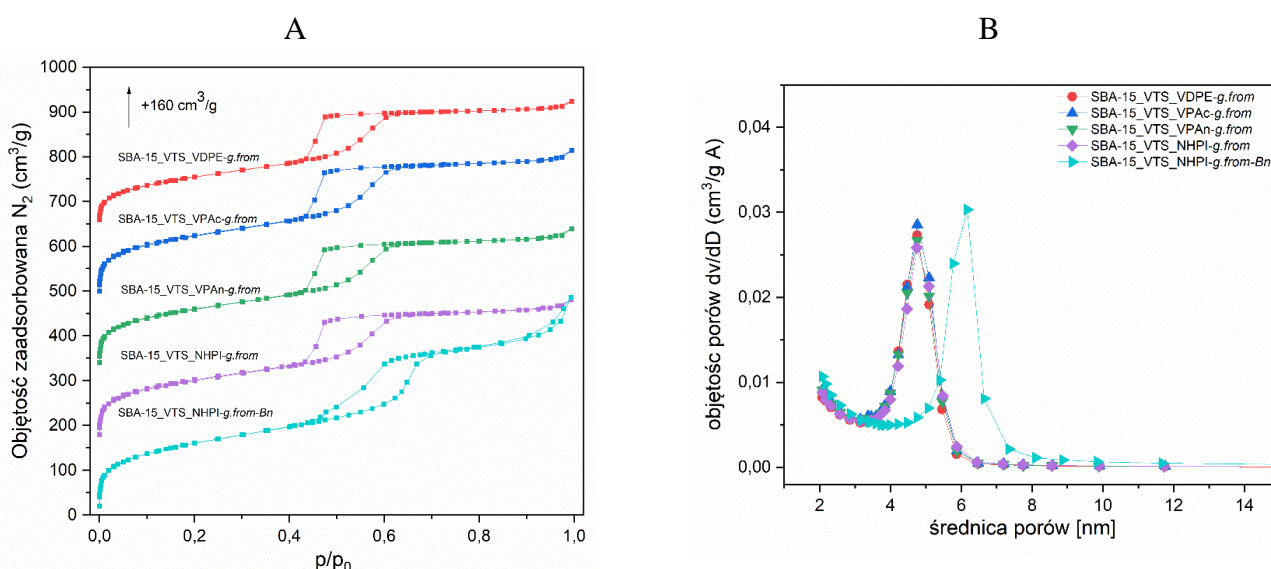
^b określone z wykorzystaniem techniki XPS (pow – zawartość powierzchniowa)

Analiza niskotemperaturowej adsorpcji azotu na każdym z etapów formowania katalizatora SBA-15_VTS_NHPI-*g.from* wykazała zależność skorelowaną z wynikami otrzymanymi z analizy termogravimetrycznej. Modyfikowanie powierzchni krzemionki grupami VTS, a następnie VDPE spowodowało częściowe pokrycie powierzchni i wypełnienie porów, skutkujące spadkiem wartości parametrów teksturalnych, odpowiednio powierzchni właściwej z 828 do 419 m²/g oraz całkowitej objętości porów z 0,98 do 0,46 cm³/g, w tym mezoporów z 0,90 do 0,44 cm³/g i mikroporów z 0,03 do 0,02 cm³/g. Spadek zawartości fazy organicznej po uwolnieniu grup izopropylowych w wyniku hydrolizy SBA-15_VDPE do kwasowej postaci SBA-15-VPAC spowodował częściowe odblokowanie struktury porowatej materiału potwierdzone wzrostem wartości parametrów teksturalnych, w tym powierzchni właściwej z 419 do 517 m²/g oraz objętości porów z 0,46 do 0,52 cm³/g (Tabela 7-7). Kolejne modyfikacje związane z tworzeniem bezwodnika ftalowego oraz NHPI nie spowodowały tak znaczących zmian parametrów teksturalnych, co potwierdza zbliżony przebieg izoterm adsorpcji N₂ załączonych na Rysunku 7-25A oraz rozkład rozmiarów porów wyznaczony metodą Barretta-Joynera-Halendy (BJH) na Rysunku 7-25B. Kształt zarejestrowanych izoterm należy zaliczyć do typu IV, zgodnie z klasyfikacją przyjętą przez Międzynarodową Unię Chemii Czystej i Stosowanej (IUPAC). Dodatkowo, między ramieniem adsorpcyjnym a desorpcyjnym pojawia się charakterystyczna pętla histerezy typu H1, typowa dla struktur mezoporowatych o cylindrycznym kształcie porów. Wąski rozkład rozmiarów porów potwierdza, że immobilizacja NHPI nie doprowadziła do zniszczenia struktury porowatej SBA-15. Porównując katalizatory otrzymane metodami *g.from* i *g.from-Bn*, zdecydowanie większą powierzchnią (581 m²/g w stosunku do 506 m²/g), objętością całkowitą porów (0,75 cm³/g

w stosunku do $0,50 \text{ cm}^3/\text{g}$), objętością mezoporów ($0,64 \text{ cm}^3/\text{g}$ w stosunku do $0,45 \text{ cm}^3/\text{g}$) i średnim rozmiarem porów ($5,2 \text{ nm}$ w stosunku do $3,9 \text{ nm}$) charakteryzuje się SBA-15_VTS_NHPI-*g.from-Bn* (Tabela 7-7). Fakt ten nie jest jednak zaskakujący biorąc pod uwagę różnice w ilości modyfikatora organicznego wprowadzonego przy użyciu obydwu diskutowanych strategii.

Tabela 7-7. Parametry teksturalne produktów pośrednich formowanych w trakcie syntezy katalizatorów SBA-15_VTS_NHPI-*g.from* oraz SBA-15_VTS_NHPI-*g.from-Bn*

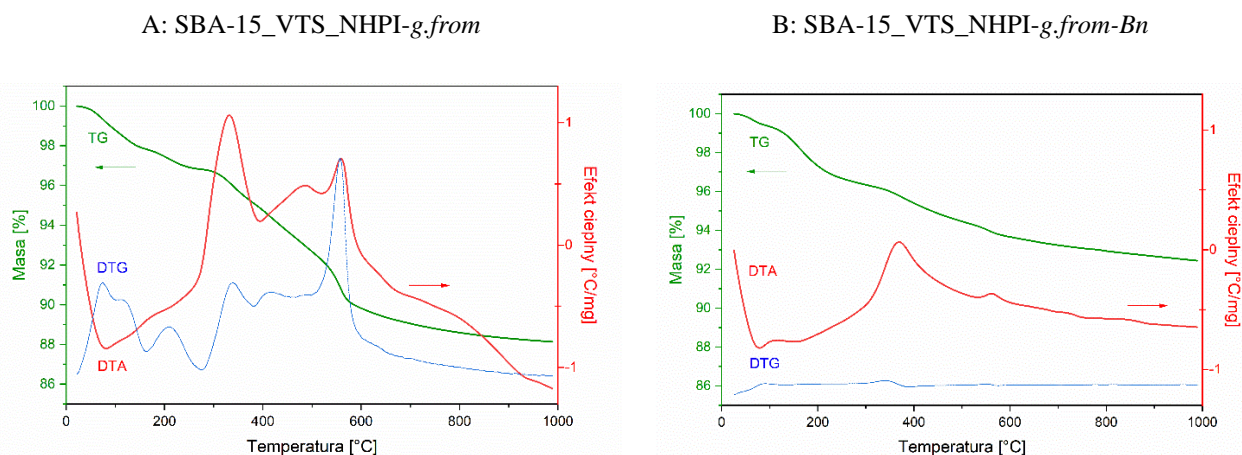
Materiał	Parametry teksturalne			
	S_{BET} [m^2/g]	V_{meso} [cm^3/g]	V_{micro} [cm^3/g]	V_{total} [cm^3/g]
SBA-15	828	0,90	0,03	0,98
SBA-15_VTS_VDPE- <i>g.from</i>	419	0,44	0,02	0,46
SBA-15_VTS_VPAc- <i>g.from</i>	517	0,48	0,05	0,52
SBA-15_VTS_VPAn- <i>g.from</i>	504	0,45	0,05	0,49
SBA-15_VTS_NHPI- <i>g.from</i>	506	0,45	0,05	0,50
SBA-15_VTS_NHPI- <i>g.from-Bn</i>	581	0,64	0,06	0,75



Rysunek 7-25. (A) Izotermy adsorpcji-desorpcji N_2 oraz (B) rozkład wielkości porów dla materiałów otrzymywanych w kolejnych etapach syntezy katalizatora SBA-15_VTS_NHPI-*g.from* oraz dla katalizatora SBA-15_VTS_NHPI-*g.from-Bn*

Stabilność termiczną katalizatorów określono w oparciu o analizę derywatogramów załączonych na Rysunku 7-26A (SBA-15_VTS_NHPI-*g.from*) i Rysunku 7-26B (SBA-15_VTS_NHPI-*g.from-Bn*). Obserwowany poniżej $120 \text{ }^\circ\text{C}$ spadek masy spowodowany jest desorpcją fizysozorbowanej wody. Powyżej $150 \text{ }^\circ\text{C}$ rozpoczyna się właściwy etap rozkładu części organicznej zawartej w katalizatorach. Dekompozycja SBA-15_VTS_NHPI-*g.from* następuje w trzech krokach z maksimami szybkości osiąganymi w 370 , 480 i $550 \text{ }^\circ\text{C}$ (procesy egzotermiczne), a w przypadku SBA-15_VTS_NHPI-*g.from-Bn* w dwóch etapach z maksimami w temperaturach 380 i $560 \text{ }^\circ\text{C}$ (również procesy egzotermiczne). Zakresy

temperaturowe rozkładów są zatem bardzo zbliżone dla obydwu materiałów, a stwierdzone różnice wynikają w największym stopniu z odmiennej zawartości wprowadzonego modyfikatora. Odnotowany powyżej 600 °C niewielki ubytek masy badanych preparatów związany jest ze stopniowym rozkładem grup silanolowych na powierzchni krzemionki [160].



Rysunek 7-26. Derywatogramy katalizatorów SBA-15_VTS_NHPI-g.from (A) i SBA-15_VTS_NHPI-g.from-Bn (B)

7.2.2 Strategia syntezy *grafting-onto* i *grafting-onto-Bn*

7.2.2.1 Koncepcja syntezy katalizatorów SBA-15_VTS_NHPI-g.onto i SBA-15_VTS_NHPI-g.onto-Bn

Reakcję sprzęgania Hecca wykorzystano również do syntezy prekursorów NHPI odpowiednio zmodyfikowanych grupami etoksylanowymi. Modyfikator VTS_VDPE otrzymany w wyniku reakcji 4-bromoftalanu diizopropylu (BrDPE) z winylotrietoksylanem w obecności Pd(OAc)₂, PPh₃ oraz ET₃N w bezwodnym toluenie zaszczepiono następnie na powierzchni niemodyfikowanej i wysuszonej krzemionki SBA-15 zachowując całkowicie bezwodne warunki w atmosferze argonu (Schemat 6-8). Szczegóły syntezy opisano w Rozdziale 6.1.2.4.

Grupy NHPI uformowano przeprowadzając trój etapową modyfikację, stosowaną również w strategii syntezy *grafting from* (opis w Rozdziale 7.2.1.1), polegającą na hydrolizie grup estrowych do kwasowych (konwersja SBA-15_VTS_VDPE-g.onto do SBA-15_VTS_VPAc-g.onto), utworzeniu struktury bezwodnika ftalowego w reakcji z bezwodnikiem octowym w dioksanie (SBA-15_VTS_VPAn-g.onto) i ostatecznie

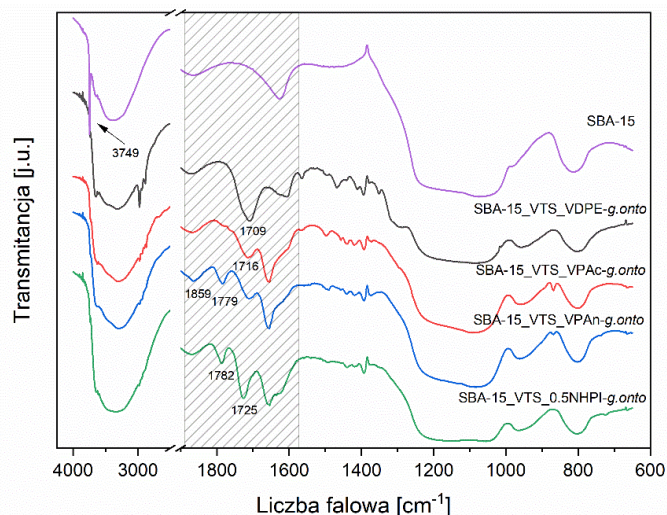
ukształtowaniu struktury cyklicznego imidu NHPI pod wpływem chlorowodoru hydroksyloaminy w pirydynie/dioksanie (SBA-15_VTS_NHPI-*g.onto*) (Schemat 6-9).

W strategii *grafting onto-Bn* synteza modyfikatora NHPI zakładała dodatkowo dołączenie do cząsteczki grupy benzylowej, która zabezpieczała aktywny katalitycznie fragment, nie naruszając podstawnika etoksylanowego niezbędnego do zakotwiczenia molekuly modyfikatora na powierzchni krzemionki. Związek I-NHPI-Bn (procedura syntezy opisana w Rozdziale 6.1.2.3) sprzęgnięto w reakcji Hecka z winylotrietoksylanem (VTS) przy użyciu Pd(OAc)₂, TPP oraz ET₃N w NMP otrzymując 4-(trietoksylanowinylo)-N-benzylftalimid (VTS_NHPI_Bn), który następnie przyłączono do powierzchni niemodyfikowanej krzemionki SBA-15. Grupę NHPI zabezpieczoną podstawnikiem benzylowym uwalniano w reakcji z kwasem trifluorooctowym otrzymując katalizator SBA-15_VTS_NHPI-*g.onto-Bn* (Schemat 6-10). Procedurę syntezy opisano w Rozdziale 6.1.2.5.

7.2.2.2. Kontrola przebiegu syntezy katalizatorów SBA-15_VTS_NHPI-*g.onto* i SBA-15_VTS_NHPI-*g.onto-Bn*

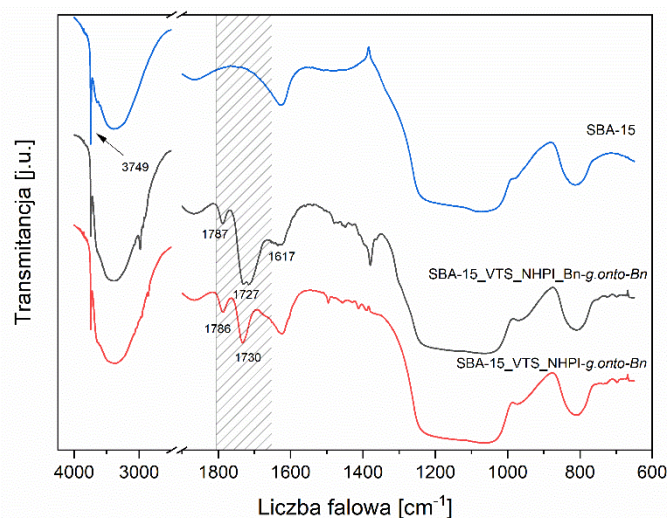
Po kolejnych etapach syntezy katalizatorów, prowadzonej zgodnie z opracowaną metodą *g.onto* i *g.onto-Bn*, charakteryzowano otrzymywane produkty pośrednie stosując technikę DRIFT. Widma zebrane dla materiałów SBA-15_VTS_0.5NHPI-*g.onto* i SBA-15_VTS_NHPI-*g.onto-Bn* zestawiono na Rysunku 7-27 i 7-28.

Analizę widma FT-IR dla SBA-15 przedstawiono uprzednio w Rozdziale 7.2.1.2. Na widmie zarejestrowanym dla materiału SBA-15_VTS_0.5VDPE-*g.onto* można zidentyfikować pasma charakterystyczne dla drgań grupy karbonylowej (1709 cm⁻¹) i podstawnika izopropylowego (2976 cm⁻¹). Proces hydrolizy spowodował pojawienie się nowego pasma pochodzącego od drgań C=O w grupie kwasowej przy 1716 cm⁻¹ (SBA-15_VTS_0.5VPAC-*g.onto*). Równocześnie zaobserwowano znaczący spadek intensywności pasm przypisywanych drganiom C(sp³)-H związany z eliminacją grup alkilowych. Strukturę bezwodnika ftalowego potwierdzono poprzez uaktywnienie drgań przy 1859 i 1779 cm⁻¹ (SBA-15_VTS_0.5VPAN-*g.onto*). Po aktywacji do postaci NHPI uwidaczniają się natomiast drgania przy 1782 i 1725 cm⁻¹ charakterystyczne dla struktury cyklicznego imidu (SBA-15_VTS_0.5NHPI-*g.onto*).



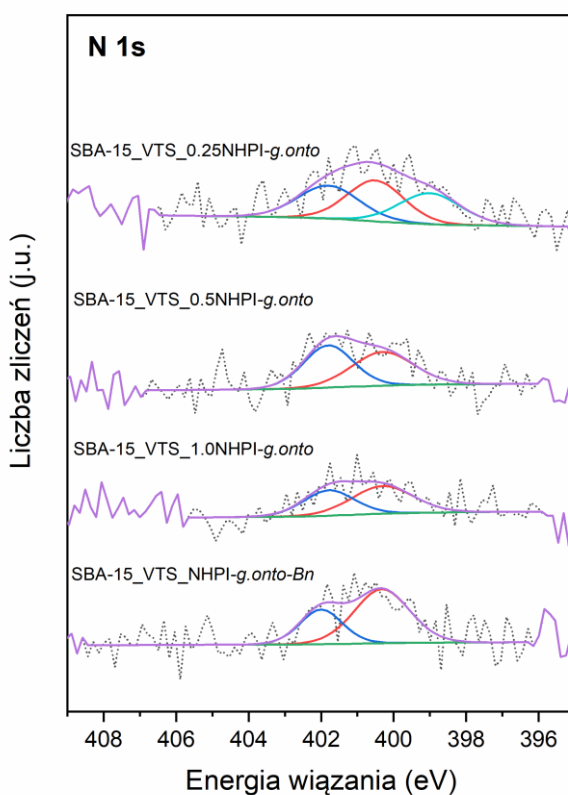
Rysunek 7-27. Widma FT-IR dla materiałów otrzymywanych w kolejnych etapach syntezy katalizatora SBA-15_VTS_0.5NHPI-g.onto

Strategia modyfikacji *grafting onto-Bn* oparta została na immobilizacji cząsteczek VTS_NHPI_Bn na powierzchni niemodyfikowanej krzemionki SBA-15. Pojawienie się pasm przy 1787 i 1727 cm⁻¹ wskazuje na obecność cyklicznego imidu osłoniętego grupą benzyłową o charakterystycznym drganiu obserwowanym przy 1617 cm⁻¹ (SBA-15_VTS_NHPI_Bn-g.onto-Bn), co potwierdza tym samym pomyślnie zakotwiczenie cząsteczek modyfikatora na powierzchni SBA-15. Po odbezpieczeniu grupy NHPI poprzez działanie kwasem trifluorooctowym obserwowany jest znaczący wzrost intensywności sygnałów pochodzących od drgań cyklicznego imidu oraz zanik pasm od drgań grupy benzyłowej w SBA-15_VTS_NHPI-g.from-Bn (Rysunek 7-28).



Rysunek 7-28. Widma FT-IR dla materiałów otrzymywanych na ścieżce *grafting onto-Bn* (modyfikator VTS_NHPI_Bn zaszczipiony przed i po odbezpieczeniu grupy NHPI)

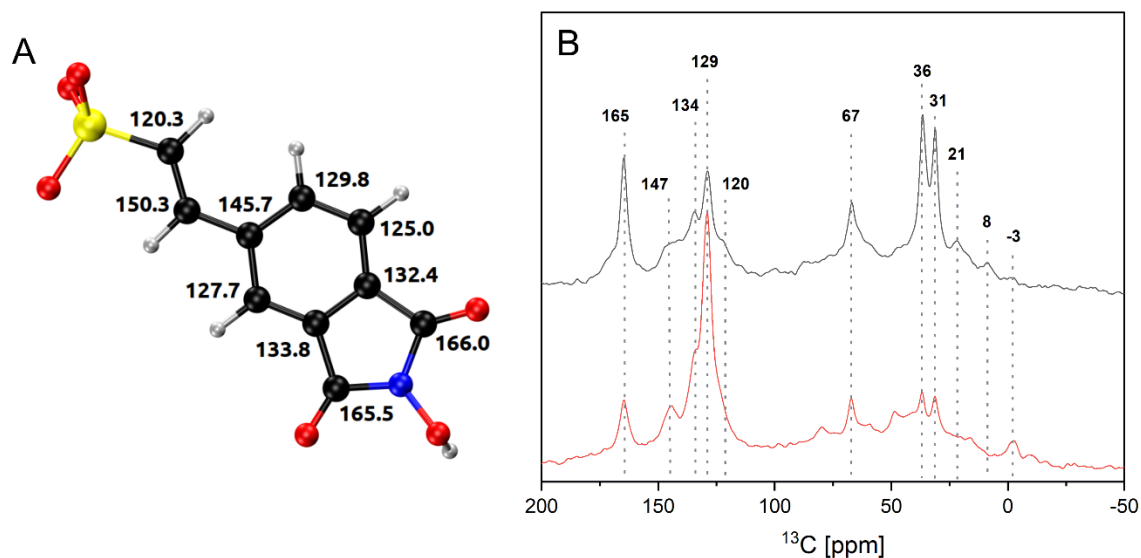
Obecność powierzchniowych grup NHPI została dodatkowo potwierdzona badaniami XPS. Na Rysunku 7-29 przedstawiono widmo XPS N 1s zmierzone dla materiałów SBA-15_VTS_xNHPI-*g.onto* i SBA-15_VTS_NHPI-*g.onto-Bn*. W zarejestrowanych widmach odczytano dwa charakterystyczne piki przy energii wiązania $E_b = 401,6$ eV (atomy N w grupach N-OH [113]) oraz 400,4 eV (N w grupach (C=O)NH-OH, których powstawanie wyjaśniono na Schemacie 7-6 (Schemat 7-6) [89]). Dodatkowo, dla SBA-15_VTS_0.25NHPI-*g.onto* odczytano pik przy 399,2 eV, który przypisano obecności grup aminowych w hydroksyloaminie powstającej jako produkt uboczny całkowitej hydrolizy grup NHPI (Schemat 7-6, efekt opisano ponadto w Rozdziale 7.1.5).



Rysunek 7-29. Widma XPS N 1s zebrane dla materiałów SBA-15_VTS_xNHPI-*g.onto* i SBA-15_VTS_NHPI-*g.onto-Bn*

W oparciu o metody kwantowe obliczono teoretyczne przesunięcia chemiczne dla atomów węgla w modelowej cząsteczce modyfikatora VTS-NHPI przyłączanej do powierzchni SBA-15 zgodnie ze strategią *g.onto* i *g.onto-Bn* (Rysunek 7-30B) oraz porównano z widmami ^{13}C NMR zarejestrowanymi dla materiałów SBA-15_VTS_0.5NHPI-*g.onto* i SBA-15_VTS_NHPI-*g.onto-Bn* (Rysunek 7-30A). Odczytane na widmie położenie piku od atomu węgla w otoczeniu chemicznym atomu krzemu C-Si przy 120 ppm jest zgodne z wartością teoretyczną 120,3 ppm. Widoczny jest ponadto pik przy 165 ppm przypisywany obecności

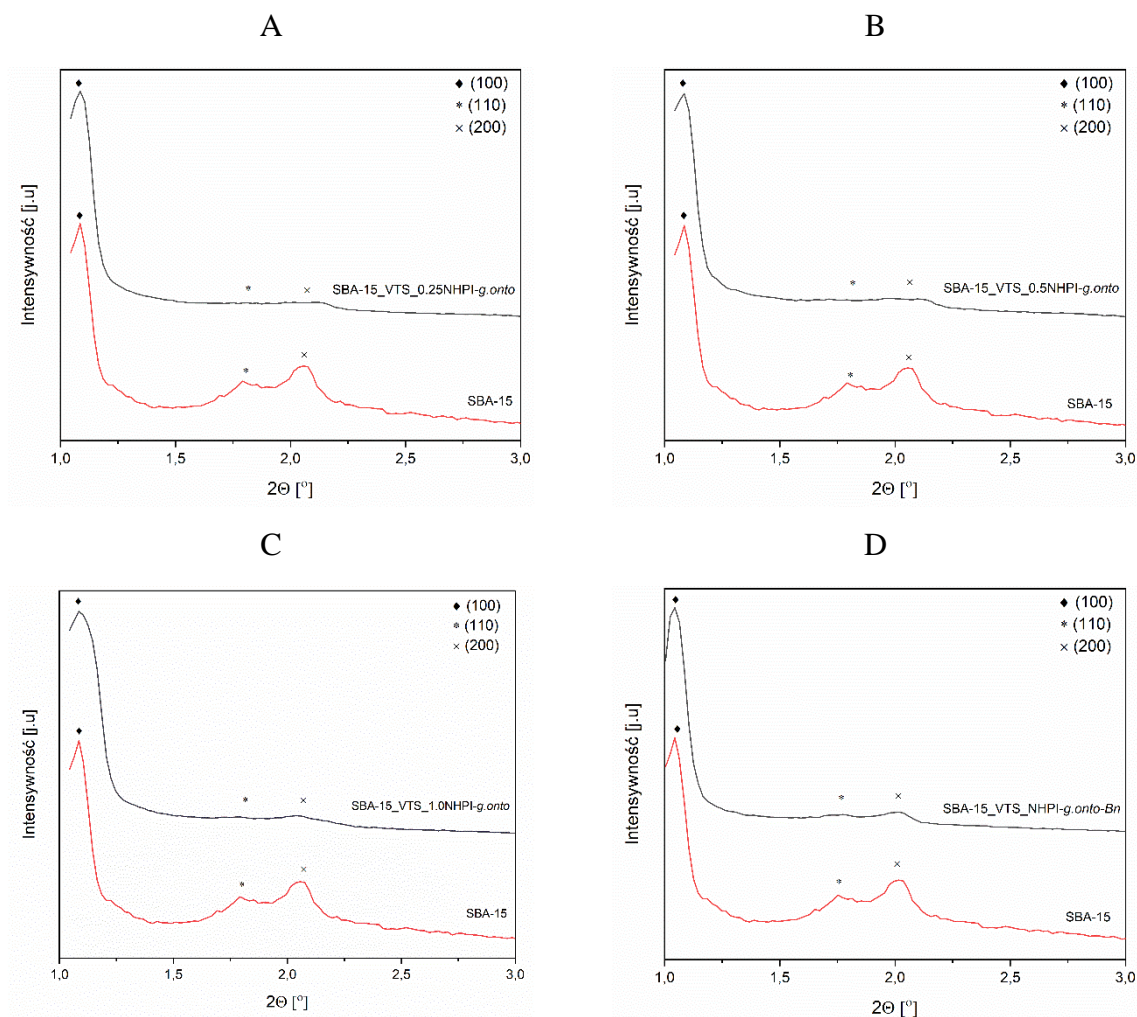
atomu węgla w grupie karbonylowej C=O w strukturze NHPI (przewidywane położenia przy 165,5 i 165,0 ppm). Przedstawione cechy widma jednoznacznie potwierdzają udaną immobilizację grup NHPI na powierzchni krzemionki.



Rysunek 7-30. Model zsyntezowanej struktury VTS-NHPI z wartościami przesunięć chemicznych obliczonymi metodami chemii kwantowej (A) oraz widma ^{13}C NMR dla SBA-15_VTS_0.5NHPI-g.onto (czarny, B) i SBA-15_VTS_NHPI-g.onto-Bn (czerwony, B)

7.2.2.3. Charakterystyka fizykochemiczna katalizatorów SBA-15_VTS_NHPI-g.onto i SBA-15_VTS_NHPI-g.onto-Bn

Katalizatory SBA-15_VTS_xNHPI-g.onto oraz SBA-15_VTS_NHPI-g.onto-Bn poddano badaniom rentgenostrukturalnym w zakresie niskokątowym (Rysunek 7-31 A-D). Obecność charakterystycznych refleksów odpowiadających płaszczyznom (100), (110) oraz (200) potwierdza zachowanie uporządkowania strukturalnego materiału SBA-15 w trakcie prowadzonych modyfikacji. Efekt ten jest zgodny z przedstawioną uprzednio zależnością dla strategii syntezy *g.from* (Rysunek 7-24A) i *g.from-Bn* (Rysunek 7-24B).



Rysunek 7-31. Dyfraktogramy rentgenowskie SBA-15 oraz SBA-15_VTS_0.25NHPI-g.onto (A), SBA-15_VTS_0.5NHPI-g.onto (B), SBA-15_VTS_1.0NHPI-g.onto (C) i SBA-15_VTS_NHPI-g.onto-Bn (D) zarejestrowane w zakresie niskokątowym

Wyniki pomiarów termogravimetrycznych pozwoliły na określenie zawartości części organicznej w zsyntezowanych preparatach. Szczepienie modyfikatora VTS_VDPE na ścięzce *g.onto* w trzech różnych stosunkach masowych względem niemodyfikowanej krzemionki SBA-15 (0,25, 0,5 oraz 1,0) doprowadziło do otrzymania materiałów SBA-15_VTS_xVDPE-g.onto o wzrastającej zawartości trwale osadzonej fazy organicznej wynoszącej odpowiednio 12,1, 14,6 i 15,8 % mas. Hydroliza grup izopropylowych do postaci kwasowej zmniejszyła tę zawartość do odpowiednio 9,0, 9,2 i 10,3 % mas. (SBA-15_VTS_xVPAC-g.onto). Po kolejnej fazie modyfikacji do postaci bezwodnika ftalowego zawartość fazy organicznej wyniosła 11,0, 11,1 i 12,4 % mas. (SBA-15_VTS_xVPAn-g.onto). W ostatecznie uformowanych katalizatorach SBA-15_VTS_xNHPI-g.onto oznaczono natomiast 11,3, 11,2 i 12,4 % mas. części organicznej z $W_{im} = 62,5, 33,6$ i $24,8$ %. Dla porównania w otrzymanym materiale SBA-15_VTS_NHPI-g.onto-Bn (o teoretycznym

stosunku masowym względem krzemionki 0,5) stwierdzono obecność 9,4 % mas. części organicznej ($W_{im} = 28,2$ %).

Analiza elementarna posłużyła do określenia zawartości C i N w całej objętości badanych katalizatorów, podczas gdy stężenia powierzchniowe tych pierwiastków ustalono na podstawie badań z użyciem techniki XPS (Tabela 7-8). W katalizatorach otrzymanych metodą *g.onto* dla stosunków 0,25/0,5/1,0 oznaczono 0,38, 0,37 i 0,37 % mas. zawartości $N_{cał}$, w tym na powierzchni odpowiednio 0,20, 0,22 i 0,17 % mas. N. Dla katalizatora SBA-15_VTS_0.25NHPI-*g.onto* osiągnięto zatem w przeliczeniu na reprezentatywną liczbę grup NHPI wartość 0,27 mmol/g, w tym 0,15 NHPI_{pow}/g obecnych wyłącznie na powierzchni. W przypadku materiału SBA-15_VTS_0.5NHPI-*g.onto* całkowita ilość grup NHPI wyniosła 0,26 mmol/g (NHPI_{pow} = 0,16 mmol/g), a dla SBA-15_VTS_1.0NHPI-*g.onto* odpowiednio NHPI_{cał} = 0,24 mmol/g i NHPI_{pow} = 0,13 mmol/g. Oznaczona ilość grup NHPI na powierzchni w materiałach otrzymanych metodą *g.onto* (SBA-15_VTS_xNHPI-*g.onto*) jest mniejsza od wyznaczonych całkowitych zawartości azotu w tych materiałach. Stosunki molowe zestawiono w zależności $C_{teo}/N_{teo} < C_{cał}/N_{cał} < C_{pow}/N_{pow}$, co świadczy o większym udziale C zarówno w całym materiale, jak i na powierzchni, co może być związane z niecałkowitym uformowaniem grup NHPI. Dla materiału zsyntezowanego metodą *g.onto-Bn* (SBA-15_VTS_NHPI-*g.onto-Bn*) oznaczono 0,17 % mas. $N_{cał}$ i 0,18 % mas. N_{pow} co daje odpowiednio stężenia 0,12 mmol NHPI_{cał}/g i 0,13 mmol NHPI_{pow}/g.

Tabela 7-8. Skład objętościowy i powierzchniowy katalizatorów SBA-15_VTS_xNHPI-*g.onto* i SBA-15_VTS_NHPI-*g.onto-Bn*

Materiał	Zawartość [% mas.]						Stosunek molowy			Zawartość N [mmol/g]	
	$N_{cał}^a$	$C_{cał}^a$	N_{teo}	C_{teo}	N_{pow}^b	C_{pow}^b	$C_{cał}/N_{cał}$	C_{teo}/N_{teo}	C_{pow}/N_{pow}	$N_{cał}$	N_{pow}
SBA-15_VTS_0.25NHPI- <i>g.onto</i>	0,38	4,2	1,3	11,1	0,20	3,4	13,0	10,0	19,8	0,27	0,15
SBA-15_VTS_0.5NHPI- <i>g.onto</i>	0,37	4,5	2,2	18,5	0,22	4,1	14,1	10,0	21,1	0,26	0,16
SBA-15_VTS_1.0NHPI- <i>g.onto</i>	0,34	5,0	3,2	27,8	0,17	4,3	17,1	10,0	29,5	0,24	0,13
SBA-15_VTS_0.5NHPI- <i>g.onto-Bn</i>	0,17	3,8	2,2	18,5	0,18	2,7	25,9	10,0	17,0	0,12	0,13

^a określone z wykorzystaniem analizy elementarnej (EA) (cał – zawartość całkowita)

^b określone z wykorzystaniem techniki XPS (pow – zawartość powierzchniowa)

Właściwości porowate katalizatorów otrzymanych metodami *g.onto* i *g.onto-Bn* określono na podstawie wyników badań techniką niskotemperaturowej adsorpcji azotu (Tabela

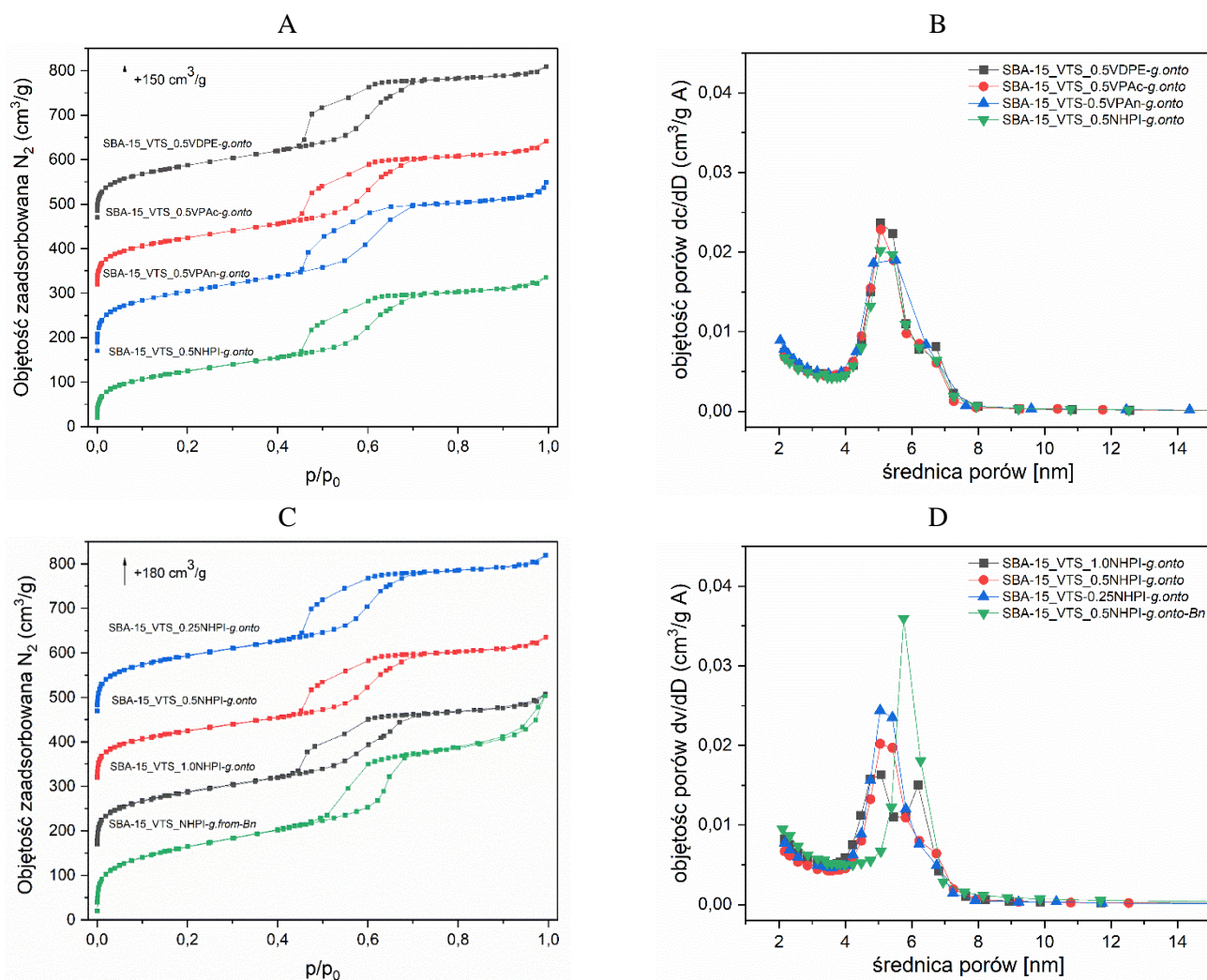
7-9). Wprowadzenie na powierzchnię krzemionki SBA-15 modyfikatora VTS_VDPE spowodowało częściowe pokrycie powierzchni i wypełnienie porów, potwierdzone spadkiem wartości parametrów teksturalnych, odpowiednio powierzchni właściwej z 828 do 496 m²/g oraz objętości całkowitej porów z 0,98 do 0,56 cm³/g. w tym mezoporów z 0,90 do 0,53 cm³/g. Wyznaczone parametry teksturalne dla materiałów uzyskiwanych po każdym z etapów formowania katalizatora SBA-15_VTS_0.5NHPI-g.onto, zarówno po hydrolizie kwasowej do SBA-15_VTS_0.5VPac-g.onto, budowaniu struktury bezwodnika ftalowego w SBA-15_VTS_0.5VPAn-g.onto, jak i aktywowaniu do postaci NHPI pozostają zbliżone do siebie. Po hydrolizie odnotowano niewielki spadek powierzchni właściwej z 496 do 452 m²/g, a po kolejnym etapie wzrost do 535 m²/g, ostatecznie ustalając się dla katalizatora SBA-15_VTS_0.5NHPI-g.onto na poziomie 496 m²/g. Zbliżony przebieg izoterm adsorpcji i desorpcji N₂ zestawionych na Rysunku 7-32A zaklasyfikować należy jak poprzednio do typu IV z charakterystyczną pętlą histerezy typu H1. Krzywe dystrybucji rozmiarów porów wyznaczone metodą BJH pozostają praktycznie niezmiennie podczas całego procesu modyfikacji powierzchniowej, co dodatkowo potwierdza fakt, że prowadzone operacje nie prowadzą do destrukcji struktury porowatej nośnika SBA-15 (Rysunek 7-32B).

Tabela 7-9. Parametry teksturalne produktów pośrednich formowanych w trakcie syntezy katalizatora SBA-15_VTS_0.5NHPI-g.onto oraz katalizatorów SBA-15_VTS_0.25NHPI-g.onto, SBA-15_VTS_1.0NHPI-g.onto i SBA-15_VTS_NHPI-g.onto-Bn

Materiał	Parametry teksturalne			
	S _{BET} [m ² /g]	V _{meso} [cm ³ /g]	V _{micro} [cm ³ /g]	V _{total} [cm ³ /g]
SBA-15	828	0,90	0,03	0,98
SBA-15_VTS_0.5VDPE-g.onto	496	0,53	0,05	0,56
SBA-15_VTS_0.5VPac-g.onto	452	0,51	0,03	0,53
SBA-15_VTS_0.5VPAn-g.onto	535	0,56	0,06	0,62
SBA-15_VTS_0.5NHPI-g.onto	496	0,51	0,03	0,55
SBA-15_VTS_0.25NHPI-g.onto	518	0,52	0,03	0,57
SBA-15_VTS_1.0NHPI-g.onto	451	0,50	0,02	0,52
SBA-15_VTS_0.5NHPI-g.onto-Bn	593	0,67	0,06	0,78

Wzrost wartości stosunku masowego modyfikatora do SBA-15 (od 0,25 do 1,0) prowadzący, jak potwierdzono w badaniach termogravimetrycznych, do zwiększenia zawartości fazy organicznej zdeponowanej na powierzchni nośnika, skutkuje równocześnie efektywniejszym wypełnianiem porów SiO₂, co manifestuje się spadkiem wartości parametrów teksturalnych. Dla SBA-15_VTS_NHPI_0.25NHPI-g.onto, czyli katalizatora z najmniejszą ilością wprowadzonego modyfikatora, powierzchnia właściwa osiągnęła wartość 518 m²/g, przy całkowitej objętości porów 0,57 cm³/g, podczas gdy dla SBA-15_VTS_NHPI_1.0NHPI-g.onto (największa zawartość części organicznej) S_{BET} = 451 m²/g i V_{total} = 0,52 cm³/g. Dla

badanej serii materiałów odnotowuje się jedynie niewielkie różnice w przebiegu izoterm adsorpcji–desorpcji N_2 (Rysunku 7-32C) oraz rozkładu wielkości porów BJH (Rysunku 7-32D).

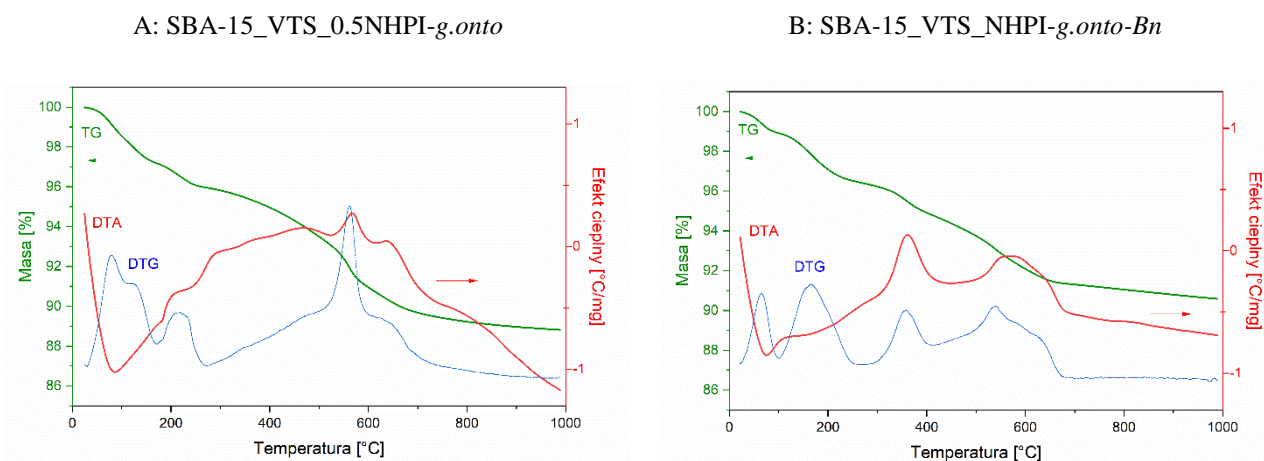


Rysunek 7-32. (A) Izoterm adsorpcji-desorpcji azotu oraz (B) rozkład wielkości porów dla materiałów otrzymywanych w kolejnych etapach syntezy katalizatora SBA-15_VTS_0.5NHPI-g.onto oraz (C) izoterm adsorpcji-desorpcji azotu oraz (D) rozkład wielkości porów dla katalizatorów SBA-15_VTS_xNHPI-g.onto i SBA-15_VTS_NHPI-g.onto-Bn

Porównując katalizatory SBA-15_VTS_0.5NHPI-g.onto oraz SBA-15_VTS_0.5NHPI-g.onto-Bn o identycznym zakładanym stosunku masowym wprowadzanego modyfikatora NHPI do modyfikowanej krzemionki SBA-15, należy zauważyć, że materiał otrzymany przy użyciu procedury *g.onto-Bn* charakteryzuje się większą powierzchnią właściwą ($S_{BET} = 496 \text{ m}^2/g$ vs. $593 \text{ m}^2/g$ dla SBA-15_VTS_0.5NHPI-g.onto) oraz całkowitą objętością porów ($V_{total} = 0,55 \text{ cm}^3/g$ vs. $0,78 \text{ cm}^3/g$ dla SBA-15_VTS_0.5NHPI-g.onto). Należy jednak pamiętać, że ścieżka *g.onto-Bn* okazała się mniej efektywna w depozycji fazy organicznej (zawartość 11,2 % mas. dla SBA-15_VTS_0.5NHPI-g.onto vs. 9,4 % mas. dla SBA-15_VTS_0.5NHPI-g.onto-Bn). Mniejsza zawartość fazy organicznej odzwierciedla mniejszą reprezentację grup

aktywnych katalitycznie. Analizując jednak właściwości porowate w odniesieniu do efektywności katalitycznej, można przypuszczać, że większa dostępność oraz ułatwiona dyfuzja reagentów biorących udział w reakcji katalitycznej do centrów aktywnych powinny promować strategię *g.onto-Bn*.

Stabilność termiczną katalizatorów określono w oparciu o analizę derywatogramów załączonych na Rysunku 7-33A (SBA-15_VTS_0.5NHPI-*g.onto*) i Rysunku 7-33B (SBA-15_VTS_NHPI-*g.onto-Bn*). Obserwowany poniżej 120 °C spadek masy związany jest z desorpcją wody fizysozorbowanej. Właściwy etap rozkładu części organicznej zawartej w badanych materiałach rozpoczyna się od temperatury 150 °C. Dekompozycja SBA-15_VTS_0.5NHPI-*g.onto* następuje w czterech krokach z maksimami szybkości osiąganymi w 210, 300, 480 i 580 °C (procesy egzotermiczne), a SBA-15_VTS_NHPI-*g.onto-Bn* w dwóch etapach z maksimami w temperaturach 380 i 580 °C (procesy egzotermiczne). Zakresy temperaturowe rozkładów dla materiałów są zbliżone, a różnice wynikają w największym stopniu z odmiennej zawartości zdeponowanego modyfikatora. Odnotowany powyżej 600 °C niewielki ubytek masy badanych preparatów związany jest ze stopniowym rozkładem grup silanolowych na powierzchni krzemionki [160].



Rysunek 7-33. Derywatogramy katalizatorów SBA-15_VTS_0.5NHPI-*g.onto* (A) i SBA-15_VTS_NHPI-*g.onto-Bn* (B)

7.2.3. Wyniki testów katalitycznych

Zsyntezowane materiały zawierające na powierzchni krzemionki SBA-15 aktywne grupy NHPI immobilizowane przy wykorzystaniu różnych podejść opartych na metodzie sprzęgania Hecka przebadano w roli katalizatorów reakcji utleniania *p*-metyloanizolu oraz ksylenów (*o*-ksylenu, *m*-ksylenu i *p*-ksylenu). Reakcję prowadzono w identycznych

warunkach, jak przy zastosowaniu katalizatorów polimerowych NHPI_x-co-S_y-co-DVB_z, czyli w atmosferze tlenu, bez dodatku rozpuszczalnika (wyłącznie w środowisku utlenianego substratu), w obecności Co(OAc)₂·4H₂O pełniącego rolę katalizatora pomocniczego oraz AIBN jako inicjatora. Wyniki testów katalitycznych prowadzonych w temperaturze 80 °C przez 24 h zebrano w Tabeli 7-10. Szczegółowe wyniki konwersji zamieszczono w Tabeli 11-12.

Tabela 7-10. Wyniki testów katalitycznego utleniania *p*-metyloanizolu, *o*-ksylenu, *m*-ksylenu oraz *p*-ksylenu przy użyciu katalizatorów serii *g.from/onto/from-Bn/onto-Bn* podczas 24-godzinnych testów w 80 °C (0,1 g katalizatora, 5,0 mg AIBN, 5,0 mg Co(OAc)₂·4H₂O, 2,0 ml substratu, p(O₂) = 1 atm)

Katalizator	Aktywność katalityczna					Stosunek molowy C _{cat} /N _{cat}	Zawartość N _{cat} [mmol/g]
	V _{O₂} [cm ³]	n _{O₂} [mmol]	Konwersja substratu [%]	TON	TOF		
<i>p</i> -metyloanizol							
SBA-15_VTS_NHPI- <i>g.from</i>	37,6	1,5	9,6	101,4	4,2	32,0	0,24
SBA-15_VTS_NHPI- <i>g.from-Bn</i>	8,6	0,4	2,2	120,1	5,0	25,9	0,16
SBA-15_VTS_0.25NHPI- <i>g.onto</i>	14,9	0,7	4,2	24,6	1,0	22,3	0,19
SBA-15_VTS_0.5NHPI- <i>g.onto</i>	11,9	0,5	3,0	18,2	0,8	32,8	0,19
SBA-15_VTS_1.0NHPI- <i>g.onto</i>	13,0	0,5	3,3	21,7	0,9	28,7	0,19
SBA-15_VTS_0.5NHPI- <i>g.onto-Bn</i>	9,3	0,4	2,4	31,7	1,3	25,9	0,16
Co(OAc) ₂ + AIBN	9,3	0,4	2,4	-	-	-	-
Co(OAc) ₂	1,2	0,1	0,3	-	-	-	-
<i>o</i> -ksylen							
SBA-15_VTS_NHPI- <i>g.from</i>	62,1	2,6	15,8	170,7	7,1	23,0	0,26
SBA-15_VTS_NHPI- <i>g.from-Bn</i>	63,3	2,5	16,1	899,4	37,5	27,0	0,14
SBA-15_VTS_0.25NHPI- <i>g.onto</i>	70,9	2,9	18,0	107,8	4,5	32,7	0,16
SBA-15_VTS_0.5NHPI- <i>g.onto</i>	76,0	3,1	19,3	118,6	4,9	26,9	0,19
SBA-15_VTS_1.0NHPI- <i>g.onto</i>	66,7	2,7	17,0	113,1	4,7	28,6	0,19
SBA-15_VTS_0.5NHPI- <i>g.onto-Bn</i>	51,5	2,1	13,1	175,5	7,3	31,5	0,14
Co(OAc) ₂ + AIBN	8,5	0,4	2,2	-	-	-	-
Co(OAc) ₂	5,8	0,2	1,5	-	-	-	-
<i>m</i> -ksylen							
SBA-15_VTS_NHPI- <i>g.from</i>	18,8	0,8	4,8	51,6	2,2	37,2	0,17
SBA-15_VTS_NHPI- <i>g.from-Bn</i>	14,6	0,6	3,7	207,8	8,7	17,7	0,19
SBA-15_VTS_0.25NHPI- <i>g.onto</i>	14,3	0,6	3,7	21,8	0,9	21,4	0,21
SBA-15_VTS_0.5NHPI- <i>g.onto</i>	16,0	0,7	4,1	25,0	1,0	21,8	0,22
SBA-15_VTS_1.0NHPI- <i>g.onto</i>	15,2	0,6	3,9	25,9	1,1	25,5	0,21
SBA-15_VTS_0.5NHPI- <i>g.onto-Bn</i>	11,4	0,5	2,9	38,7	1,6	23,3	0,17
Co(OAc) ₂ + AIBN	4,6	0,2	1,2	-	-	-	-
Co(OAc) ₂	3,2	0,1	0,8	-	-	-	-
<i>p</i> -ksylen							
SBA-15_VTS_NHPI- <i>g.from-1cykl</i> ^a	84,0	3,4	21,3	229,5	9,6	35,6	0,20
SBA-15_VTS_NHPI- <i>g.from-2cykl</i> ^a	63,9	2,6	16,2	175,0	7,3	-	-
SBA-15_VTS_NHPI- <i>g.from-3cykl</i> ^a	62,3	2,5	15,8	170,6	7,1	-	-
SBA-15_VTS_NHPI- <i>g.from-4cykl</i> ^a	65,1	2,6	16,5	178,2	7,4	47,2	0,06
SBA-15_VTS_NHPI- <i>g.from-72h</i> ^b	186,5	7,6	47,3	510,8	21,3	35,1	0,10
SBA-15_VTS_NHPI- <i>g.from-Bn</i>	43,5	1,8	11,0	615,0	25,6	17,1	0,20
SBA-15_VTS_0.25NHPI- <i>g.onto</i>	46,3	1,9	11,8	70,4	2,9	13,5	0,36
SBA-15_VTS_0.5NHPI- <i>g.onto</i>	98,6	4,1	25,0	153,1	6,4	16,9	0,19
SBA-15_VTS_1.0NHPI- <i>g.onto</i>	51,3	2,1	13,1	87,0	3,6	12,8	0,35
SBA-15_VTS_0.5NHPI- <i>g.onto-Bn</i>	33,0	1,3	8,4	111,9	4,7	37,3	0,11
Co(OAc) ₂ + AIBN	11,7	0,5	3,0	-	-	-	-
Co(OAc) ₂	1,2	0,05	0,3	-	-	-	-

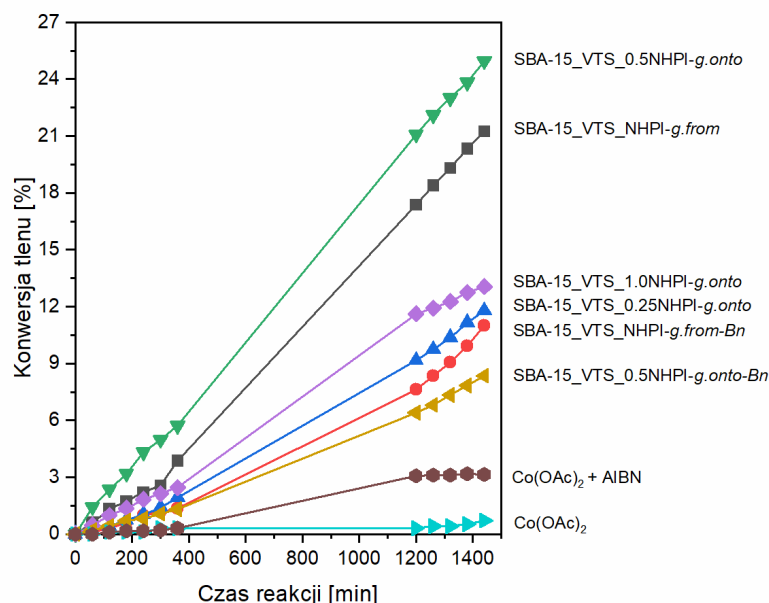
Największą konwersję *p*-metyloanizolu wynoszącą 9,6 % (TON = 101,4; TOF = 4,2), odpowiadającą konsumpcji 1,54 mmol tlenu, otrzymano w obecności katalizatora SBA-15_VTS_NHPI-*g.from*. Dla materiałów *g.onto* o różnej zawartości grup NHPI wyniki przereagowania tego substratu organicznego nie przekroczyły poziomu 4,2 % (0,68 mmol tlenu) odnotowanego dla SBA-15_VTS_0.25NHPI-*g.onto*. Dodatek katalizatorów z najmniejszą zawartością grup NHPI, otrzymanych zgodnie ze strategią *g.from-Bn/onto-Bn*, znacząco nie poprawił efektywności konwersji *p*-metyloanizolu. W ich obecności odnotowano wynik zbliżony do testu bez udziału katalizatora, tj. dla mieszaniny reakcyjnej zawierającej jedynie Co(OAc)₂ z AIBN, dla którego po 24 h osiągnięto konwersję 2,4 % (0,38 mmol O₂). Użycie samego Co(OAc)₂ doprowadziło do przereagowania w tym czasie zaledwie 0,3 % *p*-metyloanizolu (0,05 mmol O₂).

W dalszej części badań podjęto próbę określenia wpływu struktury oraz charakteru chemicznego podstawników w utlenianym substracie na efektywność procesu prowadzonego wobec opracowanych katalizatorów. *P*-metyloanizol charakteryzuje się obecnością dwóch podstawników (O-CH₃ oraz grupy utlenianej -CH₃) w konformacji *para*. Badania katalityczne poszerzono jednak o związki posiadające dwa podstawniki -CH₃ przyłączone do pierścienia aromatycznego w konformacji *orto*, *meta* i *para*, które reprezentują grupę izomerów ksylenów. Dodatek katalizatora do testowanego układu reakcyjnego zawierającego substrat ksylenowy pozwala osiągnąć większą konwersję w porównaniu do układu pracującego wyłącznie z Co(OAc)₂ i AIBN, dla którego konwersja *m*-ksylenu wyniosła 1,2 % wobec, *o*-ksylenu - 2,2 % , a *p*-ksylenu - 3,0 %. W przypadku braku dodatku AIBN i katalizatora, kiedy układ zawiera wyłącznie Co(OAc)₂ osiągnane są konwersje odpowiednio 0,8 % dla *m*-ksylenu, 1,5 % dla *o*-ksylenu i 0,3 % dla *p*-ksylenu. W mieszaninach reakcyjnych z wprowadzonym katalizatorem, ko-katalizatorem oraz inicjatorem konwersje substratów obserwowane podczas utleniania *o*- i *p*-ksylenu osiągają wartości większe od 10 % (za wyjątkiem SBA-15_VTS_0.5NHPI-*g.onto-Bn*, dla którego odczytano 8,4 %) w porównaniu do *m*-ksylenu, dla którego największą konwersję 4,8 % (0,77 mmol O₂) uzyskano w obecności SBA-15_VTS_NHPI-*g.from*. Największą aktywność katalityczną w utlenianiu *p*-ksylenu 25,0 % (TON = 153,1; TOF = 6,4) i 21,3 % (229,5; 9,6) osiągnięto odpowiednio dla SBA-15_VTS_0.5NHPI-*g.onto* i SBA-15_VTS_NHPI-*g.from*.

Należy zauważyć, że przedstawione powyżej wyniki testów katalitycznych w aerobowym utlenianiu wybranych substratów aromatycznych nie odzwierciedlają rzeczywistej efektywności pracy katalizatorów. Jak przedstawiono w Rozdziale 7.2.1.3

i 7.2.2.3, w wytworzonych materiałach oznaczono różną zawartość grup NHPI. W katalizatorach serii *g.from* i *g.onto* wygenerowano większą ilość grup aktywnych (ok. 0,3 % mas. N) w porównaniu do *g.from-Bn* (0,04 % mas. N) i *g.onto-Bn* (0,17 % mas. N). Przeliczając wyniki z uwzględnieniem liczby grup NHPI, czyli oznaczając liczbę moli substratu reagujących na jednym centrum katalitycznym w czasie 1 h (TOF), największe wartości parametrów TON (615) i TOF (25,6) odnotowano przy użyciu katalizatora SBA-15_VTS_NHPI-*g.from-Bn* zapewniającego osiągnięcie po 24 h testu 11 % konwersji *p*-ksylenu. Przy utlenianiu *o*-ksylenu uzyskane konwersje substratu dla wszystkich testowanych katalizatorów oznaczono w zakresie ok. 13-19 %, z najlepszym rezultatem 19,3 % (3,1 mmol O₂, TON = 113,1; TOF = 7,3). W tym przypadku największą wartość TON (899,4) i TOF (37,5) wyznaczono dla SBA-15_VTS_0.5NHPI-*g.onto* pozwalającego osiągnąć konwersję na poziomie 16,1 % (2,5 mmol O₂).

Analizując wykreślone krzywe konwersji substratów w funkcji czasu reakcji utleniania *p*-ksylenu, można stwierdzić, że wyniki uzyskane po 24 h nie odpowiadają ustaleniu się stanu równowagi w układzie zawierającym badany katalizator. W przypadku katalizatorów polimerowych NHPI_x-co-S_y-co-DVB_z maksimum efektywności katalitycznej osiągnano między 2 a 4 godziną, po czym w kolejnych godzinach obserwowano znaczący spadek przyrostu konwersji, a zatem czas 6 h w większości przeprowadzonych testów był wystarczający do osiągnięcia maksymalnej wydajności reakcji (Rozdział 7.1). Dla odmiany wobec katalizatorów nośnikowych zsyntezowanych przy użyciu reakcji sprzęgania Hecka, w reżimie *g.from/onto/from-Bn/onto-Bn*, trudno potwierdzić podobne obserwacje (Rysunek 7-34). Analizując godzinową konsumpcję tlenu przez cały okres 24 h testu, stabilną pracą z przyrostem ok. 3-4 cm³ wykazuje SBA-15_VTS_0.5NHPI-*g.onto* i z ok. 1,5 cm³ SBA-15_VTS_1.0NHPI-*g.onto*. Co ciekawe, dla pozostałych katalizatorów w pierwszych 6 h testu odnotowuje się mniejsze przyrosty godzinowe niż w porównaniu do ostatnich 4 h testu (między 20 a 24 h testu). Przykładowo, dla SBA-15_VTS_NHPI-*g.from-Bn* przez pierwszych 6 h wartość godzinowej konsumpcji tlenu nie przekroczyła 1,4 cm³ tlenu, podczas gdy pomiędzy 20 a 24 h osiągnięto wartości w zakresie 2,8-4,2 cm³. Szczegółowe dane odnoszące się do godzinowych konsumpcji tlenu zestawiono w Tabeli 7-11.



Rysunek 7-34. Konwersja substratu odnotowana w procesie utleniania *p*-ksylenu wobec katalizatorów serii *g.from/onto/from-Bn/onto-Bn* podczas 24-godzinnych testów w 80 °C (0,1 g katalizatora, 5,0 mg AIBN, 5,0 mg $\text{Co}(\text{OAc})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, 2,0 ml *p*-ksylenu, $p(\text{O}_2) = 1 \text{ atm}$)

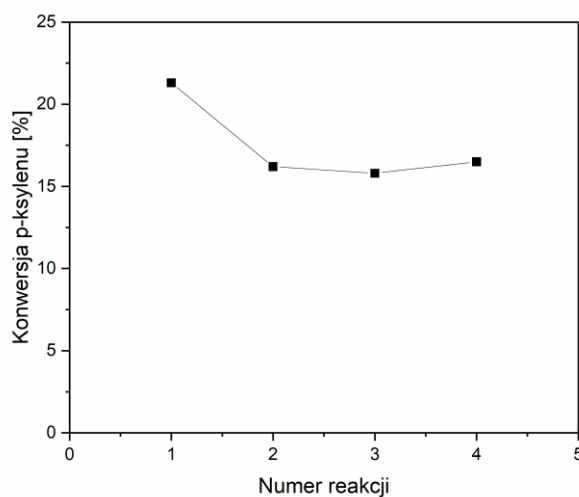
Tabela 7-11. Godzinna konsumpcja tlenu w reakcji utleniania *p*-ksylenu wobec katalizatorów serii *g.from/onto/from-Bn/onto-Bn* podczas 24-godzinnych testów w 80 °C (0,1 g katalizatora, 5,0 mg AIBN, 5,0 mg $\text{Co}(\text{OAc})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, 2,0 ml *p*-ksylenu, $p(\text{O}_2) = 1 \text{ atm}$)

t [h]	Godzinna konsumpcja tlenu [cm^3]					
	SBA-15_VTS_NHPI -g.from	SBA-15_VTS_NHPI -g.from-Bn	SBA-15_VTS_0.25 NHPI- g.onto	SBA-15_VTS_0.5 NHPI- g.onto	SBA-15_VTS_1.0 NHPI- g.onto	SBA-15_VTS_0.5NHPI -g.onto-Bn
0-1	2,4	0,4	0,8	5,6	1,8	0,8
1-2	2,8	0,8	0,8	3,6	2,0	0,8
2-3	1,6	1,2	1,2	3,2	1,4	1,2
3-4	1,8	1,4	1,2	4,4	1,8	0,4
4-5	1,4	0,8	1,4	2,6	1,2	1
5-6	5,1	0,6	2,0	2,9	1,2	0,9
20-21	4,0	2,8	2,2	4,0	1,2	1,6
21-22	3,6	2,8	2,4	3,6	1,2	2
22-23	4,0	3,4	3,0	3,2	1,8	2
23-24	3,6	4,2	2,4	4,4	1,2	2

Konieczne okazało się zatem podjęcie próby określenia wpływu wydłużenia czasu reakcji na poziom osiągniętej konwersji substratu węglowodorowego. Dla jednego z najbardziej obiecujących katalizatorów, tj. materiału SBA-15_VTS_NHPI-*g.from*, wykonano ciągły test katalityczny trwający 72 h. Po 48 h osiągnięto konwersję 26,9 %, a po 72 h nastąpił jej dalszy wzrost do poziomu 47,3 %. Tym samym można stwierdzić, że katalizator zachowuje aktywność katalityczną przez cały czas przeprowadzanego testu, nie osiągając równocześnie stanu równowagi determinującego maksymalny poziom konwersji w danych warunkach. Biorąc jednak pod uwagę potencjalną aplikacyjność opracowanych materiałów, poprzestano jednak na

czasie 24 h jako standardowym okresie prowadzenia testu, starając się znaleźć optymalny katalizator, który w narzuconych warunkach pozwoliłby na zapewnienie jak największej konwersji substratu na drodze aerobowego utleniania do odpowiednich oksygenatów.

Przetestowano ponadto możliwość wielokrotnego użycia katalizatora SBA-15_VTS_NHPI-*g.from* w utlenianiu *p*-ksylenu w 24 h testach. Po reakcji katalizator wydzielono z mieszaniny, przemywano świeżą porcją *p*-ksylenu i ponownie wprowadzono do układu reakcyjnego. Stwierdzono, że aktywność katalityczna spadła z 21,3 % (cykl 1) do 16,2 % (cykl 2). Uzyskane w kolejnych cyklach konwersje 15,8 % (cykl 3) i 16,5 % (cykl 4) wskazują na osiągnięcie efektu stabilizacji pracy katalizatora (Rysunek 7-35). Spadek konwersji obserwowany po pierwszym cyklu mógł być związany z częściowym usunięciem słabiej związanych cząsteczek fazy aktywnej (np. łącznik VTS połączony z powierzchnią z utworzeniem jednego wiązania kowalencyjnego Si-O-C). Obserwowana porównywalna zawartość 0,28 % mas. N (po cyklu 1) z 0,21 % mas. N w świeżym katalizatorze, przy wzroście stosunku $C_{\text{cał}}/N_{\text{cał}}$ z 29,2 do 35,6, wskazuje na większy udział węgla od azotu, co potwierdza zmniejszenie ilości ugrupowań przyłączonych do powierzchni nośnika. Po czwartym cyklu, zaobserwowano dalszy spadek zawartości N do 0,12 % mas., ze stosunkiem $C_{\text{cał}}/N_{\text{cał}}$ 35,4 (jak po cyklu 1).



Rysunek 7-35. Stabilność pracy katalizatora SBA-15_VTS-NHPI-*g.from* w kolejnych cyklach reakcji utleniania *p*-ksylenu podczas 24-godzinnych testów w 80 °C (0,1 g katalizatora, 5,0 mg AIBN, 5,0 mg $\text{Co}(\text{OAc})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, 2,0 ml *p*-ksylenu, $p(\text{O}_2) = 1 \text{ atm}$)

7.2.4. Podsumowanie

- Z powodzeniem zsyntezowano katalizatory zawierające grupy NHPI trwale związane z powierzchnią mezoporowatej krzemionki SBA-15 przy zastosowaniu reakcji sprzęgania Hecka.
- Opracowano dwie alternatywne ścieżki modyfikacji SBA-15 związane odpowiednio z podejściem *grafting from* (polegającym na szczepieniu halogenkowych pochodnych na powierzchni SBA-15_VTS) i *grafting onto* (polegającym na syntezie prekursorów NHPI odpowiednio zmodyfikowanych grupami etoksylanowymi, które w kolejnym etapie są osadzane na powierzchni niemodyfikowanej krzemionki).
- W celu wyeliminowania etapu formowania grup NHPI, zmniejszając tym samym liczbę przeprowadzanych modyfikacji organicznych przy udziale podłoża krzemionkowego, opracowano koncepcję bezpośredniej syntezy modyfikatorów etoksylanowych i halogenkowych z utworzonymi grupami NHPI zabezpieczonymi podstawnikiem benzylowym (podejścia *grafting onto-Bn* i *grafting from-Bn*).
- Stosując strategię *g.from* zdeponowano 14,8 % mas. fazy aktywnej z 0,15 NHPI_{cat}/g, w metodzie *g.onto* 11,2–12,4 % mas. z 0,24–0,27 mmol NHPI_{cat}/g, *g.from-Bn* 7,6 % mas. z 0,03 mmol NHPI_{cat}/g i *g.onto-Bn* 9,4 % mas. z 0,12 mmol NHPI_{cat}/g.
- Badania składu powierzchni katalizatorów techniką XPS wykazały możliwość zajścia częściowej hydrolizy grup NHPI z utworzeniem grup (C=O)NH-OH oraz uwolnieniem cząsteczek NH₂OH.
- Opracowane katalizatory testowano w aerobowym utlenianiu wybranych węglowodorów alkiloaromatycznych, tj. *p*-metyloanizolu, *o*-ksylenu, *m*-ksylenu oraz *p*-ksylenu. Największą konwersję *p*-metyloanizolu wynoszącą 9,6 % (1,5 mmol O₂, TON = 101,4; TOF = 4,2) i *m*-ksylenu 4,8 % (0,8 mmol O₂, TON = 51,6, TOF = 2,2) osiągnięto w obecności katalizatora SBA-15_VTS_NHPI-*g.from*, a dla *o*-ksylenu z konwersją 19,3 % (3,1 mmol O₂, TON = 118,6, TOF = 4,9) i *p*-ksylenu 25,0 % (4,1 mmol O₂, TON = 153,1; TOF = 6,4) przy użyciu SBA-15_VTS_0.5NHPI-*g.onto*.

- Testowane katalizatory w reakcji aerobowego utleniania *p*-ksylenu przez cały czas trwania 24 h testów wykazują ciągłą aktywność katalityczną. Wobec użycia katalizatora SBA-15_VTS_NHPI-*g.from* zaobserwowano godzinną konsumpcję tlenu między 0 a 6 h testu ok. 2 ml, a pomiędzy 20 a 24 h ok. 3,8 ml, co przekłada się na konwersję po 24 h na poziomie 21,3 %, po 48 h - 26,9 %, a 72 h - 47,3 %.
- Katalizator SBA-15_VTS_NHPI-*g.from* przetestowano w kierunku możliwości cyklicznej pracy w utlenianiu *p*-ksylenu (2 ml) uzyskując konwersję 21,3 % (cykl 1), 16,2 % (cykl 2), 15,8 % (cykl 3) i 16,5 % (cykl 4). Efektywność pracy cyklicznej katalizatora bez potrzeby regeneracji określono na poziomie ok. 16 %.

7.3. Formowanie ugrupowań N-hydroksyftalimidowych na powierzchni mezoporowatych krzemionek oparte na szczepieniu prekursora (4-chlorodimetylosililo)ftalowego

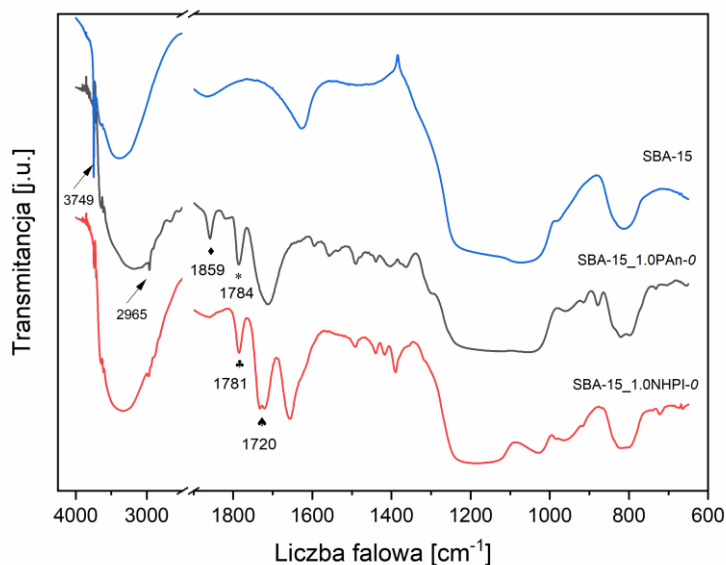
Opisane w poprzednich rozdziałach badania nad syntezą katalizatorów heterogenicznych zawierających grupy NHPI związane z nośnikiem pozwoliły na opracowanie i weryfikację skuteczności dwóch podejść skutkujących otrzymaniem katalizatorów kopolimerowych $\text{NHPI}_x\text{-co-S}_y\text{-co-DVB}_z$ oraz materiałów hybrydowych NHPI/SBA-15 zsyntetyzowanych zgodnie ze strategią *grafting from/onto/from-Bn/onto-Bn* z wykorzystaniem reakcji sprzęgania Hecka. W obu przedstawionych metodach grupy NHPI związane z nośnikiem poprzez wiązania C-C oraz Si-O-Si-C=C zapewniające trwałe połączenie modyfikatora organicznego z podłożem SiO_2 , co zagwarantowało uzyskanie znaczącej efektywności katalitycznej w reakcjach utleniania wybranych substratów węglowodorowych. Opracowane procedury syntez katalizatorów nie przyniosły jednak całkowitego rozwiązania sformułowanego problemu badawczego, który zakładał opracowanie ścieżki syntezy katalizatorów cechujących się odpowiednio dużą aktywnością oraz stabilnością pracy w omawianym procesie. O ile w katalizatorach $\text{NHPI}_x\text{-co-S}_y\text{-co-DVB}_z$ z powodzeniem udało się uformować wystarczającą ilość grup aktywnych katalitycznie, pozwalających na osiągnięcie stosunkowo dużej konwersji substratu (ok. 23 % *p*-metyloanizolu) w względnie krótkim czasie (6 h), to napotkane problemy ze sprzęganiem grup NHPI w dimery i trimery oraz matrycą polimerową, która wymagała czasu aktywacji w postaci 24 h pęcznienia, spowodowały zmianę nośnika na krzemionkę. Materiał krzemionkowy charakteryzuje się zadawalającą stabilnością termiczną, uporządkowaną, rozwiniętą strukturą porowatą ułatwiającą dyfuzję reagentów w trakcie reakcji katalitycznej oraz łatwą dostępnością immobilizowanych grup NHPI. Mankamentem katalizatorów opracowanych zgodnie ze strategią *g.from/onto* opartą na syntezie Hecka była jednak zbyt mała zawartość grup NHPI, która okazała się niewystarczająca do osiągnięcia zamierzonych efektów katalitycznych. Wykonując podsumowujący bilans wykazanych czynników, które w sposób znaczący wpływają na osiągnięcie oczekiwanej efektywności katalitycznej, w kolejnym podejściu do syntezy katalizatorów zawierających immobilizowane grupy NHPI, podjęto próbę trwałego zakotwiczenia kilkakrotnie większej ilości ugrupowań aktywnych przy ograniczeniu liczby etapów prowadzonych modyfikacji organicznych na nośniku.

7.3.1 Koncepcja syntezy katalizatorów SBA-15_xNHPI-y

Wspomniana powyżej alternatywna ścieżka syntezy katalizatorów z grupami NHPI trwale związanymi z nośnikiem krzemionkowym oparta została na trzech zasadniczych etapach. W pierwszym kroku ogrzewano 1,2-dichlorotetrametylosilan z chlorkiem kwasowym bezwodnika trimelitowego w temperaturze 135 °C w atmosferze suchego azotu do całkowitego wymieszania, po czym destylowano z dodatkiem chlorku bis(benzonitrylu) palladu(II) do otrzymania żółtej oleistej cieczy - bezwodnika (4-chlorodimetylosililo)ftalowego [161]. Następnie, modyfikator wprowadzono do zawiesiny wysuszonej krzemionki SBA-15 w bezwodnym toluenie i dodano trietyloaminę. W celu zdeponowania jak największej ilości fazy aktywnej na powierzchni SiO₂ przy osiągnięciu maksymalnej dyspersji, optymalizacji poddano ilość modyfikatora wprowadzanego do mieszaniny reakcyjnej oraz temperaturę reakcji. Modyfikator wkraplano w odpowiednim stosunku masowym do krzemionki x wynoszącym 0,1, 0,2, 0,4, 0,6, 0,8 lub 1,0, zachowując warunki bezwodne, i otrzymaną mieszaninę reakcyjną utrzymywano przez 24 h w temperaturze 0 °C, powszechnie stosowanej w reakcjach z chlorkami organicznymi [162]. W alternatywnym przypadku po wprowadzeniu modyfikatora w temperaturze 0 °C układ powoli ogrzano do 100 °C i prowadzono reakcję w czasie 24 h. Wybór temperatury 100 °C umotywowano próbą osiągnięcia wysokiego stopnia immobilizacji modyfikatora na powierzchni SBA-15. Produkt SBA-15_PAn zawierający grupy bezwodnika ftalowego aktywowano następnie do postaci NHPI w reakcji z NH₂OH·HCl w mieszaninie pirydyny i toluenu w temperaturze 80 °C. W efekcie otrzymano dwie serie katalizatorów SBA-15_xNHPI-y o różnym stosunku x , gdzie y oznacza temperaturę użytą podczas procesu graftingu (0 lub 100 °C).

7.3.2. Kontrola przebiegu syntezy katalizatorów SBA-15_xNHPI-y

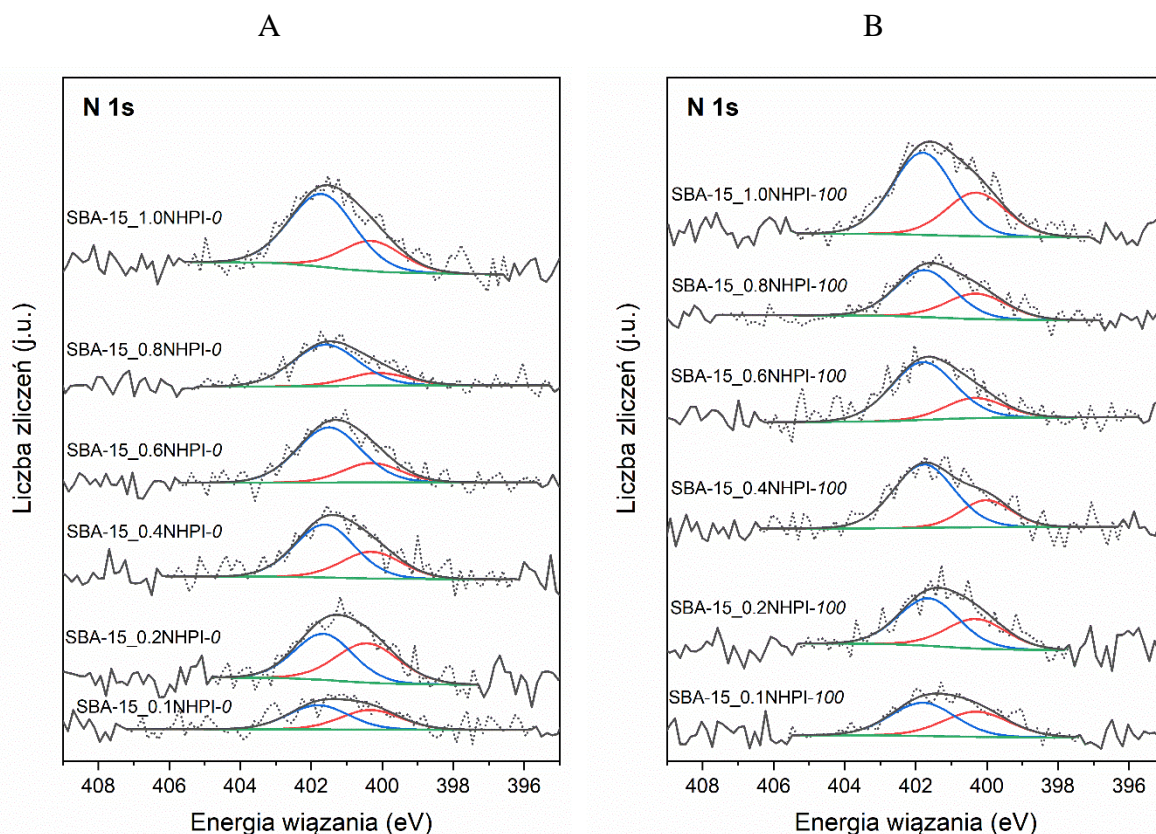
Po każdym etapie przedstawionej syntezy, otrzymany materiał charakteryzowano przy użyciu techniki DRIFT. Na Rysunku 7-36 porównano przykładowe widma SBA-15_{0.1}PAn-0 i SBA-15_{1.0}NHPI-0 po dwóch zasadniczych etapach syntezy z widmem wyjściowego nośnika SBA-15. Analizę widma FT-IR dla SBA-15 przedstawiono uprzednio w Rozdziale 7.2.1.2.



Rysunek 7-36. Widma FT-IR dla materiałów otrzymywanych w kolejnych etapach syntezy katalizatora SBA-15_1.0NHPI-0

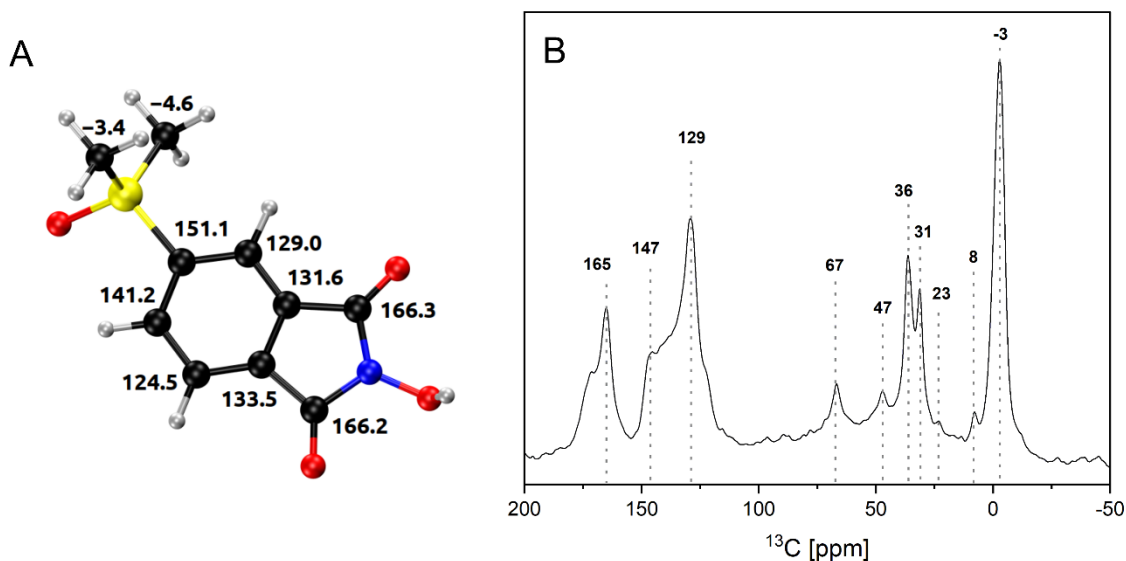
Immobilizacja bezwodnika (4-chlorodimetylosililo)ftalowego spowodowała pojawienie się w widmie SBA-15_0.1PAn-0 nowych pasm przy 1859 i 1784 cm^{-1} potwierdzających obecność ugrupowań bezwodnika ftalowego na powierzchni SiO_2 . W przypadku finalnej postaci katalizatora SBA-15_1.0NHPI-0) w zarejestrowanym widmie FT-IR odnaleźć można pasma przy 1781 i 1720 cm^{-1} charakterystyczne dla drgań cyklicznego imidu. Oprócz tego, w widmach materiałów poddanych graftingowi, widoczne jest pasmo przy 2965 cm^{-1} pochodzące od drgań $\text{C}(\text{sp}^3)\text{-H}$ występujących w dwóch podstawnikach metylowych obecnych przy atomie krzemu w bezwodniku (4-chlorodimetylosililo)ftalowym, które pozostają w strukturze po etapie immobilizacji.

Obecność grup NHPI na powierzchni katalizatorów SBA-15_xNHPI-y została również potwierdzona na podstawie analiz XPS. Na Rysunku 7-37A przedstawiono widma XPS N 1s zmierzone dla materiałów serii SBA-15_xNHPI-0, a na Rysunku 7-37B dla serii SBA-15_xNHPI-100. W zarejestrowanych widmach dla obu serii katalizatorów obok charakterystycznego pik przy $E_b = 401,6 \text{ eV}$ przypisywanego N w N-OH [113] odnotowano dodatkowy pik przy 404,4 eV, który tłumaczono uprzednio powstawaniem grup $(\text{C}=\text{O})\text{NH-OH}$ (Schemat 7-6) [89].



Rysunek 7-37. Widma XPS N 1s dla katalizatorów serii SBA-15_xNHPI-0 (A) oraz SBA-15_xNHPI-100 (B)

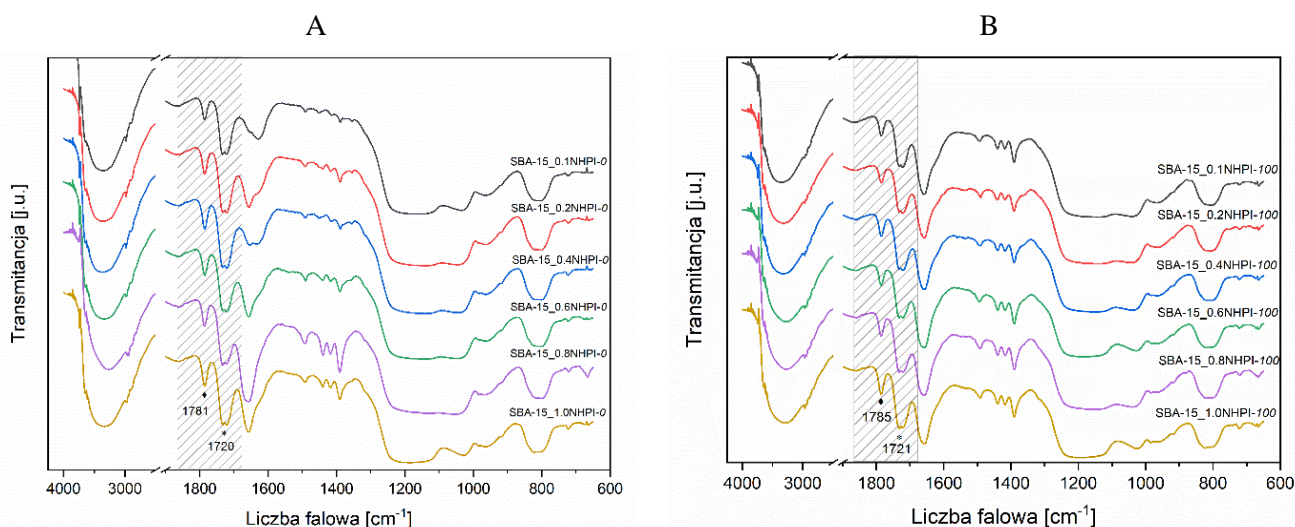
Identyfikację grup NHPI oraz sposobu połączenia organicznego modyfikatora ($\text{OSi}(\text{CH}_3)_2\text{NHPI}$) z powierzchnią krzemionki przeprowadzono w oparciu o pomiary metodą spektroskopii NMR. Przykładowe widmo ^{13}C NMR dla katalizatora SBA-15_{1.0}NHPI-0 (Rysunek 7-38B) zestawiono z teoretycznymi wartościami przesunięć chemicznych obliczonymi przy zastosowaniu metod chemii kwantowej dla modelowej cząsteczki modyfikatora $\text{OSi}(\text{CH}_3)_2\text{NHPI}$ zakotwiczonego na powierzchni krzemionki SBA-15 (Rysunek 7-38A). Przesunięcie chemiczne odczytane z zarejestrowanego widma ^{13}C NMR dla połączenia C-Si wynoszące 147 ppm odpowiada wartości modelowej 151,1 ppm i pozwala na potwierdzenie skuteczności opisanej metody w depozycji grup NHPI na powierzchni krzemionki. Stwierdzono ponadto występowanie przy 165 ppm piku charakterystycznego dla atomu C w grupie karbonylowej C=O obecnej w strukturze NHPI, (wartości teoretyczne 166,2 i 166,3 ppm), co stanowi dodatkowy dowód na utworzenie aktywnych grup NHPI.



Rysunek 7-38. Model zsyntezowanej struktury $\text{OSi}(\text{CH}_3)_2\text{-NHPI}$ z wartościami przesunięć chemicznych obliczonymi metodami chemii kwantowej (A) oraz widmo ^{13}C NMR dla SBA-15_1.0NHPI-0 (B)

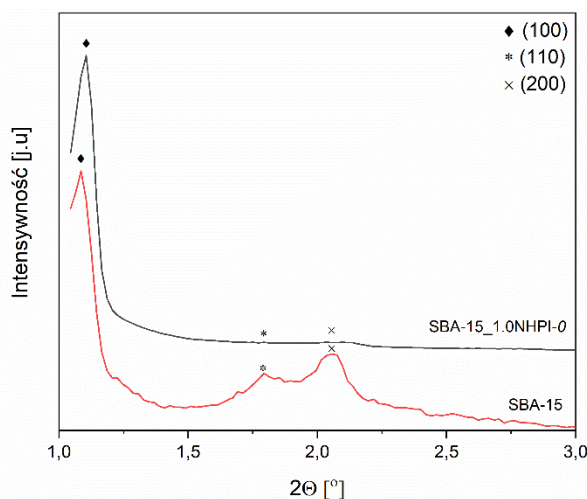
7.3.3. Charakterystyka fizykochemiczna katalizatorów SBA-15_xNHPI-y

Dla dwóch opracowanych serii katalizatorów SBA-15_xNHPI (0 i 100 °C) o różnej zawartości zdeponowanej fazy organicznej ($x = 0,1-1,0$) zebrano widma DRIFT, które przedstawiono odpowiednio na Rysunku 7-39A (seria SBA-15_xNHPI-0) oraz Rysunku 7-39B (seria SBA-15_xNHPI-100). Zaobserwowano wzrost intensywności pasm przypisywanych grupom NHPI, tj. sygnałów przy 1781 i 1721 cm^{-1} (SBA-15_xNHPI-0) lub przy 1785 i 1721 cm^{-1} (SBA-15_xNHPI-100) pochodzących od drgań rozciągających grupy C=O, co odzwierciedla zamierzony efekt wygenerowania coraz większej ilości centrów aktywnych w katalizatorach.



Rysunek 7-39. Widma FT-IR dla katalizatorów z serii SBA-15_xNHPI-0 (A) i SBA-15_xNHPI-100 (B)

Krzemionkę SBA-15 oraz katalizator SBA-15_1.0NHPI-100 poddano badaniom rentgenostrukturalnym w zakresie niskokątowym. Zebrane dyfraktogramy pokazano na Rysunku 7-40. W obu przypadkach na obrazach dyfrakcyjnych odczytano wyraźne refleksy odpowiadające płaszczyznom (100), (110) oraz (200), potwierdzające obecność ukształtowanej heksagonalnie struktury porowatej nośnika SBA-15. Zaobserwowany spadek intensywności pików dyfrakcyjnych dla próbki po modyfikacji wynika ze zdeponowania fazy organicznej na całej powierzchni nieorganicznej matrycy. Należy jednak podkreślić, że zachowanie charakterystycznych refleksów po etapie szczepienia bezwodnika (4-chlorodimetylosililo)ftalowego oraz późniejszej aktywacji do postaci grup NHPI, nie wpłynęło destrukcyjnie na strukturę SBA-15.



Rysunek 7-40. Dyfraktogramy rentgenowskie materiałów SBA-15 oraz SBA-15_1.0NHPI-100 zarejestrowane w zakresie niskokątowym

Dla dwóch opracowanych serii katalizatorów SBA-15_xNHPI-y określono zawartość fazy organicznej zdeponowanej na materiale krzemionkowym w oparciu o wyniki pomiarów termogravimetrycznych (Tabela 7-12). Dla materiałów o najmniejszym udziale modyfikatora 0,1 wprowadzono 8,4 % (SBA-15_0.1NHPI-0) i 8,0 % mas. (SBA-15_0.1NHPI-100) z odpowiednio wysoką wydajnością procesu szczepienia wynoszącą odpowiednio 92,4 % i 88,0 %. Dwukrotny wzrost ilości użytego modyfikatora (dla stosunku 0,2) spowodował znaczący wzrost ilości immobilizowanych indywiduów organicznych do 13,7 (SBA-15_0.2NHPI-0) i 12,5 % mas. (SBA-15_0.2NHPI-100) z zachowaniem wysokich wydajności szczepienia, odpowiednio 82,2 i 75,0 %. Dalsze zwiększenie stosunku masowego modyfikator/SBA-15 do zakresu 0,4-1,0 nie wpłynęło znacząco na przyrost udziału fazy organicznej w katalizatorze. Oznaczone zawartości części organicznej dla omawianych katalizatorów zawierają się w zakresie 12,6-15,3 % (seria SBA-15_xNHPI-0) oraz 12,9-15,8 %

mas. (seria SBA-15_xNHPI-100), co przekłada się na znaczny spadek wydajności immobilizacji do poziomu 28,0 % (SBA-15_1.0NHPI-0) i 31,5 % (SBA-15_0.8NHPI-100). Największą zawartość fazy organicznej w każdej z serii reprezentują katalizatory SBA-15_0.6NHPI-0 (15,3 % mas.) oraz SBA-15_1.0NHPI-100 (15,8 % mas.). Można zatem stwierdzić, że efekt wysycenia powierzchni SBA-15 modyfikatorem otrzymuje się już dla stosunku 0,2, a dalszy wzrost ilości wprowadzanego modyfikatora nieznacznie zwiększa ilość immobilizowanych grup organicznych.

Tabela 7-12. Wyniki analizy termogravimetrycznej dla katalizatorów serii SBA-15_xNHPI-0 i SBA-15_xNHPI-100

Materiał	Zawartość fazy organicznej [% mas.]	W _{im} * [%]
SBA-15_0.1NHPI-0	8,4	92,4
SBA-15_0.2NHPI-0	13,7	82,2
SBA-15_0.4NHPI-0	12,6	44,1
SBA-15_0.6NHPI-0	15,3	40,8
SBA-15_0.8NHPI-0	13,5	30,4
SBA-15_1.0NHPI-0	14,0	28,0
SBA-15_0.1NHPI-100	8,0	88,0
SBA-15_0.2NHPI-100	12,5	75,0
SBA-15_0.4NHPI-100	12,9	45,2
SBA-15_0.6NHPI-100	14,7	39,2
SBA-15_0.8NHPI-100	14,0	31,5
SBA-15_1.0NHPI-100	15,8	31,6

W_{im}* [%] – wydajność immobilizacji modyfikatora

Przy użyciu analizy elementarnej oznaczono zawartość C i N w objętości badanych katalizatorów oraz analogicznie na powierzchni przy zastosowaniu techniki XPS. Otrzymane wyniki zebrano w Tabeli 7-13 oraz przedstawiono dodatkowo graficzne zestawienie wartości C_{cał}, C_{pow} oraz N_{cał}, N_{pow} na Rysunku 7-41A (SBA-15_xNHPI-0) oraz Rysunku 7-41B (SBA-15_xNHPI-100).

Dla każdego katalizatora z serii SBA-15_xNHPI-0 oznaczona zawartość N_{cał} nie przekroczyła 1 % mas. W zakresie stosunków masowych modyfikator/SBA-15 0,1-0,8 wartość N_{cał} mieściła się w zakresie od 0,40 do 0,58 % mas., a N_{pow} od 0,26 do 0,41 % mas. W każdym z materiałów oznaczono mniejszą zawartość N_{pow} od N_{cał} wskazując na depozycję grup NHPI w całej objętości materiału, zarówno na powierzchni, jak i w porach krzemionki. Najmniejszą zawartość N_{cał} i C_{cał} odnotowano dla SBA-15_0.1NHPI-0 (N_{cał} = 0,42 % mas., N_{pow} = 0,26 % mas.), a największą dla SBA-15_1.0NHPI-0 (N_{cał} = 0,74 % mas., N_{pow} = 0,55 % mas.) z zawartością grup NHPI 0,53 mmol/g w objętości katalizatora, w tym 0,39 NHPI_{pow}/g. Analizując wyniki zamieszczone w Tabeli 7-13 oraz na Rysunku 7-41A, można zaobserwować wzrost zawartości C_{cał} i C_{pow} wraz ze wzrostem użytego stosunku masowego modyfikatora do

SBA-15 od 0,1 do 0,2, po którym osiągnięto *plateau* z wyjątkiem katalizatora SBA-15_0.8NHPI-0, dla którego oznaczono mniejsze wartości od omawianego trendu. Warto zauważyć, że uzyskane wyniki korespondują z wynikami zawartości fazy organicznej określonej pomiarami termogravimetrycznymi, dla których stwierdzono efekt wysycenia powierzchni SBA-15 modyfikatorem od stosunku 0,2. Wyznaczone stosunki $C_{\text{cał}}/N_{\text{cał}}$ i $C_{\text{pow}}/N_{\text{pow}}$ w porównaniu do teoretycznej wartości $C_{\text{teo}}/N_{\text{teo}}$ (10,0) są nieznacznie większe, co wskazuje na większy udział C od N w części organicznej zsyntezowanych materiałów. Zbliżone wartości odczytano dla materiału SBA-15_1.0NHPI-0, odpowiednio $C_{\text{cał}}/N_{\text{cał}}=11,8$ i $C_{\text{pow}}/N_{\text{pow}}=10,3$.

Tabela 7-13. Zawartość C i N na powierzchni oraz w całej objętości katalizatorów SBA-15_xNHPI-y

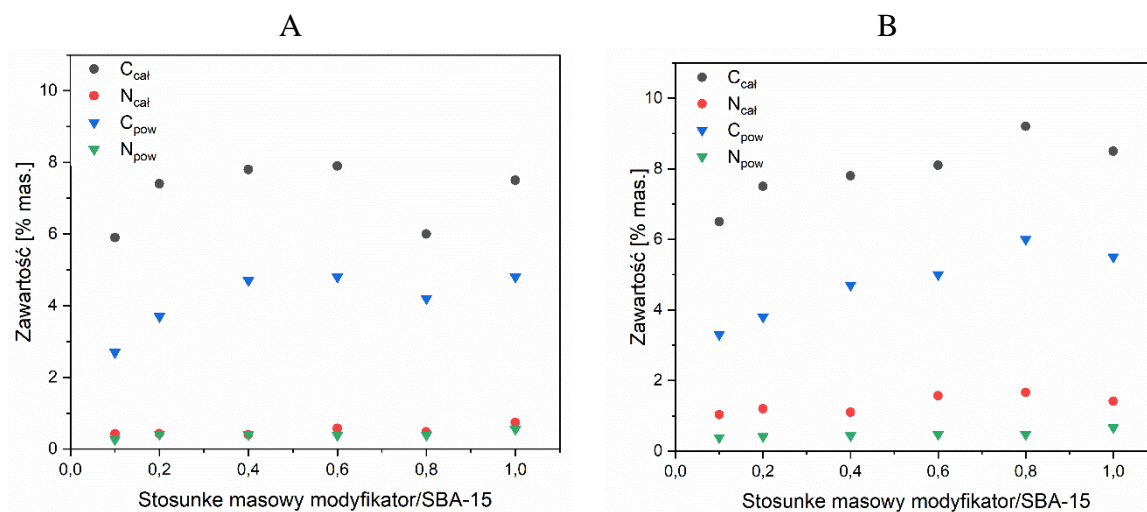
Materiał	Zawartość [% mas.]						Stosunek molowy			Zawartość N [mmol/g]	
	$N_{\text{cał}}^a$	$C_{\text{cał}}^a$	N_{teo}	C_{teo}	N_{pow}^b	C_{pow}^b	$C_{\text{cał}}/N_{\text{cał}}$	$C_{\text{teo}}/N_{\text{teo}}$	$C_{\text{pow}}/N_{\text{pow}}$	$N_{\text{cał}}$	N_{pow}
SBA-15_0.1NHPI-0	0,42	5,9	0,6	5,0	0,26	2,7	16,5	10,0	12,4	0,30	0,18
SBA-15_0.2NHPI-0	0,43	7,4	1,1	9,1	0,41	3,7	20,2	10,0	10,5	0,30	0,29
SBA-15_0.4NHPI-0	0,40	7,8	1,8	15,6	0,40	4,7	22,9	10,0	13,7	0,28	0,29
SBA-15_0.6NHPI-0	0,58	7,9	2,4	20,4	0,38	4,8	15,8	10,0	14,7	0,42	0,27
SBA-15_0.8NHPI-0	0,48	6,0	2,8	24,2	0,39	4,2	14,4	10,0	12,7	0,34	0,28
SBA-15_1.0NHPI-0	0,74	7,5	3,2	27,2	0,55	4,8	11,8	10,0	10,3	0,53	0,39
SBA-15_0.1NHPI-100	1,03	6,5	0,6	5,0	0,38	3,3	7,4	10,0	10,2	0,74	0,27
SBA-15_0.2NHPI-100	1,20	7,5	1,1	9,1	0,41	3,8	7,3	10,0	10,9	0,86	0,29
SBA-15_0.4NHPI-100	1,10	7,8	1,8	15,6	0,44	4,7	8,2	10,0	12,4	0,79	0,31
SBA-15_0.6NHPI-100	1,57	8,1	2,4	20,4	0,47	5,0	6,0	10,0	12,5	1,12	0,33
SBA-15_0.8NHPI-100	1,66	9,2	2,8	24,2	0,47	6,0	6,5	10,0	14,8	1,19	0,34
SBA-15_1.0NHPI-100	1,41	8,5	3,2	27,2	0,66	5,5	7,0	10,0	9,8	1,01	0,47

^a określone z wykorzystaniem analizy elementarnej (EA) (cał – zawartość całkowita)

^b określone z wykorzystaniem techniki XPS (pow – zawartość powierzchniowa)

W drugiej z serii katalizatorów SBA-15_xNHPI-100 oznaczona zawartość $N_{\text{cał}}$ przekroczyła 1 % mas., osiągając dla $x < 0,6$ wartości do 1,2 % mas., a przy większych x do ok. 1,7 % mas. Największą zawartość $N_{\text{cał}}=1,66$ % mas. w tej serii zaobserwowano dla materiału o założonym stosunku masowym modyfikatora do krzemionki 0,8 (SBA-15_0.8NHPI-100), natomiast największy udział grup NHPI na powierzchni $N_{\text{pow}}=0,66$ % mas. odczytano dla SBA-15_1.0NHPI-100. Dla materiałów o stosunku modyfikator/SBA-15 w zakresie 0,1-0,8 odnotowano zbliżone wartości N_{pow} wynoszące od 0,38 do 0,47 % mas. Podobnie jak w przypadku wcześniej omawianej serii SBA-15_xNHPI-0 zaobserwowano osiągnięcie *plateau* na krzywej zależności $C_{\text{cał}}$ i C_{pow} od stosunku modyfikatora do SBA-15 od 0,2, z wyjątkiem katalizatora SBA-15_0.8NHPI-100, dla którego oznaczono większe wartości od omawianego trendu. Wyznaczony stosunek $C_{\text{cał}}/N_{\text{cał}}$ jest mniejszy od teoretycznej wartości $C_{\text{teo}}/N_{\text{teo}}=10$, co wskazuje na większy udział azotu od węgla w materiałach, spowodowany prawdopodobnie następującą hydrolizą słabiej związanych grup NHPI z powierzchnią

krzemionki. Natomiast wobec C_{pow}/N_{pow} zaobserwowano zbliżone wartości do teoretycznego stosunku C_{teo}/N_{teo} .



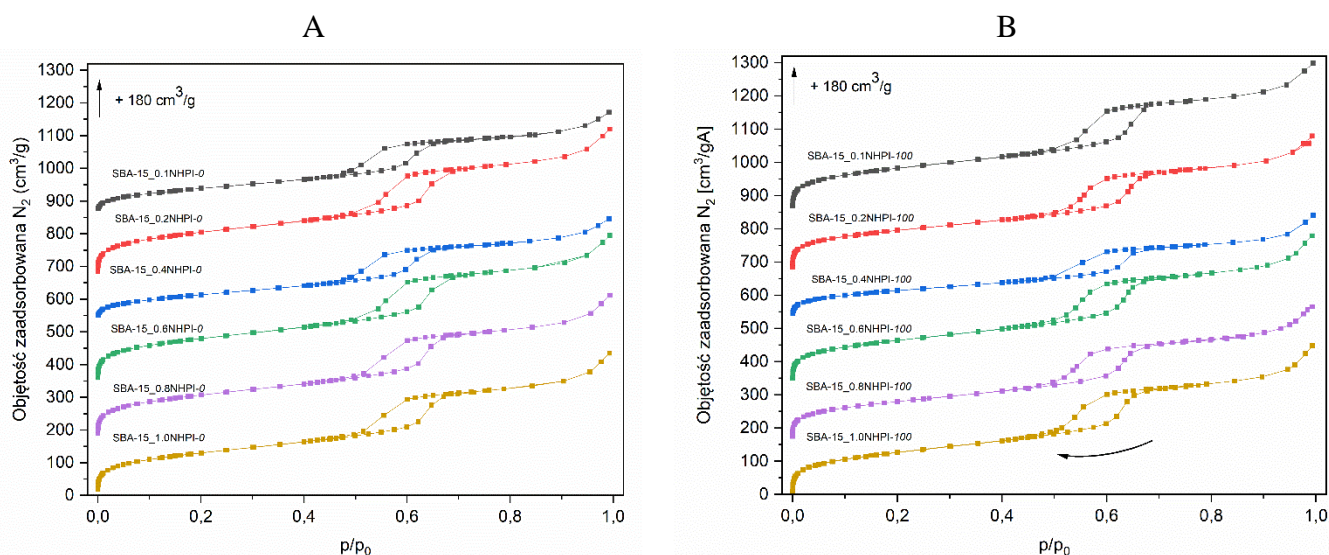
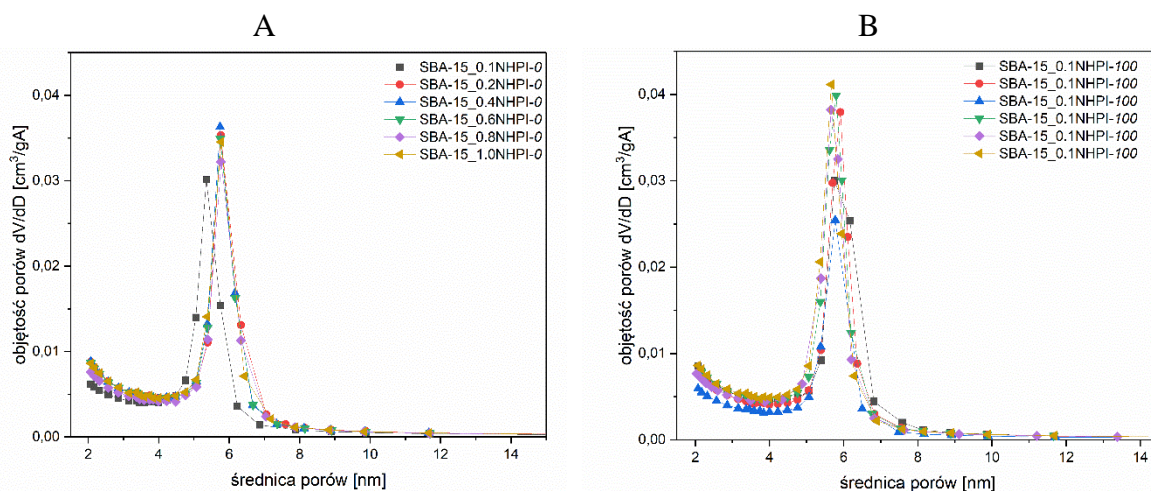
Rysunek 7-41. Wyznaczone zawartości C_{cat} , N_{cat} , C_{pow} i N_{pow} dla katalizatorów SBA-15_xNHPI-0 (A) i SBA-15_xNHPI-100 (B)

Analizę właściwości teksturalnych katalizatorów wykonano w oparciu o badania metodą niskotemperaturowej adsorpcji azotu (Tabela 7-14). Powierzchnie właściwe serii materiałów SBA-15_xNHPI-0 mieszczące się w zakresie $473\text{--}507\text{ m}^2/\text{g}$ są nieznacznie większe od tych charakteryzujących preparaty SBA-15_xNHPI-100 o odpowiadających stosunkach masowych, ale uzyskanych poprzez szczepienie wykonane w temperaturze $100\text{ }^\circ\text{C}$ ($396\text{--}480\text{ m}^2/\text{g}$). W przypadku pozostałych opisanych parametrów teksturalnych (w tym V_{total} , V_{mezo} , V_{micro}) nie uwidacznia się wyraźnie wpływ temperatury etapu graftingu. Objętości porów są zbliżone i wynoszą odpowiednio ok. $0,6\text{--}0,7\text{ cm}^3/\text{g}$ w przypadku całkowitej objętości porów, ok. $0,5\text{--}0,6\text{ cm}^3/\text{g}$ - objętości mezoporów i $0,01\text{--}0,05\text{ cm}^3/\text{g}$ - objętości mikroporów. Dla serii SBA-15_xNHPI-100 zauważyć można jedynie nieznaczne większe wysycenie mikroporów.

Zmierzone izotermy adsorpcji N_2 dla serii katalizatorów SBA-15_xNHPI-0 złożono na Rysunku 7-42A, podczas gdy dla SBA-15_xNHPI-100 na Rysunku 7-42B. Dodatkowo, na Rysunku 7-43A oraz Rysunku 7-43B przedstawiono rozkład wielkości porów odpowiednio dla materiałów SBA-15_xNHPI-0 i SBA-15_xNHPI-100. Przebieg izoterm należy zaliczyć do typu IV zgodnie z klasyfikacją przyjętą przez IUPAC z charakterystyczną pętlą histerezy typu H1 (materiały mezoporowate o cylindrycznym kształcie porów). Wąski rozkład średnic porów z wyraźnie uwidocznionym maksimum dowodzi, że immobilizacja ugrupowań NHPI nie poskutkowała destrukcją struktury porowatej SBA-15.

Tabela 7-14. Parametry teksturalne katalizatorów SBA-15_xNHPI-0 i SBA-15_xNHPI-100

Materiał	Parametry teksturalne			
	S_{BET} [m^2/g]	V_{meso} [cm^3/g]	V_{micro} [cm^3/g]	V_{total} [cm^3/g]
SBA-15_0.1NHPI-0	503	0,62	0,05	0,70
SBA-15_0.2NHPI-0	507	0,62	0,04	0,70
SBA-15_0.4NHPI-0	497	0,60	0,04	0,68
SBA-15_0.6NHPI-0	473	0,59	0,03	0,67
SBA-15_0.8NHPI-0	406	0,56	0,03	0,62
SBA-15_1.0NHPI-0	483	0,60	0,03	0,68
SBA-15_0.1NHPI-100	481	0,61	0,03	0,69
SBA-15_0.2NHPI-100	420	0,56	0,02	0,62
SBA-15_0.4NHPI-100	317	0,50	0,01	0,55
SBA-15_0.6NHPI-100	453	0,66	0,02	0,68
SBA-15_0.8NHPI-100	396	0,55	0,01	0,61
SBA-15_1.0NHPI-100	463	0,62	0,01	0,69

Rysunek 7-42. Izotermi adsorpcji-desorpcji N₂ dla katalizatorów SBA-15_xNHPI-0 (A) i SBA-15_xNHPI-100 (B)

Rysunek 7-43. Rozkład wielkości porów dla katalizatorów SBA-15_xNHPI-0 (A) i SBA-15_xNHPI-100 (B)

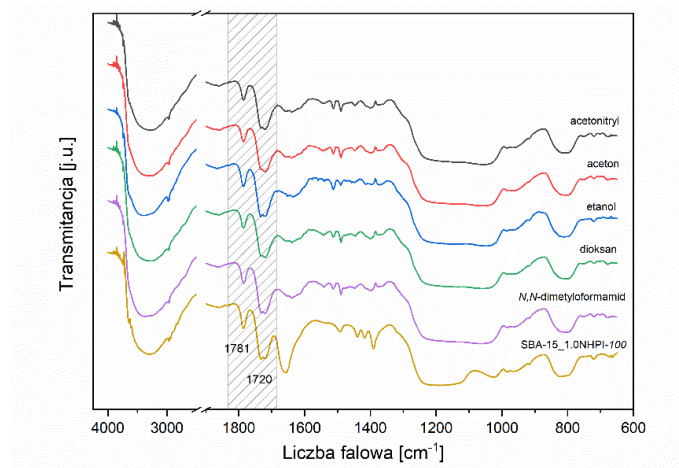
Przebadano ponadto stabilność fazy aktywnej immobilizowanej na powierzchni krzemionki. W tym celu wybrany katalizator SBA-15_1.0NHPI-100 wprowadzono do środowiska wybranych rozpuszczalników organicznych – acetonitrylu, acetonu, etanolu, dioksanu lub *N,N*-dimetyloformamidu i pozostawiono mieszając w temperaturze 25 °C przez 24 h. Następnie katalizator wydzielono, przemyto świeżą porcją rozpuszczalników stosowanych do oczyszczania katalizatora po reakcji aminacji bezwodnika ftalowego do postaci *N*-hydroksyftalimidu, czyli mieszaniną wody destylowanej z dimetyloformamidem (v:v, 1:1), dimetyloformamidem, tetrahydrofuranem, octanem etylu i eterem dietylowym, wysuszono oraz poddano analizie fizykochemicznej. Wyniki badań metodami analizy elementarnej oraz termogravimetrycznej zebrano w Tabeli 7-15. Świeży katalizator SBA-15_1.0NHPI-100 zawierał 1,41 % mas. N oraz 8,5 % mas. C (stosunek $C_{cat}/N_{cat} = 7,0$) przy całkowitej zawartości fazy organicznej wynoszącej 15,8 % mas.. Wyniki analizy składu pierwiastkowego po płukaniu w wybranym rozpuszczalniku wykazały niewielki spadek zawartości N oraz C w materiale, skutkujący niewielkim wzrostem stosunku molowego C_{cat}/N_{cat} do wartości z zakresu 7,8-9,4. Największy wzrost do 9,4 odnotowano po płukaniu katalizatora w acetonie. Wyniki analizy TG korespondują z danymi pochodzącymi z pomiarów EA. Największy spadek zawartości fazy organicznej zaobserwowano po kontakcie z acetonem (do 12 % mas. czyli ubytek ok. 24 %), najmniejszy dla dioksanu (15,0 % mas.). Katalizatory po procesie starzenia w wybranych rozpuszczalnikach scharakteryzowano również przy użyciu metody DRIFT. Na każdym z widm odczytano pasma charakterystyczne przy 1785 i 1721 cm^{-1} potwierdzające obecność struktury imidowej (Rysunek 7-44). Wykonane eksperymenty dowiodły zatem, że większość immobilizowanych grup NHPI jest na tyle trwale związana z powierzchnią krzemionki, że jedynie niewielka ich część może ulegać usuwaniu w wyniku kontaktu z rozpuszczalnikami organicznymi. Nie można wykluczyć, że widoczne zmiany w składzie katalizatora związane są częściowo z odpłukaniem pewnych ilości pozostałości reagentów stosowanych w trakcie modyfikacji organicznych.

Tabela 7-15. Zawartość i skład fazy aktywnej w katalizatorze SBA-15_1.0NHPI-100 po 24 h płukaniu w wybranych rozpuszczalnikach organicznych

Rozpuszczalnik	N_{cat}^a [% mas.]	C_{cat}^a [% mas.]	Stosunek molowy C_{cat}/N_{cat}	Całkowita zawartość fazy organicznej [% mas.] ^b
Acetonitryl	0,94	6,35	7,9	14,6
Aceton	0,78	6,29	9,4	12,5
Etanol	0,74	5,80	9,1	12,0
Dioksan	1,00	6,82	8,0	15,0
<i>N,N</i> -dimetyloformamid	1,21	8,06	7,8	14,9

^a określone pomiarami analizy elementarnej (EA)

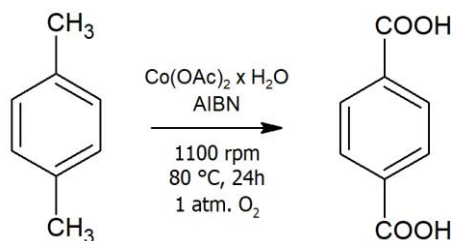
^b określone przy wykorzystaniu metody analizy termogravimetrycznej (TG)



Rysunek 7-44. Widma FT-IR dla katalizatora SBA-15_1.0NHPI-100 po 24 h płukaniu w wybranych rozpuszczalnikach organicznych

7.3.4. Wyniki testów katalitycznych

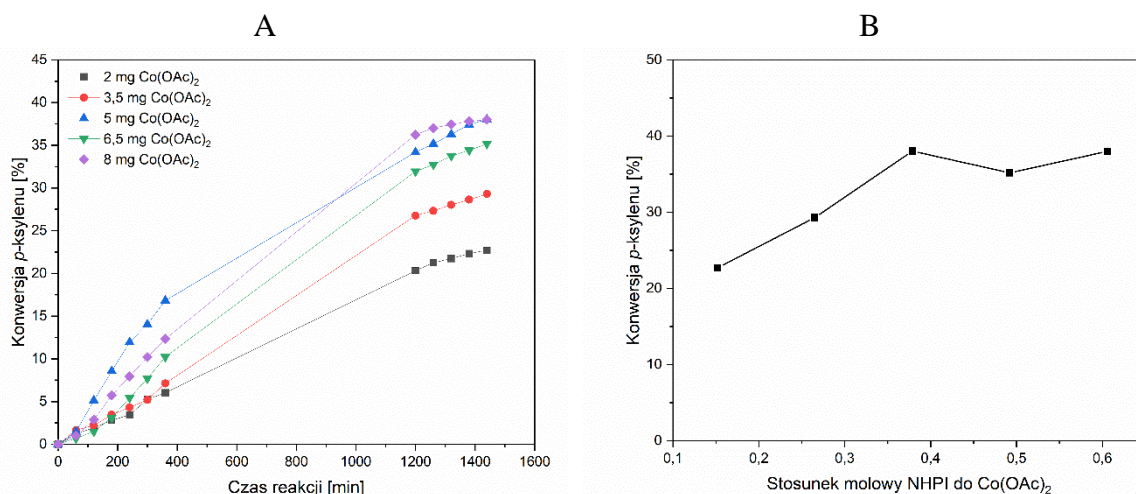
Aktywność katalityczną opracowanych katalizatorów z serii SBA-15_xNHPI-0 oraz SBA-15_xNHPI-100 zbadano w testowej reakcji aerobowego utleniania *p*-ksylenu do kwasu tereftalowego (Schemat 7-7). Reakcję prowadzono bez dodatku rozpuszczalnika w układzie omówionym we wcześniejszych rozdziałach, czyli w obecności soli Co(II) ($\text{Co}(\text{OAc})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) pełniącej rolę katalizatora pomocniczego oraz AIBN jako inicjatora. O ile dla katalizatorów kopolimerowych NHPI_x-co-S_y-co-DVB_z aktywność katalityczną przeanalizowano głównie w oparciu o wyniki utleniania *p*-metyloanizolu, to w przypadku katalizatorów hybrydowych otrzymanych z wykorzystaniem strategii *grafting from/onto/from-Bn/onto-Bn* przetestowano dodatkowo izomery ksylenu. W oparciu o wyniki przedyskutowane we wcześniejszych fragmentach pracy, stwierdzono, że największą konwersję substratu otrzymuje się w reakcji utleniania *p*-ksylenu, dlatego do dalszych badań wybrano właśnie ten substrat jako odpowiedni weryfikator aktywności tej klasy katalizatorów.



Schemat 7-7. Modelowa reakcja utleniania *p*-ksylenu

Przed przystąpieniem do zasadniczej części badań nad katalizatorami z dwóch opracowanych serii SBA-15_xNHPI-y, wykonano przy użyciu wytypowanego katalizatora

SBA-15_1.0NHPI-0 pilotażowe testy służące optymalizacji warunków procesu. Początkowo ustalono ilość użytego katalizatora, która wyniosła każdorazowo 100 mg, inicjatora AIBN - 5 mg i utlenianego *p*-ksylenu - 2 ml, jak również czas trwania reakcji na 24 h. Jako punkt wyjścia przyjęto również 80 °C jako temperaturę, w której zgodnie ze wskazaniem literatury powinna być osiągana największa wydajność reakcji, a powyżej której staje się prawdopodobny rozkład grup NHPI następujący wskutek samorozkładu generowanych rodników PINO [148] [152]. W przyjętych warunkach wykonano testy dla różnych stosunków molowych NHPI/Co(OAc)₂ w zakresie 1,5:10 (masa Co(OAc)₂ = 2 mg) – 6:10 (8 mg). Wartość konwersji powyżej 30 % uzyskano dla stosunków większych niż 2,6:10 (3,5 mg), w tym największą wydajność (ok. 38 %) dla reakcji poprowadzonej przy stosunkach 3,8:10 (5 mg) oraz 6:10 (8 mg) (Rysunek 7-45B). Przebieg krzywych kinetycznych konwersji *p*-ksylenu (Rysunek 7-45A), zwłaszcza ostatnich punktów, wskazuje, że w przypadku użycia zbyt dużej ilości Co(OAc)₂ (8 mg) reakcja katalityczna w ostatnim etapie silnie wyhamowuje, co w przypadku dodatku 5 mg katalizatora pomocniczego nie jest obserwowane. Dla mniejszych zawartości Co(OAc)₂ wydajność reakcji nie przekroczyła 30 %, utrzymując się po 24 h na poziomie 22,7 % (2,6:10) i 29,3 % (1,5:10) (Tabela 7-16). Na tej podstawie przyjęto optymalną ilość 5 mg katalizatora Co(OAc)₂ wprowadzanego do układu reakcyjnego.

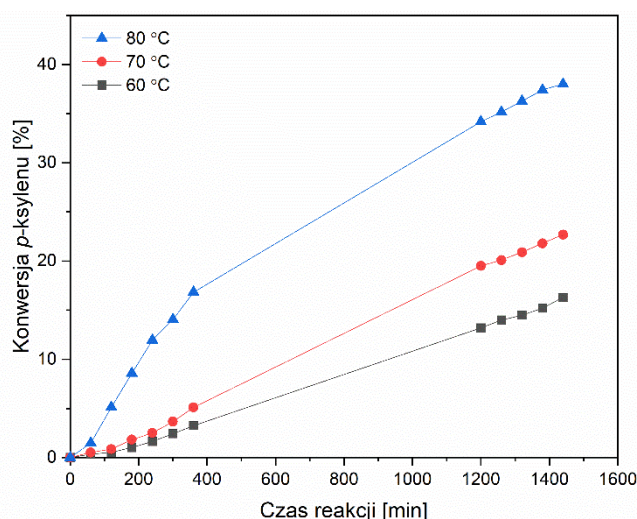


Rysunek 7-45. Konwersja substratu podczas utleniania *p*-ksylenu wobec katalizatora SBA-15_1.0NHPI-0 w czasie 24 godzinnych testów w temperaturze 80 °C (0,1 g SBA-15_1.0NHPI-0, 5,0 mg AIBN, 2,0 ml *p*-ksylenu, $p(\text{O}_2) = 1 \text{ atm}$) z dodatkiem $\text{Co}(\text{OAc})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ w ilości od 2 mg do 8 mg (A) oraz wykres zależności konwersji substratu otrzymywanej po zakończeniu testu w reakcji utleniania *p*-ksylenu od stosunku molowego NHPI/Co(OAc)₂

Tabela 7-16. Wyniki optymalizacji reakcji utleniania *p*-ksylenu wobec katalizatora SBA-15_1.0NHPI-0 podczas 24 godzinnych testów w temperaturze z zakresu 60-80 °C (0,1 g SBA-15_1.0NHPI-0, 5,0 mg AIBN, 2-8 mg Co(OAc)₂, 2,0 ml *p*-ksylenu, p(O₂) = 1 atm)

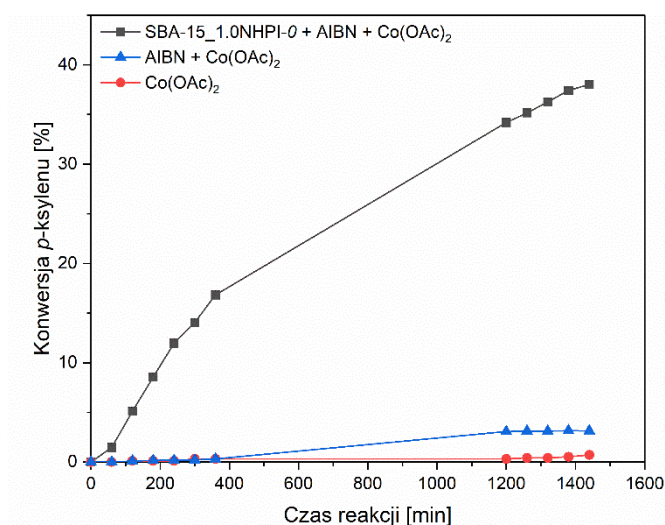
Katalizator	Wyniki utleniania <i>p</i> -ksylenu				
	V_{O_2} [cm ³]	n_{O_2} [mmol]	Konwersja [%]	TON	TOF
SBA-15_1.0NHPI-0_80°C_2.0mg Co(OAc) ₂	89,8	3,7	22,7	69,6	2,9
SBA-15_1.0NHPI-0_80°C_3.5mg Co(OAc) ₂	115,8	4,7	29,3	89,8	3,7
SBA-15_1.0NHPI-0_80°C_5.0mg Co(OAc) ₂	150,3	6,2	38,0	116,5	4,9
SBA-15_1.0NHPI-0_80°C_6.5mg Co(OAc) ₂	139,0	5,7	35,2	107,8	4,5
SBA-15_1.0NHPI-0_80°C_8.0mg Co(OAc) ₂	150,2	6,2	38,0	116,5	4,9
SBA-15_1.0NHPI-0_80°C_5.0mg Co(OAc) ₂	150,3	6,2	38,0	116,5	4,9
SBA-15_1.0NHPI-0_70°C_5.0mg Co(OAc) ₂	89,7	3,7	22,7	69,5	2,9
SBA-15_1.0NHPI-0_60°C_5.0mg Co(OAc) ₂	64,4	2,6	16,3	50,0	2,1

Mając ustaloną optymalną zawartość katalizatora pomocniczego w relacji do utlenianego substratu organicznego powrócono do kwestii doboru odpowiedniej temperatury reakcji katalitycznej. W szczególności poszukiwano odpowiedzi na pytanie, czy w niższych temperaturach można uzyskać równie dużą efektywność przebiegu procesu, co sprzyjałoby zmniejszeniu nakładów energetycznych. Wykonano testy w trzech temperaturach 60, 70 oraz 80 °C, otrzymując po 24 h odpowiednio 16,3, 22,7 oraz 38,0 % konwersji (Tabeli 7-16). Krzywe kinetyczne konwersji substratu podczas utleniania *p*-ksylenu przedstawiono na Rysunku 7-46. Jak stwierdzono, obniżanie temperatury reakcji wpływa negatywnie na pracę układu, stąd kolejne testy prowadzono w 80 °C.



Rysunek 7-46. Konwersja substratu podczas utleniania *p*-ksylenu wobec katalizatora SBA-15_1.0NHPI-0 w czasie 24 godzinnych testów w temperaturach 60, 70 i 80 °C (0,1 g SBA-15_1.0NHPI-0, 5,0 mg AIBN, 5,0 mg Co(OAc)₂, 2,0 ml *p*-ksylenu, p(O₂) = 1 atm)

W ostatnim etapie badań wstępnych, aby określić wpływ poszczególnych reagentów na efektywność prowadzenia reakcji aerobowego utleniania *p*-ksylenu, wykonano próby bez udziału poszczególnych składników układu. Przebieg krzywych kinetycznych konwersji substratu przedstawiono na Rysunku 7-47. Usunięcie z układu katalizatora SBA-15_1.0NHPI-0 spowodowało drastyczny spadek konwersji substratu z 38,0 do 3,1 % ($\text{Co}(\text{OAc})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ + AIBN). W przypadku użycia wyłącznie $\text{Co}(\text{OAc})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, czyli bez dodatku inicjatora i katalizatora z grupami NHPI, po 24 h odczytano konwersję *p*-ksylenu wynoszącą niespełna 0,7 %. W rezultacie, obecność każdego z reagentów okazuje się konieczna w celu uzyskania oczekiwanej efektywności pracy układu katalitycznego.



Rysunek 7-47. Konwersja substratu podczas utleniania *p*-ksylenu wobec katalizatora SBA-15_1.0NHPI-0 w czasie 24 godzinnych testów w temperaturze 80 °C w układzie zawierającym: (■) 0,1 g SBA-15_1.0NHPI-0, 5,0 mg AIBN, 5,0 mg $\text{Co}(\text{OAc})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, 2,0 ml *p*-ksylenu, $p(\text{O}_2) = 1$ atm, (▲) 5,0 mg AIBN, 5,0 mg $\text{Co}(\text{OAc})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, 2,0 ml *p*-ksylenu, $p(\text{O}_2) = 1$ atm oraz (●) 5,0 mg $\text{Co}(\text{OAc})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, 2,0 ml *p*-ksylenu, $p(\text{O}_2) = 1$ atm

Po ustaleniu optymalnych warunków reakcji aerobowego utleniania *p*-ksylenu (0,1 g katalizatora, 5,0 mg $\text{Co}(\text{OAc})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, 5,0 mg AIBN, 2 ml *p*-ksylenu, $p(\text{O}_2) = 1$ atm, 80 °C, 24 h) przeprowadzono z ich użyciem badania aktywności katalitycznej wszystkich opracowanych materiałów z serii SBA-15_xNHPI-0 oraz SBA-15_xNHPI-100. Uzyskane wyniki w postaci ilości zużytego tlenu (objętość, liczba mmol, konwersja), parametrów TON i TOF po 6 i 24 h oraz zawartości N (mmol/g) w katalizatorze po reakcji katalitycznej (24 h) zebrano w Tabeli 7-17.

Po 6 h testu w przypadku większości katalizatorów z serii SBA-15_xNHPI-0 (z wyjątkiem SBA-15_0.8NHPI-0 - 9,6 %) przekroczony został próg 10 % konwersji substratu. Najlepszy wynik (16,8 %) odnotowano dla SBA-15_1.0NHPI-0. Dla serii SBA-15_xNHPI-100

osiągnięto natomiast rezultaty z zakresu od 4,2 % (SBA-15_0.4NHPI-100) do 11,1 % dla materiału SBA-15_0.1NHPI-100, który z całej serii jako jedyny pozwolił osiągnąć konwersję substratu powyżej 10 %. Na tym etapie postępu reakcji, zauważyć można większą aktywność materiałów z serii SBA-15_xNHPI-0 w porównaniu do katalizatorów z serii SBA-15_xNHPI-100 o odpowiadającej zawartości fazy aktywnej.

Należy podkreślić, iż po 24 h w obecności wszystkich badanych katalizatorów zostały osiągnięte większe konwersje substratu w porównaniu do najbardziej efektywnego materiału opracowanego przy wykorzystaniu strategii *grafting from/onto/from-Bn/onto-Bn*, czyli SBA-15_VTS_0.5NHPI-g.onto opisanego w Rozdziale 7.2.3, który w identycznych warunkach pozwolił na przekonwertowanie 25,0 % *p*-ksylenu. Testowane katalizatory (z wyjątkiem SBA-15_0.8NHPI-0 - 26,3 %) doprowadziły do konwersji substratu na poziomie powyżej 30 %. W przypadku serii SBA-15_xNHPI-0 najlepsze wyniki otrzymano dla SBA-15_0.2NHPI-0 (konwersja 36,6 %, 5,9 mmol konsumpcji O₂), SBA-15_0.4NHPI-0 (konwersja 33,5 %, 5,4 mmol O₂) oraz SBA-15_1.0NHPI-0 (konwersja 38,8 %, 6,2 mmol O₂). W obrębie drugiej testowanej serii zaobserwowano podobną zależność. Największą aktywność można przypisać katalizatorom o najmniejszym (0,1) i największym (1,0) stosunku masowym modyfikator/SBA-15 użytym w trakcie graftingu - odpowiednio 33,3 % konwersji substratu (5,4 mmol O₂) dla SBA-15_0.1NHPI-100 i 41,4 % (6,7 mmol O₂) dla SBA-15_1.0NHPI-100.

Stosunkowo wysoka konwersja obserwowana przy małych załadowaniach NHPI może być tłumaczona największą dyspersją fazy organicznej na powierzchni zewnętrznej krzemionki oraz wewnątrz kanałów, przekładającą się na łatwą dyfuzję reagentów i dostępność grup aktywnych w trakcie reakcji katalitycznej. Dalszy wzrost zawartości wprowadzanego modyfikatora zwiększa liczbę grup NHPI, tym samym w porównaniu do mniejszych załadowań może przyczynić się do niewielkiego spadku efektywności transportu reagentów wewnątrz porów. Czynniki te w niewielkim jednak stopniu wpływają na końcową efektywność pracy katalizatorów, ponieważ największe konwersje *p*-ksylenu osiągnięto w obu badanych seriach dla katalizatorów otrzymanych przy największym stosunku modyfikator/SBA-15.

Dla badanych katalizatorów obliczono wartość parametru TON określającego stosunek liczby moli substratu ulegającego reakcji w przeliczeniu na liczbę grup NHPI, czyli liczbę cykli katalitycznych wykonanych przez katalizator. W serii SBA-15_xNHPI-0 największe wartości - 193,2, 192,0 i 120,6 uzyskano dla materiałów odpowiednio SBA-15_0.2NHPI-0, SBA-15_0.4NHPI-0 i SBA-15_0.6NHPI-0. Katalizatory serii SBA-15_xNHPI-100 umożliwiły

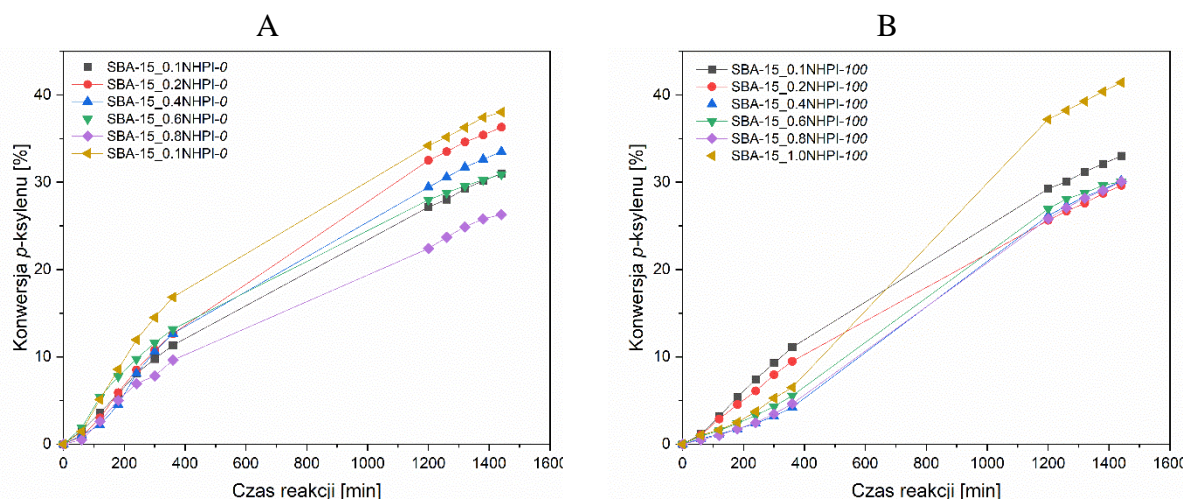
osiągnięcie znacznie mniejszych wartości tego parametru, nie przekraczających 72,6 (wynik dla katalizatora SBA-15_0.1NHPI-100). Odnotowaną różnicę wyjaśnić można prawie dwukrotnie większą zawartością grup NHPI w serii SBA-15_xNHPI-100. Przykładowo zawartość azotu - SBA-15_1.0NHPI-100 wynosi 1,66 % mas. N, podczas gdy dla SBA-15_1.0NHPI-0 w 0,74 % mas. (Tabela 7-13). Co ciekawe, zbliżone wartości TON po 24 h dla SBA-15_xNHPI-100 odnotowano po 6 h testu dla SBA-15_xNHPI-0 (<72,7), a osiągnięte ostateczne wartości są prawie 3-krotnie większe od wyników dla SBA-15_xNHPI-100. Drugi parametr TOF określający częstość cykli pracy katalizatora przypadających w określonej jednostce czasu, odzwierciedla zależności omówione powyżej parametru TON, z największą wartością wynoszącą 8,0 dla katalizatorów SBA-15_0.2NHPI-0 i SBA-15_0.4NHPI-0.

Tabela 7-17. Wyniki utleniania *p*-ksylenu wobec katalizatorów SBA-15_xNHPI-0 i SBA-15_xNHPI-100 podczas 24 godzinnych testów w temperaturze 80 °C w układzie 0,1 g katalizatora, 5,0 mg AIBN, 5,0 mg Co(OAc)₂, 2,0 ml *p*-ksylenu, *p*(O₂) = 1 atm)

Katalizator	Wyniki utleniania <i>p</i> -ksylenu					Stosunek molowy C _{cat} /N _{cat}		Zawartość N _{cat} (mmol/g)	
	V _{O₂} [cm ³]	n _{O₂} [mmol]	Konwersja [%]	TON	TOF	Św. kat ^a	po 1 cyklu ^b	Św. kat ^a	po 1 cyklu ^b
po 6 h									
SBA-15_0.1NHPI-0	44,8	1,8	11,3	60,9	10,2	-	-	-	-
SBA-15_0.2NHPI-0	50,1	2,1	12,6	67,1	11,2	-	-	-	-
SBA-15_0.4NHPI-0	50,4	2,0	12,7	72,7	12,1	-	-	-	-
SBA-15_0.6NHPI-0	52,0	2,1	13,2	51,5	8,6	-	-	-	-
SBA-15_0.8NHPI-0	38,1	1,5	9,6	45,1	7,5	-	-	-	-
SBA-15_1.0NHPI-0	66,5	2,7	16,8	51,5	8,6	-	-	-	-
SBA-15_0.1NHPI-100	44,0	1,8	11,1	24,4	4,1	-	-	-	-
SBA-15_0.2NHPI-100	37,7	1,5	9,5	18,0	3,0	-	-	-	-
SBA-15_0.4NHPI-100	16,7	0,7	4,2	8,6	1,4	-	-	-	-
SBA-15_0.6NHPI-100	22,2	0,9	5,6	8,1	1,3	-	-	-	-
SBA-15_0.8NHPI-100	18,2	0,7	4,6	6,3	1,0	-	-	-	-
SBA-15_1.0NHPI-100	25,8	1,0	6,5	10,5	1,7	-	-	-	-
po 24 h									
SBA-15_0.1NHPI-0	122,7	5,0	31,0	51,5	2,1	16,5	19,4	0,30	0,29
SBA-15_0.2NHPI-0	143,3	5,9	36,3	193,2	8,0	20,2	22,7	0,30	0,26
SBA-15_0.4NHPI-0	132,6	5,4	33,5	192,0	8,0	22,9	21,0	0,28	0,31
SBA-15_0.6NHPI-0	122,1	5,0	30,9	120,6	5,0	15,8	17,2	0,42	0,39
SBA-15_0.8NHPI-0	103,9	4,3	26,3	31,1	1,3	14,4	15,4	0,35	0,37
SBA-15_1.0NHPI-0	150,3	6,2	38,0	116,5	4,9	11,8	17,7	0,53	0,36
SBA-15_0.1NHPI-100	130,5	5,4	33,0	72,6	3,0	7,4	23,3	0,74	0,20
SBA-15_0.2NHPI-100	117,1	4,8	29,6	56,0	2,3	7,3	21,2	0,86	0,23
SBA-15_0.4NHPI-100	119,2	4,9	30,2	62,1	2,6	8,2	29,3	0,79	0,20
SBA-15_0.6NHPI-100	118,9	4,9	30,1	43,4	1,8	6,0	17,1	1,12	0,33
SBA-15_0.8NHPI-100	118,9	4,9	30,1	41,0	1,7	6,5	24,7	1,19	0,24
SBA-15_1.0NHPI-100	163,7	6,7	41,4	66,6	2,8	7,0	16,6	1,01	0,34

^a Św. kat - podana wartość dla zsyntezowanego (świeżego) katalizatora

^b podana wartość dla katalizatora po cyklu 1 utleniania *p*-ksylenu w warunkach (0,1 g SBA-15_1.0NHPI-0, 5,0 mg AIBN, 5,0 mg Co(OAc)₂·4H₂O, 2,0 ml *p*-ksylenu, *p*(O₂) = 1 atm)



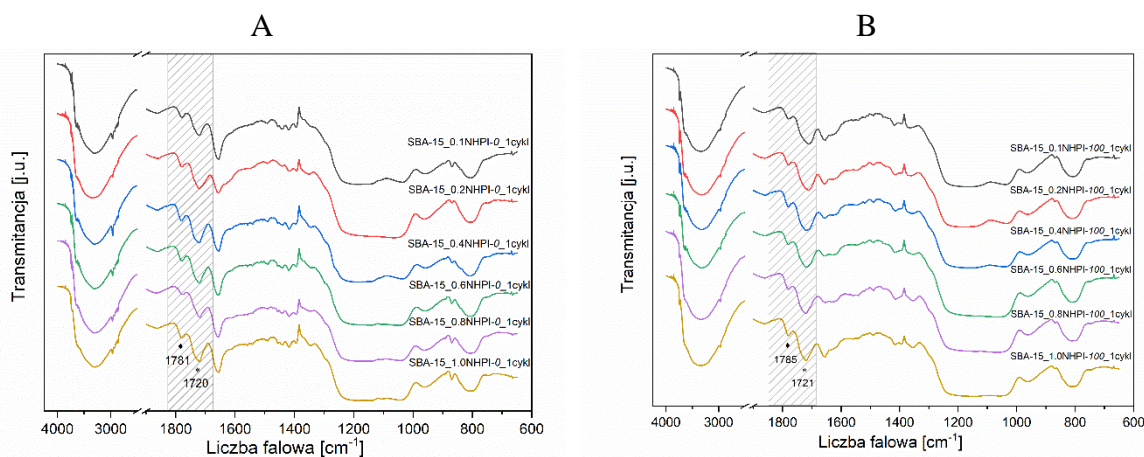
Rysunek 7-48. Konwersja substratu podczas utleniania *p*-ksylenu w obecności katalizatorów SBA-15_xNHPI-0 (A) i SBA-15_xNHPI-100 (B) w czasie 24 godzinnych testów w temperaturze 80 °C (0,1 g katalizatora, 5,0 mg AIBN, 5,0 mg Co(OAc)₂, 2,0 ml *p*-ksylenu, $p(\text{O}_2) = 1 \text{ atm}$)

Na Rysunku 7-48A oraz 7-48B przedstawiono krzywe kinetyczne konwersji substratu dla utleniania *p*-ksylenu w obecności katalizatorów odpowiednio serii SBA-15_xNHPI-0 i SBA-15_xNHPI-100. Szczegółową kontrolę konwersji prowadzono w czasie 0-6 h oraz 20-24 h. Katalizatory serii SBA-15_xNHPI-0 wysoką aktywność po 6 h zachowały aż do zakończenia testu. Przykładowo materiał o największej aktywności SBA-15_1.0NHPI-0 po 6 h osiągnął 16,3 %, a po 24 h 38,0 % konwersji substratu, podczas gdy SBA-15_0.8NHPI-0 o najmniejszej aktywności odpowiednio 9,6 % (6 h) i 26,3 % (24 h). Natomiast dla serii SBA-15_xNHPI-100 zestawienia konwersji substratu dla materiałów po 6 h i 24 h znacząco się różnią. Materiał SBA-15_0.2NHPI-100 po 6 h był jednym z najbardziej aktywnych katalizatorów (9,5 %), natomiast po 24 h nie przekroczył progu 30 % konwersji (29,6 %), stając się najmniej aktywnym materiałem spośród całej serii. Zrównoważoną pracę podczas trwania 24 h testu wykazano dla SBA-15_0.1NHPI-100, charakteryzującego się największą konwersją wynoszącą 11,1 % po 6 h, a ostatecznie plasując się z drugim wynikiem w serii na poziomie 33,0 %. W przypadku SBA-15_1.0NHPI-100 zaobserwowano odwrócony trend, dla początkowej niezbyt wysokiej konwersji 6,5 % po 24 h ostatecznie odczytano największą wartość 41,4 %. Przedstawiona analiza wskazuje że w przypadku serii SBA-15_xNHPI-100 praca katalizatorów nie jest stabilna, w przeciwieństwie do drugiej badanej serii SBA-15_xNHPI-0.

W oparciu o wyniki oznaczeń zawartości azotu w materiałach po 24 h teście podjęto próbę wyjaśnienia przyczyny obserwowanych różnic w aktywności katalitycznej dla obu serii. Wyniki przeliczone na zawartość grup NHPI (mmol/g) w badanym materiale zestawiono w Tabeli 7-17. Porównując ilości mmol NHPI_{cat}/g w świeżym katalizatorze oraz po reakcji, odnotowano znaczący ich spadek w serii SBA-15_xNHPI-100 od 66 % (przed reakcją

1,01 mmol $\text{NHPI}_{\text{cat}}/\text{g}$, po teście 0,34 mmol $\text{NHPI}_{\text{cat}}/\text{g}$, dla SBA-15_1.0NHPI-100) do 80 % (przed reakcją 1,19 mmol $\text{NHPI}_{\text{cat}}/\text{g}$, po teście 0,24 mmol $\text{NHPI}_{\text{cat}}/\text{g}$ dla SBA-15_0.8NHPI-100). Dla porównania w drugiej serii SBA-15_xNHPI-0 największy ubytek grup NHPI na poziomie 32 % stwierdzono w przypadku SBA-15_1.0NHPI-0 z oznaczoną ilością 0,53 mmol $\text{NHPI}_{\text{cat}}/\text{g}$ przed reakcją i 0,36 mmol $\text{NHPI}_{\text{cat}}/\text{g}$ po reakcji katalitycznej. Dla pozostałych katalizatorów w tej serii ubytek grup N-OH wyniósł $< 6\%$. Spadek zawartości N_{cat} potwierdza zestawienie stosunków $C_{\text{cat}}/\text{N}_{\text{cat}}$, w przypadku których zaobserwowano niewielki wzrost, co wskazuje, że po 1 cyklu pracy z powierzchni katalizatora mogły zostać usunięte słabiej związane grupy NHPI. W przypadku serii SBA-15_xNHPI-100, wykazany efekt jest znacznie większy, na co wskazuje kilkukrotny wzrost stosunku $C_{\text{cat}}/\text{N}_{\text{cat}}$ po 1 cyklu. Tym samym, w przypadku serii SBA-15_xNHPI-0 uformowane grupy NHPI po 24 h pozostają w większości na krzemionce, natomiast dla serii SBA-15_xNHPI-100 obserwuje się ich częściową eliminację.

Analizę jakościową powierzchni katalizatorów po reakcji katalitycznej przeprowadzono w oparciu o pomiary widm DRIFT. Pasma charakterystyczne przy 1781 i 1720 cm^{-1} , przypisywane drganiom cyklicznego imidu, potwierdzają obecność grup NHPI na powierzchni katalizatorów po jednym cyklu reakcyjnym (Rysunek 7-49A dla serii SBA-15_xNHPI-0_1cykl i Rysunek 7-49B dla serii SBA-15_xNHPI-100_1cykl).



Rysunek 7-49. Widma FT-IR dla katalizatorów SBA-15_xNHPI-0_1cykl (A) i SBA-15_xNHPI-100_1cykl (B) po cyklu 1 reakcji utleniania *p*-ksylenu

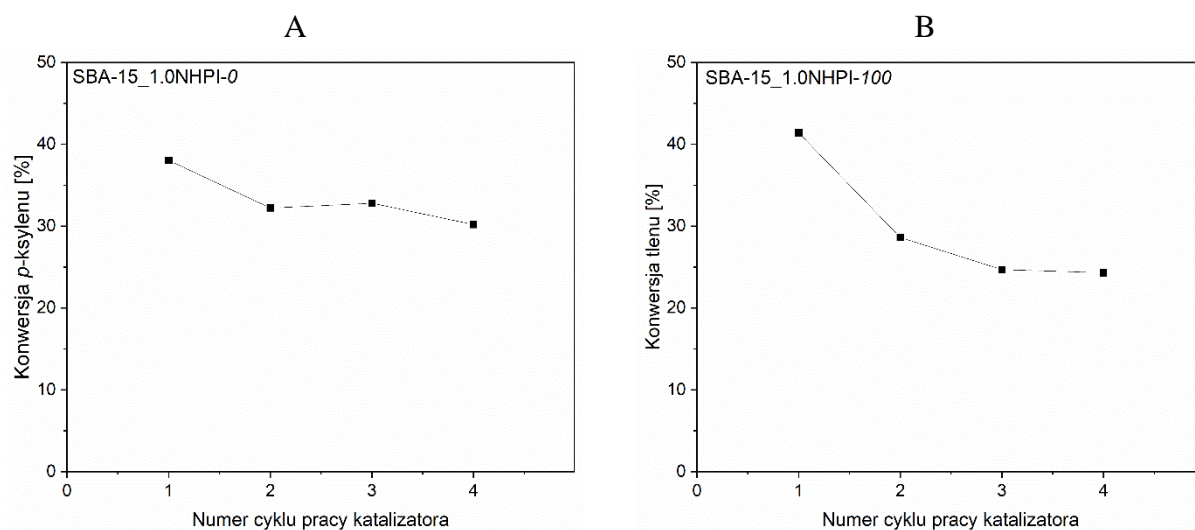
Stabilność pracy katalizatorów określono na podstawie wykonanych czterech pełnych 24-godzinnych cykli utleniania *p*-ksylenu dla materiałów o największej aktywności katalitycznej stwierdzonej na podstawie pierwszej części badań, tj. SBA-15_1.0NHPI-0 i SBA-15_1.0NHPI-100. Szczegółowe wyniki w formie uzyskanych konwersji substratu w testach stabilności załączono w Tabeli 7-18. W obu przypadkach, w drugim cyklu pracy

zaobserwowano niewielki spadek aktywności katalitycznej z 38,0 % (6,2 mmol O₂) do 32,3 % (5,2 mmol O₂) dla SBA-15_1.0NHPI-0 i z 41,4 % (6,7 mmol O₂) do 28,6 % (4,6 mmol O₂) dla SBA-15_1.0NHPI-100. Niewątpliwie był to spodziewany efekt w związku ze stratą części grup NHPI w stosunku do świeżego katalizatora (Tabela 7-18).

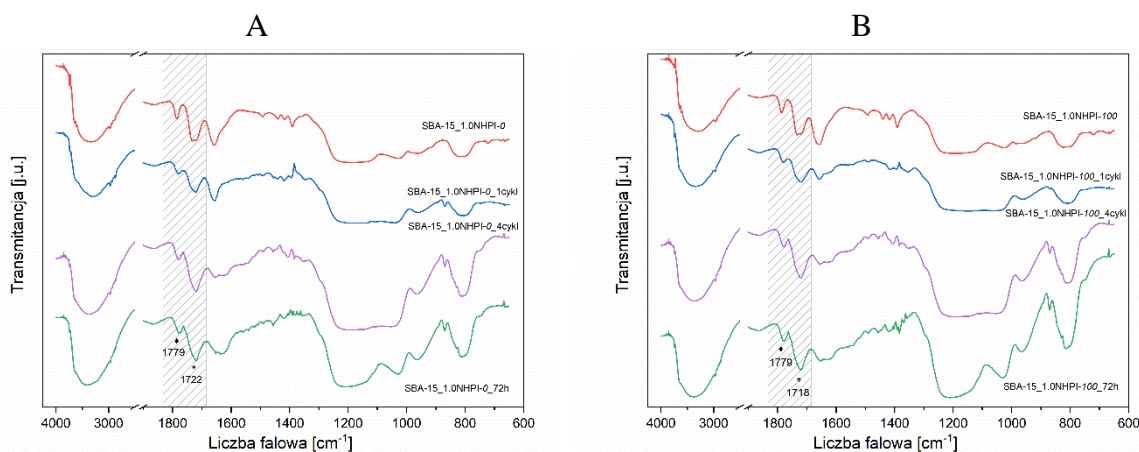
W kolejnych cyklach 3 i 4 zaobserwowano ustabilizowanie się aktywności katalitycznej, odnotowując zbliżone wartości konwersji *p*-ksylenu 32,8 % (5,3 mmol O₂, cykl 3) i 30,2 % (4,9 mmol O₂, 4 cykl) dla SBA-15_1.0NHPI-0 (Rysunek 7-50A) oraz 24,8 % (4,0 mmol O₂, cykl 3) i 24,3 % (3,9 mmol O₂, cykl 4) dla SBA-15_1.0NHPI-100 (Rysunek 7-50B). Utrzymującą się wysoką aktywność katalityczną SBA-15_1.0NHPI-0 wyjaśnić można stabilną reprezentacją grup NHPI, która po cyklu 4 wyniosła 0,35 mmol/g, co jest wartością prawie identyczną, jaką oznaczono po cyklu 1 (0,36 mmol/g), oraz stosunkiem molowym C_{cat}/N_{cat}, dla którego zaobserwowano niewielki wzrost w porównaniu do cyklu 1 z 17,7 do 20,1. W przypadku katalizatora SBA-15_1.0NHPI-100 zawartość grup NHPI po cyklu 4 wyniosła 0,25 mmol/g, co w porównaniu do 0,34 mmol/g po cyklu 1 oznacza niewielką dezaktywację katalizatora. Na widmach FT-IR zebranych dla katalizatorów zarówno po cyklu 1, jak i 4 odczytano pasma charakterystyczne dla drgań cyklicznego imidu (ok. 1781 i 1720 cm⁻¹), co potwierdza ciągłą obecność grup NHPI w materiale (Rysunek 7-51A dla SBA-15_1.0NHPI-0_1(4)cykl i Rysunek 7-51B dla SBA-15_1.0NHPI-100_1(4)cykl). Dokładne wartości konwersji *p*-ksylenu po każdej godzinie reakcji zawarto w Tabeli 11-13 w Rozdziale 11.

Tabela 7-18. Wyniki stabilności utleniania *p*-ksylenu wobec katalizatorów SBA-15_1.0NHPI-0 i SBA-15_1.0NHPI-100 w temperaturze 80 °C (0,1 g katalizatora, 5,0 mg AIBN, 5,0 mg Co(OAc)₂, p(O₂)= 1 atm) w 4 cyklach pracy, w ciągłej 72 h pracy oraz wobec wolnego NHPI w ilości odpowiadającej zawartości grup NHPI we wskazanym katalizatorze, utleniając (a) 2 ml *p*-ksylenu w czasie 24 h, (b) 2 ml *p*-ksylenu w czasie 72 h, (c) 4 ml *p*-ksylenu w czasie 72 h, (d) 6 ml *p*-ksylenu w czasie 72 h

Katalizator	Wyniki utleniania <i>p</i> -ksylenu					Stosunek molowy C _{cat} /N _{cat}	Zawartość N _{cat} [mmol/g]
	V _{O₂} [cm ³]	n _{O₂} [mmol]	Konwersja [%]	TON	TOF		
SBA-15_1.0NHPI-0_24h_1cykl ^a	150,3	6,2	38,0	116,5	4,9	17,7	0,36
SBA-15_1.0NHPI-0_24h_2cykl ^a	127,6	5,2	32,3	145,3	6,1	-	-
SBA-15_1.0NHPI-0_24h_3cykl ^a	129,6	5,3	32,8	147,6	6,1	-	-
SBA-15_1.0NHPI-0_24h_4cykl ^a	119,4	4,9	30,2	135,9	5,7	20,1	0,35
SBA-15_1.0NHPI-0_72h_2ml ^b	239,6	9,8	60,6	185,8	7,7	27,4	0,22
SBA-15_1.0NHPI-0_72h_4ml ^c	315,1	12,9	39,9	244,4	10,2	25,8	0,24
SBA-15_1.0NHPI-0_72h_6ml ^d	301,7	12,4	25,4	233,9	9,7	21,5	0,30
8.6 mg NHPI_72h ^b	206,9	8,5	52,4	160,3	6,7	-	-
SBA-15_1.0NHPI-100_24h_1cykl ^a	163,7	6,7	41,4	66,6	2,8	16,6	0,34
SBA-15_1.0NHPI-100_24h_2cykl ^a	113,2	4,6	28,6	46,0	1,9	-	-
SBA-15_1.0NHPI-100_24h_3cykl ^a	97,7	4,0	24,8	39,9	1,7	-	-
SBA-15_1.0NHPI-100_24h_4cykl ^a	95,9	3,9	24,3	39,0	1,6	23,8	0,25
SBA-15_1.0NHPI-100_72h_2ml ^b	223,8	9,2	56,6	91,0	3,8	34,8	0,15
14 mg NHPI_72h ^b	250,6	10,3	63,4	118,9	5,0	-	-



Rysunek 7-50. Konwersja substratu podczas utleniania *p*-ksylenu w kolejnych cyklach pracy katalizatorów SBA-15_1.0NHPI-0 (A) i SBA-15_1.0NHPI-100 (B) (0,1 g katalizatora, 5,0 mg AIBN, 5,0 mg Co(OAc)₂, 2,0 ml *p*-ksylenu, p(O₂) = 1 atm, 80 °C)

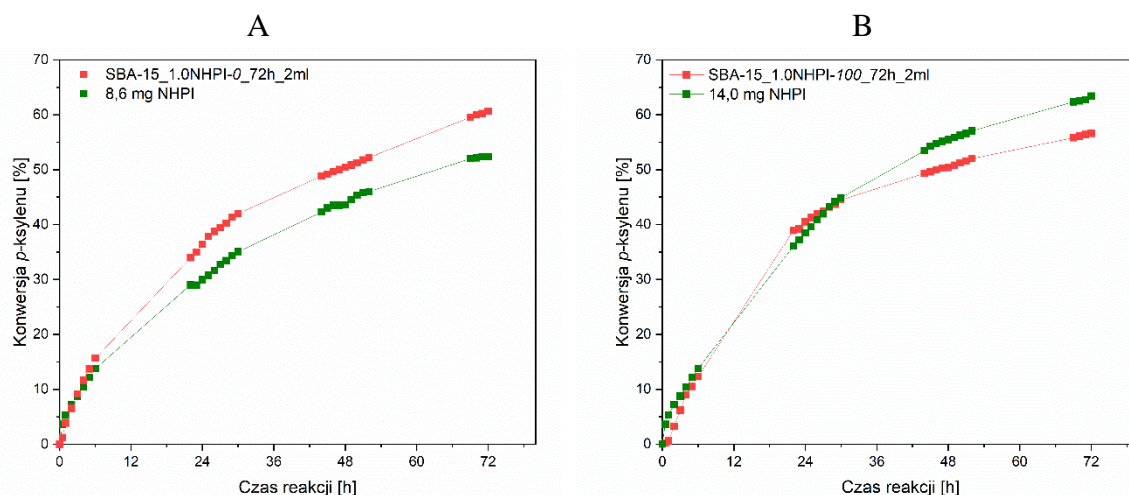


Rysunek 7-51. Widma FT-IR dla katalizatorów SBA-15_1.0NHPI-0 (A) i SBA-15_1.0NHPI-100 (B) po cyklu 1 i 4 oraz ciągłym teście dla reakcji utleniania *p*-ksylenu wydłużonym do 72 h

Analiza krzywych konwersji substratu dla materiałów SBA-15_1.0NHPI-0 (Rysunek 7-48A) i SBA-15_1.0NHPI-100 (Rysunek 7-48B) pokazuje, że konsumpcja tlenu w ostatnich czterech godzinach 24-godzinnego testu była stabilna i wynosiła odpowiednio ok. 3 cm³/h i 4 cm³/h. Zaproponowany czas 24 h nie był zatem wystarczający do osiągnięcia równowagi termodynamicznej w układzie, dlatego zaprojektowano doświadczenia trzykrotnie wydłużając czas reakcji do 72 h. Dodatkowo, wykonano testy, w których użyto komercyjny NHPI (katalizator homogeniczny) w równomolowej ilości do oznaczonych grup NHPI osadzonych na krzemionce, w celu porównania aktywności katalitycznej NHPI wolnego oraz trwale związanego z nośnikiem krzemionkowym. Użyto odpowiednio 8,6 mg NHPI, co odpowiada zawartości grup NHPI w 100 mg katalizatora SBA-15_1.0NHPI-0 oraz 14,0 mg NHPI wobec 100 mg SBA-15_1.0NHPI-100.

Dla SBA-15_1.0NHPI-0 w czasie 72 h testu odnotowano wzrost konwersji *p*-ksylenu z 38,0 % (24 h) do 50,4 % (48 h), ostatecznie uzyskując 60,6 % (72 h), z przyrostami odpowiednio ok. 8 cm³/h między 2 a 6 h, ok. 3 cm³/h między 20 a 24 h, ok. 1,5 cm³/h między 44 a 48 h i ok. 1 cm³/h między 68-72 h testu. Zastąpienie powyższego katalizatora równomolową ilością NHPI (8,6 mg) poskutkowało uzyskaniem znacznie mniejszych konwersji - 30,0 % po 24 h, 43,6 % po 48 h i 52,4 % po 72 h (Rysunek 7-52A). Różnice w aktywności mogły być spowodowane większą stabilnością struktury NHPI unieruchomionej na nośniku, gdyż przeprowadzona immobilizacja ogranicza możliwość dezaktywacji wskutek łączenia się kilku cząsteczek NHPI w kompozycję sprzężonych wzajemnie pierścieni NHPI, które prezentują obniżoną aktywność katalityczną w procesach aerobowego utlenienia węglowodorów. Generowanie takich układów opisano w Rozdziale 4.2.1 i przedstawiono na Schemat 4-7.

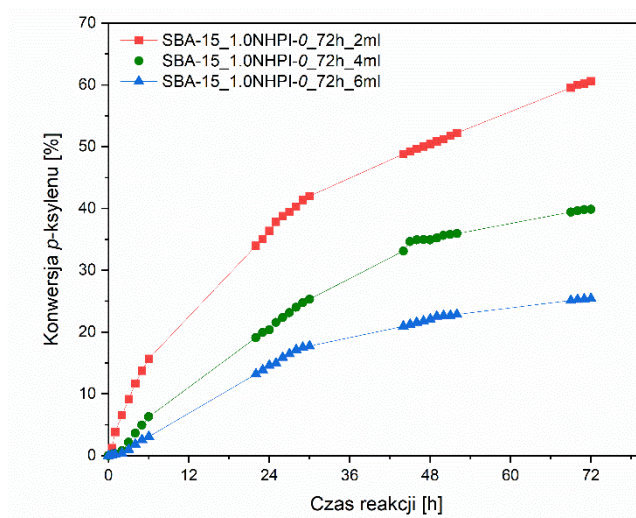
Analogicznie, podczas 72 h testu w obecności katalizatora SBA-15_1.0NHPI-100 odczytano konwersje 41,4 % (24 h), 50,4 % (48 h) i 56,6 % (72 h), z przyrostami odpowiednio ok. 5 cm³/h między 2 a 6 h, ok. 4 cm³/h między 20 a 24 h, ok. 1,3 cm³/h między 44 a 48 h i ok. 0,8 cm³/h między 68 a 72 h testu. Stosując równomolową ilość NHPI (14,0 mg) po 24 h testu otrzymano konwersję 38,5 %, która była niższa niż w przypadku użycia SBA-15_1.0NHPI-100. Jednak po 48 h testu przereagowanie wobec homogenicznego NHPI było już o ok. 5 % większe, osiągając ostatecznie 63,4 % (Rysunek 7-52B). Warto zwrócić uwagę na przebieg krzywej konwersji substratu, która po 24 h dla SBA-15_1.0NHPI-100 silnie wyhamowuje, co można przypisać wykazanemu wcześniej rozkładowi grup NHPI skutkującemu ostatecznie mniejszą konwersją niż dla komercyjnego NHPI.



Rysunek 7-52. Konwersja substratu podczas utleniania *p*-ksylenu wobec (A) katalizatorów SBA-15_1.0NHPI-0 i 8,6 mg NHPI oraz (B) SBA-15_1.0NHPI-100 i 14,0 mg NHPI w czasie 72 godzinnych testów w temperaturze 80 °C (0,1 g katalizatora, 5,0 mg AIBN, 5,0 mg Co(OAc)₂, 2,0 ml *p*-ksylenu, p(O₂) = 1 atm)

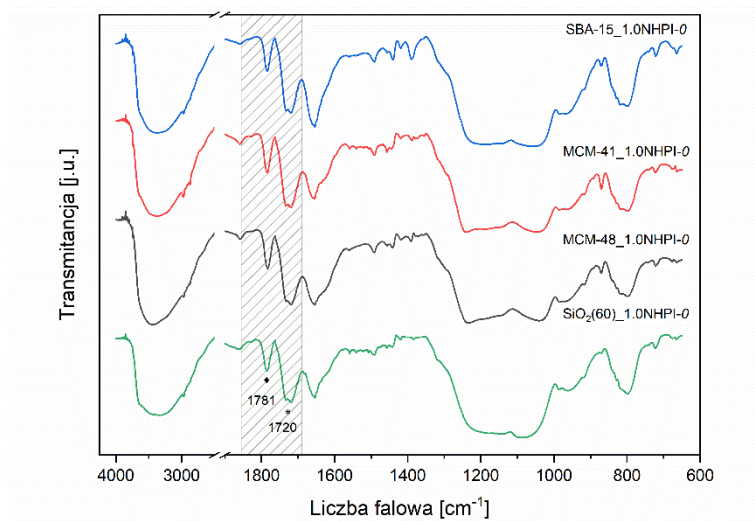
Na widmach FT-IR dla katalizatorów po 72 h teście odczytano charakterystyczne pasma dla cyklicznego imidu przy ok. 1779 i 1722 cm^{-1} w przypadku SBA-15_1.0NHPI-0_72h (Rysunek 7-51A) oraz 1779 i 1718 cm^{-1} - SBA-15_1.0NHPI-100_72h (Rysunek 7-51B), co potwierdza zachowanie aktywnych grup NHPI w katalizatorze.

Uzyskanie satysfakcjonujących konwersji substratu w reakcji utleniania *p*-ksylenu pozwoliło na wykonanie pierwszy prób aplikacyjnych polegających na przeskalowania układu reakcyjnego dla kilkukrotnego (2-3x) zwiększenia objętości substratu. Stosując dotychczasową procedurę, wykonano eksperyment, w którym utleniano 4 i 6 ml *p*-ksylenu. Zebrane wyniki katalityczne przedstawiono w Tabeli 7-18 oraz na Rysunku 7-53. Odnotowano spadek konwersji z 60,6 % obserwowanej podczas utleniania 2 ml *p*-ksylenu do 39,9 % dla 4 ml i odpowiednio 25,4 % dla 6 ml utlenianego substratu. Należy jednak pamiętać, że przywołane wyniki są jedynie pozornym spadkiem wydajności reakcji, ponieważ realnie obserwowany jest wzrost konsumpcji tlenu z 9,8 mmol (2 ml *p*-ksylenu) do 12,9 mmol dla 4 ml i 12,4 mmol dla 6 ml. Zachowana ilość użytego katalizatora SBA-15_1.0NHPI-0 (0,1 g) przy zwiększającej się objętości mieszaniny reakcyjnej prowadzi do wzrostu zdyspergowania katalizatora w układzie, co może przyczyniać się do zwiększenia dostępności centrów aktywnych dla molekuł substratu przez ułatwienie dyfuzji.

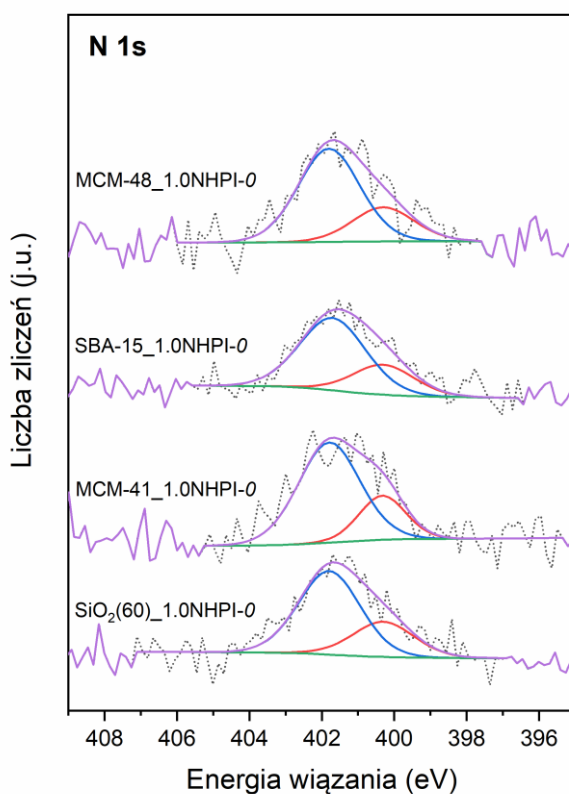


Rysunek 7-53. Konwersja substratu podczas utleniania *p*-ksylenu wobec katalizatora SBA-15_1.0NHPI-0 w czasie 72 godzinnych testów w temperaturze 80 °C (0,1 g katalizatora, 5,0 mg AIBN, 5,0 mg Co(OAc)₂, 2/4/6 ml *p*-ksylenu, $p(\text{O}_2) = 1 \text{ atm}$)

Wyznaczone wartości stosunku molowego $C_{\text{cat}}/N_{\text{cat}}$ dla katalizatora SBA-15_1.0NHPI-0 po 72 h teście katalitycznym wynoszą odpowiednio 27,4 (2 ml), 25,8 (4 ml) i 21,5 (6 ml) (Tabela 7-18). Wzrost stosunku $C_{\text{cat}}/N_{\text{cat}}$ w porównaniu do świeżego katalizatora, dla którego odczytano wartość 11,8 (Tabela 7-13) wraz z zatężeniem mieszaniny reakcyjnej mógł być



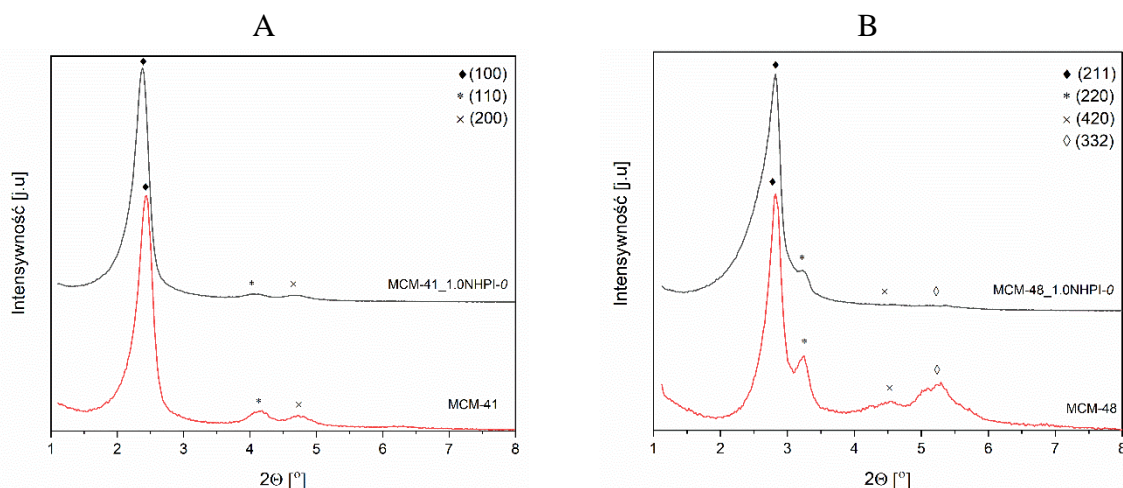
Rysunek 7-54. Widma FT-IR dla materiałów SBA-15_1.0NHPI-0, MCM-41_1.0NHPI-0, MCM-48_1.0NHPI-0 oraz SiO₂(60)_1.0NHPI-0



Rysunek 7-55. Widma XPS N 1s zebrane dla materiałów SBA-15_1.0NHPI-0, MCM-41_1.0NHPI-0, MCM-48_1.0NHPI-0 oraz SiO₂(60)_1.0NHPI-0

Wykonano również badania rentgenostrukturalne w zakresie niskokątowym, aby potwierdzić oczekiwaną strukturę zsyntezowanych katalizatorów na bazie MCM-41 oraz MCM-48 (pomiarów nie przeprowadzono jedynie dla materiałów zawierających amorficzny żel krzemionkowy o nieregularnej strukturze porowatej). Dla niemodyfikowanej krzemionki MCM-41 odczytano wyraźne refleksy odpowiadające płaszczyznom (100), (110) i (200)

(Rysunek 7-56A), a dla MCM-48 - (211), (220), (420) i (332) (Rysunek 7-56B), potwierdzające oczekiwaną strukturę tych materiałów – odpowiednio z heksagonalną i regularną aranżacją porów. Po zdeponowaniu modyfikatora i uformowaniu grup NHPI zaobserwowano spadek intensywności charakterystycznych pików dyfrakcyjnych. Dyfraktogram zarejestrowany dla katalizatora SBA-15_1.0NHPI-100 przedstawiono na Rysunku 7-40.



Rysunek 7-56. Dyfraktogramy rentgenowskie materiałów MCM-41, MCM-41_1.0NHPI-0 (A) oraz MCM-48 i MCM-48_1.0NHPI-0 zarejestrowane w zakresie niskokątowym

Na podstawie badań termograwimetrycznych uformowanych katalizatorów określono całkowitą zawartość zdeponowanej fazy organicznej na nieorganicznym materiale. Wyznaczone ilości wprowadzonego modyfikatora wyniosły 16,1 % dla MCM-41_1.0NHPI-0, 14,7 % dla MCM-48_1.0NHPI-0, 14,0 % dla SBA-15_1.0NHPI-0 i 12,5 % dla SiO₂(60)_1.0NHPI-0, z zachowaniem zbliżonych wydajności immobilizacji od 25 do 32 % (Tabela 7-19).

Tabela 7-19. Wyniki analizy termograwimetrycznej dla katalizatorów SBA-15_1.0NHPI-0, MCM-41_1.0NHPI-0, MCM-48_1.0NHPI-0 oraz SiO₂(60)_1.0NHPI-0

Material	Zawartość fazy organicznej [% mas.]	W _{im} * [%]
SBA-15_1.0NHPI-0	14,0	28,0
MCM-41_1.0NHPI-0	16,1	32,3
MCM-48_1.0NHPI-0	14,7	29,4
SiO ₂ (60)_1.0NHPI-0	12,5	25,0

W_{im}* [%] – wydajność immobilizacji modyfikatora

Przy zastosowaniu analizy elementarnej określono z kolei zawartość C i N w badanych katalizatorach (Tabela 7-20). Oznaczone zawartości N_{cał} wyniosły: dla MCM-41_1.0NHPI-0 0,64 % mas., co odpowiada 0,46 mmol NHPI_{cat}/g, dla MCM-48_1.0NHPI-0 z 0,58 % mas. (0,42 mmol NHPI_{cat}/g) i dla SiO₂(60)_1.0NHPI-0 0,57 % mas. (0,41 mmol NHPI_{cat}/g) i są zbliżone do zawartości 0,74 % mas. N_{cał} (0,53 mmol NHPI_{cat}/g) dla materiału SBA-15_1.0NHPI-0 (Tabela 7-13). Odczytana zależność C_{cał}/N_{cał} > C_{teo}/N_{teo} wskazuje na większy

udział węgla od azotu w badanych materiałach. W przypadku katalizatorów opartych na nośnikach SBA-15 i SiO₂(60) doświadczalna wartość stosunku wyniosła 11,8, co w porównaniu do teoretycznej wartości 10 wskazuje na wysoki stopień zgodności. Wartość stosunku C_{cał}/N_{cał} dla MCM-48 wyniósł 17,2 (prawie dwukrotnie większy od oczekiwanego). Wykazana rozbieżność może być spowodowana niecałkowitą aktywacją bezwodnika ftalowego do NHPI dla zdeponowanych cząstek modyfikatora położonych wewnątrz porów, które w przypadku MCM-48 nie mają osiowego przebiegu, jak w przypadku SBA-15 lub MCM-41, co utrudnia znacząco transport reagentów (NH₂OH·HCl) do głębiej położonych grup.

Tabela 7-20. Zawartość C i N na powierzchni oraz w całej objętości katalizatorów SBA-15_1.0NHPI-0, MCM-41_1.0NHPI-0, MCM-48_1.0NHPI-0 oraz SiO₂(60)_1.0NHPI-0

Materiał	Zawartość [% mas.] ^a						Stosunek molowy			Zawartość N [mmol/g]	
	N _{cał} ^a	C _{cał} ^a	N _{teo.}	C _{teo.}	N _{pow} ^b	C _{pow} ^b	C _{cał} /N _{cał}	C _{teo} /N _{teo}	C _{pow} /N _{pow}	N _{cał}	N _{pow}
SBA-15_1.0NHPI-0	0,74	7,5	3,2	27,2	0,55	4,8	11,8	10,0	10,3	0,53	0,39
MCM-41_1.0NHPI-0	0,64	7,7	3,2	27,2	0,45	6,6	14,0	10,0	22,6	0,46	0,24
MCM-48_1.0NHPI-0	0,58	8,6	3,2	27,2	0,44	8,1	17,2	10,0	29,3	0,42	0,23
SiO ₂ (60)_1.0NHPI-0	0,57	5,8	3,2	27,2	0,54	6,2	11,8	10,0	18,9	0,41	0,27

^a określone z wykorzystaniem analizy elementarnej (EA) (cał – zawartość całkowita)

^b określone z wykorzystaniem techniki XPS (pow – zawartość powierzchniowa)

Spośród czterech użytych nośników krzemionkowych największą powierzchnią właściwą (1293 m²/g) oraz objętością mezoporów (1,26 cm³/g) charakteryzuje się materiał MCM-48 w porównaniu do MCM-41 (1009 m²/g, 0,92 cm³/g), SBA-15 (S_{BET} = 828 m²/g, V_{mezo} = 0,90 cm³/g) i komercyjnie dostępnego żelu krzemionkowego 60 (485 m²/g, V_{total} = 0,79 cm³/g) (Tabela 7-21). Największy rozmiar porów obliczony z użyciem modelu BJH wyznaczono natomiast dla SBA-15 (5,5 nm) i SiO₂(60) (6,0 nm), które są materiałami szerokoporowatymi w relacji do MCM-48 (średni rozmiar porów = 2,6 nm) oraz MCM-41 (2,9 nm). Dla uformowanych katalizatorów zaobserwowano spodziewany spadek wartości parametrów teksturalnych związany z częściowym wypełnieniem porów wprowadzonym modyfikatorem organicznym. Największy spadek powierzchni właściwej stwierdzono w przypadku SBA-15 (z 828 do 483 m²/g, spadek o 345 m²/g, co stanowi 42 %), natomiast znacznie mniejszy dla MCM-41 (z 1009 do 872 m²/g, spadek o 137 m²/g, 14 %), MCM-48 z 1293 do 1114 m²/g (spadek o 179 m²/g, 14 %) i SiO₂(60)_1.0NHPI-0 z 485 do 388 m²/g (spadek o 97 m²/g, 20 %). Co ciekawe, w przypadku całkowitej objętości porów największy spadek zaobserwowano dla MCM-48 z 0,98 do 0,36 cm³/g (spadek o 0,62 cm³/g, co stanowi 63 %), natomiast znacznie mniejsze spadki stwierdzono dla SBA-15 (z 0,98 do 0,68 cm³/g, spadek o 0,3 cm³/g, 31 %), MCM-41 (z 0,97 do 0,69 cm³/g, spadek o 0,28 cm³/g, 29 %)

i SiO₂(60) (z 0,79 do 0,67 cm³/g, spadek o 0,12 cm³/g, 15 %). W przypadku nośnika krzemionkowego MCM-48 mogło dojść prawdopodobnie do częściowego zablokowania porów, ponieważ materiał ten charakteryzuje się najmniejszym rozmiarem i nieliniowym przebiegiem porów.

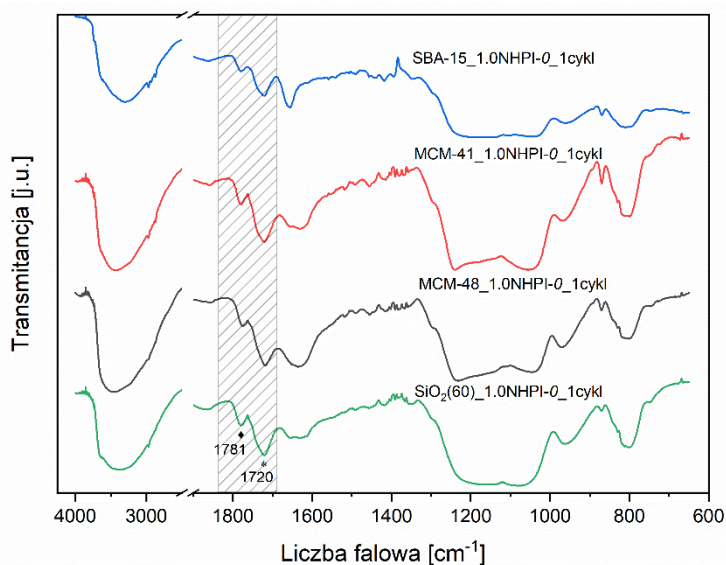
Tabela 7-21. Parametry teksturalne katalizatorów SBA-15_1.0NHPI-0, MCM-41_1.0NHPI-0, MCM-48_1.0NHPI-0, SiO₂(60)_1.0NHPI-0

Materiał	Parametry teksturalne			
	S _{BET} [m ² /g]	V _{meso} [cm ³ /g]	V _{micro} [cm ³ /g]	V _{total} [cm ³ /g]
SBA-15	828	0,90	0,03	0,98
SBA-15_1.0NHPI-0	483	0,60	0,03	0,68
MCM-41	1009	0,92	0,01	0,97
MCM-41_1.0NHPI-0	872	0,68	0,00	0,69
MCM-48	1293	1,26	0,00	0,98
MCM-48_1.0NHPI-0	1114	0,36	0,00	0,36
SiO ₂ (60)	485	-	-	0,79
SiO ₂ (60)_1.0NHPI-0	388	0,65	0,00	0,67

Katalizatory przebadano, zgodnie z wcześniej stosowaną procedurą opisaną w Rozdziale 6.3, w aerobowym utlenianiu *p*-ksylenu. Największą konwersję *p*-ksylenu wynoszącą 41,9 % (6,8 mmol O₂) uzyskano dla MCM-41_1.0NHPI-0, z niewiele niższymi wynikami 38,8 % (6,3 mmol O₂) dla MCM-48_1.0NHPI-0, 38,0 % (6,2 mmol O₂) dla SBA-15_1.0NHPI-0 oraz 33,9 % (5,9 mmol O₂) dla SiO₂(60)_1.0NHPI-0 (Tabela 7-22). Analiza powyższych wyników, pozwala stwierdzić, że zastosowanie krzemionek MCM-41, SBA-15 i MCM-48 o uporządkowanej mezoporowatości jako szkieletów strukturalnych zsyntezowanych katalizatorów pozwala osiągnąć większą efektywność katalityczną w porównaniu do żelu krzemionkowego o nieregularnej mezoporowatości.

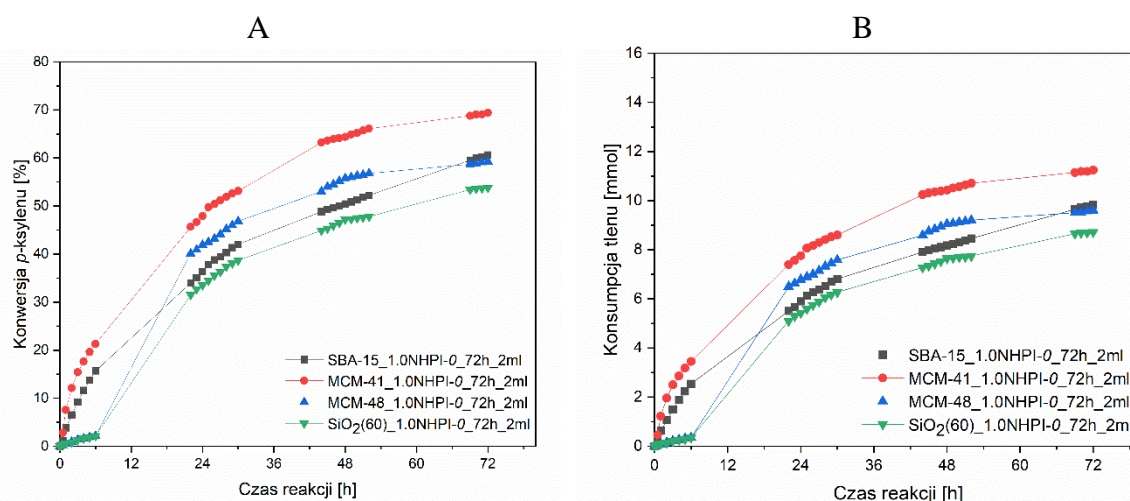
Techniką analizy elementarnej potwierdzono stabilność grup NHPI osadzonych na nośnikach krzemionkowych po 24 h teście katalitycznym. Opisany wcześniej katalizator SBA-15_1.0NHPI-0 wykazał niewielki spadek zawartości N_{cat} z 0,74 % mas. (0,53 mmol NHPI_{cat}/g) do 0,51 % mas. (0,36 mmol NHPI_{cat}/g), co odpowiada ubytkowi 32 % (Tabela 7-18). Podobne zmiany odnotowano dla katalizatora MCM-41_1.0NHPI-0, w przypadku którego po reakcji stwierdzono obecność 0,42 % mas. N_{cat} (0,30 mmol NHPI_{cat}/g), co w porównaniu do 0,64 % mas. (0,46 mmol NHPI_{cat}/g) wyniosło 34 % ubytku. W katalizatorze MCM-48_1.0NHPI-0 spadek zawartości N_{cat} wyniósł 26 % z 0,58 % mas. (0,42 mmol NHPI_{cat}/g) do 0,43 % mas. (0,31 mmol NHPI_{cat}/g). Największą eliminację grup NHPI zaobserwowano dla katalizatora SiO₂(60)_1.0NHPI-0 (ubytek na poziomie 59 %) z 0,57 % mas. (0,41 mmol NHPI_{cat}/g) do 0,24 % mas. (0,17 mmol NHPI_{cat}/g). Zauważalny wzrost stosunku

molowego C_{cat}/N_{cat} z 11,8 do 17,7 (SBA-15_1.0NHPI-0), z 14,0 do 19,1 (MCM-41_1.0NHPI-0), z 17,2 do 24,8 (MCM-48_1.0NHPI-0) i z 11,8 do 20,9 (SiO₂(60)_1.0NHPI-0) wyjaśnia częściową dezaktywację grup NHPI, związaną z otwarciem pierścienia imidowego. Na widmach FT-IR zebranych dla katalizatorów po 24 h testu utleniania *p*-ksylenu (cykl 1) stwierdzono jednak zachowanie pasm przy ok. 1781 i 1720 cm⁻¹ (drżania rozciągające grup C=O cyklicznego imidu), co potwierdza obecność grup NHPI w materiałach (Rysunek 7-57).



Rysunek 7-57. Widma FT-IR dla katalizatorów SBA-15_1.0NHPI-0_1cykl, MCM-41_1.0NHPI-0_1cykl, MCM-48_1.0NHPI-0_1cykl oraz SiO₂(60)_1.0NHPI-0_1cykl po 24 h reakcji utleniania *p*-ksylenu

Wydłużenie czasu reakcji do 72 h w reakcji utleniania 2 ml *p*-ksylenu, pozwoliło osiągnąć wysokie stopnie konwersji substratu, zachowując taką samą sekwencję aktywności badanych katalizatorów jak po 24 h testu katalitycznym (Tabela 7-22). Dokładne wartości konwersji *p*-ksylenu po każdej godzinie reakcji zawarto w Tabeli 11-14 w Rozdziale 11. Największą konwersję *p*-ksylenu 69,4 % (11,2 mmol O₂) uzyskano wobec MCM-41_1.0NHPI-0, nieco gorsze wyniki 59,3 % (9,6 mmol O₂) dla MCM-48_1.0NHPI-0, 60,6 % (9,8 mmol O₂) dla SBA-15_1.0NHPI-0 oraz 53,8 % (8,7 mmol O₂) dla SiO₂(60)_1.0NHPI-0. Na Rysunku 7-58A przedstawiono uzyskane krzywe konwersji substratu, a na Rysunku 7-58B krzywe konsumpcji tlenu.



Rysunek 7-58. Konwersja *p*-ksylenu (A) oraz konsumpcja tlenu (B) podczas utleniania *p*-ksylenu wobec katalizatorów SBA-15_1.0NHPI-0, MCM-41_1.0NHPI-0, MCM-48_1.0NHPI-0, SiO₂(60)_1.0NHPI-0 w czasie 72 godzinnych testów w temperaturze 80 °C (0,1 g katalizatora, 5,0 mg Co(OAc)₂·4H₂O, 5,0 mg AIBN, 2,0 ml *p*-ksylenu, p(O₂) = 1 atm)

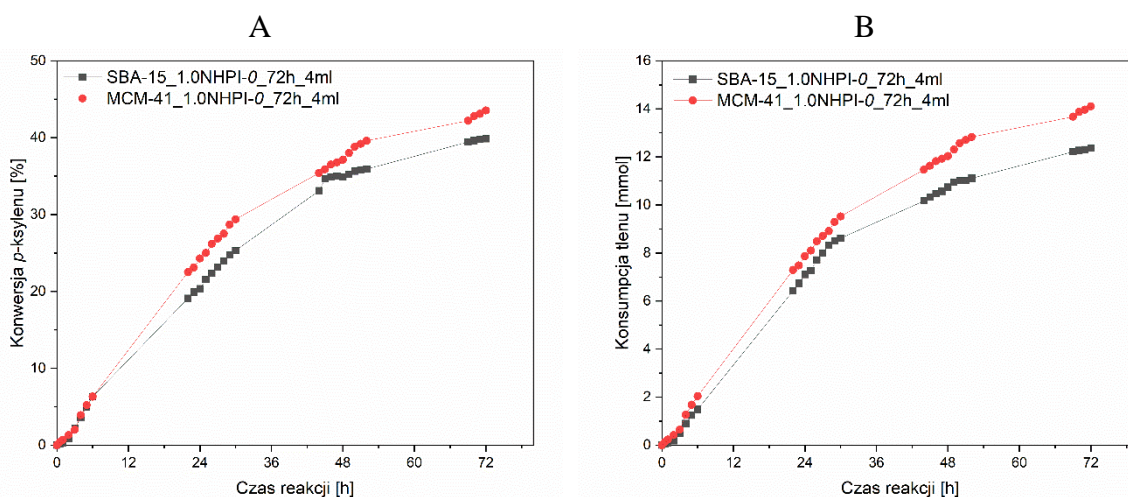
Tabela 7-22. Wyniki stabilności utleniania *p*-ksylenu wobec katalizatorów SBA-15_1.0NHPI-0, MCM-41_1.0NHPI-0, MCM-48_1.0NHPI-0 i SiO₂(60)_1.0NHPI-0 w temperaturze 80 °C (0,1 g katalizatora, 5,0 mg AIBN, 5,0 mg Co(OAc)₂, p(O₂)=1 atm) - (a) utlenianie 2 ml *p*-ksylenu w czasie 24 h, (b) utlenianie 2 ml *p*-ksylenu w czasie 72 h, (c) utlenianie 4 ml *p*-ksylenu w czasie 72 h

Katalizator	Wyniki utleniania <i>p</i> -ksylenu					Stosunek molowy C _{cat} /N _{cat}	Zawartość N _{cat} [mmol/g]
	V _{O₂} [cm ³]	n _{O₂} [mmol]	Konwersja [%]	TON	TOF		
SBA-15_1.0NHPI-0_24h_2ml ^a	150,3	6,2	38,0	116,5	4,9	17,7	0,36
SBA-15_1.0NHPI-0_72h_2ml ^b	239,6	9,8	60,6	185,8	7,7	27,4	0,22
SBA-15_1.0NHPI-0_72h_4ml ^c	315,1	12,9	39,9	244,4	10,2	25,8	0,24
MCM-41_1.0NHPI-0_24h_2ml ^a	165,8	6,8	41,9	147,4	6,1	19,1	0,30
MCM-41_1.0NHPI-0_72h_2ml ^b	274,2	11,2	69,4	244,3	10,2	22,3	0,23
MCM-41_1.0NHPI-0_72h_4ml ^c	344,2	14,1	43,5	455,1	19,0	23,7	0,21
MCM-48_1.0NHPI-0_24h_2ml ^a	153,4	6,3	38,8	149,7	6,2	24,8	0,31
MCM-48_1.0NHPI-0_72h_2ml ^b	234,3	9,6	59,3	228,6	9,5	26,1	0,25
SiO ₂ (60)_1.0NHPI-0_24h_2ml ^a	133,8	5,9	33,9	133,7	5,6	20,9	0,17
SiO ₂ (60)_1.0NHPI-0_72h_2ml ^b	212,6	8,7	53,8	212,5	8,9	26,5	0,12

Zawartość N_{cat} w katalizatorach po 72 h teście jest bardzo zbliżona do wykazanych wartości po 24 h, odpowiednio 0,32 % mas. (0,23 mmol NHPI_{cat}/g) dla MCM-41_1.0NHPI-0, 0,35 % mas. (0,25 mmol NHPI_{cat}/g) dla MCM-48_1.0NHPI-0, 0,31 % mas. (0,22 mmol NHPI_{cat}/g) dla SBA-15_1.0NHPI-0 i 0,17 % mas. (0,12 mmol NHPI_{cat}/g) dla SiO₂(60)_1.0NHPI-0. Stosunki molowe C_{cat}/N_{cat} korespondują z zależnościami wykazanymi po 24 h teście katalitycznym (Tabela 7-22).

Dla katalizatora z największą aktywnością katalityczną (MCM-41_1.0NHPI-0) stwierdzoną podczas utleniania 2 ml *p*-ksylenu przez 72 h (Tabela 7-22), wykonano również test, w którym użyto 4 ml *p*-ksylenu, utrzymując 72 h reżim czasowy (Tabela 7-22). Dokładne

wartości konwersji *p*-ksylenu po każdej godzinie reakcji zawarto w Tabeli 11-14 w Rozdziale 11. Na Rysunku 7-59A przedstawiono uzyskane krzywe konwersji utleniania *p*-ksylenu (4 ml), a na Rysunku 7-59B krzywe konsumpcji tlenu. Wybór dokonano na podstawie przeprowadzonych badań optymalizacji objętości utlenianego substratu alkiloaromatycznego przy zastosowaniu katalizatora SBA-15_1.0NHPI-0 (Rozdział 7.3.5, Tabela 7-18, Rysunek 7-53). Uzyskana konwersja substratu 43,5 % odpowiadająca konsumpcji 14,1 mmol O₂ jest wynikiem większym od 12,9 mmol O₂ (konwersja substratu 39,9 %), stwierdzonego w identycznych warunkach dla SBA-15_1.0NHPI-0. Oznaczona zawartość N_{cat} 0,30 % mas. (0,21 mmol NHPI_{cat}/g) ze stosunkiem molowym C_{cat}/N_{cat} = 23,7 jest bardzo zbliżona do wartości uzyskanych w testach 72 h z użyciem 2 ml *p*-ksylenu (0,23 mmol NHPI_{cat}/g, C_{cat}/N_{cat} 22,3) i 24 h z użyciem 2 ml *p*-ksylenu (0,30 mmol NHPI_{cat}/g, C_{cat}/N_{cat} 19,1), co potwierdza trwałe związanie grup NHPI na nośniku.



Rysunek 7-59. Konwersja *p*-ksylenu (A) oraz konsumpcja tlenu (B) podczas utleniania *p*-ksylenu wobec katalizatorów SBA-15_1.0NHPI-0 i MCM-41_1.0NHPI-0 w czasie 72 godzinnych testów w temperaturze 80 °C (0,1 g katalizatora, 5,0 mg Co(OAc)₂·4H₂O, 5,0 mg AIBN, 4,0 ml *p*-ksylenu, p(O₂) = 1 atm)

7.3.6. Podsumowanie

- Opracowano dwie ścieżki modyfikacji SBA-15 polegające na depozycji modyfikatora 4-chlorodimetylosililoftalowego w stosunku masowym 0,1, 0,2, 0,4, 0,6, 0,8 i 1,0 % mas. do SBA-15 w temperaturze 0 (seria SBA-15_*x*NHPI-0) i 100 °C (SBA-15_*x*NHPI-100).

- W katalizatorach serii SBA-15_xNHPI-0 efektywnie osadzono fazę aktywną w ilości od 8,4 do 15,3 % mas. z zawartością 0,28–0,53 mmol grup N-OH/g_{kat.}, a odpowiednio w serii SBA-15_xNHPI-100 od 8,0 do 15,8 % mas. z 0,74–1,17 mmol grup N-OH/g_{kat.} Stwierdzono osiągnięcie efektu wysycenia powierzchni SBA-15 użytym modyfikatorem poczynając od użytego stosunku masowego modyfikator/nośnik 0,2.
- Potwierdzono stabilność fazy aktywnej immobilizowanej na powierzchni krzemionki SBA-15 w środowisku rozpuszczalników organicznych: acetonitrylu, acetonu, etanolu, dioksanu i *N,N*-dimetyloformamidu przez 24 h (25 °C). Eksperymenty dowiodły, że większość immobilizowanych grup NHPI jest trwale związana z powierzchnią krzemionki.
- Dla zoptymalizowanych warunków (stosunku molowego NHPI/Co(OAc)₂ = 3,8:10, 80 °C) zsyntezowane katalizatory wykazywały aktywność katalityczną w reakcji aerobowego utleniania *p*-ksylenu osiągając największą konwersję po 24 h wynoszącą 38,0 % (6,2 mmol O₂, TON = 116,5; TOF = 4,9) dla SBA-15_1.0NHPI-0 oraz 41,4 % (6,7 mmol O₂, TON = 66,6; TOF = 2,8) dla SBA-15_1.0NHPI-100.
- Wykazano możliwość wielokrotnego stosowania katalizatorów w testowanej reakcji odnotowując konwersję 38,0 % (po cyklu 1), 32,3 % (po cyklu 2), 32,8 % (po cyklu 3) i 30,2 % (po cyklu 4) dla SBA-15_1.0NHPI-0. Warto zauważyć zachowanie stabilnej zawartości grup NHPI po cyklu 4 - 0,36 mmol NHPI_{cat}/g (0,35 mmol NHPI_{cat}/g po cyklu 1), co świadczy o trwałej depozycji NHPI na powierzchni krzemionki modyfikowanej w 0 °C w porównaniu do SBA-15_1.0NHPI-100, dla którego zawartość grup NHPI z 0,34 mmol NHPI_{cat}/g po cyklu 1 spadła do 0,25 mmol NHPI_{cat}/g. Wskazana zmiana tłumaczy znaczący spadek konwersji w kolejnych cyklach pracy (41,4 % po 1 cyklu, 28,6 % po cyklu 2, 24,8 % po 3 cyklu i 24,3 % po 4 cyklu).
- Zsyntezowany katalizator SBA-15_1.0NHPI-0 po 72 h osiągał większą konwersję *p*-ksylenu (60,6 %) w porównaniu do homogenicznego NHPI użytego w ilości równomolowej – 8,6 mg (52,4 %), tym samym wskazując na otrzymanie bardziej efektywnie katalizatora pracującego w układzie heterogenicznym niż w homogenicznym.

- Zoptymalizowano objętość utlenianego substratu (2, 4, 6 ml) osiągając dla 4 ml *p*-ksylenu warunki pozwalające na osiągnięcie większej efektywności testowanej reakcji z konsumpcją 12,9 mmol O₂ (39,9 % konwersji).
- Podjęte badania nad określeniem wpływu porowatości nośnika krzemionkowego (SBA-15, MCM-41, MCM-48, SiO₂(60)) na przebieg depozycji grup NHPI i aktywność katalityczną wskazały materiał MCM-41 jako najbardziej predystynowany dzięki heksagonalnej aranżacji porów. Dla MCM-41_1.0NHPI-0 (16,1 % mas. fazy aktywnej, 0,46 mmol NHPI_{cat}/g) osiągnięto największą konsumpcję tlenu 14,1 mmol O₂ (43,5% konwersji, TON = 455,1, TOF = 19,0) w reakcji utleniania *p*-ksylenu (4 ml) w czasie 72 h.

8. PODSUMOWANIE I WNIOSKI KOŃCOWE

Branża chemiczna w XXI w. przez rosnącą świadomość zmian w otaczającym nas środowisku weszła w fazę zrównoważonego rozwoju biorącego pod uwagę rosnący popyt, energooszczędność i proekologiczność opracowywanych, innowacyjnych technologii, jak również efektywne wykorzystanie odpadów. Reakcje utleniania odgrywają bardzo ważną rolę w wielu gałęziach przemysłu (m. in. kosmetycznym, farmaceutycznym, spożywczym, budowlanym, petrochemicznym), zwiększając złożoność związków organicznych przez wbudowywanie atomów tlenu w cząsteczki węglowodorowe. Rosnące zapotrzebowanie na metody selektywnego i łagodnego utleniania węglowodorów w połączeniu z zaostrzającymi się normami środowiskowymi skutkują zastępowaniem aktualnie stosowanych technologii z użyciem typowych utleniaczy (np. HNO_3 , KMnO_4) przez małodopadowe, energooszczędne rozwiązania wykorzystujące tlen molekularny jako czynnik utleniający. Strategia prezentowana w literaturze przedmiotu zakłada m. in. zastosowanie heterogenicznych katalizatorów z grupami NHPI trwale zdeponowanymi na powierzchni nośnika, które współdziałają z tlenem w utlenianiu węglowodorów alkiloaromatycznych. Zakotwiczenie grup NHPI na nośniku zapewnia łatwą izolację katalizatora z układu reakcyjnego i otwiera możliwość jego ponownego użycia w kolejnych cyklach katalitycznych. Wybór nośnika z odpowiednio rozwiniętą strukturą porowatą, która zapewnia swobodny dostęp reagentów w stanie gazowym (tlen) i ciekłym (utleniany substrat) do powierzchni ciała stałego (katalizator), jak również stabilność immobilizowanych grup NHPI stanowią niewątpliwe wielowątkowe wyzwanie postawione przed współczesną technologią chemiczną.

Badania opisane w niniejszej pracy doktorskiej wpisują się w obszar poszukiwań efektywnych, heterogenicznych katalizatorów procesu aerobowego selektywnego utleniania węglowodorów alkiloaromatycznych, rozwijając nie opisaną wcześniej metodykę formowania katalizatorów z grupami NHPI wbudowanymi do struktury kopolimeru oraz szczepienia ugrupowań NHPI na powierzchni mezoporowatej krzemionki technikami *grafting from* oraz *grafting onto*. Warto nadmienić, że większość stosowanych dotąd rozwiązań dotyczących immobilizacji NHPI oparta była na tworzeniu wiązań estrowych lub amidowych, które są narażone na hydrolizę w warunkach reakcji.

W pierwszym etapie badań zdecydowano się zaimplementować strategię wbudowania prekursora NHPI w strukturę materiału kopolimerowego. Pomysł wymagał zsyntezowania oryginalnego monomeru z ugrupowaniem winylowym wraz z fragmentem struktury, która

w trakcie reakcji polimeryzacji byłaby nieaktywna, a którą następnie można byłoby zmodyfikować do postaci NHPI. Przygotowany monomer, ester diizopropylowy kwasu 4-winyloftalowego, użyto w reakcji kopolimeryzacji ze styrenem i diwinylobenzenem, a następnie przekształcono w aktywną katalitycznie formę. Opracowana metoda pozwoliła trwale związać grupy NHPI z łańcuchami węglowodorowymi przez wiązania C-C, tym samym eliminując problem nietrwałości ich połączenia z nośnikiem. W wykonanej optymalizacji syntezy katalizatorów o zróżnicowanej zawartości monomerów VDPE w zakresie 10-90 % mol. z krokiem 10 % mol., DVB w zakresie 1-11 % mol. z krokiem 2 % mol. i styrenu w zakresie 89-1 % mol. uzyskano sześć serii katalizatorów usystematyzowanych w macierz katalizatorów zależności zawartości NHPI od DVB (% mol.).

Otrzymane wyniki testów katalitycznych pozwoliły na określenie wpływu składu kopolimeru na jego aktywność w aerobowym utlenianiu *p*-metyloanizolu. Wzrost zawartości użytego monomeru VDPE w trakcie polimeryzacji zwiększa reprezentację grup NHPI, co przyczynia się do uzyskania coraz większych wartości konwersji. Najbardziej aktywne katalizatory tworzą w matrycy specyficzną przekątną rozciągającą się od 30%NHPI_9%DVB (22,0 % konwersji) do 60%NHPI_5%DVB (23,3 %), powyżej której obserwowany jest wyraźny spadek aktywności katalitycznej spowodowany ograniczoną dostępnością grup funkcyjnych N-OH w strukturze. Dowiedziono, że w warunkach ostatniego etapu formowania grup NHPI, dla materiałów o dużej zawartości NHPI i DVB, następowało sprzężenie wygenerowanych termicznie rodników PINO z utworzeniem dimerów i trimerów z charakterystyczną, nowopowstałą grupą (C=O)-N=O widoczną w widmach XPS oraz FT-IR. Stwierdzono również, że nieaktywne katalitycznie formy dimerów oraz trimerów sprzężonych grup NHPI usieciowały dodatkowo strukturę ziarna polimerowego zmniejszając wydajnie jego zdolność do pęcznienia.

Analiza wyników testów katalitycznego utleniania *p*-metyloanizolu w ujęciu godzinowego przyrostu konwersji powyżej 6 % na 1 h w trakcie 6-ście godzinowego testu wskazała grupę katalizatorów tworzącą drugą specyficzną przekątną rozciągającą się od 20%NHPI_9%DVB do 60%NHPI_3%DVB. Wytypowane katalizatory wykazujące wysoką efektywność tylko w pierwszej części testu (0-3 h) ostatecznie osiągnęły mniejszą konwersję w porównaniu do najbardziej aktywnych katalizatorów, co lokalizuje je w macierzy katalizatorów powyżej pierwszej wyznaczonej przekątnej rozciągającej się od 30%NHPI_9%DVB do 60%NHPI_5%DVB. Wykonana analiza wskazuje na dodatkowy efekt

stabilizujący grupy NHPI w katalizatorach oraz wyznacza optymalną zawartość DVB dla badanych katalizatorów w zakresie 5-9 % mol.

W zaproponowanym mechanizmie utleniania *p*-metyloanizolu obecność kationów Co(II) w mieszaninie reakcyjnej jest niezbędna do prawidłowego funkcjonowania centrów NHPI zakotwiczonych w strukturze kopolimeru. Przy odpowiednio dobranym stosunku molowym Co(II)/NHPI osiągnano optymalne stężenie rodników PINO, które aktywowały wiązania C-H w *p*-metyloanizolu poprzez przeniesienie atomu wodoru. Utworzone rodniki CH₂• reagowały z cząsteczkowym O₂ dając odpowiedni związek wodoronadtlenkowy. Układ redoksowy Co(II)/Co(III) sprzyjał powstawaniu alkoholu *p*-anizylowego, *p*-anizaldehydu i kwasu *p*-anizowego, będących głównymi produktami badanej reakcji.

Stabilność pracy katalizatorów w zadanych warunkach reakcyjnych zbadano charakteryzując materiał po 1, 2 i 6 h testu. Zaobserwowano, że wraz z czasem reakcji katalizatory kopolimerowe ulegają stopniowej dezaktywacji w wyniku rozkładu grup NHPI. Wyniki FT-IR wykazały, że główną przyczyną tego negatywnego efektu było otwarcie pierścienia imidowego prowadzące do powstania grup karboksylowych i hydroksyloaminy. Ten ostatni związek pozostał w strukturze katalizatora, zwłaszcza w materiałach o wysokim stopniu usieciowania, dodatkowo kompleksując jony Co(II), co potwierdzono technikami XPS i UV-Vis-DR. Aktywność katalizatora przywrócono, powtarzając ostatnie dwa etapy formowania grup NHPI.

Bardzo istotną zaletą opracowanego układu katalitycznego jest brak konieczności stosowania rozpuszczalnika, co zmniejsza koszty rozdziału mieszaniny reakcyjnej. Katalizatory wykazują aktywność w utlenianiu szerokiej gamy węglowodorów alkiloaromatycznych, jak *p*-metyloanizol, kumen, *o*-ksylen, *m*-ksylen, *p*-ksylen oraz α -metylostyren.

Wnioski sformułowane na podstawie pierwszej części badań posłużyły do wyznaczenia kierunku kolejnych realizowanych prac badawczych. Zastosowane nośniki polimerowe w kontakcie z rozpuszczalnikami pęcznieją, przez co uzyskiwany jest dostęp do grup NHPI położonych głębiej w strukturze ziarna polimerowego. Zdolność ta, wymusza jednak wprowadzenie etapu aktywacji (pęcznienia w rozpuszczalniku), trwającego nawet do kilkunastu godzin, co znacząco ogranicza aplikacyjność opracowanego katalizatora. Zdecydowano się zatem sięgnąć po nośnik w postaci krzemionki SBA-15 oznaczającej się

wysoką stabilnością termiczną, mechaniczną, rozwiniętą powierzchnią właściwą i odpowiednią wielkością porów. Koncepcję osadzania grup NHPI na powierzchni krzemionki oparto na czterech różnych podejściach. Na krzemionce modyfikowanej winylotrimetoksylanem zgodnie z procedurą *grafting from* szczepiono w reakcji sprzęgania Hecka halogenkową pochodną prekursora NHPI. Reakcję Hecka wykorzystano również do otrzymania etoksylanowej pochodnej prekursora NHPI, którą deponowano na powierzchni niemodyfikowanej krzemionki techniką *grafting onto*, a następnie przekształcano do aktywnej postaci NHPI w trójetapowym procesie aktywacji stosowanym w trakcie syntezy katalizatorów kopolimerowych VDPE_x-co-S_y-co-DVB_z. W celu wyeliminowania etapu formowania grup NHPI, zmniejszając tym samym liczbę przeprowadzanych modyfikacji organicznych przy udziale podłoża krzemionkowego, w kolejnych dwóch metodach reakcję Hecka wykorzystano do syntezy prekursorów NHPI szczepionych bezpośrednio na nośnik. Opracowano koncepcję syntezy modyfikatorów etoksylanowych i halogenkowych z utworzonymi grupami NHPI zabezpieczonymi podstawnikiem benzylovym, a następnie depozycji modyfikatorów na powierzchni niemodyfikowanej krzemionki (*grafting onto-Bn*) lub krzemionki z grupami VTS (*grafting from-Bn*) i odbezpieczania grup NHPI w jednoetapowej reakcji. Uformowane połączenie grup NHPI z krzemionką przez łącznik złożony wyłącznie z atomów węgla i krzemu SiO_{SiO₂}-Si-C-C=C-NHPI wpisuje się w koncept poszukiwanych metod syntezy.

Obecność grup NHPI na powierzchni krzemionki modyfikowanej metodami *g.from/onto/from-Bn/onto-Bn* potwierdzono technikami DRIFT, XPS oraz ¹³C NMR. Zgodność odczytanych przesunięć chemicznych w widmie ¹³C NMR z wartościami teoretycznymi dla modelowej cząsteczki modyfikatora obliczonymi przy wykorzystaniu metod chemii kwantowej pozwala na bezpośrednią identyfikację charakterystycznych atomów węgla grupy C-Si oraz C=O, potwierdzając strukturę zsyntezowanych materiałów. Dodatkowo, na podstawie wyników analiz XPS stwierdzono możliwość wystąpienia częściowej hydrolizy grup NHPI z utworzeniem grup (C=O)NH-OH. Badania rentgenostrukturalne oraz niskotemperaturowej adsorpcji N₂ potwierdziły zachowanie struktury porowatej katalizatorów po przeprowadzanych modyfikacjach organicznych.

Analiza wyników testów utleniania *p*-metyloanizolu, *o*-ksylenu, *m*-ksylenu oraz *p*-ksylenu w obecności katalizatorów otrzymanych technikami *g.from/onto/from-Bn/onto-Bn* dowiodły, że największą konwersję *p*-metyloanizolu wynoszącą 9,6 % i *m*-ksylenu 4,8 % otrzymano w obecności katalizatora SBA-15_VTS_NHPI-*g.from*, a *o*-ksylenu - 19,3 %

i *p*-ksylenu - 25,0 % przy użyciu SBA-15_VTS_0.5NHPI-*g.onto*. Testowane katalizatory w reakcji aerobowego utleniania *p*-ksylenu przez cały czas trwania 24 h testów wykazują ciągły przyrost konwersji. Wobec użycia katalizatora SBA-15_VTS_NHPI-*g.from* zaobserwowano godzinną konsumpcję tlenu między 0 a 6 h testu ok. 2 ml, a pomiędzy 20 a 24 h ok. 3,8 ml, tym samym stwierdzono, że czas 24 h nie jest wystarczający do określenia aktywności katalitycznej badanego materiału. Wydłużenie czasu pozwoliło osiągnąć konwersję 26,9 % po 48 h i 47,3 % po 72 h. Stabilność pracy SBA-15_VTS_NHPI-*g.from* testowano w reakcji utleniania *p*-ksylenu w czterech cyklach pracy przez 24 h uzyskując 21,3 % konwersji po cyklu 1, 16,2 % - po cyklu 2, 15,8 % - po cyklu 3 i 16,5 % - po cyklu 4.

Zbyt duża liczba etapów modyfikacji organicznych w metodzie *g.from* i *g.onto* przyczyniły się do uzyskania zbyt małej zawartości grup NHPI w finalnym materiale, która okazała się niewystarczająca do osiągnięcia zamierzonych efektów katalitycznych. Metody *grafting from-Bn* oraz *onto-Bn* wydają się stanowić optymalne podejście do syntezy katalizatora w dwuetapowej reakcji szczepienia modyfikatora i odbezpieczania grup NHPI, jednak zbyt duży rozmiar cząsteczek utrudnia efektywną depozycję modyfikatora w porach krzemionki. Wykonując podsumowujący bilans diskutowanych czynników, które w sposób znaczący wpływają na osiągnięcie oczekiwanej efektywności katalitycznej, w kolejnym podejściu do syntezy katalizatorów podjęto próbę trwałego zakotwiczenia kilkakrotnie większej ilości ugrupowań aktywnych przy ograniczeniu liczby etapów prowadzonych modyfikacji organicznych na nośniku wraz z uwzględnieniem wykorzystania stosunkowo krótkiego łącznika.

W pierwszym kroku zdeponowano modyfikator 4-chlorodimetylosililoftalowy (prekursor NHPI) w stosunku masowym 0,1, 0,2, 0,4, 0,6, 0,8 i 1,0 do SBA-15 w temperaturze 0 lub 100 °C, a następnie poddano go aktywacji do postaci grup NHPI połączonych z krzemionką przez łącznik złożony wyłącznie z atomu krzemu ($\text{SiO}_{\text{SiO}_2}\text{-Si-NHPI}$). W oparciu o wyniki analiz termogravimetrycznych, XPS oraz analizy elementarnej dla każdej z serii zsyntezowanych katalizatorów stwierdzono efekt wysycenia powierzchni krzemionki użytym modyfikatorem od stosunku masowego modyfikator/nośnik 0,2.

Identyfikację grup NHPI w materiałach potwierdzono technikami DRIFT-FT-IR, XPS oraz ^{13}C NMR. Dowiedziono wysokiej zgodności odczytanych przesunięć chemicznych dla grup C-Si oraz C=O z teoretycznymi wartościami, potwierdzając otrzymanie pożądanej struktury zsyntezowanego materiału. Dodatkowo na podstawie analizy XPS wykazano

obecność indywiduów (C=O)NH-OH na powierzchni krzemionki, a badaniami rentgenostrukturalnymi oraz niskotemperaturowej adsorpcji N₂ potwierdzono strukturę porowatą katalizatorów po przeprowadzanych modyfikacjach organicznych. Trwale związanie większości grup NHPI z powierzchnią krzemionki potwierdzono na przykładzie katalizatora SBA-15_1.0NHPI-100 po jego kontakcie z wybranymi rozpuszczalnikami organicznymi (tj. acetonitrylem, acetonem, etanolem, dioksanem i *N,N*-dimetyloformamidem). W zsyntezowanych materiałach udało się zakotwiczyć na powierzchni krzemionki 1,17 mmol NHPI_{cat}/g, co zgodnie z oczekiwaniami jest kilkukrotnie większą reprezentacją w porównaniu do wcześniej opisywanych katalizatorów *g.from/from-Bn/onto/onto-Bn*, dla których oznaczono maksymalnie 0,27 mmol NHPI_{cat}/g.

Przed przystąpieniem do testów katalitycznych w aerobowym utlenianiu *p*-ksylenu wykonano optymalizację temperatury reakcji (60, 70 i 80 °C) oraz stosunku masowego katalizatora Co(OAc)₂ do grup NHPI w zakresie 1,5:10–6:10, osiągając największą efektywność w temperaturze 80 °C dla stosunku 3,8:10. Największą konwersję po 24 h wynoszącą 38,0 % odnotowano dla SBA-15_1.0NHPI-0 oraz 41,4 % dla SBA-15_1.0NHPI-100. Trwałość reprezentacji grup NHPI na krzemionce oraz stabilność pracy katalizatorów testowano w czterech cyklach utleniania *p*-ksylenu. Spośród testowanych materiałów o największej zawartości grup NHPI, katalizator SBA-15_1.0NHPI-0 wykazał większą konwersję 30,2 % po cyklu 4 z zachowaniem stałej ilości grup NHPI (0,35 mmol NHPI_{cat}/g) w porównaniu do SBA-15_1.0NHPI-100, dla którego odnotowano konwersję *p*-ksylenu 24,3 % z niewielkim spadkiem zawartości grup NHPI z 0,34 mmol NHPI_{cat}/g po cyklu 1 do 0,25 mmol NHPI_{cat}/g po 4 cyklu. Warto zaznaczyć, że dla równomolowej ilości homogenicznego NHPI testowanego w tych samych warunkach po czasie 72 h uzyskano konwersję 52,4 %, co jest wynikiem zdecydowanie gorszym w porównaniu do użycia katalizatora SBA-15_1.0NHPI-0, dla którego odnotowano konwersję 60,6 %. Zbadano również wpływ ilości utlenianego *p*-ksylenu (2, 4 lub 6 ml) na efektywność prowadzonej reakcji osiągając dla 4 ml największą konsumpcję 12,9 mmol O₂ (39,9 % konwersji) w porównaniu do 9,8 mmol O₂ (60,6 %, 2 ml *p*-ksylenu) i 12,4 mmol O₂ (25,4 %, 6 ml).

W celu określenia wpływu porowatości nośnika krzemionkowego na przebieg depozycji grup NHPI i aktywność katalityczną zsyntezowano katalizatory przy wykorzystaniu krzemionek MCM-41 (MCM-41_1.0NHPI-0), MCM-48 (MCM-48_1.0NHPI-0) i żelu krzemionkowego (SiO₂(60)_1.0NHPI-0). Największą konwersję 69,4 % (11,2 mmol O₂) po

72 h reakcji utleniania 2 ml *p*-ksylenu odnotowano dla katalizatora MCM-41_1.0NHPI-0. Zwiększenie objętości substratu do 4 ml przy zachowaniu czasu 72 h pozwoliło uzyskać najlepszy wynik ze wszystkich opisywanych wynoszący 14,1 mmol O₂ (konwersja 43,5 %).

9. SPIS RYSUNKÓW, TABEL I SCHEMATÓW

Spis rysunków

Rysunek 4-1. (A) Wzór strukturalny NHPI oraz (B-C) pochodnych NHPI z podstawnikami alkiłowymi (B), aryłowymi (C) i karbonylowi (D) wokół wiązania NO-H.....	19
Rysunek 4-2. Stan przejściowy związany ze stabilizacją struktury w trakcie odrywania atomu wodoru z toluenu przez PINO.....	25
Rysunek 6-1. Drgania rozciągające symetryczne (a), asymetryczne (b), drgania deformacyjne nożycowe (c), wachlarzowe (d), wahadłowe np., skręcające (f). Znak „+” oznacza wychylenie ponad płaszczyznę papieru, znak „-” pod płaszczyznę papieru.....	79
Rysunek 6-2. Wykres kalibracyjny stosunku powierzchni pików GC eteru tert-butylowinylowego/tetrahydrofuranu w funkcji liczby moli eteru tert-butylowinylowego.....	92
Rysunek 6-3. Schemat aparatury gazometrycznej stosowanej w badaniach katalitycznych (1 - kolba dwuszyjna, 2 - termometr, 3 – łaźnia olejowa, 4,5 – zawory gazowe, 6 – biureta pomiarowa, 7 - zbiornik z wodą, 8 - dopływ tlenu)	93
Rysunek 6-4. Wykresy kalibracyjne stosunku powierzchni pików GC substrat(produkt)/cykloheksan w funkcji liczby moli oznaczanego składnika	95
Rysunek 7-1. Widma FT-IR kopolimeru VDPE _{60-co} -S _{35-co} -DVB ₅ i produktów jego transformacji do końcowego katalizatora zawierającego ugrupowania NHPI.....	99
Rysunek 7-2. Widma FT-IR dla katalizatorów z serii x%NHPI_5%DVB. W zacienionych miejscach wyróżniono pasma przypisywane drganiom grup NHPI, oznaczone dodatkowo gwiazdkami. Rombem oznaczono pasmo pochodzące od drgań wiązań N=O w grupach (C=O)-N=O	100
Rysunek 7-3. Widma XPS N 1s zebrane dla kopolimeru 60%NHPI_5%DVB oraz komercyjnego NHPI.....	103
Rysunek 7-4. Widma XPS N 1s i O 1s zebrane dla katalizatorów kopolimerowych 60%NHPI_3%DVB, 60%NHPI_5%DVB i 60%NHPI_7%DVB	103
Rysunek 7-5. Równowagowe wartości stopnia pęcznienia w chloroformie dla wybranych katalizatorów kopolimerowych o różnej zawartości merów NHPI i DVB	106
Rysunek 7-6. Widma FT-IR kopolimeru 60%NHPI_5%DVB i produktów reakcji hydroaminacji eterem tert-butylowinylowym w temperaturze 40, 60 i 80 °C w czasie 24 h (32 mg 60%NHPI_5%DVB, 45 μl (CH ₃) ₃ COCH=CH ₂ , 5,0 mg AIBN, 32 μl POEt ₃ , 3 ml MeCN).....	108
Rysunek 7-7. Widma FT-IR kopolimeru 60%NHPI_5%DVB wraz z kolejnymi formami (60%VPac_5%DVB, 60%VPAn_5%DVB) odbudowywanego kopolimeru 60%NHPI_5%DVB-odbudowane	109
Rysunek 7-8. Krzywe TG, DTA oraz DTG zmierzone dla katalizatora 60%NHPI_5%DVB	110
Rysunek 7-9. Konwersja p-metyloanizolu w obecności katalizatorów kopolimerowych o różnym stopniu usieciowania i zawartości NHPI po każdej godzinie testów prowadzonych w temperaturze 80 °C (0,1 g katalizatora, 5,0 mg AIBN, 5,0 mg Co(OAc) ₂ ·4H ₂ O, 2,0 ml p-metyloanizolu, p(O ₂) = 1 atm).....	112
Rysunek 7-10. Konwersja p-metyloanizolu w obecności katalizatorów kopolimerowych o różnym stopniu usieciowania i zawartości NHPI w każdej kolejnej godzinie testu prowadzonego w temperaturze 80 °C (0,1 g katalizatora, 5,0 mg AIBN, 5,0 mg Co(OAc) ₂ ·4H ₂ O, 2,0 ml p-metyloanizolu, p(O ₂) = 1 atm).....	114
Rysunek 7-11. Konwersja obserwowana w trakcie utleniania wybranych substratów węglowodorowych (2 ml) wobec katalizatora kopolimerowego 60%NHPI_5%DVB po czasie 6 w temperaturze 80 °C (0,1 g katalizatora, 5,0 mg AIBN, 5,0 mg Co(OAc) ₂ ·4H ₂ O, p(O ₂) = 1 atm)	118
Rysunek 7-12. Wydajności alkoholu p-anizylowego, aldehydu p-anizylowego i kwasu p-anizylowego w obecności katalizatorów kopolimerowych o różnym stopniu usieciowania i zawartości NHPI po każdej godzinie testów prowadzonych w temperaturze 80 °C (0,1 g katalizatora, 5,0 mg AIBN, 5,0 mg Co(OAc) ₂ ·4H ₂ O, 2,0 ml p-metyloanizolu, p(O ₂) = 1 atm)	119
Rysunek 7-13. Selektyność do alkoholu p-anizylowego, aldehydu p-anizylowego i kwasu p-anizylowego w obecności katalizatorów kopolimerowych o różnym stopniu usieciowania i zawartości NHPI po każdej godzinie testów prowadzonych w temperaturze 80 °C (0,1 g katalizatora, 5,0 mg AIBN, 5,0 mg Co(OAc) ₂ ·4H ₂ O, 2,0 ml p-metyloanizolu, p(O ₂) = 1 atm)	119
Rysunek 7-14. Konwersja p-metyloanizolu i O ₂ (A) oraz wydajności głównych produktów utleniania (B) wobec katalizatora kopolimerowego 60%NHPI_5%DVB podczas 6-godzinnych testów w temperaturze 80 °C (0,1 g	

katalizatora, 5,0 mg AIBN, 5,0 mg $\text{Co}(\text{OAc})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, 2,0 ml p-metyloanizolu, $p(\text{O}_2) = 1 \text{ atm}$). Dla porównania pokazano wyniki testów bez udziału katalizatora pomocniczego ($\text{Co}(\text{OAc})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) i bez katalizatora (60%NHPI_5%DVB)	121
Rysunek 7-15. Wpływ stosunku molowego $\text{Co}(\text{OAc})_2/\text{NHPI}$ na konwersję p-metyloanizolu uzyskaną w obecności 30%NHPI_5%DVB po 6 h testu w temperaturze 80 °C (0,1 g katalizatora, 5,0 mg AIBN, 5,0 mg $\text{Co}(\text{OAc})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ dla stosunku molowego 1:8 $\text{Co}(\text{OAc})_2/\text{NHPI}$, 6,5 mg - 1:6, 3,3 mg - 1:12 oraz 2 mg - 1:20, 2,0 ml p-metyloanizolu, $p(\text{O}_2) = 1 \text{ atm}$).....	123
Rysunek 7-16. Konwersja p-metyloanizolu (PMT) uzyskana dla katalizatora 60%NHPI_5%DVB w 1, 2 cyklu pracy oraz po regeneracji w trakcie 6-ścio godzinnego testu w temperaturze 80 °C (0,1 g katalizatora, 5,0 mg AIBN, 5,0 mg $\text{Co}(\text{OAc})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, 2,0 ml p-metyloanizolu, $p(\text{O}_2) = 1 \text{ atm}$).....	124
Rysunek 7-17. Widma FT-IR dla katalizatora 30%NHPI_5%DVB po czasie 1, 2 i 6 h reakcji aerobowego utleniania p-metyloanizolu (2 ml) w temperaturze 80 °C (0,1 g katalizatora, 5,0 mg AIBN, 5,0 mg $\text{Co}(\text{OAc})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $p(\text{O}_2) = 1 \text{ atm}$) przemywanego po tęście katalitycznym p-metyloanizolem (bez oznaczenia) lub p-metyloanizolem i acetonitrylem (oznaczenie MeCN)	125
Rysunek 7-18. Widma UV-VIS dla katalizatora 30%NHPI_5%DVB po czasie 1, 2 i 6 h reakcji aerobowego utleniania p-metyloanizolu (2 ml) w temperaturze 80 °C (0,1 g katalizatora, 5,0 mg AIBN, 5,0 mg $\text{Co}(\text{OAc})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $p(\text{O}_2) = 1 \text{ atm}$) przemywanego świeżą porcją utlenianego substratu (1 ml).....	126
Rysunek 7-19. Widma XPS N 1s i Co 2p zebrane dla katalizatorów kopolimerowych 60%NHPI_3%DVB, 60%NHPI_5%DVB i 60%NHPI_7%DVB po 6h tęście w aerobowym utlenianiu p-metyloanizolu w temperaturze 80 °C (0,1 g katalizatora, 5,0 mg AIBN, 5,0 mg $\text{Co}(\text{OAc})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, 2,0 ml p-metyloanizolu, $p(\text{O}_2) = 1 \text{ atm}$).....	127
Rysunek 7-20. Widma FT-IR dla materiałów otrzymywanych w kolejnych etapach syntezy katalizatora SBA-15_VTS_NHPI-g.from.....	133
Rysunek 7-21. Widma FT-IR dla materiałów otrzymywanych w kolejnych etapach syntezy katalizatora SBA-15_VTS_NHPI-g.from-Bn	134
Rysunek 7-22. Widma XPS N 1s zebrane dla materiałów SBA-15_VTS_NHPI-g.from i SBA-15_VTS_NHPI-g.from-Bn	135
Rysunek 7-23. Model syntezywanej struktury VTS-NHPI z wartościami przesunięć chemicznych obliczonymi metodami chemii kwantowej (A) oraz widmo ^{13}C NMR dla SBA-15_VTS_NHPI-g.from (B)	136
Rysunek 7-24. Dyfraktogramy rentgenowskie SBA-15 oraz SBA-15_VTS_NHPI-g.from (A) i SBA-15_VTS_NHPI-g.from-Bn (B) zarejestrowane w zakresie niskokątowym	137
Rysunek 7-25. (A) Izotermy adsorpcji-desorpcji N_2 oraz (B) rozkład wielkości porów dla materiałów otrzymywanych w kolejnych etapach syntezy katalizatora SBA-15_VTS_NHPI-g.from oraz dla katalizatora SBA-15_VTS_NHPI-g.from-Bn	139
Rysunek 7-26. Derywatogramy katalizatorów SBA-15_VTS_NHPI-g.from (A) i SBA-15_VTS_NHPI-g.from-Bn (B)	140
Rysunek 7-27. Widma FT-IR dla materiałów otrzymywanych w kolejnych etapach syntezy katalizatora SBA-15_VTS_0.5NHPI-g.onto	142
Rysunek 7-28. Widma FT-IR dla materiałów otrzymywanych na ścieżce grafting onto-Bn (modyfikator VTS_NHPI_Bn zaszczerpiony przed i po odbezpieczeniu grupy NHPI)	142
Rysunek 7-29. Widma XPS N 1s zebrane dla materiałów SBA-15_VTS_xNHPI-g.onto i SBA-15_VTS_NHPI-g.onto-Bn	143
Rysunek 7-30. Model syntezywanej struktury VTS-NHPI z wartościami przesunięć chemicznych obliczonymi metodami chemii kwantowej (A) oraz widma ^{13}C NMR dla SBA-15_VTS_0.5NHPI-g.onto (czarny, B) i SBA-15_VTS_NHPI-g.onto-Bn (czerwony, B)	144
Rysunek 7-31. Dyfraktogramy rentgenowskie SBA-15 oraz SBA-15_VTS_0.25NHPI-g.onto (A), SBA-15_VTS_0.5NHPI-g.onto (B), SBA-15_VTS_1.0NHPI-g.onto (C) i SBA-15_VTS_NHPI-g.onto-Bn (D) zarejestrowane w zakresie niskokątowym	145
Rysunek 7-32. (A) Izotermy adsorpcji-desorpcji azotu oraz (B) rozkład wielkości porów dla materiałów otrzymywanych w kolejnych etapach syntezy katalizatora SBA-15_VTS_0.5NHPI-g.onto oraz (C) izotermy adsorpcji-desorpcji azotu oraz (D) rozkład wielkości porów dla katalizatorów SBA-15_VTS_xNHPI-g.onto i SBA-15_VTS_NHPI-g.onto-Bn.....	148
Rysunek 7-33. Derywatogramy katalizatorów SBA-15_VTS_0.5NHPI-g.onto (A) i SBA-15_VTS_NHPI-g.onto-Bn (B)	149

Rysunek 7-34. Konwersja substratu odnotowana w procesie utleniania <i>p</i> -ksylenu wobec katalizatorów serii g.from/onto/from-Bn/onto-Bn podczas 24-godzinnych testów w 80 °C (0,1 g katalizatora, 5,0 mg AIBN, 5,0 mg Co(OAc) ₂ ·4H ₂ O, 2,0 ml <i>p</i> -ksylenu, p(O ₂) = 1 atm)	153
Rysunek 7-35. Stabilność pracy katalizatora SBA-15_VTS-NHPI-g.from w kolejnych cyklach reakcji utleniania <i>p</i> -ksylenu podczas 24-godzinnych testów w 80 °C (0,1 g katalizatora, 5,0 mg AIBN, 5,0 mg Co(OAc) ₂ ·4H ₂ O, 2,0 ml <i>p</i> -ksylenu, p(O ₂) = 1 atm).....	154
Rysunek 7-36. Widma FT-IR dla materiałów otrzymywanych w kolejnych etapach syntezy katalizatora SBA-15_1.0NHPI-0	159
Rysunek 7-37. Widma XPS N 1s dla katalizatorów serii SBA-15_xNHPI-0 (A) oraz SBA-15_xNHPI-100 (B)	160
Rysunek 7-38. Model syntezowanej struktury OSi(CH ₃) ₂ -NHPI z wartościami przesunięć chemicznych obliczonymi metodami chemii kwantowej (A) oraz widmo ¹³ C NMR dla SBA-15_1.0NHPI-0 (B)	161
Rysunek 7-39. Widma FT-IR dla katalizatorów z serii SBA-15_xNHPI-0 (A) i SBA-15_xNHPI-100 (B)	161
Rysunek 7-40. Dyfraktogramy rentgenowskie materiałów SBA-15 oraz SBA-15_1.0NHPI-100 zarejestrowane w zakresie niskokątowym	162
Rysunek 7-41. Wyznaczone zawartości C _{cat} , N _{cat} , C _{pow} i N _{pow} dla katalizatorów SBA-15_xNHPI-0 (A) i SBA-15_xNHPI-100 (B)	165
Rysunek 7-42. Izotermy adsorpcji-desorpcji N ₂ dla katalizatorów SBA-15_xNHPI-0 (A) i SBA-15_xNHPI-100 (B)	166
Rysunek 7-43. Rozkład wielkości porów dla katalizatorów SBA-15_xNHPI-0 (A) i SBA-15_xNHPI-100 (B)	166
Rysunek 7-44. Widma FT-IR dla katalizatora SBA-15_1.0NHPI-100 po 24 h płukaniu w wybranych rozpuszczalnikach organicznych	168
Rysunek 7-45. Konwersja substratu podczas utleniania <i>p</i> -ksylenu wobec katalizatora SBA-15_1.0NHPI-0 w czasie 24 godzinnych testów w temperaturze 80 °C (0,1 g SBA-15_1.0NHPI-0, 5,0 mg AIBN, 2,0 ml <i>p</i> -ksylenu, p(O ₂) = 1 atm) z dodatkiem Co(OAc) ₂ ·4H ₂ O w ilości od 2 mg do 8 mg (A) oraz wykres zależności konwersji substratu otrzymywanej po zakończeniu testu w reakcji utleniania <i>p</i> -ksylenu od stosunku molowego NHPI/Co(OAc) ₂	169
Rysunek 7-46. Konwersja substratu podczas utleniania <i>p</i> -ksylenu wobec katalizatora SBA-15_1.0NHPI-0 w czasie 24 godzinnych testów w temperaturach 60, 70 i 80 °C (0,1 g SBA-15_1.0NHPI-0, 5,0 mg AIBN, 5,0 mg Co(OAc) ₂ , 2,0 ml <i>p</i> -ksylenu, p(O ₂) = 1 atm).....	170
Rysunek 7-47. Konwersja substratu podczas utleniania <i>p</i> -ksylenu wobec katalizatora SBA-15_1.0NHPI-0 w czasie 24 godzinnych testów w temperaturze 80 °C w układzie zawierającym: (■) 0,1 g SBA-15_1.0NHPI-0, 5,0 mg AIBN, 5,0 mg Co(OAc) ₂ ·4H ₂ O, 2,0 ml <i>p</i> -ksylenu, p(O ₂) = 1 atm, (▲) 5,0 mg AIBN, 5,0 mg Co(OAc) ₂ ·4H ₂ O, 2,0 ml <i>p</i> -ksylenu, p(O ₂) = 1 atm oraz (●) 5,0 mg Co(OAc) ₂ ·4H ₂ O, 2,0 ml <i>p</i> -ksylenu, p(O ₂) = 1 atm.....	171
Rysunek 7-48. Konwersja substratu podczas utleniania <i>p</i> -ksylenu wobec katalizatorów SBA-15_xNHPI-0 (A) i SBA-15_xNHPI-100 (B) w czasie 24 godzinnych testów w temperaturze 80 °C (0,1 g katalizatora, 5,0 mg AIBN, 5,0 mg Co(OAc) ₂ , 2,0 ml <i>p</i> -ksylenu, p(O ₂) = 1 atm).....	174
Rysunek 7-49. Widma FT-IR dla katalizatorów SBA-15_xNHPI-0_1cykl (A) i SBA-15_xNHPI-100_1cykl (B) po 1 cyklu reakcji utleniania <i>p</i> -ksylenu.....	175
Rysunek 7-50. Konwersja substratu podczas utleniania <i>p</i> -ksylenu w kolejnych cyklach pracy katalizatorów SBA-15_1.0NHPI-0 (A) i SBA-15_1.0NHPI-100 (B) (0,1 g katalizatora, 5,0 mg AIBN, 5,0 mg Co(OAc) ₂ , 2,0 ml <i>p</i> -ksylenu, p(O ₂) = 1 atm, 80 °C)	177
Rysunek 7-51. Widma FT-IR dla katalizatorów SBA-15_1.0NHPI-0 (A) i SBA-15_1.0NHPI-100 (B) po cyklu 1 i 4 oraz ciągłym tęście dla reakcji utleniania <i>p</i> -ksylenu wydłużonym do 72 h	177
Rysunek 7-52. Konwersja substratu podczas utleniania <i>p</i> -ksylenu wobec (A) katalizatorów SBA-15_1.0NHPI-0 i 8,6 mg NHPI oraz (B) SBA-15_1.0NHPI-100 i 14,0 mg NHPI w czasie 72 godzinnych testów w temperaturze 80 °C (0,1 g katalizatora, 5,0 mg AIBN, 5,0 mg Co(OAc) ₂ , 2,0 ml <i>p</i> -ksylenu, p(O ₂) = 1 atm).....	178
Rysunek 7-53. Konwersja substratu podczas utleniania <i>p</i> -ksylenu wobec katalizatora SBA-15_1.0NHPI-0 w czasie 72 godzinnych testów w temperaturze 80 °C (0,1 g katalizatora, 5,0 mg AIBN, 5,0 mg Co(OAc) ₂ , 2/4/6 ml <i>p</i> -ksylenu, p(O ₂) = 1 atm).....	179
Rysunek 7-54. Widma FT-IR dla materiałów SBA-15_1.0NHPI-0, MCM-41_1.0NHPI-0, MCM-48_1.0NHPI-0 oraz SiO ₂ (60)_1.0NHPI-0	181
Rysunek 7-55. Widma XPS N 1s zebrane dla materiałów SBA-15_1.0NHPI-0, MCM-41_1.0NHPI-0, MCM-48_1.0NHPI-0 oraz SiO ₂ (60)_1.0NHPI-0.....	181

Rysunek 7-56. Dyfraktogramy rentgenowskie materiałów MCM-41, MCM-41_1.0NHPI-0 (A) oraz MCM-48 i MCM-48_1.0NHPI-0 zarejestrowane w zakresie niskokątowym.....	182
Rysunek 7-57. Widma FT-IR dla katalizatorów SBA-15_1.0NHPI-0_1cykl, MCM-41_1.0NHPI-0_1cykl, MCM-48_1.0NHPI-0_1cykl oraz SiO ₂ (60)_1.0NHPI-0_1cykl po 24 h reakcji utleniania p-ksylenu.....	185
Rysunek 7-58. Konwersja p-ksylenu (A) oraz konsumpcja tlenu (B) podczas utleniania p-ksylenu wobec katalizatorów SBA-15_1.0NHPI-0, MCM-41_1.0NHPI-0, MCM-48_1.0NHPI-0, SiO ₂ (60)_1.0NHPI-0 w czasie 72 godzinnych testów w temperaturze 80 °C (0,1 g katalizatora, 5,0 mg Co(OAc) ₂ ·4H ₂ O, 5,0 mg AIBN, 2,0 ml p-ksylenu, p(O ₂) = 1 atm)	186
Rysunek 7-59. Konwersja p-ksylenu (A) oraz konsumpcja tlenu (B) podczas utleniania p-ksylenu wobec katalizatorów SBA-15_1.0NHPI-0 i MCM-41_1.0NHPI-0 w czasie 72 godzinnych testów w temperaturze 80 °C (0,1 g katalizatora, 5,0 mg Co(OAc) ₂ ·4H ₂ O, 5,0 mg AIBN, 4,0 ml p-ksylenu, p(O ₂) = 1 atm)	187

Spis tabel

Tabela 4-1. Aerobowe utlenianie wybranego substratu wobec NHPI (10 % mol.), Co(OAc) (0,5 % mol.) w kwasie octowym (5 ml) pod ciśnieniem tlenu 0,1 MPa w temperaturze 25 °C	31
Tabela 4-2. Aerobowe utlenianie wybranych substratów cyklicznych i aromatycznych w obecności NHPI (10 % mol.) w benzonitrylu w atmosferze tlenu (0,1 MPa) w temperaturze 100 °C	32
Tabela 4-3. Aerobowe utlenianie wybranych alkoholi i dioli w obecności NHPI	37
Tabela 6-1. Ilości monomerów VDPE, S i DVB użyte w reakcji kopolimeryzacji VDPE _x -co-S _y -co-DVB _z	64
Tabela 6-2. Skład mieszanin wzorcowych o różnej zawartości oznaczanego eteru tert-butyłowinylowego oraz doświadczalnie wyznaczony stosunek powierzchni pików eter tert-butyłowinylowy/heksan	91
Tabela 6-3. Skład mieszanin wzorcowych o określonej zawartości p-metyloanizolu (substrat), alkoholu p-metoksybenzylowego (alkohol) i aldehydu p-metoksybenzylowego (aldehyd) oraz doświadczalnie wyznaczone stosunki powierzchni pików GC substrat/cykloheksan, alkohol/cykloheksan, aldehyd/cykloheksan	94
Tabela 7-1. Zawartość N (mmol/g) w zsyntetyzowanych katalizatorach kopolimerowych NHPI _x -co-S _y -co-DVB _z wyznaczona metodą analizy elementarnej. Najbardziej aktywne katalitycznie próbki wyróżnione są cieniowaniem tła w komórkach tabeli	102
Tabela 7-2. Skład powierzchniowy i objętościowy wybranych katalizatorów o zawartości NHPI 50-70 % mol. i DVB 1-7 % mol.	105
Tabela 7-3. Wyniki oznaczenia eteru tert-butyłowinylowego w reakcji hydroaminacji materiału 60%NHPI_5%DVB w temperaturze 40, 60 i 80 °C w czasie 24 h (32 mg 60%NHPI_5%DVB, 45 μl (CH ₃) ₃ COCH=CH ₂ , 5,0 mg AIBN, 32 μl POEt ₃ , 3 ml MeCN)	108
Tabela 7-4. Konwersja p-metyloanizolu i zużycie O ₂ (mmol, wartości podane w nawiasach) w obecności katalizatorów kopolimerowych o różnym stopniu usieciowania i zawartości NHPI po 6 h testu w temperaturze 80 °C (0,1 g katalizatora, 5,0 mg AIBN, 5,0 mg Co(OAc) ₂ ·4H ₂ O, 2,0 ml p-metyloanizolu, p(O ₂) = 1 atm), a w ramach powyżej 6% godzinnego przyrostu	113
Tabela 7-5. Wartości TON i TOF (wartości TOF zostały podane w nawiasach) dla katalizatorów kopolimerowych o różnym stopniu usieciowania i zawartości NHPI po 6 h testów w temperaturze 80 °C (0,1 g katalizatora, 5,0 mg AIBN, 5,0 mg Co(OAc) ₂ ·4H ₂ O, 2,0 ml p-metyloanizolu, p(O ₂) = 1 atm)	117
Tabela 7-6. Zawartość C i N na powierzchni oraz w całej objętości katalizatorów SBA-15_VTS_NHPI-g.from i SBA-15_VTS_NHPI-g.from-Bn	138
Tabela 7-7. Parametry teksturalne produktów pośrednich formowanych w trakcie syntezy katalizatorów SBA-15_VTS_NHPI-g.from oraz SBA-15_VTS_NHPI-g.from-Bn	139
Tabela 7-8. Skład objętościowy i powierzchniowy katalizatorów SBA-15_VTS _x NHPI-g.onto i SBA-15_VTS_NHPI-g.onto-Bn	146
Tabela 7-9. Parametry teksturalne produktów pośrednich formowanych w trakcie syntezy katalizatora SBA-15_VTS_0.5NHPI-g.onto oraz katalizatorów SBA-15_VTS_0.25NHPI-g.onto, SBA-15_VTS_1.0NHPI-g.onto i SBA-15_VTS_NHPI-g.onto-Bn	147
Tabela 7-10. Wyniki testów katalitycznego utleniania p-metyloanizolu, o-ksylenu, m-ksylenu oraz p-ksylenu przy użyciu katalizatorów serii g.from/onto/from-Bn/onto-Bn podczas 24-godzinnych testów w 80 °C (0,1 g katalizatora, 5,0 mg AIBN, 5,0 mg Co(OAc) ₂ ·4H ₂ O, 2,0 ml substratu, p(O ₂) = 1 atm).....	150

Tabela 7-11. Godzinna konsumpcja tlenu w reakcji utleniania p-ksylenu wobec katalizatorów serii g.from/onto/from-Bn/onto-Bn podczas 24-godzinnych testów w 80 °C (0,1 g katalizatora, 5,0 mg AIBN, 5,0 mg Co(OAc) ₂ ·4H ₂ O, 2,0 ml p-ksylenu, p(O ₂) = 1 atm)	153
Tabela 7-12. Wyniki analizy termogravimetrycznej dla katalizatorów serii SBA-15_xNHPI-0 i SBA-15_xNHPI-100	163
Tabela 7-13. Zawartość C i N na powierzchni oraz w całej objętości katalizatorów SBA-15_xNHPI-y.....	164
Tabela 7-14. Parametry teksturalne katalizatorów SBA-15_xNHPI-0 i SBA-15_xNHPI-100	166
Tabela 7-15. Zawartość i skład fazy aktywnej w katalizatorze SBA-15_1.0NHPI-100 po 24 h płukaniu w wybranych rozpuszczalnikach organicznych.....	167
Tabela 7-16. Wyniki optymalizacji reakcji utleniania p-ksylenu wobec katalizatora SBA-15_1.0NHPI-0 podczas 24 godzinnych testów w temperaturze z zakresu 60-80 °C (0,1 g SBA-15_1.0NHPI-0, 5,0 mg AIBN, 2-8 mg Co(OAc) ₂ , 2,0 ml p-ksylenu, p(O ₂) = 1 atm).....	170
Tabela 7-17. Wyniki utleniania p-ksylenu wobec katalizatorów SBA-15_xNHPI-0 i SBA-15_xNHPI-100 podczas 24 godzinnych testów w temperaturze 80 °C w układzie 0,1 g katalizatora, 5,0 mg AIBN, 5,0 mg Co(OAc) ₂ , 2,0 ml p-ksylenu, p(O ₂) = 1 atm).....	173
Tabela 7-18. Wyniki stabilności utleniania p-ksylenu wobec katalizatorów SBA-15_1.0NHPI-0 i SBA-15_1.0NHPI-100 w temperaturze 80 °C (0,1 g katalizatora, 5,0 mg AIBN, 5,0 mg Co(OAc) ₂ , p(O ₂)= 1 atm) w 4 cyklach pracy, w ciągłej 72 h pracy oraz wobec wolnego NHPI w ilości odpowiadającej zawartości grup NHPI we wskazanym katalizatorze, utleniając (a) 2 ml p-ksylenu w czasie 24 h, (b) 2 ml p-ksylenu w czasie 72 h, (c) 4 ml p-ksylenu w czasie 72 h, (d) 6 ml p-ksylenu w czasie 72 h	176
Tabela 7-19. Wyniki analizy termogravimetrycznej dla katalizatorów SBA-15_1.0NHPI-0, MCM-41_1.0NHPI-0, MCM-48_1.0NHPI-0 oraz SiO ₂ (60)_1.0NHPI-0.....	182
Tabela 7-20. Zawartość C i N na powierzchni oraz w całej objętości katalizatorów SBA-15_1.0NHPI-0, MCM-41_1.0NHPI-0, MCM-48_1.0NHPI-0 oraz SiO ₂ (60)_1.0NHPI-0	183
Tabela 7-21. Parametry teksturalne katalizatorów SBA-15_1.0NHPI-0, MCM-41_1.0NHPI-0, MCM-48_1.0NHPI-0, SiO ₂ (60)_1.0NHPI-0.....	184
Tabela 7-22. Wyniki stabilności utleniania p-ksylenu wobec katalizatorów SBA-15_1.0NHPI-0, MCM-41_1.0NHPI-0, MCM-48_1.0NHPI-0 i SiO ₂ (60)_1.0NHPI-0 w temperaturze 80 °C (0,1 g katalizatora, 5,0 mg AIBN, 5,0 mg Co(OAc) ₂ , p(O ₂)=1 atm) - (a) utlenianie 2 ml p-ksylenu w czasie 24 h, (b) utlenianie 2 ml p-ksylenu w czasie 72 h, (c) utlenianie 4 ml p-ksylenu w czasie 72 h.....	186
Tabela 11-1. Zawartość N (% mas.) w katalizatorach NHPI _x -co-S _y -co-DVB _z . Najbardziej aktywne próbki wyróżnione są cieniowaniem tła w komórkach tabeli	213
Tabela 11-2. Zawartość C (% mas.) w katalizatorach NHPI _x -co-S _y -co-DVB _z . Najbardziej aktywne próbki wyróżnione są cieniowaniem tła w komórkach tabeli	213
Tabela 11-3. Zawartość H (% mas.) w katalizatorach NHPI _x -co-S _y -co-DVB _z . Najbardziej aktywne próbki wyróżnione są cieniowaniem tła w komórkach tabeli	214
Tabela 11-4. Konwersja p-metyloanizolu w obecności katalizatorów kopolimerowych NHPI _x -co-S _y -co-DVB _z o różnym stopniu usieciowania i zawartości NHPI podczas 6-godzinnych testów w temperaturze 80 °C (0,1 g katalizatora, 5,0 mg AIBN, 5,0 mg Co(OAc) ₂ ·4H ₂ O, 2,0 ml p-metyloanizolu, p(O ₂) = 1 atm). Pogrubieniem zaznaczono wartości dla katalizatorów osiągających po 6 h testu konwersję powyżej 21 % (strefa VI), a w ramkach powyżej 6 % godzinowego przyrostu	215
Tabela 11-5. Godzinowy przyrost konwersji p-metyloanizolu w obecności katalizatorów kopolimerowych NHPI _x -co-S _y -co-DVB _z o różnym stopniu usieciowania i zawartości NHPI podczas 6-godzinnych testów w temperaturze 80 °C (0,1 g katalizatora, 5,0 mg AIBN, 5,0 mg Co(OAc) ₂ ·4H ₂ O, 2,0 ml p-metyloanizolu, p(O ₂) = 1 atm). Pogrubieniem zaznaczono wartości dla katalizatorów osiągających po 6 h testu konwersję powyżej 21 % (strefa VI), a w ramkach powyżej 6 % godzinowego przyrostu	216
Tabela 11-6. Wydajności i selektywności produktów utleniania p-metyloanizolu w obecności katalizatorów kopolimerowych NHPI _x -co-S _y -co-DVB _z o różnym stopniu usieciowania i zawartości NHPI po 1 h testu temperaturze 80 °C (0,1 g katalizatora, 5,0 mg AIBN, 5,0 mg Co(OAc) ₂ ·4H ₂ O, 2,0 ml p-metyloanizolu, p(O ₂) = 1 atm)	218
Tabela 11-7. Wydajności i selektywności produktów utleniania p-metyloanizolu w obecności katalizatorów kopolimerowych NHPI _x -co-S _y -co-DVB _z o różnym stopniu usieciowania i zawartości NHPI po 2 h testu temperaturze 80 °C (0,1 g katalizatora, 5,0 mg AIBN, 5,0 mg Co(OAc) ₂ ·4H ₂ O, 2,0 ml p-metyloanizolu, p(O ₂) = 1 atm)	219

Tabela 11-8. Wydajności i selektywności produktów utleniania <i>p</i> -metyloanizolu w obecności katalizatorów kopolimerowych NHPI _x -co-S _y -co-DVB _z o różnym stopniu usieciowania i zawartości NHPI po 3 h testu temperaturze 80 °C (0,1 g katalizatora, 5,0 mg AIBN, 5,0 mg Co(OAc) ₂ ·4H ₂ O, 2,0 ml <i>p</i> -metyloanizolu, p(O ₂) = 1 atm).....	220
Tabela 11-9. Wydajności i selektywności produktów utleniania <i>p</i> -metyloanizolu w obecności katalizatorów kopolimerowych NHPI _x -co-S _y -co-DVB _z o różnym stopniu usieciowania i zawartości NHPI po 4 h testu temperaturze 80 °C (0,1 g katalizatora, 5,0 mg AIBN, 5,0 mg Co(OAc) ₂ ·4H ₂ O, 2,0 ml <i>p</i> -metyloanizolu, p(O ₂) = 1 atm).....	221
Tabela 11-10. Wydajności i selektywności produktów utleniania <i>p</i> -metyloanizolu w obecności katalizatorów kopolimerowych NHPI _x -co-S _y -co-DVB _z o różnym stopniu usieciowania i zawartości NHPI po 5 h testu temperaturze 80 °C (0,1 g katalizatora, 5,0 mg AIBN, 5,0 mg Co(OAc) ₂ ·4H ₂ O, 2,0 ml <i>p</i> -metyloanizolu, p(O ₂) = 1 atm).....	222
Tabela 11-11. Wydajności i selektywności produktów utleniania <i>p</i> -metyloanizolu w obecności katalizatorów kopolimerowych NHPI _x -co-S _y -co-DVB _z o różnym stopniu usieciowania i zawartości NHPI po 6 h testu temperaturze 80 °C (0,1 g katalizatora, 5,0 mg AIBN, 5,0 mg Co(OAc) ₂ ·4H ₂ O, 2,0 ml <i>p</i> -metyloanizolu, p(O ₂) = 1 atm).....	223
Tabela 11-12. Konwersja <i>p</i> -ksylenu w obecności katalizatorów SBA-15_VTS_xNHPI-g.from/g.onto oraz g.from-Bn/g.onto-Bn podczas 24-godzinnych testów w temperaturze 80 °C (0,1 g katalizatora, 5,0 mg AIBN, 5,0 mg Co(OAc) ₂ ·4H ₂ O, 2,0 ml <i>p</i> -ksylenu, p(O ₂) = 1 atm).....	224
Tabela 11-13. Konwersja <i>p</i> -ksylenu w obecności katalizatorów SiO ₂ _xNHPI-y (SiO ₂ = SBA-15, MCM-41, MCM-48, SiO ₂ (60)) podczas 24-godzinnych testów w temperaturze 80 °C (0,1 g katalizatora, 5,0 mg AIBN, 5,0 mg Co(OAc) ₂ ·4H ₂ O, 2,0 ml <i>p</i> -ksylenu, p(O ₂) = 1 atm).....	225
Tabela 11-14. Konwersja <i>p</i> -ksylenu i zużycie O ₂ (mmol, wartości podane w nawiasach) w obecności katalizatorów SiO ₂ _1.0NHPI-y (SiO ₂ = SBA-15, MCM-41, MCM-48, SiO ₂ (60)) podczas 72-godzinnych testów w temperaturze 80 °C (0,1 g katalizatora, 5,0 mg AIBN, 5,0 mg Co(OAc) ₂ ·4H ₂ O, 2,0/4,0/6,0 ml <i>p</i> -ksylenu, p(O ₂) = 1 atm), ^(a) – objętość utlenianego substratu <i>p</i> -ksylenu	226

Spis schematów

Schemat 4-1. Mechanizm procesu utleniania węglowodorów z użyciem tlenu cząsteczkowego	17
Schemat 4-2. Reakcja otrzymywania NHPI z bezwodnika ftalowego	20
Schemat 4-3. Reakcja otrzymywania NHPI z ftalimidu	21
Schemat 4-4. Schemat generowania rodników PINO (A) i TEMPOH (C) wraz z możliwymi strukturami rezonansowymi oraz stabilizacja rezonansowa struktury NHPI (B) wraz z utworzeniem wewnątrzcząsteczkowego wiązania wodorowego (D).....	21
Schemat 4-6. Mechanizm procesu utleniania węglowodorów tlenem w obecności NHPI oraz inicjatora azowego	24
Schemat 4-5. Mechanizm utleniania węglowodorów przy użyciu NHPI	24
Schemat 4-7. Mechanizm dekompozycji rodników PINO z utworzeniem sprzężonych dimerów (3) i trimerów (4)	25
Schemat 4-8. Utlenianie cykloheksanu do kwasu adypinowego wobec (A) Co(II)/Mn(II)/HNO ₃ , (B) Co(II)/Mn(II)/NHPI/AcOH	27
Schemat 4-9. Utlenianie cykloheksanu wobec lipofilowych pochodnych NHPI.....	28
Schemat 4-10. Utlenianie mieszaniny cykloheksanolu i cykloheksanonu do ε-kaprolaktamu i ε-kaprolaktonu (A) i adamantanu do odpowiednich doili i trioli (B).....	28
Schemat 4-11. Utlenianie <i>p</i> -ksylenu w (A) procesie Amoco oraz (B) w obecności układu NHPI/Co(II)/Mn(II) .30	
Schemat 4-12. Utlenianie kumenu w (A) procesie Hocka i Langa oraz (B) w obecności układu NHPI/MeCN/H ₂ SO ₄	34
Schemat 4-13. Otrzymywanie NHPI immobilizowanego na powierzchni zeolitu Y	42
Schemat 4-14. Schemat syntezy ligandów H ₂ L _{NOH} i H ₂ L _{2NOH}	43
Schemat 4-15. Schemat syntezy (A) TJU-68-NHPI i (B) TJU-68-NDHPI [105].....	44
Schemat 4-16. Immobilizacja bezwodnika chlorku trimelitowego na usieciowanym kopolimerze styrenu i diwinylobenzenu (CPS) oraz następcze formowanie grup NHPI w reakcji z NH ₂ OH/HCl	45

Schemat 4-17. Formowanie grup NHPI z bezwodnika trimelitowego immobilizowanego na modyfikowanym grupami chlorometylowymi usieciowanym polistyrenie (CPS).....	45
Schemat 4-18. Immobilizacja NHPI na żywicach polistyrenowych (A) MPS-Cl oraz (B) PS-NH ₂	47
Schemat 4-19. Immobilizacja prekursora NHPI zabezpieczonego grupą trytylową na żywicy PS-NH ₂	48
Schemat 4-20. Synteza żywicy N-hydroksyftalimidowej z użyciem łącznika triazolowego.	48
Schemat 4-21. Immobilizacja NHPI na kopolimerze poli(HEA-co-DVB).....	49
Schemat 4-22. Formowanie grup NHPI na kopolimerze metakrylanu glicydylu, dimetakrylanu glikolu dietylowego oraz metakrylanu metylu.....	50
Schemat 4-23. Formowanie grup NHPI na kopolimerze styrenu i bezwodnika maleinowego.....	50
Schemat 4-24. Immobilizacja NHPI na materiale SiO ₂ -(CH ₂) ₃ -NH ₂	51
Schemat 4-25. Formowanie kompleksu zasady Schiffa z Co(II) na powierzchni krzemionki SiO ₂	51
Schemat 4-26. Ścieżka syntezy immobilizacja NDHPI na modyfikowanej GPTMS krzemionce SBA-15.....	52
Schemat 4-27. Immobilizacja NDHPI-epoxy na powierzchni SBA-15 z jonami kobaltu wbudowanymi na etapie syntezy materiału krzemionkowego.....	53
Schemat 4-28. Immobilizacja NDHPI na krzemionce modyfikowanej GPTMS oraz (B) szczepienie na powierzchni krzemionki NDHPI funkcjonalizowanego GPTMS.....	54
Schemat 4-29. Ścieżka syntezy katalizatorów (A) SiO ₂ -APTES-PMDA-NOH, (B) SiO ₂ -APTES-BPDA-NOH i (C) SiO ₂ -APTES-NTCDA-NOH.....	55
Schemat 4-30. Immobilizacja NHPI na komercyjnej krzemionce sfunkcjonalizowanej grupami propylochlorowymi.....	56
Schemat 4-31. Immobilizacja NHPI na nanokompozytach Fe ₂ O ₃ @SiO ₂ sfunkcjonalizowanych APTES.....	56
Schemat 4-32. Immobilizacja NHPI na nanocząstkach diamentu.....	57
Schemat 4-33. Immobilizacja NHPI na funkcjonalizowanych mikrosferach węglowych (HCMS).....	57
Schemat 4-34. Otrzymywanie NHPI immobilizowanego na cieczy jonowej [bmim][PF ₆].....	58
Schemat 6-1. Synteza monomeru funkcyjnego - estru diizopropylowego kwasu 4-winyloftalowego (VDPE)....	61
Schemat 6-2. Polimeryzacja sieciująca VDPE ze styrenem (S) i diwinylobenzenem (DVB).....	62
Schemat 6-3. Formowanie grup N-hydroksyftalimidu w strukturze VDPE _x -S _y -DVB _z	66
Schemat 6-4. Depozycja 4-bromoftalanu diizopropylowego (BrDPE) na powierzchni krzemionki SBA-15 modyfikowanej grupami VTS.....	68
Schemat 6-5. Formowanie grup N-hydroksyftalimidowych na powierzchni krzemionki SBA-15 modyfikowanej VDPE.....	69
Schemat 6-6. Synteza jodowej pochodnej NHPI zabezpieczonej grupą benzylową.....	70
Schemat 6-7. Immobilizacja I_NHPI_Bn na powierzchni materiału SBA-15_VTS wraz z odbezpieczeniem grup NHPI.....	72
Schemat 6-8. Synteza esteru 4-(trietoksyilanowinylo)ftalanu diizopropylowego (VTS_VDPE) wraz z depozycją na powierzchni krzemionki SBA-15.....	73
Schemat 6-9. Formowanie grup N-hydroksyftalimidowych na powierzchni krzemionki SBA-15 modyfikowanej VTS_VDPE.....	74
Schemat 6-10. Synteza modyfikatora VTS_NHPI_Bn wraz z depozycją na powierzchni krzemionki SBA-15 oraz odbezpieczeniem grup N-hydroksyftalimidowych.....	75
Schemat 6-11. Formowanie grup NHPI na powierzchni nośnika SiO ₂ w strategii syntezy i depozycji modyfikatora ClSi(CH ₃) ₂ -PAn.....	77
Schemat 6-12. Reakcja testowa hydroaminowania eterem tert-butyłowinylowym grup NHPI zawartych w kopolimerze NHPI _x -co-S _y -co-DVB _z	90
Schemat 7-1. Struktura ugrupowania NHPI z oznaczeniem częstości drgań charakterystycznych dla wiązań C=O, C-N i N-OH w 20%NHPI_5%DVB.....	101
Schemat 7-2. Mechanizm transformacji grup NHPI występujących w strukturze kopolimeru o dużej zawartości monomeru funkcyjnego oraz dużym stopniu usieciowania.....	102
Schemat 7-3. Reakcja testowa hydroaminowania eterem tert-butyłowinylowym grup NHPI zawartych w kopolimerze NHPI _x -co-S _y -co-DVB _z wraz z odbudowaniem struktury kopolimeru.....	107
Schemat 7-4. Modelowa reakcja utleniania p-metyloanizolu w obecności gazowego O ₂	111
Schemat 7-5. Proponowany mechanizm aerobowego utleniania p-metyloanizolu wobec katalizatorów kopolimerowych x%NHPI_z%DVB w obecności Co(OAc) ₂	122
Schemat 7-6. Mechanizm hydrolizy grup NHPI.....	135

Schemat 7-7. Modelowa reakcja utleniania p-ksylenu.....	168
Schemat 7-8. Graficzna prezentacja katalizatorów SBA-15_1.0NHPI-0, MCM-41_1.0NHPI-0, MCM-48_1.0NHPI-0, SiO ₂ (60)_1.0NHPI-0 otrzymanych z użyciem różnych mezoporowatych nośników krzemionkowych.....	180

10. BIBLIOGRAFIA

- [1] J.E. Backvall, *Modern Oxidation Methods*, wyd. 2, Wiley-VCH, 2010, p. 14-15.
- [2] X.-L. Cao, M. Sparling, R. Dabeka, Occurrence of 13 volatile organic compounds in foods from the Canadian total diet study, *Food Addit. Contam. A* 33 (2016) 373-382.
- [3] C. Mahugo-Santana, Z. Sosa-Ferrera, M.E. Torres-Padrón, J.J. Santana-Rodríguez, Analytical methodologies for the determination of nitroimidazole residues in biological and environmental liquid samples: A review, *Anal. Chim. Acta.* 665 (2010) 113–122.
- [4] J. Karpińska, U. Kotowska, Removal of Organic Pollution in the Water Environment, *Water* 11 (2019) 2017-2024.
- [5] C. He, J. Cheng, X. Zhang, M. Douthwaite, S. Patisson, Z. Hao, Recent Advances in the Catalytic Oxidation of Volatile Organic Compounds: A Review Based on Pollutant Sorts and Sources, *Chem. Rev.* 119 (2019) 4471–4568.
- [6] T. Newhouse, P.S. Baran, C-H Bonds Could Talk: Selective C-H Bond Oxidation, *Angew. Chem. Int. Ed.* 30 (2011) 3362-3374.
- [7] F. Recupero, C. Punta, Free Radical Functionalization of Organic Compounds Catalyzed by N-hydroxyphthalimide, *Chem. Rev.* 107 (2007) 3800-3842.
- [8] B. Orlińska, *Utlenianie węglowodorów izopropylaromatycznych wobec N-hydroksyftalimidu*, Wydawnictwo Politechniki Śląskiej, Gliwice 2012.
- [9] R.A. Sheldon, I.W.C.E. Arends, Organocatalytic Oxidations Mediated by Nitroxyl Radicals, *Adv. Synth. Catal.* 346 (2004) 1051-1071.
- [10] *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, VCH, Weinheim 1991, 18 p. 261-311.
- [11] N.A. Porter, *Organic Peroxides*, Wiley & Sons, New York 1992, p. 113-120.
- [12] K. Okhubo, T. Yamabe, K. Fukui, A Study of the Low-temperature Oxidation of Cumene in the Presence of Triphenylsulfonium Chloride. Propagation and Termination Steps, *Bull. Chem. Soc. Jap.* 42 (1969) 8-16.
- [13] E.T. Denisov, I.B. Afanas'ev, *Oxidation and Antioxidants in Organic Chemistry and Biology*, Taylor & Francis Group, Boca Raton 2005 p. 3-410.
- [14] G.A. Russel, Deuterium-isotope effects in the autooxidation of alkyl hydrocarbons. Mechanism of the interaction of peroxy radicals, *J. Am. Chem. Soc.* 79 (1957) 3871-3877.
- [15] H. Reichelt, C.A. Faunce, H.H. Paradies, Elusive Forms and Structures of N-Hydroxyphthalimide: The Colorless and Yellow Crystal Forms of N-Hydroxyphthalimide, *J. Phys. Chem. A* 111 (2007) 2587-2601.
- [16] N.V. Sidgwick, A method for distinguishing tautomeric, isomeric, and polymeric from polymorphic substances, *J. Chem. Soc. Trans.* 107 (1915) 672-678.
- [17] V. Krishnakumar, S. Manohar, R. Nagalakshmi, Crystal growth and characterization of N-hydroxyphthalimide (C₈H₅NO₃) crystal, *Spectrochimica Acta Part A* 71 (2008) 110-115.
- [18] Y. Cheng, Q. Wang, L. Wang, X. Li, Solubility of N-Hydroxyphthalimide in Binary Acetic Acid + Water Solvent Mixtures at (293.2 to 363.2) K, *J. Chem. Eng. Data.* 52 (2007) 1025-1027.
- [19] M.G. Dekamin, F.M. Moghaddam, H. Saeidian, S. Mallakpour, The performance of phthalimide-N-oxyl anion, *Chem. Monthly*, 137 (2006) 1591-1595.
- [20] R. Amorati, M. Lucarini, M. Mugnaini, G.F. Pedulli, F. Minisci, F. Recupero, F. Fontana, P. Astolfi, L. Greci, Hydroxylamines as oxidation catalysts: thermochemical and kinetic studies, *J. Org. Chem.* 68 (2003) 1747-1754.
- [21] J. Helge, Patent: WO2010/120398 A2, Process for preparing N-substituted cyclic imides, 2010.
- [22] E. Fritz-Langhals, Process for the preparation of cyclic N-hydroxydicarboximides, Patent US6316639B1, 2001.
- [23] K. Sugamoto, Y. Matsushita, Y. Kameda, M. Suzuki, T. Matsui, Microwave-assisted Synthesis of N-Hydroxyphthalimide Derivatives, *Syn Commun* 35 (2005) 67-70.

- [24] A.K. Hoffmann, A.T. Henderson, A new stable free radical: di tert-butyl nitroxide, *J. Am. Chem. Soc.* 83 (1961) 4671-4672.
- [25] L.R. Mahoney, G.D. Mendenhall, K.U. Ingold, Calorimetric and equilibrium studies on some stable nitroxide and iminoxy radicals. Approximate oxygen-hydrogen bond dissociation energies in hydroxylamines and oximes, *J. Am. Chem. Soc.* 95 (1973) 377-386.
- [26] S.P. Heneghan, S.W. Benson, Kinetics and equilibria in the system $\text{Br} + t\text{-BuO}_2\text{H} \rightleftharpoons \text{KBr} + t\text{-BuO}_2$. OH bond dissociation energy in $t\text{-BuO}_2\text{-H}$. *Int. J. Chem. Kinet.* 15 (1983) 815-822.
- [27] R. Ciriminna, M. Pagliaro, Industrial Oxidations with Organocatalyst TEMPO and Its Derivatives, *Org. Process Res. Dev.* 14 (2010) 245-251.
- [28] M. Masui, S. Hara, S. Ozaki, Anodic oxidation of amides and lactams using N-hydroxyphthalimide as a mediator, *Chem. Pharm. Bull.* 34 (1986) 975-979.
- [29] G. Cantarella, C. Galli, P. Gentili, Free radical versus electron-transfer routes of oxidation of hydrocarbons by laccase/mediator systems. Catalytic or stoichiometric procedures, *J. Mol. Catal. B: Enzym.* 22 (2003) 135-144.
- [30] Y. Ishii, S. Sakaguchi, T. Iwahama, Innovation of hydrocarbon oxidation with molecular oxygen and related reactions, *Adv. Synth. Catal.* 343 (2001) 393-427.
- [31] Y. Ishii, S. Sakaguchi, Recent progress in aerobic oxidation of hydrocarbons by N-hydroxyimides, *Catal. Today* 117 (2006) 105-113.
- [32] C. Annunziatini, M.F. Gerini, O. Lanzalunga, M. Lucarini, Aerobic oxidation of benzyl alcohols catalyzed by aryl substituted N-hydroxyphthalimide. Possible involvement of charge-transfer complex, *J. Org. Chem.* 69 (2004) 3431-3438.
- [33] B. Orlińska, N-Hydroxyphthalimide in combination with Cu(II), Co(II) or Mn(II) salts as catalytic systems for the oxidation of isopropyl-aromatic hydrocarbons with oxygen, *Tetrahedron Lett.* 51 (2010) 4100-4102.
- [34] K. Peckh, B. Orlińska, Transition Metal Salts of Carboxylated Multiwalled Carbon Nanotubes in Combination with N-hydroxyphthalimide as Catalytic Systems for Hydrocarbon Oxidation, *Mater.* 14 (2021) 2314-2325.
- [35] Z. Xie, J. Jia, X. Liu, L. Liu, Copper(II) Triflate-Catalyzed Aerobic Oxidative C-H Functionalization of Glycine Derivatives with Olefins and Organoboranes, *Adv. Synth. Catal.* 358 (2016) 919-925.
- [36] J. Jiang, Y. Jing, Y. Zhang, N. Zhang, J. Jiao, W. Zhu, H. Xue, Y. Zong, G. Yang, Highly Efficient Oxidation of Toluene to Benzoic Acid Catalyzed by Manganese Dioxide and N-Hydroxyphthalimide, *Catal. Lett.* 141 (2011) 544-548.
- [37] W.Y. Suprum, R.B. Sheparovych, Y.M. Hrynda, O.Y. Khavunko, I.A. Opeida, Supported transition metals oxides and N-hydroxyphthalimide as binary catalytic systems for the liquid-phase oxidation of cumene, *Mol. Catal.* 510 (2021) 111683.
- [38] P.J. Figiel, J.M. Sobczak, Mechanistic investigation of the catalytic system based on N-hydroxyphthalimide with vanadium *co*-catalysts for aerobic oxidation of alcohols with dioxygen, *J. Catal.* 263 (2009) 167-172.
- [39] N.I. Kuznetsova, L.I. Kuznetsova, O.A. Yakovina, I.E. Karmadonova, B.S. Bal'zhinimaev, An Improved Catalytic Performance of Fe(III)-promoted NHPI in the Oxidation of Hydrocarbons to Hydroperoxides, *Catal. Lett.* 150 (2020) 1020-1027.
- [40] A. Barbieri, O. Lanzalunga, A. Lapi, S. Di Stefano, N-Hydroxyphthalimide: A Hydrogen Atom Transfer Mediator in Hydrocarbon Oxidations Promoted by Nonheme Iron(IV)-Oxo Complexes, *J. Org. Chem.* 21 (2019) 13549-13556.
- [41] M. Zhou, X.X. Li, L. Bao, X. Yuan, H.A. Luo, A new method for immobilization of NDHPI on SBA-15 carrier used as catalyst for selective oxidation of toluene, *Catal. Lett.* 146 (2016) 383-390.
- [42] T.C.O. Mac Leod, M.V. Kirillova, A.J.L. Pombeiro, M.A. Schiavon, M.D. Assis, Mild oxidation of alkanes and toluene by tert-butylhydroperoxide catalyzed by an homogeneous and immobilized Mn (salen) complex, *Appl. Catal. A* 372 (2010) 191-198.

- [43] W.-J. Hu, X.-T. Zhou, M.-Z. Sun, H.-B. Ji, Efficient catalytic oxidation of primary benzylic C single bond H bonds with molecular oxygen catalyzed by cobalt porphyrins and N-hydroxyphthalimide (NHPI) in supercritical carbon dioxide, *Catal. Commun.* 159 (2021) 106353-106358.
- [44] C.C. Guo, Q. Liu, X.T. Wang, Selective liquid phase oxidation of toluene with air, *Appl. Catal. A* 282 (2005) 55-59.
- [45] C. Wurtele, O. Sander, V. Lutz, T. Waitz, Aliphatic C–H Bond Oxidation of Toluene Using Copper Peroxo Complexes That Are Stable at Room Temperature, *J. Am. Chem. Soc.* 131 (2009) 7544-7545.
- [46] C. Einhorn, J. Einhorn, C. Marcadal, J.L. Pierre, Oxidation of organic substrats by molecular oxygen mediated by N-hydroxyphthalimide (NHPI) and acetaldehyde, *Chem. Commun.* (1997) 447-448.
- [47] J.P. Van Hook, A.V. Tobolsky, The thermal decomposition of 2,2'-azobis(isobutyronitrile), *J. Am. Chem. Soc.* 80 (1958) 779-782.
- [48] H. Hermans, J.V. Deun, K. Houthoofd, J. Peeters, P.A. Jacobs, Silica-immobilized N-hydroxyphthalimide: An efficient heterogeneous autoxidation catalyst, *J. Catal.* 251 (2007) 204–212.
- [49] N. Koshino, B. Saha, J.H. Espenson, Kinetic study of the phthalimide N-oxyl radical in acetic acid. Hydrogen abstraction from substituted toluenes, benzaldehydes, and benzyl alcohols, *J. Org. Chem.* 68 (2003) 9364-9370.
- [50] E. Grochowski, T. Boleslawska, J. Jurezak, Reaction of diethyl azodicarboxylate with ethers in the presence of N-hydroxyimides as catalysts, *Synthesis* (1977) 718-720.
- [51] M. Masui, T. Ueshima, S. Ozaki, N-hydroxyphthalimide as an effective mediator for the oxidation of alcohols by electrolysis, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* (1983) 479-480.
- [52] J. Forichter, C. Furbringer, K. Pfoertner, Katalytische oxidation mit N-hydroxydicarbonsaureimid, Patent: EP0198351, 1986.
- [53] Y. Ishii, K. Nakayama, M. Takeno, S. Sakaguchi, T. Iwahama, Y. Nishiyama, Novel catalysis by N-hydroxyphthalimide in the oxidation of organic substrates by molecular oxygen, *J. Org. Chem.* 60 (1995) 3934-3935.
- [54] <https://www.chemengonline.com/technology-profile-production-of-adipic-acid/>, data odczytu 17.02.2022.
- [55] Y. Ishii, T. Iwahama, S. Sakaguchi, K. Nakayama, Y. Nishiyama, Alkane oxidation with molecular oxygen using a new efficient catalytic system: N-hydroxyphthalimide (NHPI) combined with Co(acac)_n (n = 2,3), *J. Org. Chem.* 61 (1996) 4520-4526.
- [56] Y. Ishii, S. Sakaguchi, A new strategy for alkane oxidation with O₂ using N-hydroxyphthalimide (NHPI) as a radical catalyst, *Catal. Surv. Jpn.* 3 (1999) 27-35.
- [57] D. Lisicki, B. Orlińska, Oxidation of cycloalkanes catalysed by N-hydroxyimides in supercritical carbon dioxide, *Chem. Pap.* 74 (2020) 711-716.
- [58] L. Wang, Y. Zhang, R. Du, H. Yuan, Y. Wang, J. Yao, H. Li, Selective One-Step Aerobic Oxidation of Cyclohexane to ϵ -Caprolactone Mediated by N-Hydroxyphthalimide (NHPI), *ChemCatChem* 11 (2019) 2260-2264.
- [59] www.statista.com, data odczytu 01.03.2022.
- [60] H.-J. Arpe, *Industrial Organic Chemistry*, Wiley-VCH, Weinheim 2010.
- [61] Y. Tashiro, T. Iwahama, S. Sakaguchi, Y. Ishii, A New Strategy for the Preparation of Terephthalic Acid by the Aerobic Oxidation of *p*-Xylene using N-hydroxyphthalimide as a Catalyst, *Adv. Synth. Catal.* 343 (2001) 220-225.
- [62] G. Shi, S. Xu, Y. Bao, J. Xu, Y. Liang, Selective aerobic oxidation of toluene to benzaldehyde on immobilized CoO_x on SiO₂ catalyst in the presence of N-hydroxyphthalimide and hexafluoropropan-2-ol, *Catal. Commun.* 123 (2019) 73-78.
- [63] Y. Yoshino, Y. Hayashi, T. Iwahama, S. Sakaguchi, Y. Ishii, Catalytic Oxidation of Alkylbenzenes with Molecular Oxygen under Normal Pressure and Temperature by N-hydroxyphthalimide Combined with Co(OAc)₂, *J. Org. Chem.* 62 (1997) 6810-6813.
- [64] O. Fukuda, S. Sakaguchi, Y. Ishii, Preparation of hydroperoxides by N-hydroxyphthalimide-catalyzed aerobic oxidation of alkylbenzenes and hydroatomic compounds and its application, *Adv. Synth. Catal.* 343 (2001) 809-813.

- [65] F. Minisci, F. Recupero, A. Cecchetto, C. Gambarotti, C. Punta, R. Paganelli, Solvent and Temperature Effects in the Free Radical Aerobic Oxidation of Alkyl and Acyl Aromatics Catalysed by Transition Metal Salts and *N*-hydroxyphthalimide: New Processes for the Synthesis of *p*-Hydroxybenzoic Acid, Diphenols, and Dienes for Liquid Crystals and Cross-Linked Polymers, *Org. Process Res. Dev.* 2004, 8, 163-168.
- [66] F. Minisci, C. Punta, F. Recupero, Mechanism of the aerobic oxidations catalyzed by *N*-hydroxyderivatives, *J. Mol. Catal. A: Chem.* 251 (2006) 129-149.
- [67] P.J. Figiel, J.M. Sobczak, Aerobic oxidation of alcohols and alkylaromatics with dioxygen catalyzed by *N*-hydroxyphthalimide with vanadium *co*-catalyst, *New J. Chem.* 31 (2007) 1668-1673.
- [68] G. Dobras, M. Sitko, M. Petroselli, M. Caruso, M. Cametii, C. Punta, B. Orlińska, Solvent-free Aerobic Oxidation of Ethylbenzene Promoted by NHPI/Co(II) Catalytic System: The Key Role of Ionic Liquids, *ChemCatChem* 12 (2019) 259-266.
- [69] P.P. Toribio, A. Gimeno-Gargallo, M.C. Capel-Sanchez, M.P. de Frutos, J.M. Campos-Martin, J.L.G. Fierro, Ethylbenzene oxidation to its hydroperoxide in the presence of *N*-hydroxyimides and minute amounts of sodium hydroxide, *Appl. Catal. A: Gen.* 363 (2009) 32-39.
- [70] S. Xu, G. Shi, Y. Feng, C. Chen, L. Ji, Highly efficient transformation of ethylbenzene into acetophenone catalyzed by NHPI/Co(II) using molecular oxygen in hexafluoropropan-2-ol, *Mol. Catal.* 498 (2020) 111244-111230.
- [71] T. Iwahama, Y. Yoshino, T. Keitoku, S. Sakaguchi, S. Ishii, Aerobic oxidation of alcohols to carbonyl compounds catalyzed by *N*-hydroxyphthalimide (NHPI) combined with Co(acac)₃, *J. Org. Chem.* 36 (1995) 6923-6926.
- [72] M. Eikawa, S. Sakaguchi, Y. Ishii, A New Approach for Oxygenation Using Nitric Oxide under the Influence of *N*-Hydroxyphthalimide, *J. Org. Chem.* 64 (1999) 4676-4679.
- [73] B. Karimi, J. Rajabi, Novel Method for Efficient Aerobic Oxidation of Silyl Ethers to Carbonyl Compounds Catalyzed with *N*-hydroxyphthalimide (NHPI) and Lipophilic Co(II) Complexes, *J. Org. Lett.* 6 (2004) 2841-2844.
- [74] A. Cecchetto, F. Minisci, F. Recupero, F. Fontana, G.F. Pedulli, A new selective free radical synthesis of aromatic aldehydes by aerobic oxidation of tertiary benzylamines catalysed by *N*-hydroxyimides and Co(II) under mild conditions. Polar and enthalpic effects, *Tetrahedron Lett.* 43 (2002) 3605.
- [75] F. Minisci, C. Punta, F. Recupero, F. Fontana, G.F. Pedulli, Aerobic Oxidation of *N*-Alkylamides Catalyzed by *N*-hydroxyphthalimide under Mild Conditions. Polar and Enthalpic Effects, *J. Org. Chem.* 67 (2002) 2671-2676.
- [76] L. Wang, Y. Wang, R. Du, R. Dao, H. Yuan, C. Liang, J. Yao, H. Li, *N*-hydroxyphthalimide (NHPI) Promoted Aerobic Baeyer-Villiger Oxidation in the Presence of Aldehydes, *ChemCatChem* 10 (2018) 4947-4952.
- [77] T. Iwahama, S. Sakaguchi, Y. Ishii, Selective oxidation of sulfides to sulfoxides with molecular oxygen catalyzed by *N*-hydroxyphthalimide (NHPI) in the presence of alcohols, *Tetrahedron Lett.* 39 (1998) 9059-9062.
- [78] J. Wang, W.-J. Yi, Practical *N*-hydroxyphthalimide-Mediated Oxidation of Sulfonamides to *N*-sulfonylimines, *Molecules* 24 (2019) 3771-3780.
- [79] I. Krylov, E.R. Lopat'eva, I.R. Subbotina, G.I. Nikishin, B. Yu, A.O. Terent'ev, Mixed hetero-/homogeneous TiO₂/*N*-hydroxyimide photocatalysis in visible-light-induced controllable benzylic oxidation by molecular oxygen, *Chin. J. Catal.* 42 (2021) 1700-1711.
- [80] Z. Wu, K. Zhang, X. Li, G. Hai, X. Huang, G. Wang, Conjugated polymer coated MIL-125(Ti) as an efficient photocatalyst for selective oxidation of benzylic C–H bond under visible light, *Appl. Surf. Sci.* 555 (2021) 149732.
- [81] A. Pokutsa, K. Ohkubo, A. Zaborovski, P. Bloniarz, UV-induced oxygenation of toluene enhanced by Co(acac)₂/9-mesityl-10-methylacridinium ion/*N*-hydroxyphthalimide tandem, *Asia-Pac. J. Chem. Eng.* 16 (2021) 2714.
- [82] M. Rafiee, B. Karimi, S. Alizadeh, Mechanistic Study of the Electrocatalytic Oxidation of Alcohols by TEMPO and NHPI, *ChemElectroChem* 1 (2014) 455-462.

- [83] Y. Mo, K.F. Jensen, Continuous N-Hydroxyphthalimide (NHPI)-Mediated Electrochemical Aerobic Oxidation of Benzylic C–H Bonds, *Chem. Eur. J.* 24 (2018) 10260-10265.
- [84] W. Chen, H. Tang, W. Wang, Q. Fu, J. Luo, Catalytic Aerobic Dehydrogenation of N-heterocycles by N-hydroxyphthalimide, *J. Adv. Synth. Catal.* 362 (2020) 3905-3911.
- [85] F. Minisci, O. Porta, F. Recupero, C. Gambarotti, R. Paganelli, G.F. Pedulli, F. Fontana, New free-radical halogenations of alkanes, catalysed by N-hydroxyphthalimide. Polar and enthalpic effects on the chemo- and regioselectivity, *Tetrahedron Lett.* 45 (2004) 1607-1609.
- [86] Y. Ishii, S. Sakaguchi, Y. Nishiwaki, T. Kitamura, Efficient Catalytic Alkane Nitration with NO₂ under Air Assisted by N-hydroxyphthalimide, *Angew. Chem. Int. Ed.* 40 (2001) 222-225.
- [87] S. Kato, T. Iwahama, S. Sakaguchi, Y. Ishii, N-Hydroxyphthalimide-Catalyzed Carboxylation of Polycyclic Alkanes with Carbon Monoxide in the Presence of Dioxide, *J. Org. Chem.* 63 (1998) 222-223.
- [88] S.W. Lardy, V.A. Schmidt, Intermolecular Radical Mediated Anti-Markovnikov Alkene Hydroamination Using N-hydroxyphthalimide, *J. Am. Chem. Soc.* 140 (2018) 12318-12322.
- [89] W. Hamdah, W. Ahmad, Y-L. Sim, M.N. Khan, Kinetics and mechanism of the general base-catalyzed hydrolysis of N-hydroxyphthalimide, *Monatsh. Chem.* 144 (2013) 1299-1305.
- [90] K. Kasperczyk, B. Orlińska, E. Witek, P. Łątka, J. Zawadiak, L. Proniewicz, Polymer-Supported N-hydroxyphthalimide as Catalyst for Toluene and p-Methoxytoluene Aerobic Oxidation, *Catal. Lett.* 145 (2015) 1856-1867.
- [91] J.-L. Huang, B.-J. Gao, X.-L. Yang, Catalytic Performance of N-hydroxyphthalimide-immobilized Cross-linked Polystyrene Microspheres in Oxidation of Toluene and Cyclohexanol, *Chin. J. Process Eng.* 4 (2014) 683-688.
- [92] D.-H. Yang, W.-J. Zhao, L. Gao, Study of Catalyzed Oxidation of Cyclohexane in a Solvent-free System using a unique Combination of two Heterogeneous Catalysts, *J. Mol. Catal.* 6 (2008) 513-518.
- [93] X.-L. Yang, B.-J. Gao, J.-L. Huang, Preparation of N-hydroxyphthalimide Catalyst Supported on Polymer Microspheres and Preliminary Study on Its Catalytic Oxidation Performance, *J. Funct. Polym.* 27 (2014) 278-284.
- [94] B. Gao, C. Bi, Some Catalytic Characteristics of Compositional Catalysts of Immobilized N-hydroxyphthalimide and Metal Salts in Aerobic Oxidation of 1-Phenylethanol, *Catal. Commun.* 115 (2018) 6-11.
- [95] S. Koguchi, T. Kitazume, Synthetic Utilities of Ionic Liquid-Supported NHPI Complex, *Tetrahedron Lett.* 47 (2006) 2797-2801.
- [96] S. Su, J.R. Giguere, S.E. Schaus, J.A. Parco, Synthesis of Complex Alkoxyamines Using a Polymer-Supported N-Hydroxyphthalimide, *Tetrahedron* 60 (2004) 8645-8657.
- [97] L.T. Maillard, M. Benohound, P. Durand, B. Badet, A New Supported Reagent for the Parallel Synthesis of Primary and Secondary O-Alkyl Hydroxylamines through a Base-Catalyzed Mitsunobu Reaction, *J. Org. Chem.* 70 (2005) 6303-6321.
- [98] M.E. Culica, K. Kasperczyk, R.I. Baron, G. Biliuta, A.M. Macsim, A. Lazea-Stoyanova, B. Orlińska, S. Coseri, Recyclable Polymer-Supported N-Hydroxyphthalimide Catalysts for Selective Oxidation of Pullulan, *Materials* 12 (2019) 3585-3597.
- [99] J. Xu, G. Shi, Y. Liang, Q. Lu, L. Ji, Selective aerobic oxidation of toluene to benzaldehyde catalyzed by covalently anchored N-hydroxyphthalimide and cobaltous ions, *Mol. Catal.* 503 (2020) 111440–111450.
- [100] G. Shi, Q. Lu, J. Xu, J. Wang, L. Ji, Co-immobilization of N-hydroxyphthalimide and cobaltous ions as a recyclable catalyst for selective aerobic oxidation of toluene to benzaldehyde, *J. Environ. Chem. Eng.* 9 (2021) 106234-106244.
- [101] X. Li, L. Guo, P. He, X. Yuan, F. Jiao, Co-SBA-15-Immobilized NDHPI as a New Composite Catalyst for Toluene Aerobic Oxidation, *Catal. Lett.* 147 (2017) 856-864.
- [102] G. Dobras, K. Kasperczyk, S. Jurczyk, B. Orlińska, N-Hydroxyphthalimide Supported on Silica Coated with Ionic Liquids Containing CoCl₂ (SCILLS) as New Catalytic System for Solvent-Free Ethylbenzene Oxidation, *Catalysts* 10 (2020) 252-265.

- [103] R. Hosseinzadeh, M. Mavvaji, M. Tajbakhsh, Z. Lasemi, Synthesis and characterization of N-hydroxyphthalimide immobilized on SiO₂-coated Fe₃O₄ nanoparticles as magnetic catalyst for oxidation of benzyl alcohols and hydrocarbons, *J. Iran. Chem. Soc.* 15 (2018) 893-904.
- [104] R. Hosseinzadeh, M. Mavvaji, M. Tajbakhsh, Z. Lasemi, Synthesis and Characterization of N-Hydroxyphthalimide Immobilized on NaY Nano-Zeolite as a Novel and Efficient Catalyst for the Selective Oxidation of Hydrocarbons and Benzyl Alcohols, *React. Kinet. Mech. Catal.* 124 (2018) 839-855.
- [105] M. Wang, G. Liang, Y. Wang, T. Fan, B. Yuan, M. Liu, Y. Yin, L. Li, Merging N-hydroxyphthalimide into Metal–Organic Frameworks for Highly Efficient and Environmentally Benign Aerobic Oxidation, *Chem. Eur. J.* 2 (2021) 9674-9685.
- [106] A. Dhakshinamoorthy, M. Alvaro i H. Garcia, Aerobic oxidation of cycloalkenes catalyzed by iron metal organic framework, *J. Catal.* 289 (2012) 259–265.
- [107] Y. Mikami, A. Dhakshinamoorthy, M. Alvaro, H. Garcia, Superior Performance of Fe(BTC) With Respect to Other Metal-Containing Solids in the N-Hydroxyphthalimide Promoted Heterogeneous Aerobic Oxidation of Cycloalkanes, *ChemCatChem* 5 (2013) 1964-1970.
- [108] M. Tonigold, L. Ying, A.-A. Mavrandonakis, A. Puls, R. Staudt, J. Mollmer, J. Sauer, D. Volkmer, Pyrazolate-Based Cobalt(II)-Containing Metal–Organic Frameworks in Heterogeneous Catalytic Oxidation Reactions: Elucidating the Role of Entatic States for Biomimetic Oxidation Processes, *Chem. Eur. J.* 17 (2011) 8671-8695.
- [109] P. Yu, G. Liu, R. Tang, Metal–Organic Frameworks Containing N-hydroxyphthalimide as Efficient Heterogeneous Catalysts for Allylic Oxidation, *Curr. Org. Catal.* 1 (2014) 79-86.
- [110] A. Dhakshinamoorthy, M. Alvaro, H. Garcia, Atmospheric-Pressure, Liquid-Phase, Selective Aerobic Oxidation of Alkanes Catalysed by Metal–Organic Frameworks, *Chem. Eur. J.* 17 (2011) 6256–6262.
- [111] J.F. Blandez, S. Navalon, M. Alvaro, G. Garcia, H. N-hydroxyphthalimide anchored on diamond nanoparticles as selective heterogeneous metal-free oxidation catalyst of benzylic hydrocarbons and cyclic alkenes by molecular O₂, *ChemCatChem* 10 (2018) 34–41.
- [112] J. Luo, F. Peng, H. Yu, H. Wang, W. Zheng, Aerobic Liquid-Phase Oxidation of Ethylbenzene to Acetophenone Catalyzed by Carbon Nanotubes, *ChemCatChem* 5 (2013) 1578-1586.
- [113] P. Łątka, K. Kasperczyk, B. Orlińska, M. Drozdek, B. Skorupska, E. Witek, N-Hydroxyphthalimide Immobilized on Poly(HEA-*co*-DVB) as Catalyst for Aerobic Oxidation Processes, *Catal. Lett.* 146 (2016) 1991-2000.
- [114] J. Xu, G. Shi, Y. Liang, Q. Lu, L. Ji, Selective aerobic oxidation of toluene to benzaldehyde catalyzed by covalently anchored N-hydroxyphthalimide and cobaltous ions, *Molecular Catalysis* 503 (2021) 111440-111450.
- [115] B. Gao, S. Meng, X. Yang, Synchronously Synthesizing and Immobilizing N-hydroxyphthalimide on Polymer Microspheres and Catalytic Performance of Solid Catalyst in Oxidation of Ethylbenzene by Molecular Oxygen, *Org. Process Res. Dev.* 19 (2015) 1374–1382.
- [116] J.-L. Huang, B.-J. Gao, X.-L. Yang, Catalytic Performance of N-hydroxyphthalimide-immobilized Cross-linked Polystyrene Microspheres in Oxidation of Toluene and Cyclohexanol, *Chin. J. Process Eng.* 4 (2014) 683-688.
- [117] M. Jian, C. Jianlan, L. Dongmei, X. Meina, Catalytic properties of N-hydroxyphthalimide immobilized on a novel porous organic polymer in the oxidation of toluene by molecular oxygen, *RSC Adv.* 6 (2016) 68170-68177.
- [118] G. Talik, A. Osial, M. Grymel, B. Orlińska, N-hydroxyphthalimide on a Polystyrene Support Coated with Co(II)-Containing Ionic Liquid as a New Catalytic System for Solvent-Free Ethylbenzene Oxidation, *Catal.* 10 (2020) 1367-1386.
- [119] A.M. Aronov, M.H. Gelb, Phthalimide Resin Reagent for Efficient Mitsunobu Amino-Dehydroxylation, *Tetrahedron Letters* 39, 1998, 4947-4950.
- [120] S. Su, J.R. Giguere, S.E. Schaus, J.A. Porco-Jr, Synthesis of complex alkoxyamines using a polymer-supported N-hydroxyphthalimide, *Tetrahedron* 60 (2004) 8645-8657.

- [121] F. Rajabi, J.H. Clark, B. Karimi, D.J. Macquarrie, The selective aerobic oxidation of methylaromatics to benzaldehydes using a unique combination of two heterogeneous catalysts, *Org. Biomol. Chem.* 3 (2005) 725-726.
- [122] M. Mo, M. Zheng, J.S. Tang, Y. Chen, Q. Lu, Y.Y. Xun, Selective oxidation of toluene using Ag nanoparticles self-supported on Ag₂V₄O₁₁ nanobelts, *Res. Chem. Intermed.* 41 (2015) 4067–4076.
- [123] S. Xu, G. Shi, Y. Feng, L. Ji, Synthesis and characterization of highly dispersed cobaltous silicate as a catalyst for selective oxidation of toluene to benzaldehyde, *Mater. Chem. Phys.* 262 (2021) 124309.
- [124] G. Shi, Y. Feng, S. Xu, Q. Lu, Y. Liang, E. Yuan, L. Ji, Covalent anchoring of N-hydroxyphthalimide on silica via robust imide bonds as a reusable catalyst for the selective aerobic oxidation of ethylbenzene to acetophenone, *New J. Chem.* 45 (2021) 13441-13450.
- [125] Y. Li, S. Liu, S. Tao, Y. Zhu, Q. Zhao, Hierarchically Porous Hydrothermal Carbon Microspheres Supported N-hydroxyphthalimide as a Green and Recyclable Catalyst for Selective Aerobic Oxidation of Alcohols, *ACS Omega* 6 (2021) 6466-6473.
- [126] Z. Kęcki, *Podstawy spektroskopii molekularnej*, Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa 1975.
- [127] W. Szczepaniak, *Metody Instrumentalne w analizie chemicznej*, Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa 2012.
- [128] S. Turczyniak, *Rentgenowska spektroskopia fotoelektronów, Adsorbenty i katalizatory, Wybrane Technologie a Środowisko*, Uniwersytet Rzeszowski, Rzeszów 2012.
- [129] R. M. Silverstein, G.C. Bassler, *Spektroskopowe metody identyfikacji związków organicznych*, wyd. 2, Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa 2021.
- [130] J. Szklarzewicz, A. Migdał-Mikuli, *Wybrane metody spektroskopii i spektrometrii molekularnej w analizie strukturalnej, Rozdział II - Absorpcyjna spektroskopia elektronowa*, Wydawnictwo Uniwersytetu Jagiellońskiego, Kraków 2005.
- [131] M. Szafran, Z. Dega-Szafran, *Określanie struktury związków organicznych metodami spektroskopowymi. Tablice i ćwiczenia*, Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa 1988.
- [132] Z. Bojarski, M. Gigla, K. Stróż, M. Surowiec, *Krystalografia*, wyd. III, Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa 2008.
- [133] Z. Bojarski, E. Łągiewka, *Rentgenowska analiza strukturalna*, Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa 1988.
- [134] IUPAC, *Compendium of Chemical Terminology Gold Book*, data odczytu 22.01.2022.
- [135] Z. Sarbak, *Adsorpcja i adsorbenty: teoria i zastosowanie*, Wydawnictwo Naukowe UAM, Poznań 2000.
- [136] M. Thommes, K. Kaneko, A.V. Neimark, J.P. Olivier, F. Rodriguez-Reinoso, J. Rouquerol, K.S.W Sing, *Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report)*, *Pure Appl. Chem.* 87 (2015) 1051-1069.
- [137] K. Pigoń, Z. Ruziewicz, *Chemia fizyczna*, Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa 2005.
- [138] P.-W. Atkins, J. de Paula, *Chemia fizyczna*, wyd. 2 zmienione, Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa 2016.
- [139] L. Stoch, *Przegląd metod analizy termicznej, Materiały konferencyjne, II Szkoła Analizy termicznej*, Zakopane 1998.
- [140] P.J. Haines, *Principles of thermal analysis and calorimetry*, Royal Society of Chemistry, Cambridge 2001.
- [141] P. Gabbott, *Principles and applications of thermal analysis*, Blackwell Publishing, Oxford 2008.
- [142] Z. Witkiewicz, J. Kałużna-Czaplińska, *Podstawy chromatografii i technik elektromigracyjnych*, Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa 2017.
- [143] A. Tuncel, E. Piskin, Nonswellable and swellable poly(EGDMA), microspheres, *J. Appl. Polym. Sci.* 62 (1996) 789-798.
- [144] A. Pourjavadi, H. Salimi, New protein-based hydrogel with superabsorbing properties: effect of monomer ratio on swelling behavior and kinetics, *Ind. Eng. Chem. Res.* 47 (2008) 9206–9213.
- [145] S. Gopakumar, M.R.G. Nair, Swelling characteristics of NR/PU blockcopolymers and the effect of NCO/OH ratio on swelling behaviour, *Polymer* 46 (2005) 10419-10430.

- [146] S.W. Lardy, V.A. Schmidt, Intermolecular Radical Mediated Anti-Markovnikov Alkene Hydroamination Using N-hydroxyphthalimide, *J. Am. Chem. Soc.* 140 (2018) 12318-12322
- [147] V. Krishnakumar, M. Sivasubramanian, S. Muthunatesan, Density functional theory study and vibrational analysis of FT-IR and FT-Raman spectra of N-hydroxyphthalimide, *J. Raman Spectrosc.* 40 (2009) 987-991.
- [148] L. Melone, C. Punta, in: N-hydroxyphthalimide (NHPI) - Organocatalyzed Aerobic Oxidations: Advantages, Limits, and Industrial Perspectives (Eds.: S.S. Stahl, P.L. Alsters), Wiley-VCH, 2016, p. 253-265.
- [149] C. Ueda, M. Noyama, H. Ohmori, M. Masui, Reactivity of Phthalimide-N-oxyl : A Kinetic Study, *Chem. Pharm. Bull.* 35 (1986) 1372-1377.
- [150] P. Łątka, T. Berniak, M. Drozdek, E. Witek, P. Kuśtrowski, Formation of N-hydroxyphthalimide species in poly(vinyl-diisopropyl-phthalate ester-co-styrene-co-divinylbenzene) and its application in aerobic oxidation of p-methoxytoluene, *Catal. Commun.* 115 (2018) 73-77.
- [151] T. Berniak, P. Łątka, A. Rokicińska, K. Sidor, P. Kuśtrowski, Selective Aerobic Oxidation of *p*-Methoxytoluene by Co(II)-Promoted NHPI Incorporated into Cross-Linked Copolymer Structure, *Catalysts* 11 (2021) 1474-1493.
- [152] F. Minisci, F. Recupero, A. Cecchetto, C. Gambarotti, C. Punta, R. Paganelli, Solvent and Temperature Effects in the Free Radical Aerobic Oxidation of Alkyl and Acyl Aromatics Catalysed by Transition Metal Salts and N-hydroxyphthalimide, New Processes for the Synthesis of *p*-Hydroxybenzoic Acid, Diphenols, and Dienes for Liquid Crystals and Cross-Linked Polymers, *Org. Proc. Res. Dev.* 8 (2004) 163-168.
- [153] M. Petroselli, L. Melone, M. Cametti, C. Punta, Lipophilic N-hydroxyphthalimide Catalysts for the Aerobic Oxidation of Cumene: Towards Solvent-Free Conditions ... and Back, *Chem. Eur. J.* 23 (2017) 10616-10625.
- [154] A. Rokicińska, M. Drozdek, B. Dudek, B. Gil, P. Michorczyk, D. Brouri, S. Dzwigaj, P. Kuśtrowski, Cobalt-containing BEA zeolite for catalytic combustion of toluene, *Appl. Catal. B: Environ.* 212 (2017) 59-67.
- [155] J.F. Diaz, K.J. Balkus, F. Bedioui, V. Kurshev, L. Kevan, Synthesis and characterization of cobalt-complex functionalized MCM-41, *Chem. Mater.* 9 (1997) 61-67.
- [156] S.-S. Massoud, Spectroscopic characterization for the geometrical isomers of azido-amine-cobalt(III) complexes, *Polyhedron* 13 (1994) 3127-3134.
- [157] N. Graf, E. Yegen, T. Gross, A. Lippitz, W. Weigel, S. Krakert, A. Terfort, W.E.S Unger, XPS and NEXAFS studies of aliphatic and aromatic amine species on functionalized surfaces, *Surf. Sci.* 603 (2009) 2849-2860.
- [158] B.J. Tufts, I.L. Abraham, C.E. Caley, S.R. Lunt, G.M. Miskelly, M.J. Sailor, G.S. Santangelo, N.S. Lewis, A.L. Roe, K.O. Hodgson, XPS and EXAFS Studies of the Reactions of Co(III) Ammine XPS and EXAFS Studies of the Reactions of Co(III) Ammine, *J. Am. Chem. Soc.* 112 (1990) 5123-5136.
- [159] T. Ivanova, A. Naumkin, A. Sidorov, I. Eremenko, M. Kiskin, X-ray photoelectron spectra and electron structure of polynuclear cobalt complexes, *J. Electron. Spectrosc.* 156-158 (2007) 200-203.
- [160] L. Peng, W. Qisui, L. Xi, Z. Chaocan, Investigation of the states of water and OH groups on the surface of silica, *Colloid. Surface. A* 334 (2009) 112-115.
- [161] T.E. Krafft, J.D. Rich, P.J. McDermott, Palladium-catalyzed reductive coupling of aromatic acid chlorides with disilanes, *J. Org. Chem.* 55 (1990) 5430-5432.
- [162] H. Hart, L.E. Craine, D.J. Hart, *Chemia organiczna - krótki kurs*, Wydawnictwo Lekarskie PZWL, Warszawa 1998.
- [163] L. Melone, C. Punta, in: N-hydroxyphthalimide (NHPI) - Organocatalyzed Aerobic Oxidations: Advantages, Limits, and Industrial Perspectives (Eds.: S.S. Stahl, P.L. Alsters), Wiley-VCH, 2016, p. 253-265.

11. DODATKI

Tabela 11-1. Zawartość N (% mas.) w katalizatorach $\text{NHPI}_x\text{-co-S}_y\text{-co-DVB}_z$. Najbardziej aktywne próbki wyróżnione są cieniowaniem tła w komórkach tabeli

% mol. DVB	$N_{\text{doświadczalne}} (N_{\text{teoretyczne}}) [\% \text{ mas.}]$								
	10	20	30	40	50	60	70	80	90
1	1,3 (1,2)	0,9 (2,3)	2,8 (3,2)	4,0 (4,1)	6,3 (4,8)	6,1 (5,4)	7,6 (6,0)	9,1 (6,5)	7,1 (7,0)
3	0,8 (1,2)	1,5 (2,3)	2,2 (3,2)	3,1 (4,0)	3,5 (4,7)	4,5 (5,4)	5,2 (6,0)	5,5 (6,5)	5,5 (6,9)
5	0,7 (1,2)	1,7 (2,3)	4,0 (3,2)	4,5 (4,0)	4,5 (4,7)	5,3 (5,4)	6,4 (5,9)	6,5 (6,5)	8,3 (6,9)
7	0,9 (1,2)	1,8 (2,3)	2,4 (3,2)	3,0 (3,9)	2,9 (4,7)	5,0 (5,3)	5,1 (5,9)	5,4 (6,4)	5,8 (6,9)
9	0,8 (1,2)	1,7 (2,3)	2,3 (3,2)	3,1 (4,0)	3,5 (4,7)	4,1 (5,3)	4,6 (5,9)	5,1 (6,4)	5,5 (6,9)
11	1,9 (1,2)	2,0 (2,2)	1,6 (3,2)	3,5 (4,0)	3,9 (4,7)				

Tabela 11-2. Zawartość C (% mas.) w katalizatorach $\text{NHPI}_x\text{-co-S}_y\text{-co-DVB}_z$. Najbardziej aktywne próbki wyróżnione są cieniowaniem tła w komórkach tabeli

% mol. DVB	$C_{\text{doświadczalne}} (C_{\text{teoretyczne}}) [\% \text{ mas.}]$								
	10	20	30	40	50	60	70	80	90
1	87,9 (87,3)	50,8 (83,3)	77,5 (79,7)	76,1 (76,5)	68,9 (73,7)	62,4 (71,2)	65,7 (69,0)	54,2 (67,0)	46,6 (65,2)
3	87,9 (87,3)	76,6 (83,2)	72,4 (79,6)	76,2 (76,5)	72,7 (73,7)	66,8 (71,2)	66,0 (69,0)	64,4 (67,0)	58,6 (65,2)
5	87,5 (87,2)	83,1 (83,3)	74,8 (79,7)	72,4 (76,5)	70,8 (73,7)	67,8 (71,2)	64,7 (69,0)	64,2 (67,0)	58,9 (65,2)
7	86,2 (87,1)	82,1 (83,0)	72,1 (79,5)	69,0 (76,4)	53,0 (73,6)	58,7 (71,2)	59,1 (69,0)	50,8 (67,0)	63,1 (65,2)
9	87,8 (87,0)	83,5 (82,9)	76,0 (79,4)	78,2 (76,3)	73,8 (73,6)	71,5 (71,2)	68,1 (69,0)	67,6 (67,0)	66,4 (65,2)
11	76,9 (86,8)	60,9 (82,9)	56,3 (79,4)	76,5 (76,3)	71,0 (73,6)				

Tabela 11-3. Zawartość H (% mas.) w katalizatorach $\text{NHPI}_x\text{-co-S}_y\text{-co-DVB}_z$. Najbardziej aktywne próbki wyróżnione są cieniowaniem tła w komórkach tabeli

% mol. DVB	$H_{\text{doświadczalne}} (H_{\text{teoretyczne)})$ [% mas.]								
	10	20	30	40	50	60	70	80	90
1	7,9 (7,0)	4,2 (6,4)	6,2 (5,9)	6,0 (5,5)	5,6 (5,1)	5,1 (4,8)	5,5 (4,5)	4,8 (4,2)	4,2 (3,9)
3	7,1 (7,0)	6,5 (6,4)	6,1 (5,9)	6,0 (5,5)	5,7 (5,1)	5,2 (4,8)	5,0 (4,5)	4,7 (4,2)	4,3 (3,9)
5	7,4 (7,0)	6,9 (6,4)	6,3 (5,9)	5,7 (5,5)	5,5 (5,1)	5,3 (4,8)	5,8 (4,5)	5,1 (4,2)	5,0 (3,9)
7	7,1 (7,0)	6,7 (6,4)	5,9 (5,9)	5,5 (5,5)	4,8 (5,1)	4,8 (4,8)	4,7 (4,5)	4,3 (4,2)	4,7 (3,9)
9	7,2 (7,0)	7,1 (6,4)	6,4 (5,9)	6,3 (5,5)	5,9 (5,1)	5,6 (4,8)	5,1 (4,5)	5,1 (4,2)	5,0 (3,9)
11	5,6 (7,0)	6,0 (6,4)	2,5 (5,9)	6,4 (5,5)	5,9 (5,1)				

Tabela 11-4. Konwersja *p*-metyloanizolu w obecności katalizatorów kopolimerowych NHPI_x-*co*-S_y-*co*-DVB_z o różnym stopniu usieciowania i zawartości NHPI podczas 6-godzinnych testów w temperaturze 80 °C (0,1 g katalizatora, 5,0 mg AIBN, 5,0 mg Co(OAc)₂·4H₂O, 2,0 ml *p*-metyloanizolu, p(O₂) = 1 atm). Pogrubieniem zaznaczono wartości dla katalizatorów osiągających po 6 h testu konwersję powyżej 21 % (strefa VI), a w ramach powyżej 6 % godzinnego przyrostu

Konwersja *p*-metyloanizolu [%] ■ 0,0-5,0 ■ 5,1-9,0 ■ 9,1-13,0 ■ 13,1-17,0 ■ 17,1-21,0 ■ 21,1-100,0

		zawartość NHPI [mol%]								
		10	20	30	40	50	60	70	80	90
1 h	1%	3,6	3,5	1,1	4,0	0,3	1,4	0,6	0,1	0,7
	3%	4,0	3,2	3,9	6,3	2,0	2,9	0,6	1,0	0,2
	5%	1,8	4,0	6,3	3,8	1,5	6,7	0,4	0,3	0,4
	7%	2,0	2,9	3,3	3,7	3,6	2,0	0,6	0,4	0,2
	9%	2,3	2,6	3,3	1,3	0,5	0,7	0,8	0,4	0,3
	11%	0,9	1,6	3,0	1,2	0,9	-	-	-	-
2 h	1%	6,5	4,7	2,3	8,2	0,8	3,1	1,0	0,4	1,4
	3%	5,6	6,8	7,3	12,2	5,6	9,4	1,0	2,6	0,5
	5%	3,6	7,6	14,5	10,0	4,0	15,4	0,9	0,5	0,5
	7%	5,7	3,2	9,3	9,2	8,0	3,6	1,5	0,9	0,5
	9%	5,4	5,2	8,4	2,3	1,4	1,6	2,1	0,9	0,5
	11%	3,1	3,1	5,7	3,0	2,3	-	-	-	-
3 h	1%	9,0	5,6	5,4	11,8	2,7	5,5	1,6	0,4	1,7
	3%	6,9	10,2	10,2	16,5	8,9	13,5	1,4	3,8	1,0
	5%	4,8	12,3	17,8	13,5	7,1	19,3	1,3	0,8	0,6
	7%	9,1	9,7	15,2	13,3	11,4	5,2	2,3	1,8	0,8
	9%	8,4	8,7	12,5	3,3	2,5	2,4	3,4	1,4	0,8
	11%	5,6	4,4	8,2	6,0	3,5	-	-	-	-
4 h	1%	10,7	6,4	7,5	14,3	3,8	7,6	2,1	0,7	2,4
	3%	8,0	13,5	12,5	18,6	11,5	16,0	1,8	4,9	1,4
	5%	6,7	15,5	18,4	15,1	11,4	22,2	1,6	1,0	0,8
	7%	11,6	13,3	19,3	16,7	15,4	6,8	2,9	2,5	1,2
	9%	10,8	12,6	16,1	4,6	3,5	3,3	4,8	1,9	1,3
	11%	7,6	4,8	11,1	8,8	4,5	-	-	-	-
5 h	1%	13,3	7,2	9,1	15,9	4,1	9,2	2,6	0,7	2,9
	3%	9,0	15,8	14,5	19,2	13,6	17,1	2,2	5,6	1,9
	5%	8,5	16,9	18,5	15,5	16,3	23,0	1,9	1,2	1,0
	7%	13,6	17,2	22,0	19,0	18,9	8,3	3,6	3,1	1,6
	9%	12,6	15,6	19,2	5,8	4,5	4,1	6,2	2,3	1,8
	11%	9,0	4,9	14,1	11,5	5,5	-	-	-	-
6 h	1%	14,4	7,4	9,7	16,4	4,4	10,8	3,1	0,7	3,1
	3%	9,9	17,6	16,3	19,3	15,1	17,5	2,7	6,5	2,3
	5%	9,8	18,0	18,5	15,6	18,4	23,3	2,1	1,4	1,0
	7%	14,9	19,5	23,6	21,6	21,5	10,0	4,5	3,8	2,0
	9%	14,1	17,9	22,0	7,3	5,8	5,2	7,6	2,9	2,2
	11%	10,2	5,0	16,6	13,4	6,5	-	-	-	-

Tabela 11-5. Godzinowy przyrost konwersji *p*-metyloanizolu w obecności katalizatorów kopolimerowych NHPI_x-*co*-S_y-*co*-DVB_z o różnym stopniu usieciowania i zawartości NHPI podczas 6-godzinnych testów w temperaturze 80 °C (0,1 g katalizatora, 5,0 mg AIBN, 5,0 mg Co(OAc)₂·4H₂O, 2,0 ml *p*-metyloanizolu, p(O₂) = 1 atm). Pogrubieniem zaznaczono wartości dla katalizatorów osiągających po 6 h testu konwersję powyżej 21 % (strefa VI), a w ramach powyżej 6 % godzinnego przyrostu

		zawartość NHPI [mol%]								
		10	20	30	40	50	60	70	80	90
0-1 h	1%	3,6	3,5	1,1	4,0	0,3	1,4	0,6	0,1	0,7
	3%	4,0	3,2	3,9	6,3	2,0	2,9	0,6	1,0	0,2
	5%	1,8	4,0	6,3	3,8	1,5	6,7	0,4	0,3	0,4
	7%	2,0	2,9	3,3	3,7	3,6	2,0	0,6	0,4	0,2
	9%	2,3	2,6	3,3	1,3	0,5	0,7	0,8	0,4	0,3
	11%	0,9	1,6	3,0	1,2	0,9	-	-	-	-
1-2 h	1%	2,9	1,2	1,2	4,2	0,6	1,7	0,4	0,3	0,7
	3%	1,6	3,5	3,4	5,9	3,6	6,4	0,4	1,5	0,3
	5%	1,8	3,6	8,2	6,2	2,5	8,7	0,5	0,3	0,2
	7%	3,7	0,3	6,0	5,5	4,4	1,6	0,9	0,6	0,3
	9%	3,1	2,5	5,1	1,0	0,9	0,9	1,3	0,5	0,2
	11%	2,2	1,5	2,7	1,8	1,5	-	-	-	-
2-3 h	1%	2,5	0,9	3,1	3,6	1,9	2,4	0,6	0,0	0,4
	3%	1,3	3,4	2,9	4,4	3,3	4,2	0,4	1,2	0,5
	5%	1,2	4,7	3,3	3,5	3,1	3,9	0,3	0,3	0,0
	7%	3,4	6,5	5,9	4,1	3,3	1,7	0,8	0,8	0,4
	9%	3,1	3,5	4,1	1,0	1,1	0,9	1,3	0,5	0,3
	11%	2,5	1,3	2,5	3,0	1,1	-	-	-	-
3-4 h	1%	1,7	0,8	2,2	2,5	1,1	2,1	0,6	0,3	0,6
	3%	1,2	3,2	2,3	2,1	2,6	2,5	0,4	1,1	0,3
	5%	1,9	3,2	0,6	1,6	4,3	2,9	0,4	0,1	0,2
	7%	2,5	3,6	4,1	3,3	4,1	1,5	0,6	0,7	0,4
	9%	2,4	4,0	3,6	1,3	1,0	0,9	1,4	0,5	0,5
	11%	1,9	0,4	2,9	2,8	1,1	-	-	-	-
4-5 h	1%	2,6	0,8	1,6	1,5	0,3	1,6	0,4	0,0	0,5
	3%	0,9	2,3	2,0	0,5	2,1	1,1	0,4	0,7	0,5
	5%	1,7	1,4	0,1	0,5	4,9	0,8	0,3	0,3	0,2
	7%	2,0	3,9	2,7	2,3	3,5	1,6	0,7	0,7	0,4
	9%	1,8	3,0	3,1	1,3	1,0	0,8	1,4	0,5	0,5
	11%	1,5	0,1	3,0	2,7	1,0	-	-	-	-
5-6 h	1%	1,1	0,3	0,6	0,5	0,4	1,6	0,5	0,0	0,2
	3%	0,9	1,8	1,8	0,2	1,5	0,5	0,5	0,9	0,5
	5%	1,4	1,1	0,1	0,1	2,1	0,3	0,2	0,2	0,0
	7%	1,3	2,3	1,6	2,6	2,6	1,7	0,9	0,7	0,4
	9%	1,5	2,3	2,8	1,5	1,3	1,1	1,4	0,6	0,5
	11%	1,2	0,1	2,5	1,9	1,0	-	-	-	-

Poniżej w Tabelach od 11-6 do 11-11 zebrano wyniki wydajności i selektywności produktów utleniania *p*-metyloanizolu do alkoholu *p*-anizylowego, aldehydu *p*-anizylowego i kwasu *p*-anizylowego, po każdej godzinie w trakcie 6-godzinnych testów w temperaturze 80 °C (0,1 g katalizatora, 5,0 mg AIBN, 5,0 mg $\text{Co}(\text{OAc})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, 2,0 ml *p*-metyloanizolu, $p(\text{O}_2) = 1 \text{ atm}$).

Wyróżniono kolorami sześć stref wydajności w przedziałach procentowych: w zakresie 0,0-1,0 (niebieski, strefa K), 1,1-3,0 (ciemnozielony, strefa L), 3,1-5,0 (jasnozielony, strefa M), 5,1-7,0 (żółty, strefa N), 7,1-9,0 (pomarańczowy, strefa O) i 9,1-15,0 % (czerwony, strefa P).

Sześć stref selektywności wyznaczono w przedziałach procentowych: w zakresie 0,0-15,0 (niebieski, strefa T), 15,1-30,0 (ciemnozielony, strefa U), 30,1-45,0 (jasnozielony, strefa W), 45,1-60,0 (żółty, strefa X), 60,1-75,0 (pomarańczowy, strefa Y) i w zakresie 75,1-100,0 % (czerwony, strefa Z).

Tabela 11-6. Wydajności i selektywności produktów utleniania *p*-metyloanizolu w obecności katalizatorów kopolimerowych NHPI_x-*co*-S_y-*co*-DVB_z o różnym stopniu usieciowania i zawartości NHPI po 1 h testu temperaturze 80 °C (0,1 g katalizatora, 5,0 mg AIBN, 5,0 mg Co(OAc)₂·4H₂O, 2,0 ml *p*-metyloanizolu, p(O₂) = 1 atm)

Wydajność produktów [%] ■ 0,0-1,0 ■ 1,1-3,0 ■ 3,1-5,0 ■ 5,1-7,0 ■ 7,1-9,0 ■ 9,1-15,0

Selektywność produktów [%] ■ 0,0-15,0 ■ 15,1-30,0 ■ 30,1-45,0 ■ 45,1-60,0 ■ 60,1-75,0 ■ 75,1-100,0

		1 h										
		zawartość NHPI [% mol.]										
			10	20	30	40	50	60	70	80	90	
Wydajność	alkohol <i>p</i> -anizylowy	1%	1,2	1,3	0,3	1,3	0,0	0,1	0,0	0,0	0,0	0,1
		3%	0,8	1,0	0,9	1,5	0,4	0,7	0,0	0,0	0,2	0,0
		5%	0,3	0,7	1,2	1,1	0,3	0,7	0,0	0,0	0,0	0,0
		7%	0,2	0,5	0,6	0,2	0,7	0,2	0,1	0,0	0,0	0,0
		9%	0,5	0,2	0,6	0,0	0,0	0,0	0,1	0,0	0,0	0,0
		11%	0,0	0,1	0,9	0,1	0,0	-	-	-	-	-
	aldehyd <i>p</i> -anizylowy	1%	2,0	2,1	0,6	2,8	0,4	1,0	0,3	0,1	0,2	0,2
		3%	1,4	1,7	2,0	3,5	1,2	0,9	0,3	0,1	0,1	0,1
		5%	0,5	2,5	3,0	1,4	0,3	1,4	0,0	0,0	0,0	0,0
		7%	1,4	1,0	1,9	3,3	1,9	1,2	0,3	0,1	0,2	0,2
		9%	1,3	2,0	1,9	1,1	0,2	0,6	0,6	0,0	0,9	0,9
		11%	0,6	0,8	1,1	0,8	0,4	-	-	-	-	-
	kwask <i>p</i> -anizylowy	1%	0,3	0,0	0,0	0,1	0,7	0,1	0,4	0,2	0,0	0,0
		3%	1,0	0,0	0,7	0,7	0,0	0,5	0,3	0,2	0,7	0,7
		5%	0,4	0,7	1,4	0,7	0,3	3,2	0,5	0,2	0,2	0,2
		7%	0,2	0,3	0,5	0,4	0,5	0,5	0,3	0,5	0,1	0,1
		9%	0,0	0,1	0,2	0,0	0,0	0,2	0,0	0,8	0,2	0,2
		11%	0,4	0,4	0,4	0,2	0,1	-	-	-	-	-
Selektywność	alkohol <i>p</i> -anizylowy	1%	34,5	38,7	31,9	30,0	0,0	11,1	0,0	0,0	35,7	
		3%	26,0	36,3	24,6	26,5	24,6	31,6	0,0	24,9	0,0	
		5%	23,9	17,2	21,2	35,5	35,1	13,6	3,2	4,2	5,1	
		7%	12,2	27,2	20,7	5,8	22,0	10,4	9,0	0,0	0,0	
		9%	26,7	10,1	23,6	0,0	10,0	0,0	10,4	5,6	0,0	
		11%	0,0	7,0	37,7	9,0	0,0	-	-	-	-	
	aldehyd <i>p</i> -anizylowy	1%	57,6	60,8	64,5	67,2	39,3	82,6	41,9	19,2	59,7	
		3%	42,7	62,9	55,3	61,0	72,9	42,8	52,1	47,9	15,7	
		5%	42,6	64,1	54,0	43,3	31,2	26,0	0,0	0,0	0,0	
		7%	78,1	54,5	64,4	84,8	62,8	63,0	47,4	18,3	69,5	
		9%	72,1	84,9	69,9	96,6	81,6	77,1	83,9	0,0	82,3	
		11%	59,5	61,1	44,9	74,1	86,9	-	-	-	-	
	kwask <i>p</i> -anizylowy	1%	7,9	0,5	3,7	2,8	60,7	6,3	58,1	80,8	4,6	
		3%	31,2	0,7	20,0	12,5	2,5	25,6	47,9	27,1	84,3	
		5%	33,5	18,6	24,8	21,2	33,7	60,4	92,6	91,6	94,5	
		7%	9,8	18,3	15,0	9,4	15,2	26,6	43,6	81,7	30,5	
		9%	1,2	5,0	6,4	3,4	8,4	22,9	5,7	92,3	17,7	
		11%	40,5	32,0	17,4	16,9	13,1	-	-	-	-	

Tabela 11-7. Wydajności i selektywności produktów utleniania *p*-metyloanizolu w obecności katalizatorów kopolimerowych NHPI_x-*co*-S_y-*co*-DVB_z o różnym stopniu usieciowania i zawartości NHPI po 2 h testu temperaturze 80 °C (0,1 g katalizatora, 5,0 mg AIBN, 5,0 mg Co(OAc)₂·4H₂O, 2,0 ml *p*-metyloanizolu, p(O₂) = 1 atm)

Wydajność produktów [%] ■ 0,0-1,0 ■ 1,1-3,0 ■ 3,1-5,0 ■ 5,1-7,0 ■ 7,1-9,0 ■ 9,1-15,0

Selektywność produktów [%] ■ 0,0-15,0 ■ 15,1-30,0 ■ 30,1-45,0 ■ 45,1-60,0 ■ 60,1-75,0 ■ 75,1-100,0

		2 h									
		zawartość NHPI [% mol.]									
			10	20	30	40	50	60	70	80	90
Wydajność	alkohol <i>p</i> -anizylowy	1%	1,9	1,1	0,5	1,7	0,1	0,3	0,0	0,0	0,4
		3%	1,5	2,5	2,2	3,4	1,6	1,9	0,2	0,9	0,0
		5%	0,8	2,0	3,0	2,8	0,4	3,8	0,0	0,0	0,0
		7%	0,9	0,6	2,5	3,2	2,9	0,6	0,4	0,1	0,0
		9%	1,7	0,9	1,4	0,4	0,3	0,2	0,3	0,0	0,2
		11%	0,5	0,2	1,3	0,2	0,2	-	-	-	-
	aldehyd <i>p</i> -anizylowy	1%	3,4	2,1	1,2	5,9	0,3	2,6	0,3	0,1	0,6
		3%	2,5	3,4	3,0	6,0	2,7	4,5	0,5	1,2	0,2
		5%	1,5	4,2	7,5	3,8	1,9	5,1	0,3	0,4	0,0
		7%	2,2	1,6	4,1	4,8	3,0	2,5	0,7	0,4	0,1
		9%	3,0	3,4	5,4	1,1	1,0	0,6	2,0	0,5	0,7
		11%	2,1	1,9	2,9	0,9	0,7	-	-	-	-
	kwas <i>p</i> -anizylowy	1%	0,9	1,4	0,1	0,0	0,4	0,0	0,4	0,2	0,1
		3%	1,0	0,4	1,7	1,3	0,6	2,4	0,3	0,1	0,1
		5%	1,0	0,8	1,9	2,3	1,1	2,3	0,5	0,0	1,1
		7%	0,2	0,9	2,0	0,5	1,6	0,2	0,3	0,4	0,3
		9%	0,6	0,4	0,6	0,3	0,0	0,5	0,4	0,1	0,1
		11%	0,1	1,1	0,1	1,8	0,1	-	-	-	-
Selektywność	alkohol <i>p</i> -anizylowy	1%	29,7	24,2	30,5	22,3	7,4	8,2	0,0	0,0	38,3
		3%	29,6	40,4	31,9	31,9	32,6	22,1	19,0	41,1	0,0
		5%	25,1	28,1	23,9	31,3	12,9	33,7	0,0	0,0	3,7
		7%	28,2	20,7	29,3	37,8	38,7	19,3	30,1	11,9	0,0
		9%	31,9	18,6	19,0	23,0	23,1	14,3	11,7	0,0	21,0
		11%	17,2	7,2	29,6	5,9	23,5	-	-	-	-
	aldehyd <i>p</i> -anizylowy	1%	55,2	45,3	64,7	77,0	40,5	90,6	41,3	19,6	53,8
		3%	50,4	53,6	43,8	55,8	55,8	50,9	49,7	56,5	69,4
		5%	44,7	60,4	60,4	43,1	54,7	45,7	36,2	92,1	0,0
		7%	65,9	51,6	47,6	56,8	40,3	75,7	47,6	44,4	32,9
		9%	57,3	73,6	72,9	62,1	74,3	46,5	73,6	85,3	72,5
		11%	78,7	59,1	67,0	32,7	69,9	-	-	-	-
	kwas <i>p</i> -anizylowy	1%	15,2	30,4	4,9	0,6	52,0	1,5	58,7	80,4	7,9
		3%	20,1	6,0	24,3	12,3	11,6	27,0	31,3	2,5	30,6
		5%	30,2	11,4	15,7	25,6	32,4	20,5	63,8	7,9	93,4
		7%	5,9	27,7	23,2	5,5	21,0	5,0	22,3	43,7	67,1
		9%	10,7	7,7	8,1	14,9	2,6	39,2	14,7	14,7	6,5
		11%	4,2	33,7	3,4	61,3	6,6	-	-	-	-

Tabela 11-8. Wydajności i selektywności produktów utleniania *p*-metyloanizolu w obecności katalizatorów kopolimerowych NHPI_x-co-S_y-co-DVB_z o różnym stopniu usieciowania i zawartości NHPI po 3 h testu temperaturze 80 °C (0,1 g katalizatora, 5,0 mg AIBN, 5,0 mg Co(OAc)₂·4H₂O, 2,0 ml *p*-metyloanizolu, p(O₂) = 1 atm)

Wydajność produktów [%] ■ 0,0-1,0 ■ 1,1-3,0 ■ 3,1-5,0 ■ 5,1-7,0 ■ 7,1-9,0 ■ 9,1-15,0

Selektywność produktów [%] ■ 0,0-15,0 ■ 15,1-30,0 ■ 30,1-45,0 ■ 45,1-60,0 ■ 60,1-75,0 ■ 75,1-100,0

3 h

zawartość NHPI [% mol.]

		zawartość NHPI [% mol.]									
		10	20	30	40	50	60	70	80	90	
Wydajność	alkohol <i>p</i> -anizylowy	1%	2,4	1,2	0,9	4,8	0,5	1,0	0,4	0,0	0,6
		3%	1,2	2,1	1,5	5,0	2,6	3,7	0,4	1,0	0,1
		5%	1,4	2,6	5,5	3,6	1,7	5,2	0,3	0,0	0,1
		7%	1,7	2,9	4,1	3,5	2,6	0,9	0,5	0,3	0,0
		9%	2,7	1,7	4,0	0,9	0,5	0,5	1,3	0,4	0,1
		11%	1,3	0,3	1,6	0,7	0,5	-	-	-	-
	aldehyd <i>p</i> -anizylowy	1%	3,8	2,5	2,5	6,2	1,6	3,8	0,7	0,1	0,5
		3%	3,1	6,2	5,5	7,9	4,2	6,7	0,6	2,2	0,6
		5%	1,8	6,0	8,5	3,6	2,9	9,2	0,4	0,5	0,2
		7%	3,1	4,0	8,2	7,0	4,8	2,6	1,0	0,9	0,3
		9%	4,3	6,3	6,4	2,0	1,7	1,0	2,3	0,7	0,5
		11%	3,8	2,3	5,6	2,8	2,6	-	-	-	-
	kwask <i>p</i> -anizylowy	1%	1,6	1,5	1,0	1,2	0,8	0,4	0,2	0,2	0,6
		3%	1,9	1,3	2,3	1,1	1,3	1,8	0,1	0,0	0,0
		5%	1,1	2,6	2,5	4,6	1,5	1,4	0,3	0,1	0,1
		7%	2,7	1,3	2,6	1,7	3,4	0,8	0,6	0,4	0,5
		9%	0,3	0,8	1,4	0,7	0,4	0,3	0,2	0,5	0,0
		11%	0,9	1,5	0,3	2,1	0,9	-	-	-	-
Selektywność	alkohol <i>p</i> -anizylowy	1%	30,2	23,2	21,5	39,3	18,3	18,9	32,2	0,0	36,4
		3%	20,2	22,1	16,6	35,8	32,2	30,7	37,3	31,1	11,1
		5%	32,4	22,9	33,3	30,8	27,6	33,2	31,9	0,0	27,8
		7%	22,3	35,3	27,6	29,1	23,9	20,3	25,0	17,5	0,0
		9%	37,0	19,0	33,6	26,1	19,6	27,4	35,0	25,9	23,3
		11%	21,5	7,5	21,6	11,9	11,7	-	-	-	-
	aldehyd <i>p</i> -anizylowy	1%	48,9	48,1	56,5	50,9	55,2	74,2	53,2	23,7	30,1
		3%	49,5	64,3	59,0	56,3	51,7	54,8	54,0	67,5	83,6
		5%	41,3	53,8	51,5	30,2	48,0	58,2	36,6	79,6	39,5
		7%	41,7	49,2	55,1	57,3	44,2	60,8	48,9	56,4	38,5
		9%	59,6	71,6	54,4	54,4	64,2	57,1	59,7	42,9	72,1
		11%	62,8	56,6	74,7	50,9	66,0	-	-	-	-
	kwask <i>p</i> -anizylowy	1%	20,9	28,7	22,0	9,8	26,5	6,9	14,6	76,3	33,5
		3%	30,4	13,6	24,4	7,9	16,2	14,5	8,6	1,4	5,3
		5%	26,2	23,3	15,2	39,0	24,5	8,6	31,6	20,4	32,8
		7%	36,0	15,5	17,3	13,7	32,0	18,8	26,1	26,1	61,5
		9%	3,4	9,4	12,0	19,5	16,2	15,5	5,3	31,1	4,6
		11%	15,7	35,9	3,7	37,3	22,3	-	-	-	-

Tabela 11-9. Wydajności i selektywności produktów utleniania *p*-metyloanizolu w obecności katalizatorów kopolimerowych NHPI_x-*co*-S_y-*co*-DVB_z o różnym stopniu usieciowania i zawartości NHPI po 4 h testu temperaturze 80 °C (0,1 g katalizatora, 5,0 mg AIBN, 5,0 mg Co(OAc)₂·4H₂O, 2,0 ml *p*-metyloanizolu, p(O₂) = 1 atm)

Wydajność produktów [%] ■ 0,0-1,0 ■ 1,1-3,0 ■ 3,1-5,0 ■ 5,1-7,0 ■ 7,1-9,0 ■ 9,1-15,0

Selektywność produktów [%] ■ 0,0-15,0 ■ 15,1-30,0 ■ 30,1-45,0 ■ 45,1-60,0 ■ 60,1-75,0 ■ 75,1-100,0

		4 h									
		zawartość NHPI [% mol.]									
			10	20	30	40	50	60	70	80	90
Wydajność	alkohol <i>p</i> -anizylowy	1%	2,3	1,1	2,1	4,4	0,7	1,1	0,1	0,0	0,3
		3%	2,5	3,2	2,3	5,6	3,1	3,9	0,3	0,6	0,2
		5%	0,9	3,1	5,0	3,3	2,9	5,2	0,4	0,3	0,1
		7%	1,7	2,7	3,8	4,7	2,3	1,8	0,7	0,6	0,3
		9%	2,8	2,3	4,2	0,0	0,7	1,2	0,6	0,2	0,1
		11%	1,6	0,6	1,3	0,7	0,6	-	-	-	-
	aldehyd <i>p</i> -anizylowy	1%	5,5	2,2	2,9	6,6	1,9	4,5	0,2	0,0	0,5
		3%	3,9	6,6	4,1	5,6	5,7	7,9	1,0	3,1	0,9
		5%	2,3	4,9	6,3	5,2	4,2	9,8	0,3	0,5	0,1
		7%	4,2	6,6	6,7	8,5	5,9	2,5	1,3	1,3	0,4
		9%	5,5	7,3	9,2	2,6	1,6	1,4	3,1	1,5	0,6
		11%	3,7	2,6	6,8	3,8	1,5	-	-	-	-
	kwasy <i>p</i> -anizylowe	1%	1,4	2,5	1,7	3,1	0,8	1,3	1,3	0,4	1,4
		3%	1,2	3,5	4,0	5,5	1,3	2,4	0,3	1,0	0,0
		5%	2,9	5,3	4,2	6,2	3,0	5,1	0,5	0,1	0,6
		7%	2,8	3,4	8,1	2,8	5,7	1,1	0,7	0,3	0,3
		9%	1,2	2,0	2,1	1,7	1,0	0,7	0,5	0,1	0,0
		11%	1,6	1,3	2,5	3,8	1,3	-	-	-	-
Selektywność	alkohol <i>p</i> -anizylowy	1%	25,2	18,8	31,3	31,4	20,7	16,6	6,3	0,0	14,9
		3%	32,6	23,9	22,5	33,3	30,4	27,2	20,5	13,6	14,4
		5%	14,8	23,3	32,2	22,6	28,5	26,1	32,6	31,0	11,6
		7%	19,6	20,9	20,4	29,2	16,6	33,6	26,4	28,9	24,9
		9%	29,1	20,2	27,1	0,0	21,3	35,5	13,7	12,7	15,2
		11%	23,5	12,7	12,5	8,6	17,6	-	-	-	-
	aldehyd <i>p</i> -anizylowy	1%	59,5	37,2	43,0	46,8	55,9	64,9	13,5	8,9	23,5
		3%	51,5	49,9	39,4	33,7	56,4	55,6	61,4	65,9	82,1
		5%	37,8	36,8	40,6	35,5	41,8	48,6	28,6	60,0	15,1
		7%	48,0	52,1	36,0	53,0	42,5	45,4	48,9	59,1	41,9
		9%	57,8	62,8	59,5	60,8	48,9	41,7	73,8	80,9	82,7
		11%	53,5	57,7	63,8	45,7	43,7	-	-	-	-
	kwasy <i>p</i> -anizylowe	1%	15,3	44,0	25,6	21,8	23,4	18,5	80,2	91,1	61,6
		3%	15,9	26,2	38,1	33,0	13,2	17,2	18,1	20,6	3,6
		5%	47,4	40,0	27,2	41,9	29,7	25,3	38,7	8,2	73,3
		7%	32,4	27,0	43,6	17,8	40,8	21,1	24,8	12,0	33,3
		9%	13,1	17,0	13,4	39,2	29,8	22,7	12,4	6,5	2,1
		11%	23,0	29,6	23,7	45,7	38,7	-	-	-	-

Tabela 11-10. Wydajności i selektywności produktów utleniania *p*-metyloanizolu w obecności katalizatorów kopolimerowych NHPI_x-co-S_y-co-DVB_z o różnym stopniu usieciowania i zawartości NHPI po 5 h testu temperaturze 80 °C (0,1 g katalizatora, 5,0 mg AIBN, 5,0 mg Co(OAc)₂·4H₂O, 2,0 ml *p*-metyloanizolu, p(O₂) = 1 atm)

Wydajność produktów [%] ■ 0,0-1,0 ■ 1,1-3,0 ■ 3,1-5,0 ■ 5,1-7,0 ■ 7,1-9,0 ■ 9,1-15,0

Selektywność produktów [%] ■ 0,0-15,0 ■ 15,1-30,0 ■ 30,1-45,0 ■ 45,1-60,0 ■ 60,1-75,0 ■ 75,1-100,0

5 h

zawartość NHPI [% mol.]

			10	20	30	40	50	60	70	80	90
Wydajność	alkohol <i>p</i> -anizylowy	1%	2,8	1,2	2,3	3,6	0,7	1,5	0,6	0,0	0,3
		3%	2,1	2,3	2,6	2,9	2,9	3,1	0,6	2,0	0,5
		5%	2,0	2,5	3,3	3,8	3,9	6,3	0,5	0,3	0,3
		7%	1,3	4,1	6,1	4,6	4,2	2,1	1,1	1,2	0,3
		9%	3,1	3,4	2,9	1,0	1,1	1,4	1,8	0,4	0,4
		11%	1,8	0,8	2,1	0,7	0,6	-	-	-	-
	aldehyd <i>p</i> -anizylowy	1%	6,4	2,2	3,3	6,7	1,9	5,1	0,9	0,0	0,7
		3%	3,8	6,2	4,6	7,1	5,4	7,3	0,9	2,6	1,2
		5%	2,9	6,0	6,9	4,8	8,0	11,5	0,6	0,5	0,3
		7%	3,9	5,6	7,2	7,8	7,0	3,9	1,4	1,4	0,5
		9%	4,8	8,1	10,8	3,4	2,4	1,8	3,6	1,3	1,0
		11%	4,1	2,6	6,1	3,7	1,5	-	-	-	-
	kwas <i>p</i> -anizylowy	1%	3,5	3,2	2,8	5,3	0,7	2,5	0,9	0,1	1,2
		3%	2,2	7,0	5,2	8,2	5,2	6,4	0,4	0,8	0,0
		5%	3,0	6,9	7,0	5,1	3,9	3,5	0,5	0,3	0,0
		7%	3,6	7,0	8,7	3,6	5,3	2,3	0,6	0,3	0,4
		9%	2,1	3,7	3,9	1,5	0,3	0,5	0,6	0,0	0,3
		11%	4,2	2,0	5,4	6,4	3,6	-	-	-	-
Selektywność	alkohol <i>p</i> -anizylowy	1%	22,3	18,1	27,3	23,1	22,1	16,0	24,1	19,3	14,4
		3%	25,7	14,7	20,7	16,0	21,7	18,3	30,2	36,2	28,7
		5%	25,3	16,4	19,4	27,9	24,6	29,5	29,9	27,0	42,5
		7%	14,7	24,6	27,5	28,8	25,6	25,3	36,0	41,7	24,5
		9%	30,8	22,3	16,4	17,2	28,6	36,9	29,8	23,9	23,4
		11%	17,6	14,3	15,4	6,5	10,4	-	-	-	-
	aldehyd <i>p</i> -anizylowy	1%	50,2	33,1	39,2	43,1	56,4	56,5	37,4	16,6	29,9
		3%	47,1	40,1	37,4	38,9	39,7	43,4	48,9	49,1	70,3
		5%	36,6	38,7	39,8	34,7	50,6	54,0	39,8	45,2	51,8
		7%	44,2	33,3	32,8	48,6	42,4	47,0	45,6	48,4	40,4
		9%	47,9	53,2	61,3	57,8	62,9	48,7	60,1	74,6	60,8
		11%	40,8	48,7	44,5	34,4	25,7	-	-	-	-
	kwas <i>p</i> -anizylowy	1%	27,5	48,8	33,4	33,8	21,5	27,6	38,5	64,1	55,6
		3%	27,2	45,2	41,9	45,1	38,6	38,3	20,8	14,7	1,0
		5%	38,1	44,9	40,8	37,4	24,9	16,5	30,3	27,9	5,7
		7%	41,1	42,0	39,7	22,6	32,0	27,6	18,4	9,9	35,1
		9%	21,3	24,5	22,3	25,0	8,5	14,3	10,1	1,6	15,8
		11%	41,6	37,0	40,1	59,0	63,9	-	-	-	-

Tabela 11-11. Wydajności i selektywności produktów utleniania *p*-metyloanizolu w obecności katalizatorów kopolimerowych NHPI_x-*co*-S_y-*co*-DVB_z o różnym stopniu usieciowania i zawartości NHPI po 6 h testu temperaturze 80 °C (0,1 g katalizatora, 5,0 mg AIBN, 5,0 mg Co(OAc)₂·4H₂O, 2,0 ml *p*-metyloanizolu, p(O₂) = 1 atm)

Wydajność produktów [%] ■ 0,0-1,0 ■ 1,1-3,0 ■ 3,1-5,0 ■ 5,1-7,0 ■ 7,1-9,0 ■ 9,1-15,0

Selektywność produktów [%] ■ 0,0-15,0 ■ 15,1-30,0 ■ 30,1-45,0 ■ 45,1-60,0 ■ 60,1-75,0 ■ 75,1-100,0

		6 h									
		zawartość NHPI [% mol.]									
			10	20	30	40	50	60	70	80	90
Wydajność	alkohol <i>p</i> -anizyloowy	1%	2,6	0,9	2,4	4,2	0,7	1,4	0,7	0,0	0,6
		3%	2,9	1,6	2,9	3,0	4,0	3,9	0,5	2,1	0,7
		5%	1,7	2,9	5,3	2,4	4,5	3,7	0,6	0,3	0,3
		7%	2,3	5,3	3,9	4,3	4,1	1,5	0,9	0,9	0,4
		9%	3,4	3,8	4,0	1,6	1,2	1,6	2,0	0,6	0,5
		11%	2,2	0,4	1,9	1,3	0,3	-	-	-	-
	aldehyd <i>p</i> -anizyloowy	1%	5,4	2,8	3,2	5,9	2,1	5,2	1,1	0,0	0,9
		3%	2,9	5,8	5,0	6,2	4,6	4,8	0,7	3,3	0,9
		5%	2,7	6,1	4,5	3,5	5,9	4,6	0,8	0,6	0,3
		7%	5,2	4,8	5,7	6,9	7,1	3,5	1,5	1,8	0,7
		9%	4,9	7,4	7,0	3,3	2,2	2,9	3,4	1,5	1,0
		11%	4,0	1,7	5,4	4,4	1,3	-	-	-	-
	kwas <i>p</i> -anizyloowy	1%	4,2	3,6	3,8	5,1	1,0	3,1	0,7	0,0	1,3
		3%	3,5	9,2	8,1	9,4	5,5	8,3	1,1	1,0	0,2
		5%	4,9	7,3	7,6	8,5	6,6	14,2	0,7	0,3	0,0
		7%	6,0	8,3	12,8	9,1	8,4	3,7	1,9	0,6	0,5
		9%	5,1	5,5	8,3	1,6	1,7	0,7	1,6	0,5	0,6
		11%	4,7	3,1	7,4	6,5	3,8	-	-	-	-
Selektywność	alkohol <i>p</i> -anizyloowy	1%	21,4	12,7	25,1	27,7	19,2	14,2	29,5	34,7	21,6
		3%	30,8	9,4	18,0	16,4	28,3	23,0	23,8	33,4	38,5
		5%	18,2	18,0	30,5	16,9	26,6	16,5	27,2	24,5	43,0
		7%	17,2	29,0	17,5	21,3	21,0	17,5	21,0	26,6	25,5
		9%	25,2	22,7	20,8	25,3	23,9	31,7	29,0	22,3	22,9
		11%	20,2	7,4	13,0	10,7	6,0	-	-	-	-
	aldehyd <i>p</i> -anizyloowy	1%	44,1	38,2	34,3	38,7	55,7	53,9	43,7	35,8	31,0
		3%	31,5	35,1	31,1	33,4	32,6	28,0	29,7	51,4	50,3
		5%	29,4	37,5	25,8	24,1	34,8	20,3	37,5	51,3	50,9
		7%	38,6	26,2	25,4	33,9	36,0	39,7	34,4	54,6	42,0
		9%	36,4	44,3	36,4	50,4	43,3	54,9	48,4	59,4	48,5
		11%	36,9	32,7	36,8	35,9	24,4	-	-	-	-
	kwas <i>p</i> -anizyloowy	1%	34,5	49,1	40,6	33,6	25,1	31,9	26,8	29,5	47,3
		3%	37,8	55,5	50,8	50,3	39,1	49,0	46,5	15,2	11,2
		5%	52,4	44,6	43,8	59,0	38,7	63,2	35,2	24,3	6,1
		7%	44,2	44,9	57,1	44,7	43,0	42,8	44,6	18,9	32,5
		9%	38,4	33,0	42,9	24,3	32,8	13,4	22,6	18,3	28,6
		11%	42,9	59,9	50,2	53,4	69,6	-	-	-	-

Tabela 11-12. Konwersja *p*-ksylenu w obecności katalizatorów SBA-15_VTS_xNHPI-*g.from/g.onto* oraz *g.from-Bn/g.onto-Bn* podczas 24-godzinnych testów w temperaturze 80 °C (0,1 g katalizatora, 5,0 mg AIBN, 5,0 mg Co(OAc)₂·4H₂O, 2,0 ml *p*-ksylenu, p(O₂) = 1 atm)

Nazwa katalizatora	Konwersja substratu [%] po czasie [h]										
	1	2	3	4	5	6	20	21	22	23	24
<i>p</i> -metyloanizol											
SBA-15_VTS_NHPI- <i>g.from</i>	0,5	0,9	1,2	1,4	1,5	1,7	8,4	8,7	9,1	9,3	9,6
SBA-15_VTS_NHPI- <i>g.from-Bn</i>	0,2	0,4	0,4	0,5	0,7	0,8	2,1	2,1	2,2	2,2	2,2
SBA-15_VTS_0.25NHPI- <i>g.onto</i>	0,3	0,6	0,8	1,0	1,1	1,3	3,9	4,0	4,0	4,2	4,2
SBA-15_VTS_0.5NHPI- <i>g.onto</i>	0,0	0,2	0,5	0,8	1,0	1,2	2,5	2,5	2,7	2,8	3,0
SBA-15_VTS_1.0NHPI- <i>g.onto</i>	0,2	0,4	0,5	0,9	1,2	1,4	2,8	3,1	3,1	3,2	3,3
SBA-15_VTS_0.5NHPI- <i>g.onto-Bn</i>	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
<i>o</i> -ksylen											
SBA-15_VTS_NHPI- <i>g.from</i>	0,4	0,7	0,9	1,2	1,5	1,8	12,7	13,4	14,2	14,9	15,8
SBA-15_VTS_NHPI- <i>g.from-Bn</i>	0,3	0,6	1,0	1,2	1,3	1,5	13,1	13,9	14,5	15,2	16,1
SBA-15_VTS_0.25NHPI- <i>g.onto</i>	0,5	1,0	1,3	1,5	1,6	1,8	14,8	15,5	16,3	17,0	18,0
SBA-15_VTS_0.5NHPI- <i>g.onto</i>	0,4	0,7	1,0	1,3	1,5	1,7	16,1	17,0	17,8	18,7	19,3
SBA-15_VTS_1.0NHPI- <i>g.onto</i>	0,2	0,7	1,1	1,3	1,4	1,6	14,4	15,0	15,5	16,2	17,0
SBA-15_VTS_0.5NHPI- <i>g.onto-Bn</i>	0,2	0,5	0,7	0,9	1,2	1,3	10,6	11,0	11,6	12,4	13,1
<i>m</i> -ksylen											
SBA-15_VTS_NHPI- <i>g.from</i>	0,2	0,3	0,5	0,7	0,9	1,2	4,4	4,5	4,7	4,8	4,8
SBA-15_VTS_NHPI- <i>g.from-Bn</i>	0,1	0,1	0,3	0,4	0,6	0,6	2,9	3,2	3,4	3,6	3,7
SBA-15_VTS_0.25NHPI- <i>g.onto</i>	0,2	0,3	0,5	0,6	0,9	1,1	3,4	3,5	3,7	3,7	3,7
SBA-15_VTS_0.5NHPI- <i>g.onto</i>	0,2	0,4	0,7	0,9	1,1	1,2	3,5	3,7	3,8	4,0	4,1
SBA-15_VTS_1.0NHPI- <i>g.onto</i>	0,1	0,4	0,6	0,8	1,1	1,3	3,2	3,5	3,6	3,8	3,9
SBA-15_VTS_0.5NHPI- <i>g.onto-Bn</i>	0,2	0,4	0,4	0,4	0,5	0,6	2,5	2,7	2,7	2,9	2,9
<i>p</i> -ksylen											
SBA-15_VTS_NHPI- <i>g.from</i> -1cykl ^a	0,6	1,3	1,7	2,2	2,6	3,9	17,4	18,4	19,3	20,3	21,3
SBA-15_VTS_NHPI- <i>g.from</i> -2cykl ^a	0,5	0,9	1,2	1,5	1,8	2,2	13,5	14,2	14,8	15,4	16,2
SBA-15_VTS_NHPI- <i>g.from</i> -3cykl ^a	0,4	0,8	1,3	1,9	2,2	2,6	13,2	13,7	14,4	15,0	15,8
SBA-15_VTS_NHPI- <i>g.from</i> -4cykl ^a	0,5	0,9	1,4	1,8	2,3	2,6	14,2	14,9	15,4	15,8	16,5
SBA-15_VTS_NHPI- <i>g.from-Bn</i>	0,1	0,3	0,6	1,0	1,2	1,3	7,6	8,3	9,1	9,9	11,0
SBA-15_VTS_0.25NHPI- <i>g.onto</i>	0,2	0,4	0,7	1,0	1,4	1,9	9,2	9,7	10,4	11,2	11,8
SBA-15_VTS_0.5NHPI- <i>g.onto</i>	1,4	2,4	3,2	4,3	5,0	5,7	21,1	22,1	23,0	23,8	24,9
SBA-15_VTS_1.0NHPI- <i>g.onto</i>	0,5	1,0	1,4	1,8	2,1	2,4	11,6	11,9	12,3	12,7	13,1
SBA-15_VTS_0.5NHPI- <i>g.onto-Bn</i>	0,2	0,4	0,7	0,8	1,1	1,3	6,4	6,8	7,3	7,8	8,4

Tabela 11-13. Konwersja *p*-ksylenu w obecności katalizatorów SiO₂-*x*NHPI-*y* (SiO₂ = SBA-15, MCM-41, MCM-48, SiO₂(60)) podczas 24-godzinnych testów w temperaturze 80 °C (0,1 g katalizatora, 5,0 mg AIBN, 5,0 mg Co(OAc)₂·4H₂O, 2,0 ml *p*-ksylenu, p(O₂) = 1 atm)

Nazwa katalizatora	Konwersja <i>p</i> -ksylenu [%] po czasie [h]											
	1	2	3	4	5	6	20	21	22	23	24	
SBA-15_0.1NHPI-0	1,6	3,6	5,8	8,1	9,8	11,3	27,2	28,0	29,2	30,2	31,0	
SBA-15_0.2NHPI-0	0,9	3,0	5,9	8,5	10,8	12,6	32,5	33,5	34,6	35,4	36,3	
SBA-15_0.4NHPI-0	1,0	2,2	4,5	8,1	10,6	12,7	29,4	30,6	31,7	32,6	33,5	
SBA-15_0.6NHPI-0	1,9	5,4	7,8	9,7	11,6	13,2	28,0	28,8	29,6	30,3	30,9	
SBA-15_0.8NHPI-0	0,5	2,6	5,0	6,9	7,8	9,6	22,4	23,7	24,9	25,8	26,3	
SBA-15_1.0NHPI-0_24h_1cykl	1,5	5,1	8,6	11,9	14,5	16,8	34,2	35,2	36,3	37,4	38,0	
SBA-15_1.0NHPI-0_24h_2cykl	1,4	4,7	7,8	10,9	13,1	14,6	28,0	29,2	30,1	31,0	32,2	
SBA-15_1.0NHPI-0_24h_3cykl	2,4	5,8	8,6	11,3	13,2	14,0	29,1	29,9	30,9	31,6	32,8	
SBA-15_1.0NHPI-0_24h_4cykl	2,0	5,2	7,9	10,4	12,3	13,4	26,8	27,4	28,5	29,4	30,2	
MCM-41_1.0NHPI-0	1,8	4,6	9,3	13,5	16,3	18,7	36,8	38,1	39	40,2	41,9	
MCM-48_1.0NHPI-0	0,8	1,1	2,1	3,2	4,5	5,7	34	35,2	36,1	37,4	38,8	
SiO ₂ (60)_1.0NHPI-0	0,5	1,1	1,7	2,7	3,3	4,2	28,9	30	31,2	32,7	33,9	
SBA-15_0.1NHPI-100	1,1	3,2	5,4	7,4	9,3	11,1	29,2	30,1	31,2	32,1	33,0	
SBA-15_0.2NHPI-100	1,0	2,9	4,5	6,1	7,9	9,5	25,6	26,7	27,6	28,7	29,6	
SBA-15_0.4NHPI-100	0,6	1,1	1,7	2,4	3,2	4,2	26,2	27,3	28,3	29,1	30,2	
SBA-15_0.6NHPI-100	0,9	1,5	2,4	3,3	4,3	5,6	26,9	28,1	28,8	29,6	30,1	
SBA-15_0.8NHPI-100	0,5	1,0	1,7	2,5	3,5	4,6	25,8	27,1	28,2	29,0	30,1	
SBA-15_1.0NHPI-100_24h_1cykl	1,0	1,6	2,5	3,7	5,3	6,5	37,2	38,2	39,3	40,4	41,4	
SBA-15_1.0NHPI-100_24h_2cykl	0,8	1,4	2,1	2,9	3,9	4,7	24,7	25,9	26,7	27,5	28,6	
SBA-15_1.0NHPI-100_24h_3cykl	1,0	1,8	2,4	3,1	3,8	4,2	21,5	22,2	23,0	23,9	24,8	
SBA-15_1.0NHPI-100_24h_4cykl	0,6	1,2	2,0	2,6	3,2	4,0	21,3	22,0	22,7	23,5	24,3	

Tabela 11-14. Konwersja *p*-ksylenu i zużycie O₂ (mmol, wartości podane w nawiasach) w obecności katalizatorów SiO₂_1.0NHPI-*y* (SiO₂ = SBA-15, MCM-41, MCM-48, SiO₂(60)) podczas 72-godzinnych testów w temperaturze 80 °C (0,1 g katalizatora, 5,0 mg AIBN, 5,0 mg Co(OAc)₂·4H₂O, 2/4/6 ml *p*-ksylenu, p(O₂) = 1 atm), (^a) – objętość utlenianego substratu *p*-ksylenu

Czas reakcji [h]	Konwersja <i>p</i> -ksylenu [%] katalizatorów							
	SBA-15_1.0NHPI-0_2ml ^a	SBA-15_1.0NHPI-0_4ml ^a	SBA-15_1.0NHPI-0_6ml ^a	SBA-15_1.0NHPI-100_2ml ^a	MCM-41_1.0NHPI-0-2ml ^a	MCM-41_1.0NHPI-0-4ml ^a	MCM-48_1.0NHPI-0-2ml ^a	SiO ₂ (60)_1.0NHPI-0-2ml ^a
0,5	1,2 (0,2)	0,2 (0,1)	0,1 (0,1)	0,2 (0,1)	2,8 (0,5)	0,4 (0,1)	0,2 (0,1)	0,4 (0,1)
1	3,8 (0,6)	0,3 (0,1)	0,2 (0,1)	0,6 (0,1)	7,6 (1,2)	0,7 (0,2)	0,5 (0,1)	0,6 (0,1)
2	6,5 (1,1)	0,8 (0,3)	0,4 (0,2)	3,3 (0,5)	12,1 (2,0)	1,3 (0,4)	0,9 (0,1)	0,8 (0,1)
3	9,2 (1,5)	2,2 (0,7)	1,0 (0,5)	6,2 (1,0)	15,4 (2,5)	2,0 (0,6)	1,4 (0,2)	1,3 (0,2)
4	11,6 (1,9)	3,6 (1,2)	1,9 (0,9)	9,0 (1,5)	17,6 (2,9)	3,9 (1,3)	1,6 (0,3)	1,6 (0,3)
5	13,7 (2,2)	4,9 (1,6)	2,5 (1,2)	10,5 (1,7)	19,6 (3,2)	5,2 (1,7)	1,9 (0,3)	1,8 (0,3)
6	15,7 (2,5)	6,3 (2,0)	3,1 (1,5)	12,3 (2,0)	21,3 (3,5)	6,3 (2,0)	2,1 (0,3)	2,1 (0,3)
22	34,0 (5,5)	19,1 (6,2)	13,2 (6,4)	38,9 (6,3)	45,6 (7,4)	22,5 (7,3)	40,1 (6,5)	31,5 (5,1)
23	35,0 (5,7)	19,9 (6,4)	13,9 (6,7)	39,2 (6,4)	46,7 (7,6)	23,1 (7,5)	40,9 (6,6)	32,7 (5,3)
24	36,4 (5,9)	20,4 (6,6)	14,6 (7,1)	40,5 (6,6)	47,9 (7,8)	24,3 (7,9)	41,9 (6,8)	33,5 (5,4)
25	37,8 (6,1)	21,6 (7,0)	15,0 (7,3)	41,3 (6,7)	49,8 (8,1)	25,0 (8,1)	42,5 (6,9)	34,5 (5,6)
26	38,8 (6,3)	22,4 (7,2)	15,9 (7,7)	42,0 (6,8)	50,4 (8,2)	26,2 (8,5)	43,2 (7,0)	35,5 (5,8)
27	39,4 (6,4)	23,1 (7,5)	16,5 (8,0)	42,5 (6,9)	51,2 (8,3)	26,9 (8,7)	44,1 (7,1)	36,3 (5,9)
28	40,3 (6,5)	24,0 (7,8)	17,1 (8,3)	43,2 (7,0)	51,9 (8,4)	27,5 (8,9)	45,2 (7,3)	37,4 (6,1)
29	41,3 (6,7)	24,8 (8,0)	17,5 (8,5)	43,7 (7,1)	52,6 (8,5)	28,7 (9,3)	46,0 (7,5)	38,1 (6,2)
30	42,0 (6,8)	25,3 (8,2)	17,7 (8,6)	44,5 (7,2)	53,1 (8,6)	29,4 (9,5)	46,8 (7,6)	38,7 (6,3)
44	48,8 (7,9)	33,1 (10,7)	20,9 (10,2)	49,3 (8,0)	63,2 (10,2)	35,4 (11,5)	53,0 (8,6)	44,9 (7,3)
45	49,2 (8,0)	34,6 (11,2)	21,2 (10,3)	49,6 (8,0)	63,6 (10,3)	35,9 (11,6)	54,0 (8,7)	45,3 (7,3)
46	49,6 (8,0)	34,9 (11,3)	21,5 (10,5)	50,0 (8,1)	63,9 (10,4)	36,5 (11,8)	54,5 (8,8)	45,9 (7,4)
47	50,0 (8,1)	35,0 (11,3)	21,7 (10,6)	50,3 (8,1)	64,2 (10,4)	36,8 (11,9)	55,2 (8,9)	46,5 (7,5)
48	50,4 (8,2)	34,9 (11,3)	22,1 (10,7)	50,4 (8,2)	64,4 (10,4)	37,1 (12,0)	55,8 (9,0)	47,2 (7,6)
49	50,8 (8,2)	35,2 (11,4)	22,5 (10,9)	50,8 (8,2)	64,9 (10,5)	38,0 (12,3)	56,0 (9,1)	47,3 (7,7)
50	51,2 (8,3)	35,7 (11,6)	22,7 (11,0)	51,2 (8,3)	65,2 (10,6)	38,8 (12,6)	56,3 (9,1)	47,5 (7,7)
51	51,8 (8,4)	35,8 (11,6)	22,7 (11,0)	51,6 (8,4)	65,7 (10,6)	39,2 (12,7)	56,5 (9,2)	47,6 (7,7)
52	52,2 (8,5)	35,9 (11,6)	22,9 (11,1)	52,0 (8,4)	66,1 (10,7)	39,6 (12,8)	56,8 (9,2)	47,8 (7,7)
69	59,5 (9,6)	39,4 (12,8)	25,1 (12,2)	55,8 (9,0)	68,8 (11,1)	42,2 (13,7)	58,7 (9,5)	53,4 (7,8)
70	60,0 (9,7)	39,6 (12,8)	25,2 (12,3)	56,1 (9,1)	69,0 (11,2)	42,8 (13,9)	58,8 (9,5)	53,6 (7,8)
71	60,2 (9,8)	39,8 (12,9)	25,3 (12,3)	56,4 (9,1)	69,1 (11,2)	43,1 (14,0)	59,1 (9,6)	53,7 (7,8)
72	60,6 (9,8)	39,9 (12,9)	25,4 (12,4)	56,6 (9,2)	69,4 (11,2)	43,5 (14,1)	59,3 (9,6)	53,8 (7,8)

12. SPIS WYSTĄPIEŃ KONFERENCYJNYCH

1. **Tomasz Berniak**, Piotr Łątka, Marek Drozdek, Ewa Witek, Piotr Kuśtrowski, *Selective aerobic oxidation of 4-methylanisole over N-hydroxyphthalimide species incorporated into polymer structure*, 7th Czech-Polish Catalytic Symposium CzePoCat 2017, Ostrawa (Czechy), 02.02.2018, konferencja międzynarodowa, komunikat ustny
2. **Tomasz Berniak**, Piotr Łątka, Marek Drozdek, Ewa Witek, Piotr Kuśtrowski, *Aerobic oxidation of 4-methylanisole over N-hydroxyphthalimide species incorporated into polymer structure*, International Conference on Catalysis and Surface Chemistry (50-te Ogólnopolskie Kolokwium Katalityczne), Kraków, 18-23.03.2018, konferencja międzynarodowa, poster
3. Piotr Łątka, **Tomasz Berniak**, Marek Drozdek, Ewa Witek, Piotr Kuśtrowski, *Wbudowanie aktywnych katalitycznie ugrupowań N-hydroksyftalimidowych w łańcuch polimerowy*, 61. Zjazd Naukowy Polskiego Towarzystwa Chemicznego, Kraków, 17-21.09.2018, konferencja krajowa, komunikat ustny
4. **Tomasz Berniak**, Piotr Łątka, Marek Drozdek, Ewa Witek, Piotr Kuśtrowski, *Aerobic oxidation of 4-methylanisole over N-hydroxyphthalimide species distributed in copolymer of vinyl-diisopropyl-phthalate ester, styrene and divinylbenzene*, 14th Pannonian International Symposium on Catalysis, Stary Smokovec (Słowacja), 03-07.09.2018, konferencja międzynarodowa, poster
5. Anna Rokicińska, **Tomasz Berniak**, Marek Drozdek, Adam Węgrzyniak, Piotr Michorczyk, Piotr Kuśtrowski, *Synthesis and characterization of CuO-modified nanostructured Al₂O₃ catalysts for toluene combustion*, 14th Pannonian International Symposium on Catalysis, Stary Smokovec (Słowacja), 03-07.09.2018, konferencja międzynarodowa, poster
6. **Tomasz Berniak**, Piotr Łątka, Marek Drozdek, Ewa Witek, Piotr Kuśtrowski, *Study on parameters influencing catalytic activity of N-hydroxyphthalimide-containing poly(vinyl-diisopropyl-phthalate ester-co-styrene-co-divinylbenzene) materials in aerobic oxidation of alkylaromatic hydrocarbons*, 8th Czech-Polish Catalytic

- Symposium CzePoCat 2019, Ostrawa (Czechy) 15.02.2019, konferencja międzynarodowa, komunikat ustny
7. **Tomasz Berniak**, Piotr Łątka, Marek Drozdek, Ewa Witek, Piotr Kuśtrowski, *Effect of cross-linking on catalytic activity of N-hydroxyphthalimide-containing poly(vinyl-diisopropyl-phthalate ester-co-styrene-co-divinylbenzene) in aerobic oxidation of 4-methylanisole*, LI Ogólnopolskie Kolokwium Katalityczne, Kraków, 20-22.03.2019, konferencja krajowa, poster
 8. **Tomasz Berniak**, Piotr Łątka, Marek Drozdek, Ewa Witek, Piotr Kuśtrowski, *Effect of content of N-hydroxyphthalimide species incorporated into cross-linked poly(vinyl-diisopropyl-phthalate ester-co-styrene-co-divinylbenzene) on catalytic activity in aerobic oxidation of 4-methylanisole*, LII Ogólnopolskie Kolokwium Katalityczne, Kraków, 25-27.11.2020, konferencja krajowa, komunikat ustny
 9. Karol Sidor, **Tomasz Berniak**, Piotr Łątka, Anna Rokicińska, Marek Michalik, Piotr Kuśtrowski, *C@TiO₂ core-shell structures for elimination of phenolic compounds from water*, 8th Federation of European Zeolite Associations FEZA, online (Wielka Brytania), 05-09.07.2021, konferencja międzynarodowa, poster
 10. **Tomasz Berniak**, Piotr Łątka, Marek Drozdek, Piotr Kuśtrowski, *Wpływ zawartości grup N-hydroksyftalimidowych w kopolimerze estru diizopropyl-4-winyloftalowego, styrenu i diwinylobenzenu na aktywność katalityczną w aerobowym utlenianiu 4-metyloanizolu*, 63. Zjazd Naukowy Polskiego Towarzystwa Chemicznego, Łódź, 13-17.09.2021, konferencja krajowa, komunikat ustny
 11. **Tomasz Berniak**, Piotr Łątka, Piotr Kuśtrowski, *Aktywność katalityczna ugrupowań N-hydroksyftalimidowych immobilizowanych na mezoporowatej krzemionce SBA-15 w aerobowym utlenianiu węglowodorów alkiloaromatycznych*, XIV Kopernikańskie Seminarium Doktoranckie, Toruń, 20-22.09.2021, konferencja krajowa, komunikat ustny

12. **Tomasz Berniak**, Piotr Łątka, Marek Drozdek, Piotr Kuśtrowski, *Aktywność katalityczna ugrupowań N-hydroksyftalimidowych immobilizowanych na nośnikach kopolimerowych i krzemionkowych w aerobowym utlenianiu węglowodorów alkiloaromatycznych*, LIII Ogólnopolskie Kolokwium Katalityczne, Kraków, 22-24.09.2021 konferencja krajowa, komunikat ustny

13. SPIS PUBLIKACJI

1. Piotr Łątka, **Tomasz Berniak**, Marek Drozek, Piotr Kuśtrowski, *Formation of N-hydroxyphthalimide species in poly(winyl-diisopropyl-phthalate ester-co-styrene-co-divinylbenzene) and its application in aerobic oxidation of p-methoxytoluene*. *Catalysis Communications*, 115 (2018) 73-77, **IF₅ = 3,626**.
2. Karol Sidor, **Tomasz Berniak**, Piotr Łątka, Anna Rokicińska, Marek Michalik, Piotr Kuśtrowski, *Tailoring Properties of Resol Resin-derived Spherical Carbons for Adsorption of Phenol from Aqueous Solution*. *Molecules*, 26 (2021) 1736-1753, **IF₅ = 4,588**.
3. Anna Rokicińska, **Tomasz Berniak**, Marek Drozdek, Piotr Kuśtrowski, *In Search of Factors Determining Activity of Co₃O₄ Nanoparticles Dispersed in Partially Exfoliated Montmorillonite Structure*. *Molecules*, 26 (2021) 3288-3310, **IF₅ = 4,588**.
4. **Tomasz Berniak**, Piotr Łątka, Anna Rokicińska, Karol Sidor, Piotr Kuśtrowski, *Selective aerobic oxidation of p-methoxytoluene by Co(II)-promoted NHPI incorporated into cross-linked copolymer structure*. *Catalysts*, 11 (2021) 1474-1493, **IF₅ = 4,399**.