

PRACA DOKTORSKA



Instytut Chemii Fizycznej
Polskiej Akademii Nauk

A-21-4
K-5-171

Janusz Wojciech Sobczak

**Aktywność katalityczna palladu
w matrycach polimerów
skoniugowanych - w reakcjach
uwodorniania**

H. N. ka

Biblioteka Instytutu Chemii Fizycznej PAN

B.329/1998



00000000275316

H.

Praca doktorska
wykonana pod kierunkiem
prof. dr hab. A. Jabłońskiego
w Zakładzie Fizykochemii Powierzchni

Warszawa 1998



B 329/98

Pani Profesor Wacławie Palczewskiej składam serdeczne podziękowania za życzliwość, zainteresowanie oraz cenne rady udzielane w trakcie wykonywania i pisania niniejszej pracy.

Mojemu Promotorowi, Profesorowi Aleksandrowi Jabłońskiemu wyrażam gorące podziękowania za pomoc oraz okazywaną życzliwą opiekę.

Kolegom z Zakładu Fizykochemii Powierzchni oraz Zakładu Katalizy na Metalach serdecznie dziękuję za cenne uwagi i pomoc techniczną okazaną mi w czasie wykonywania pracy

Skróty i akronimy używane w pracy:

AES Auger Electron Spectroscopy - Spektroskopia elektronów Augera

Ac grupa acetylowa $\text{CH}_3\text{CO-}$

Bu grupa butylowa $-\text{C}_4\text{H}_9$

CPD cyklopentadien C_5H_6

CPE cyklopenten C_5H_8

CPA cyklopentan C_5H_{10}

DBA dwubenzylidenoaceton

DWB dwuwinylobenzen

EXAFS rozciągnięta struktura subtelna rentgenowskiego widma absorpcyjnego

i-Pr grupa izopropylowa $(\text{CH}_2)_2\text{CH-}$

IR Infra Red - Spektroskopia w podczerwieni

Me grupa metylowa $-\text{CH}_3$

Ph grupa fenylowa $-\text{C}_6\text{H}_5$

Ps polistyren

THF tetrahydrofuran $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$

XPS X-ray Photoelectron Spectroscopy - Spektroskopia fotoelektronów wzbudzanych promieniowaniem rentgenowskim

XRD X-ray Diffraction - Dyfrakcja promieni rentgenowskich

Aktywność katalityczna palladu w matrycach polimerów skoniugowanych - w reakcjach uwodorniania

Spis treści

1.	Przegląd literatury przedmiotu	6
1.1	Wstęp	6
1.2	Dobór układu katalitycznego metal-nośnik, o zdeterminowanej, charakterystyce katalitycznej; skład oraz struktura fazy objętościowej i powierzchni.	10
1.1.1	Nośniki nieorganiczne	10
1.2.1.1	Związki o nieuporządkowanej strukturze przestrzennej	10
1.2.1.2	Związki o uporządkowanej strukturze przestrzennej - zeolity, interkalaty grafitowe	12
1.3	Nośniki polimerowe	15
1.3.1	Polimery z wprowadzonymi ligandami wiążącymi	15
1.3.2	Polimery skoniugowane	19
1.3.2.1	Poliacetylen	19
1.3.2.2	Polianilina	28
1.3.2.3	Polimery skoniugowane w katalizie	29
1.4	Dobór jakości i struktury podstawowej cząstki aktywnej katalitycznie	30
1.4.1	Dobór metalu (odpowiednio do rodzaju reakcji)	30
1.4.1.1.	Rodzaj powierzchni - morfologia	30
1.4.1.2	Klastery	31
1.4.1.3	Klastery molekularne	37
1.4.2	Struktury i skład powierzchni modyfikowane przez nowe sytuacje geometryczne i/lub nowe rodzaje oddziaływań elektronowych na powierzchni	40
1.5	Wybór reakcji modelowej	43
2.	Część doświadczalna	48
2.1	Wstęp	48
2.2.	Własności katalityczne jedno- i dwujądrowych kompleksów palladu związanych chemicznie z nośnikiem - reakcje uwodorniania	50
2.2.1	Cel badań	50
2.2.2	Obiekty badań - kompleksy prekursorowe palladu heterogenizowane na nośniku	51
2.2.2.1	Nośnik nieorganiczny - syntetyczna krzemionka	57
2.2.2.1.1	Synteza fosfinowych ligandów powierzchniowych	58
2.2.2.1.2	Wprowadzanie powierzchniowych ligandów fosfinowych na nośnik nieorganiczny	59
2.2.2.1.3	Wprowadzanie powierzchniowych ligandów aminowych na nośnik nieorganiczny	61
2.2.2.2	Nośnik organiczny	61
2.2.2.2.1	Wprowadzanie ligandów fosfinowych na nośnik.	62
2.2.3	Synteza kompleksowych związków palladu	64
2.2.4	Wiązanie kompleksowych związków palladu z nośnikiem	64
2.2.4.1	Synteza kompleksów wielojądrowych na nośniku	66
2.2.5	Modelowe reakcje katalityczne	68
2.2.5.1	Uwodorniane związki modelowe	68
2.2.5.2	Układ reakcyjny - reakcja uwodorniania w fazie ciekłej	69

2.2.5	Modelowe reakcje katalityczne	68
2.2.5.1	Uwodorniane związki modelowe	68
2.2.5.2	Układ reakcyjny - reakcja uwodorniania w fazie ciekłej	69
2.2.5.3	Układ reakcyjny do uwodorniania w fazie gazowej	72
2.2.5.4	Układ reakcyjny do dysproporcjonowania cykloheksenu	75
2.2.6	Materiały użyte w badaniach	75
2.2.7	Metody analizy	76
2.2.7.1	Analizy produktów reakcji modelowych	76
2.2.7.2	Inne metody analityczne	80
2.2.7.3	Badania składu ziarna katalizatora wzdłuż średnicy metodą mikrosondy rentgenowskiej	83
2.2.7.3.1	Warunki pomiaru i aparatura	84
2.2.7.3.2	Procedura standaryzacji wyników	86
2.2.8	Zakres przeprowadzonych badań	88
2.2.8.1	Skład i struktura zakotwiczonych na nośniku kompleksów palladu - wyniki badań oraz ich interpretacja	89
2.2.8.2	Własności katalityczne zakotwiczonych kompleksów palladu	104
2.3.	Własności katalityczne i powierzchniowe polimerów skoniugowanych: poliacetyleny i polianiliny domieszkowanych palladem lub platyną, w modelowych reakcjach uwodorniania alkinów	118
2.3.1	Cel badań	118
2.3.2	Obiekty badań	120
2.3.2.1	Poliacetylen (PA)	120
2.3.2.1.1	Synteza poliacetyleny	121
2.3.2.1.2	Przebieg reakcji syntezy	122
2.3.2.1.3	Domieszkowanie poliacetyleny	123
2.3.2.2	Polianilina	128
2.3.2.2.1	Synteza polianiliny	131
2.3.2.2.2	Domieszkowanie polianiliny	132
2.3.3	Katalityczne reakcje testowe	136
2.3.4	Materiały stosowane w badaniach	136
2.3.5	Wyniki i dyskusja	138
2.3.5.1	Skład i reaktywność form powierzchniowych domieszkowanego poliacetyleny	138
2.3.5.2	Skład i reaktywność form powierzchniowych domieszkowanej polianiliny	146
3.	Podsumowanie i wnioski	162
4.	Prezentacje konferencyjne autora rozprawy wykorzystane w przedstawianej pracy:	166
5.	Literatura cytowana	168
Dodatek:	Spektroskopia fotoelektronów XPS (ESCA) w zastosowaniu do polimerów	183

1. Przegląd literatury przedmiotu

1.1 Wstęp

W ostatnim dwudziestoleciu coraz większe znaczenie w rozwoju katalizy mają próby syntezy katalizatorów o **ściśle zdefiniowanej i dobranej do pożądanej reakcji** strukturze miejsca aktywnego razem z jego elektronowym i geometrycznym (a ściślej - stereochemicznym) otoczeniem. Rozwój syntezy takich katalizatorów, zaprojektowanych do ściśle określonej reakcji jest naturalnym konsekwentnym, etapem rozwoju i efektem dotychczasowych sukcesów w rozwoju katalizy homogennej (Iwasawa i współautorzy [1], Li i współautorzy [2]). Angielska terminologia stosowana do tak dobieranych katalizatorów: "tailored", "custom-designed", "templated", jest bardzo trafna i powszechnie stosowana, lecz jak dotąd głównie w nazewnictwie angielskim (*).

Katalizatory homogenne, będące najczęściej związkami kompleksowymi metali przejściowych, spełniają wymagania stawiane katalizatorom modelowanym: wykazują jednorodność składu i struktury miejsc katalitycznych, oraz pozwalają na dobór ich otoczenia przez wprowadzenie odpowiednich ligandów. W wyniku uzyskuje się bardzo wysoką selektywność przebiegu reakcji katalitycznej, nieosiągalną innymi drogami, zwłaszcza w procesach syntezy związków o żądanej asymetrii cząsteczki. Prowadzenie reakcji z udziałem katalizatorów homogennych w roztworach powoduje, że w istocie każdy atom (czy grupa atomów, w tzw. kompleksach wielojądrowych) aktywnego katalitycznie metalu jest dostępny dla reagentów, co wpływa na wysoką wydajność katalizatora. Ściśle zdefiniowanie składu i budowy katalizatora umożliwia jego odtwarzalność. Katalizatory homogenne mają jednak również wady, ograniczające ich zastosowanie:

- trudności w oddzieleniu katalizatora od produktów reakcji, co powoduje wysokie koszty oczyszczania produktów a również odzysku katalizatora,

- rozkład katalizatora następujący zwykle w czasie tego procesu, co wiąże się ze stratami kosztownych metali szlachetnych i złożonych ligandów oraz zanieczyszczanie środowiska,
- ograniczona liczba możliwych do stosowania rozpuszczalników,
- ograniczona rozpuszczalność kompleksów, co obniża szybkość reakcji wskutek niskiego stężenia katalizatora i pociąga konieczność operowania dużymi objętościami roztworów; zwiększa to koszt aparatury oraz pogłębia zagrożenia ekologiczne,
- zjawisko agregacji aktywnych katalitycznie niewysyconych cząsteczek kompleksu w formy dimerowe, co powoduje zmniejszenie pierwotnej aktywności katalizatora.

Ważną drogą rozwoju katalizatorów modelowanych stały się procesy heterogenizacji odpowiednich katalizatorów homogennych. Heterogenizacja, rozumiana jako umiejscowienie kompleksu katalitycznego na powierzchni materiału stałego, odgrywającego rolę nośnika ^(*), pozwala na uniknięcie niektórych spośród wymienionych trudności związanych z realizacją procesów opartych na stosowaniu katalizatorów homogennych. Daje ona również możliwość tworzenia na powierzchni nośnika nowych, bardziej pożądaných układów miejsc katalitycznych. Badania w tym zakresie rozwijają się intensywnie, tworząc obecnie już nową dziedzinę - **powierzchniową chemię organometaliczną** (Surface Organometallic Chemistry - SOMC) [3,4].

Pierwsze próby heterogenizacji katalizatorów homogennych podjęli Acres i współprac. [5]. Polegały one na impregnacji porowatego nośnika roztworem kompleksu w nielotnym rozpuszczalniku. Jakkolwiek próby te znalazły naśladowców, to jednak prawdziwy rozwój tej dziedziny datuje się od patentów Haaga i Whitehursta z Mobil Oil Corp. [6] oraz Alluma i

(*) *Dotąd brak jest odpowiednika w polskiej terminologii, autor będzie stosował termin: "katalizator modelowany"*

(*) *Oprócz terminu "heterogenized" używa się również w stosunku do kompleksu katalitycznego heterogenizowanego określeń takich jak: "bonded" - związany, "bounded" - graniczny, "grafted"- zaszczepiony, "attached"- przymocowany, przyczepiony "anchored" - zakotwiczony, "fixed" - utrwalony, "immobilized" - unieruchomiony, "surface-confined" - ograniczony do powierzchni.*

współpracowników z British Petroleum [7]. Prace pierwszej grupy zapoczątkowały rozwój nowej klasy nośników - a mianowicie nośników polimerowych, oraz sposobów wprowadzania na ich powierzchnię odpowiednich ligandów wiążących kompleks metalu przejściowego, stanowiący prekursor katalizatora. Prace drugiej grupy badaczy oparte były na wykorzystaniu mineralnych nośników tlenkowych; w tej grupie badań ważną rolę odegrało opracowanie procesów chemicznego wiązania kompleksów metaloorganicznych z powierzchnią nośników tlenkowych.

Metody te, wprowadzające złożone i czasochłonne reakcje oraz stosujące niekonwencjonalne dla katalizy reagenty, stawiały nowe wymagania przed specjalistami w syntezie katalizatorów. Postęp wiedzy w chemii polimerów pozwalał na wprowadzanie nowych materiałów jako nośników polimerowych. Szczególnie interesującą grupą materiałów polimerowych stanowią tu tzw. "syntetyczne metale", tj. polimery skoniugowane, przewodzące prąd elektryczny, zwłaszcza po zdomieszkowaniu. Od kilku lat są one obiektem zainteresowania i prób wykorzystania w elektrokatalizie, katalizie i innych dziedzinach, jak np. w mikroelektronice [8, 9, 10].

Odrębnym kierunkiem postępu dotyczącego koncepcji modelowanych katalizatorów stał się rozwój jednego z działów chemii metaloorganicznej - syntezy wielojądrowych związków metaloorganicznych, tzw. klasterów molekularnych. Dość szybko zauważono pewne elementy podobieństwa tych związków do tradycyjnych katalizatorów nośnikowych, w których krystaliny metalu są silnie dyspergowane na nośniku; krystaliny te, zawierające nawet poniżej 10 atomów metalu w cząstce, są jak wiadomo, pod wieloma względami odległe od stanu metalicznego. Zakładano, a następnie udowodniono doświadczalnie, możliwość "odwrotnego" przejścia od klasterów molekularnych do "nagich" klasterów metalicznych bez zmiany liczby atomów metalu w jądrze klasteru [11]. Zapoczątkowane przez Muettertiesa badania oddziaływania klasterów molekularnych z takimi potencjalnymi reagentami, jak np.: alkiny, oraz struktury otrzymanych w tych procesach adduktów, pozwoliły na wyjaśnienie przyczyn selektywności reakcji katalitycznego uwodornienia wiązania $C\equiv C$ w tych układach [12]. Obecnie znane są klasterki molekularne, o ściśle

zdefiniowanej budowie, zawierające nawet do 561 atomów metalu [13], a wstępne badania sugerują istnienie klasterów tego typu zawierających 1415 a nawet 2057 atomów palladu [14].

Dalszą możliwością sterowania strukturą miejsca aktywnego i jego otoczenia oraz, dodatkowo dostępem do tego miejsca stało się opanowanie procesu umieszczania związku metaloorganicznego w ograniczonej przestrzennie strukturze zeolitu [15]. Zlokalizowanie tego związku może polegać na chemicznym związaniu kompleksu z wewnętrzną powierzchnią struktury zeolitu, lub wręcz na przeprowadzeniu syntezy aktywnego kompleksu wewnątrz komory zeolitu, tak aby rozmiary utworzonej, aktywnej katalitycznie, cząsteczki uniemożliwiały opuszczenie przez nią zeolitu [16].

Zrealizowano również możliwość modelowania klasycznych katalizatorów na nośnikach, przez adsorpcję określonych związków na powierzchni krystalitów metali osadzonych na nośnikach tradycyjną metodą impregnacji. W stosowanej zwykle terminologii jest to proces "modyfikacji" układu katalitycznego. Jednym z pierwszych przykładów użycia tej metody, nazywanej czasami "selektywnym zatrucianiem katalizatora" było dodawanie takich związków jak chinolina czy morfolina do katalizatora Lindlara, w którym podstawowym układem katalitycznym jest Pd-Pb na CaCO_3 [17]. Ostatnio interesujące wyniki osiągnięto modyfikując powierzchnię katalizatora niklowego cząsteczkami o bardzo złożonej budowie przestrzennej, umożliwiające dostęp do miejsc aktywnych w ściśle określony sposób, wymuszający wysoką selektywność w syntezie określonych związków asymetrycznych (ang. "enantio-differentiating catalyst") [18].

1.2 Dobór układu katalitycznego metal-nośnik, o zdeterminowanej, charakterystyce katalitycznej; skład oraz struktura fazy objętościowej i powierzchni.

1.2.1 Nośniki nieorganiczne

1.2.1.1 Związki o nieuporządkowanej strukturze przestrzennej

Tlenki nieorganiczne jak na przykład (w uproszczonym zapisie) SiO_2 , Al_2O_3 , TiO_2 , SnO_2 , ZnO , MgO używane są jako tradycyjne nośniki katalizatorów w układach heterogennych, chociaż ostatnio w specyficznych przypadkach stosuje się również inne związki, na przykład azotki. Związkom tym, czasami nazywanymi polimerami nieorganicznymi, można nadać dzięki odpowiedniej technologii, wysoki stopień rozwinięcia powierzchni. Ich własności powierzchniowe doczekały się wielu szczegółowych opracowań, omawiających strukturę powierzchni w zależności od wyboru rodzaju i warunków ich przygotowania [19]. Jedną z ważniejszych ich własności jest szeroki zakres stabilności termicznej, pozwalający na używanie opartych na nich katalizatorów w reakcjach wysokotemperaturowych. Trwałość kształtu oraz wytrzymałość mechaniczna odpowiednio uformowanych nośników umożliwiają ich zastosowanie w wielkotonażowych procesach przemysłowych. Możliwość sterowania wielkością porów i powierzchni właściwej pozwala np. uzyskiwać krzemionki o stosunkowo wąskim przedziale średnicy porów z zakresu 1 do 1000 nm i powierzchni od kilku do blisko 1000 m^2/g , stały się już znanym produktem handlowym.

Obecność grup hydroksylovych na powierzchni tlenków ogranicza ich zastosowanie w środowiskach silnie alkalicznych i silnie kwaśnych. Również kwasowo-zasadowe własności ich powierzchni mogą wywoływać reakcje uboczne. Obecność tych grup, jako potencjalnych miejsc wiązania cząsteczki prekursora, możliwość sterowania ich rodzajem i wzajemnymi odległościami przez obróbkę termiczną czy odpowiedni dobór tlenku, jest wysoce pożądana, pozwala bowiem na przygotowanie powierzchni o żądanej strukturze dla danego typu reakcji. Odpowiednio

rozmieszczone grupy -OH mogą być poddane dobranym reakcjom, wprowadzającym typowe grupy funkcyjne. Funkcjonalizację prowadzi się najczęściej przez reakcje ze związkami typu:



Ligand związany jest wtedy silnym wiązaniem Si-C. Ograniczeniem tej metody są trudności syntezy odpowiednich związków silanowych. Inną drogą są reakcje wcześniej zakotwiczonych na powierzchni grup aktywnych, pozwalające otrzymać bardziej złożone ligandy powierzchniowe, jak na przykład:



Znane są (i wykorzystywane w syntezie chemicznej) reakcje pozwalające wymieniać otrzymane w powyższych reakcjach grupy -NH₂ czy -Cl na inne, bardziej złożone grupy zawierające azot, siarkę itp. [23,24,25]. Metoda takiej wieloetapowej syntezy, przygotowującej układ prekursorowy do powstania katalitycznego miejsca aktywnego na powierzchni nośnika tlenkowego, ma wiele ograniczeń wynikających z określonej wydajności reakcji pośrednich i możliwości pozostania na powierzchni produktów ubocznych. Uzyskanie dobrze zdefiniowanego katalizatora osiąga się przez otrzymanie silanowego kompleksu metalu, a następnie związanie go z powierzchnią nośnika w reakcji przyłączenia np:



Zastosowanie tzw. π -kompleksów (allilowych, benzyłowych, cyklopentadienyłowych) metali przejściowych związanych z powierzchnią tlenku nieorganicznego (SiO₂, Al₂O₃, szkła porowate) [26] doprowadziło do opracowania aktywnych katalizatorów polimeryzacji [27]:



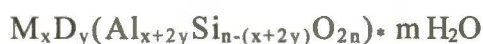
(*) X- oznacza grupę funkcyjną, np. chlorowcą Cl, L- ligand

Znane są przypadki, gdy kompleksy nie odznaczające się aktywnością katalityczną, jak rozpuszczone, homogenne π -allilowe kompleksy Cr, po zakotwiczeniu na powierzchni SiO_2 wykazują wysoką aktywność i są stosowane jako bardzo efektywne katalizatory przemysłowe w polimeryzacji etylenu [28]. Tak zakotwiczone π -allilowe kompleksy metali przejściowych łatwo ulegają dalszym reakcjom, stając się prekursorami nowych rodzajów centrów aktywnych, nie mających swoich homogennych analogów [29].

Łagodna, tzn. prowadzona w niskich temperaturach, redukcja wodorem prowadzi do otrzymania oligoatomowych klasterów o dyspersji 100% [30]. Związanych z powierzchnią jonów metali przejściowych takich jak Mo, W, Re na niskich stopniach utlenienia, działają, według Yermakova [31], jako "energetyczne modyfikatory" powierzchni. Silnie wiążąc atomy metali VIII grupy tworzą "bimetaliczne" katalizatory na nośniku tlenkowym.

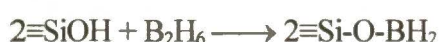
1.2.1.2 Związki o uporządkowanej strukturze przestrzennej - zeolity, interkalaty grafitowe

W latach 50 w dziedzinie katalizy można było zaobserwować powstanie zainteresowania własnościami amorficznych glinokrzemianów, tworzących nieuporządkowaną, trójwymiarową strukturę tetraedrów SiO_4 i AlO_4 , połączonych wzajemnie mostkami tlenowymi. W zależności od proporcji obu składników sieci oraz temperatury wstępnego wygrzewania, na ich powierzchni generują się różnorodne, pod względem struktury i mocy, centra kwasowe Brönsteda i Lewisa, będące katalizatorami reakcji z udziałem łańcucha węglowego [32]. Amorficzne glinokrzemiany zastępowano następnie krystalicznymi zeolitami, o ogólnym wzorze



(**) $\equiv\text{Si-OH}$ oznacza powierzchniowy atom krzemu z grupą hydroksylową

gdzie M i D oznaczają odpowiednio kationy jedno- i dwuwartościowe. Związki te charakteryzują się porowatością w skali molekularnej. Porowatość wewnątrz kryształu tworzy 1-, 2-, lub 3-wymiarowa sieć komór i kanałów połączonych wspólnymi oknami, tak że powierzchnia wewnętrzna stanowi zwykle ponad 90% całej powierzchni zeolitu. Komory te w normalnych warunkach wypełnione są wodą, krystalizacyjną i kondensacyjną, która może być łatwo usunięta przez destylację czy termodesorpcję [33]. Podstawowa struktura zeolitów jest stabilna w bardzo szerokim zakresie temperatur, co pozwala wykorzystywać je w procesach wymagających wysokiej temperatury, związanych z rozrywaniem wiązań C-C, czy C-H. Kształt i wymiary wlotu do kanału czy komory zeolitu, nazywanego też często sitami molekularnymi, ogranicza w sposób geometryczny dostęp do wewnętrznych kwasowych miejsc aktywnych (efekt kształtoselektywności (*ang. shape selectivity*)), wymuszając w ten sposób np. selektywne krakowanie tylko do liniowych parafin. Wymiana niektórych kationów sieci krystalicznej na kationy metali aktywnych katalitycznie wprowadza dodatkowy czynnik decydujący o selektywności reakcji. Duża liczba naturalnych (około 40) oraz syntetycznych (obecnie > 150) zeolitów pozwala na realizację idei "inżynierii molekularnej" w sensie doboru, czy zaprojektowania katalizatora w celu otrzymania określonego produktu. Jednak dostępne średnice kanałów zeolitów ograniczają ich zastosowanie głównie do reakcji jednocząsteczkowych jak np.: krakowanie, izomeryzacja, odwodnienie, lub do reakcji z cząsteczkami o małych rozmiarach (uwodornianie, synteza typu Fischera-Tropscha) [34]. Ponieważ powierzchnia zeolitów, podobnie jak nośników tlenkowych, pokryta jest grupami hydroksylowymi -OH, możliwa staje się modyfikacja zeolitu przez wymianę wodoru na inną grupę funkcyjną. Oczywiście, średnica kanałów zeolitu określa liczbę dostępnych reagentów i wymusza stosowanie takich modyfikatorów jak silany (SiH₄) czy borany (B₂H₆):



Hydroliza tych grup powierzchniowych przez H_2O lub CH_3OH prowadzi do utworzenia powierzchniowych grup hydroksylowych lub alkoksylowych, ogólnie:



W ten sposób redukuje się średnicę wewnętrznych porów oraz zmienia się ich własności. Inną drogą modyfikacji zeolitów są zmiany zewnętrznej powierzchni mające na celu osłabienie jej własności adsorpcyjnych, zmianę własności kwasowo-zasadowych oraz blokowanie wlotów do kanałów zeolitu. Osiąga się to wprowadzając na powierzchnię bardziej rozbudowane przestrzennie kompleksy jak $\text{Si}(\text{OMe})_4$, SnR_4 ($R = \text{Me}, \text{Et}, i\text{-Pr}, \text{Bu}, \text{Ph}, \text{Cy}$) i GeR_4 ($R = \text{OMe}, \text{Et}, \text{Bu}$). Wybór grup alkilowych pozwala na precyzyjne sterowanie dostępem do wewnętrznych kanałów zeolitu [35]. Stosuje się również liczne metody zmieniające własności kwasowo-zasadowe powierzchni zeolitu i dopasowujące je do wymagań reakcji [36].

W ostatnim dwudziestoleciu zainteresowano się inną grupą minerałów glinokrzemowych, występujących obficie w przyrodzie i tworzących dwuwymiarowe sita molekularne (glinki filarowe) (*ang. pillared clays*) [37]. Tworzą one strukturę warstwową, w której poszczególne warstwy są słabo usieciowane między sobą. Łatwo można wprowadzić pomiędzy nie zarówno jony metali jak i aktywne katalitycznie kompleksy metali przejściowych, tworząc tzw. interkalaty. Struktura tych związków nie jest sztywna - odległości pomiędzy warstwami, a tym samym przestrzenie dostępne dla reakcji, zależą od wielkości i rodzaju wprowadzanego jonu czy kompleksu wiążącego warstwy. Inspiracją rozwoju badań w tym zakresie jest niski koszt naturalnych materiałów mineralnych, możliwości tworzenia prawie nieograniczonej liczby ich kombinacji oraz ich wysoka stabilność termiczna. Umożliwia to zastosowanie ich w takich procesach jak krakowanie, hydrokrakowanie, polimeryzacja czy alkilowanie, wymagających temperatur rzędu kilkuset $^\circ\text{C}$ [38]. Podobne struktury występują w interkalatach grafitowych, badanych również ze względu na ich własności katalityczne. Stwierdzono, że najbardziej znane stechiometryczne interkalaty metali alkalicznych jak C_8K , C_{24}K , są aktywne w reakcji uwodorniania benzenu, a C_{36}K , C_{48}K , w reakcji izomeryzacji

pentenu. Reakcja syntezy HBr z pierwiastków, prowadzona na interkalatach grafitowych InCl_3 i CdCl_2 , dała podstawy do wyciągnięcia wniosków o istotnym wpływie elektronów z pasma przewodnictwa grafitu na aktywność katalityczną tych układów [39].

W ostatnich latach intensywnie badane są również nowe, tzw. fullerenowe, struktury węgla C_{60} , C_{70} oraz ich oddziaływania z metalami. Stwierdzono, że pallad, wprowadzony na powierzchnię fullerenu, tworzy trójwymiarową sieć C_{60}Pd_3 [40], gdzie atomy metalu umieszczone są pomiędzy warstwami cząsteczek fullerenu. Struktury te wykazują aktywność w uwodornianiu alkinów i alkenów [41].

1.3 Nośniki polimerowe

1.3.1 Polimery z wprowadzonymi ligandami wiążącymi

Jednym z pierwszych przykładów wykorzystania nośnika polimerowego w preparatyce katalizatorów były prace Izumi [42], który zastosował włókna naturalnego polimeru, jedwabiu, jako nośnik katalizatora palladowego. Intensywny dalszy rozwój prac prowadzących do związania homogennego katalizatora kompleksowego wiąże się z opracowaniem kopolimeru: polistyrenu usieciowanego dwuwinylobenzenem. Kopolimer ten był także podstawą wielu różnych żywic jonowymiennych, do których metodą wymiany jonowej wprowadzano jony metali. Szereg prac z zastosowaniem tak otrzymanych katalizatorów palladowych opublikowali Germain i współpr. [43].

Nowy sposób wykorzystania usieciowanego polistyrenu jako nośnika rozpoczął biochemik, który opracował sposób wprowadzenia fosfinowych grup funkcyjnych $-\text{PPh}_3$ do łańcucha polimeru i wykorzystania takiego nośnika do syntezy nowych rodzajów enzymów [44]. Od nazwiska twórcy tej metody na określenie polistyrenu z grupami fosfinowymi używa się często nazwy "żywica Merrifielda". Otrzymuje się ją w postaci kulek o średnicy do 2 mm; stopień usieciowania wynosi od

0.2% do 20% ^(*). Wytrzymałość mechaniczna tego materiału jest znaczna, jest on ponadto nierozpuszczalny we wszystkich znanych rozpuszczalnikach organicznych. Jest to pewna postać nierozpuszczalności makroskopowej, usieciowany polistyren w rozpuszczalniku pozostaje bowiem w stanie żelu. Łańcuch polimeru jest wtedy w stanie "rozpuszczonej" makromolekuły, której dość duże segmenty mają znaczną ruchliwość w okludowanym rozpuszczalniku, ich ciągłe ruchy określane są jako wewnątrzcząsteczkowe ruchy Browna [45]. Im niższy stopień usieciowania, tym ruchliwość nitek polimeru jest większa, jednakże ze względu na własności mechaniczne materiału, nie stosuje się usieciowania niższego niż 1%. Wyższe stopnie usieciowania stosuje się, gdy niezbędna jest ścisła wzajemna izolacja miejsc aktywnych na sztywnym nośniku. Zapobiega to zarówno dezaktywującej dimeryzacji miejsc aktywnych jak i wysyceniu, niezbędnych w procesie katalizy, miejsc koordynacyjnie nienasyconych na atomie metalu w związku kompleksowym. Dzięki temu aktywność tak związanego katalizatora osiąga wielokrotnie wyższą wartość, niż w przypadku odpowiadającego mu katalizatora homogennego [46]. Efekt ten można osiągnąć również stosując zamiast polistyrenu bardziej sztywne łańcuchy polimerowe, jakim jest np. fosfinowany polidwuacetylen [47].

W planowaniu własności związanego katalizatora przydatna jest możliwość sterowania liczbą wprowadzanych do polimeru ligandów, a tym samym stosunkiem ilościowym ligand/metal. Wprowadzenie w otoczenie cząsteczki związku kompleksowego większej liczby ligandów, niż to jest możliwe w układzie homogennym, pozwala na wiązanie kompleksu z nośnikiem w sposób chelatowy, co często prowadzi do poprawy selektywności reakcji katalitycznej. Ważną zaletą nośnika polimerowego jest uzyskiwanie wzrostu stabilizacji chemicznej związanych z nim kompleksów katalitycznych. Znany homogeny katalizator Wilkinsona dezaktywuje się w obecności śladów powietrza. Ten sam kompleks związany z polimerowym nośnikiem może być

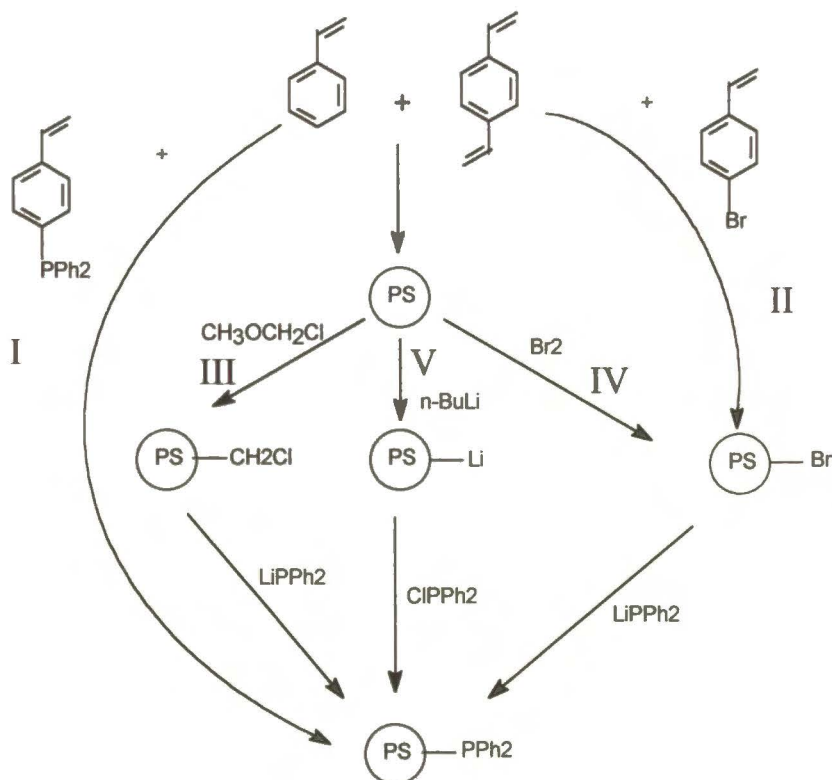
^(*) określanym zwyczajowo jako zawartość % dwuwinylobenzenu (DWB)

używany na powietrzu bez utraty aktywności. Efekty makromolekularne nośników polimerowych takie jak: wpływ niehomogenego rozkładu ligandów w polimerze, izolacja poszczególnych cząstek aktywnych, wpływ grup sąsiadujących z ligandem wiążącym, i innych, szeroko dyskutowane są w przeglądowej pracy Bootsmy i Challa [48]. Miejsce aktywne kompleksu katalitycznego, związanego z polimerem, otoczone jest łańcuchem polimeru, który może wpływać na przebieg reakcji katalitycznej. Wpływ takiego otoczenia nazywany jest zwykle oddziaływaniem pola zewnętrznego. Gdy w łańcuchu polimeru występują grupy zjonizowane, tworzy się pole elektrostatyczne, którego lokalne natężenie może osiągać wyższe wartości niż w układach monomerowych. Oddziaływanie elektrostatyczne z reagentami (przyciąganie lub odpychanie) wpływa w istotny sposób na szybkość, a nawet kierunek przebiegu reakcji.

Podobne oddziaływanie związane jest z hydrofobowością usieciowanego polistyrenu. W rozpuszczalniku hydrofobowym polimer jest słabo zwilżany. Miejsce aktywne otoczone takim hydrofobowym polem jest łatwo dostępne dla reagenta hydrofobowego, natomiast dostęp dla reagenta hydrofilowego jest znacznie utrudniony. Specjalny rodzaj otoczenia miejsca aktywnego tworzą chiralne ligandy. Asymetryczne pole tworzą np. ligandy dwufosfinowe, w których grupy fosfinowe różnią się swoim najbliższym otoczeniem, co daje w efekcie możliwość prowadzenia reakcji enancjoselektywnych (tj. syntezy związków optycznie czynnych).

Stopień usieciowania polimeru związany jest z następującymi własnościami: (i) wytrzymałością mechaniczną, (ii) powierzchnią właściwą suchego nośnika, (iii) średnicą porów. Z własnościami tymi z kolei powiązana jest pojemność polimeru, czyli liczba grup funkcyjnych możliwych do wprowadzenia oraz jednorodność ich rozkładu w ziarnie katalizatora [49]. Jednorodność ta zależy również od metody wprowadzania grup funkcyjnych. Przykładowe drogi wprowadzania grup fosfinowych przedstawiono na załączonym schemacie.

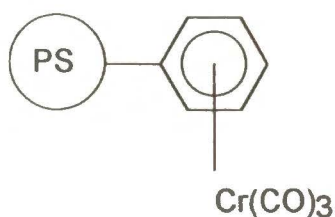




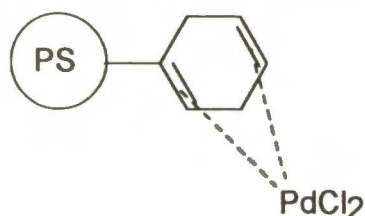
Grupa fosfinowa jest najczęściej wprowadzaną grupą funkcyjną, mimo że wprowadzenie pomiędzy pierścien aromaticzny a fosfor grupy fosfinowej węzła w grupie $-CH_2-$ zmniejsza oddziaływanie elektronów pierścienia aromaticznego i osłabia analogię z odpowiednimi katalizatorami homogennymi. Na usieciowany polistyren wprowadzano też inne grupy funkcyjne jak np. pirydynowe, pirolidynowe, aminowe, nitrylowe, antranilowe, cyklopentadienyłowe i inne. Omówienie tych metod można znaleźć w szeregu artykułów przeglądowych [50], natomiast dyskusję możliwych reakcji ubocznych podczas wprowadzania grup funkcyjnych na nośnik polimerowy opublikowała Davydova [51]. Syntezy wielofunkcyjnych katalizatorów na nośnikach polimerowych przeprowadzono wiążąc z fosfinowanym nośnikiem dwa różne kompleksy metali, co umożliwia przeprowadzenie na tym samym katalizatorze kolejnych etapów reakcji złożonej.

Oddzielną grupą nośników polimerowych, są polimery posiadające w swoim łańcuchu miejsca zdolne do wiązania atomu metalu związku kompleksowego, z utworzeniem wiązania metal-węgiel. Przykładami otrzymywanych w ten sposób kompleksów na nośniku polimerowym są:

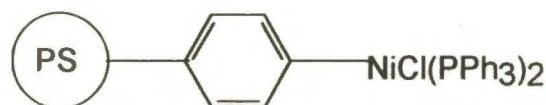
a) kompleks arenowy chromu [52]:



b) π -koordynowany pallad do częściowo uwodornionego pierścienia [53]:



c) kompleks z utworzeniem wiązania σ pomiędzy metalem a węglem [54]:



Poza wspomnianymi wcześniej wprowadzonymi do polimeru ligandami zawierającymi azot, oddzielną grupę tworzą polimery zawierające azot w łańcuchu polimeru. Najpopularniejszym przykładem są tu poliamidy alifatyczne (nylon) [55] i aromatyczne (nomex) [56]. Ten ostatni nośnik pozwala na znaczne rozszerzenie zakresu temperatur stosowania nośników polimerowych, poza obszar ograniczony zwykle do 150-200 °C.

1.3.2 Polimery skoniugowane

1.3.2.1 Poliacetylen

W ostatnich latach intensywnie rozwija się chemia polimerów skoniugowanych, po zdomieszkowaniu przewodzących prąd elektryczny^(*). Podstawą poszukiwań takich polimerów było dokonane w 1973 roku odkrycie własności metalicznych nieorganicznego polimeru - polisiarczku azotu (SN)_x, a następnie dalszy wzrost jego przewodnictwa pod wpływem czynników utleniających

^(*) Tę grupę polimerów, ze względu na ich rolę w badaniach objętych niniejszą pracą, potraktowano w tym tekście obszerniej.

[57]. Pierwszy, a zarazem najprostszy tego typu polimer organiczny, poliacetylen (PA)^(*), zbudowany jest z powtarzalnych jednostek łańcucha $(-\text{CH}-)_x$. W każdej jednostce (tzw. "merze") z czterech elektronów walencyjnych węgla trzy są zhybrydyzowanymi orbitalami sp^2 , z których dwa łączą się wiązaniami σ z sąsiednimi jednostkami łańcucha, tworząc szkielet polimeru, a trzeci wiąże atom wodoru. Czwarty elektron jest elektronem w układzie typu π i jest źródłem własności metalicznych polimeru.

W wyniku polimeryzacji ten zbiór orbitali monomeru zostaje przekształcony w układ pasm energetycznych, analogiczny do struktury pasmowej klasycznego półprzewodnika. Przy założeniu całkowitej delokalizacji orbitali p (równej długości wszystkich wiązań) nie powinna występować przerwa energetyczna. Układ taki odpowiadałby pasmu wypełnionemu w połowie, a polimer miałby własności metaliczne.

W 1977 MacDiarmid, Heeger i Shirakawa [58] stwierdzili że domieszkowanie poliacetyleny prowadzi do wzrostu jego przewodnictwa o ponad 12 rzędów wielkości, do wartości rzędu 1000 Scm^{-1} , a efektowi temu towarzyszy zmiana charakteru przewodnictwa. Od tego spostrzeżenia datuje się gwałtowny rozwój zainteresowania tą nową generacją materiałów polimerowych, a w efekcie rozwój chemii i fizyki makromolekuł z układem wiązań nienasyconych. Równocześnie obserwuje się związany z tym rozwój odpowiednich procesów technologicznych, prowadzących do licznych zastosowań.

Przewodnictwo elektryczne polimerów (ładunku elektrycznego) jest problemem bardzo złożonym, opisywanym różnymi modelami mechanizmów transportu ładunku elektrycznego [59]. Udział przewodnictwa związany z danym mechanizmem zależy od stężenia domieszki. W czystym i słabo zdomieszkowanym poliacetylenie dominuje mechanizm przeskoku pomiędzy stanami zlokalizowanymi wzdłuż łańcucha. Ze wzrostem stężenia domieszki, rozszerzają się obszary

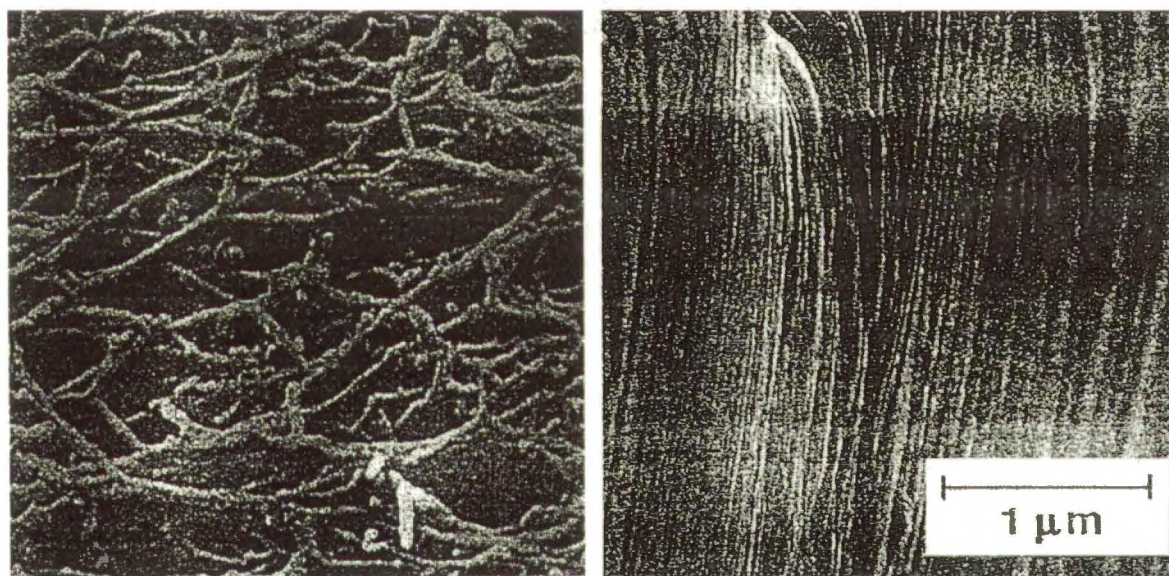
^(*)Należy zwrócić uwagę, że w starszych publikacjach nazwy "poliacetylen" używa się do związków z wielokrotnymi wiązaniami potrójnymi, obecnie zwanymi poliinami (ang. polyynes)

przewodzące i w efekcie tego dominować zaczyna termicznie aktywowany proces tunelowania pomiędzy rozciągniętymi obszarami przewodzącymi. Dalszy wzrost stężenia domieszki prowadzi do takiego wzrostu przewodzących segmentów, że zaczynają one wypełniać całe włókno i o przewodnictwie decyduje proces tunelowania pomiędzy włóknami. Na przewodnictwo wpływ mają także defekty powstające podczas polimeryzacji. W efekcie, transport ładunku w poliacetylenie zależy również od metody syntezy, natury domieszki, sposobu jej wprowadzenia, dlatego też uzyskiwane wartości przewodnictwa otrzymywanych polimerów są na ogół trudno odtwarzalne. W praktyce, istotny wpływ mają na to niewątpliwie pozostające w polimerze, w znikomych ilościach, zanieczyszczenia resztkami katalizatora polimeryzacji.

Katalityczna synteza poliacetyleny została po raz pierwszy przeprowadzona przez Nattę [60], który otrzymał poliacetylen w postaci czarnego proszku, korzystając z typowego katalizatora polimeryzacji $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3 + \text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$ w roztworze toluenowym. Stosowano również szereg innych katalizatorów polimeryzacji acetyleny [61], najczęściej są jednak używane katalizatory typu Zieglera-Natty, jak wspomniany powyżej, oraz Luttingera, powstający w wyniku reakcji azotanu kobaltu czy niklu z reduktorem (np.: NaBH_4) [62]. Modyfikacja metody Natty dokonana przez Shirakawę [63] pozwoliła otrzymać poliacetylen w postaci folii odznaczającej się wysoką czystością^(*). Folia narasta wówczas na powierzchni roztworu katalizatora bezpośrednio po wprowadzeniu acetyleny. Grubość otrzymanej folii zależy od czasu trwania reakcji i osiąga wartość 20 do 300 nm. Elektronomikroskopowe (TEM) badania morfologii takiej folii wykazują, że ma ona postać maty utworzonej ze splątanych subtelných włókien polimeru o średnicy 10-50 nm [64]. Gęstość folii wynosi ok. 0.4 g/cm^3 , zaś efektywna powierzchnia około $60 \text{ m}^2/\text{g}$. Folia ta może uzyskać pewien stopień zorientowania w wyniku jej osiowego rozciągania. Rozciąganie jej w

^(*)O czystości polimeru świadczy jednorodność elementów grup łańcucha, określana badaniami spektroskopii IR pozwalającymi określić obecność grup $-\text{CH}_3$ - i $-\text{CH}_2$ -, oraz badaniami NMR C^{13}

jednym z kierunków powoduje częściowe uporządkowanie włókien, co w konsekwencji wywołuje anizotropię elektryczną i optyczną. Syntezę wg Shirakawy prowadzi się w temperaturze 195 K. Ostatnio rozpowszechniają się modyfikacje tej syntezy, pozwalające uzyskać polimer, umożliwiający osiągnięcie znacznie wyższego stopnia uporządkowania włókien. Pierwsze próby prowadzono wykorzystując jako rozpuszczalnik ciekłe kryształy [65]; jednakże najbardziej znane są metody opracowane przez Naarmanna [66] czy Tsukamoto [67]. Metody te wykorzystują jako rozpuszczalnik katalizatora olej silikonowy (Naarmann) lub dekalinę (Tsukamoto) oraz stosują wysokotemperaturowe starzenie katalizatora. Powiększenie zdjęć mikroskopowych obu typów folii: Shirakawy i Naarmanna przedstawiają fotografie 1.1 i 1.2.



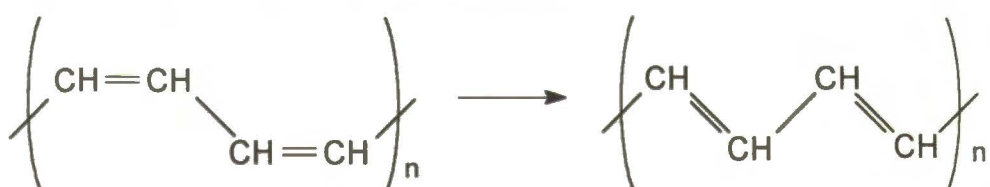
Fot. 1.1 i 1.2. Powiększenie zdjęć mikroskopowych folii poliacetylenowej typu Shirakawy oraz Naarmanna [68].

Katalizator typu Zieglera-Natty w obu przypadkach poddawany jest wstępnej obróbce termicznej. Metody te pozwalają otrzymać poliacetylen w temperaturze pokojowej. Dodatkowy wzrost uporządkowania uzyskuje się przez wstępne naprężanie (rozciąganie) otrzymanego polimeru. Może on po zdomieszkowaniu osiągać elektryczne przewodnictwo właściwe rzędu

150000 Scm^{-1} , wartość nieznacznie ustępującą przewodnictwu elektrycznemu miedzi, a w przeliczeniu na jednostkę masy, nawet je dwukrotnie przewyższającą.

Wysoko uporządkowany polimer jest również znacznie bardziej stabilny w warunkach atmosferycznych niż polimer Shirakawy. Przyjęto w literaturze oznaczenia wskazujące na rodzaj syntezy poliacytenu: S-(CH)_x dla syntezy wg Shirakawy, N-(CH)_x dla syntezy wg Naarmanna oraz γ -(CH)_x dla syntezy wg Tsukamoto. Ostatnio zespół Shirakawy zaproponował dalsze modyfikacje syntezy, sugerując że jakość otrzymanego polimeru oraz jego struktura wewnętrzna zależy nie tylko od użycia odpowiedniego rozpuszczalnika, a głównie od jednorodności katalizatora, związanej z jego składem, stężeniem oraz temperaturą starzenia, przy czym temperatura i czas polimeryzacji również odgrywają znaczącą rolę [69].

Świeżo otrzymany poliacytlen zawiera głównie izomer *cis*. Izomeryzacja prowadząca zgodnie z termodynamiką do stabilniejszej formy *trans* zachodzi pod wpływem wzrostu temperatury lub warunków procesu domieszkowania:

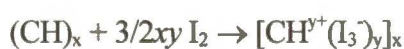


Izomeryzacji niedomieszkowanego poliacytenu towarzyszy wzrost przewodnictwa, przypisywany tworzeniu się defektów w wyniku procesu termicznego oraz tworzenie się usieciowania pomiędzy łańcuchami polimeru. Usieciowanie polimeru wraz ze sztywnością jego łańcucha, wzmocnioną przez koniugację, tłumaczy jego nierozpuszczalność. Dyfrakcyjne badania rentgenowskie (XRD) pozwoliły na zaproponowanie dla izomeru *cis* ortorombowej komórki elementarnej o $a=0.774 \text{ nm}$, $b=0.432 \text{ nm}$, $c=0.439 \text{ nm}$ [70], zaś dla izomeru *trans* jednoskośną komórkę elementarną o $a=0.424 \text{ nm}$, $b=0.732 \text{ nm}$, $c=0.246 \text{ nm}$, $\beta=91.5^\circ$ [71].

Przewodnictwo czystego poliacetyleny w formie *cis* wynosi około 10^{-9} S/cm; wzrasta ono do około 10^{-5} S/cm po izomeryzacji do formy *trans*. Wysoką wartość przewodnictwa uzyskuje się jednak w wyniku reakcji powodującej zwiększenie stężenia nośników ładunku. W przypadku poliacetyleny jest to reakcja utleniania lub redukcji za pomocą akceptorów lub donorów elektronów. Reakcje utleniania i redukcji noszą niekiedy nazwy (wzorowane na nomenklaturze półprzewodników) domieszkowania typu *p* lub *n*, ponieważ w wyniku tych procesów poliacetylen staje się przewodnikiem typu *p* lub *n*. Utleniające substancje domieszkujące można podzielić na następujące grupy, są to:

- 1) chlorowce (I_2 , Br_2 , Cl_2)
- 2) halogenki metali (AsF_5 , SbF_5 , NbF_5 , TaF_5 , MoF_5 , WF_5 , RuF_5 , SeF_6 , TeF_6 , MoF_6 , UF_6 , ReF_6 , OsF_6 , IrF_6 , $FeCl_3$, $AlCl_3$, $InCl_3$, $SnCl_4$, $TiCl_4$, $ZrCl_4$, $PtCl_4$, $SbCl_5$, $MoCl_5$, WCl_6 , InI_3 , TiI_4)
- 3) sole kwasów utleniających z anionami jednowartościowymi (NO_2BF_4 , NO_2PF_6 , NO_2SbF_6 , $NOHSO_4$, $NOBF_4$, $NOPF_6$, NO_2SbF_6 , $AgClO_4$, $Fe(ClO_4)_3$).
- 4) kwasy protonowe (HNO_3 , H_2SO_4 , $HClO_4$, H_2IrCl_6 , H_2PtCl_6 , H_2PdCl_4).

Utleniacz usuwa elektron z łańcucha polimeru, i jednocześnie dostarcza jednowartościowy anion neutralizujący dodatni ładunek łańcucha. Przykładami takich reakcji są:



Domieszkami redukującymi są najczęściej metale alkaliczne lub ich związki metaloorganiczne:



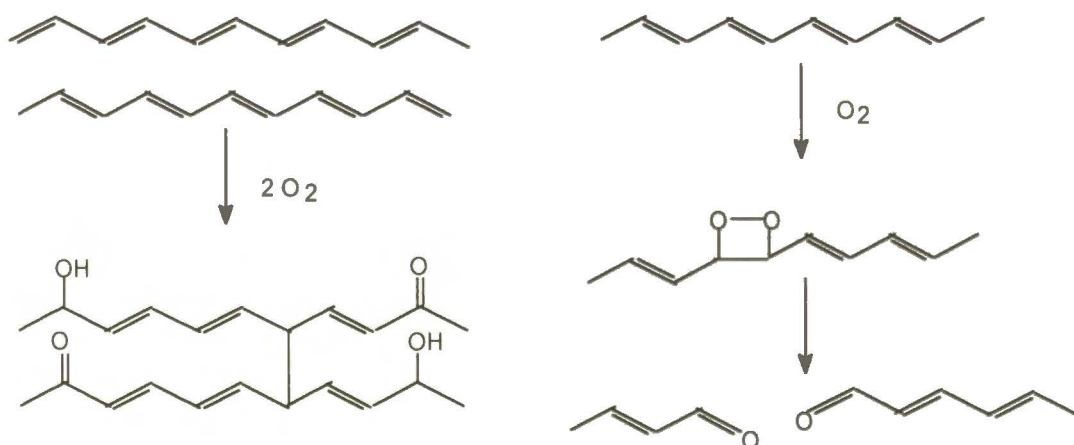
Domieszki można wprowadzać również metodą elektrochemiczną, wbudowując je do poliacetylenowej elektrody z roztworu odpowiedniego elektrolitu. Możliwe jest również "fotodomieszkowanie" -dzięki wzbudzeniu za pomocą promieniowania polimer jest lokalnie utleniany i redukowany w wyniku absorpcji promieniowania i utworzenia pary elektron-dziura:



W układach złożonych, typu metal-izolator-polimer skoniugowany, możliwe jest również uzyskanie przewodnictwa w wyniku "wstrzyknięcia" ładunku (elektronu lub "dziury").

Domieszkowanie, oprócz zmiany przewodnictwa elektrycznego, powoduje również zmiany innych własności. W widmie UV-VIS pojawia się nowe pasmo, a w widmie IR pojawiają się nowe pasma związane z łańcuchem, niezależne od zastosowanej domieszki. Domieszkowanie zmienia także strukturę polimeru: w rentgenowskich widmach dyfrakcyjnych pojawiają się nowe refleksy [72], przypisywane tworzeniu się struktur typu interkalatu, zwłaszcza przy domieszkowaniu dużymi jonami.

Utrudnieniem w badaniach oraz przeszkodą w próbach praktycznego zastosowania poliacetylenu jest jego nierozpuszczalność. Cząsteczki polimeru, o wysokim stopniu sprzężenia są zwykle sztywne, brak swobodnej rotacji wokół wiązań C-C powoduje wysoki próg energetyczny solwatacji i, w efekcie, bardzo słabą rozpuszczalność. Uniemożliwia to dokładne określenie masy molowej oraz stopnia polimeryzacji. Wadą jest również niska odporność na działanie powietrza. Reakcja z tlenem powietrza powoduje przerwanie koniugacji, a w dalszym etapie całkowite przerwanie łańcucha:



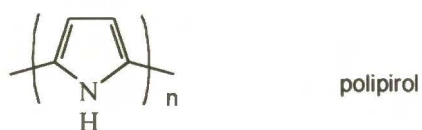
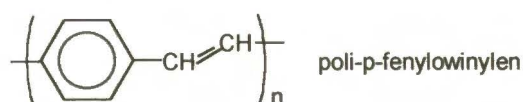
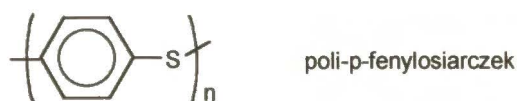
Tych wad nie mają polimery otrzymane z podstawionych acetylenów $R_1-C\equiv C-R_2$,

zsyntetyzowane w latach osiemdziesiątych, jednakże nie osiągają one tak wysokiego przewodnictwa po zdomieszkowaniu, jak poliacetylen. Przykłady takich polimerów przedstawia tabela 1.1.

Tabela 1.1 Wpływ podstawników na rozpuszczalność polimerów przewodzących [73]

R_1	R_2	rozpuszczalność
H	H	nierozpuszczalny
H	CH ₃	rozpuszczalny
H	Si(CH ₃) ₃	rozpuszczalny
H	C ₆ H ₅	rozpuszczalny
H	o-(Si(CH ₃) ₃)C ₆ H ₅	rozpuszczalny
CH ₃	Si(CH ₃) ₃	rozpuszczalny

Zsyntezowano również polimery przewodzące o koniugacji poprzez pierścienie aromatyczne jak polifenylen a także o specjalnym typie koniugacji, w których heteroatom łączy pierścienie fenylove; są to politiofeny, polipirole i polianiliny. Odznaczają się one trwałością w atmosferze powietrza.

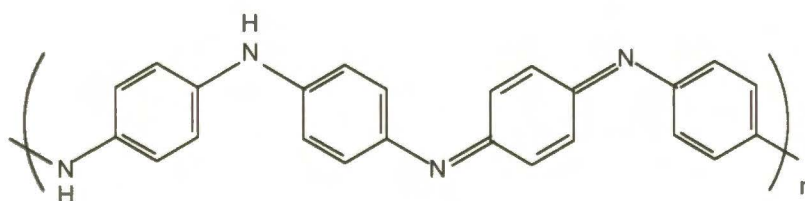


Polimery te, w odróżnieniu od PA, są rozpuszczalne, (lub, ściślej ujmując, są zdolne tworzyć układy zdyspergowane w niektórych rozpuszczalnikach) zarówno w postaci czystej, nie przewodzącej elektryczności, jak i zdomieszkowanej, przewodzącej, co pozwala na dowolne ich formowanie, bez stosowania wysokotemperaturowych procesów stosowanych w przypadku tradycyjnych „metalowych” materiałów przewodzących. Również niska gęstość polimerów, wynikająca z niskiej masy cząsteczkowej, jest bardzo atrakcyjną cechą tych materiałów. Zdolność pochłaniania promieniowania elektromagnetycznego pozwala na stosowanie ich do ekranowania układów elektronicznych, a bardzo specjalnym zastosowaniem jest użycie polimerów przewodzących, jako osłon utrudniających obserwację radarową. Domieszkowanie przez wstrzyknięcie ładunku zaowocowało możliwością budowy tranzystorów, diod świecących i ekranów wyświetlaczy, czy ogniw słonecznych [74]. Można przypuszczać, że takie zastosowania polimerów, organicznych ciał stałych, praktycznie jednowymiarowych, stanowi etap przejściowy pomiędzy współczesną mikroelektroniką układów scalonych, zbudowanych z materiałów nieorganicznych a elektroniką molekularną, gdzie elementy elektroniczne zredukowane zostaną do rozmiarów pojedynczych cząsteczek. Możliwość elektrochemicznego wprowadzania domieszek zaowocowała próbami zastosowań przewodzących polimerów jako elektrod w odwracalnych ogniwach galwanicznych. Skonstruowany akumulator z katodami polianilinowymi osiągnął pojemność około 150 Ah/kg przy wydajności >98%, dostatecznej trwałości i odwracalności [75]. Znana firma Seiko prowadzi przemysłową produkcję pastylkowych akumulatorów z elektrodami litową i polianilinową [76]. Rozwój procesów „domieszkowania” indukowanego przez promieniowanie rentgenowskie rozszerza możliwości zastosowań w mikroelektronice (fotolitografia) [77]. Opracowano również bardzo prosty sposób produkcji obwodów drukowanych, w oparciu o polianilinę, wprowadzany obecnie do przemysłu [81b,78]. Zupełnie nowe zastosowanie sugeruje odkrycie zjawiska polegającego na tym, że odpowiednie domieszkowanie polimeru przewodzącego w postaci folii wpływa na szczególne własności

selektywne w rozdzielaniu mieszanin gazowych takich jak H_2/N_2 , He/N_2 , O_2/N_2 czy CO_2/CH_4 [79]. Metoda wprowadzania do polimeru przewodzącego związków polimeryzujących, narzucających powstającemu kopolimerowi określone, pożądane cechy, jak stabilność termiczna, odpowiednie własności optyczne, elastyczność, plastyczność, rozszerza możliwości ich zastosowań. Polimery przewodzące, jak np. PA można otrzymywać na np. folii z innego tworzywa sztucznego i poddawać wraz z nią obróbce mechanicznej i domieszkowaniu standardowymi metodami. Wykorzystując zmiany własności różnych polimerów przewodzących w reakcji na skład fazy gazowej skonstruowano układ sensorów, tzw. "nos elektroniczny", o precyzji pozwalającej nie tylko monitorować procesy chemiczne ale także rozróżniać gatunki win czy tytoni, czy stawiać diagnozę w przypadkach niektórych chorób [80]. Równie interesujące i perspektywiczne jest zastosowanie tanich polimerów przewodzących jako powłok antykorozyjnych, szczególnie skutecznych ze względu na elektrochemiczne oddziaływanie polimeru z powierzchnią metalu [81].

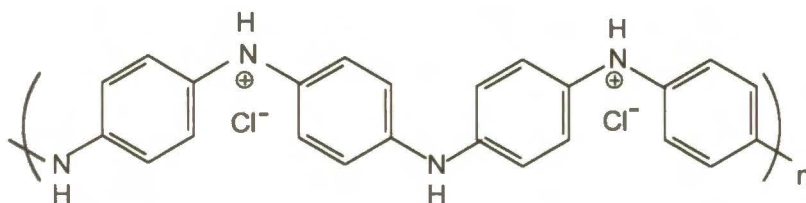
1.3.2.2 Polianilina

Szczególnie intensywny postęp badań nad polianiliną (PANI), znaną od przeszło stu lat jako "czern anilinowa" rozpoczął się od prac MacDiarmida i współpracowników w latach 1986-1987 [82], a następnie był intensywnie rozwijany między innymi w Polsce, przez zespoły A. Pronia z Politechniki Warszawskiej i M. Łapkowskiego z Politechniki Śląskiej (*). Spośród kilku form polianiliny w formę przewodzącą przeprowadzona może być forma o zwyczajowej nazwie emeraldyny (tj. poli-emeraldyny), zawierająca 50 % jednostek utlenionych i 50% jednostek zredukowanych:



(*) obecnie, przewodząca polianilina jest produktem handlowym, dostarczanym np. w Europie przez firmę ORMECON Chemie GmbH

Polianilinę, w przeciwieństwie do procesów stosowanych w przypadku poliacetyleny, domieszkuje się wykorzystując reakcje kwasowo-zasadowe (redoksove) z silnymi kwasami protonowymi. Proces taki nie zmienia liczby elektronów związanych z łańcuchem polimerowym, a dodatkowy ładunek dodatni zostaje zlokalizowany na atomie azotu.



Bardziej szczegółowo formy polianiliny omówione zostaną w rozdziale 2.3

1.3.2.3 Polimery skoniugowane w katalizie

Nowe, słabo dotąd rozpoznane, perspektywy zastosowania polimerów przewodzących wiążą się z zastosowaniem soli metali przejściowych do procesu domieszkowania [83]. Reakcja redoksowa soli metalu, $M^{n+}X^{-}_n$, z poliacetylenem może przebiegać wg schematu:



W wyniku reakcji poliacetylen utlenia się do polikarbokationu, tworzącego wraz anionem soli metalu przewodzącą formę poliacetyleny, natomiast kation metalu redukuje się do metalu na stopniu utlenienia 0. Otrzymany w ten sposób metal, zdyspergowany w matrycy polimeru, jest ubocznym produktem domieszkowania. Można się spodziewać, że dyspersja metalu będzie stabilizowana przez matrycę przewodzącego polimeru [84]. Możliwa jest również niepełna redukcja kationu metalu, ze stabilizacją w postaci kationu na niższym stopniu utlenienia. W polimerach typu polianiliny, gdy domieszkowanie polega na reakcji kwasowo-zasadowej, przy pomocy np. kwasu chloropalladawego, możliwe jest również uzyskanie zdyspergowanego w polimerze metalu w formie anionu kompleksowego $[PdCl_4]^{-2}$. Obie formy stanowią interesującą propozycję do zastosowania jako katalizatory [85], co stwierdzono już w badaniach wstępnych zespołu badawczego w Zakładzie Fizykochemii Powierzchni IChF w latach 1991-1994 [86]. W ostatnich

latach podobne próby z zastosowaniem palladu w matrycy polianilinowej podjęła Drelinkiewicz na Uniwersytecie Jagiellońskim [87] w zastosowaniu do reakcji uwodorniania etyloantrachinonu.

Znane są również próby zastosowania przewodzącego polimeru jako matrycy dla katalizatorów kwasowo-zasadowych, typu heteropolikwasów [88], czy też nie zawierającego centrów kwasowych dwutlenku rutenu [89]. Polimeryzacja polianiliny *in situ* na powierzchni i w porach typowych nośników katalitycznych typu SiO_2 , porowatego szkła czy włókien tekstylnych, prowadzi bezpośrednio do uzyskania formy przewodzącej polimeru, gdzie przeciwionami domieszki są np. powierzchniowe grupy $\equiv\text{SiOH}^-$ [90]; niewątpliwie rozszerzy to możliwości realnych zastosowań polianiliny jako nośnika różnego rodzaju katalizatorów.

1.4 Dobór jakości i struktury podstawowej cząstki aktywnej katalitycznie

1.4.1 Dobór metalu (odpowiednio do rodzaju reakcji)

1.4.1.1. Rodzaj powierzchni - morfologia

Jedną ze, wspomnianych wcześniej, niekorzystnych technologicznie cech katalizy heterogennej, w porównaniu z katalizą homogenną, jest mniejsza efektywność wykorzystania materiału katalizatora, będącego często cennym metalem. Wiąże się to z faktem przejawiania aktywności katalitycznej tylko przez powierzchniowe atomy metalu, oraz z niejednorodnością i niedokładnym zdefiniowaniem miejsc aktywnych. Jednakże powierzchnia metalu w tradycyjnym katalizatorze, tzn. metalu zdyspergowanym na nośniku, może wykazywać cechy nie spotykane w odpowiadających mu postaciach katalizatorów homogennych, są to np.: łatwa aktywacja wiązań C-C w nasyconych węglowodorach oraz redukcja tlenku węgla wodorem w syntezie metanolu, metanizacji i syntezach Fischera-Tropscha. Wiąże się to głównie z liczbą atomów metalu, które stanowią miejsce (ang. "site") adsorpcyjne czy zespół powierzchniowy (ang. "ensemble"), na którym zachodzi reakcja. Boudart [91] analizując szereg reakcji przebiegających na granicy faz :

ciało stałe-gaz, czy ciało stałe-ciecz, na katalizatorach heterogennych o różnym stopniu dyspersji, zaproponował podział reakcji katalitycznych na strukturalnie wrażliwe (inaczej "wymagające"; ang. *demanding*) i strukturalnie niewrażliwe (ang. *structure insensitive*), początkowo nazywane "łatwymi" (ang. *facile*). Szybkość reakcji strukturalnie wrażliwych zależy od konfiguracji geometrycznej atomów powierzchniowych, które tworzą zespół aktywny w reakcji katalitycznej. Konfiguracja ta związana jest z rodzajem ścian krystalograficznych eksponowanych na powierzchni, możliwej lokalizacji atomów na narożach i ścianach kryształów oraz obecnością defektów typu stopni, uskoków i tarasów na powierzchni kryształu. Na zróżnicowanie obecności tych form w katalizatorze wpływa stopień rozdrobnienia metalu na nośniku, rodzaj nośnika czy możliwa obecność w katalizatorze czy na jego powierzchni, innego metalu (np. w stopach), inaczej aktywnego, lub wręcz nieaktywnego. Równocześnie związane jest to z możliwymi efektami elektronowymi (tzw. efekt pola ligandów) na i w otoczeniu miejsca reakcji. Rola czynników geometrycznych, elektronowych a także efektów energetycznych towarzyszących oddziaływaniu z powierzchnią była podstawą wcześniejszych teorii katalizy: Taylora, Bałandina, Kobozewa, Wolkensztejna, oraz współcześnie działających : Boudarta i Sachtlera. Dyskusję tych teorii w nawiązaniu do obecnego stanu wiedzy o katalizie przedstawiła ostatnio w swej monografii Grzybowska-Świerkosz [92].

1.4.1.2 Klasterzy

Dyskusja wpływu wielkości cząstki metalu na jej własności katalityczne, prowadzona jest od kilkudziesięciu lat. Przegląd historyczny dotyczący tego wpływu znaleźć można w pracy Che [93]. Dyskusja dotyczyła początkowo tylko dyspersji metalu rozproszonego na nośniku, nabrała intensywności wraz z rozwojem tzw. chemii klasterów molekularnych pod koniec lat

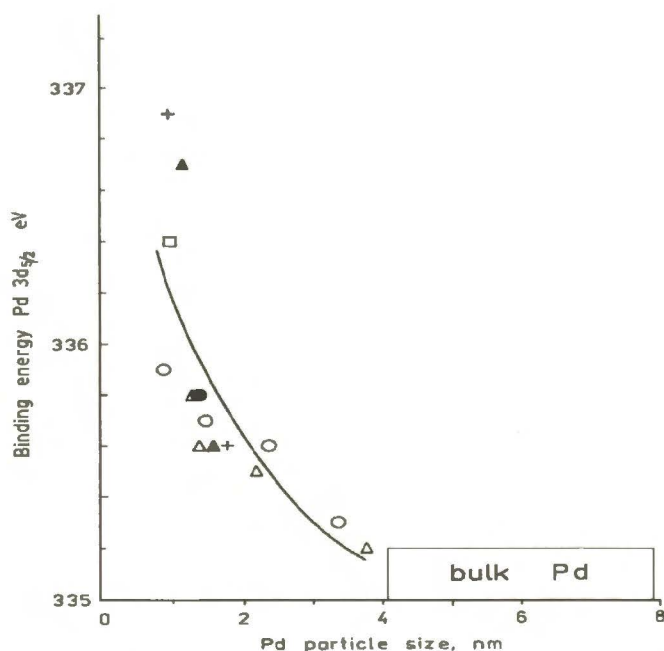
siedemdziesiątych naszego stulecia. Pojęcie "klastr" (*) obejmuje obecnie wiele typów układów jedno- i wieloskładnikowych. Mogą być one stabilizowane ładunkiem, ligandami czy matrycą (nośnikiem). Mogą występować w fazie gazowej, ciekłej, w kryształach i na powierzchniach międzyfazowych. Termin "klastr" zastąpił używane dawniejsze określenia typu: zarodek (zarodzie), agregat, asocjat, oligomer. Pewną próbę usystematyzowania układów klastrerowych można znaleźć w pracy Kipnisa [94], lecz w literaturze brak jest jednoznacznej definicji tego pojęcia. W obszarze katalizy pojęcie to ogranicza się do metali. Romanowski [95] określa tym słowem małe zespoły atomów (**), z reguły o określonym kształcie geometrycznym. Tę definicję próbuje się ostatnio ograniczyć tylko do oligoatomowych zespołów atomów metalu powiązanych pomiędzy sobą i z otaczającymi je ligandami, o zdefiniowanej strukturze molekularnej [96], nazywanych wcześniej klastrami molekularnymi. Natomiast w przypadku zespołu atomów metalu wraca się do określeń: "agregat", "kryształit" czy "cząstka". Publikacje z tego zakresu z ostatnich lat świadczą, że ograniczenia te nie przyjęły się w literaturze.

Aktywność katalizatora jest proporcjonalna do jego efektywnej powierzchni dostępnej dla reagentów i niezbędnej do przeprowadzenia elementarnego aktu katalitycznego. Dążenie do maksymalizacji tej powierzchni, w przeliczeniu na jednostkę masy katalizatora, prowadzi do przygotowywania do celów katalitycznych metali wysoko zdyspergowanych. Teoretycznie można dojść w ten sposób do maksymalnej dyspersji, a więc do kryształitów, w których wszystkie atomy znajdują się na powierzchni, a nawet do pojedynczych, izolowanych atomów metalu. Wiadomo jednak, że takie atomy, oraz ich oligoatomowe zespoły pod względem wielu własności, zwłaszcza elektronowych są zdecydowanie różne od stanu metalicznego, charakteryzującego się istnieniem i strukturą elektronowego pasma przewodnictwa. Znalezienie granicznej dyspersji, w której cząstka

(*) *autor dla angielskiego słowa cluster przyjmuje spolszczoną pisownię i odmianę, nie mogąc zgodzić się z często spotykanym w polskiej literaturze tematu angielską pisownią słowa "cluster" z polską odmianą, a szczególnie z odmianą w dopełniaczu: "clustra"*

(**) *zazwyczaj od 3 do kilkudziesięciu*

metalu traci swe własności metaliczne, stało się celem wielu badaczy [97]. Starsze techniki badawcze nie pozwalały obserwować tak małych cząstek, dlatego też początkowy rozwój wiedzy o klastarach metalicznych zawdzięczamy obliczeniom teoretyków. Obliczenia Messmera i współpracowników [98] wykonane metodą pola samo uzgodnionego Xa (SCF-Xa-SW) wykazały, że już 13 atomowy klastery Cu, Ni, Pd oraz Pt przejawia strukturę pasmową, charakterystyczną dla fazy metalicznej. Jednakże obliczenia prowadzone przez Baetzolda [99] metodami orbitali molekularnych CNDO i EHT wykazują że klastery Ag, Au, Pd zawierające 70-80 atomów różnią się jeszcze od stanu metalicznego. Obliczenia prowadzone przez tego samego autora [100] wykazały, że klastery zawierające około 20 atomów metalu są bardziej elektrododatnie (*electron deficient*) niż faza metaliczna. Modelowe próbki izolowanych klasterek metalicznych otrzymane w wyniku napyłania palladu na grafit [101, 102], SiO₂ [103] lub Al₂O₃ [104, 105], czy miedzi na SiO₂ [106] w warunkach ultrawysokiej próżni badano bez dostępu powietrza metodami spektroskopii fotoelektronów.



Rys.1.1. Zależność energii wiązania elektronów Pd 3d_{5/2} od rozmiaru cząstki; wyniki z danych literaturowych [111]

Pozwoliło to na wyeliminowanie błędów interpretacji, związanych z ewentualnym utlenieniem próbki. Stosując zwiększający się czas napyłania otrzymywano klaster o coraz to większych rozmiarach, mierzonych za pomocą mikroskopu elektronowego. Wyniki pomiarów energii wiązania elektronów $3d_{5/2}$ potwierdzają zmianę własności elektronowych z wielkością klastrow metalicznych, wyrażającą się wzrostem energii wiązania o około $0,6 \div 2,4$ eV w stosunku do litego metalu, w zależności od średnicy klastrow. Podobne wyniki otrzymali Védrine i współpracownicy, osadzając pallad drogą wymiany jonowej w zeolitach Y [107].

Największy wzrost energii wiązania, 2,4 eV, zaobserwowano dla klastrow mniejszych niż 0,7 nm, zawierających około 12 atomów palladu. Przebieg zależności przesunięcia energii wiązania od wielkości klastrow, (rys 1.1) obserwowany przez różnych badaczy różni się kształtem, osiąganiem lub nie, pewnego plateau dla malejącej średnicy, jednakże wszyscy obserwują także znaczny wzrost szerokości połówkowej FWHM linii $Pd3d_{5/2}$ wraz z malejącą średnicą klastrow. Podobne przesunięcia obserwowane są dla energii kinetycznej elektronów Augera (przejście $Pd M_5VV$ lub w innym zapisie $Pd M_5N_{45}N_{45}$) [108]. Ostatnio opublikowano model, pozwalający wykorzystać obie te zależności, połączone w postaci tzw. parametru Augera α' , (definiowanego jako suma energii wiązania dla najsilniejszego pików związanego z jonizacją rdzenia oraz energii kinetycznej najsilniejszego pików przejścia Augera dla tego samego pierwiastka, zarejestrowanego w tym samym mierzonym widmie) do oszacowania nie tylko wielkości klastrow, ale także jego geometrii oraz charakteru heteroatomów - najbliższych sąsiadów [109]. Proponowano dwa różne sposoby interpretacji tego przesunięcia energii wiązania. Pierwszy, sugerujący, że przesunięcie związane jest ze zmianą liczby elektronów walencyjnych d ze wzrostem klastrow, w przyjętej terminologii określany jest nazwą tzw. efektu stanu początkowego (ang. *initial-state effect*). Drugi wiąże przesunięcie z efektami relaksacji stanu końcowego po emisji fotoelektronu [110]. Obszerny przegląd tych efektów dla palladu przedstawił Karpiński [111]. Testowe reakcje katalityczne jak wymiana H_2-D_2 , hydrogenoliza etanu [112] czy uwodornianie 1,3-butadienu [113],

winyloacetyleny [114] stwierdzają silną zależność aktywności katalitycznej od średnicy klasteru metalicznego, w zakresie poniżej 2÷3 nm.

Dyfrakcyjne badania struktury klasterów metalicznych, powstających przez odparowanie i kondensację metalu na obojętnym nośniku (np. graficie) lub w strumieniu gazu obojętnego, wykazują, że w początkowym okresie wzrostu, 10 do 100 atomów, powstają cząstki o symetrii pięciokrotnej, typu ikozaedru. Dopiero przy dalszym wzroście przekształcają się w struktury zgodne z układem krystalograficznym, charakterystycznym dla danego metalu. Powyżej 1000 atomów cząstki mają już dobrze zdefiniowaną, typową stabilną strukturę monokryształów metalu. Obecność w początkowym etapie wzrostu cząstek o symetrii pięciokrotnej nie jest zgodna z popularnym w przeszłości modelem^(*), w którym zachowując porządek ułożenia atomów taki, jaki obserwowany jest w makrokryształach, traktując atomy jako kule sztywne, buduje się możliwe najmniejsze wielościany o minimalnej energii potencjalnej i powierzchniowej [115]. Niemniej, przyjęty tam formalizm opisu klasteru, pozostaje ważny. Rozróżnia się w nim trzy rodzaje atomów powierzchniowych, różniących się swoim położeniem i w efekcie liczbą najbliższych sąsiadów. Oznacza się je jako $C_9^{(**)}$ - atom na płaskiej ścianie, C_7 - atom na krawędzi, C_4 - atom w narożu. Atomy wewnętrzne (ang. "bulk") oznacza się jako C_{12} . Takie regularne wielościany, posiadające ściśle zdefiniowaną liczbę atomów, w miarę stopniowego wzrostu klasteru pojawiają się tylko okresowo. Na ścianach narastają nowe warstwy, z atomami o różnych liczbach koordynacyjnych. Na krawędziach takiej warstwy tworzą się zespoły pięcioatomowe, zwane miejscami B_5 , którym przypisywano szczególną rolę w katalizie, zwłaszcza w wyjaśnieniu wrażliwości strukturalnej reakcji. Dla wielu reakcji krzywa aktywności katalitycznej w funkcji średnicy cząstki ma maksimum zbieżne z krzywą, obrazującą stężenie miejsc B_5 w funkcji średnicy cząstki. Obszerną dyskusję

^(*) obliczenia teoretyczne dopuszczają niższą energię potencjalną klasterów o pięciokrotnej symetrii, pod warunkiem dopuszczenia pewnej relaksacji wiązań, tj zmiany ich długości.

^(**) indeks j oznacza liczbę koordynacyjną

budowy geometrycznej najmniejszych cząstek metali można znaleźć w monografii Romanowskiego [116] oraz pracach przeglądowych Andersona [117] i Gilleta [118]. Szczególne zainteresowanie badaczy budziły klaster palladu. W przeciwieństwie do stwierdzonej i potwierdzonej przez teoretyków zależności stałej sieciowej od wielkości klasteru, malejącej wraz z wielkością klasteru, interpretowanej efektami napięcia powierzchniowego, dla małych cząstek palladu obserwowano wzrost stałej sieciowej. Próbowano interpretować ten efekt zmianami strukturalnymi [119], lub też inkorporacją w sieć palladu tlenu [120], węgla [121] lub wodoru [122]. W ostatnich latach ponownie zainteresowanie katalityków wzbudzają układy koloidalne metali w fazie ciekłej. Definiowane są obecnie jako cząstki o średnicy od około 10 nm, w stanie "roztworu" (*). Stabilizacja koloidu zależy od zabezpieczającej powłoki ligandowej, często jako taką powłokę stosuje się polimery takie jak polietylenoimid, poliwinylimidazol [123], alkohol poliwinylowy [124], poliwinylpirrolidon [125] czy pochodne celulozy: nitrocelulozę i octan celulozy [126]. W ostatnich latach coraz częściej stosuje się polimery typu silanów [127]. Zastosowanie winylotrójmetylosilanu do stabilizacji i izolacji otrzymywanych techniką odparowania w gazie obojętnym klasterów palladu pozwoliło po raz pierwszy uzyskać malejące wartości stałej sieciowej ze zmniejszaniem się wielkości klasterów, podobnie jak dla innych metali [128], co sugeruje że obserwowane dotąd odmienne zachowanie tego metalu związane było z zanieczyszczeniami wbudowanymi w sieć palladu.

Najbardziej zaawansowanym wykorzystaniem polimerów silanowych do otrzymywania stabilnych klasterów metali jest technika opracowana przez Schuberta [129], polegająca na reakcji soli metalu z alkoksylanem typu $X(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OEt})_3$ (**), polikondensacji związku $L_n\text{M}[X(\text{CH}_2)_3\text{SiO}_{3/2}]_y \cdot x\text{SiO}_2$, następnie wysokotemperaturowym utlenieniu otrzymanego

(*) jest to zakres styczny z zakresem przejścia własności pierwiastków metalicznych od stanu izolowanych atomów do stanu metalicznego, czyli zakresem klasterów

(**) $X = \text{NH}_2, \text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2, \text{CN}$

produktu do układu kompozytowego tlenek metalu/SiO₂. Redukcja takiego układu pozwala uzyskać stabilne, o monomodalnym rozkładzie wielkości, klasterki metali wbudowane w nośnik nieorganiczny, z nieosiągalnym innymi metodami wypełnieniem sięgającym 46% wagowych metalu. Technikę otrzymywania klasterów metali stabilizowanych słabo wiążącymi ligandami "SMAD" (*) rozwija od lat Klabunde [130]. Znaczenie koloidów dla katalizy przedstawił w pracy przeglądowej J.M. Thomas [131].

1.4.1.3 Klasterki molekularne

Omawiając zagadnienie klasterów nie można ze względu na przedstawienie całości zagadnienia pominąć klasterów molekularnych. Chemia tych wielojądrowych związków metali przejściowych jest obecnie najszybciej rozwijającym się działem chemii nieorganicznej. Struktury zawierające kilka atomów metalu w molekuły znane były od początków chemii związków kompleksowych rozwiniętej przez Wernera na początku naszego wieku, były to jednak struktury, w których atomy metalu połączone były pomiędzy sobą za pomocą ligandów. Jednakże już w latach dwudziestych odkryto związki, jak np. $[\text{Mo}_3\text{Cl}_4(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})]\text{Cl}_2$ których budowy nie udało się objaśnić za pomocą reguł chemii koordynacyjnej. Dopiero rozwój nowych technik badawczych w drugiej połowie XX wieku pozwolił na stwierdzenie istnienia nowej klasy związków, w której atomy metalu związane są bezpośrednio pomiędzy sobą. Szybko stwierdzono, że są to nie tylko pojedyncze wiązania, lecz także wielokrotne: podwójne, potrójne a nawet poczwórne. Związki te określano nazwą: związków **klasterowych** atomów metali (*ang.: metal atom cluster compound*) dla odróżnienia od klasycznych kompleksów wielojądrowych [132]. Podobieństwo szkieletu metalicznego takiego klasteru, potwierdzone badaniami krystalograficznymi, do struktury najmniejszych cząstek metalicznych zasugerowało potraktowanie ich jako modelu powierzchni

(*) SMAD = *Solvated Metal Atom Dispersed catalyst*

metalu (zwłaszcza zdyspergowanego) w badaniach procesów chemisorpcji i katalizy [133,134,135,136,137]. Wiele szczegółów struktury, cech związanych z ruchliwością związanych atomów czy grup, czy też przebiegu reakcji może być łatwiej ustalone dla klasterów molekularnych niż dla powierzchni metali. Wynika to z jednorodności ich budowy, ściśle zdefiniowanej wzorem chemicznym. Analizując podobieństwo klasterów metalicznych z molekularnymi stwierdzono:

- (1) podobieństwo struktury krystalicznej rdzenia metalicznego klasteru molekularnego z fragmentami struktur litych metali : regularnej, heksagonalnej lub regularnej przestrzennie centrowanej,
- (2) geometryczne podobieństwo wiązania ligandów w klasterach molekularnych i adsorbatu na powierzchni metali,
- (3) podobieństwo efektów termodynamicznych, wyrażające się w zbliżonych wartościach energii wiązań metal-ligand (adsorbat) i metal-metal w klasterze molekularnym i w obszarze przypowierzchniowym metalu oraz
- (4) podobieństwo ruchliwości ligandów w klasterze molekularnym i adsorbatu na powierzchni metalu.

Niemniej jednak, można określić również cechy wyraźnie różne w klasterach molekularnych i na powierzchni metali. Średnie liczby koordynacyjne, obliczane dla oddziaływań metal-metal oraz metal-ligand (adsorbat), wyraźnie różnią się w przypadku klasterów molekularnych i w przypadku powierzchni metali, ogólnie: pierwsze - są większe na powierzchni metalu, drugie - w klasterach molekularnych. Również stan atomów powierzchniowych, wyrażony stopniem koordynacyjnego nasycenia, znacznie różni się od stanu atomów metalu w klasterach, które najczęściej są koordynacyjnie wysyczone^(*). Pomija się również wpływ zjawisk związanych z obecnością pasma przewodnictwa w metalach na wiązanie metal-adsorbat. Znaczna część znanych klasterów

^(*) *Otrzymanie koordynacyjnego nienasycenia w klasterze molekularnym jest warunkiem jego aktywności katalitycznej*

molekularnych jest chemicznie obojętna w umiarkowanych warunkach reakcji, w odróżnieniu od silnie reaktywnej powierzchni metali. Znanych jest zaledwie kilka klas klastrów, które można uznać za formalną analogię tradycyjnie rozpatrywanych stanów chemisorpcji, gdzie jeden rodzaj molekuł adsorbowany jest na czystej powierzchni metalu. Są to klaster z ligandami chlorowcowymi, najszerzej reprezentowane klaster karbonylkowe, z grupami CO, oraz klaster izocyjankowe z grupami CNR. Swoistą grupę stanowią tzw. "nagie", bezligandowe klaster typu Pb_9^{-4} , Bi_9^{+5} , również zaliczane do klastrów molekularnych. Inne ligandy, ważne z punktu poszukiwania analogii z chemisorpcją na powierzchni, występują w zespołach z obcymi ligandami. Są to ligandy wodorkowe, interesujące jako reagenty w procesach Fischera-Tropscha, syntezie metanolu i amoniaku oraz różne klasy ligandów węglowodorowych, niewątpliwie najciekawsze w poszukiwaniach analogii z powierzchnią, gdyż będące potencjalnymi modelami oddziaływania węglowodorów z powierzchnią metali. Jest to szeroka grupa zawierająca takie cząsteczki jak alkiny, alkeny, dieny i polieny, grupy aromatyczne, rodniki organiczne (węglowodorowe). W miarę upływu czasu cel badań klastrów molekularnych dla potrzeb katalizy przesunął się z poszukiwania analogii z powierzchnią metali, przez poszukiwania klastrów o wyraźnych, szczególnych własnościach katalitycznych, do traktowania syntezowanych (zwłaszcza na powierzchni nośników) klastrów molekularnych jako molekularnych prekursorów katalizatorów metalicznych, o **jednorodnej**, dobrze zdefiniowanej, pożądanej wielkości i strukturze cząstki metalu. Klaster molekularne, w których metal jest formalnie w zerowym stopniu utlenienia, mogą ulegać redukcji do aktywnych cząstek metalu w znacznie łagodniejszych warunkach, niż stosowane do rozkładu soli metali w konwencjonalnej katalizie heterogennej. Możliwości otrzymywania mieszanych klastrów bimetalicznych pozwalają na uzyskanie jednorodnych, zdyspergowanych stopów o znanym składzie. Zakotwiczenie klasteru w określonym miejscu na powierzchni nośnika, zabezpiecza go przed migracją po powierzchni i aglomeracją, podczas procesów preparatyki

katalizatora oraz w warunkach reakcji. Otrzymane w ten sposób katalizatory cechuje aktywność i selektywność znacznie wyższa, niż konwencjonalnych katalizatorów heterogennych.

1.4.2 Struktury i skład powierzchni modyfikowane przez nowe sytuacje geometryczne i/lub nowe rodzaje oddziaływań elektronowych na powierzchni

Bardzo efektywnym sposobem sterowania aktywnością, selektywnością a także trwałością katalizatora jest wprowadzanie do katalizatora lub do układu reakcyjnego niewielkich ilości dodatkowych substancji, zwanych promotorami, modyfikatorami lub selektywnymi truciznami (w sensie eliminowania niepożądanych kierunków reakcji). Pomimo licznych prób zdefiniowania i rozróżnienia tych pojęć wielu autorów traktuje je jako synonimy. Nazwa "promotor" pojawiła się w literaturze na początku naszego wieku, w pracach związanych z syntezą NH_3 przez Habera i Boscha. Definicje z tego okresu określają promotor jako "substancję, której działanie powoduje wzrost aktywności katalizatora" [138]. Rozwój prac nad syntezą węglowodorów metodą Fischera-Tropscha rozciągnął pojęcie promotora również na substancje wpływające na rodzaj otrzymywanego produktu (selektywność) oraz przedłużające czas życia katalizatora [139]^(*). Taka szeroka koncepcja promotora lansowana jest między innymi przez Bonda [140], który wyróżnia cztery klasy promotorów (tabela 12): (1) bogate w elektrony metale tworzące stopy lub bimetaliczne klatery z aktywnym katalitycznie metalem; (2) bogate w elektrony niemetal i ich związki; (3) jony elektrododatnich pierwiastków; i (4) metale środkowej grupy metali przejściowych oraz ich tlenki.

Jak widać z przytoczonej tabeli, Bond do promotorów włącza tlenki metali przejściowych, których oddziaływanie z metalami, również z metalami dyspergowanymi na obojętnym nośniku [141], jest określane jako "silne oddziaływanie metal-nośnik". Zjawisko to, określane skrótem "SMSI", było w latach osiemdziesiątych przedmiotem licznych publikacji i opracowań.

^(*) przedłużenie czasu życia katalizatora ograniczone jest tu do zmniejszenia zawęglania się katalizatora, co, jako blokowanie przebiegu niepożądanego reakcji, jest również działaniem w sensie poprawy selektywności

[141], jest określane jako "silne oddziaływanie metal-nośnik". Zjawisko to, określane skrótem "SMSI", było w latach osiemdziesiątych przedmiotem licznych publikacji i opracowań.

Podział proponowany przez Bonda nie jest powszechnie akceptowany. Wszystkie efekty promotowania wiąże on z oddziaływaniami elektronowymi, nie uwzględniając efektów geometrycznych modyfikacji miejsca aktywnego na powierzchni metalu ani np. wpływu promotorów na restrukturyzację krystalitów metalu.

Tabela 1.2 Klasy promotorów wg propozycji Bonda

klasa	kategoria i przykład	działanie
1	bogate w elektrony metale np.: Cu, Ag, Au, Hg, Sn, Pb,...	a) poprawa selektywności w uwodornianiu nienasyconych wiązań (b) ograniczenie hydrogenolizy w konwersji alkanów
2	Substancje elektroujemne np. S, Cl, zasadowe związki N,..	(a) ograniczenie hydrogenolizy w reformingu ropy naftowej (b) ograniczenie nieselektywnego utleniania w syntezach oksyranowych (c) poprawa selektywności w uwodornianiu wiązań nienasyconych (kat. Lindlara)
3	tlenki elektrododatnich pierwiastków np. Li, Na, K, Cs, Ca, Mg, La,	(a) ograniczenie zakoksowywania, modyfikacja wzrostu łańcucha w syntezie Fischera-Tropscha
4	metale przejściowe i tlenki np. Re, MoO _x , VO _x , TiO _x , CeO ₂	(a) poprawa wydajności związków tlenowych (b) poprawa proporcji alken/alkan w syntezie Fischera-Tropscha

Jednakże szereg prac dotyczących np. roli ołowiu w katalizatorze Lindlara do selektywnego uwodorniania wiązań C≡C w przekonujący sposób wykazało, że jego działanie związane jest z efektem geometrycznym [142,143]. Promotor, w odróżnieniu od poniżej omawianego "modyfikatora", wprowadzany jest do prekursora właściwego katalizatora podczas preparowania tego prekursora.

Szeroko używane jest pojęcie "modyfikatora" jako dodatku wpływającego wyłącznie na poprawę selektywności reakcji w pożądanym kierunku. Pojęcie to pojawia się w literaturze w różnych wersjach: początkowo jako bliżej nie definiowany "modyfikator reakcji" [144], czy "modyfikator selektywności" u de Aguirra [145] co uwzględniało zarówno efekty elektronowe jak i

geometryczne. Ponownie pojęcie to pojawia się jako "modyfikator reakcji" u Scholtena [146], który również uwzględnia wszelkiego rodzaju oddziaływanie dodatku nie tylko z katalitycznym metalem, lecz również z reagentem. Reagent tworzy addukt z modyfikatorem, a otrzymana w ten sposób złożona struktura przestrzenna może zbliżyć się do miejsc aktywnych katalizatora jedynie w określony sposób, wymuszając wysoką selektywność reakcji. Podobne działanie rozpuszczalnika określane jest tzw. efekt rozpuszczalnika (ang.: "*solvent effect*") gdzie rodzaj rozpuszczalnika, a ściślej jego własności takie jak polarność, kwasowość czy rozpuszczalność reagenta wpływają na kierunek przebiegu reakcji [147]. Wydaje się, że w ostatnich latach pojęcie "modyfikatora" w literaturze zawęża się do substancji, które adsorbując się z mieszaniny reakcyjnej na powierzchni katalizatora wyznaczają na niej miejsca, umożliwiające adsorpcję reagentów w ściśle określonej pozycji, a tym samym przebieg reakcji w określonym kierunku. Jest to szczególnie ważne w syntezach związków biologicznie aktywnych, gdzie wymagana jest wysoka chemio-, regio- czy enancjoselektywność w celu uzyskania określonego stereo- czy enancjomeru. Takimi modyfikatorami mogą być np. związki organiczne o złożonej budowie jak alkaloidy cinchonidowe stosowane w reakcji uwodorniania pirogronianów metylu [148] czy etylu [149]. Autorzy tej ostatniej pracy dodatkowo modyfikują katalizator Pt/Al₂O₃ przez wprowadzenie na powierzchnię metalu organicznych związków cyny. Podobnym przykładem jest działanie dodatku ołowiu do palladowego katalizatora selektywnego uwodorniania alkinów. Działanie ołowiu zaliczone zostało przez Bonda do oddziaływań elektronowych, jednakże szereg badaczy w przekonujący sposób udowodniło, że istotą działania ołowiu jest zmiana struktury powierzchni katalizatora w sposób udostępniający na niej miejsca aktywne o określonej liczbie i układzie geometrycznym atomów powierzchniowych dostępnych dla cząstki reagującej [142,150,151,152].

W oficjalnej terminologii zalecanej przez Międzynarodową Unię Chemii Czystej i Stosowanej [153] promotor katalizatora określany jest bardzo szeroko jako: "dodatek poprawiający pewne szczególne jego własności, przy czym wskazane jest określenie tej własności (np. aktywność,

selektywność, własności strukturalne, odporność na spiekanie) ". Pojęcie "modyfikator" ograniczone jest do reakcji asymetrycznych, gdzie optycznie czynny dodatek wymusza odpowiednią asymetrię produktu reakcji. Nomenklatura ta dopuszcza również określanie oddziaływania małej liczby obcych atomów tworzących stały roztwór w sieci krystalicznej niemetalicznego katalizatora jako efekt „dopingu” (domieszkowania).

Autor rozprawy prowadził badania modelowych i „realnych” układów katalitycznych: zawierających pallad modyfikowany ołowiem, borem, złotem oraz metalami alkalicznymi [142,154, 155, 156, 157, 158, 159, 160]. Jednakże ze względu na odrębność tematyczną tych badań, nie zostały one włączone do przedstawianej rozprawy.

1.5 Wybór reakcji modelowej

Idea katalizatora o własnościach kształtowanych "na miarę", do określonej reakcji, z założenia nie ogranicza wyboru reakcji. Uniwersalność tej idei nie wymaga również ograniczenia się do reakcji zaliczanych przez Boudarta do grupy "strukturalnie wrażliwych". Stosunkowo proste, a jednocześnie mające bardzo szerokie zastosowanie w technologii, są reakcje uwodorniania wiązań nienasyconych C-C. Grupa acetylenowa z wiązaniem potrójnym $C\equiv C$ ma szczególne znaczenie w syntezie organicznej, zwłaszcza w reakcjach łączenia dwu fragmentów łańcuchów węglowych w jeden. Połowiczne uwodornienie wiązania potrójnego $C\equiv C$ do podwójnego $C=C$ odkrył Sabatier [161]. Reakcję uwodorniania udało mu się zatrzymać na etapie $C=C$ dla palladu i niklu, natomiast w przypadku platyny reakcja ta biegła do pełnego uwodornienia do C-C. Stereoselektywne połowiczne uwodornienie wiązania potrójnego $C\equiv C$ do wiązania podwójnego *cis* - (*Z*) na koloidalnym palladzie zostało odkryte przez Paala w 1909 roku [162], jednakże dostępne wówczas metody analityczne przez długie lata uniemożliwiały dokładne określenie stopnia stereoselektywności. Rozwój techniki otrzymywania katalizatorów na nośnikach zaowocował

wprowadzeniem szeregu nowych katalizatorów połowicznego uwodorniania, poczynając od palladu na węglu aktywnym, Pd/C, poprzez Pd/BaSO₄, Pd/BaCO₃ do Pd/CaCO₃ w latach przed II Wojną Światową. Jednakże ówczesni badacze, prawdopodobnie z powodu trudności analitycznych, nie zwracali dokładniejszej uwagi na rzeczywisty skład otrzymywanych produktów reakcji. Dopiero w latach pięćdziesiątych i sześćdziesiątych stereoselektywność tych katalizatorów stała się obiektem szerszego zainteresowania [163], co zaowocowało, między innymi, powstaniem wysokoselektywnego katalizatora Lindlara; Pd/CaCO₃ z dodatkiem Pb(CH₃COO)₂ [164].

Mechanizm reakcji uwodornienia wiązania -C≡C-, był intensywnie badany w przypadku acetylenu, ze względu na znaczenie tej reakcji w technologii organicznej o dużym znaczeniu praktycznym, jednakże, ze względu na modelowy charakter reagentu, wyniki tych badań pomijają aspekt stereoselektywności.

Reakcja uwodorniania wiązania potrójnego -C≡C-, w bardziej złożonych związkach, w zależności od jego otoczenia w cząsteczce uwodornianego związku, pozwala na badania selektywności połowicznego uwodornienia do wiązania C=C, stereoselektywności w kierunku izomeru (*E*) czy (*Z*) dla wiązań wewnątrz łańcucha, oraz enancjoselektywności dla związków asymetrycznych. Reakcja ta, podobnie jak często towarzysząca jej reakcja izomeryzacji, zaliczane są do reakcji "strukturalnie niewrażliwych" [165], jednakże często była wykorzystywana w badaniach selektywności katalizatorów otrzymywanych z wielojądrowych klastrów metali.

Dane, dotyczące zmiany długości wiązania -C≡C- w kompleksach klastrowych metali przejściowych z ligandem alkinowym, wskazują osłabianie wiązania -C≡C- ze wzrostem liczby atomów w klastrze metalu (tab. 1.3).

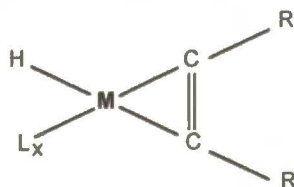
Długości izolowanych wiązań wynoszą odpowiednio [166]:

C≡C	0.120 nm
C=C	0.134 nm
C-C	0.154 nm

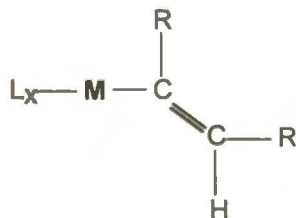
Tabela 1.3 Długość wiązania C≡C w klasterowych kompleksach metali przejściowych z alkinami [167]

kompleks	długość wiązania C≡C w nm
Co ₂ (CO) ₆ RC≡CR	0.135
Fe ₃ (CO) ₉ RC≡CR	0.141
Co ₄ (CO) ₁₀ RC≡C	0.144

Seria badań wykonana przez Muettertiesa i współpracowników, dotyczących uwodornienia alkinów na jedno i wielojądrowych kompleksach metali przejściowych, umożliwiła mu sformułowanie pewnych uogólnień, dotyczących kilku typów oddziaływań alkinów z kompleksami w obecności wodoru. Stanowią one próbę wyjaśnienia przyczyn selektywności, a zwłaszcza stereoselektywności reakcji uwodornienia alkinów. Jednojądrowy kompleks metalu przejściowego z alkinem może być rozpatrywany jako struktura metalocyklopropenowa^(*):

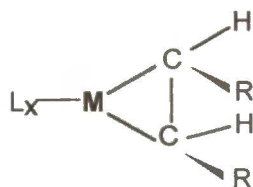


Przesunięcie atomu wodoru do jednego z węgli acetylenowych musi prowadzić do utworzenia kompleksu σ -winyłowego:



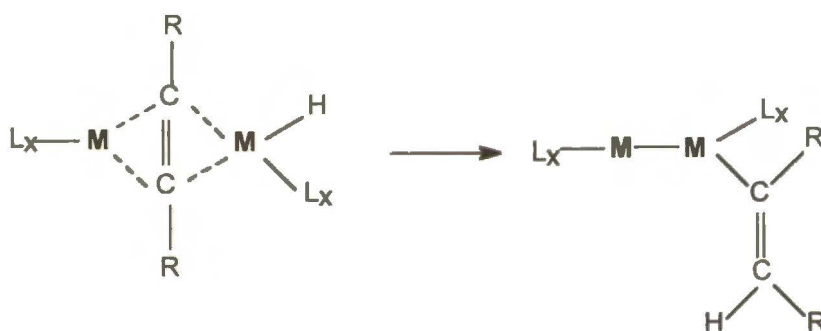
który może związać z atomem metalu kolejny wodór, a następnie przesunąć go do drugiego węgla acetylenowego, dając w efekcie kompleks (Z)-alkenowy:

^(*) Dane rentgenowskie wskazują, że tak skoordynowany alkin traci swoją liniowość i tworzy strukturę (Z), z kątem $RCC > 120^\circ$

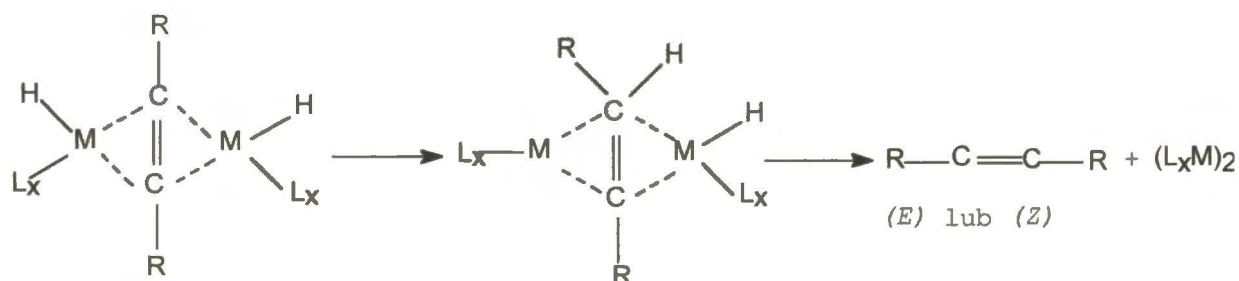


(Z)-alken może być zamieniony przez alkin lub ulegać dalszemu uwodornianiu czy izomeryzacji.

Dla dwu i wielojądrowych kompleksów uwodornianie alkinów może zachodzić według powyższego schematu, jeżeli alkin koordynuje do atomu metalu w konwencjonalny sposób - do jednego z atomów metalu. Jeżeli wiązanie alkinu jest typu m_x - mostkowe, do x atomów metalu, to możliwe są dwie drogi reakcji. W jednej przez przeniesienie atomu wodoru do węgla acetylenowego z utworzeniem pochodnej σ -winyłowej i dalszym przebiegiem jak dla kompleksu jednojądrowego:



W drugiej - kolejne przyłączenie atomów wodoru, bez zmiany sposobu wiązania ligandu alkinowego lub jednoczesne przyłączenie dwu atomów wodoru i, zależnie od symetrii układu, uzyskanie (E)- lub (Z)-alkenu:



Większość danych eksperymentalnych sugeruje, że dla kompleksów wielojądrowych, z mostkowo skoordynowanym ligandem alkinowym, pośrednim etapem są kompleksy z

niemostkowym ligandem winylovym, dające w rezultacie głównie (*Z*)-alkeny. Znana jest również reakcja addycji alkinu z rozszczepieniem wiązania metal-metal kompleksu i wiązanie ligandu winylowego z utworzonym w ten sposób kompleksem jednojądrowym [168]. Rozszczepieniu takiemu ulegają zwłaszcza wielojądrowe kompleksy metali przejściowych pierwszego rzędu (Fe, Co, Ni), natomiast wiązanie metal-metal w kompleksach metali przejściowych wyższych rzędów jest znacznie silniejsze i odporne na rozszczepienie w warunkach reakcji katalizowanej [169].

Ponieważ alken nie może być koordynowany w podobny, mostkowy sposób na kompleksach wielojądrowych, nie może być konkurentem alkinu w uwodornianiu mieszaniny alkin-alken. Wiele z kompleksów polijądrowych nie jest katalizatorami uwodornienia alkenów i ich izomeryzacji, pomimo że są one aktywne wobec alkinów i wodoru [170]. Zachowanie się skoniugowanych polialkenów (dienów, trienów) wobec powierzchni metali czy klasterów jest bardziej zbliżone do zachowania się alkinów niż monoenów, dlatego też często stosowane są one jako modelowe reagenty reakcji uwodorniania.

Wyboru reakcji uwodorniania wiązania potrójnego $C\equiv C$ w bardziej złożonych węglowodorach dokonano również z chęci rozszerzenia dotychczasowej tematyki Zakładu o aspekty stereochemii.

2. Część doświadczalna

2.1 Wstęp

Metale grupy VIII Układu Okresowego są szeroko znane i stosowane w reakcjach katalitycznej aktywacji wodoru:

- żelazowce: zwłaszcza w konwersji tlenków węgla, aktywacji azotu, uwodornianiu nienasyconych wiązań $C=C$ i różnych grup funkcyjnych w związkach organicznych;
- platynowce: w konwersji alkanów (hydrogenoliza, hydroizomeryzacja), uwodornienie nienasyconych wiązań $C=C$, różnych grup funkcyjnych

Szczególne miejsce wśród katalizatorów uwodorniania zajmuje pallad. Szeroko rozpoznane i eksploatowane, zwłaszcza w tzw. lekkiej syntezie organicznej (przemysł farmaceutyczny, środków ochrony roślin) czy w niektórych procesach petrochemicznych, są różne rodzaje katalizatorów palladowych prostych i modyfikowanych. Zawierają zwykle pallad elementarny w różnym stopniu dyspersji lub pallad w postaci związku chemicznego, najczęściej związku metaloorganicznego. Szczególną rolę w reakcjach z udziałem wodoru katalizatory palladowe zawdzięczają własnym szerokim możliwościom kreowania różnorodnych "efektów wodorkowych" [171,172] w układach Pd-H_{ad} czy Pd-H_{ab}. Udział różnych postaci ad- i absorbowanego wodoru, zwłaszcza w układach katalitycznych pallad-wodór była przez szereg lat przedmiotem badań prowadzonych przez W. Palczewską i współpracowników w Zakładzie Katalizy na Metalach Instytutu Chemii Fizycznej PAN.

Wyjątkowa selektywność działania katalizatorów palladowych w kierunku pewnych reakcji cząstkowych, stanowiących etapy złożonych reakcji katalitycznego uwodorniania, może być jeszcze dodatkowo polepszana dzięki modyfikacji składu i/lub struktury powierzchni palladu. Niniejsza praca reprezentuje koncepcję kontynuacji tego kierunku badań, przez wprowadzenie nowego

rodzaju nośników, z powierzchniowymi grupami funkcyjnymi, umożliwiającymi zarówno rozszerzenie zakresu dyspersji miejsc aktywnych do skali monoatomowej^(*), znanej z katalizy homogennej, jak i sterowanie własnościami tych miejsc przez odpowiedni dobór reaktywnych grup funkcyjnych. Jako grupy takie zastosowano zarówno ligandy wiążące, specjalnie wprowadzane na powierzchnię nośnika nieorganicznego, czy organicznego, jak i fragmenty łańcucha polimeru, zwłaszcza polimeru przewodzącego, stosowanego jako nośnik organiczny. Zastosowanie metod chemii metaloorganicznej umożliwiło podjęcie próby budowy powierzchniowych klasterów palladowych o ściśle zdefiniowanej wielkości, stabilizowanych odpowiednimi ligandami. Kolejnym kierunkiem badań było zastosowanie układu wiązań skoniugowanych polimerów przewodzących do stabilizacji katalitycznie aktywnej formy palladu. Nośniki te w perspektywie pozwalają wykorzystać takie zalety tworzyw sztucznych jak łatwość przetwarzania, formowania dowolnych kształtów, czy niską masę właściwą. Zdolność przewodzenia prądu elektrycznego sugeruje szerokie możliwości zastosowań w elektrokatalizie. Dodatkową zaletą przewodzącego nośnika jest ułatwienie interpretacji wyników analizy składu powierzchni metodami spektroskopii fotoelektronów; mianowicie przewodnictwo badanej tą metodą próbki pozwala na uniknięcie efektu tworzenia się na powierzchni lokalnego ładunku dodatniego, powodującego przesunięcia mierzonego widma o trudną czasami do określenia wartość.

W niniejszej pracy stosowano następujące nośniki:

1. fosfinowana i aminowana krzemionka oraz fosfinowany, usieciowany polistyren

Stanowiły one pierwsze etapy rozwoju tematyki objętej zainteresowaniami badawczymi autora rozprawy - metaloorganicznych katalizatorów palladowych w reakcjach uwodorniania. Jako prekursor skoniugowanego układu wiązań w polimerze przewodzącym można traktować układ wiązań podwójnych pierścienia fenyloвого w wiążącej grupie fenylofosfinowej, gdzie, jak

^(*) *monoatomowej w sensie molekuly związku zawierającej tylko jeden atom metalu jako potencjalne miejsce reakcji.*

wiadomo pewne znaczenie w koordynowaniu jonu metalu ma również oddziaływanie elektronów pierścienia aromatycznego. W ostatnich latach można zaobserwować w grupach badawczych zajmujących się polimerami przewodzącymi odchodzenie od realnych polimerów, o długich łańcuchach w kierunku krótkich, dobrze zdefiniowanych oligomerów, stanowiących wygodne związki modelowe [78, 173], co może stanowić dodatkowe uzasadnienie dla rozszerzenia tematyki pracy poza związki określane ściśle definicją łańcucha skoniugowanego.

2. **poliacetylen (nieuporządkowany)** - polimer przewodzący po domieszkowaniu, o najprostszej budowie łańcucha: $(CH)_x$, otrzymywany wg klasycznej metody Shirakawy
3. **polianilina (emeraldyna)** - polimer o nieskomplikowanej i taniej drodze syntezy, pierwszy polimer przewodzący produkowany na skalę przemysłową, o bardzo szerokich zastosowaniach.

Szeroki zakres tematyczny prezentowanej pracy, różnorodne metody badawcze stosowane podczas jej realizacji, związane z dostępnością aparatury oraz współpracą z innymi ośrodkami badawczymi, wpłynęły na decyzję przedstawienia części doświadczalnej w postaci oddzielnych grup zadań badawczych, połączonych takimi wspólnymi elementami jak reakcje modelowe czy metody analityczne, a przede wszystkim palladem, jako pierwiastkiem, którego związki są prekursorami wszystkich otrzymywanych katalizatorów.

2.2. Własności katalityczne jedno- i dwujądrowych kompleksów palladu związanych chemicznie z nośnikiem - reakcje uwodorniania

2.2.1 Cel badań

Stan wiedzy na temat heterogenizowanych kompleksów metali, jako katalizatorów oraz ich szczególne zalety przedstawiono w przeglądzie literatury przedmiotu (rozdz. 1.2 i 1.3). Celem badań było poznanie wpływu:

⇒ rodzaju ligandu wiążącego (charakteru ligandu) kompleks palladu z nośnikiem,

⇒ rodzaju nośnika (a zwłaszcza jego struktury i składu)

na strukturę oraz własności katalityczne jedno- i dwujądrowych kompleksów palladu. związanych z nośnikiem, stosowanych w reakcji uwodorniania cykloalkadienów i alkinów.

Celem badań było również określenie wpływu struktury nośnika polimerowego na strukturę i własności katalityczne wielojądrowych kompleksów palladu wiązanych z takimi nośnikami.

2.2.2 Obiekty badań - kompleksy prekursorowe palladu heterogenizowane na nośniku

Jednym z pierwszych przykładów syntezy powierzchniowych fosfinowych kompleksów palladu jest patent Allumma [174]. Osadzonym związkiem był PdCl_2 , a otrzymany kompleks związany z SiO_2 był aktywny w acetylowaniu alkenów w temperaturze 180°C . Horner i Ziegler [175], stosowali reakcję PdCl_2 z aminowanym aerosilem. Otrzymany aminokompleks powierzchniowy palladu musiał być redukowany przed użyciem w strumieniu wodoru lub w środowisku kwasu mrówkowego. Ponieważ temperatura redukcji przekraczała temperaturę rozkładu ligandu aminowego, autorzy przyjmują, że efektywne w uwodornianiu są krystality palladu, o wielkości około 100 atomów Pd. Licholobov z Instytutu Katalizy w Nowosybirsku stosował zawierające azot ligandy nitrylowe, zakotwiczone na krzemionce, do syntezy kompleksu powierzchniowego z $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ [176]. Aktywność tak otrzymanego powierzchniowego kompleksu palladu w reakcji uwodorniania 1-heksenu czterokrotnie przewyższała aktywność katalizatora metalicznego Pd/ SiO_2 . Dalsze prace ośrodka w Nowosybirsku dotyczyły syntezy katalizatorów, w których jako ligandy wiążące z powierzchnią SiO_2 , zastosowano różne grupy zawierające azot [177] i siarkę [178]. Szczegółowe badania tych układów katalitycznych doprowadziły do następującego ogólnego wniosku: kompleksy powierzchniowe z ligandami zawierającymi siarkę jako katalizatory są

bardzo stabilne, ale mają niską aktywność, kompleksy powierzchniowe z ligandami zawierającymi azot charakteryzują się bardzo niską stabilnością i stosunkowo wysoką aktywnością katalityczną w reakcji uwodorniania 1-heksenu. Inne przykłady związanych z nośnikiem nieorganicznym związków palladu przedstawiono w tabeli 2.1. Ponieważ są to zwykle doniesienia o sposobie syntezy nowych katalizatorów oraz ich własnościach w wybranej reakcji testowej, bez próby charakteryzacji struktury, nie będą tu omawiane szczegółowo.

Pierwsze informacje o związanym z nośnikiem polimerowym kompleksie palladu pochodzą z patentu Haaga i Whiterhursta [179], którzy wiązali jony palladu drogą wymiany jonowej na żywicach jonowymiennych. Rozwinięciem tego kierunku były prace Germain'a i współpr. [43], którzy szczegółowo badali własności katalityczne takiego katalizatora w reakcjach uwodorniania alkenów, alkinów oraz nitrobenzenu. Przyjęty przez nich model reakcji zakłada jako miejsce aktywne płaski kompleks palladu o liczbie koordynacyjnej 4, zdolny do rozszerzenia jej podczas reakcji do 5 i 6. W serii ich prac brak jest jednak badań w kierunku potwierdzenia założonej struktury katalizatora. Nakamura i Hirai [180] wprowadzali pallad na żywicę jonowymienną poprzez koordynację PdCl_2 . Bruner i Bailar [181] otrzymali katalizator palladowy przez wymianę ligandu benzonitrylowego kompleksu palladu na grupy fosfinowe związane z usieciowanym polistyrenem. Katalizator swój testowali w reakcjach uwodorniania estrów metylowych oleju sojowego oraz indywidualnych alkenów, dienów i cyklodienów. Badania widm w podczerwieni, stwierdzające obecność wiązania *trans*-P-Pd-Cl, potwierdzają założoną strukturę katalizatora. Podobny katalizator, otrzymany jednak nie przez wymianę ligandów, lecz przez koordynację PdCl_2 do grup fosfinowych związanych z nie usieciowanym polistyrenem, badali Terasawa i współpr.[182]. Katalizator ten różni się znacznie własnościami od katalizatora Bailara - jest aktywny w izomeryzacji, uwodorniania alkeny 10-krotnie szybciej, w uwodornianiu alkinów jest stereoselektywny prowadząc do izomeru (*Z*) jako głównego produktu.

Tabela 2.1. Przykłady związanych z nośnikiem nieorganicznym związków palladu i ich zastosowanie katalityczne

nośnik + ligand powierzchniowy	koordynowany związek Pd	zastosowanie katalityczne	źródło
$\text{Al}_2\text{O}_3\text{...OSi}(\text{CH}_2)_2\text{PPh}_2$	$\text{PdCl}_2(\text{PhCN})_2$ $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$	hydrosilylowanie	[183]
$\text{SiO}_2\text{...OSi}(\text{CH}_2)_2\text{PPh}_2$	PdCl_2	acetoksylowanie alkenów	[184]
$\text{SiO}_2\text{...OSi}(\text{CH}_2)_2\text{CN}$ $\text{SiO}_2\text{...OSiCH}(\text{CN})_2$ $\text{SiO}_2\text{...OSi}(\text{CH}_2)_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CN}$	$\text{Pd}(\text{OAc})_2$	utlenianie etylenu	
$\text{SiO}_2\text{...OSi}(\text{CH}_2)_3\text{NEt}_2$ $\text{SiO}_2\text{...OSiC}_5\text{H}_4\text{N}$ $\text{SiO}_2\text{...OSiCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{NHC}_2\text{H}_4\text{NH}_2$ $\text{SiO}_2\text{...OSiCH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}=\text{NOH}$	$\text{Pd}(\text{OAc})_2$ $\text{Pd}(\text{OH})_2$ PdCl_2	uwodornianie alkenów	[185]
$\text{SiO}_2\text{...OSi}(\text{CH}_2)_3\text{NH}_2$ $\text{SiO}_2\text{...OSi}(\text{CH}_2)_3\text{NHCOCH}_3$	PdCl_2	uwodornianie estrów kwasów tłuszczowych	[186]
$\text{SiO}_2\text{...OSi}(\text{CH}_2)_3\text{SH}$ $\text{SiO}_2\text{...OSi}(\text{CH}_2)_2\text{S}(\text{CH}_2)_2\text{OH}$	$\text{Pd}(\text{OAc})_2$	izomeryzacja alkenów	[25]
$\text{SiO}_2\text{...OSi}(\text{CH}_2)_2\text{PPh}_2$	$\text{Pd}(\text{OAc})_2$, $\text{PdCl}_2(\text{PhCN})_2$	uwodornienie, izomeryzacja alkenów	[187]
$\text{SiO}_2\text{...OSi}(\text{CH}_2)_3\text{CN}$	PdCl_2	uwodornianie aldehydów, ketonów	[188]
$\text{SiO}_2\text{...OSi}(\text{CH}_2)_3\text{PPh}_2$	Na_2PdCl_4	uwodornianie, izomeryzacja alkenów	[189]
$\text{SiO}_2\text{...OSi}(\text{CH}_2)_3\text{NH}_2$	$\text{PdCl}_2 + \text{NaBH}_4$	uwodornianie nitryli	[190]

Autorzy przyjmują płaski kompleks palladu z wolnym czwartym miejscem koordynacyjnym jako model miejsca aktywnego. Zmianę barwy podczas traktowania wodorem tłumaczą tworzeniem się kompleksu wodorkowego przez heterolityczny rozkład cząsteczki wodoru. Ciekawym spostrzeżeniem jest wzrost aktywności katalizatora w przypadku użycia rozpuszczalników zawierających w swojej cząsteczce tlen. Podobny katalizator stosował Pittman i współpracownicy [191] do reakcji sekwencyjnej oligomeryzacji i uwodornienia 1,3-butadienu, obserwując w kolejnych cyklach reakcji rozkład kompleksu. Zastosowanie przez nich jako kompleksu wyjściowego octanu palladowego pozwoliło uzyskać aktywny, stabilny katalizator [192]. Ci sami autorzy badali również dimeryzację i alkilowanie 1,3-butadienu na katalizatorze otrzymanym przez wprowadzenie na fosfinowany polistyren kompleksu $Pd^0 - Pd(PPh_3)_4$ [193]. W porównaniu z homogennym odpowiednikiem był on wielokrotnie bardziej aktywny, co autorzy przypisują wyższej lokalnej koncentracji nienasyconych koordynacyjnie atomów palladu na polimerze i ich wzajemnej izolacji na powierzchni polimeru, zapobiegającej agregacji. Również Terasawa i współpracownicy [194] otrzymali katalizator zawierający Pd^0 przez łagodną redukcję, w obecności nadmiaru trójfenylofosfiny - PPh_3 , opisanego wcześniej katalizatora otrzymanego przez koordynację $PdCl_2$. Dodatkowa grupa fosfinowa, związana jedynie z Pd , zabezpiecza zerowy stopień utlenienia palladu, czyniąc również katalizator odpornym na działanie tlenu atmosferycznego i wilgoci. Badając oddziaływanie CO z kompleksami palladu na fosfinowanym polimerze Sauger i współpracownicy [195] otrzymali karbonylkowy kompleks palladu. Semikolenov, Valentini i współpracownicy [196] stwierdzili możliwość występowania dwujądrowych kompleksów palladu na fosfinowanym polistyrenie w zakresie stosunków $Pd:P=0.6-1$.

Hojabri [53,197] syntetyzował katalizatory palladowe na polimerze dwiema drogami: przez wiązanie z fosfinowanym polimerem π -kompleksu palladu z β -pinenem oraz przez π -koordynację pomiędzy palladem a częściowo uwodornionym pierścieniem benzenowym polimeru.

Oddzielną grupą katalizatorów palladowych związanych z polimerowymi nośnikami stanowią katalizatory zawierające pallad związany poprzez ligandy zawierające azot. Card i Neckers [198] do związanej z polistyrenem grupy dwupirydynowej koordynują octan palladu. Katalizator, po redukcji do formy Pd^0 za pomocą LiAlH_4 , jest aktywny w uwodornianiu alkenów, dienów, izomeryzacji kwadricyklu, acetylowaniu benzenu. Zredukowaną postać katalizatora można odwracalnie utlenić do formy Pd^{+2} . Katalizator ten zdecydowanie różni się od katalizatora Bailara w uwodornianiu dienów, co zdaniem autorów, sugeruje inny mechanizm uwodornienia. Ten sam nośnik stosowali również Drago i współpracownicy [199] w uwodornianiu dienów i alkinów. Podobnego typu katalizatory, z wprowadzonymi na usieciowany polistyren różnymi chelatującymi grupami zawierającymi azot i tlen stosowali Huang i He [200]. Hoły [201] koordynując PdCl_2 do związanego z polimerem kwasu antranilowego uzyskał katalizator aktywny w uwodornianiu alkenów, alkinów, dienów a także nitrobenzenu i benzonitrylu. Polietylen z wprowadzoną 4-winylopirydyną i skoordynowanym PdCl_2 Khidekiel i współpracownicy [202] zastosowali do polimeryzacji fenyloacetyleny oraz do uwodorniającego aminowania. Bezpośrednio 2- i 4-winylopirydynę ze skoordynowanym PdCl_2 stosował zespół z Instytutu Katalizy Organicznej i Elektrochemii w Alma-Ata do uwodorniania nienasyconych alkoholi [203]. Folie polisulfonowe z wprowadzonym octanem palladowym Shim i współpracownicy testowali w reakcjach uwodorniania etylenu, utleniania CO i redukcji NO [204]. Zhang i współpracownicy wykorzystali PdCl_2 związany z poli(N-winylo-2-pirrolidone) do hydrodehalogenacji [205]. Obecnie prace nad katalizatorami palladowymi skoordynowanymi do grup funkcyjnych nośnika polimerowego zawierającego azot, takich jak np.: amidy aromatyczno-alifatyczne prowadzi Michalska i współpracownicy [206].

Przegląd katalizatorów palladowych na nośnikach polimerowych, użytych ligandów wiążących oraz przykłady zastosowań zebrano w tabeli 2.2.

Tabela 2.2 Przykłady katalizatorów palladowych związanych z nośnikami polimerowymi oraz ich zastosowania

nośnik polimerowy i ligand wiążący	wprowadzony związek palladu	zastosowania katalityczne	źródło
Amberlyst A-27 ...-N(CH ₃) ₃	Na ₂ PdCl ₄	Uwodornianie alkenów, alkinów, grup nitrowych	[43]
Ps-DWB...PPh ₂	PdCl ₂ (PhCN) ₂	uwodornianie alkenów i dienów	[181]
Ps-DWB...PPh ₂	PdCl(β-pinen)	polimeryzacja dienów	[53]
Ps-DWB...N(CH ₂ COONa) ₂	PdCl ₂	uwodornianie alkenów, dienów, trienów	[180]
Ps...PPh ₂	PdCl ₂	uwodornianie alkenów, dienów, alkinów, oligomeryzacja acetylenu z chlorkiem allilowym	[182]
Ps-DWB...PPh ₂	Pd(OAc) ₂	uwodornianie i oligomeryzacja butadienu	[191]
Ps-DWB...PPh ₂	Pd(C ₄ H ₂ O ₃)	oligomeryzacja butadienu	[192]
Ps-DWB...C ₁₀ H ₈ N ₂	Pd(OAc) ₂	uwodornianie dienów, izomeryzacja	[198]
Ps-DWB...NHC ₆ H ₄ COOH	PdCl ₂	uwodornianie alkenów, dienów, alkinów, benzenu, grup -NO ₂ , nitrylowych	[201]
PE...C ₅ H ₄ N	PdCl ₂	polimeryzacja, uwodorniające aminowanie aldehydów	[202]
Ps-DWB...HNN, ...HNNO,...HHQN,...HNON	PdCl ₂		[200]
Ps-DWB...PPh ₂	Pd(OAc) ₂	uwodornianie alkinów	[196]
P2VP, P4VP	PdCl ₂	uwodornianie nienasyconych alkoholi	[203]
Ps-DWB...bpy	PdCl ₂	uwodornianie dienów i alkinów	[199]
PS	Pd(OAc) ₂	Uwodornianie etylenu, utlenianie CO, redukcja NO	[204]
Ps-DWB...PPh ₂	Pd(PPh ₃) ₄	dimeryzacja i alkilowanie butadienu	[193]
(CH ₃ (CH ₂) ₃ NHCO) ₂ C ₅ H ₃ N	PdCl ₂ (PhCN) ₂	uwodornianie alkenów, alkinów	[206]

2.2.2.1 Nośnik nieorganiczny - syntetyczna krzemionka

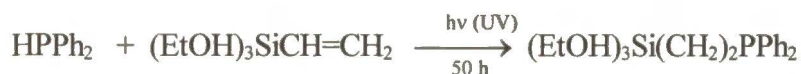
W przedłożonej pracy jako nośniki nieorganiczne autor stosował preparaty syntetycznego dwutlenku krzemu o różnej powierzchni właściwej i porowatości, na które wprowadzał powierzchniowe grupy funkcyjne fosfinowe i aminowe.

W celu dokładnego oczyszczenia powierzchni preparaty SiO₂ płukano stężonym kwasem solnym cz.d.a., następnie stężonym kwasem azotowym cz.d.a., w końcu wodą destylowaną. Porcję tak oczyszczonego SiO₂ umieszczano w ampulce kwarcowej, następnie ogrzewano w piecu do temperatury 873 K (600°C). Temperaturę tę utrzymywano przez 4 godziny, odpompowując ampulkę do ciśnienia końcowego około 1*10⁻² mbara. W celu usunięcia ewentualnych zanieczyszczeń węglowych, podczas wygrzewania do ampulki dwukrotnie wprowadzano tlen do osiągnięcia ciśnienia atmosferycznego. Po końcowym odpompowaniu ampulkę zatapiano. Wszystkie dalsze operacje związane z syntezą kompleksów powierzchniowych na odpowiednio funkcjonalizowanym nośniku prowadzono bez dostępu powietrza atmosferycznego. Umożliwiało to zachowanie stałego, ujednoliczonego przez obróbkę termiczną, stężenia powierzchniowych grup hydroksylowych na poziomie: 1 grupa OH/1nm² [207]. Takie stężenie grup hydroksylowych powoduje, że minimalna odległość pomiędzy nimi wynosi ok. 1 nm, przy założeniu, że są one rozłożone równomiernie na powierzchni. Grupy -OH, stanowią miejsca wiązania ligandu fosfinowego z powierzchnią krzemionki, taki ich odstęp zapobiega możliwości koordynacji palladu równocześnie z dwiema sąsiednimi grupami powierzchniowymi w dalszych etapach syntezy katalizatora.

2.2.2.1.1 Synteza fosfinowych ligandów powierzchniowych

Ligand monofosfinowy (EtO)₃Si(CH₂)₂PPh₂ = (C₂H₅)₃Si(CH₂)₂P(C₆H₅)₂ otrzymywano wg Niebergalla [208], wprowadzając do procesu syntezy dwufenylofosfiny preparatywną modyfikację

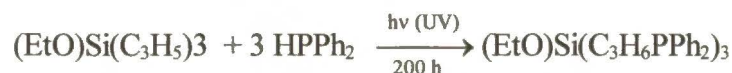
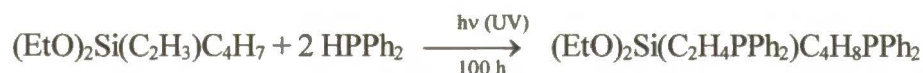
polegającą na zastąpieniu trudno dostępnej handlowo chlorodwufenylofosfiny trójfenylofosfiną i wykorzystaniem jej do syntezy HPPh₂ wg Wittenberga [209]:



$h\nu (\text{UV})$ - oznacza naświetlanie lampą ultrafioletową przez podany niżej czas

Ligand dwufosfinowy $(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_2\text{Si}(\text{C}_2\text{H}_4\text{P})(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{C}_4\text{H}_8\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2 = (\text{EtO})_2\text{Si}(\text{C}_2\text{H}_4\text{PPh}_2)\text{C}_4\text{H}_8\text{PPh}_2$

raz ligand trójfosfinowy $(\text{EtO})\text{Si}(\text{C}_3\text{H}_6\text{PPh}_2)_3$ otrzymano w następującym ciągu reakcji:

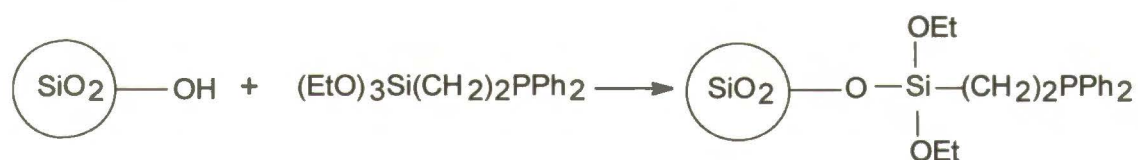


Skład uzyskanych produktów potwierdzono wynikami analizy elementarnej oraz widmami H^1 NMR. Syntezy wszystkich fosfinosilanów prowadzono w atmosferze beztlenowej, w układzie połączonych z sobą przez przytopienie ampuł szklanych, odpompowanych do ciśnienia końcowego rzędu $1 \cdot 10^{-2}$ mbara, po uprzednim wymrożeniu reagentów w ciekłym azocie i odciętych od układu próżniowego pod tym ciśnieniu. Wstępne etapy syntezy związków magnezoorganicznych prowadzone były w klasycznych zestawach Schlenka w ochronnej atmosferze argonu.

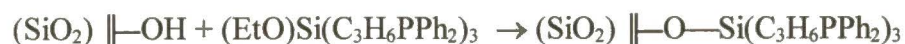
2.2.2.1.2 Wprowadzanie powierzchniowych ligandów fosfinowych na nośnik nieorganiczny

Roztwór fosfinosilanu w benzenie doprowadzono do ampułki szklanej z przygotowaną krzemionką, SiO₂. Delikatnie ogrzewając ampułkę odparowywano benzen, a następnie ogrzewano ją do temperatury 413÷433 K (140÷160 °C) przez około 12 godzin. Po ostygnięciu płukano nośnik 5-krotnie benzenem, a następnie rozdzielano na mniejsze porcje, zatapiane w ampułkach szklanych. Układ ampulek stosowany do wprowadzania ligandów fosfinowych na powierzchnię nośnika przedstawiono na rysunku 2.1.

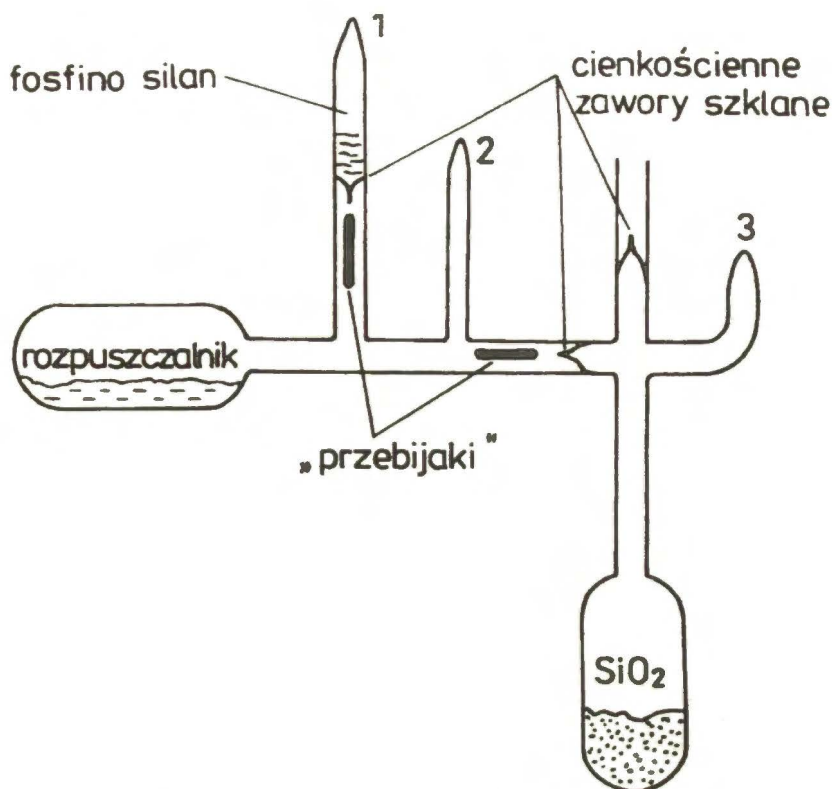
Układ podczas wszystkich operacji pozostawał zamknięty, a świeżą porcją benzenu do płukania nośnika uzyskiwano metodą destylacji pod obniżonym ciśnieniem, zanurzając ampułkę z nośnikiem w ciekłym azocie. Fosfinosilan ulegał związaniu z powierzchnią SiO₂ w wyniku następującej reakcji:



lub wg uproszczonego zapisu:



gdzie (SiO₂)---OH oznacza grupę hydroksylową powierzchni nośnika



Rys. 2.1 Układ ampulek szklanych stosowany do wprowadzania ligandów fosfinowych na powierzchnię nośnika nieorganicznego, bez dostępu powietrza. Zestaw montowany był przez autora z elementów, oddzielnie dla każdej syntezy. Oznaczono zatopione końcówki szklane użyte do wprowadzenia 1 - fosfinosilanu, 2 - rozpuszczalnika (i jego odgazowania po wymrożeniu) 3 - nośnika krzemionkowego (i jego odgazowania)

Dla uproszczenia w dalszej części stosowany będzie uproszczony zapis nośnika z ligandami powierzchniowymi:



2.2.2.1.3 Wprowadzanie powierzchniowych ligandów aminowych na nośnik nieorganiczny

Jako ligand aminowy stosowano handlowo dostępny aminopropylotrójetyloksysilan - $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$, który używano bez dodatkowego oczyszczania. SiO_2 osuszony w temperaturze 120°C pod próżnią, przy ciśnieniu końcowym 0.015 mbara przez 12 godzin,

wprowadzono do roztworu aminopropylotrójetyksylanu w benzenie. Po odsączeniu nośnik wygrzewano przez godzinę w 120° C, następnie płukano benzenem w ekstraktorze Soxleta przez 48 godzin, po czym odpompowywano do próżni końcowej rzędu $1 \cdot 10^{-2}$ mbara. W wyniku reakcji:



nośnik zmienił barwę na jasnożółtą. Opierając się na wynikach analizy elementarnej i znanej powierzchni właściwej nośnika oszacowano, że jedna grupa aminowa przypada średnio na 1 nm^2 .

2.2.2.2 Nośnik organiczny

W przeciwieństwie do niejednorodności ziaren stosowanego nośnika krzemionkowego, nośniki polimerowe można otrzymać w postaci jednolitych kulistych ziaren, wygodnych w procesach oddzielania katalizatorów od produktów reakcji. Warunek ten najlepiej spełniają katalizatory na ziarnach usieciowanego polistyrenu, tworzące kulki o średnicy w zakresie 0.2÷1mm.

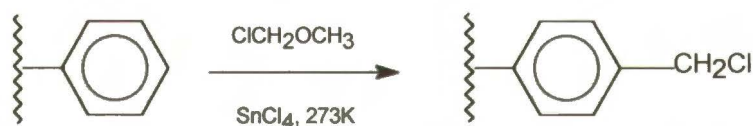
Jako nośniki zastosowano dwa rodzaje dostępnych handlowo usieciowanych polistyrenów, różniących się w istotny sposób stopniem usieciowania: 2 i 20%: Amberlit XAD-2 produkcji firmy SERVA, oraz wysokousieciowany polistyren (20%), dostarczany przez firmę STREM CHEMICALS Inc. z wprowadzonymi na powierzchnię grupami fosfinowymi.

Do syntezy katalizatorów używano frakcji polistyrenu niskousieciowanego o średnicy ziaren w granicach 0.3 ÷ 0.5 mm. W przypadku polistyrenu wysokousieciowanego, ze względu na bardzo małą ilość tego materiału będącą do dyspozycji (1 g), a także obecność grup

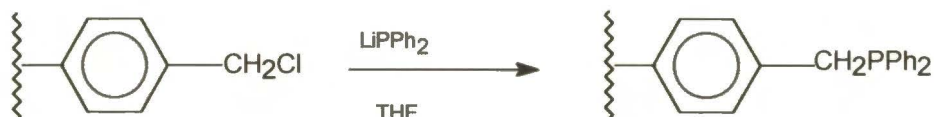
fosfinowych, łatwo utleniających się na powietrzu, rozdziału na frakcje nie przeprowadzano. Średnica ziaren tego nośnika mieściła się w zakresie $0.2 \div 0.8$ mm. W celu usunięcia mono- i oligomerów styrenu, obecnych w handlowym produkcie, surowy Amberlit XAD-2 płukano acetonem, suszono w próżni ok. $1 \cdot 10^{-2}$ mbara, następnie dwukrotnie płukano świeżo destylowanym czterowodorofuranem (THF) i suszono przez 24 godziny w temperaturze 333K (60°C) w próżni, o ciśnieniu końcowym rzędu 1 Pa, a następnie przechowywano pod osłoną argonu.

2.2.2.2.1 Wprowadzanie ligandów fosfinowych na nośnik.

Ligandy fosfinowe wprowadzano na powierzchnię nośnika polimerowego w dwu etapach. Etap I - wprowadzenie grupy chlorometylowej do pierścienia polimeru, polegał na przeprowadzeniu reakcji eteru chlorometylowego z polistyrenem wobec chlorku cynowego wg Grubbsa [210], z uwzględnieniem sugerowanych przez Birra [211] zmian wpływających na jednorodność rozkładu miejsc podstawionych.



Etap II - wymianę chloru na grupę fosfinową prowadzono drogą reakcji chlorometylowanego polistyrenu z litodwufenylofosfiną LiPPh_2 :



Zwykle litodwufenylofosfinę otrzymuje się w wyniku reakcji metalicznego litu z chlorodwufenylofosfiną [212]. W prezentowanej pracy zastosowano własną preparatykę,

opartą na pracy Wittenberga [213], stosując znacznie tańszy i łatwiejszy w prowadzeniu reakcji surowiec, jakim jest trójfenylofosfina PPh_3 .

Preparatyka:

- do kolby-reaktora, ze spiekami szklanym w bocznej szyjce, wsypano 30.3 g PPh_3 (0.116 mola) i 4.2 g Li (0.57 mola), świeżo pokrojonego na małe skrawki. Kolbę odpompowano do $p=1 \cdot 10^{-2}$ mbara i trzykrotnie płukano argonem. Następnie wprowadzono 250 ml świeżo destylowanego czterowodorofuranu (THF). Kolbę łagodnie wytrząsano, chłodząc w początkowym okresie wodą o temperaturze pokojowej. Po kilku minutach roztwór zmienił barwę na ciemnowisniową, co potwierdza tworzenie się LiPPh_2 . W celu usunięcia nie przereagowanego litu, po 6 godzinach roztwór litodwufenylofosfiny przesączono przez spiek szklany do kolby z 10 g chlorometylowanego polistyrenu w atmosferze argonu. Reakcję prowadzono w temperaturze pokojowej, mieszając przez 24 godziny. Roztwór następnie usunięto, odfiltrowując przez spiek szklany, a ziarna polimeru płukano kolejno 150 ml: 1) H_2O + THF (1:1), 2) 10% HCl + THF (1:1), 3) H_2O + THF (3:7), 4) THF + C_6H_6 (1:1), 5) THF + C_6H_6 (3:7), 6) C_6H_6 . Po każdym płukaniu suszono pod próżnią rzędu $1 \cdot 10^{-1}$ mbara, po ostatnim suszono w temperaturze pokojowej do próżni końcowej rzędu $1 \cdot 10^{-2}$ mbara. Ziarna polimeru rozdzielono na porcje i zatopiono w ampulkach szklanych bez dostępu powietrza.

2.2.3 Synteza kompleksowych związków palladu

Przeprowadzono syntezę dwu trudno dostępnych handlowo związków palladu. Benzonitrylochlorek palladowy $\text{Pd}(\text{PhCN})_2\text{Cl}_2$ otrzymywano wg Kharascha [214] z chlorku palladu i benzonitrylu. Dwubenzylidenoacetonian palladu $\text{Pd}_2(\text{DBA})_3$ otrzymywano w postaci solwatowanej chloroformem wg Ishii [215] w reakcji DBA z PdCl_2 w metanolu, wobec octanu sodu i po rekrystalizacji w chloroformie otrzymanego produktu. Dwubenzylidenoaceton -

DBA - otrzymywano w wyniku kondensacji aldehydu benzoowego z acetonem wg Conarda [216]:



2.2.4 Wiązanie kompleksowych związków palladu z nośnikiem

Wiązanie kompleksowych związków palladu do ligandów wprowadzonych na powierzchnię nośnika nieorganicznego prowadzono w układzie ampulek szklanych, analogicznym do stosowanego dla wiązania ligandów z powierzchnią nośnika. Odważoną ilość związku palladu (ok. 100% nadmiar w stosunku do ilości powierzchniowych grup hydroksylowych w danej porcji nośnika) wsypywano do pustej ampułki, połączonej z zamkniętą ampułką zawierającą nośnik z grupami fosfinowymi lub aminowymi. Następnie wprowadzano ok. 20 ml rozpuszczalnika (stosowano benzen lub aceton), zamrażano go w ciekłym azocie, układ odpompowywano do ciśnienia końcowego ok. $1 \cdot 10^{-2}$ mbara i odcinano od atmosfery przez zatopienie palnikiem końcówki próżniowej. Po rozmrożeniu rozpuszczalnika, rozbijano przy pomocy magnesu i umieszczonego w układzie "przebijaka" przegrodę zamykającą ampułkę z fosfinowanym nośnikiem, a następnie wprowadzano roztwór związku palladu na nośnik, uważając aby nie wprowadzić osadu nie rozpuszczonego związku palladu. W wyniku koordynacji związku palladu do nośnika roztwór ulegał odbarwieniu i zlewano go na powrót do ampułki z resztą nie rozpuszczonego związku palladu. Po rozpuszczeniu kolejnej porcji związku roztwór ponownie wprowadzano na nośnik. Operację nanoszenia powtarzano do zużycia całej ilości związku palladu lub braku efektu odbarwiania się roztworu wprowadzanego na nośnik. Nośnik z ostatnią porcją roztworu utrzymywano w temperaturze pokojowej przez 24 godziny, mieszając kilkakrotnie przez wstrząsanie. Po tym czasie roztwór zlewano z katalizatora do drugiej ampułki i rozpoczynano operację

wypłukiwania niezwiązanego związku palladu. Polegała ona na ostrożnym przedestyłowaniu rozpuszczalnika do ampułki z katalizatorem, zamieszaniu przez wstrząsania i zdekantowanie roztworu do drugiej ampułki. Czynności te powtarzano do kilkakrotnego uzyskania bezbarwnego rozpuszczalnika nad katalizatorem. Odmyty preparat suszono przez wymrażanie, zanurzając ampułkę z rozpuszczalnikiem w ciekłym azocie. Ampułkę z katalizatorem odcinano przez odtopienie rurki łączącej ampułki palnikiem, a następnie przytapiano inną końcówką do układu ampulek, pozwalającego na rozdzielenie całej ilości katalizatora na mniejsze porcje, bez kontaktu z powietrzem.

Stosowany jako nośnik polimerowy polistyren usieciowany dwuwinylobenzenem nie mógł być preparowany przy użyciu podobnego zestawu ampulek próżniowych. Po odpompowaniu ampułki z ziarnami nośnika polimerowego wskutek silnego efektu elektrostatycznego polimer pokrywał wewnętrzną powierzchnię ampułki uniemożliwiając prawidłowe przeprowadzenie operacji odtopienia ampułki. Również zwilżalność ziaren polimeru przez stosowane rozpuszczalniki związków palladu była niewystarczająca. Z tego powodu ziarna polimeru pływały po powierzchni roztworu, co nie pozwalało na równomierny kontakt z roztworem stosowanego związku palladu. Dlatego też preparatyka katalizatorów na nośniku polimerowym prowadzona była w zmodyfikowanych układach naczyń szklanych do pracy w atmosferze ochronnej gazu obojętnego wg Schlenka.

Reakcję przyłączania związków palladu do grup fosfinowych na powierzchni nośnika polimerowego prowadzono w kolbach-reaktorach, z filtrem ze spieku szklanego w bocznej szyjce, w atmosferze argonu. Odważoną ilość związku palladu rozpuszczano w odpowiednim rozpuszczalniku i przesączało przez gęsty spiek szklany w celu wyeliminowania ewentualnych cząstek metalicznego palladu, często obecnych w handlowo dostępnych produktach. Roztwór odgazowywano przez wymrożenie i odpompowanie części rozpuszczalnika, następnie pod osłoną argonu wprowadzano do kolby z fosfinowanym nośnikiem. Kolbę umieszczano na

wytrząsarce. Po upływie 12 godzin roztwór odsączano, a następnie ziarna katalizatora płukano wielokrotnie odgazowanym rozpuszczalnikiem, aż do 3-krotnego uzyskania bezbarwnego przesączu. Katalizator następnie suszono w temperaturze pokojowej 4 do 8 godzin, pod próżnią, osiągając ciśnienie końcowe rzędu $1 \cdot 10^{-2}$ mbara. Suchy katalizator pod osłoną argonu przesypywano do układu ampulek szklanych, które po odpompowaniu zatapiano, zabezpieczając w ten sposób porcje katalizatora przed wpływem powietrza.

2.2.4.1 Synteza kompleksów wielojądrowych na nośniku

Syntezę kompleksów wielojądrowych na nośniku prowadzono przez kolejne zwiększanie liczby atomów palladu związanych z grupą fosfinową nośnika. Metoda ta oparta jest na reakcji odkrytej przez Rettiga i Maitlisa [217]. Stwierdzili oni, że w wyniku reakcji związków Pd^0 ze związkami Pd^{+2} powstaje związek z utworzeniem międzymetalicznego wiązania Pd-Pd. Syntezę tę rozpoczynano od przyłączenia do grupy fosfinowej, związanej z nośnikiem, związku Pd^{+2} . Kolejno prowadzono redukcję związanego z nośnikiem Pd^{+2} do Pd^0 , a następnie przeprowadzono reakcję z następną porcją związku Pd^{+2} w wyniku czego na powierzchni nośnika tworzył się dwujądrowy kompleks z wiązaniem Pd-Pd. Etap redukcji i wiązania następnego atomu palladu powtarzano, uzyskując trójatomowy klaster molekularny palladu związany z powierzchnią nośnika. Syntezę prowadzono tylko do otrzymania trójjądrowego klastru palladu.

W przypadku nośnika nieorganicznego procedurę rozpoczynano od wprowadzonego na powierzchnię dwujądrowego kompleksu Pd^0 , $\text{Pd}_2(\text{DBA})_3$, wprowadzając następnie związek Pd^{+2} . W przypadku nośnika polimerowego stosowano dwie metody redukcji i dwa różne wyjściowe związki palladu.

Metoda I, opracowana przez Semikolenowa [218] w syntezie klasterów palladu związanych z fosfinowaną krzemionką, zawierających do 10 atomów Pd - zastosowana została do polistyrenu o 2% usieciowaniu. Polega ona na związaniu octanu palladowego $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ z grupą fosfinową nośnika do pełnego nasycenia ^(*), a następnie przeprowadzeniu redukcji z użyciem kwasu mrówkowego HCOOH . Po odmyciu nadmiaru HCOOH ponownie wprowadza się roztwór $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ do pełnego nasycenia, zwiększając w ten sposób liczbę atomów palladu, związanych z grupą fosfinową nośnika o 1. Powtarzając ponownie procedurę redukcji i przyłączania Pd^{+2} , uzyskuje się klaster trójatomowy, związany z nośnikiem przez ligand fosfinowy.

Metoda II, (będąca własnym rozwiązaniem autora niniejszej rozprawy) zastosowana została do nośnika o 20% usieciowaniu. Polega na związaniu benzonitrylochloropalladu $\text{Pd}(\text{PhCN})_2\text{Cl}_2$ z grupą fosfinową nośnika, następnie redukcji związanego z nośnikiem PdCl_2 roztworem wodzianu hydrazyny w etanolu, w obecności nadmiaru trójfenylofosfiny PPh_3 . Otrzymuje się w ten sposób stabilny kompleks Pd^0 , związany z grupą fosfinową nośnika [219]. Po odmyciu nadmiaru fosfiny ponownie wprowadza się roztwór $\text{Pd}(\text{PhCN})_2\text{Cl}_2$. Odbarwienie się roztworu podczas mieszania świadczy o przyłączaniu się kolejnego atomu palladu. Powtarzając operacje redukcji i przyłączania otrzymano trójatomowy klaster palladu związany z grupą fosfinową nośnika.

Po redukcji końcowego klasteru Pd_3 w obu przypadkach nie stwierdza się w widmie IR obecności wyjściowych, zewnętrznych ligandów palladu, tj. grup octanowych i chlorkowych.

Wszystkie próbki katalizatorów zostały podzielone na porcje bez dostępu powietrza i przechowywane w zatopionych ampułkach pod próżnią aż do chwili użycia.

^(**) Kolejne porcje roztworu wprowadzano na fosfinowany nośnik aż do zaniku efektu odbarwienia się roztworu. Następnie czystym rozpuszczalnikiem odmywano nadmiar niezwiązanego octanu palladu.

2.2.5 Modelowe reakcje katalityczne

2.2.5.1 Uwodorniane związki modelowe

Jako uwodorniany związek modelowy ze sprzężonym układem wiązań podwójnych zastosowano cyklopentadien, C_5H_6 . W porównaniu z liniowymi dienami, jak często stosowany 1,3-butadien, ma on tę zaletę, że w produktach reakcji nie występują izomery, a jedynie proste produkty uwodornienia : cyklopenten C_5H_8 oraz cyklopentan C_5H_{10} . Cyklopentadien otrzymywano bezpośrednio przed reakcją przez rozkładową destylację jego handlowo dostępnego dimeru: dicyklopentadienu.

Modelowymi związkami z wiązaniem potrójnym były: 2-butyn, najprostszy alkin, pozwalający śledzić efekt stereoselektywności reakcji uwodorniania, oraz 2-heksyn, pozwalający na wygodną pracę w układzie ciekłym, w roztworze alkoholu metylowego lub etylowego, nie ulegającego reakcji w zakresie stosowanych ciśnień i temperatury. Handlowy 2-butyn, stosowany do reakcji w fazie gazowej, niezależnie od dostawcy, wykazywał znaczne zanieczyszczenia butadienem, możliwym produktem izomeryzacji. Ponieważ oczyszczenie prostymi metodami destylacji nie było możliwe, do oczyszczania 2-butyne zbudowano, w oparciu o elementy chromatografu Giede (detektor katarometryczny), chromatograf preparatywny. Rozdział mieszaniny następował na kolumnie 4 m* 8 mm z wypełnieniem EDO-1 na Chromosorbie PAW, pracującej w temperaturze pokojowej. Za pomocą układu zaworów, składniki po identyfikacji w katarometrze kierowane były do odpowiednich wymrażarek. Układ pozwalał na oczyszczenie 2 g 2-butyne dziennie.

2-heksyn, w zależności od źródła i wyników analizy chromatograficznej surowca, oczyszczany był przez destylację pod obniżonym ciśnieniem, po wymrożeniu w ciekłym azocie. Stosowany w dalszej części pracy 1-heksyn nie wymagał dodatkowego oczyszczania.

2.2.5.2 Układ reakcyjny - reakcja uwodorniania w fazie ciekłej

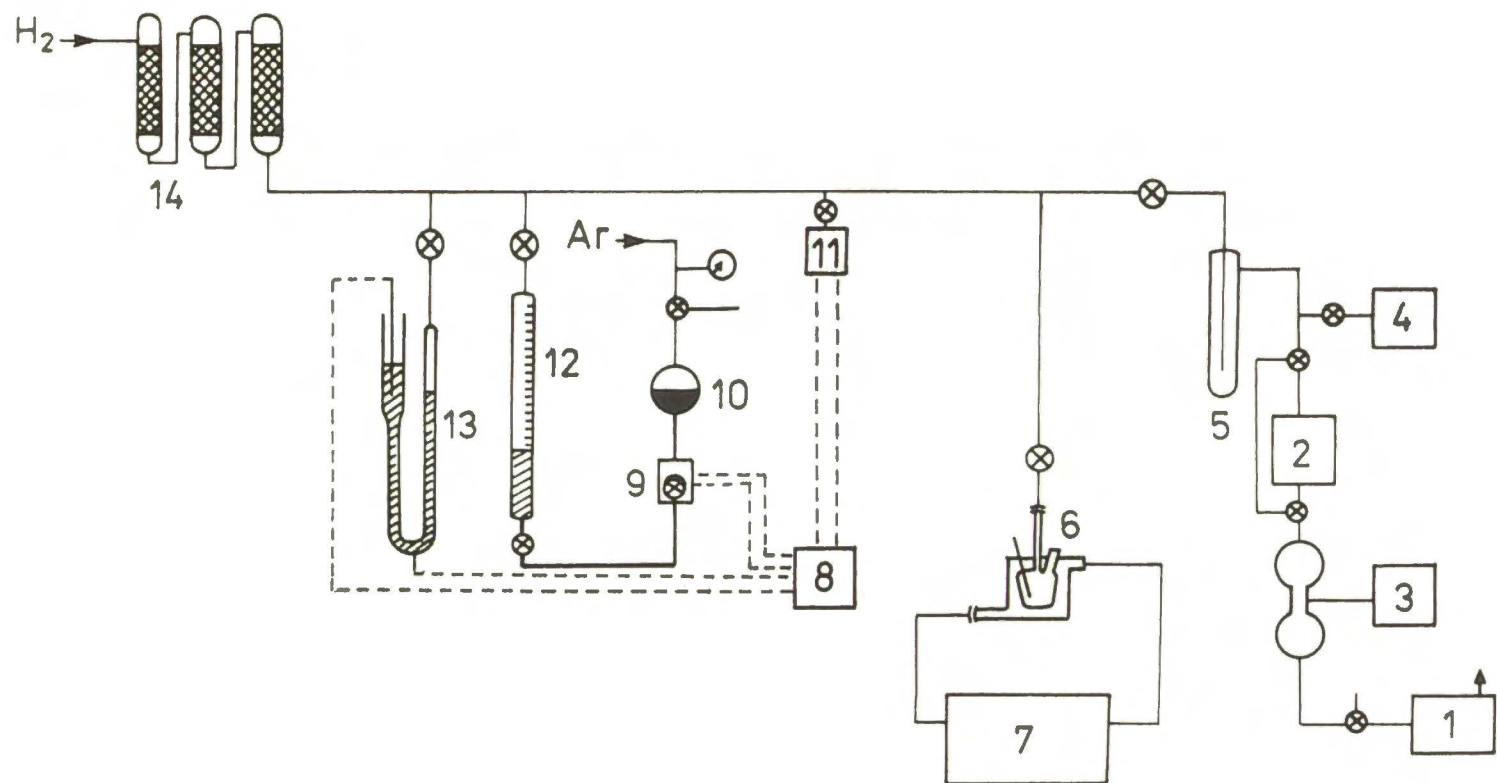
Najbardziej rozpowszechnione w reakcjach testowania własności katalitycznych w uwodornianiu są układy, w których reagent znajduje się w fazie ciekłej, zazwyczaj w roztworze obojętnego rozpuszczalnika. Aparatura do prowadzenia takiej reakcji pod ciśnieniem zbliżonym do atmosferycznego składa się zwykle z kolbki z mieszadłem, do której wprowadza się roztwór substratu (w tym przypadku związku nienasyconego) oraz katalizator. Kolbka-reaktor połączona jest z biuretą napelnioną wodorem. Czas reakcji mierzony jest zwykle od momentu rozpoczęcia mieszania, a miarą szybkości reakcji jest szybkość ubytku wodoru z biurety, z zachowaniem stałego ciśnienia. Obszerny przegląd układów reakcyjnych do uwodorniania przedstawiono w monografii Augustine'a [220]. Zabezpieczeniem przed wpływem tlenu atmosferycznego, który, zwłaszcza w obecności katalizatorów palladowych, łatwo reaguje z wodorem, jest wielokrotne płukanie układu pomiarowego wodorem, przed wprowadzeniem reagentu. W przypadku użycia nośnika o znacznej objętości porów takie zabezpieczenie bywa niewystarczające. Dlatego też w niniejszej pracy w badaniach katalizatorów reakcji uwodorniania węglowodorów nienasyconych zaprojektowano aparaturę znacznie bardziej rozbudowaną i lepiej przygotowaną do realizacji celu. Schemat aparatury przedstawiono na rysunku 2.2.

Istotną częścią aparatury jest układ próżniowy, składający się z pompy rotacyjnej, rtęciowej pompy dyfuzyjnej, mierników próżni typu Piranigo i Mc Leoda oraz odpowiedniego układu wymrażarek, chłodzonych ciekłym azotem. Odpompowanie reaktora z wprowadzonym wcześniej katalizatorem przed wprowadzeniem rozpuszczalnika i reagentów, umożliwia znaczne lepsze oczyszczenie układu reakcyjnego od zaadsorbowanych przypadkowo zanieczyszczeń gazowych. Układ manostatu pozwala na prowadzenie reakcji pod stałym ciśnieniem wodoru. Manostat składa się ze zbiornika z cieczą tłoczną, zaworu

elektromagnetycznego, układu utrzymującego stałe nadciśnienie gazu obojętnego (argonu) nad cieczą tłoczą oraz czujnika ciśnienia wodoru w układzie reakcyjnym. Jako ciecz tłoczna zastosowano ftalan dwubutyłu, charakteryzujący się niską prężnością pary w temperaturze pokojowej, w celu ułatwienia obserwacji zabarwiono go oranżem metylovym. Czujnikiem ciśnienia była początkowo odpowiednio skonstruowana U-rurka z rtęcią oraz regulowanymi stykami elektrycznymi. Regulacja położenia styków umożliwiała ustalenie ciśnienia reakcji w zakresie 200 do 1500 mbarów. W praktyce pracowano stale przy ciśnieniu wyższym od atmosferycznego, wynoszącym około 1200 mbarów, co dodatkowo zabezpieczało układ przed dyfuzją tlenu atmosferycznego do aparatury. W późniejszym okresie, aby uniknąć obecności par rtęci w aparaturze, zastosowano nastawny membranowy czujnik ciśnienia typu KB 10317 produkcji COBRABID Warszawa. Układ pomiarowy składa się z zestawu kalibrowanych biuret, o pojemności 20, 100 i 300 cm³ (poz. 3 na schemacie) oraz biurety połączonej z czujnikiem poziomu cieczy. Pojemnościowy czujnik poziomu cieczy (*), połączony z sygnałowym zegarem kwarcowym oraz rejestratorem cyfrowym, umożliwia automatyczny pomiar szybkości pochłaniania wodoru.

Jednakże, ze względu na skoncentrowanie się na reakcjach stereoselektywnego uwodorniania, pomiar taki nie dostarczał pełnej informacji o kinetyce reakcji (nie uwzględniał izomeryzacji alkenów, zachodzącej w układzie reakcyjnym), więc zrezygnowano z jego stosowania. Do prowadzenia reakcji stosowano dwa rodzaje termostatowanych reaktorów szklanych, jeden z mieszadłem magnetycznym o regulowanej szybkości obrotów, oraz drugi, wyrzäsany z regulowaną częstością i amplitudą drgań. Reaktory wyposażone były w kapilarne

(*) *czujnik działający na zasadzie pomiaru zmian pojemności kondensatora w wyniku zmiany stałej dielektrycznej płynu pomiędzy okładkami kondensatora podczas zamiany wodoru na ftalan dwubutyłowy.*



1. pompa rotacyjna
2. pompa dyfuzyjna
3. próżniomierz Piraniego
4. próżniomierz McLeoda
5. wymrażarka
6. reaktor
7. termostat
8. przekaźnik
9. zawór elektromagnetyczny
10. zbiornik cieczy tłocznej
11. czujnik ciśnienia
12. biureta pomiarowa
13. kontaktowy manometr rtęciowy
14. kolumny czyszczące

Rys. 2.2 Schemat aparatury do uwodorniania alkinów w fazie ciekłej

doprowadzenie wodoru w celu minimalizacji dyfuzji par rozpuszczalnika do układu pomiarowego oraz zamknięcie z tzw. septum z gumy silikonowej, umożliwiające wprowadzenie reagentu oraz pobór ciekłej próbki do analizy chromatograficznej przy użyciu strzykawki. Ponieważ celem badań nie było wyznaczanie równań kinetycznych, a jedynie porównanie katalizatorów pomiędzy sobą, pomiary prowadzono zasadniczo w jednej temperaturze. Temperatura otoczenia w pracowni na przestrzeni roku zmienia się zwykle w zakresie 12 do 28°C. Dlatego też, aby uniknąć konieczności kłopotliwego chłodzenia, przyjęto, jako standardową, temperaturę reakcji $30 \pm 0.1^\circ\text{C}$, utrzymywaną za pomocą termostatu U-2. Opierając się na kryterium opracowanym przez Korosa i Nowaka [221] zakres częstotliwości pracy wytrząsarki reaktora dobrano tak, aby reakcja przebiegała w reżimie kinetycznym.

Część badań uwodorniania cyklopentadienu przeprowadzono w Oddziale Katalizy Homogennej i Koordynacyjnej w Instytucie Katalizy SO AN ZSRR w Nowosybirsku wykorzystując podobny, uproszczony układ reakcyjny, w którym zamiast odgazowania próbki zamiast pompowania i płukania wodorem, stosowano tylko płukanie, a cieczą tłoczną była woda.

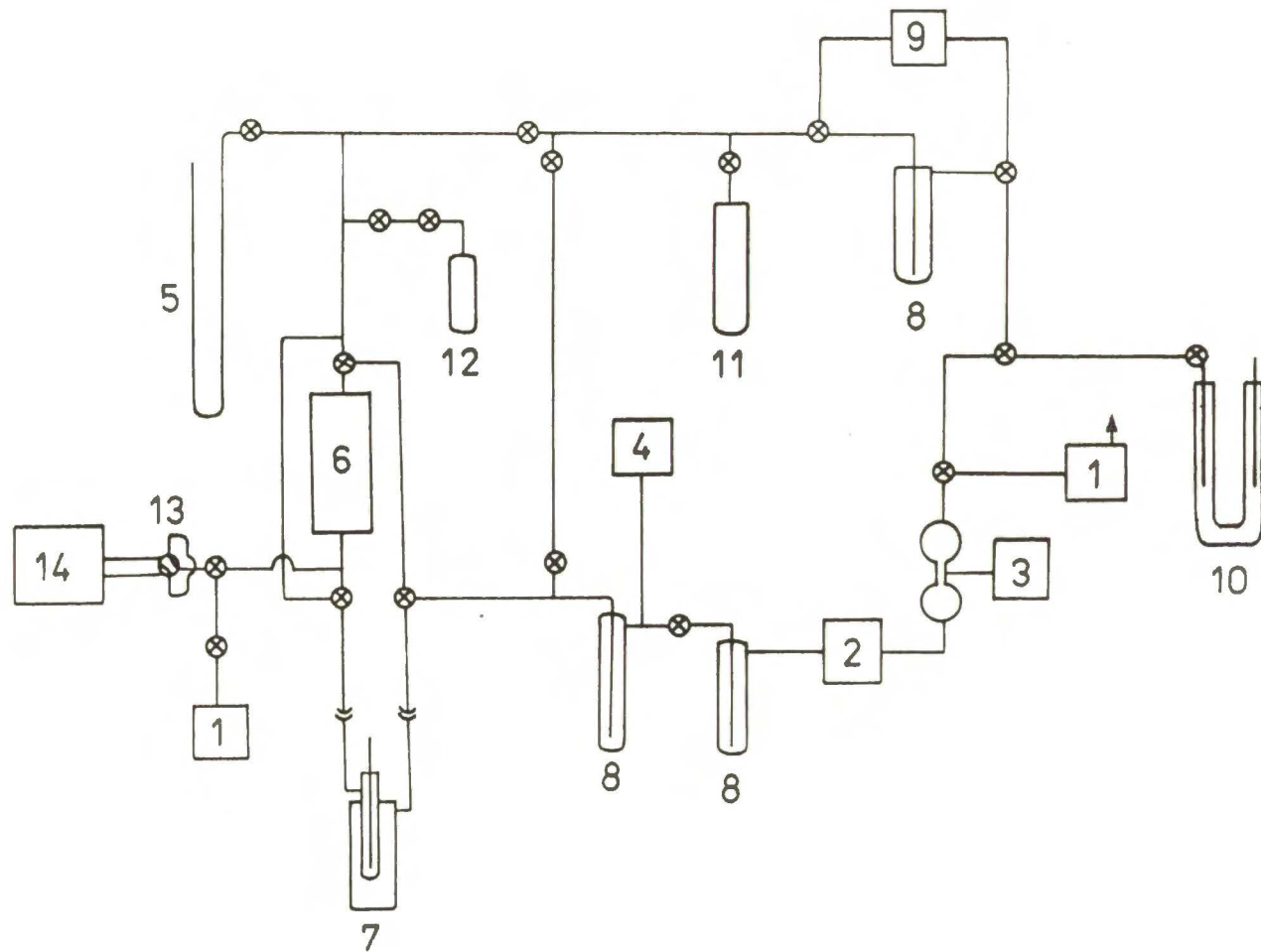
2.2.5.3 Układ reakcyjny do uwodorniania w fazie gazowej

Uwodornianie w fazie gazowej prowadzono w aparaturze szklanej, w reaktorze statycznym z wymuszoną cyrkulacją reagentów. Schemat aparatury przedstawia rys. 2.3. Zasadniczą częścią aparatury jest reaktor szklany ze spiekami, na którym umieszczany jest katalizator, połączony z pompką cyrkulacyjną tworząc pętlę cyrkulacyjną. Do pętli podłączony jest układ dozujący mieszaninę reakcyjną, układ pomp próżniowych z wymrażarkami oraz układ filtrowania wodoru przez filtr palladowy. Wodór do reakcji otrzymywany był metodą elektrolityczną. Do pętli cyrkulacyjnej dołączony jest również zawór chromatograficzny do poboru próbek

cyrkułującej fazy gazowej do analizy oraz U-rurkowy manometr rtęciowy przeznaczony do pomiarów ilości i składu wprowadzanych reagentów. Przed pomiarem układ z wprowadzonym katalizatorem odpompowywano do ciśnienia końcowego rzędu $1 \cdot 10^{-5} \text{ Tr}^{(*)}$. Pomiary prowadzono przy ciśnieniu sumarycznym reagentów około 50 Tr i stosunku ciśnień parcyjnych wodoru do 2-butynu nieznacznie przekraczającym 2 (**). Reaktor termostatowano w temperaturze 303 K. Specyficzny dla tego układu cykl poboru próbek mieszaniny reakcyjnej do analizy opisano w rozdziale 2.2.7.1.

(*) Ze względu na bezpośredni pomiar manometrem rtęciowym, wartości ciśnienia podawane są w torach

(**) Rozwiązanie aparaturowe nie pozwalało ustalić precyzyjnie żądanego składu



1. pompa rotacyjna
2. pompa dyfuzyjna
3. próżniomierz Piraniego
4. próżniomierz McLeoda
5. manometr rtęciowy
6. pompka cyrkulacyjna
7. reaktor
8. wymrażarki
9. filtr palladowy
10. elektrolizer
11. zbiornik wodoru
12. zbiornik 2-butynu
13. zawór chromatograficzny
14. chromatograf gazowy

Rys. 2.3 Schemat aparatury do uwodorniania 2-butynu w fazie gazowej

2.2.5.4 Układ reakcyjny do dysproporcjonowania cykloheksenu

Reakcja dysproporcjonowania cykloheksenu :



stosowana jest jako reakcja testowa stwierdzająca obecność klasterów czy krystalitów palladu.

Należy do reakcji strukturalnie czułych, wymaga przynajmniej trzech miejsc na sąsiednich atomach palladu dla przebiegu elementarnego aktu katalitycznego [222]. Nie przebiega na katalizatorach o monoatomowej lub dwuatomowej dyspersji palladu, jak również na monoatomowych czy dwuatomowych kompleksach. Reakcję prowadzono w mikroreaktorze szklanym pojemności 1 cm³ z mieszadłem magnetycznym, termostатовanym w 100°C, w roztworze kwasu octowego. Standardowe warunki testowania były następujące :

katalizator - 0.010 g

kwas octowy - 0.5 ml

cykloheksan - 0.05 ml

Analizowano chromatograficznie skład mieszaniny po 45 minutach prowadzenia reakcji.

2.2.6 Materiały użyte w badaniach

Do syntezy katalizatorów oraz ich testowania wykorzystano następujące materiały i odczynniki^(*):

- krzemionkę syntetyczną typu GO3 o powierzchni właściwej 60 m²/g
- krzemionkę syntetyczną typu Silochrom 2 o powierzchni właściwej 66 m²/g
- krzemionkę syntetyczną firmy SERVA typu o powierzchni właściwej 300 m²/g
- usieciowany polistyren: Amberlite XAD-2, rein, S=330 m²,SERVA, nr kat. 40820

^(*) W zestawieniu nie podano materiałów i odczynników wykorzystywanych do syntezy części katalizatorów przygotowywanych w czasie stażu w Instytucie Katalizy w Nowosybirsku, oznaczonych symbolem N-

- usieciowany polistyren z wprowadzonymi grupami fosfinowymi: Polymer-bound triphenylphosphine on styrene-divinylbenzene copolymer(20 % crosslinked), STREM CHEMICALS Inc., nr kat. 15-673
- trójfenylofosfinę, PPh₃, LACHEMA
- octan palladawy, Pd(OAc)₂, Alfa-Ventron, nr. kat. 88984
- chlorek palladawy cz.d.a., PdCl₂, POCh
- chlorek cynowy, SnCl₄, Johnson Matthey, nr kat. 400284
- lit, Li BDH,
- czterowodorofuran, C₄H₈O, (THF) Loba Chemie- oczyszczany przez suszenie nad CaH₂ (Fluka) i ogrzewanie z 0.5% CuCl (POCh), następnie destylację pod Ar znad świeżej porcji CaH₂ (Fluka).
- eter metylochlorometylowy, ClCH₂OCH₃, Merck, nr. kat. 820311
- kwas solny cz.d.a., HCl, POCh
- benzen, C₆H₆, POCh
- kwas mrówkowy, HCCOH, POCh
- N₂H₄ * H₂O, wodzian hydrazyny, POCh
- benzonitryl, PhCN, Fluka, nr kat. 12270
- aceton, CH₃COCH₃, POCh

2.2.6 Metody analizy

2.2.7.1 Analizy produktów reakcji modelowych

Skład mieszaniny reakcyjnej badano metodą chromatografii gazowej korzystając z chromatografów LXM-72 (dla badań przeprowadzonych w Instytucie Katalizy w Nowosybirsku), Giede 3.18, Chrom-4 oraz Hewlett-Packard 5890 seria II (dla badań przeprowadzonych w IChF PAN). Czas analizy na stosowanej aktualnie kolumnie chromatograficznej wpływał na częstotliwość poboru próbek. Również wielkość pobieranej do analizy próbki zależała od stosowanej kolumny chromatograficznej i zmieniała się w zakresie 0.001 do 0.00001 cm³.

Stosowano następujące warunki analizy, w zależności od rodzaju reakcji i używanego chromatografu:

Uwodornianie cyklopentadienu

chromatograf: LXM-72

kolumna: ftalocyjanian kobaltu na graficie, 4 mm* 1.5 m

temperatura analizy: 50°C

podział produktów i wyznaczony mnożnik korelacyjny dla detektora płomieniowo-jonizacyjnego (FID):

cyklopentan	- 25 s	1
cyklopenten	- 42 s	1.023
cyklopentadien	- 68 s	1.15

usuwanie rozpuszczalnika przez wygrzewanie w 150°C

Uwodornianie 2-butynu

chromatograf: GIEDE 3.18

kolumna: 10% EDO-1 na Chromosorbie PAW 3mm * 1.2 m

temperatura analizy: 0°C

podział produktów i wyznaczony mnożnik korelacyjny dla detektora płomieniowo-jonizacyjnego (FID):

butan	- 234 s	1.000
1-buten	- 306 s	1.015
(E)-2-buten	- 358 s	1.014
(Z)-2-buten	- 408 s	1.047
1,3-butadien	- 566 s	0.913
1-butyn	- 1283 s	0.411
2-butyn	- 2200 s	0.835

W celu uzyskania optymalnej temperatury analizy specjalnie uformowana kolumna umieszczona była poza piecem chromatografu, w naczyniu Dewara (termosie) z mieszaniną wody z lodem. Ze względu na długi czas retencji 2-butyneu oraz niemożliwość stosowania, ze względów aparaturowych programowanego grzania kolumny zastosowano specjalną procedurę analizy. Polegała ona na wykorzystaniu przerwy czasowej pomiędzy ostatnim z produktów, Z-2-butenem a surowcem 2-butyneu na wykonanie kolejnych analiz. Przy ścisłym przestrzeganiu czasowego reżimu poboru próbek można było w ten sposób uzyskać pakiet 5 do 6 analiz składu próbki, składający się z następujących po sobie kolejno "pików" produktów w poszczególnych próbkach, butanu i butenów, a następnie serię "pików" surowca, 2-butyneu, dla każdej z próbek. W ten sposób na krzywą kinetyczną składały się zespoły 5-6 punktów pomiarowych, z przerwą 50 min pomiędzy zespołami, zamiast pojedynczych punktów co 40-45 minut, jak otrzymywano wcześniej dla tego układu reakcyjnego [223].

Uwodornianie heksynów w fazie ciekłej

chromatograf: CHROM 4.2

kolumna: 10% 3,3-oksypionitryl na Chromosorbie PAW, 3 mm * 3.6 m

temperatura podziału: 100° C

podział produktów: (ze względu na brak kompletu czystych wzorców zrezygnowano z wyznaczania współczynników korekcyjnych):

n-heksan	-	31 sek
(E)-2-heksen	-	39 sek
1-heksen	-	60 sek
(Z)-2-heksen	-	67 sek
2-heksyn	-	93 sek

chromatograf: Hewlett-Packard 5890 ser.II

kolumna: KCl/Al₂O₃ 0.53mm * 25m firmy Chrompack, He 5 cm³/min

temperatura analizy: 135°C

podział produktów:

heksan	-	3.40 min
(E)-3-heksen	-	3.77 min
(Z)-3-heksen	-	3.93 min
(E)-2-heksen	-	4.21 min
1-heksen	-	4.24 min
(Z)-2-heksen	-	4.52 min
2-heksyn	-	8.01 min
3-heksyn	-	8.82 min
1-heksyn	-	13.80 min

Dysproporcjonowanie cykloheksenu

chromatograf: CHROM 4

kolumna: PhCN/AgNO₃ na Chromosorbie P/AW, 4mm * 1.2m,

temperatura podziału: 120°C

podział i wyznaczony mnożnik korelacyjny dla detektora płomieniowo-jonizacyjnego (FID):

cykloheksan	22.4sek	mnożnik	1.000
benzen	27 sek		1.387
cykloheksen	34 sek		1.286
cykloheksadien-1,3	70 sek		1.680
cykloheksadien-1,4	75 sek		1.844

chromatograf: Hewlett-Packard 5890 ser.II

kolumna: KCl/Al₂O₃, 0.53mm * 25m firmy Chrompack

temperatura podziału: 140°C

podział produktów:

benzen	6.822 min
cykloheksan	- 3.950 min
cykloheksen	- 2.967 min

2.2.7.2.1 Inne metody analityczne

Analiza elementarna

W badanych katalizatorach oznaczano zawartość palladu i fosforu (lub azotu). Analizę zawartości fosforu wykonano w Pracowni Mikroanalizy Centrum Badań Makromolekularnych PAN w Łodzi, a dla próbek serii N, w pracowni analitycznej Instytutu Katalizy SO AN ZSRR w Nowosybirsku. Analizę zawartości palladu wykonywano metodą kolorymetryczną, opierając się na metodyce opisanej w pracy Ginzburga [224], wykorzystując do pomiaru spektrofotometr SPECOL. Dokładność oznaczenia sprawdzono porównując wyniki uzyskane tą metodą z wynikami uzyskanymi metodą polarograficzną^(*) oraz klasyczną metodą wagową. Uzyskano bardzo dobrą zgodność wyników, przy zastosowaniu 10-krotniej mniejszej naważki od wymaganej w metodzie wagowej. Tą samą metodę wykorzystywano w pracowni analitycznej Instytutu Katalizy SO AN ZSRR w Nowosybirsku do próbek serii N.

Proces syntezy ligandów wiążących oraz indywidualnych kompleksów palladu kontrolowany był przez oznaczenie składu elementarnego próbek (C, H, O, Cl, N) przez Pracownię Analityczną Zakładu Metod Fizycznych i Analizy Instytutu Chemii Organicznej PAN za pomocą odpowiedniej zautomatyzowanej aparatury do analizy elementarnej.

^(*) Porównawcze analizy wykonano w Zakładzie II IChF PAN

Spektroskopia UV-Vis

Badania widm katalizatorów serii N na nośniku nieorganicznym, zakresie UV-Vis prowadzono metodą transmisyjną. Próbka katalizatora o masie około 10 mg rozcierana była z małą ilością aerosilu, a następnie prasowana w tabletkę. Tabletkę umieszczano w kuwecie kwarcowej grubości 10 mm, napelnionej czterochlorkiem węgla. Widmo transmisyjne zapisywano za pomocą spektrometru Specord UV-Vis pracowni analitycznej Instytutu Katalizy SO AN ZSRR w Nowosybirsku. Próba zmierzenia widma transmisyjnego katalizatora na nośniku polimerowym wypadła negatywnie ze względu na silną absorpcję nośnika w tym zakresie widma. Dla tego rodzaju katalizatorów możliwy jest pomiar widma odbiciowego (ang. *diffuse reflectance spectra*). Zmierzono widma odbiciowe części katalizatorów, wykorzystując spektrometr VSU-Z-P z przystawką do widm odbiciowych, w Instytucie Chemii Organicznej Bułgarskiej Akademii Nauk w Sofii. Mierzono widma katalizatorów w postaci sproszkowanej, porównując ich widma z widmem wzorca - tlenku magnezu MgO w zakresie 200-1000 nm.

Spektroskopia IR

Badania widm z zakresie podczerwieni prowadzono dla syntezowanych indywidualnych kompleksów palladu w celu potwierdzenia ich budowy, przez stwierdzenie obecności charakterystycznych pasm ligandów palladu. Obecność tych pasm lub ich brak śledzono również w widmach katalizatorów. Widma mierzono po sprasowaniu próbki roztartej z KBr lub CsJ. W przypadku próbek na nośniku polimerowym widma mierzono po sprasowaniu próbki ze sproszkowanym polietylenem lub w postaci zawiesiny w nujolu. Pomiaru wykonywano na spektrometrze Perkin-Elmer 325, część widm zmierzono przy użyciu spektrometru FT-FIR firmy Bruker w Instytucie Katalizy SO AN ZSRR w Nowosybirsku.

Dyfrakcja promieniowania rentgenowskiego XRD

Widma dyfrakcyjne mierzone były przy użyciu standardowego dyfraktometru Rigaku Denki przy wykorzystaniu promieniowania Cu K α w zakładzie Katalizy na Metalach IChF PAN.

Preparat wcierany był w porowate szkło lub umieszczany w kopertce mylarowej.

Spektroskopia fotoelektronów XPS

Metoda, ze względu na szczególnie częste wykorzystanie w 2 części pracy doświadczalnej, została dokładniej opisana w dodatku 1. W tej części metoda została wykorzystana jako uzupełniająca, jedynie dla części katalizatorów. Rejestrację widm fotoelektronowych katalizatorów badanych w tej części pracy wykonywano na spektrometrze firmy VG ESCA-3 w Instytucie Katalizy w Nowosybirsku. Próbkę katalizatorów do pomiaru przygotowano przez utarcie naważki katalizatora w moździerzu agatowym, zwilżenie jej pentanem i wtarcie tak otrzymanej pasty w oczka siatki niklowej, przymocowanej do uchwytu manipulatora. Minimalizując czas kontaktu próbek z powietrzem, starano się by czas od chwili otwarcia ampułki próżniowej do chwili wprowadzenia do komory próżniowej spektrometru był jak najkrótszy, zwykle nie przekraczał 7 minut. Do pomiaru wykorzystywano promieniowanie Al K α . Pomiar prowadzono przy ciśnieniu niższym niż $1 \cdot 10^{-8}$ mbara. W celu kalibracji widma, na powierzchnię próbki, w komorze preparatywnej, napyłano srebro. Rejestrację widma wykonywano przy pomocy komputera PDP-8E lub bezpośrednio za pomocą plotera. Kontrolę ładunku powierzchniowego prowadzono mierząc położenia linii: 1) Si 2p nośnika katalizatora, 2) C 1s zanieczyszczeń węglowych nośnika, 3) Ag 3d $_{5/2}$ srebra napyłonego na próbkę. Wyniki były zgodne z danymi literaturowymi z dokładnością ± 0.2 eV, dlatego też w celu standaryzacji wyników kalibrację wszystkich widm prowadzono przyjmując za standard położenie Si 2p = 103.6 eV (w SiO $_2$).

2.2.7.3 Badania składu ziarna katalizatora wzdłuż średnicy metodą mikrosondy rentgenowskiej

Ważnym parametrem ilościowym opisującym katalizator kompleksowy związany z nośnikiem jest stosunek molowy ligandu wiążącego (L) do metalu (M). Na podstawie jego wartości można wnioskować o strukturze katalizatora i ocenić średnią liczbę wolnych miejsc koordynacyjnych przypadających na miejsce aktywne katalizatora, która powinna w istotny sposób regulować wartości selektywności i aktywności katalizatora. Wartości stosunku L:M dostarczają zwykle wyniki analizy elementarnej, jest to jednak wartość średnia dla całego ziarna katalizatora. Jednakże, w zależności od rodzaju nośnika lub metody otrzymywania katalizatora, wartość ta może być zmienna wzdłuż przekroju ziarna. Badając metodą XPS skład powierzchni serii katalizatorów palladowych o różnych stosunkach L:M (N:Pd) określonych metodą analizy elementarnej Terasawa [225] stwierdził stałość stosunku L:M na powierzchni ziarna katalizatora, co wskazuje na nierównomierność składu wewnątrz fazy objętościowej. Natomiast Grubbs [226], analizując metodą mikrosondy rentgenowskiej związane z polistyrenem kompleksowe katalizatory rodowe, stwierdził niejednorodność rozkładu stężenia rodu wewnątrz fazy objętościowej ziarna katalizatora.

Znajomość rozkładu metalu i ligandu wzdłuż średnicy ziarna katalizatora pozwala na ocenę równomierności jego rozproszenia wewnątrz ziarna, w zależności od metody wprowadzenia ligandów wiążących na powierzchnię nośnika [227], czy też zastosowanego kompleksu metalu [226]. Inne metody pozwalają jedynie na pośrednie stwierdzenie jednorodności rozkładu metalu i ligandu. Ponieważ stosowane nośniki nieorganiczne miały bardzo nieregularne ziarna,

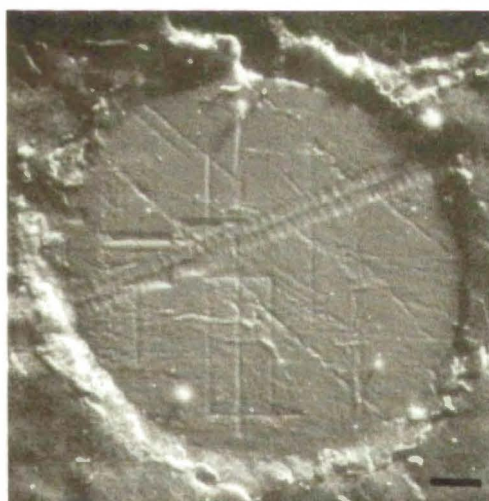
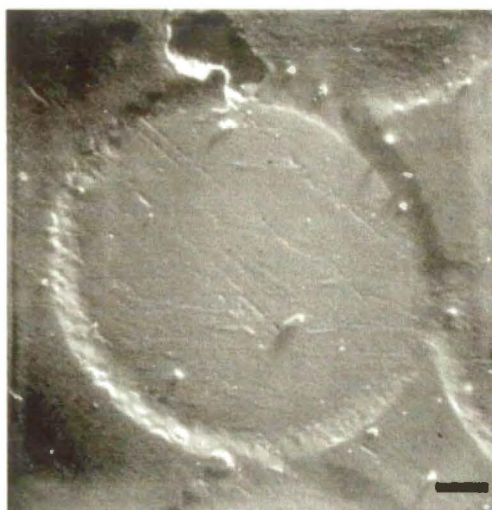
także, jak stwierdzono optycznie po wprowadzeniu kompleksu palladu, jeden z nich był bardzo niejednorodny pod względem porowatości (*), dlatego też tego typu badania miały sens dla katalizatorów na jednolitych pod względem kształtu ziarnach katalizatorów na nośnikach polimerowych takich jak usieciowany polistyren.

2.2.7.3.1 Warunki pomiaru i aparatura

Rozkład stężeń palladu i fosforu, w fazie objętościowej ziaren katalizatora na nośniku polistyrenowym, badano metodą mikrosondy rentgenowskiej stosując skaningowy mikroskop elektronowy JEOL U3 w Instytucie Fizyki Technicznej Politechniki Wiedeńskiej. Próbkę do pomiaru przygotowywano w następujący sposób: ziarno katalizatora zatapiano w chemoutwardzalnej żywicy metakrylowej Epo-Kwick firmy BUEHLER, wypełniając kawałek rurki miedzianej średnicy 12 mm i długości ok. 10 mm. Po stwardnieniu żywicy próbkę szlifowano za pomocą korundowych papierów szlifierskich (ziarnistość 1200 do 1000) na szlifierce rotacyjnej, aż do odsłonięcia możliwie największego przekroju ziaren katalizatora. Podczas obróbki nie stosowano żadnych roztworów. W celu zapewnienia dobrej przewodności powierzchni bezpośrednio przed pomiarem napyłono na nią cienką warstwę węgla. Mierzono intensywność emisyjnych linii rentgenowskich fosforu K_{α} i palladu L_{α} wzdłuż średnicy ziarna katalizatora, punktowo co 0.02 mm. Warunki pracy sondy były następujące: napięcie przyspieszające 20 kV, prąd próbki rzędu 150 nA. Ze względu na ubytki powierzchni związane z wpływem wiązki bombardującej podczas pomiaru intensywności linii L_{α} dla Pd, intensywność linii K_{α} dla fosforu mierzono wzdłuż prostej równoległej, minimalnie przesuniętej w stosunku do pierwszego pomiaru. 100-krotne powiększenie oszlifowanego ziarna

(*) *Po wysuszeniu katalizatorów otrzymanych na krzemionce typu G03 można było zaobserwować wyraźną niejednorodność zabarwienia ziaren katalizatora, spowodowaną przypuszczalnie dużymi różnicami w porowatości tych ziaren*

katalizatora przed i po pomiarze, z widocznymi śladami wiązki elektronowej przedstawiona na zdjęciach (fot.2.1÷2.4) na przykładzie katalizatorów E-23 i E-30.



Fot. .2.1÷2.4. 100-krotne powiększenie szlifu ziarna katalizatora E-23 oraz E-30, przed pomiarem oraz po pomiarze, ze śladami wiązki elektronowej

2.2.7.3.2 Procedura standaryzacji wyników

Mierzona bezpośrednio wartość intensywności jest uwarunkowana szeregiem czynników zależnych od chwilowych warunków pomiaru, dlatego też bezpośrednio porównywanie t. zw. profili dystrybucyjnych w różnych katalizatorach nie jest możliwe. Należało więc opracować procedurę standaryzacji, umożliwiającą przekształcenie zapisu intensywności rentgenowskiego promieniowania charakterystycznego danego pierwiastka na stężeniowy profil danego pierwiastka w ziarnie katalizatora. Przyjęta procedura oparta jest na uogólnionym założeniu, że stosunek pomiędzy intensywnością charakterystycznego promieniowania rentgenowskiego analizowanego pierwiastka, a jego stężeniem, jest liniowy. Szczegółowa analiza układu wykazuje, że ze względu na nierównomierność strumienia elektronów, absorpcji promieniowania rentgenowskiego, jego rozpraszania itp., występują pewne odchylenia od liniowości. Jednakże, zakładając stałość parametrów charakteryzujących liniowość w każdym pojedynczym pomiarze, powyższe założenia można przyjąć za dostatecznie wiarygodne.

Wyraźmy stosunek pomiędzy intensywnością charakterystycznego promieniowania rentgenowskiego analizowanego pierwiastka a jego stężeniem wzorem:

$$c_i = kM_i$$

gdzie c_i - stężenie lokalne danego pierwiastka w punkcie i

k - współczynnik proporcjonalności

M_i - natężenie promieniowania charakterystycznego danego pierwiastka w punkcie i [imp/min]

Dzieląc ziarno katalizatora na kolejne warstwy kuliste, możemy napisać:

ΔV - objętość warstwy kulistej
 N - liczba punktów pomiarowych wzdłuż promienia
 R - promień ziarna

$$\Delta V = 4\pi r^2 \Delta r$$

Ilość danego pierwiastka w całym ziarnie:

$$V \bar{C} = \int_0^R 4 \pi r^2 C dr$$

gdzie \bar{C} - stężenie pierwiastka średnie w całym ziarnie

Ponieważ dysponujemy punktowymi wartościami intensywności, wygodniej jest przejść do wzorów numerycznych:

$$V \bar{C} = \frac{4}{3} \pi (\Delta r)^3 C_1 + \sum_{i=1}^N 4 \pi (i \Delta r)^2 C_i \Delta r$$

wtedy podstawiając: $V = \frac{4}{3} \pi R^3$ oraz $c_i = k M_i$

otrzymamy:

$$R^3 \bar{C} = k (\Delta r)^3 (M_1 + 3 \sum_{i=1}^N i^2 M_i)$$

ponieważ $\Delta r = \frac{R}{N}$ to:

$$R^3 \bar{C} = k \left(\frac{R}{N}\right)^3 (M_1 + 3 \sum_{i=1}^N i^2 M_i)$$

skąd można wyznaczyć współczynnik proporcjonalności k

$$k = \frac{N^3 \bar{C}}{M_1 + 3 \sum_{i=1}^N i^2 M_i}$$

Po wyznaczeniu współczynnika proporcjonalności można wyznaczyć profil stężeniowy danego pierwiastka.

W analizie wyników przydatna jest znajomość rozkładu radialnego danego pierwiastka w ziarnie, to jest ułamka całkowitej ilości pierwiastka znajdującego się w danej odległości r od środka ziarna:

$$z(r) = 4\pi r^2 k i^2 M_i$$

Do obliczeń współczynnika proporcjonalności używano wartości natężenia promieniowania obliczonych jako wartość średnia dla dwóch punktów na średnicy, jednakowo odległych od środka ziarna. Procedura ta niwelowała wpływ niestabilności pracy sondy w czasie wykonywania pomiaru dla danego ziarna. Dodatkowo obliczano lokalne stosunki $P:Pd$.

2.2.8 Zakres przeprowadzonych badań

Własności katalityczne powierzchniowych kompleksów palladu zależą od wielu czynników. Należą do nich między innymi: stopień utlenienia palladu, krotność wiązania ligandu (*ang. "dentate number"*), związanego z powierzchnią nośnika, budowa powstałych struktur powierzchniowych. Badania wpływu stopnia utlenienia realizowano wiążąc z ligandem powierzchniowym kompleksy Pd^0 i Pd^{+2} . Badania wpływu krotności wiązania realizowano przez wiązanie kompleksu palladu do prostych, jednowiązących ligandów jak i do ligandów wiążących w sposób chelatowy, dwu- i trójfosfinowych. Rodzaj wiązania ligandu z atomem palladu wpływa bezpośrednio na liczbę wolnych lub związanych miejsc koordynacyjnych na miejscu aktywnym (atomie metalu lub grupie atomów), z łatwymi do wymiany dostępnymi zewnętrznymi ligandami. Badania wpływu struktury powstającego kompleksu powierzchniowego realizowano poprzez wiązanie różnych kompleksów palladu, dwujądrowych z wiązaniem Pd-Pd jak też z atomami palladu powiązanymi ze sobą jedynie mostkami chlorkowymi. Prowadzono również bezpośrednią syntezę wielojądrowych kompleksów palladu na powierzchni nośnika.

Badania struktury i własności katalitycznych tworzonych na powierzchni kompleksów palladu oraz badania zależności własności katalitycznych od struktury powierzchniowego kompleksu palladu przeprowadzono częściowo w pracowni katalizy homogennej Oddziału Katalizy Homogennej i Koordynacyjnej Instytutu Katalizy S.O. A.N. b.ZSRR przy współudziale V.A. Semikolenova oraz D.Ch. Michajłowej (*) z Zakładu Katalizy I.Ch.O. B.A.N. w Sofii. Badania struktury i własności katalitycznych tworzonych na powierzchni nośnika polimerowego jedno i wielojądrowych kompleksów palladu, określenie wpływu struktury nośnika polimerowego na własności katalityczne uzyskanych klasterów prowadzono w Zakładzie Katalizy IChF PAN.

2.2.8.1 Skład i struktura zakotwiczonych na nośniku kompleksów palladu - wyniki badań oraz ich interpretacja

Wstępne wnioski na temat struktury katalizatorów zsyntezowanych i badanych w niniejszej pracy można wyciągnąć z wyników analizy elementarnej, a zwłaszcza z analizy stosunków molowych ligandu do metalu. Najłatwiej jest analizować ligand wiążący, gdzie określenie zawartości fosforu pozwala na dość dokładne określenie stężenia ligandu wiążącego na powierzchni nośnika. W większości przypadków nie jest to możliwe dla ligandów zewnętrznych zbudowanych z fragmentów węglowodorowych. Obecność takich fragmentów również w ligandzie wewnętrznym znacznie utrudnia jednoznaczne określenie ich budowy i czyni taką analizę wątpliwą. Dlatego też powszechnie przyjęte jest określanie stosunku P: metal (lub N: metal) jako dostarczającego najwięcej informacji o strukturze kompleksu powierzchniowego.

(*) *Obecne nazwisko i adres: D.Ch. Andreeva, Instytut Katalizy BAN, Sofia*

Wyniki analizy elementarnej badanych katalizatorów, pozwalające ocenić sumaryczny stosunek L:M (ligand:metal) przedstawiono w tabelach 2.4, 2.5 i 2.6. Symbolami N oznaczono katalizatory syntezowane podczas stażu w Instytucie Katalizy w Nowosybirsku, E - katalizatory syntezowane w Zakładzie Katalizy IChF PAN.

Tabela 2.4. Wyniki analizy (patrz cz. 2.2.7.2) podstawowych składników badanych katalizatorów na nośniku nieorganicznym z fosfinowym ligandem wiążącym. Indeks przy symbolu nośnika wskazuje na rodzaj zastosowanej krzemionki syntetycznej (powierzchnię właściwą w m^2/g)

katalizator	ligand wiążący	związek palladu	P % wag.	Pd % wag.	P:Pd molowo
N-23	$(SiO_2)_{60} -P_1$	$Pd_2(DBA)_3$	0.34	0.53	2.2
N-49	$(SiO_2)_{60} -P_2$	$Pd_2(DBA)_3$	0.34	0.56	1.9
N-59	$(SiO_2)_{60} -P_3$	$Pd_2(DBA)_3$	0.50	0.54	3.15
N-25	$(SiO_2)_{60} -P_1$	$Pd(PhCN)_2Cl_2$	0.34	0.71	1.65
N-45	$(SiO_2)_{60} -P_2$	$Pd(PhCN)_2Cl_2$	0.34	0.64	1.85
N-58	$(SiO_2)_{60} -P_3$	$Pd(PhCN)_2Cl_2$	0.50	1.17	1.45
N-43	$(SiO_2)_{60} -P_2$	$Pd(PhCN)_2Cl_2$	0.34	0.90	1.3
N-26	$(SiO_2)_{60} -P_1$	$Pd_2(DBA)_3$ + $Pd(PhCN)_2Cl_2$	0.34	1.21	0.86
N-50	$(SiO_2)_{60} -P_2$	$Pd_2(DBA)_3$ + $Pd(PhCN)_2Cl_2$	0.34	1.12	1.05
N-51	$(SiO_2)_{60} -P_2$	$Pd_2(DBA)_3$ + $Pd(PhCN)_2Cl_2$	0.34	1.06	1.1
N-67	$(SiO_2)_{60} -P_1$	$[Pd(CO)(OAc)]_4 * 2$ AcOH	0.34	1.13	0.92
E-1	$(SiO_2)_{60} -P_1$	$Pd_2(DBA)_3$	0.67	0.36	6.35
E-2	$(SiO_2)_{60} -P_1$	$Pd(OAc)_2$	0.67	0.38	6.0
E-3	$(SiO_2)_{60} -P_1$	$Pd_2(DBA)_3$ + $Pd(OAc)_2$	0.67	0.59	3.54
E-7	$(SiO_2)_{66} -P_2$	$Pd_2(DBA)_3$	0.95	0.65	5.03

W tabelach 2.4 i 2.5 przedstawiono skrótowo również drogę syntezy danego katalizatora, to jest: zastosowany nośnik, ligand wiążący oraz związki palladu.

Tabela 2.5 Wyniki analizy (patrz cz. 2.2.7.2) podstawowych składników badanych katalizatorów na nośniku nieorganicznym z aminowym ligandem wiążącym

katalizator	nośnik + ligand wiążący	związek palladu	N % wag.	Pd % wag.	N:Pd molowo
E-4	(SiO ₂) ₆₆ -N	Pd ₂ (DBA) ₃	0.61	0.21	20.7
E-16	(SiO ₂) ₃₀₀ -N	PdCl ₂	1.22	0.18	48.4
E-17	(SiO ₂) ₆₆ -N	PdCl ₂	0.61	0.29	15.0
E-18	(SiO ₂) ₃₀₀ -N	Pd(OAc) ₂	1.22	0.39	22.9

Katalizator E-11 w tabeli 2.5 otrzymywano przez koordynację chlorku palladowego, rozpuszczonego w mieszaninie: etanol 99.8%-benzen (2:1) do ligandów fosfinowych wprowadzonych na powierzchnię usieciowanego polistyrenu. Syntezę pozostałych katalizatorów na nośnikach polimerowych opisano w rozdziale 2.1.4.1.

Tabela 2.6 Wyniki analizy (patrz cz. 2.2.7.2) podstawowych składników badanych katalizatorów na nośnikach polimerowych z fosfinowym ligandem wiążącym. % DWB (dwuwinylobenzenu) określa stopień usieciowania polimeru

2 % DWB			
katalizator	% wag. P	% wag. Pd	P:Pd at.
E-11	0.62	0.65	3.2
E-20	0.54	1.07	1.7
E-22	0.54	1.78	1.1
E-23	0.54	3.39	0.5
20% DWB			
katalizator	% wag. P	% wag. Pd	P:Pd at.
E-28	0.47	0.26	6.2
E-29	0.47	0.56	2.9
E-30	0.47	0.80	2

Otrzymywane katalizatory charakteryzowały się, w zależności od koordynowanego związku palladu intensywnym zabarwieniem. Intensywność i odcień zabarwienia zależał w pewnym stopniu od nośnika i rodzaju ligandów wiążących. Ogólnie, katalizatory na nośnikach nieorganicznych, otrzymane przez wymianę ligandu benzonitrylowego w $\text{PdCl}_2(\text{PhCN})_2$ z powierzchniową grupę fosfinową miały barwy od jasno żółtych do ciemno żółtych. Katalizatory otrzymywane przez koordynację octanu palladowego - jasno do ciemno brązową, katalizatory otrzymywane z $\text{Pd}_2(\text{DBA})_3$ pomarańczowe do brązowych. Katalizator otrzymany przez koordynację PdCl_2 do fosfinowanego polistyrenu ma barwę żółto-zieloną, katalizatory klasterowe, otrzymywane drogą sekwencyjnego przyłączania, na nośniku z 2% usieciowaniem zmieniały barwę w miarę zwiększania liczby atomów palladu w klastrze od jasno szarej do ciemno szarej, na nośniku 20% - od kremowej, przez jasno popielatą do niebieskawej. Katalizatory otrzymywane przez nanoszenie związków palladu na aminowaną krzemionkę (o barwie żółto-pomarańczowej) nie miały wyraźnego, czystego zabarwienia – ich barwy można było określić jako brudno-piaskową do brudno-żółtej. Bardziej precyzyjnie własności optyczne katalizatorów opartych na związkach kompleksowych określa się przy użyciu spektroskopii elektronowej [228]. Badania widm elektronowych dostarczają wielu informacji o przejściach elektronowych charakterystycznych dla grup funkcyjnych odpowiedzialnych za barwę substancji, zwanych chromoforami. Pozwalają one na obserwację oddziaływań wewnątrzcząsteczkowych (zmiany podstawników) jak i międzycząsteczkowych (np. efekt rozpuszczalnika). Pasma przejść typu *d-d* występujące w metalach przejściowych, efekt przeniesienia ładunku pozwalają na wniknięcie w subtelności struktury kompleksów metali przejściowych. Jednakże w fazie stałej widma elektronowe są mało charakterystyczne pod względem położenia i intensywności pasm. Widmo elektronowe, odzwierciedlające strukturę cząsteczki z natury jest widmem elektronowo-oscyłacyjno-rotacyjnym. Dla ciała stałego rotacje są zahamowane, natomiast składowe oscyłacyjne pasm są bardzo rozszerzone i zlewają

się z sobą. W wyniku tego obserwowane pasma elektronowe są bardzo szerokie i rozmyte, z szerokościami połówkowymi rzędu 1000 cm^{-1} . Dlatego też, a także ze względu na ograniczony dostęp do odpowiedniej aparatury, badania widm elektronowych, prezentowane w niniejszej pracy mają ograniczone zastosowanie.

Autor nie próbuje identyfikować obserwowanych pasm, ograniczając się jedynie do porównań obecności niektórych pasm w badanych katalizatorach i indywidualnych kompleksach palladu oraz do obrazowania zmian katalizatora w wyniku oddziaływania z tlenem atmosferycznym.

W tabeli 2.7 przedstawiono położenie zaobserwowanych pasm absorpcyjnych widm transmisyjnych w zakresie UV-Vis w tych katalizatorach serii N. Dla porównania zmierzono widma kompleksów palladu, nie związanych z nośnikiem, przedstawione w tabeli 2.8.

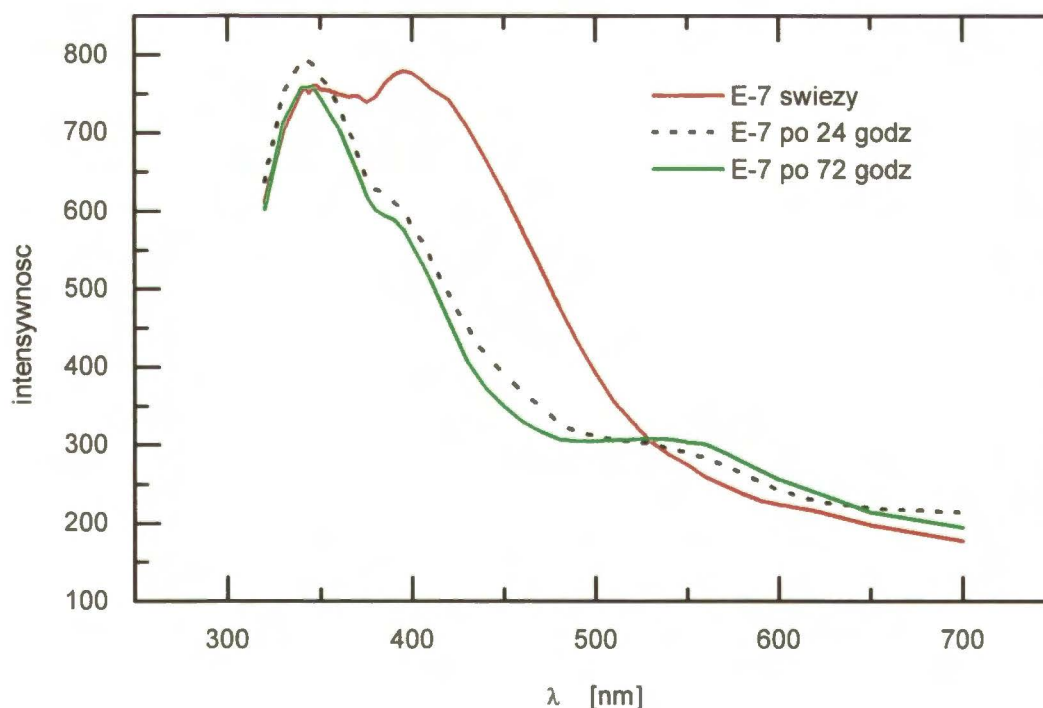
Tabela 2.7 Położenie pasm absorpcyjnych widm transmisyjnych w zakresie UV-Vis, w badanych katalizatorach serii N

katalizator	pasmo absorpcyjne w 10^3 cm^{-1}		
N-23	34.4 (słabe)	30.0 (silne)	19.0 (słabe)
N-25	34.0 (silne)		25.5 (silne)
N-43	34.0 (słabe)	29.0 (słabe)	25.5 (słabe)
N-45	34.0 (silne)		
N-49	34.0 (słabe)	27.0 (silne)	
N-58		29.5 (silne)	
N-59			25.5 (słabe)
E-4		28.5	25.6
E-7	29.4 (silne)	25.3 (silne)	18.5 (słabe)
E-11		28.5 (silne)	25.6 (średnie)
E-16		28.5	25.0
E-17	31.2 (słabe)	28.5 (silne)	24.4 (słabe)
E-18		27.7(silne)	26.0(średnie)

Tabela 2.8 Położenie pasm absorpcyjnych widm transmisyjnych w zakresie UV-Vis, w badanych kompleksach palladu

związek kompleksowy		pasmo absorpcyjne w 10^3 cm^{-1}		
A	$\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2$		29.0 (słabe)	
B	$\text{Pd}_2(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2$	34.0 (silne)	25.5 (silne)	
C	$\text{Pd}(\text{PPh}_3)_3$		29.5 (silne)	
D	$\text{Pd}_2(\text{DBA})_3$	34.0 (słabe)	30.5 (silne)	19.0 (słabe)

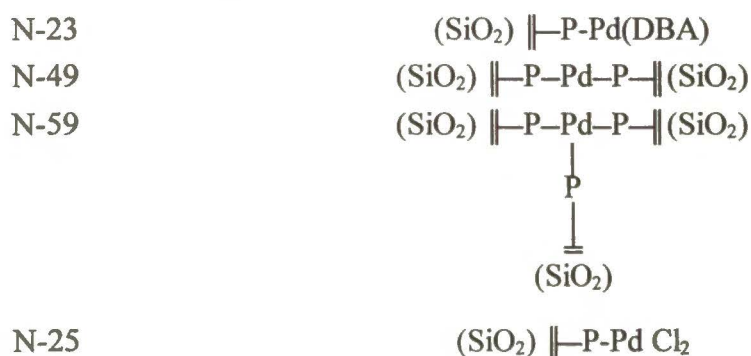
Katalizatory z ligandem fosfinowym na nośniku nieorganicznym nie są stabilne na powietrzu. Pod wpływem tlenu atmosferycznego ulega utlenieniu fosfinowa grupa wiążąca. W wyniku tego katalizator w wyraźny sposób zmienia barwę, np. katalizator E-7 zmienia barwę z fioletowej na zieloną. Zmianę widma odbiciowego tego katalizatora w zakresie UV-Vis w wyniku utleniania przestawiono przykładowo na rysunku 2.4.



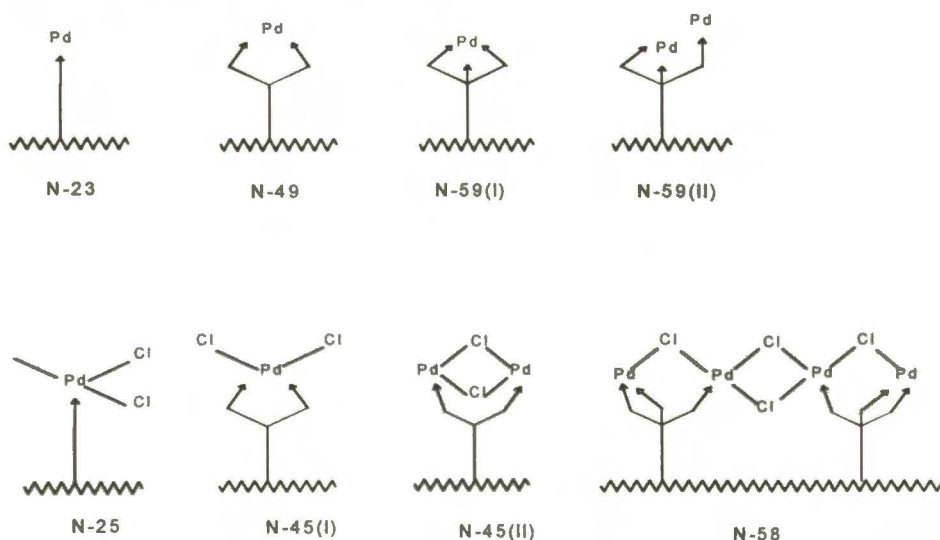
Rys 2.4 Widmo odbiciowe UV-Vis katalizatora E-7 bezpośrednio po otwarciu ampulki próżniowej, po 24 i 72 godzinach ekspozycji na działanie tlenu atmosferycznego

Efektów zmiany barwy pod wpływem powietrza atmosferycznego nie obserwowano natomiast dla katalizatora na nośniku polimerowym E-11, nawet po wielomiesięcznej ekspozycji na działanie tlenu atmosferycznego.

Analiza wynikowych stosunków molowych ligandu fosfinowego do palladu a także obecność charakterystycznych pasm absorpcyjnych w widmie transmisyjnym UV-Vis pozwoliły zaproponować następujące schematy wiązania kompleksu palladu z powierzchniowym ligandem fosfinowym:



lub przedstawiając w sposób bardziej obrazowy:



Symboliczne oznaczenia ligandów:



Pallad Pd⁰ tworzy kompleksy powierzchniowe zawierające jeden atom palladu związany z ligandem jedno- i dwufosfinowym. Nie jest tu istotne, że wyjściowy kompleks palladu jest dwujądrowy. Odległości pomiędzy atomami palladu w tym kompleksie, Pd₂(DBA)₃ są znacznie większe niż w innych znanych wielojądrowych kompleksach palladu (tabela 2.9). Są one na tyle duże, że nie można mówić o obecności wiązania międzymetalicznego w tym kompleksie i przypuszczalnie podczas koordynacji palladu do powierzchniowych ligandów fosfinowych każdy z atomów palladu łączy się z innym ligandem powierzchniowym. W przypadku ligandu trójfosfinowego, stosunek molowy P:Pd sugeruje obecność dwu równowagowych form powierzchniowych: z jednym atomem palladu N-59(I) oraz z dwoma atomami palladu N-59(II).

Tabela 2.9 Odległość pomiędzy atomami palladu w znanych wielojądrowych kompleksach palladu

Kompleks palladu	Odległość Pd-Pd w nm	Źródło literaturowe
Pd ₂ (OAc) ₂ (C ₃ H ₅) ₂	0,294	[229]
Pd ₂ (DPPM) ₂ Cl ₂	0,2699	[230]
Pd ₂ (CNCH ₃) ₆ PF ₆	0,2531	[231]
Pd ₂ (DBA) ₃	0,3245	[215, 232]
Pd ₃ {C ₃ (Ph)(<i>p</i> -MeOC ₆ H ₄) ₂ }(acac) ₂	0,2663	[233]
Pd ₄ (CO) ₄ (OAc) ₄	0,2663	[234]
[Pd ₆ Fe ₆ (CO) ₂₄] ⁴⁻	0,2810	[235]

Przy zakotwiczeniu kompleksu z Pd⁺² na nośniku z ligandem jednofosfinowym i dwufosfinowym tworzą się struktury z jednym atomem palladu skoordynowanym z jednym ligandem wiążącym (N-25, N-45(I)), analogiczne do struktur w kompleksach A i B z tabeli 2.8. Tworzenie się takich struktur z ligandem jednofosfinowym wykazał Kuznetsov [236]. Obecność słabych pasm 34 000 i 25 500 cm⁻¹ w widmie katalizatora N-45 przypuszczalnie związana jest z obecnością małej ilości substancji o strukturze zawierającej jeden atom palladu na jeden atom fosforu: N-45(II). Zakotwiczenie związku Pd⁺² na ligandzie trójfosfinowym nie

proceeds to the formation of simple structures with one palladium atom coordinated with two phosphorus atoms (N-58). Also unknown in the literature are individual, not surface-bound, palladium complexes of the type $[(PPh_3)_3PdX]^+X^-$. Results of elemental analysis and comparable intensity of absorption bands at $29\,000\text{ cm}^{-1}$ and $34\,000$ and $25\,500\text{ cm}^{-1}$ may indicate an approximate equality of concentrations of surface structures with P:Pd ratios of 2:1 and 1:1. It is possible that both structures are linked by chlorine atoms, which is often observed in multi-nuclear palladium complexes with the participation of a chloride ion.

Measurements of catalyst IR spectra in the near-infrared region were treated as a complementary identification technique. It was used to confirm the preservation of the molecular structure of anchored complexes. Observation in the IR spectrum of characteristic bands for palladium ligands, and especially characteristic bands for Pd-ligand bonding, confirms the preservation of the molecular structure in the anchoring process. Characteristic for planar palladium complexes with the general formula $PdCl_2L_2$ (L = neutral ligand) is a band corresponding to the stretching vibration of Pd-Cl. According to literature data [237], the maximum for planar palladium complexes of the type $PdCl_2L_2$ is observed in the range 334 - 357 cm^{-1} . In catalyst E-11, in which one of the palladium ligands was Cl^- , the corresponding maximum corresponding to the stretching vibration of Pd-Cl with a maximum value of 350 cm^{-1} .

For selected catalysts of the N series, IR measurements were also performed, and for XPS, and for direct comparison, the XPS spectra were also measured. It is accepted that the main component of the observed carbon $1s$ peak is carbon in phenyl groups Ph , present in every case in the ligands. Because the position of the energy maximum of this peak is well defined and amounts to 284.7 eV [238], it was used for scale calibration.

energii. Wartości energii wiązania pików Pd 3d_{5/2}, P 2s oraz Cl 2p po korekcie przedstawiono w tabelach 2.10 i 2.11. Identyfikacja stanu palladu na podstawie położenia maksimum linii 3d_{5/2} nie jest sprawą banalną. Ze względu na niedokładność używanych instrumentów, różnorodność używanych wzorców, spotykane w literaturze wartości energii wiązania Pd3d_{5/2} nawet dla metalicznego palladu zawarte są przedziale 335.0÷335.5 eV [239]. Wartości literaturowe energii wiązania Pd3d_{5/2} dla zredukowanego palladu w postaci dużych kryształitów na nośniku, a także kompleksów z Pd⁰, zawierają się w szerszym zakresie energii tj.: 334.2÷335.7 eV [240].

Tabela 2.10. Zmierzone wartości energii wiązania BE elektronów, oraz szerokości połówkowe FWHM linii C 1s i Pd 3d_{5/2} w badanych katalizatorach.

katalizator	ligand wiążący	kompleks palladu	BE C 1s [eV]	FWHM	BE Pd 3d _{5/2} [eV]	FWHM
N-23	(SiO ₂) —P ₁	Pd ₂ (DBA) ₃	284.7	2.4	336.8	3
N-25	(SiO ₂) —P ₁	Pd(PhCN) ₂ Cl ₂	284.7	2.5	337.0	3
N-49	(SiO ₂) —P ₂	Pd ₂ (DBA) ₃	284.7	2.4	336.5	2.8
N-45	(SiO ₂) —P ₂	Pd(PhCN) ₂ Cl ₂	284.7	2.3	336.6	2.8
N-26	(SiO ₂) —P ₁	Pd ₂ (DBA) ₃ + Pd(PhCN) ₂ Cl ₂	284.7	2.5	337.0	3.7
N-50	(SiO ₂) —P ₂	Pd ₂ (DBA) ₃ + Pd(PhCN) ₂ Cl ₂	284.7	2.3	336.6	3.5
N-59	(SiO ₂) —P ₂	Pd ₂ (DBA) ₃	284.7	2.4	336.6	2.6
N-58	(SiO ₂) —P ₃	Pd(PhCN) ₂ Cl ₂	284.7	2.6	337.5	2.8
N-67	(SiO ₂) —P ₂	[Pd(CO)(OAc)] ₄ * 2 AcOH	284.7	2.4	336.8	4.3
E-11	(PS) —P ₁	Pd ₂ (DBA) ₃	284.7	2.3	337.6	2.3
E-28	(PS) —P ₁	Pd(PhCN) ₂ Cl ₂	284.7	2.4	338.0	2.8
E-30	(PS) —P ₁	(Pd ₃)	284.7	2.3	337.5	3.7

Jeszcze szerszy zakres wartości energii wiązania obserwowany jest dla związków palladu Pd⁺² BE=336.7÷340.3 eV. Położenie maksimum zależy od stopnia elektroujemności ligandów

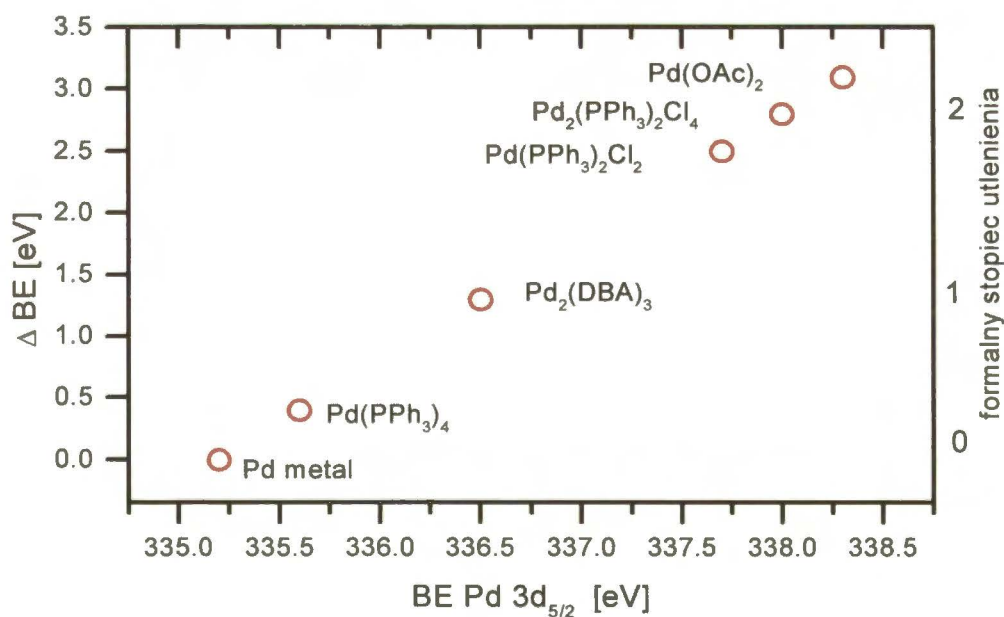
oddziaływujących z jonem Pd^{+2} . Teoretyczne podejście wiąże położenie maksimum z ładunkiem (gęstością elektronową) na atomie pierwiastka metalicznego. Stwierdzono [241], że ładunek, obliczony półempiryczną metodą AM1, związany jest liniową funkcją z położeniem maksimum energii wiązania.

Tabela 2.11 Zmierzone energie wiązania elektronów oraz szerokości połówkowe głównych linii w modelowych kompleksach palladu (w eV).

kompleks Pd	C 1s	FWHM	Pd 3d _{5/2}	FWHM	P 2s	FWHM	Cl 2p	FWHM
$\text{Pd}_2(\text{DBA})_3$	284.7	1.9	336.5	1.9	-		-	
$\text{Pd}(\text{PhCN})_2\text{Cl}_2$	284.7	2.9	338.2	2.9	-		198.0	3.0
$\text{Pd}(\text{OAc})_2$	284.7	2.3	338.3	2.5	-		-	
$\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2$	284.7	1.7	337.7	1.6	188.6	2.4	197.9	2.6
$(\text{PPh}_3)_4\text{Pd}$	284.7	1.7	335.6	1.65	188.4	2.3	-	
$\text{Pd}_2(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_4$	284.7	1.8	337.8	1.6	188.6	2.5	197.9	1.8

Najwięcej problemów stwarzają formy palladu, o wartości energii wiązania pomiędzy zakresami palladu metalicznego a Pd^{+2} . Niewielka jest znajomość chemii związków Pd^+ [242]. Dlatego też obserwowane formy palladu o energii wiązania sugerującej formalny ładunek na atomie palladu niższy niż +2 określane są jako „electron deficient” i zapisywane symbolem $\text{Pd}^{\delta+}$ lub Pd^+ . Taki stan poziomów elektronowych palladu wywołany jest przez ligandy otaczające atom palladu o specyficznych własnościach „donorujących”. Podobny efekt wywołuje sąsiedztwo innych atomów palladu, w liczbie nie pozwalającej na utworzenie wspólnego pasma przewodnictwa. Efekt zmiany stanu elektronowego w małych klastrach palladu jest intensywnie badany od szeregu lat. Znajomość związków Pd^+ , w niewielkiej liczbie prezentowanych w specjalistycznej monografii Maitlisa jest niewielka, więc można by przypuszczać, że autorzy często obawiają się zdefiniować otrzymane związki palladu ze złożonymi ligandami organicznymi jako związki Pd^+ i używają podwójnego określenia „forma $\text{Pd}^{\delta+}$ lub Pd^{+} ” [243,244]. Jednakże prace te dotyczą związków palladu z makroligandami

polimerowymi. Jak wspomniano wcześniej, w układach z polimerami można spodziewać się pewnego rodzaju stabilizacji małych klastrów palladu i niezdecydowanie autorów wynika z niemożliwości wyizolowania i odróżnienia tych form. Inna sytuacja występuje w badanych przez autora niniejszej rozprawy kompleksach palladu, używanych jako prekursorzy otrzymywanych katalizatorów. W zestawionych w tabeli 2.9 zmierzonych wartości energii wiązania elektronów Pd 3d_{5/2} w stosowanych kompleksach palladu najniższą energię wiązania elektronów Pd 3d_{5/2} znaleziono dla kompleksu Pd⁰ - Pd(PPh)₄, a mianowicie 335.6 eV, a najwyższą dla Pd(OAc)₂ - 338.3 eV. Przesunięcie maksimum wynosi około 2.7 eV na dwie jednostki stopnia utlenienia palladu. Oczywiście, nawet z formalnie jednakowym stopniem utlenienia położenie maksimum linii Pd 3d_{5/2} zmienia się w zależności od stopnia elektroujemności ligandów. Graficznie przesunięcie maksimum linii Pd 3d_{5/2} dla badanych kompleksów palladu przedstawiono na rys. 2.5. Energia wiązania elektronów Pd3d_{5/2} w stosowanym kompleksie Pd₂(DBA)₃ odbiega swoją wartością od energii wiązania dla innych znanych kompleksów Pd⁰.



Rys 2.5 Przesunięcie maksimum linii Pd 3d_{5/2} w badanych kompleksach palladu w zależności od formalnego stopnia utlenienia

Na podstawie wykresu 2.5 można oszacować wartość ładunku na atomie palladu w tym kompleksie na ok. 0.7 jednostki elektronowej, powstałego przypuszczalnie w wyniku przeniesienia części elektronów z atomu palladu na ligand. Dlatego też należało by nie zaliczać kompleksu $\text{Pd}_2(\text{DBA})_3$ do grupy kompleksów palladu zero wartościowego, jak przyjmuje się dotąd w literaturze, lecz uznać go za kompleks palladu jednowartościowego Pd^+ . Z tabel 2.8 i 2.9 wynika, że położenie maksimum linii $\text{Pd } 3d_{5/2}$ na nośniku nieorganicznym, niezależnie od ligandu wiążącego oraz stopnia utlenienia palladu w wyjściowym kompleksie, mieści się w wąskim przedziale 336.5÷337.5 eV. Jest to zakres pomiędzy zakresem charakterystycznym dla palladu metalicznego i związków Pd^0 : 335.3÷335.6 eV, a zakresem charakterystycznym dla związków Pd^{+2} z podobnymi ligandami Cl i grupami fosfinowymi: 337.6÷339.1 eV.

Porównując powyższe zakresy z rysunkiem 2.5 można wnioskować, że atom palladu w kompleksach związanych poprzez ligand fosfinowy z nośnikiem nieorganicznym ma formalny ładunek równy +1 lub nieco wyższy od +1. W takim zakresie energii wiązania elektronów mieszczą się również znane dwujądrowe kompleksy palladu z wiązaniem Pd-Pd [245]. Należało by więc opisać je jako związki zawierające „formę $\text{Pd}^{\delta+}$ lub Pd^{+} ”. Zastosowanie ligandu fosfinowego posiadającego zarówno niezapełnione orbitale akceptorowe dla elektronów π , jak i parę elektronów zdolnych do tworzenia silnych wiązań σ , pozwala na stabilizację zarówno wysokich jak i niskich stopni wartościowości palladu. Zmierzone szerokości połówkowe pików $\text{Pd } 3d_{5/2}$ sugerują, że są to maksima złożone. Jednakże brak zapisu cyfrowego wyników podczas wykonywania tych pomiarów nie pozwoliło na wiarygodne rozplatanie uzyskanych widm. Dlatego też należy stwierdzić, że w otrzymanych układach katalitycznych obecnych jest więcej niż jedna forma palladu. Dla porównania, zmierzono również widmo konwencjonalnego katalizatora Pd/SiO₂ (zawierającego 1 % wag. palladu o średniej wielkości krystalitów metalu ok. 8 nm (7.6 nm wg XRD, 8.5 nm z sorpcji

H₂), otrzymanego przez impregnację nośnika roztworem PdCl₂, a następnie redukcję w strumieniu wodoru) uzyskując: BE Pd 3d_{5/2} = 335.3 eV, FWHM = 2.8 eV.

Idąc od zakotwiczonych kompleksów indywidualnych do syntezowanego klasteru (N-26, N-50) oraz nanoszonego klasteru Pd₄ (N-67), obserwuje się wzrost szerokości połówkowych linii Pd 3d_{5/2}. Nie można tłumaczyć tego dodatkową fluktuacją ładunku powierzchniowego podczas pomiaru, gdyż mierzone szerokości połówkowe linii innych pierwiastków (Si 2p, C 1s, O 1s) nie zmieniały się pozostając w przedziale wartości 2.4÷2.5 eV. Możliwym wyjaśnieniem jest założenie, że obserwowane maksima Pd 3d_{5/2} klasterów są superpozycją stanów atomów palladu, które można zinterpretować jako Pd^{δ+} (Pd⁺) i Pd⁺². Na podstawie zapisu graficznego złożonych widm^(*), nie można było rozdzielić w sposób jednoznaczny energii maksimów obserwowanych w zmierzonych widmach, zwłaszcza uwzględniając nakładanie się również maksimów linii Pd 3d_{3/2} z liniami Pd 3d_{5/2}. Rezultat taki można wyjaśnić, zakładając obecność na powierzchni kilku (2,3) konkurujących klasterów, związanych lub nie z innymi ligandami niż fosfinowe, powstających na powierzchni razem z tworzeniem się wiązania Pd-Pd.

Widma katalizatorów z Pd₃ (N-50) i Pd₄ (N-67) różnią się zasadniczo jedynie szerokością połówkową, co sugeruje, że stwierdzone zmiany własności katalitycznych uwarunkowane są budową geometryczną klasteru a nie jego strukturą elektronową.

Oprócz szczegółowych badań widma w regionie Pd 3d, zmierzono również linie fosforu, P 2p. Pomiar linii Cl 2p uznano za niemiernodajny z powodu znacznej zawartości Cl w używanym nośniku^(**). Położenie maksimum linii P 2p dla badanych katalizatorów oraz związków indywidualnych przedstawiono w tabeli 2.12. Położenia maksimum P 2p dla

(*) Ze względu na awarię komputera podczas wykonywania pomiarów prezentowanych widm próbek katalizatorów w Instytucie Katalizy w Nowosybirsku, widma zapisywane były jedynie w sposób graficzny przy wykorzystaniu plotera, bez rejestracji widma w postaci cyfrowej.

(**) krzemionka syntezowana była z SiCl₄

indywidualnych fosfinowych kompleksów palladu wynoszą 131.2 ± 0.2 eV, dla zakotwiczonych kompleksów palladu 131.4 ± 0.2 eV. Są one praktycznie zgodne - różnice mieszczą się w granicach dokładności pomiaru. Znacznie odbiega swą wartością wynik uzyskany dla fosfinowanego nośnika, bez zakotwiczonego kompleksu palladu. Wprowadzenie palladu na ten nośnik, to znaczy utworzenie wiązania P-Pd, powoduje obniżenie wartości energii wiązania BE P 2p o około 1.8 eV. Ponieważ wzrost energii wiązania BE elektronu związany jest zawsze z obniżeniem gęstości elektronowej na danym atomie, to obserwowany efekt może sugerować tworzenie się słabego wiązania fosforu z powierzchnią SiO_2 ,

Tabela 2.12 Maksima energii wiązania elektronów P 2p oraz szerokość połówkowa dla badanych katalizatorów z ligandem dwufosfinowym, indywidualnych fosfinowych kompleksów palladu oraz nośnika z ligandem dwufosfinowym

związek/katalizator		BE P 2p [eV]	FWHM [eV]
	$\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$	131.1	2.6
	$\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2$	131.4	2.7
	$\text{Pd}_2(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_4$	131.2	2.8
	$(\text{SiO}_2) \text{---P}_2$	133.2	3.0
N-49	$(\text{SiO}_2) \text{---P}_2 + \text{Pd}_2(\text{DBA})_3$	131.5	2.6
N-45	$(\text{SiO}_2) \text{---P}_2 + \text{Pd}(\text{PhCN})_2\text{Cl}_2$	131.7	3.0
N-50	$(\text{SiO}_2) \text{---P}_2 + \text{Pd}_2(\text{DBA})_3 + \text{Pd}(\text{PhCN})_2\text{Cl}_2$	131.4	2.5

z częściowym przeniesieniem ładunku na nośnik. Łańcuch węglowy, na którego końcu znajduje się atom fosforu, jest dostatecznie elastyczny aby umożliwić utworzenie takiego wiązania.

Wprowadzenie palladu może prowadzić do deformacji tego łańcucha i rozerwania wiązania P-OH. Niska gęstość elektronowa na atomie fosforu może być kompensowana przez przeniesienie elektronów z atomu palladu na atom fosforu. Tłumaczyłoby to obserwowany efekt wzrostu energii wiązania Pd $3d_{5/2}$ podczas wiązania kompleksu Pd₂(DBA)₃ z fosfinowanym nośnikiem.

2.2.8.2 Własności katalityczne zakotwiczonych kompleksów palladu

Do badań aktywności katalitycznej katalizatorów serii N stosowano, jako reakcję testową, uwodornianie cyklopentadienu (CPD). Przykładowy przebieg reakcji przedstawiają rysunki 2.6 - 2.11. Wyznaczone szybkości reakcji uwodorniania cyklopentadienu A oraz cyklopentenu (CPE) B w molach CPD(CPE) na gramoatom Pd na minutę przedstawiono w tabeli 2.13. Dla porównania przedstawiono również wyniki uzyskane dla standardowego "metalicznego" katalizatora palladowego, N-71, otrzymanego przez impregnację tego samego nośnika, lecz bez wprowadzonych powierzchniowych ligandów fosfinowych (dyspersja po redukcji wodorem w 573 K = 30%)

Z analizy powyższych wyników wynika że najwyższą aktywność w uwodornianiu CPD wykazują katalizatory na nośniku z ligandem jednofosfinowym, (SiO₂) ||-P₁, przy czym katalizator z Pd⁰ przewyższa aktywnością katalizator metaliczny.

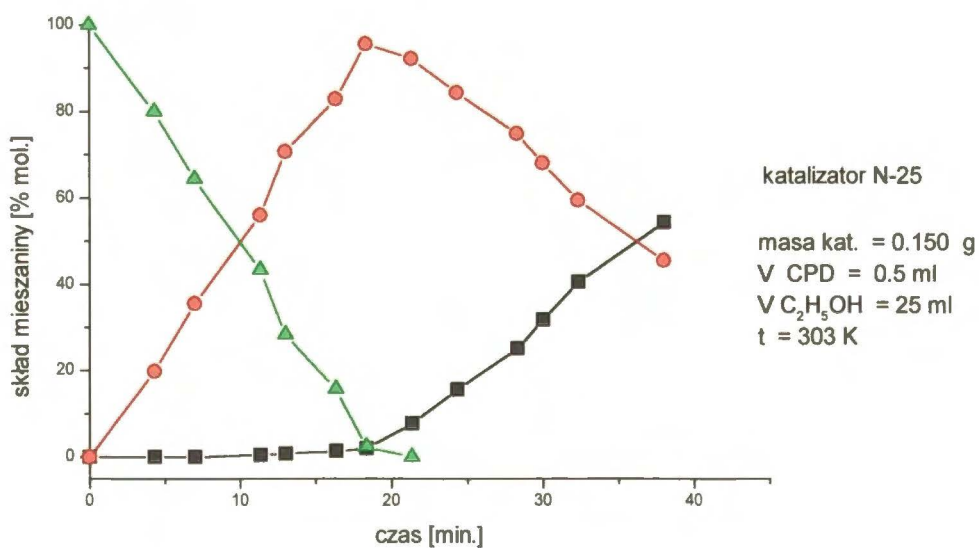
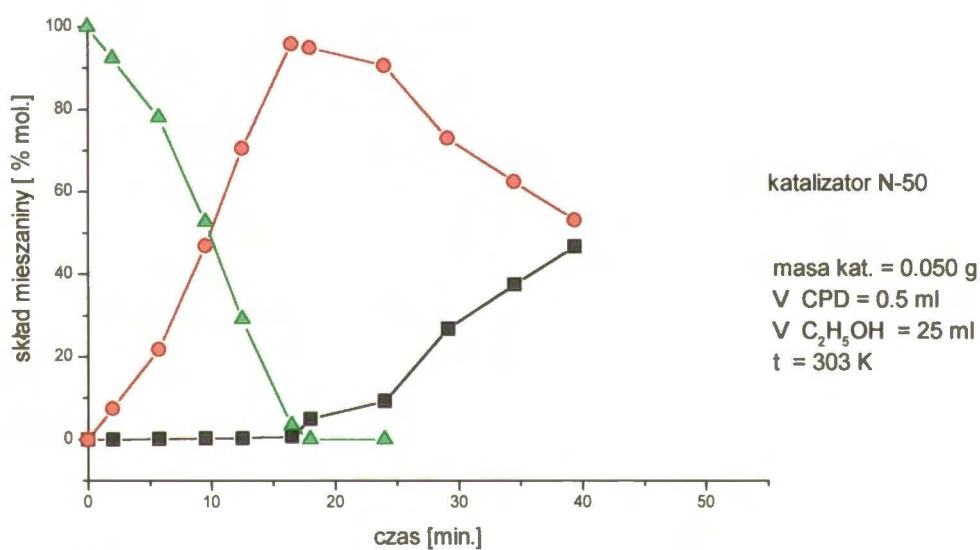
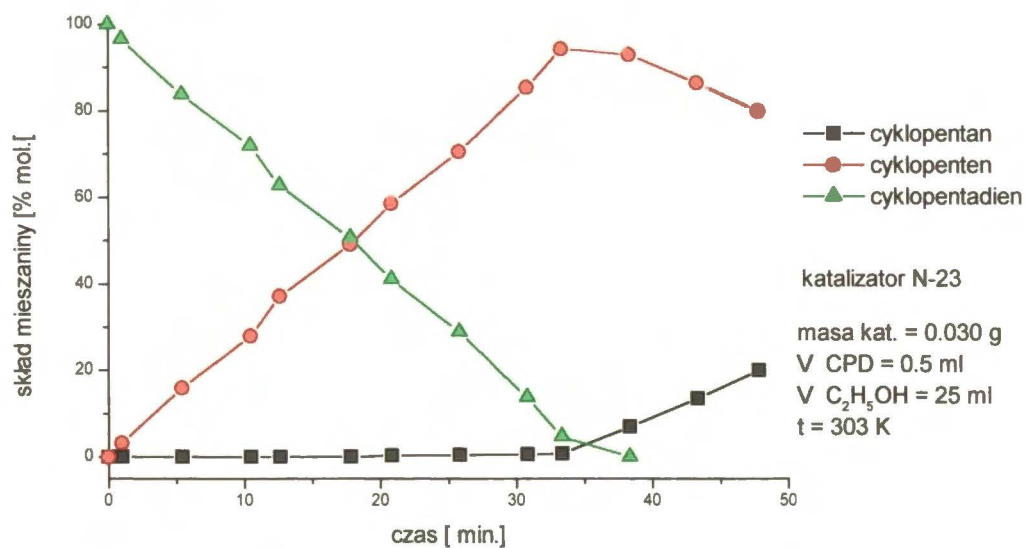
Kompleks Pd⁰ z (SiO₂) ||-P₂ (N-49) jest zupełnie nieaktywny, natomiast z (SiO₂) ||-P₃ (N-59) wykazuje niewielką aktywność, spowodowaną przypuszczalnie pewną domieszką monofosfinowego kompleksu palladu, potwierdzoną wynikami analizy elementarnej (P:Pd=3.15). Wszystkie badane katalizatory cechują się wysoką selektywnością uwodorniania

do cyklopentenu, wynoszącą 96-98% przy pełnej konwersji CPD. Można natomiast zauważyć pewne korelacje pomiędzy stosunkiem A/B a strukturą powierzchniowych kompleksów.

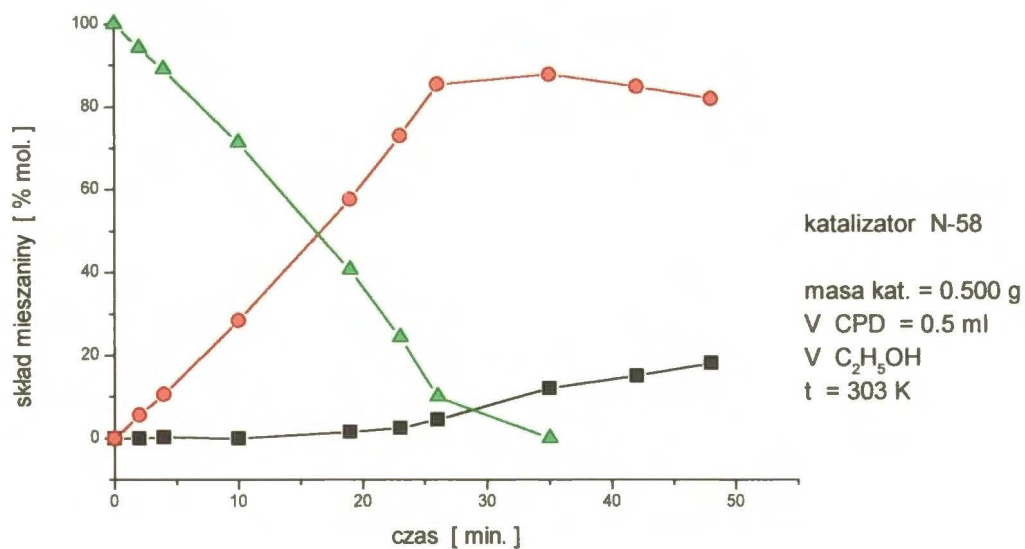
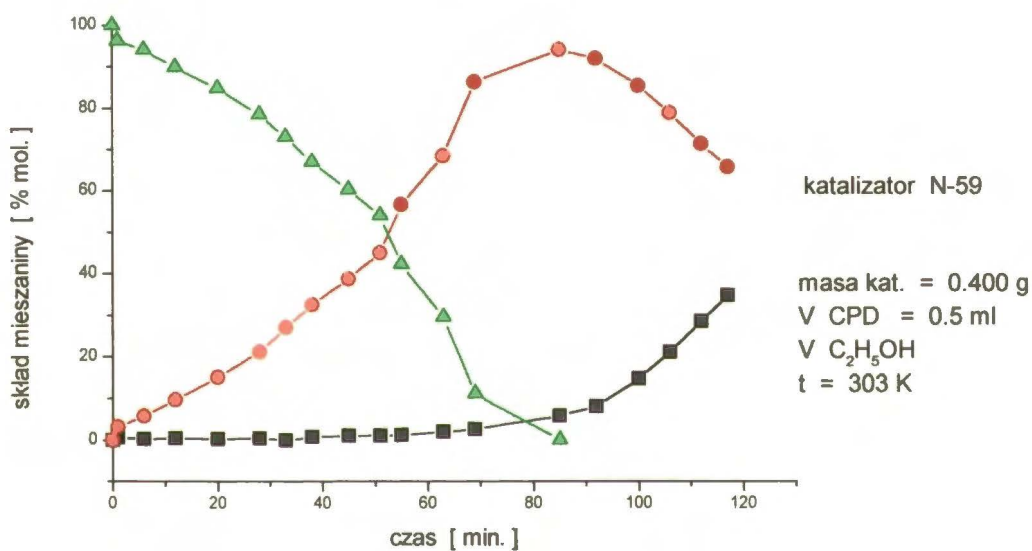
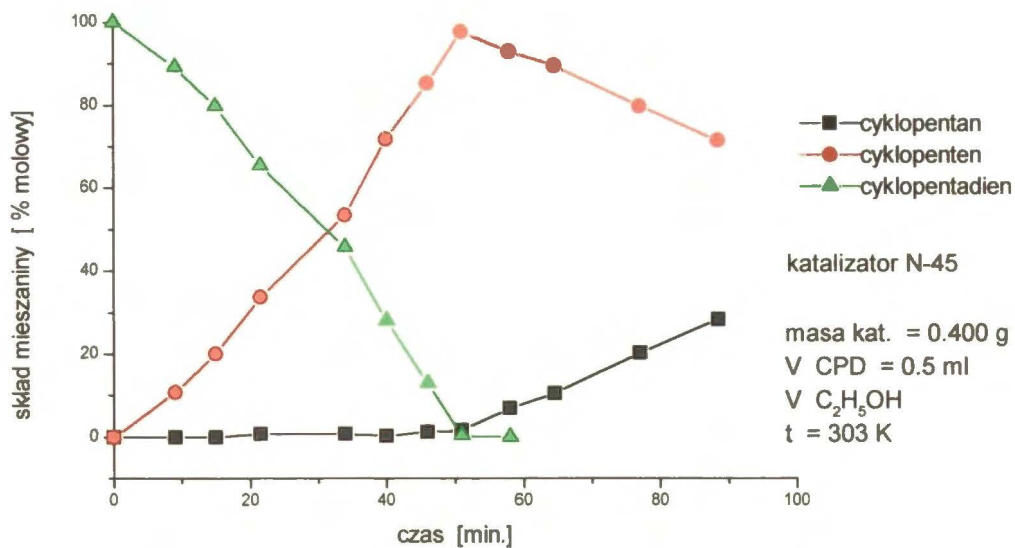
Tabela 2.13 Szybkości uwodorniania CPD i CPE

katalizator	A	B	A:B
N-23	109.6	52.2	2.1
N-49	0	0	
N-59	6.5	3.8	1.7
N-25	32.7	17.9	1.9
N-45	5.7	1.7	3.4
N-58	4.7	0.8	5.9
N-43	13.8	2.9	4.8
N-50	92.6	17.9	5.3
N-51	25.3	24.7	1.02
N-67	2.4	12.0	0.2
N-71	86.0	35.5	2.4

Wszystkie zakotwiczone jednojądrowe kompleksy palladu mają stosunek A/B zbliżony do wartości charakterystycznej dla metalicznego palladu (N-71), zawarty w zakresie 1,8÷2,2. Natomiast katalizatory o powierzchniowych strukturach dwujądrowych (N58), a także z domieszką takich struktur (N-45) charakteryzują się znacznie wyższą wartością tego stosunku, w zakresie 4÷5, niezależnie od tego czy jest to kompleks palladu Pd⁺ czy Pd⁺². Natomiast dla kompleksów z wiązaniem Pd-Pd obserwuje się niską wartość tego stosunku. Można założyć, że wysoka wartość stosunku dla mostkowych kompleksów dwujądrowych związana jest z możliwością łatwiejszej aktywacji cząsteczki CPD w porównaniu do CPE, dzięki wykorzystaniu obu wiązań podwójnych CPD do koordynacji z zakotwiczonym kompleksem. Katalizatory serii E, zarówno na fosfinowanej jak i aminowanej krzemionce testowano w

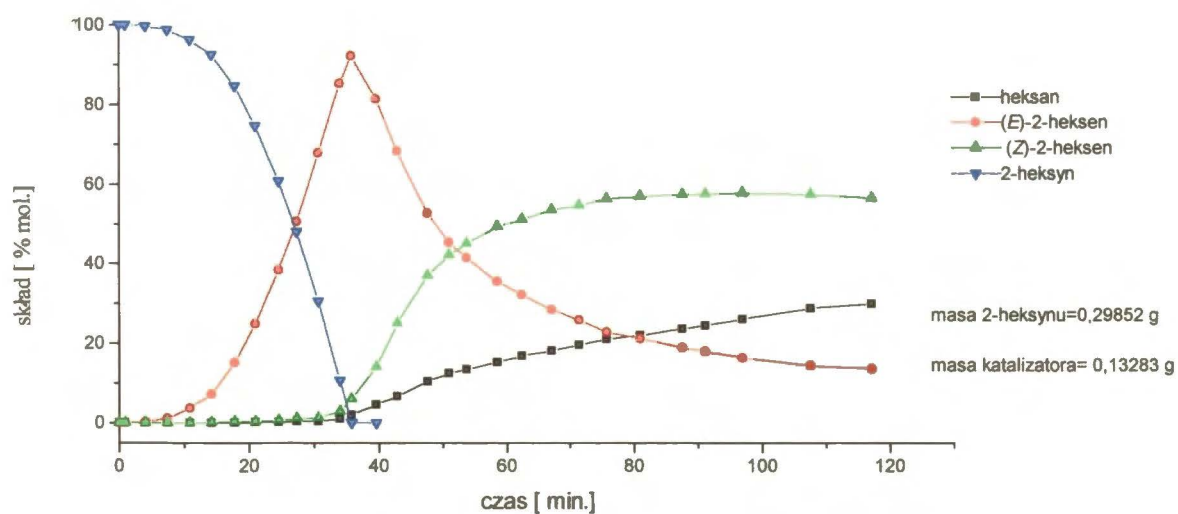


Rys. 2.6 - 2.8 Przykładowy przebieg reakcji uwodorniania cyklopentadienu

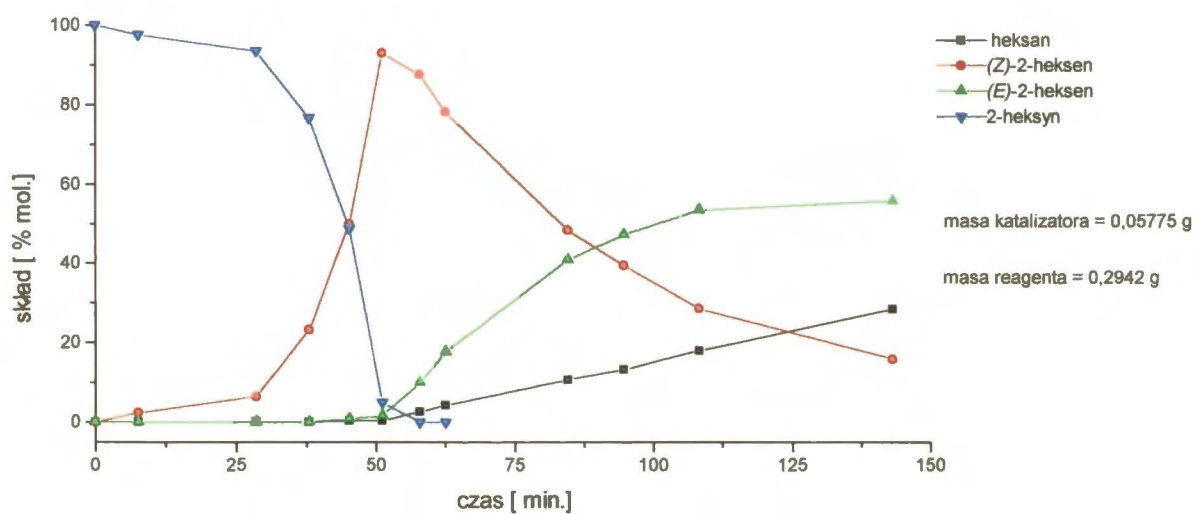


Rys. 2.9 - 2.11 Przykładowy przebieg reakcji uwodorniania cyklopentadienu

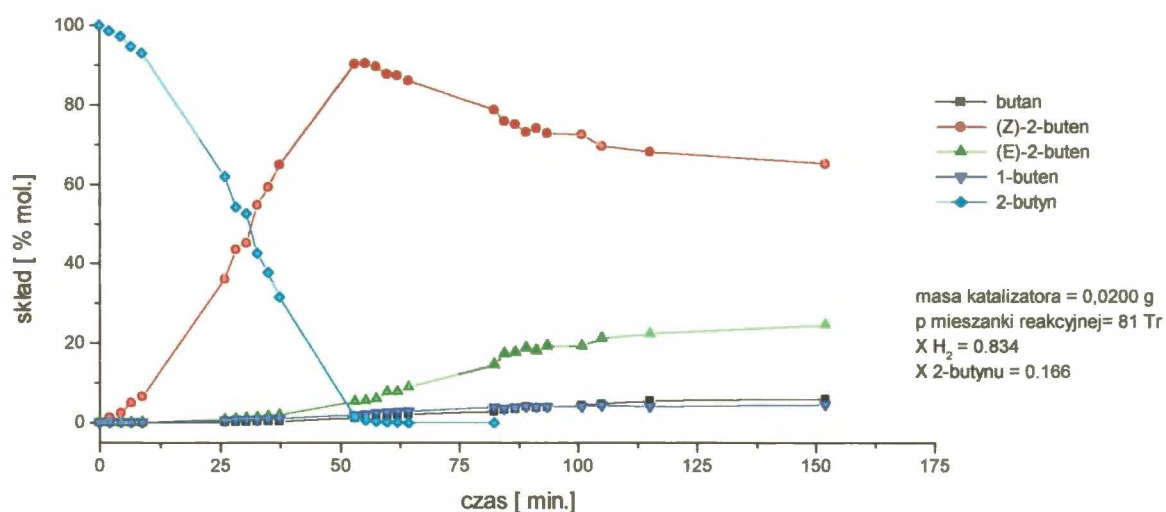
reakcji uwodorniania 2-heksynu w fazie ciekłej oraz 2-butyne w fazie gazowej. Oba typy katalizatorów, niezależnie od wprowadzonego związku palladu wykazywały wysoką stereoselektywność w kierunku otrzymywania izomeru (Z)-2 (*cis*). Przykładowy przebieg reakcji na wybranych katalizatorach przedstawiono na rysunkach 2.12÷2.13. Jak widać z przebiegu krzywych kinetycznych, jest to selektywność „punktowa”, tzn. osiągnięta w danym momencie przebiegu reakcji. Dla uwodorniania węglowodorów z wiązaniem $-C\equiv C-$ osiągnięcie maksimum selektywności w kierunku izomeru (Z) zbiega się z uwodornieniem ostatnich cząsteczek z wiązaniem $-C\equiv C-$, po ich całkowitym uwodornieniu do (Z)- $C=C-$, rozpoczynają się reakcje izomeryzacji wiązania podwójnego oraz jego całkowitego uwodorniania do wiązania nasyconego $-C-C-$. Wynika ona z termodynamiki adsorpcji reagentów na aktywnym miejscu katalizatora: najsilniej adsorbują się alkiny i dopiero po ich całkowitym uwodornieniu dostęp do miejsc aktywnych uzyskują alkeny. Charakter miejsca aktywnego wpływa na dominujący kierunek dalszego przebiegu reakcji: izomeryzacji izomeru (Z)- $C=C-$ do (E)- $C=C-$ lub jego dalszego uwodornienia. Z praktycznego punktu widzenia znacznie bardziej korzystna jest selektywność **trwała**, polegająca na katalizowaniu przez aktywne miejsca katalizatora jedynie jednego etapu reakcji, stereoselektywnego uwodorniania $-C\equiv C-$ do (Z)- $C=C-$ i zatrzymaniu przebiegu reakcji po zakończeniu lub przynajmniej znaczącym zwolnieniu przebiegu dalszych reakcji. Najbardziej zbliża się do takiego idealnego przebiegu katalizator E-3 (rys.2.14), otrzymywany przez sekwencyjne przyłączanie kolejnych związków Pd (tabela 2.4). Po osiągnięciu maksymalnej selektywności uwodornienia do (Z)-2-buteny obserwowana jest powolna izomeryzacja do (E)-2-buteny oraz minimalna szybkość pełnego uwodornienia (ok. 2% butanu po 150 min. reakcji). Katalizatory na nośniku fosfinowanym zachowują charakter przebiegu krzywych kinetycznych przy prowadzeniu kolejnych reakcji na tej samej porcji katalizatora, tracąc jedynie w minimalnym stopniu aktywność (ok. 5 %). Natomiast katalizatory na aminowanej krzemionce tracą swą selektywność w kierunku izomeru (Z) po



Rys. 2.12 Przykładowy przebieg uwodorniania 2-heksynu na katalizatorze E-11



Rys.2.13 Przykładowy przebieg uwodorniania 2-heksynu na katalizatorze E-17



Rys.2.14 Przykładowy przebieg reakcji uwodorniania 2-butylnu na katalizatorze E-3

pierwszym przebiegu reakcji. Równocześnie zmieniają barwę na czarną, co wskazuje na rozerwanie wiązania N-Pd podczas przebiegu reakcji oraz powstawanie w tych warunkach krystalitów palladu o charakterze metalicznym. Jest to zgodne z późniejszymi obserwacjami innych badaczy, którzy stwierdzili, że dla zachowania struktury powierzchniowego kompleksu palladu związanego poprzez atom azotu, wymagany jest ligand wiążący o charakterze chelatowym, mającym przynajmniej dwa miejsca wiązania z atomem palladu [246].

Katalizatory powyższe testowano również w reakcji dysproporcjonowania cykloheksenu, wymagającej minimum 3-atomowego palladowego miejsca aktywnego. Warunki prowadzenia reakcji przedstawiono w rozdziale 2.1.5.4. Wszystkie katalizatory serii N oraz E (z ligandami fosfinowymi) były nieaktywne w tej reakcji, lub też aktywność ich była minimalna, np. na poziomie 2% przereagowania w czasie 45 minut prowadzenia reakcji.

Ponieważ klasyczny katalizator „metaliczny” (N-71) w tych warunkach daje ponad 90% przereagowania, można przyjąć, że w badanych katalizatorach nie ma wytrąceń metalicznych lub zespołów palladowych większych niż Pd₂. Aktywność w tej reakcji stwierdzono natomiast dla katalizatorów serii E z ligandami aminowymi, sięgała ona 30 do 50% przereagowania, co również potwierdza tezę o niestabilności powierzchniowego kompleksu palladu. Aktywność w tej reakcji stwierdzono również dla katalizatorów klasterowych na nośniku polimerowym, otrzymywanych metodą sekwencyjnej dobudowy kolejnych atomów palladu do zakotwiczonych kompleksów.

Wyniki testowania tych katalizatorów w postaci stopnia przereagowania cykloheksenu po 45 minutach, przedstawione zostały w tabeli 2.14. Własności katalityczne tej serii katalizatorów badano również w reakcji uwodorniania 2-butyne w fazie gazowej. Przebieg reakcji dla końcowych katalizatorów każdej z dwu serii przedstawiają wykresy kinetyczne (rys. 2.15 i 2.16). Wyliczone wartości liczbowe aktywności (TOF) definiowanej jako liczbę jednostkowych aktów reakcji na jednym atomie palladu w czasie 1 sekundy oraz selektywności w kierunku

wiązania podwójnego C=C, oraz stereoselektywności w kierunku izomeru (Z)-C=C przedstawiono w tabeli 2.15.

Tabela 2.14 Aktywność katalizatorów na fosfinowanych nośnikach polimerowych w reakcji dysproporcjonowania cykloheksenu (warunki reakcji - część 2.2.5.4)

katalizator	stopień przereagowania
E-11	0 %
E-20	0 %
E-22	2 %
E-23	94 %
E-28	0 %
E-29	4 %
E-30	98 %

Tabela 2.15 Aktywność i selektywność badanych katalizatorów w reakcji uwodorniania 2-butynu. Warunki prowadzenia reakcji patrz część 2.2.5.3

Katalizator	E-23	E-30
aktywność (TOF) (w przeliczeniu na atom Pd)	1247	36
selektywność w kierunku C=C ^{a,c}	70%	96.5%
selektywność w kierunku izomeru (Z) C=C ^{b,c}	25%	93%

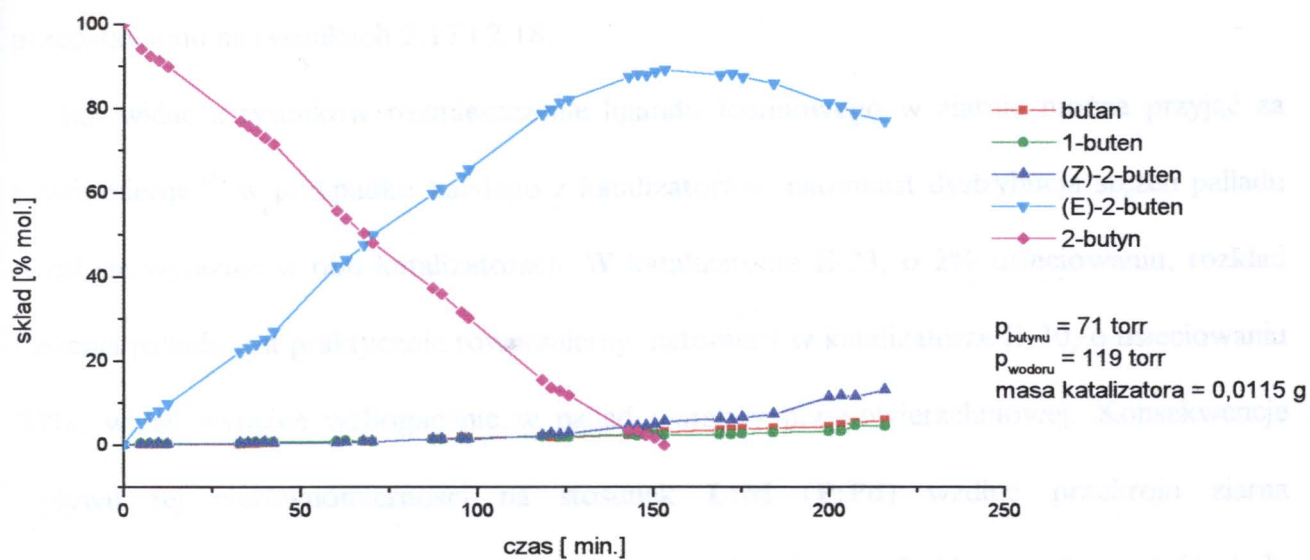
^a Selektwność w kierunku C=C definiowano jako: $100\% \cdot \% \text{ alkanu} / (\% \text{ alkenu} + \% \text{ alkanu})$

^b Selektwność w kierunku izomeru (Z) C=C definiowano jako:

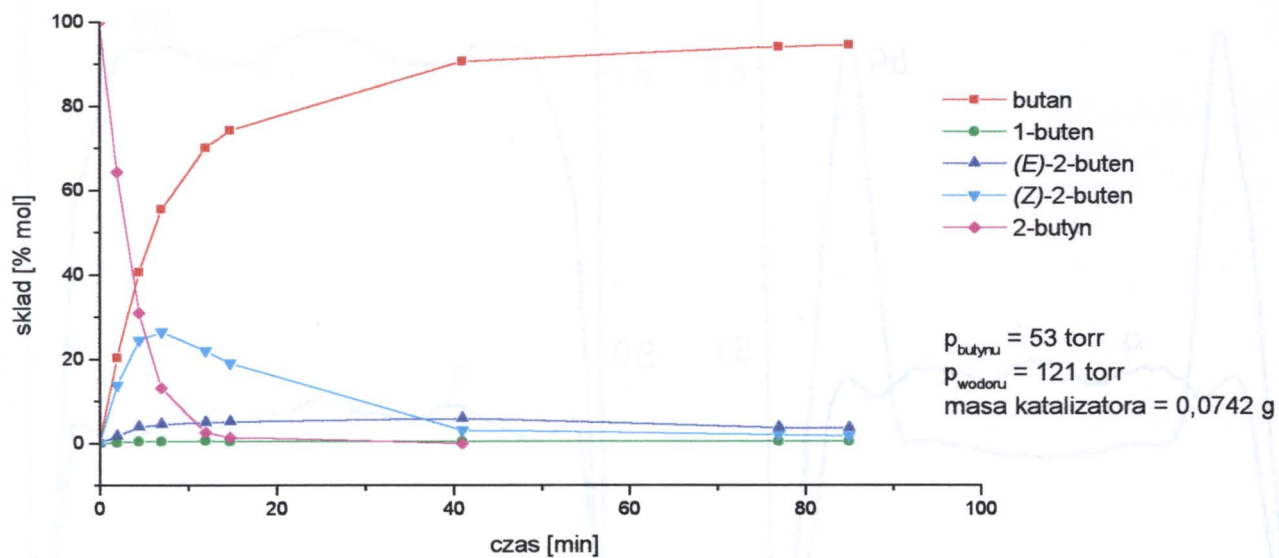
$100\% \cdot \% (\text{Z})\text{-2-butenu} / (\% \text{ alkenu} + \% \text{ alkanu})$

^c Mierzono dla 95 % przereagowania 2-butynu

Obserwowane różnice we własnościach katalitycznych w reakcji uwodorniania 2-butynu w zależności od rodzaju nośnika polimerowego nie można było w prosty sposób skorelować ze stosunkiem P:Pd, wyznaczonym z analizy elementarnej (tab. 2.6). Duża jednorodność kształtu ziaren tej serii katalizatorów pozwoliła na przeprowadzenie pomiaru rozkładu stężeń palladu oraz fosforu wzdłuż średnicy ziarna katalizatora przy użyciu mikros sondy rentgenowskiej.



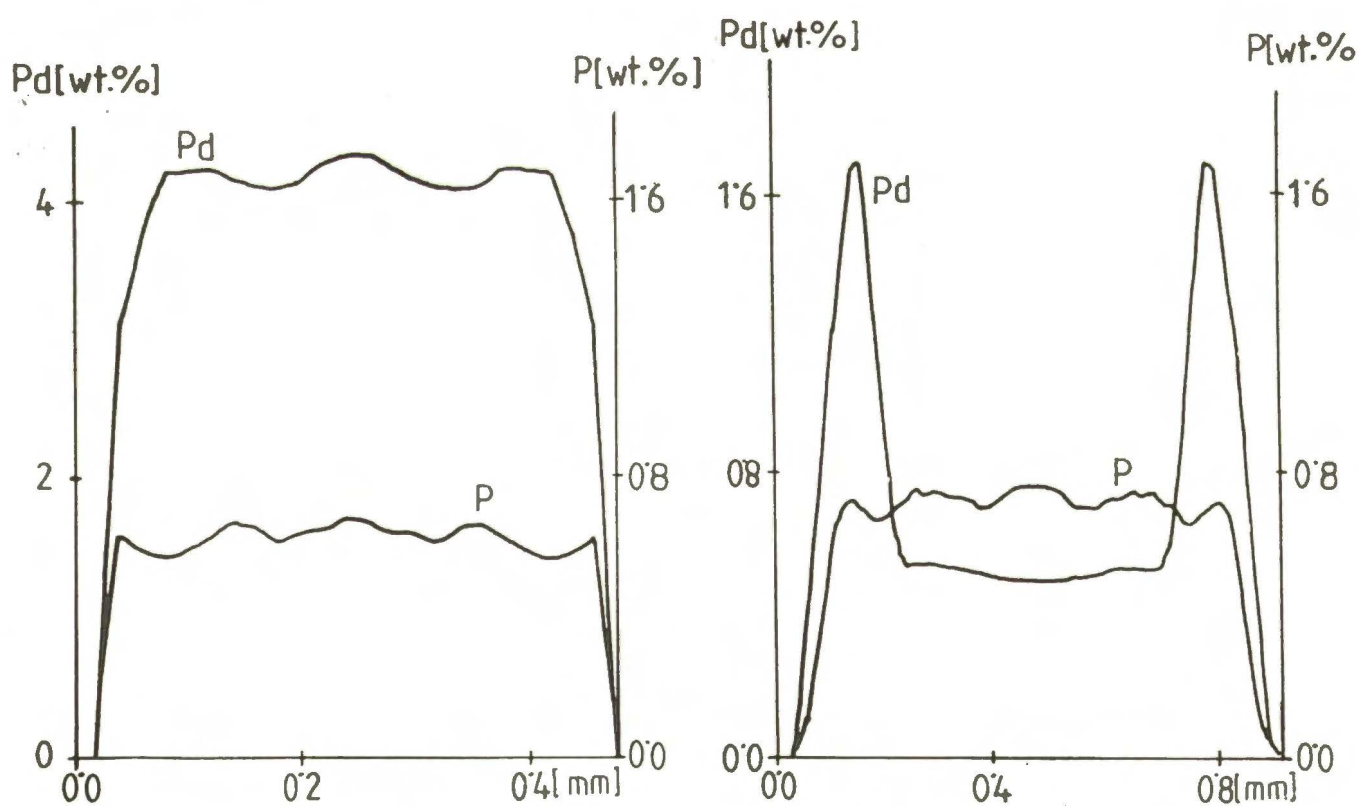
Rys. 2.15 Przebieg uwodorniania 2-butynu na katalizatorze E-23



Rys. 2.16 Przebieg uwodorniania 2-butynu na katalizatorze E-30

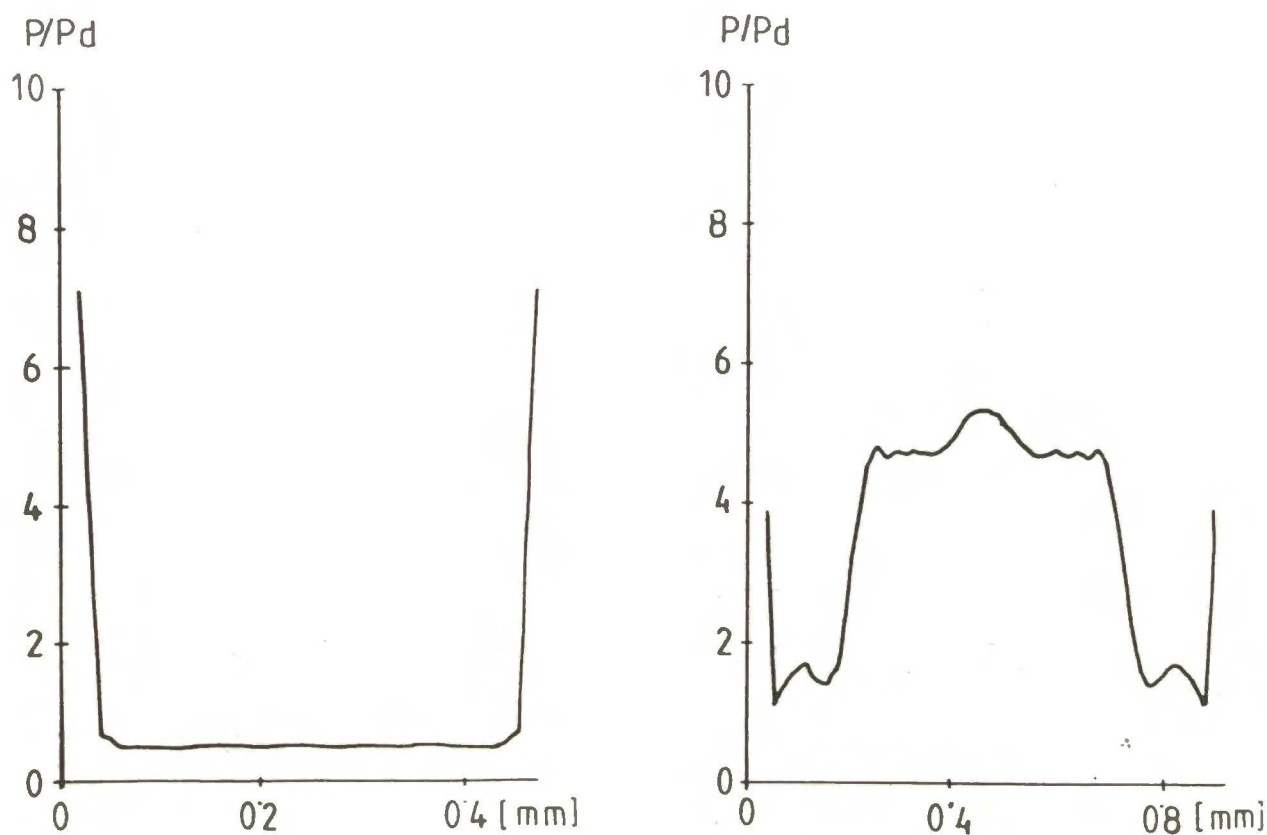
Wyniki pomiarów dla końcowych w każdym cyklu syntezy trójjądrowych kompleksów przedstawiono na rysunkach 2.17 i 2.18.

Jak widać z rysunków rozmieszczenie ligandu fosfinowego w ziarnie można przyjąć za równomierne (*) w przypadku każdego z katalizatorów, natomiast dystrybucja stężeń palladu różni się wyraźnie w obu katalizatorach. W katalizatorze E-23, o 2% usieciowaniu, rozkład stężenia palladu jest praktycznie równomierny, natomiast w katalizatorze E-30, o usieciowaniu 20%, widać wyraźne wzbogacenie w pallad warstwy przypowierzchniowej. Konsekwencje wpływu tej nierównomierności na stosunek L:M (P:Pd) wzdłuż przekroju ziarna przedstawiają rysunki 2.19 i 2.20. Wartość L:M dla katalizatora E-23 ma stałą wartość około 0.5. Dla katalizatora E-30 stosunek ten ma wartość około 1.4 w pobliżu powierzchni i około 5 wewnątrz ziarna.



Rys. 2.17÷2.18 Rozkład stężeń palladu i fosforu wzdłuż średnicy ziarna dla katalizatorów E-23 i E-30

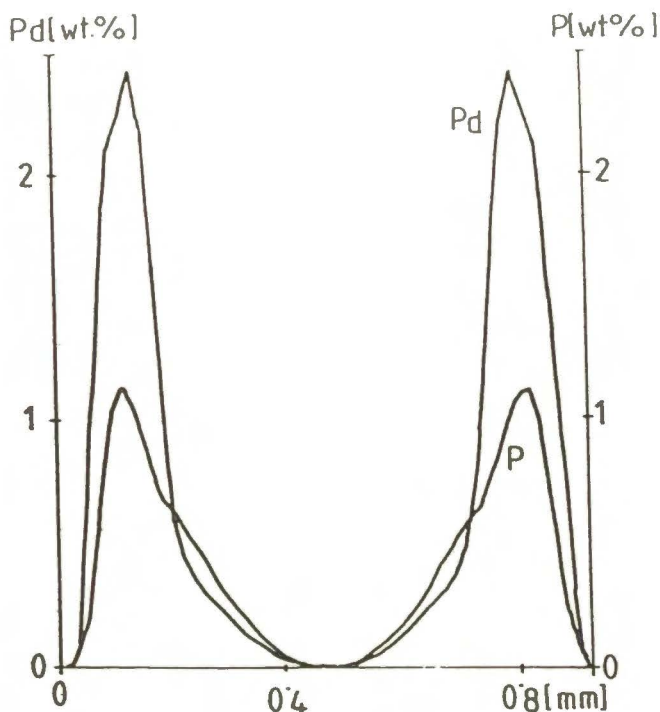
(*) Pomijając warstwę naskórkową



Rys. 2.19÷2.20 Stosunek L:M (P:Pd) wzdłuż średnicy ziarna dla katalizatorów E-23 i E-30

Wysoka wartość L:M wskazuje na niewysycenie środka ziarna katalizatora E-30 palladem lub inaczej mówiąc brak segregacji powierzchniowej palladu. Można to tłumaczyć tym, że katalizator ten, dzięki wysokiemu stopniowi usieciowania, zachowuje bardzo sztywną strukturę nitek polimeru wewnątrz ziarna; pierwsze cząsteczki kompleksu palladu tworzą więc sztywną steryczną przeszkodę, utrudniającą wnikanie kolejnych cząsteczek związku palladu do wnętrza ziarna. Duża ruchliwość słabo usieciowanych nitek polimeru w katalizatorze A-23, nawet po związaniu molekuł kompleksu palladu, nie stwarza takich przeszkód.

W celu określenia ilości palladu i fosforu w warstwie przypowierzchniowej w katalizatorze E-30 obliczono rozkład radialny palladu i fosforu. Wyniki obliczeń przedstawia rysunek 2.21.

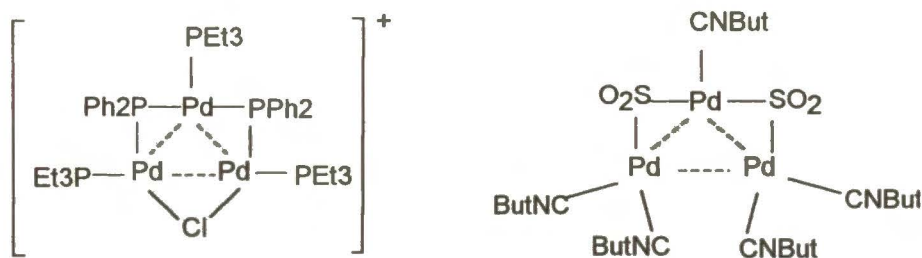


Rys.2.21 Rozkład radialny palladu i fosforu w ziarnie katalizatora, obliczony na podstawie rozkładu stężeń wzdłuż średnicy ziarna katalizatora E-30

Jak widać z rysunku, przeważająca ilość palladu znajduje się w warstwie sięgającej na głębokość 0.2 mm od powierzchni, gdzie stosunek P:Pd wynosi ok. 1.4.

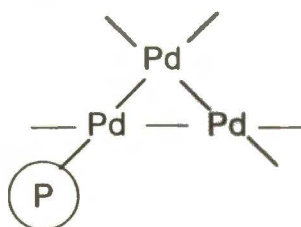
Założeniem procedury otrzymywania katalizatorów przez sekwencyjne dołączanie kolejnych atomów palladu do jednego ligandu fosfinowego jako miejsca wiążącego było otrzymanie oligoatomowych klasterów palladowych, równomiernie dyspergowanych na nośniku. Potwierdzeniem tworzenia się takich klasterów są wyniki analizy elementarnej, przedstawione w tabeli, oraz wyniki reakcji testowej dysproporcjonowania cykloheksenu. Oba wyjściowe katalizatory każdej serii, E-20 i E-29, o jednoatomowych miejscach palladowych, były nieaktywne w tej reakcji, podczas gdy końcowe katalizatory obu serii, E-23 i E-30, katalizowały dysproporcjonowanie cykloheksenu na benzen i cykloheksan.

Znane są z literatury przykłady tworzenie się klasteru palladowego o trójkrotnej symetrii [247,248,249,250,251]:

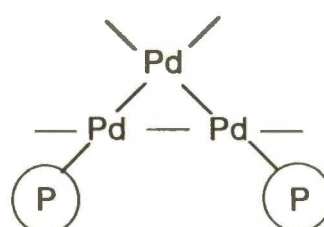


Formy te są bardziej stabilne niż trójjądrowe klasteru liniowe, dlatego też wydaje się że można zaproponować następujące modele wiązania klasteru z ligandem fosfinowym nośnika:

- w katalizatorze E-23 obecność dwu struktur, I i II o stosunku P:Pd równym odpowiednio 1/3 i 2/3, w równej ilości jest zgodna ze stwierdzonym za pomocą analizy elementarnej oraz badania rozkładu stężeń wzdłuż średnicy ziarna, stosunkiem 1/2 w katalizatorze E-30

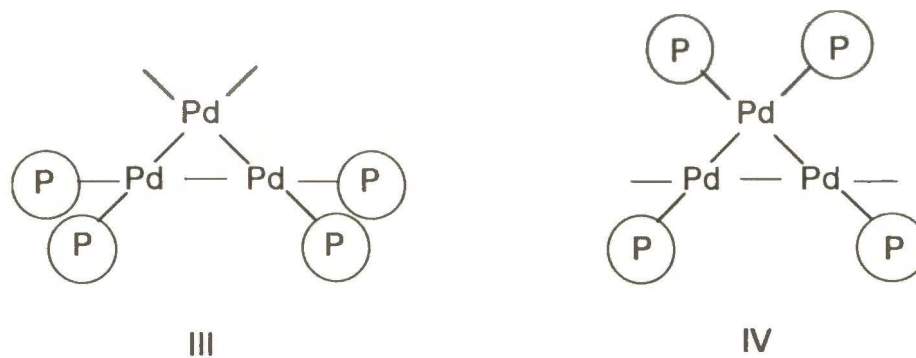


I



II

w warstwie przypowierzchniowej, o średnim stosunku P:Pd równym 1.4, możliwe są dwie struktury, III i IV, różniące się rozmieszczeniem wolnych miejsc koordynacyjnych palladu. Średni stosunek P:Pd dla tych struktur wynosi 1.33, lecz można przyjąć, że ze względu na sztywność struktury tego nośnika, część ligandów fosfinowych nie jest wykorzystana do koordynacji atomów (klasterów) palladu.



Struktury proponowane w przypadku katalizatora A-23 sugerują znacznie większą liczbę miejsc koordynacyjnie nienasyconych jako potencjalnych miejsc reakcji uwodorniania. Miejsca te mogą być też częściowo zajęte przez zewnętrzne ligandy, nie wiążące z nośnikiem, które mogą być więc łatwo wymienione na cząsteczkę reagentu. Przewagą tych potencjalnych miejsc reakcji uwodorniania można tłumaczyć wielokrotnie wyższą aktywność katalizatora E-23 w stosunku do katalizatora E-30. We wszystkich proponowanych strukturach można wyróżnić dwa rodzaje miejsc na klasterach palladowych: na atomach palladu związanych lub nie związanych bezpośrednio z ligandem fosfinowym. Różnice w budowie tych miejsc pozwalają na interpretację uzyskanych wyników selektywności. Obecność obu rodzajów miejsc na katalizatorze E-23 powoduje niższą selektywność tego katalizatora, natomiast wysoka selektywność katalizatora E-30 można wytłumaczyć założeniem, że tylko jedna z proponowanych struktur **III** lub **IV** jest preferowana i odpowiedzialna za wysoką selektywność. Ponieważ podobne wolne miejsca koordynacyjne jak w strukturze **III** są obecne w nioselektywnych strukturach **I** i **II**, można założyć, że w selektywny przebieg reakcji na katalizatorze E-30 zaangażowane są atomy palladu związane z ligandem fosfinowym, jakie występują w strukturze **IV**.

2.3. Własności katalityczne i powierzchniowe polimerów skoniugowanych: poliacetyleny i polianiliny domieszkowanych palladem lub platyną, w modelowych reakcjach uwodorniania alkinów

2.3.1 Cel badań

Uzyskanie stabilnej i równomiernej dyspersji dobrze scharakteryzowanych cząstek metali w strukturze porowatego, o silnie rozwiniętej powierzchni nośnika jest od lat celem wielu badań. Zainteresowanie własnościami optycznymi i elektrycznymi takich układów datuje się od początku naszego wieku, gdy Maxwell-Garnett podjął próbę ich teoretycznego opisu [252]. Dopiero znacznie późniejszy rozwój technik badawczych, takich jak transmisyjna mikroskopia elektronowa czy spektroskopie elektronowe pozwolił na bezpośrednie badania mikroskopowych własności takich układów. Efektem były liczne badania klasterów metali takich jak Al, Ag, Au w matrycach "sztywnych" SiO_2 czy Al_2O_3 a także w matrycach polimerowych [253]. W ostatnich latach szczególnym zainteresowaniem cieszą się własności magnetyczne klasterów metali [254]. Obserwacje takich zależnych od rozmiaru własności klasterów metali [255] wymagają, w celu ich wykorzystania, możliwości sterowania wielkością klasterów, składem oraz morfologią uzyskiwanych materiałów.

Otrzymanie, a następnie zbadanie klasterów metali aktywnych katalitycznie, o własnościach różniących się od fazy litego metalu, zdyspergowanych w nieaktywnej matrycy stało się między innymi jednym z ciekawszych problemów katalizy. Liczne publikowane prace ograniczają się zwykle do układów powierzchniowych, gdzie klustery ulokowane są na zewnętrznej powierzchni "sztywnego", nieorganicznego nośnika lub w ściśle zdefiniowanych komorach zeolitów. Silne oddziaływania różnego rodzaju pomiędzy nanoszonym klasterem a nośnikiem (SMSI) (ang. *Strong Metal-Support Interaction*) zakłócają oddziaływanie czynnika wielkości cząstki aktywnej katalitycznie. Dlatego też możliwość uzyskania pożądanej dyspersji w

matrycy nośnika dostępnej dla reagentów, jaką stanowi sieć włókien polimeru, stała się obiektem naszego zainteresowania. Wygodne własności technologiczne polimerów w przetwórstwie^(*), a także i takie specjalne cechy domieszkowanych polimerów skoniugowanych, jak przewodnictwo elektryczne, zdolności selektywnej separacji mieszanin gazowych czynią taki układ wyjątkowo atrakcyjnym również w katalizie, a zwłaszcza dla konstrukcji selektywnych sensorów opartych na efekcie katalitycznym.

Polimery z rozwiniętym układem skoniugowanych wiązań π od kilku lat są obiektem intensywnych badań podstawowych i aplikacyjnych [256]. Powodem tak szerokiego zainteresowania są ich szczególne własności, które pojawiają się w wyniku procesu domieszkowania: polimery te stają się przewodnikami prądu elektrycznego o przewodnictwie zbliżonym do przewodnictwa metali, a także zdolne są tworzyć ogniwa elektrochemiczne [patrz rozdział 1.3.2].

Proces domieszkowania jest reakcją utleniania-redukcji lub kwasowo-zasadową, w której wyniku łańcuchy polimeru zostają przekształcone w polijony (polikationy lub polianiony), a do struktury polimeru wprowadzone zostają przeciwjony, pochodzące od substancji domieszkującej. Warunki równowagi ładunku wymagają równomiernej i stabilnej dyspersji tych przeciwjonów w całej strukturze polimeru. Pod koniec lat osiemdziesiątych rozpoczęto próby wykorzystania efektu dyspergowania przeciwjonów podczas domieszkowania do osadzania cząstek katalitycznie aktywnych w matrycy polimeru skoniugowanego. W pracach tych autorzy wprowadzali katalitycznie aktywne aniony heteropolikwasów typu Keggina do matrycy polimeru drogą chemicznej lub elektrochemicznej utleniającej polimeryzacji takich polimerów jak polianilina, polipiroł czy politiofen [257,258,259], lub też domieszkując neutralny polimer odpowiednim heteropolianionem [260,261,262]. Innym przykładem jest zastosowanie poliacytenu domieszkowanego sodem w reakcji wymiany H_2-D_2 [263].

^(*) np.: łatwość niskotemperaturowego formowania kształtu

Zdecydowana większość zastosowań katalitycznych przewodzących polimerów dotyczy układów domieszkowanych jonami heteropolikwasów typu Keggina. W niniejszej pracy podstawowym celem było uzyskanie katalitycznie aktywnych form metali VIII grupy układu okresowego rozproszonych w matrycy polimeru przewodzącego, natomiast badania obiektów domieszkowanych heteropolikwasami [264] czy polialkilofosforanami [265], prowadzone przez autora, ograniczone były do badania efektów domieszkowania na stan grup aminowych i iminowych. Natomiast badania stanu palladu w poliamidach (stabilnych polimerach nieprzewodzących) [266] stanowią próbę porównania z układem katalitycznym, w którym centrum palladowe koordynowane jest do grupy amidowej.

Ponieważ głównym celem było wprowadzenie metalu przejściowego do matrycy polimeru, dlatego też zmiany przewodnictwa były mierzone jedynie w wybranych przykładowych próbkach polimeru. Podstawowymi mierzonymi parametrami były stan elektronowy pierwiastka metalicznego na powierzchni, przy użyciu spektroskopii fotoelektronowej XPS, struktura jego formy we wnętrzu fazy polimeru, metodami dyfrakcji promieni rentgenowskich XRD, zmiany elektronowego stanu powierzchniowego składników polimeru (XPS), w wyniku prowadzonego w różny sposób procesu domieszkowania oraz własności katalityczne otrzymanego materiału organometalicznego w wybranych reakcjach uwodornienia alkinów.

2.3.2 Obiekty badań

2.3.2.1 Poliacetylen (PA)

Poliacetylen wykryty był jako pierwszy a zarazem najprostszy syntetyczny metal - polimer przewodzący (patrz rozdział 1.3). Proces domieszkowania poliacetylenu jest reakcją utleniania-redukcji. Stosując jako prekursor domieszki azotan palladu w roztworze

acetonitrylu [83], stwierdzono, że jest on skutecznym związkiem domieszkującym, dającym jednak niższy stopień zdomieszkowania niż HAuCl_4 . Metodą mikroanalizy rentgenowskiej stwierdzono, że na powierzchni polimeru obecne są cząstki palladu o średnicy $0.5 \div 1.0 \mu\text{m}$., natomiast wewnątrz fazy polimeru cząstki palladu o średnicy $0.05 \div 0.2 \mu\text{m}$.



Na powierzchni takich nośników nieorganicznych jak np: SiO_2 , Al_2O_3 , glinokrzemiany czy inne nośniki tlenkowe, atomy palladu łatwo ulegają aglomeracji tworząc metaliczne krystality. Znana z literatury jest koordynacja palladu do układu wiązań $\text{C}=\text{C}$ pierścienia heksadienowego [53], znane są również aktywne katalizatory palladowe otrzymane przez stabilizację silnie zdyspergowanego koloidalnego palladu w polimerze [267,268,269,270], dlatego też można się spodziewać, że łańcuchy poliacetylenowe ze skoniugowanym układem wiązań podwójnych $\text{C}=\text{C}$ powinny w jakimś stopniu stabilizować dyspersję Pd^0 . Oczekiwano, że może to być materiał o interesujących szczególnych własnościach katalitycznych, podyktowanych przez wysoki stopień dyspersji aktywnego metalu.

2.3.2.1.1 Synteza poliacetyleny

Syntezę poliacetyleny (PA) stosowanego w niniejszej pracy a także jego domieszkowanie prowadzono w Zakładzie Chemii Fizycznej Polimerów i Tworzyw Specjalnych Wydziału Chemii Politechniki Warszawskiej przy współudziale autora. Proces polimeryzacji acetyleny, czyli syntezę PA prowadzono wg klasycznej metody Shirakawy [63] otrzymywania nieorientowanego polimeru w postaci błyszczącej folii o morfologii splątanych włókien. W procesie polimeryzacji stosowano katalizator typu Zieglera-Natty: mieszaninę tetrabutoksytytanu $\text{Ti}(\text{OBu})_4$ i trójetyloglinu $\text{Al}(\text{Et})_3$ w toluenie. Dla tego typu układu przy stosunku $\text{Al/Ti}=3,4$ reakcja polimeryzacji w temperaturze -78°C biegnie z wydajnością 99%, a

otrzymany polimer wykazuje względnie dobre i jednorodne własności fizyczne. Włókna o średnicy od 5 do 20 nm wypełniają tylko ok. 30% objętości folii, z czym wiąże się duża powierzchnia właściwa polimeru i łatwa dostępność dla substancji domieszkujących.

2.3.2.1.2 Przebieg reakcji syntezy

Ze względu na niestabilność poliacetyleny na powietrzu oraz wysokie wymagania dotyczące czystości stosowanych reagentów i rozpuszczalników kolejne etapy reakcji prowadzono w aparaturze próżniowej lub w atmosferze ochronnej. Stanowisko pompowe pozwalało na uzyskiwanie próżni rzędu $1 \cdot 10^{-6}$ Pa w aparaturze szklanej.

Acetylen doprowadzano do linii próżniowej, wymrażając go przy pomocy ciekłego azotu w chłodnicy, w tzw. "zimnym palcu" kolby próżniowej. Proces wymrażania acetyleny zebranego w kolbie powtarzano kilkakrotnie, odpompowując po wymrożeniu resztki powietrza.

Do reaktora przedestyłowano 20 ml oczyszczonego toluenu. Następnie wprowadzono argon do ciśnienia nieznacznie powyżej atmosferycznego. Utrzymując przepływ argonu, strzykawką wprowadzono 1.7 ml $Ti(C_4H_9O)_4$, następnie reaktor zamknięto i schłodzono ciekłym azotem. Ponownie otwierając reaktor w przepływie argonu wprowadzono 2.7 ml $Al(C_2H_5)_3$. Reaktor ponownie zamknięto i odpompowano, mieszając intensywnie zawartość. Roztwór poddano procesowi starzenia w temperaturze pokojowej przez 1 godzinę. Następnie zawartość schładzano w łaźni aceton- CO_2 do temperatury $-78^\circ C$ i mieszając rozprowadzono roztwór na ściankach reaktora. Otwierając dopływ acetyleny z kolby rozpoczęto polimeryzację. Reakcję polimeryzacji prowadzono ok. 30 minut, obserwując spadek ciśnienia acetyleny wg wskazań manometru. Po zakończeniu reakcji, nie przereagowany acetylen wymrażano w zimnym palcu kolby a roztwór katalizatora przelano do bocznej kolbki. Następnie z drugiej kolbki bocznej przedestyłowano do reaktora oczyszczony pentan. Po zamieszaniu otrzymany roztwór

katalizatora zlano ponownie do kolbki, z której ponownie czysty pentan oddestylowano do reaktora. Operację tę powtarzano wielokrotnie, aż do uzyskania bezbarwnego roztworu. Wówczas pentan zamknięto zaworem w kolbce bocznej, a reaktor z poliacetylenem odpompowywano przez 1 godzinę. Osuszony poliacetylen oddzielono od ścianek reaktora, pocięto i rozdzielono na porcje w polietylenowym worku rękawicowym typu Glove-Bag w atmosferze argonu. W wyniku powyższego procesu uzyskano około 1.5 g folii poliacetyleny, o grubości około 0.1 mm, zależnej od miejsca w którym wzrastała (najgrubsza na dnie kolby-reaktora).

Jakość otrzymanego poliacetyleny oceniano na podstawie widma IR. Charakterystyczne pasma absorpcyjne, obserwowane w otrzymanym poliacetylenie zestawiono w tabeli 2.16.

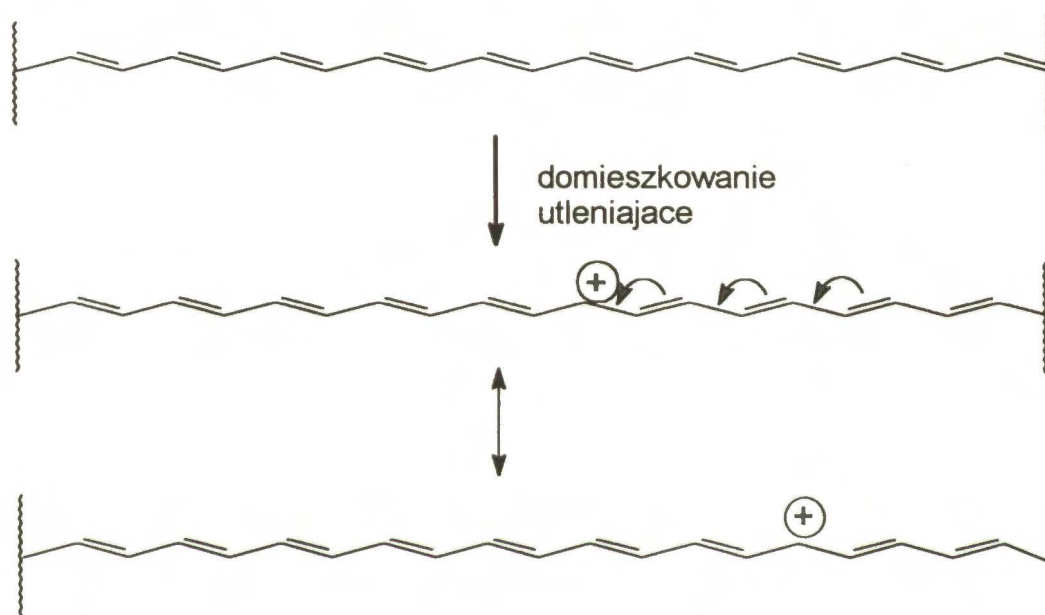
Tab. 2.16 Pasma absorpcyjne obserwowane w otrzymanym poliacetylenie

maksimum pasma absorpcyjnego ν [cm^{-1}]	rodzaj drgań
3057, 3044, 3013	C—H rozciągające
1800, 1690, 1329, 1292, 1249, 1118	C—H zginające, płaskie
1015	C—H zginające, niepłaskie
940, 930	C=C rozciągające
746	C=C—C zginające
740	C—H zginające, niepłaskie

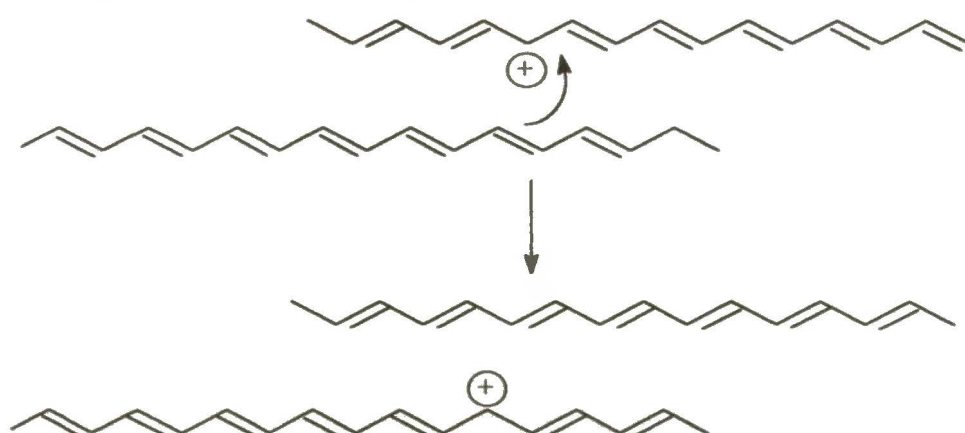
2.3.2.1.3 Domieszkowanie poliacetyleny

Otrzymany poliacetylen jest izolatorem, a raczej słabym półprzewodnikiem, o przewodności mniejszej niż 10^{-9} Scm^{-1} . Układ π -skoniugowanych wiązań podwójnych może być łatwo utleniony lub zredukowany. Reakcja taka, przez analogię do układów

być łatwo utleniony lub zredukowany. Reakcja taka, przez analogię do układów półprzewodnikowych nazywana "domieszkowaniem", prowadzi do uzyskania formy kationowej lub anionowej poliacetyleny, umożliwiającą transport ładunku. Na podstawie prac teoretycznych i eksperymentalnych ustalono, że uzyskany kation (lub anion) jest zdelokalizowany na długości około 15 [271] lub 30 [272] atomów węgla w łańcuchu polimeru i może zmieniać swoje położenie w łańcuchu.



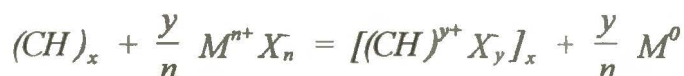
W litej próbce polimeru jego włókna są na tyle oddalone od siebie, że aby wyjaśnić przewodnictwo, ładunek musi być przekazywany również przez przeskok (tak zwany "hopping") od włókna do włókna



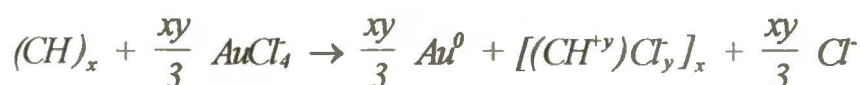
uporządkowanych (skryształizowanych) jak i amorficznych. Zależy również od makroskopowej morfologii polimeru : długości włókien czy wielkości ziaren. Dlatego też najwyższe wartości przewodnictwa osiągają poliacetyleny Naarmanna $N-(CH)_x$ oraz Tsakumoto $\gamma-(CH)_x$ poddane rozciąganiu. Powoduje to uporządkowanie włókien, efektem czego jest wzrost gęstości polimeru od wartości ok. 0.4 gcm^{-1} w przypadku poliacetyleny Shirakawy $S-(CH)_x$, poprzez ok. 0.9 gcm^{-1} w przypadku $N-(CH)_x$ i ok. 1.1 gcm^{-1} w przypadku $\gamma-(CH)_x$. Wadą polimerów o wyższej gęstości jest znacznie trudniejsze odmycie katalizatora syntezy; praktycznie nie udaje się całkowicie usunąć pozostałości katalizatora, co jest możliwe w przypadku poliacetyleny Shirakawy i potwierdzone analizą elementarną [273]. Wyższa gęstość powoduje też znaczne wydłużenie czasu domieszkowania.

Należy podkreślić, że w przypadku stosowania jako domieszki soli metali, pojawiające się przewodnictwo elektryczne nie jest spowodowane przez wbudowywanie się wytrąceń metalicznych czy jonów metalu, a jest skutkiem oddziaływań polimer-nośnik, powodujących pojawienie się nośnika ładunku.

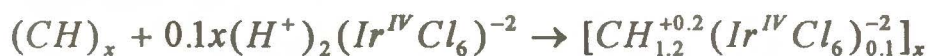
Zastosowanie efektu domieszkowania dla wprowadzenia metali przejściowych do matrycy polimerowej oparte jest na utleniającym działaniu związków metali przejściowych. W wyniku tej reakcji atom metalu redukuje się do zerowego stopnia utlenienia:



Mechanizm taki zakładano w procesie domieszkowania poliacetyleny związkami złota [83] w postaci kwasu chlorozłotowego $HAuCl_4$:



natomiast dla domieszkowania kwasem chloroirydowym H_2IrCl_6 [274], wobec nie stwierdzenia obecności w zdomieszkowanym układzie metalu na zerowym stopniu utlenienia^(*), zaproponowano mechanizm utleniającego domieszkowania poliacetyleny przez jony wodorowe H^+ , gdzie jon $[IrCl_6]^{-2}$ pozostawał w układzie dla zrównoważenia ładunku powstałego na poliacetylenie:

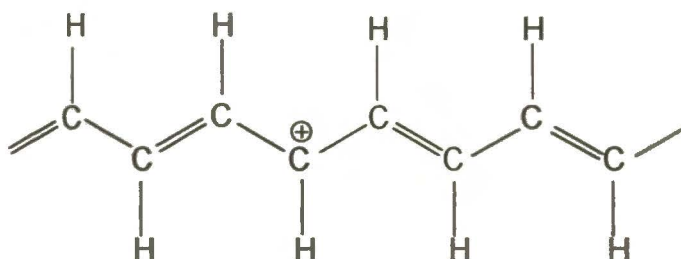


W niniejszej pracy do reakcji domieszkowania poliacetyleny próbowano używać jako rozpuszczalników: acetonitrylu oraz nitrometanu oraz jako substancji domieszkujących: chlorek palladawy, azotan palladawy, kwas chloropalladawy oraz kwas chlorozłotowy^(**). Jednakże okazało się, że znany [275] jako efektywny rozpuszczalnik nitrometan w obecności azotanu palladawego powoduje dodatkowo silne utlenianie poliacetyleny, prowadzące wręcz do rozpadu preparatów, dlatego też pomimo osiąganego wysokiego stężenia palladu w preparacie zrezygnowano z jego stosowania. Domieszkowanie prowadzono przez zanurzenie próbki poliacetyleny w roztworze odpowiedniego związku w zestawie szklanym, umożliwiającym przeprowadzenie tej operacji bez dostępu powietrza. Odważoną ilość substancji domieszkującej wprowadzano do połączonej z reaktorem zaworem teflonowym typu Young kolbki reaktora pod osłoną argonu w polietylenowym worku rękawicowym typu Glove-Bag. Po zamknięciu układu, odpompowywano go na stanowisku próżniowym do próżni końcowej rzędu 10^{-4} mbara, a następnie destylowano do kolbki odpowiedni rozpuszczalnik.

^(*) należy zwrócić uwagę, że poszukiwania cząstek metalu zredukowanego, prowadzono jedynie metodą dyfrakcji rentgenowskiej oraz przy użyciu transmisyjnego mikroskopu elektronowego. Metody te, w przeciwieństwie do metody XPS, nie pozwalają na stwierdzenie obecności bardzo małych klasterów pierwiastka metalicznego.

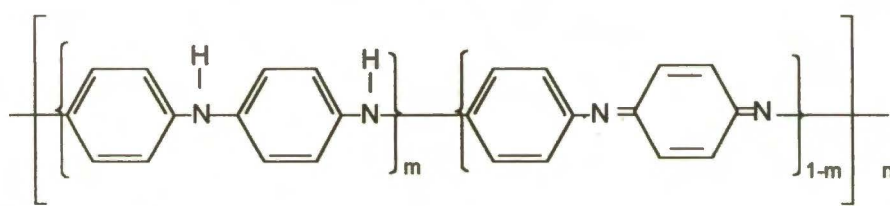
^(**) Przygotowanie odpowiednich preparatów było częścią pracy magisterskiej Z. Piotrowskiej, wykonywanej pod wspólnym kierownictwem prof. A. Pronia z Politechniki Warszawskiej oraz prof. A. Jabłońskiego z Instytutu Chemii Fizycznej PAN

Pod osłoną argonu wprowadzano do reaktora odważoną próbkę poliacetylenu, reaktor odpompowywano, odcinano od układu pompowego zaworem i po otwarciu zaworu łączącego go z kolbką, wprowadzano roztwór substancji domieszkującej. Po zakończeniu reakcji domieszkowania, roztwór z próbki przelewano ponownie do kolbki. Próbkę przemywano wielokrotnie czystym rozpuszczalnikiem, który oddestylowywano z kolbki, w sposób analogiczny jak opisano w rozdziale 2.2.4. Po zakończeniu odmywania niezwiązanej substancji domieszkującej, reaktor odpompowywano do próżni końcowej rzędu 10^{-6} mbara, próbkę wyjmowano pod osłoną argonu, ważono i po podzieleniu na części, do dalszych badań, zatapiano w ampulkach szklanych pod próżnią. Stopień zdomieszkowania, określany przez zawartość metalu w próbce oznaczano niezależnie przez przyrost masy oraz analizę spektrofotometryczną. Potwierdzeniem zdomieszkowania polimeru były również widma transmisyjne IR. Dla poliacetylenu utleniające domieszkowanie prowadzi do pojawienia się nowych pasm oscylacyjnych związanych ze wzrostem przewodności $\approx 1370 \text{ cm}^{-1}$ [64], niezależnych od rodzaju substancji domieszkującej i przypisywanych zmianom w łańcuchu polimeru. Interpretuje się je jako związane z oscylacjami powstałych w łańcuchu nośników ładunku, solitonów, w tym wypadku bezspinowych karbokationów, wywołujących zmianę fazy wiązania π (C=C) w sąsiadujących domenach.



2.3.2.2 Polianilina

Polianilina tworzy klasę polimerów, w których występuje specjalny rodzaj koniugacji π -elektronów dzięki atomowi azotu włączonemu pomiędzy pierścienie fenylowe. Polianilina znana jest od ponad 100 lat pod słabo zdefiniowaną nazwą "czerni anilinowej", otrzymywanej w wyniku utleniającej polimeryzacji [276]. Dopiero odkrycie jej szczególnych właściwości: wysokiego przewodnictwa elektrycznego wywołanego działaniem kwasów protonowych, w początkach lat 70 [277], rozbudziło szersze zainteresowanie. W latach 80 prace kilku grup badaczy zaowocowały setkami publikacji i patentów [278]. Obecnie przyjmuje się, że nazwa "polianilina"^(*) obejmuje serię polimerów o ogólnym wzorze:

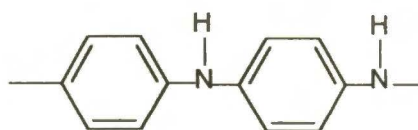


lub w zapisie uproszczonym:

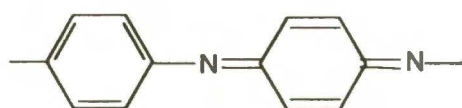


gdzie **B** – oznacza pierścień benzenowy, **Q** – oznacza pierścień chinoinowy

Cząsteczka polianiliny zawiera więc ciąg występujących na przemian "m" jednostek zredukowanych, tzw. „benzenoidowych”:

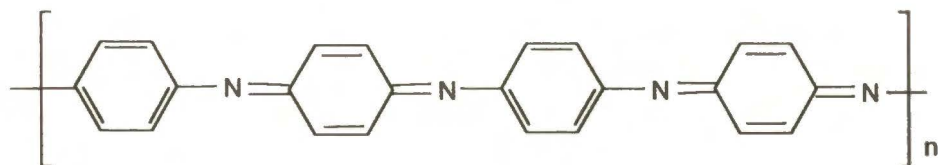


oraz (1-m) jednostek utlenionych, tzw. „chinoidowych”:

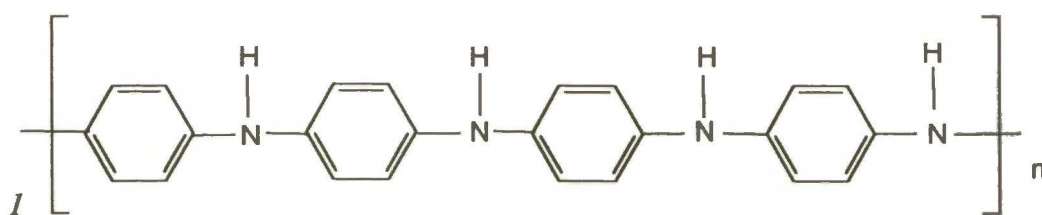


^(*) W literaturze powszechnie używany jest skrót PANI

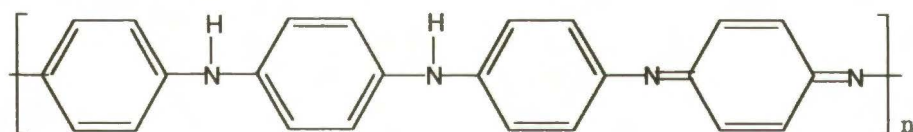
Wartość m może się zmieniać w sposób ciągły od 0, co odpowiada postaci całkowicie utlenionej polianiliny, o nazwie systematycznej *poli(1,4-fenylo-p-benzochino-diimina)*, i zwyczajowej "pernigranilina":



do 1, co odpowiada formie całkowicie zredukowanej, o nazwie systematycznej *poli(1,4-fenylo-p-fenylo-diimina)* i zwyczajowej "leukoemeraldyna":



Obie te skrajne formy są nieprzewodzące, natomiast forma o pośrednim stopniu utlenienia, $m=0.5$, o nazwie systematycznej *poli(1,4-fenylo-p-fenylo-diamino-1,4-fenylo-p-benzochinodiimina)* i zwyczajowej "emeraldyna", staje się przewodząca po zdomieszkowaniu jej kwasami protonowymi:



Na rysunku umieszczonym na następnej stronie przedstawiono schematycznie możliwe przejścia pomiędzy poszczególnymi formami polianiliny, w kierunku poziomym w wyniku reakcji utleniania i redukcji, w kierunku pionowym, w wyniku reakcji kwasowo-zasadowych. Emeraldyna, w postaci chlorowodoru jest łatwo otrzymywana jako forma bardzo stabilna na powietrzu, dlatego też używany w literaturze termin "polianilina" dotyczy najczęściej tej formy emeraldyny.

2.3.2.2.1 Synteza polianiliny

Polianilinę otrzymuje się przez utlenianie aniliny drogą elektrochemiczną [279,280,281,282,283], metodą stałopotencjałową lub woltametryczną, w odpowiednio dobranym środowisku, lub przez utlenianie drogą chemiczną, w środowisku kwaśnym przy użyciu odpowiedniego utleniacza [284,285]. W środowisku kwasu solnego otrzymuje się w ten sposób chlorowodrek emeraldyny, w postaci ciemnozielonego proszku. W tak otrzymanym polimerze 40 do 60% atomów azotu jest sprotonowanych. Za pomocą wodnego roztworu amoniaku polimer poddaje się deprotonowaniu, uzyskując emeraldynę w formie zasadowej, w postaci ciemnoniebieskiego proszku.

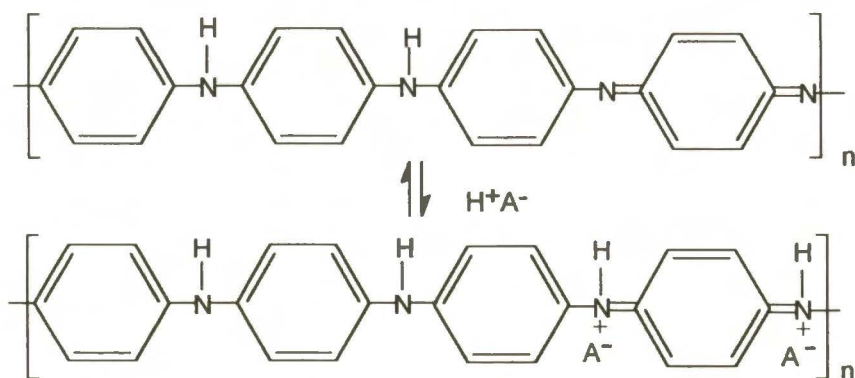
Do badań używano polianiliny otrzymanej z Instytutu Chemii Fizycznej Polimerów i Tworzyw Specjalnych Politechniki Warszawskiej, otrzymywanej przez utleniającą polimeryzację aniliny w środowisku 1M HCl, stosując jako utleniacz jodan potasu KIO_3 . Reakcję prowadzono w temperaturze pokojowej, otrzymany produkt zdeprotonowano mieszając z 3% roztworem amoniaku. Następnie przeprowadzono proces usuwania niepolimeryzowanych oligomerów ekstrahując je acetonitrylem w aparacie Soxhleta. Końcowy produkt suszono pod próżnią rzędu 10^{-3} mbara. Kontrolę produktu prowadzono identyfikując w widmie PANI w zakresie podczerwieni pasma charakterystyczne dla polianiliny oraz wykonując analizę elementarną produktu. Charakterystyczne dla polianiliny [286] pasma absorpcyjne w zakresie IR przedstawiono w tabeli 2.17

Tabela 2.17. Charakterystyczne dla niezdomykowanej polianiliny pasma drgań w zakresie IR

maksimum pasma absorpcyjnego ν [cm^{-1}]	rodzaj drgań
500÷700	drżenia grupy -CH w pierścieniach aromatycznych
742	drżenia deformacyjne grupy -CH w jednopodstawionym pierścieniu aromatycznym
827	drżenia grupy -CH w dwupodstawionym pierścieniu aromatycznym w pozycji <i>para</i>
950÷1225	drżenia deformacyjne grupy -CH
1304	drżenia rozciągające grupy -CN dla aromatycznych amin drugorzędowych
1582	drżenia deformacyjne grupy N-H dla amin drugorzędowych
3030	drżenia rozciągające grupy -CH w układach aromatycznych
3460÷3509	drżenia rozciągające grupy N-H dla amin aromatycznych

2.3.2.2.2. Domieszkowanie polianiliny

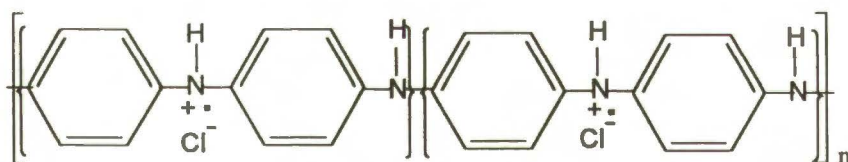
Polianilina należy do grupy polimerów przewodzących, których domieszkowanie przeprowadza się za pomocą reakcji kwasowo-zasadowych. W wyniku takiej reakcji liczba elektronów związanych z łańcuchem polimeru nie ulega zmianie. Domieszkowanie polega na reakcji protonowania formy zasadowej PANI kwasem protonowym HA, według następującego schematu:



Jako kwas protonowy stosowano takie kwasy jak: HCl, HF, HBr, H₂SO₄, HClO₄, HCOOH, CH₃SO₃H w stężeniu co najmniej 1M. Uzyskany stopień sprotonowania, a tym samym

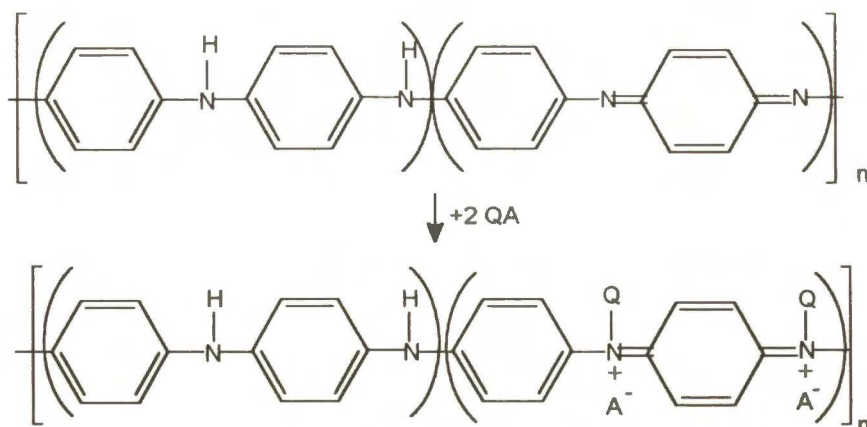
przewodnictwo produktu, które wzrasta w wyniku procesu aż o 9-10 rzędów wielkości do poziomu kilku S/cm, reguluje się poprzez pH reakcji [287,288,289]. Uzyskany stopień sprotonowania jest odwracalny, tzn. przez użycie zasady można go obniżyć (tzw. "deprotonowanie"). Również przemywanie wodą powoduje częściowe deprotonowanie.

Protonowaniu ulegają w pierwszej kolejności azoty iminowe, jednakże w zależności od pH, protonowaniu mogą ulec również azoty aminowe dając grupy $(-\text{NH}_2)^+$ zanim nastąpi sprotonowanie wszystkich grup iminowych [290]. Zgodnie z powyższym zapisem, w pełni sprotonowana emeraldyna (tj. 50%), była by dwudodatnim kationem (bipolaronem), który powinien nadawać jej własności diamagnetyczne. Jednakże badania magnetyczne wykazały, że jest ona silnie paramagnetyczna i jest to paramagnetyzm typu Pauliego, niezależny od temperatury, a zależny jedynie od stopnia sprotonowania. Obserwacje pozwoliły wysunąć założenie, potwierdzone później innymi wynikami, że sprotonowany polimer jest formą rezonansową, sprotonowanym rodnikiem polisemichinonowym, zawierającym dwa odseparowane polarony:



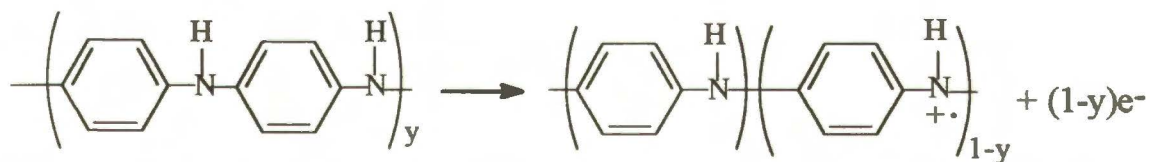
Umieszczenie ładunku i spinu na różnych atomach azotu wpływa na silną delokalizację spinu i ładunku. Późniejsze badania potwierdziły występowanie wielu możliwych stanów elektronowych w polimerze.

W podobny sposób jak kwasy protonowe działają na azoty iminowe działają takie substancje pseudoprotonowe jak np.: $\text{QA}=(\text{CH}_3)_2\text{SO}_4$ (to jest $(\text{CH}_3)^+(\text{CH}_3\text{SO}_4)^-$, czy $(\text{RSO}_2)_2\text{O}$ (tj. $(\text{RSO}_2)^+(\text{RSO}_3)^-$):



Przewodnictwo tak domieszkowanej polianiliny jest niższe, niż domieszkowanej kwasami protonowymi, co tłumaczy się zmniejszoną symetrią łańcucha spowodowaną przez wprowadzone grupy metylowe oraz silniejszą lokalizacją ładunku, wynikającą ze wzrostu odległości pomiędzy łańcuchami wskutek wprowadzenia grup wielokrotnie większych od protonu.

Możliwe też jest otrzymywanie przewodzącej formy polianiliny na drodze elektrochemicznego lub chemicznego utleniania najbardziej zredukowanej formy polianiliny leukoemeraldyny, zgodnie z reakcją:



Elektrochemiczne utlenianie jest procesem odwracalnym, w pewnym zakresie stosowanych napięć. Chemiczne utlenianie leukoemeraldyny można prowadzić działając na zawiesinę leukoemeraldyny roztworami takich związków jak $(\text{NO})^+(\text{PF}_6)^-$, FeCl_3 , SnCl_4 w rozpuszczalnikach organicznych czy H_2O_2 w wodnych roztworach kwasów. Anion kwasu dostarcza w tym przypadku niezbędnego przeciwjonu do polimeru, co czyni tę metodę wygodnym sposobem wprowadzania różnych anionów domieszkujących, poprzez odpowiedni dobór kwasu.

W niniejszej pracy głównym celem było wprowadzenie metalu przejściowego do matrycy polimeru przewodzącego, dlatego do sprotonowania polianiliny, w formie emeraldyny, spróbowano użyć, protonowych kwasów chloroplatynowego H_2PtCl_6 , chloropalladowego H_2PdCl_4 ($PdCl_2 \cdot 2 HCl$) [291], a także roztworu azotanu palladu w kwasie azotowym, $Pd(NO_3)_2 + HNO_3$. Dla celów porównawczych przeprowadzono również domieszkowanie przy użyciu kwasu chlorozłotowego $HAuCl_4$.

Ponieważ emeraldyna jest stosunkowo trwała na powietrzu, nie utlenia się tak łatwo jak poliacetylen, operacje domieszkowania prowadzono bez stosowania atmosfery ochronnej, na powietrzu. Substancje domieszkujące rozpuszczano w wodzie i umieszczano w małych zlewkach 50 ml. Następnie do zlewki wprowadzano próbkę polianiliny. Domieszkowanie prowadzono, umieszczając zlewkę w aparacie umożliwiającym rotowanie zlewki z regulowaną szybkością. Zlewkę rotowano przez 24 godziny. W ostatnich 6 godzinach włączano ogrzewanie zlewki lampą, zwiększając stopniowo temperaturę zlewki do około $60^\circ C$. Suchą, zdomieszkowaną polianilinę, przemywano na sączku 10 mililitrami wody destylowanej, a następnie ok. 100 ml metanolu. Otrzymany preparat suszono na powietrzu, w temperaturze pokojowej, pod bibułą filtracyjną, przez 24 godziny.

Prawidłowość procesu domieszkowania kontrolowano za pomocą spektroskopii w podczerwieni (IR).

W tabeli 2.18 przedstawiono charakterystyczne drgania dla formy zdomieszkowanej (sprotonowanej) polianiliny.

Tabela 2.18 Drgania charakterystyczne dla zdomieszkowanej formy polianiliny

Pasma charakterystyczne dla formy PANI zdomieszkowanej [cm⁻¹]	Rodzaj drgań
795÷800	Drgania grupy –CH w dwupodstawionym pierścieniu aromatycznym – poz. para
1144	Drgania układów iminowych i aminowych : Q=N-B i B-NH-B
1489÷1495	Drgania rozciągające układu: N-B-N
1574÷1580	Drgania rozciągające układu : N=Q=N

2.3.3 Katalityczne reakcje testowe

Domieszkowane polimery testowano w reakcji uwodorniania wiązań potrójnych $C\equiv C$ w węglowodorach ciekłych: 2-heksynie i 1-heksynie, w roztworze metanolu. Warunki reakcji oraz stosowaną aparaturę przedstawiono wcześniej w rozdziale 2.2.5.2. Ze względu na warunki reakcji (temperatura powyżej 100 °C), i niestabilność poliacetyleny w tych warunkach nie testowano polimerów przewodzących w reakcji dysproporcjonowania cykloheksenu.

2.3.4 Materiały stosowane w badaniach

- Acetylen techniczny - oczyszczano przepuszczając go przez płuczki z kwasem siarkowym i wodorotlenkiem potasu.
- Toluen cz.d.a., POCH - oczyszczano przez gotowanie z sodem przez 3 godziny, a następnie destylowano do kolby próżniowej.
- Pentan cz., REACHIM - używany do wymywania katalizatora z produktu, oczyszczano przez suszenie nad P_2O_5 przez 24 godziny, następnie destylowano pod obniżonym ciśnieniem.
- acetonitryl, cz. Aldrich - osuszano nad sitami molekularnymi A3, następnie przy użyciu P_2O_5 , przed użyciem destylowano pod zmniejszonym ciśnieniem
- nitrometan, cz.d.a, Aldrich - suszono za pomocą CaO, następnie destylowano pod zmniejszonym ciśnieniem
- metanol, 99.8 %, POCH używany bez wstępnego oczyszczenia
- tetrabutoksytan, cz. Merck stosowano bez dodatkowego oczyszczenia
- trójetyloglin, cz. Merck - używany bez wstępnego oczyszczenia

chlerek palladawy, PdCl₂, cz.d.a., POCh używany bez wstępnego oczyszczenia

azotan palladawy, Johnson Matthey używany bez wstępnego oczyszczenia

kwask chloroplatynowy, H₂PtCl₆, Mennica Państwowa używany bez wstępnego
oczyszczenia

chlerek złotowy, Au Cl₃, cz. , Mennica Państwowa używany bez wstępnego oczyszczenia

kwask solny, HCl, cz.d.a., 36%, Zakłady Azotowe w Tarnowie używany bez wstępnego
oczyszczenia

1-heksyn, >99%, Riedel-de-Haen, nr kat. używany bez wstępnego oczyszczenia

2-heksyn, >99%, Aldrich, nr kat. używany bez wstępnego oczyszczenia

2.3.5 Wyniki i dyskusja

2.3.5.1 Skład i reaktywność form powierzchniowych domieszkowanego poliacetyleny

W zdomieszkowanym poliacetylenie pojawiły się odpowiednie pasma oscylacyjne: 1370 cm^{-1} oraz szerokie pasmo pomiędzy 800 a 1000 cm^{-1} . W tabeli 3.2 zestawiono uzyskany stopień zdomieszkowania, określony stężeniem wagowym wprowadzonego do próbki palladu, w zależności od użytego do domieszkowania związku palladu oraz czasu domieszkowania.

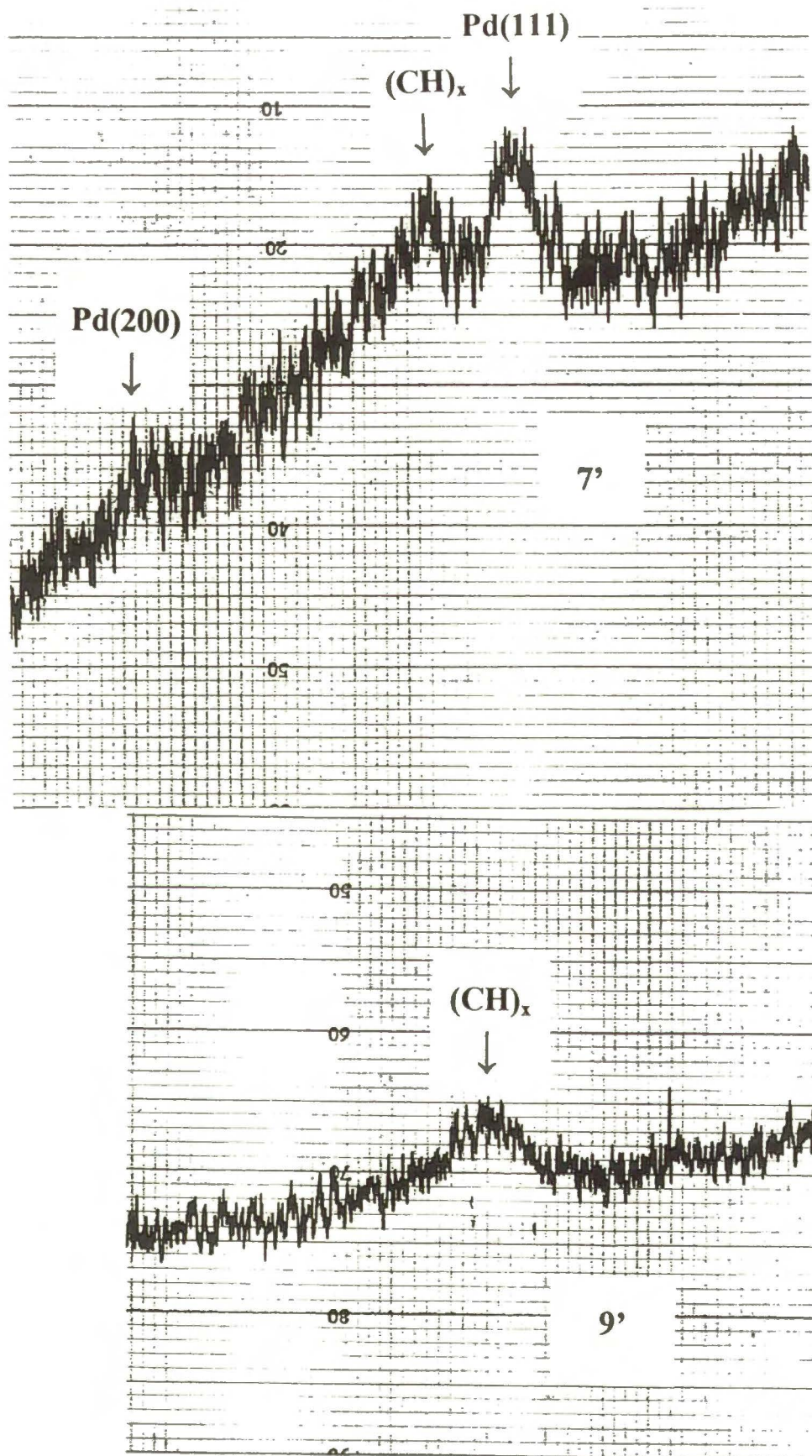
Tabela 2.19 Uzyskany stopień zdomieszkowania poliacetyleny jako stężenie wagowe palladu, w zależności od czasu domieszkowania oraz użytego związku palladu.

Nr	domieszkujący związek metalu	rozpuszczalnik	czas domieszkowania [godz.]	% wag. Pd
7	$\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$	CH_3CN	12	5.4
8	$\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$	CH_3CN	48	6.2
9	$\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$	CH_3CN	60	6.5
13	H_2PdCl_4	CH_3CN	48	1.2
14	PdCl_2	CH_3CN	48	0.9
17	$\text{HAuCl}_4 + \text{H}_2\text{PdCl}_4$	CH_3CN	48	1.3
7'	$\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$	CH_3CN	4	3.0
9'	$\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$	CH_3CN	12	5.1

Jak wynika z powyższej tabeli, najwyższy stopień zdomieszkowania osiągnęto przy wykorzystaniu azotanu palladowego po 60 godzinach domieszkowania, osiągając stan nasycenia próbki domieszką, jednakże przyrost stężenia przy czasie domieszkowania powyżej 12 godzin był niewielki w stosunku do początkowych 12 godzin. Ze względu na złożoność syntezy próbki przygotowywane były w niewielkich ilościach, wystarczających jedynie do przeprowadzenia wstępnych badań. Dlatego też szczegółowe badania przeprowadzono dla dwu próbek 7' i 9', zdecydowanie różniących się stężeniem wprowadzonej domieszki i przygotowanych w większej ilości.

Stan fizyczny i chemiczny wprowadzonego metalu analizowano wykonując widma dyfrakcyjne promieniowania rentgenowskiego XRD przy użyciu dyfraktometru Rigaku-Denki w Zakładzie Katalizy na Metalach IChF oraz widma fotoelektronowe XPS przy użyciu spektrometru fotoelektronów ESCALAB-210. Analizę ilościową składu powierzchni przeprowadzono przy wykorzystaniu nowej metody opracowanej w Instytucie Chemii Fizycznej PAN [292]. Jest to modyfikacja metody względnych czynników czułości (relative sensitivity factor approach) stosującej się do tzw. „realnych obiektów” (preparaty proszkowe, o szorstkiej powierzchni, itp.). Skład powierzchni obliczany jest metodą analizy statystycznej wartości intensywności wszystkich przejść fotoelektronów występujących w widmie (Multiline Approach). Widma fotoelektronowe XPS dla próbek 7' i 9' przedstawiają rysunki 2.23 i 2.24.

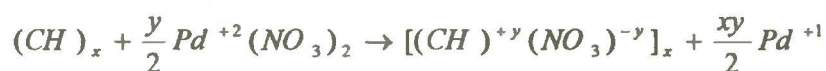
Z analizy położenia linii Pd 3d_{5/2} można wnioskować o formach palladu w warstwie powierzchniowej próbek. W próbce domieszkowanej przez 4 godziny obserwowane są dwie formy palladu: o energii wiązania elektronów 3d_{5/2} = 335,6 eV oraz 337,2 eV (wartości zmierzone skorygowane zostały przez kalibrację w stosunku do głównego pikę węgla C 1s dla którego przyjęto wartość energii wiązania 284,5 eV). W próbce domieszkowanej przez 12 godzin obserwowano tylko jedną formę, o energii wiązania elektronów 3d_{5/2} = 336,8 eV. Niższa wartość energii wiązania elektronów 3d_{5/2} w próbce 7' odpowiada zakresowi przypisywanemu palladowi metalicznemu. Wyższa wartość energii wiązania elektronów 3d_{5/2} w próbce 7' mieści się w zakresie przypisywanym formie palladu określanej jako: „*electron deficient*”- Pd^{δ+} lub palladowi Pd⁺, w tym samym zakresie mieści się wartość obserwowana dla próbki 9'. Wyniki te zgodne są z widmami dyfrakcji promieniowania rentgenowskiego, przedstawionymi na rysunkach 2.25 i 2.26. W próbce 7'' obserwuje się bardzo słabe refleksy palladu, świadczące o obecności małej liczby bardzo drobnych, źle wykształconych kryształitów



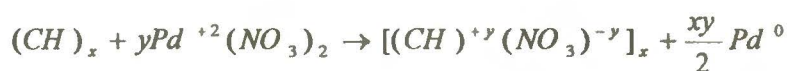
Rys 2.25÷2.26 Rentgenowskie widma dyfrakcyjne preparatów 7' i 9'

palladu. W próbce 9', pomimo większej ogólnej zawartości palladu, nie obserwuje się w ogóle refleksów palladu, co świadczy o braku fazy krystalicznej palladu, pallad obecny w próbce jest rentgenowsko amorficzny. Otrzymywane przez napyłanie klastery palladu [297] o średnicy około 1 nm są również rentgenowsko amorficzne, a także charakteryzują się energią wiązania elektronów $3d_{5/2}$ zgodną z obserwowaną w badanych próbkach. Ze względu na stosunkowo niskie stężenie metalu w badanych próbkach nie można było zarejestrować odpowiednich pików Augera niezbędnych do oszacowania parametru Augera α' , pozwalającego uzyskać więcej informacji o otoczeniu atomów palladu w próbce. Zwiększenie czasu rejestracji widma (zwiększenie liczby przemianań) nie mogło być wykorzystane w przypadku próbek na nośnikach polimerowych, ze względu na obserwowaną degradację polimeru pod wpływem promieniowania rentgenowskiego, a także możliwą zmianę stanu chemicznego palladu w wyniku oddziaływania promieniowania rentgenowskiego [293, 294].

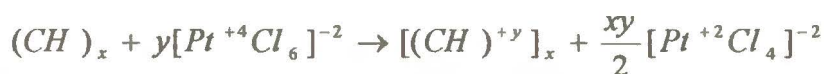
Dodatkowo przeprowadzono analizę składu powierzchni próbki domieszkowanej platyną w postaci kwasu chloroplatynowego H_2PtCl_6 , o stężeniu Pt w próbce 5,6% wag. Widmo fotoelektronowe tej próbki, przedstawione na rysunku 3.5 wykazuje obecność w warstwie powierzchniowej tylko jednej formy platyny, o energii wiązania charakterystycznej dla platyny w jonie kompleksowym $[PtCl_4]^{-2}$ – BE = 73,5 eV. Jest to jon w którym platyna występuje na +2 stopniu utlenienia, niższym niż w używanym do domieszkowania kwasie chloroplatynowym. Identyfikacja form palladu i platyny na powierzchni poliacytylenu po procesie domieszkowania pozwala na zaproponowanie następujących mechanizmów domieszkowania, dla palladu:



oraz



i dla platyny:



Wyniki analizy ilościowej powierzchni próbek 7' i 9' wykonanej metodą „Multiline” przedstawione są w tabeli 2.20.

Tab. 2.20 Wyniki analizy ilościowej powierzchni poliacytenu domieszkowanego roztworem azotanu palladowego.

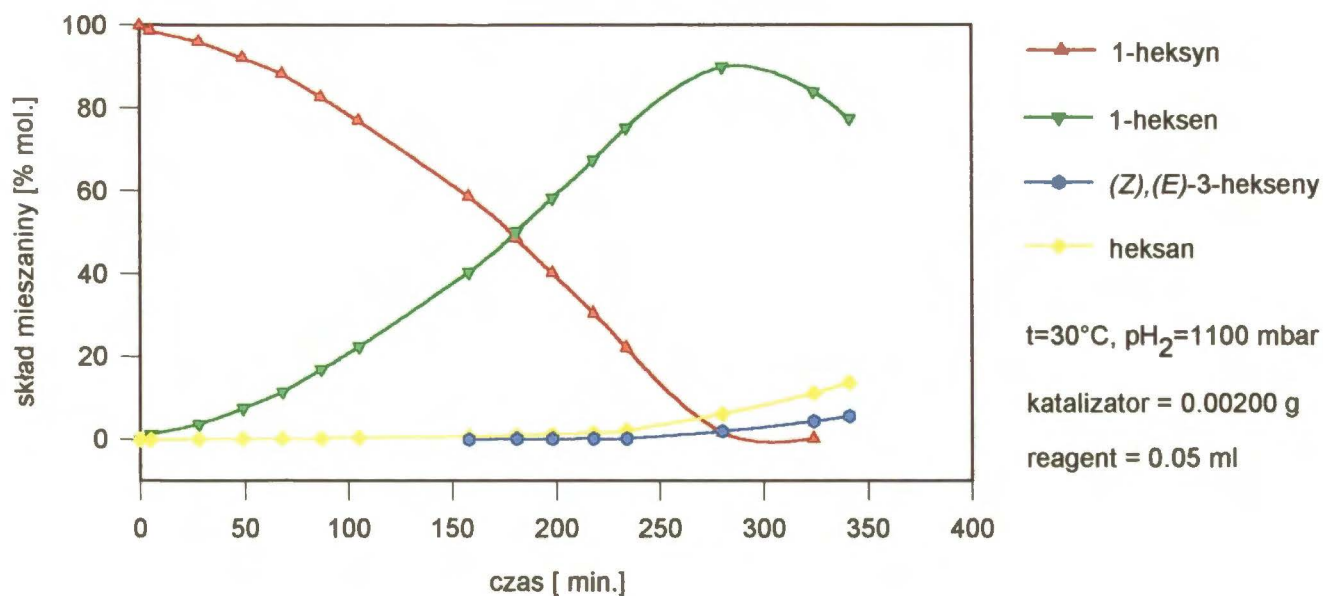
Składnik	PA-Pd 7' % wag.	PA-Pd 9' % wag.
C	78,2	69,8
N	2,0	3,1
O	12,1	17,2
Si	4,0	4,2
Cl	2,2	4,2
Pd	1,4	1,6

Jak wynika z powyższej tabeli, na powierzchni próbki obecne są również pierwiastki pochodzące z użytych w różnych stadiach syntezy: katalizatora (Cl), rozpuszczalnika (N z CH₃CN), związku domieszkującego (N, O z NO₃), a także przypuszczalnie z użytego smaru do szlifów reaktora syntezy poliacytenu (Si). Stężenie palladu na powierzchni obu próbek jest zbliżone i znacznie mniejsze niż średnie stężenie w całej próbce. Przyczyną może być efekt wypłukania palladu z warstewki przypowierzchniowej podczas odmywania niezwiązanego prekursora palladowego. Zaniżenie stężenia w warstwie przypowierzchniowej może być też efektem silnego utlenienia powierzchni próbki podczas jej instalacji w uchwycie i wprowadzania do spektrometru (starano się minimalizować czas kontaktu próbki z powietrzem, jednakże wynosił on od 3 do 5 minut). Głębokość analizowanej metodą spektroskopii fotoelektronów (dla pików Pd 3d) warstwy poliacytenu oszacować można na podstawie wartości średniej drogi swobodnej elektronów. Wartości te dla poliacytenu zostały opublikowane przez Tanumę i współpr. [295]. Dla energii kinetycznej odpowiadającej pikowi

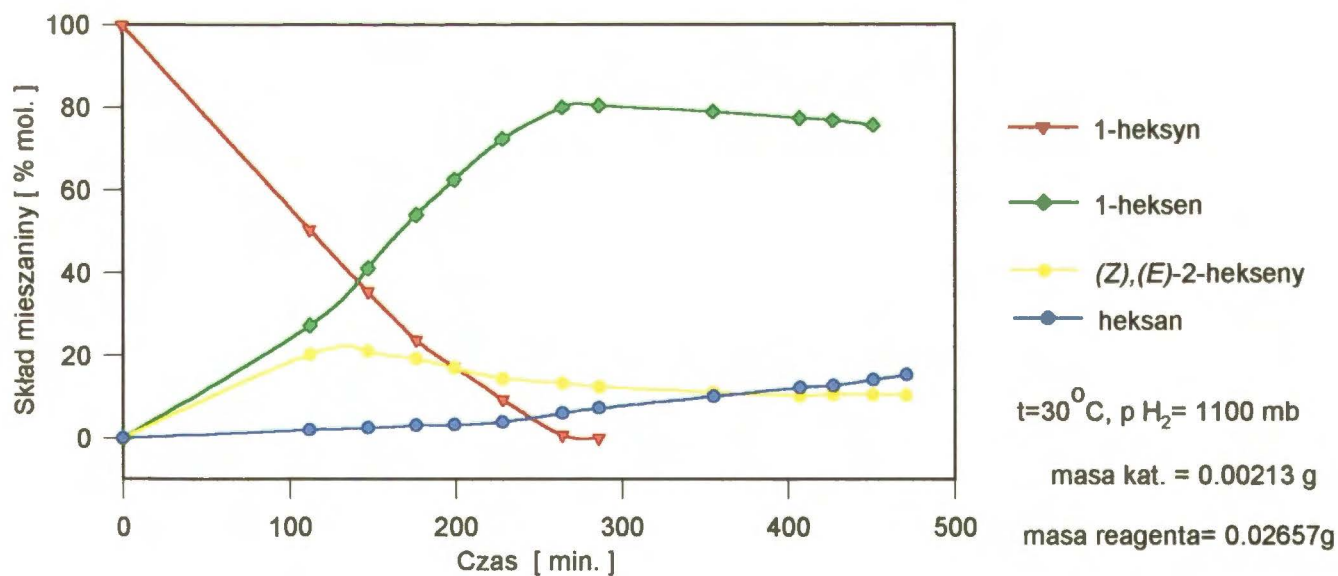
węgla C 1swynosi ona około 2,8 nm, co stanowi znikomy ułamek grubości badanej folii poliacetylenowej.

Aktywność katalityczną otrzymanych próbek testowano w reakcji uwodorniania wiązania potrójnego $-C\equiv C-$ w 2-heksynie. Reakcję prowadzono w warunkach opisanych w rozdziale 2.2.5.2. Jednakże, pomimo wielu prób, dla żadnego z badanych preparatów nie udało się uzyskać wyższego stopnia przereagowania niż 0,5% po 24 godzinach, otrzymane preparaty były nieaktywne katalitycznie w modelowej reakcji uwodorniania 2-heksynu. Sugerując się pracą Fusi i współprac. [296] który zaobserwował aktywność klasterów platyny w uwodornianiu acetylenów o skrajnie położonym wiązaniu potrójnym (terminalowych) oraz brak aktywności w uwodornianiu alkinów o wiązaniu potrójnym umieszczonym wewnątrz łańcucha (*internal*), przetestowano otrzymane preparaty w uwodornianiu 1-heksynu. Okazały się być aktywnymi katalizatorami tej reakcji. Przebieg reakcji przedstawiają rysunki 2.27 i 2.28. Ze względu na nietrwałość polimeru w warunkach reakcji dysproporcjonowania cykloheksenu nie można było jej wykorzystać do testowania obecności klasterów palladu.

Jak wspomniano w części 1, istnieje duże podobieństwo w katalizie uwodorniania alkinów oraz sprzężonych dienów. Bertolini i współpracownicy [297] badali przesunięcie energii wiązania elektronu Pd $3d_{5/2}$ w zależności od wielkości klasterów modelowego katalizatora Pd/C, otrzymywanego przez napyłanie palladu na grafit pirolityczny lub amorficzny węgiel w warunkach ultrawysokiej próżni. Równocześnie testowali otrzymany katalizator w reakcji uwodorniania 1,3-butadienu, stwierdzając wyraźną korelację pomiędzy aktywnością a energią wiązania: klasterzy palladowe o energii wiązania elektronu Pd $3d_{5/2}$ przesuniętej o $0,9\div 1,1$ eV w stosunku do metalicznego palladu były znacznie mniej aktywne w reakcji testowej. Różnica w wartości TON (TOF) sięgała 3 rzędów wielkości. Podobną zależność zaobserwował Ryndin i współpracownicy [298], badając zależność energii wiązania



Rys. 2.27 Przebieg uwodorniania 1-heksynu na katalizatorze PA-Pd-7'



Rys.2.28 Przebieg reakcji uwodorniania 1-heksynu na katalizatorze PA-Pd-9'

elektronu Pd $3d_{5/2}$ w katalizatorach Pd/C otrzymywanych przez osadzanie organometalicznych prekursorów palladowych na nośniku węglowym, a następnie ich redukcję wodorem. Pomimo że warunki termiczne rozkładu organometalicznego prekursora nie pozwoliły uzyskać klasterów palladu mniejszych niż 2 nm, stwierdzono również wyraźną zależność aktywności katalizatora w reakcji uwodorniania acetyleny oraz winyloacetyleny od średnicy klasteru palladowego: ostry spadek TON dla klasterów poniżej 3 nm. Takasu i współpracownicy [101,299] zaobserwowali zmianę energii aktywacji w reakcji wymiany H_2-D_2 w zależności od średnicy klasteru: wzrost od wartości 20 kJmol⁻¹ dla klasterów o średnicy 1,8 nm do wartości 50 kJ mol⁻¹ dla klasterów o średnicy 1,1 nm. Można oczekiwać, że podobna zależność występuje w otrzymanych przez nas preparatach i jest ona przyczyną nieaktywności katalizatorów w uwodornianiu 2-heksynu. Duża liczba potencjalnych miejsc stabilizacji palladu wzdłuż łańcucha polimeru, jaką daje skoniugowany polimer prawdopodobnie zapobiega agregacji klasterów palladu w większe krystality, bardziej skutecznie niż na innych modelowych nośnikach. Większe przesunięcie energii wiązania elektronu Pd $3d_{5/2}$ niż w pracy Bertoliniego czy Ryndina, sugeruje również mniejszą średnicę stabilizowanych w poliacetylenie klasterów palladu. Dlatego też pełne wyjaśnienie stanu palladu w poliacetylenie wymaga dalszych badań. Metodą pozwalającą na określenie najbliższego sąsiedztwa atomów palladu, tzn. zarówno rodzaju atomów sąsiadujących jak i ich wzajemnych odległości, jest metoda badania subtelnej struktury rozciągniętego absorpcyjnego widma rentgenowskiego EXAFS. Przeprowadzenie takich badań planowane jest w najbliższym czasie w Zakładzie Fizykochemii Powierzchni IChF PAN.

2.3.5.2 Skład i reaktywność form powierzchniowych domieszkowanej polianiliny

Zawartość metali w proszkowych preparatach domieszkowanej polianiliny, oznaczoną metodą absorpcji atomowej, przedstawia tabela 2.21.

Tabela 2.21 Związek domieszkujący oraz końcowe stężenia metalu w otrzymanych preparatach.

Oznaczenie preparatu	Roztwór domieszkujący	% wagowy metalu (*)
PANI-2	H_2PdCl_4	5,86
PANI-7	$HAuCl_4$	3,6
PANI-18	H_2PdCl_4	1,63
PANI-22	H_2PtCl_6	5,56

Do kontroli ważnej cechy przewodzącej polianiliny, jej stopnia sprotonowania polianiliny, a także określenia stanu chemicznego pierwiastka metalicznego wprowadzonego do układu podczas domieszkowania wykorzystywano wyniki analizy metodą spektroskopii fotoelektronów.

Analiza stanu azotu w heterocyklicznych pierścieniach węglowodorów była jednym z pierwszych zastosowań spektroskopii fotoelektronów. Sieghban i współpracownicy opublikowali obszerną pracę, porównującą teoretycznie obliczone wartości ładunku elektronowego na atomach azotu w tego typu układach z wynikami własnych pomiarów [300]. Podobnie obliczeniami teoretycznymi dla różnych związków typu amin wspierał się Szargan [301]. Jednakże szczególnie polianiliną, w jej stanach przewodzących i nie przewodzących zajęto się w latach 90. Porównanie wyników uzyskanych przez różnych badaczy wymaga

(*) jak stwierdzono w późniejszych badaniach, nie objętych niniejszą pracą, polianilina, wbrew wcześniejszym doniesieniom, jest higroskopijna i wynik oznaczenia zależy od czasu przechowywania preparatu w warunkach dostępu pary wodnej, zawartej w powietrzu

srowadzenia ich do wspólnego standardu. Na ogół skala energetyczna widma kalibrowana jest w odniesieniu do pików C 1s węgla, pierwiastka będącego głównym składnikiem badanego układu. Wartość energii wiązania węgla C 1s w pierścieniu aromatycznym polianiliny przyjmowana jest jako 284,5 eV przez Kessela [302] i Danneluna [303], zespół Kang, Tan, Khor, Neoh [304] przyjmuje wartość 284,6 eV, podobnie jak Aldissi [305] i Nakajima [306]. Inne zespoły - Yue, Epstein [307], Nicolau [308] przyjmują wartość tego maksimum za 285.0 eV. Wydaje się, że obecnie, opierając się na największej i najdokładniej opracowanej bazie danych dla polimerów przez Beamsona i Briggsa [238] należy przyjąć wartość 284.7 eV dla energii wiązania C 1s w pierścieniu aromatycznym, który ma największy wkład w sumaryczny pik węgla. Należy jednak zwrócić uwagę na fakt, że autorzy wielu cytowanych prac przedstawiają graficzny obraz widma C 1s nie podając wartości cyfrowych w publikacji, gdy z wykresu widać wyraźnie, że wartość maksimum pików C 1s jest niższa^(*) od deklarowanej jako standard. Również w naszych pomiarach niejednokrotnie wyraźnie uzyskuje się najniższą wartość maksimum C1s do 2 eV poniżej standardu (284.5÷285.0), co nie znalazło dotąd wyczerpującego wytłumaczenia w literaturze.

Możliwe niższe wartości energii wiązania C 1s, wg literatury, znane są jedynie dla węglików metali, raczej nie spodziewanych w badanych układach, ale także np. dla węgla w położeniu β w pierścieniu pirolowym [309] BE = 283,6 eV. Podobnie niska wartość przytoczona była w pracy Kulszewicz-Bajer [310] dla domieszkowanego poliacetyleny, oraz w pracach Salanecka [311] również bez zadowalającego wyjaśnienia. Sugeruje to, że efekt taki może być wywołany przez silnie zdelokalizowany ładunek w stanie przewodzącym polimeru lub przez efekt koniugacji długich odcinków łańcucha polimeru. Obserwowane przesunięcie w stronę niższych energii dla podobnych, skoniugowanych, lecz nieprzewodzących polimerów –

^(*) często spotykane efekty związane z powstawaniem ładunku powierzchniowego na próbkach nieprzewodzących (lub izolowanych od uchwytu) powodują przesunięcie wartości energii wiązania w stronę wyższych wartości

poliimin [265] jest niższe i nie przekracza 1 eV, co sugeruje wpływ obu efektów, jednakże problem ten wymaga dokładnych badań z użyciem dobrze zdefiniowanych obiektów.

Asymetria pików C 1s w kierunku wyższych energii wiązania spowodowana jest obecnością wiązań C-O (ok. 1.2 eV), C=O (ok. 2.4 eV) i innych form utlenionych w warstwie powierzchniowej, także wiązania z chlorowcami. Również wiązanie z azotem podnosi energię wiązania C 1s. Aldissi przypisuje przesunięcie energii wiązania w stronę wyższych wartości przeniesieniu ładunku z PANI do domieszki - chlorowca. Wartości powyżej 290 eV związane są na ogół z obecnością elektronów π pierścienia aromatycznego.

Położenie maksimum N 1s w polianilinie związane jest powszechnie z obecnością form aminowych i iminowych, w stanie podstawowym oraz sprotonowanym. Dodatkowo niektórzy autorzy sugerują obecność dodatkowych form azotu lub też inaczej interpretują obserwowane piki N 1s (stosują też różną symbolikę).

Kessel rozdziela pik azotu na związany z formą zredukowaną (aminową w pierścieniu benzoidowym) o BE = 399,5 eV, oraz związany z formą utlenioną (iminową z pierścieniem chinoidowym) o BE = 338,6 eV.

Zespół Kanga i współpracownicy przyjmuje następujące wartości:

=N-	(grupa iminowa w pierścieniu chinoidowym)	398,1-398,2 eV
-NH-	(grupa aminowa w pierścieniu benzoidowym)	399,3-399,4 eV
-NH ⁺	(sprotonowana grupa iminowa)	<400 (400,5) eV

Podobne wartości przyjmuje Aldissi:

=N-	398 eV
-NH-	399,5 eV
N ⁺	402 eV

oraz Dannetun

=N-	398,7 eV
-NH-	399,7 eV
N ⁺	401,2 eV

Częściowo inną interpretację podaje Demaret [312]:

=N-	398,1 eV + 403,1 eV (związany z nim efekt shake-up)
-NH-	399,1 eV
„azot cykliczny” ^(*)	400,0 eV

Więcej form związanych z obecnością dodatkowego ładunku na azocie wyróżnia Szargan :

>N-	398,8 eV
>N ⁺ H-	400,2÷400,8 eV
=N-	397,6÷399,1 eV
=N ⁺ H-	400,8÷401,5 eV

Najwięcej form wiązania azotu w związkach organicznych, opierając się na pierwszych pracach Siegbahna oraz obliczeniach modelowych, rozróżnia Monkmann [313]. Jednakże niektórzy badacze jak np. Nakajima przypisują zbliżone wartości obu podstawowym formom azotu w polianilinie których nie można rozróżnić: 399,0 i 399,1 eV, lub przypisują im wartości trudne do przyjęcia, jak np. Flid [314], który przypisuje azotowi w grupie aminowej wartość BE=399,8 eV, natomiast w grupie iminowej – BE=401,6 eV.

Jak wynika z powyższego zestawienia wartość różnicy pomiędzy energiami wiązania elektronów N 1s w formie aminowej i iminowej mieści się w zależności od autorów w szerokim przedziale liczbowym od -1,8 do +2,0 eV. Jedną z przyczyn tego stanu rzeczy jest fakt, iż we wszystkich cytowanych pracach widma mierzone były na przyrządach bez monochromatora, co przy znacznej z natury szerokości połówkowej piku N 1s, uniemożliwia jednoznaczną identyfikację energetyczną określonej formy z mieszaniny przynajmniej dwu form obecnych w badanej próbce w różnym stosunku. Inną przyczyną może być niejednoznacznie zdefiniowany obiekt pomiaru.

Uzyskane ostatnio przez autora rozprawy wraz z zespołem wyniki (nie wchodzące do przedstawianej pracy) wskazują, że stan domieszki w polianilinie, a tym samym stan polianiliny

^(*) azot cykliczny - w pierścieniach heterocyklicznych powstających w wyniku sieciowania się PANI

w wyraźny sposób zależą od czasu i warunków jej przechowywania [315], a zwłaszcza od obecności wody, związanej w różny sposób w układzie [316].

Najpopularniejszą domieszką polianiliny jest HCl, dlatego też stan chloru w polianilinie również był intensywnie badany. Piki Cl 2p_{1/2} i Cl 2p_{3/2} są trudne do rozdzielania pomiarowo bez użycia promieniowania monochromatycznego. Niektórzy autorzy, zwłaszcza korzystający ze starszych aparatów o niskiej rozdzielczości, podają uwspólnioną wartość maksimum Cl 2p, inni rozdzielają obserwowany pik graficznie. Dlatego też dokładność podawanych wyników należy traktować bardzo ostrożnie. Kang przyjmuje następujące wartości dla Cl 2p_{3/2}:

Cl ⁻	„jonowy”	197,1 eV
-Cl	„kowalenty”	200,2 eV
Cl*		198,6 eV - jonowe formy chloru uwikłane w oddziaływanie z ładunkiem w łańcuchu polimeru

Podobne wartości podaje Dannetun (dla uwspólnionego maksimum 2p):

Cl ⁻	„jonowy”	197,3eV
-Cl	„kowalenty”	200,6 eV
Cl*		198,7 eV - autorzy sugerują, że nie są to jonowe formy chloru uwikłane w oddziaływanie z ładunkiem w łańcuchu polimeru, a możliwym wytłumaczeniem jest obecność soli kompleksowej typu (HCl) ₂ ⁻ .

Brak jest, niestety, w literaturze jakichkolwiek danych dotyczących polianiliny domieszkowanej kwasami chloroplatynowym i chloropalladowym, i odpowiednio, identyfikacji stanu chloru w formie jonu kompleksowego, będącego przeciwjonem ładunku łańcucha polimeru.

Widma fotoelektronowe polianiliny mierzono po sprasowaniu preparatu w tabletkę i wstępnym odpompowaniu w komorze przygotowawczej spektrometru przez 16 godzin w próżni rzędu 10⁻⁸ mbara. Aby uniknąć rozkładu próbki pod wpływem promieniowania

rentgenowskiego starano się racjonalnie minimalizować liczbę przemianań w każdym mierzonym regionie widma: C 1s, N 1s, O 1s, Cl 2p, Pd 3d, Pt 4f, Au 4f.

Uzyskane wyniki dla typowych preparatów przedstawiono w tabelach oraz na kilku przykładowych fitowanych widmach (rys. 2.29÷2.34)

Tab. 2.21 Położenie oraz udziały % obserwowanych pików węgla C 1s w domieszkowanych preparatach polianiliny proszkowej.

preparat	Energia wiązania [eV] oraz udział % pików				
	281,6	284,7	286,0	287,1	289,2
PANI niedomieszkowana	5	79	9	5	2
PANI-2 (Pd)		284,7	285,8	287,0	288,9
		88	3	5	4
PANI-7 (Au)		284,7		287,1	290,0
		69		25	6
PANI-18 (Pd)		284,6	285,8	287,5	288,5
		61	21	9	9
PANI-22 (Pt)	283,6	284,7	286,3	287,8	290,2
	50	32	11	4	3

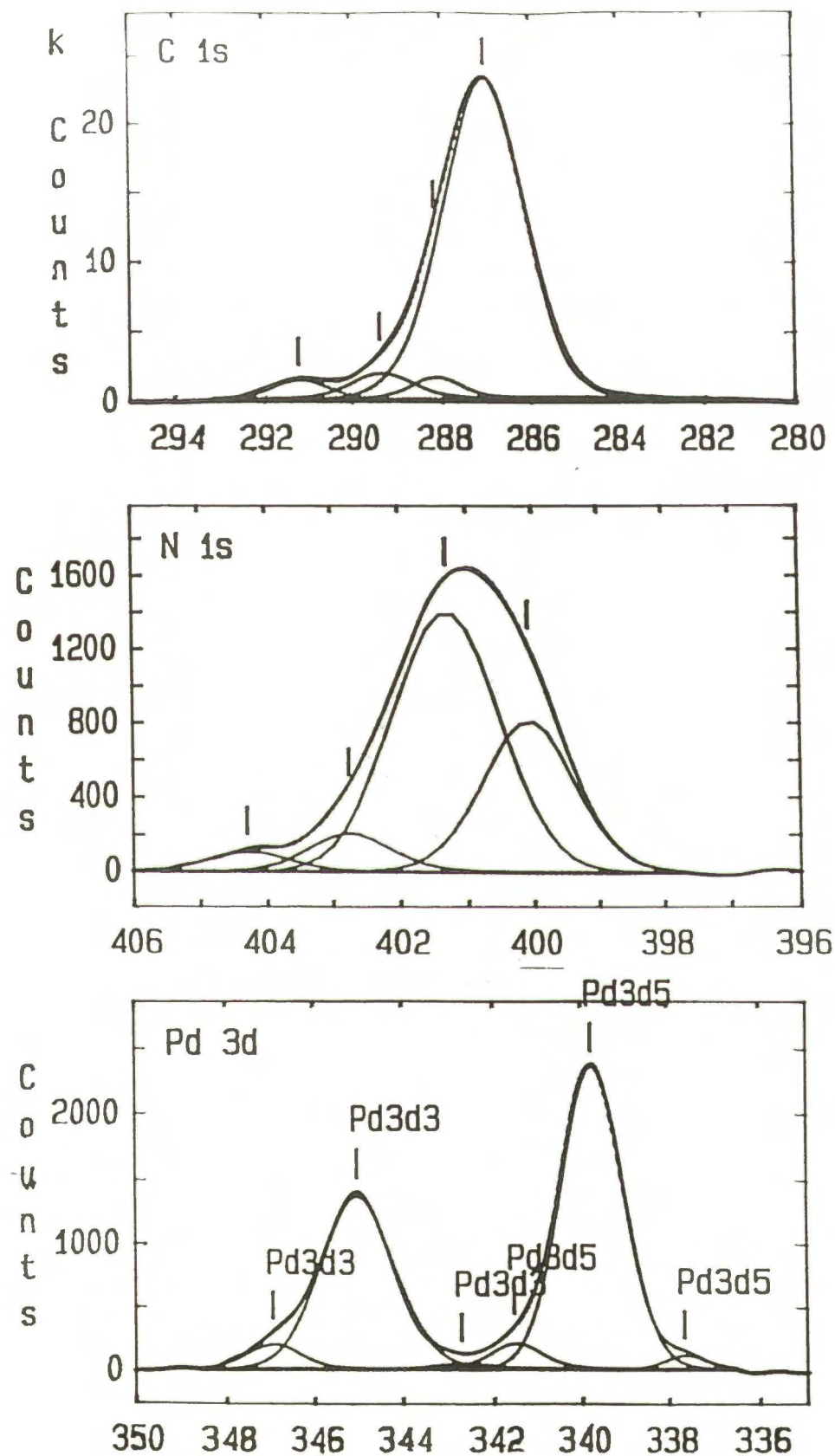
Dominującą formą węgla w badanych preparatach jest węgiel o energii wiązania 284.7 eV, przypisywany węglowi w pierścieniu fenylowym. Formy utlenione stanowią zwykle niewielki ułamek, nieco większy udział form utlenionych obserwowano w preparatach PANI-7 oraz PANI-18. Największy udział węgla o energii wiązania niższej od standardu stwierdzono w preparacie PANI-22 (Pt). Jest również najsilniej sprotonowana próbka, jak wynika z tabeli 2.22, co może potwierdzać hipotezę o wpływie zdelokalizowanego ładunku w łańcuchu

polimeru przewodzącego na energię wiązania węgla C 1s. W preparacie PANI-18 (Pd) obserwowana jest najwyższa zawartość utlenionej (iminowej) formy azotu. Obecność w tym preparacie również znacznej ilości węgla w formie utlenionej, sugeruje ogólne utlenienie preparatu.

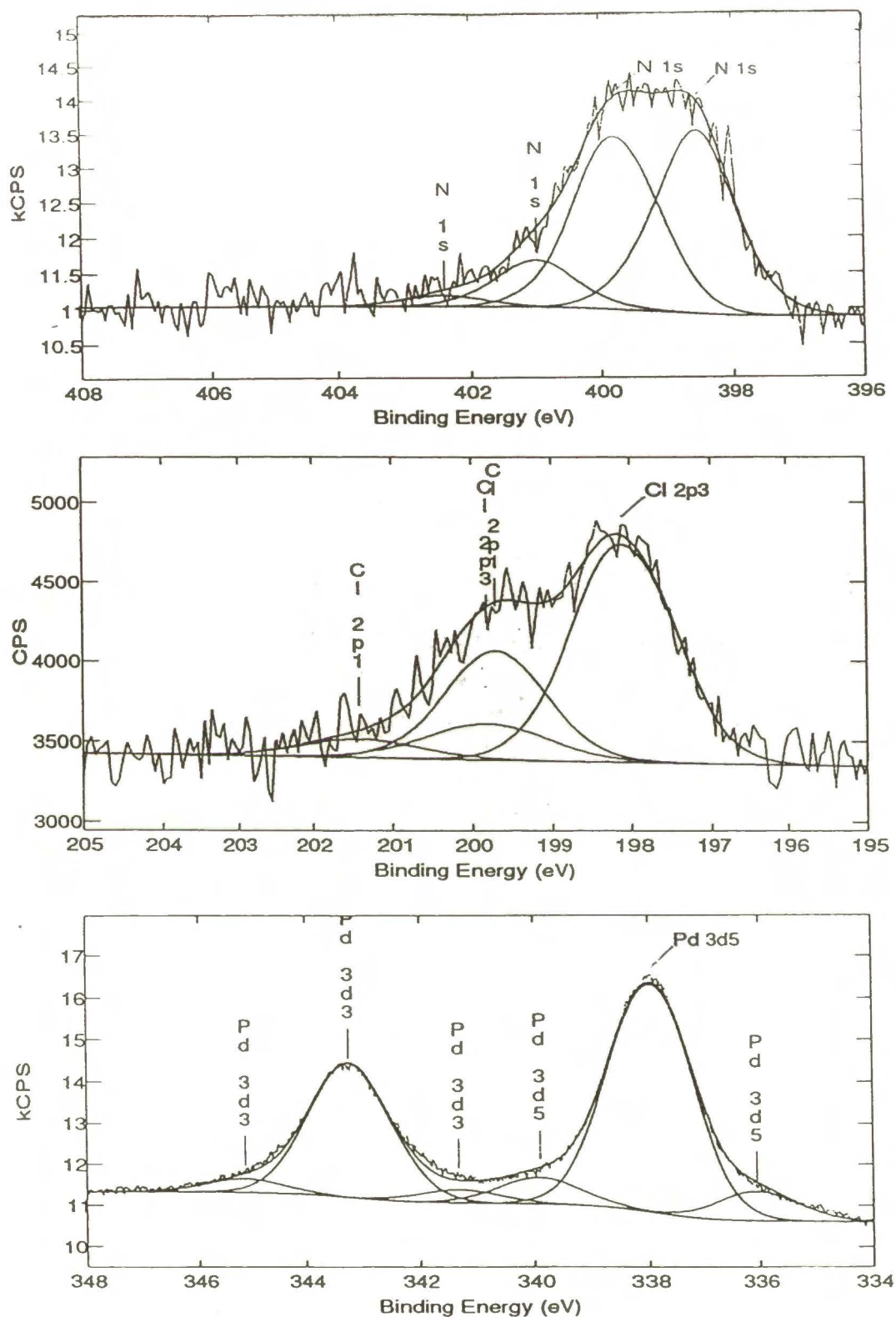
Tab. 2.22 Położenie oraz udziały % obserwowanych pików azotu N 1s w domieszkowanych preparatach polianiliny proszkowej

preparat	Energia wiązania [eV] oraz udział % obserwowanych form azotu			
	398,6	399,8		
PANI niedomieszkowana	44	56		
PANI-2 (Pd)	397,8	399,0	400,4	402,0
	31	59	7	4
PANI-7 (Au)	397,8	399,0	400,7	402,7
	5	77	12	6
PANI-18 (Pd)	398,6	399,7	401,0	402,4
	47	42	9	2
PANI-22 (Pt)	397,4	398,6	399,9	401,4
	11	64	17	8

O własnościach katalitycznych polianiliny z wprowadzonym pierwiastkiem metalicznym decyduje forma tego metalu obecna w matrycy polimeru. Zidentyfikowane formy metali w warstwie powierzchniowej przedstawiono w tabeli 2.23.



Rys. 2.29-2.31 Przykład rozkładu wybranych pików widma fotoelektronów (metodą tzw. fitowania) dla katalizatora PANI-2 (wykonane przy użyciu programu VGS 5250 firmy VG Scientific na komputerze PDP 11/53)



Rys. 2.32÷2.34 Przykład rozkładu wybranych pików widma fotoelektronów (metodą tzw. fitowania) dla katalizatora PANI-18 (próbka katalizatora przechowywana kilka dni na powietrzu; wykonane przy użyciu programu ECLIPSE firmy VG Scientific na komputerze PC P166)

Tab. 2.23 Położenie oraz udziały % obserwowanych pików wprowadzonych metali w domieszkowanych preparatach polianiliny proszkowej

preparat	Energia wiązania [eV] oraz udział %		
	PANI-2	335,3	337,4
(Pd)	3	90	7
PANI-6	84,4	85,9	
(Au)	95	5	
PANI-18	335,3	336,8	
(Pd)	63	37	
PANI-22	72,9	74,6	
(Pt)	69	31	

Oba preparaty palladowe różnią się stanem palladu, zarówno w warstwie powierzchniowej, jak i wewnątrz matrycy polimerowej, co potwierdzają widma dyfrakcji promieni rentgenowskich (XRD). Piki o wartości energii wiązania = 335,3 eV należy przypisać obecności metalicznych krystalitów palladu [239]. Na podstawie widma dyfrakcyjnego preparatu PANI-18 (rys. 2.35) wielkość krystalitów palladu oszacować można na około 20 nm. W warstwie powierzchniowej tego preparatu w widmie XPS obecna jest też forma palladu o energii wiązania = 336,8 eV. Podobna wartość energii wiązania przypisywana była przez Bekturowa [203] i Huanga [200] kompleksom Pd⁺¹ lub Pd^{δ+} z ligandami polimerowymi zawierającymi chlor i azot. Jednakże brak informacji w dostępnych bazach danych o energii wiązania takich kompleksów, sugeruje inną interpretację, analogiczną do przedstawionej w poprzednim rozdziale dla preparatów na nośniku poliacetylenowym, mianowicie obecności klasterów palladowych o średnicy około 1 nm. Obserwowane dodatkowo zmiany w paśmie walencyjnym widma XPS – zauważalne

na znacznie wyższe stężenia niż wyznaczone w całej objętości preparatu metodą absorpcji atomowej (tab. 2.21) przedstawiono w tabeli 2.24.

Tab.2.24 Stężenie powierzchniowe Pd/Pt wyznaczone metodą Multiline

Preparat	Stężenie powierzchniowe Pd/Pt % wag.
PANI-18(Pd)	10,8
PANI-22(Pt)	21,1

Wobec braku dobrze zdefiniowanych wzorców energii wiązania jonów chloru zaangażowanych w oddziaływania z ładunkiem w łańcuchu polimeru, a także trudności w prawidłowej analizie widma Cl 2p zmierzonego bez monochromatora, analiza stanu chloru w polianiline jest bardzo ograniczona. Dane z tabeli 2.25 pozwalają stwierdzić, że w badanych preparatach nie występuje chlor związany bezpośrednio z węglem. Biorąc pod uwagę użyte do domieszkowania związki Pd i Pt oczywista jest obecność w układzie jonów Cl⁻ oraz odpowiednich anionów kompleksowych.

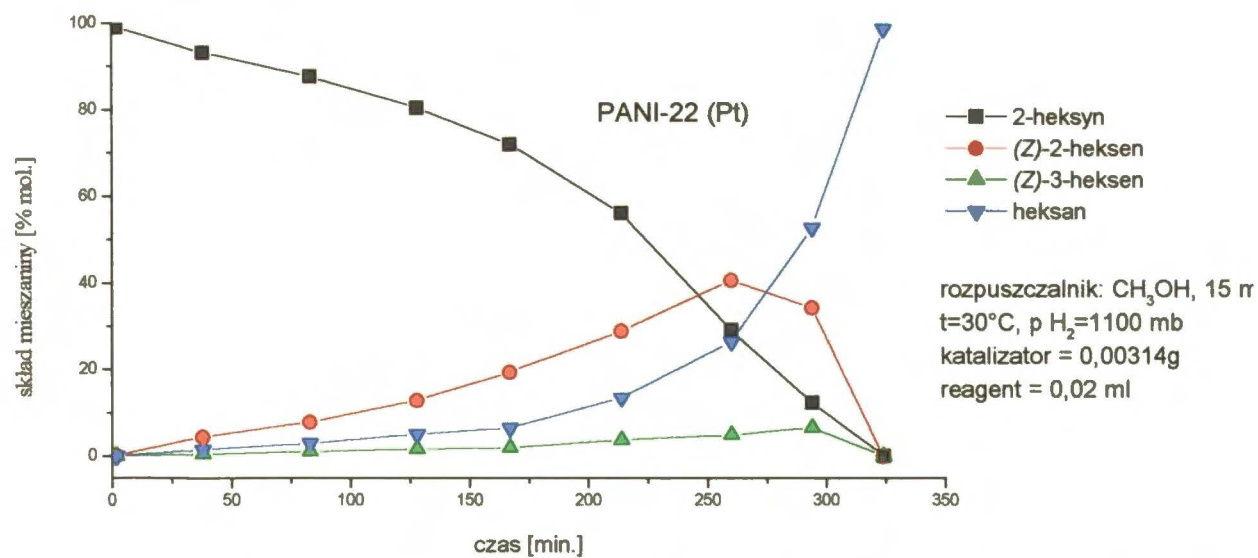
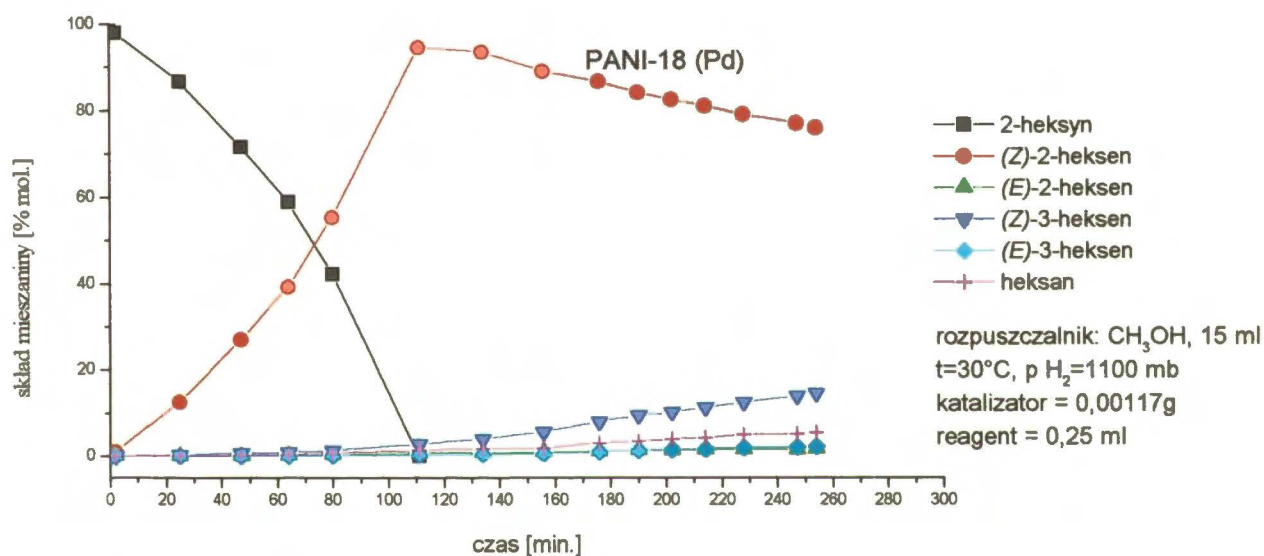
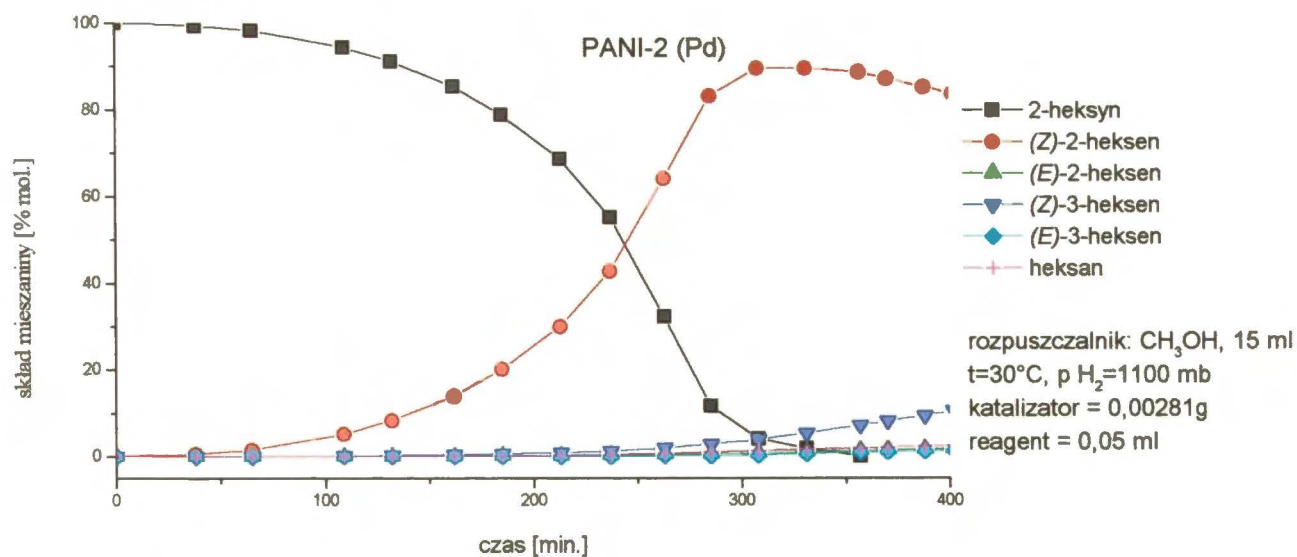
Tab. 2.25 Położenie oraz udziały % obserwowanych pików chloru Cl 2p_{2/3} w domieszkowanych preparatach polianiliny proszkowej

Preparat	Energia wiązania [eV] oraz udział % powierzchni obserwowanych pików	
PANI-18 (Pd)	198,1	199,7
	84	16
PANI-22 (Pt)	197,7	199,2
	95	5

Aktywność katalityczną preparatów polianiliny domieszkowanych związkami palladu oraz platyny testowano w reakcji uwodorniania 2-heksynu w fazie ciekłej. Wobec znanej nieaktywności złota w reakcjach uwodorniania, nie testowano preparatów domieszkowanych złotem w tej reakcji. Nie domieszkowana polianilina, a także polianilina domieszkowana

(sprotonowana) jedynie przy użyciu HCl, nie wykazywała zauważalnej aktywności w tej reakcji, dlatego też można przyjąć że aktywność katalityczną badanych preparatów przypisać można miejscom powierzchniowym utworzonym w procesie domieszkowania. Przykładowy przebieg reakcji uwodorniania 2-heksynu przedstawiony jest na rysunkach 2.36÷2.38. Preparaty PANI-Pd charakteryzują się wysoką aktywnością w uwodornianiu 2-heksynu oraz wysoką i względnie stabilną stereoselektywnością w kierunku izomeru (*Z*)-2-heksenu. W momencie pełnego uwodornienia 2-heksynu, stężenie (*Z*)-2-heksenu w mieszaninie reakcyjnej sięga 94,6% (dla katalizatora PANI-18). Pozostałymi składnikami mieszaniny są : produkt pełnego uwodornienia, heksan - 1,5%, produkty izomeryzacji (stereoizomeryzacji do izomeru (*E*) oraz przesunięcia wiązania podwójnego wzdłuż łańcucha) (*Z*)-3-heksen - 2,8%, (*E*)-2-heksen - 0,7%, (*E*)-3-heksen - 0,3%. Nie obserwowano przesunięcia wiązania podwójnego w kierunku zewnętrznym, do 1-heksenu. Warty podkreślenia jest fakt, że dalsze reakcje (izomeryzacja (*Z*)-2-heksenu, oraz uwodornienie wiązania podwójnego) przebiegają wielokrotnie wolniej od reakcji uwodorniania 2-heksynu. W dalszym przebiegu reakcji dominującym składnikiem jest (*Z*)-2-heksen, który powoli izomeryzuje i jeszcze wolniej uwodornia się do heksanu. Taki przebieg reakcji jest bardzo korzystny z praktycznego punktu widzenia - nie wymaga ciągłej kontroli składu mieszaniny reakcyjnej dla uchwycenia wysokiej selektywności pożądanego produktu, co niezbędne jest przy wykorzystywaniu tak znanego selektywnego katalizatora uwodorniania wiązania $C\equiv C$ jakim jest katalizator Lindlara.

Polianilina domieszkowana platyną PANI-22(Pt) nie wykazuje znaczącej aktywności katalitycznej. Dla uzyskania wyraźnego postępu reakcji konieczne było znaczne podwyższenie stosunku katalizator : reagent, pomimo wyższego niż dla PANI-18(Pd) stężenia metalu w warstwie powierzchniowej. Nie wykazuje także znaczącej selektywności w reakcji połowicznego uwodorniania wiązania $C\equiv C$. Przykładowo, gdy stopień przereagowania 2-heksynu osiąga dopiero 71%, mieszanina reakcyjna zawiera już ponad 26% produktu



Rys.2.36-2.38 Przebieg uwodorniania 2-heksynu na katalizatorach PANI-2(Pd), PANI-18(Pd) oraz PANI-22(Pt)

końcowego uwodornienia, heksanu. Jednakże PANI-22(Pt) , podobnie jak preparaty PANI-(Pd) wyraźnie uprzywilejowuje izomery (*Z*) jako produkty przejściowe, jedynie ślady izomerów (*E*) są obserwowane w układzie reakcyjnym.

Jak wynika z przedstawionych badań, polianilina donorowana palladem jest dobrym katalizatorem uwodorniania. Łatwość nanoszenia i wiązania dyspersji polianilinowej z podłożami takimi jak rozpowszechnione polimery typu polichlorek winylu [321], poliestry , polimetakrylany[322] a także takimi jak krzemionka [323], porowate szkło [90]czy nawet stal [81]rozszerza możliwości konstrukcyjne reaktorów chemicznych. Celowym wydaje się rozwinięcie badań w kierunku zastosowania jako nośnika ściśle chemicznie zdefiniowanych oligomerów aniliny (oktameru i 16-meru), które, jak wykazały ostatnie badania [78,324], również można przeprowadzić do stanu "syntetycznego metalu".

3. Podsumowanie i wnioski

1. Kompleksy palladowo-organiczne o odpowiednio dobrych ligandach, wiążących je z odpowiednio modyfikowaną powierzchnią nośnika, mogą być, jak to stwierdzono w przedłożonej pracy, aktywnymi i selektywnymi katalizatorami w wybranych reakcjach chemicznych.
2. Stwierdzono, że szereg takich układów wykazuje efektywność katalityczną, tzn. aktywność i selektywność w kierunku określonych produktów przejściowych gdy są stosowane w postaci kompleksów palladowo-organicznych zakotwiczonych na powierzchni nośników lub wprowadzonych w głąb ich fazy objętościowej, jak:
 - polimer nieorganiczny typu SiO_2 z powierzchniowymi fosfinowymi i aminowymi grupami wiążącymi
 - polimer organiczny - usieciowany w różnym stopniu polistyren z powierzchniowymi fosfinowymi grupami wiążącymi
 - polimery typu "syntetyczne metale" czyli polimery skoniugowane o przewodnictwie typu metalicznego po zdomieszkowaniu, polegającym na odpowiedniej reakcji donorowo-akceptorowej lub kwasowo-zasadowej wykorzystującej odpowiednie związki metali przejściowych
3. Nowe katalizatory zsyntezowane, opisane i zbadane po raz pierwszy przez autora rozprawy i opisane w niej, to:
 - seria kompleksów palladowych, związanych z nośnikiem nieorganicznym, krzemionką, ligandami fosfinowymi z jednym, dwu i trzema miejscami wiążącymi oraz ligandem aminowym z jednym miejscem wiążącym . Wprowadzając do takich nośników związki

palladu o różnym stopniu utlenienia, przedyskutowano tworzące się struktury powierzchniowe. Wprowadzając kolejno dwa związki palladu o różnym stopniu utlenienia wykazano możliwość powstawania struktur z wiązaniem Pd-Pd. Wykazano różnice w przebiegu reakcji uwodorniania cyklopentadienu w zależności od obecności tego typu wiązań w katalizatorze. Wykazano również możliwość całkowitej dezaktywacji katalitycznej palladu w tej reakcji poprzez całkowite wysycenie wolnych miejsc koordynacyjnych atomu palladu ligandami z wielokrotnymi miejscami wiążącymi. Stwierdzono znacznie niższą zdolność pojedynczego ligandu aminowego do koordynacji związków palladu a także niestabilność tworzonych katalizatorów w reakcji uwodornienia;

- sekwencyjny szereg kompleksów palladowych o ściśle zdefiniowanej strukturze jądra metalicznego (jedno-, dwu- i trój-atomowego, zakotwiczone na powierzchni usieciowanego polistyrenu. Wykazały swą efektywność katalityczną w reakcjach:

selektywnego uwodorniania wiązania $-C\equiv C-$ w 2-butyne, a także dysproporcjonowania cykloheksenu.

Obserwowaną efektywność katalityczną interpretowano w funkcji wielkości i dostępności jądra metalicznego:

- reakcja dysproporcjonowania cykloheksenu zachodziła jedynie na katalizatorach zawierających minimum 3-atomowy klaster palladu.

- selektywność katalizatora w uwodornieniu 2-butyne związana jest z rodzajem i jednorodnością dostępnych miejsc palladowych

4. Nowymi katalizatorami okazały się polimery skoniugowane, modyfikowane związkami palladu. Stwierdzono ich wysoką aktywność, a zwłaszcza stereoselektywność w uwodornianiu alkinów: (*Z*)-alkeny były głównym produktem uwodornienia

5. Stwierdzono, że pallad domieszkujący poliacetylen (PA) lub polianilinę (PANI) występuje zarówno w warstwie powierzchniowej polimerów skoniugowanych jak i w ich fazie objętościowej. Uzyskane wyniki pozwalają sformułować wnioski, a niekiedy przekonywującą hipotezę (b) że pallad w tych polimerach występować może w różnych postaciach:
- (a) jako krystality metaliczne o średnicy powyżej 20 nm
 - (b) jako klaster o średnicy około 1 nm
 - (c) jako jony kompleksowe
6. Wykorzystując spektroskopię fotoelektronów (XPS) do badań poliacetyleny PA domieszkowanego palladem, stwierdzono wyższe stężenie palladu na powierzchni polimeru niż w głębi fazy polimeru. Przyjęto hipotezę, że pallad w środowisku PA, ze względu na wartość energii wiązania elektronów BE Pd $3d_{5/2} = 337,0 \pm 0,2$ eV oraz reaktywność katalityczną tylko w stosunku do wiązania $-C \equiv C-$ w położeniu krańcowym (terminalowym), a więc ostrym ograniczeniom sterycznym możliwości uwodornienia $-C \equiv C-$, jest klasterem palladu dopuszczającym tylko taki efekt reakcyjny. Hipotezę tę potwierdziły prace [297,325] w których stwierdzono, że silnie dyspergowany pallad o BE = 336,5 eV ma bardzo niską reaktywność w uwodornieniu butadienu, w porównaniu z większymi krystalitami palladu na nośniku. Dokładne określenie rodzaju atomów sąsiadujących z palladem i ich wzajemnych odległości wymaga przeprowadzenia badań otrzymanych układów metodą EXAFS, która pozwoli jednoznacznie określić czy obserwowaną formę palladu o energii wiązania $337,0 \pm 0,2$ eV można opisać jako pojedynczy atom palladu o ładunku ok. +1: Pd⁺ (Pd^{σ+}) czy też jest to klaster palladowy o średnicy około 1 nm, jak proponuje autor przedstawianej pracy.

7. W świeżo sporządzonych katalizatorach PANI-Pd stwierdzono obecność w warstwie powierzchniowej palladu w różnych stanach chemicznych oraz palladu metalicznego, w postaci krystalitów, wykrywalnych również metodą dyfrakcji promieni rentgenowskich XRD. Pozwala to stwierdzić postępującą redukcję palladu w środowisku polimeru typu PANI. Wobec znanej z literatury złożoności środowiska polimerów typu PANI i złej odtwarzalności jego cech - pozostawiono dalsze badania do kontynuacji, w oparciu o procesy, prowadzące do poznania i dokładniejszego odtwarzania niezbędnych warunków, oraz w konsekwencji - powtarzalnych cech otrzymanych układów PANI-Pd .

4. Publikacje oraz prezentacje konferencyjne zawierające część materiału

wykorzystanego w przedłożonej rozprawie:

A. Publikacje

1. V.A. Semikolenov, D.Kh. Mikhailova J., J.W. Sobczak, V.A. Likholobov, Yu.I. Yermakov - *Reaction Kinetics and Catalysis Letters*, **10** (1) 105 (1979): "Effect of Dentate Number of Anchored Phosphine Ligands on the Composition and Catalytic Properties of their Palladium Complexes"
2. V.A. Semikolenov, D.Kh. Mikhailova, J.W. Sobczak, V.A. Likholobov, Yu.I. Yermakov *Kinetika i Kataliz*, V.21,(2) 526 (1980): "Sintez i kataliticeskije svojstva kompleksov perehodnych metallov s ligandami, zakreplennymi na poverkhnosti okislych nositelej. V. Kataliticeskije svojstva bijadernych kompleksov palladia s phosphorosoderzaszczimi ligandami zakreplennymi na poverkhnosti silikagelia"
3. J.W. Sobczak, J. Wernisch - *Zeitschrift für Physikalische Chemie, N.F.*, Bd. **137**, 119 (1983): „Effects of Distribution of Palladium and Phosphorus in Polystyrene-Attached Catalysts on their Catalytic Behaviour”
4. J.W. Sobczak, B. Lesiak, A. Jabłoński, A. Kosiński, W. Palczewska - *Polish Journal of Chemistry*, **69**, 1732 (1995): „Polyaniline Doped with Platinum or Palladium as Novel Catalysts in Alkyne Hydrogenation”
5. Kulszewicz-Bajer, J.W. Sobczak, M. Hasik, J. Pretula - *Polymer* **37**(1), 25-30 (1996): “Spectroscopic Studies of Polyaniline Protonation with Poly(alkylene phosphates)”
6. I. Kulszewicz-Bajer, I. Wielgus, J.W. Sobczak, K. Kruczała, A. Proń - *Materials Research Bulletin* **30**, 1571 (1995): “Heteropolyanions Doped Polyimine - Preparation and Spectroscopic Properties”
7. Z.M. Michalska, B. Ostaszewski, J. Zientarska, J.W. Sobczak - *J. Mol.Catal. A:Chem.* **129**, 197 (1998): “Catalytic hydrogenation of alkadienes and alkynes by palladium catalysts supported on heterocyclic polyamides”
8. J.W. Sobczak, A. Kosiński, A. Biliński, J. Pielaszek, W. Palczewska - *Advanced Materials for Optics and Electronics* - (w druku): „Surface Chemical Sensitivity of Polyaniline Doped with Palladium or Platinum Compounds”

B. Prezentacje konferencyjne

J.W. Sobczak - *La distribution du palladium dans les grains du catalyseur et son influence sur la selectivite* - IX Kollokwium francusko-polskie nt katalizy, Warszawa 1983 09 5-9

J.W. Sobczak i W. Palczewska - *Catalytic Properties of Anchored Palladium Clusters*.
X Czechosłowacko-polskie sympozjum katalityczne, Zvikovske Podhradi 1983 09 17-20

J.W. Sobczak i W. Palczewska - *Kataliticeskije svojstva zakreplennych kompleksov palladia*.
Mikrosympozjum "Kataliza na metalach", Moskwa 1984 04 16-20

J.W. Sobczak - *Wpływ rozkładu Pd w ziarnie katalizatora na jego selektywność*
XVII Ogólnopolskie kollokwium katalityczne, Kraków 1984 09 19-22

- J.W. Sobczak, T. Bolesławska, M. Pawłowska and W. Palczewska - *Stereoselective Hydrogenation on Palladium Catalyst for Synthesis of Insect Sex Pheromones*.
First International Symposium on Heterogeneous Catalysis and Fine Chemistry, Poitiers 1988 03 15-17,
- J.W. Sobczak, T. Bolesławska, M. Pawłowska and W. Palczewska - *Modification of Metal Catalyst for Stereoselective Organic Reactions*
3rd Czechoslovak Conference on Preparation and Properties of Heterogeneous Catalysts, Bechyne 1988 06-10
- W. Palczewska, J.W. Sobczak, B. Lesiak, A. Jabłoński, J. Pielaszek - *Charakteryzacja składu powierzchni i reaktywności katalitycznej poliacytylemu domieszkowanego platyną lub palladem*
XXVI Ogólnopolskie Kolokwium Katalityczne, Kraków, 1-3 luty 1994
- J.W. Sobczak, B. Lesiak, A. Jabłoński, J. Pielaszek, W. Palczewska - *Conducting Polymer Doped with Platinum Metals: Surface Composition and Catalytic Reactivity*
Surface Organometallic Chemistry - Molecular Materials and Catalysis, 11-16.06.1994 Davos, Szwajcaria
- B. Lesiak, J.W. Sobczak, A. Jabłoński, J. Pielaszek, W. Palczewska - *A Study on Synthetic Metals as Hydrogenation Catalysts*
EUROPACAT-II, II European Congress of catalysis, 3-9 September 1995, Maastricht
- J.W. Sobczak, B. Lesiak, A. Kosiński, W. Palczewska - *Study on Platinum Metals Modified Polyaniline as Novel Hydrogenation Catalyst*
Trzecie Krajowe Sympozjum Użytkowników Promieniowania Synchrotronowego, Warszawa 6-7 czerwca 1995
- B. Lesiak, J.W. Sobczak, A. Kosiński, W. Palczewska - *Zastosowanie spektroskopii fotoelektronów do badania powierzchni polimerów przewodzących, modyfikowanych metalami lub kompleksami metali*
II Seminarium Powierzchnia i Struktury Cienkowarstwowe - Spała 1995
- J.W. Sobczak, B. Lesiak, A. Kosiński, W. Palczewska - *Study on Platinum Metals modified Polyaniline as Novel Hydrogenation Catalysts*
6th European Conference on Applications of Surface and Interface Analysis, Montreux, October, 9-13.09.1995
- J.W. Sobczak, A. Kosiński, A. Biliński, J. Pielaszek, W. Palczewska - *Surface chemical sensitivity of polyaniline doped with palladium or platinum compounds - Towards Molecular Electronic - International Conference, Śrem 23-28.06.1997-10-21*
- J.W. Sobczak, A. Kosiński, A. Biliński, J. Pielaszek, W. Palczewska - *Polyaniline (EB) modified with platinum or palladium: The influence of aging on chemical structure and catalytic effectivity*
III European Congress on Catalysis - Europacat-3, Kraków 31.08-6.09.1997

5. Literatura cytowana

1. **Tailored Metal Catalyst**, ed. Y. Iwasawa, D. Reidel Publishing Company, Dordrecht 1986
2. H. Li, B. He – *Reactive & Functional Polymers*, 26, 61 (1995): „**Tailoring of polymer supported metal catalysts for selective hydrogenation**”
3. **Surface Organometallic Chemistry: Molecular Approaches to Surface Chemistry** ed. J.-M. Basset, NATO ASI Series V. 231, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht 1988
4. J.M. Basset, J.P. Candy, A. Choplin, M. Leconte, A. Theolier - w **Aspects of Homogeneous Catalysis**, ed. R. Ugo, Kluwer Acad. Publ., Dordrecht 1990, str.85
5. G. Acres, G. Bond, B. Cooper, J. Dawson - *J. Catal.*, 6, 139 (1966)
6. a) patent belgijski 721686 (1969) b) patent francuski 1583037 (1969) c) patent francuski 1583894 (1969) d) patent niemiecki 1800371 (1969)
7. a) patenty brytyjskie 1277336, 127737, 1287566, 1291237, 1295673, 1295674 z 1972 b) patent USA 3 726809 (1973)
8. K. Menke, S. Roth - *Chemie in unserer Zeit*, 20, 1 (1986)
9. J.E. Frommer, R.R. Chance - **Electrically Conductive polymers in Encyclopedie of Polymer Science and Engineering**, Ed. J.I. Kroschwitz, vol.5 str.462-507, J. Willey N.Y. 1986
10. ed. T.A. Skotheim - **Handbook of Conducting Polymers**, M. Dekker, 1986
11. P. Gallezot, w **Surface Organometallic Chemistry: Molecular Approaches to Surface Chemistry**, ed. J.-M. Basset, NATO ASI Series V. 231, Kluwer Acad. Publ., Dordrecht 1988, str. 143-155
12. M.G. Thomas, W.R. Pretzer, B.F. Beier, F.J. Hirsekorn, E.L. Muetterties - *J. Am. Chem. Soc.*, 99, 743 (1977)
13. G. Schmid w **Aspects of Homogeneous Catalysis, A series of Advances**, 7, ed. R. Ugo, Kluwer Acad. Publ., Dordrecht 1990, str. 1-36
14. G. Schmid, M. Harms, J.-O. Malm, J.-O. Bovin, J. Van Ruitenbeck, H.W. Zandbergen, W.T. Fu – *J. Am. Chem. Soc.*, 115, 2046 (1993)
15. A. Choplin - *J. Mol. Chem.*, 86, 501 (1994)
16. S. Kawalak - *XXI Ogólnopolskie Sympozjum Katalityczne*, Kraków, 3-5 lutego 1994
17. E.N. Marvell, T. Li - *Synthesis*, 457 (1973)
18. A. Tai, T. Harada w **Tailored Metal Catalysts**, ed. Y. Iwasawa, D. Reidel Publ. Co., Dordrecht 1986, str. 265-324
19. H.P. Boehm, H. Knözinger w *Catalysis - Science and Technology*, ed. J.R. Anderson, M. Boudart, 4, 39 (1983)
20. K. Allum, R.D. Hancock, I.V. Howell, R.C. Pitkethly, J.P. Robinson - *J. Organomet. Chem.*, 87 203 (1975)

21. H. Pracejus, wykład plenarny na Sympozjum "Katalizatory zawierające naniesione kompleksy", Novosibirsk 1977
22. I.V. Howell i wsp. - str 349 w **Catalysis - Hetero- and Homogeneous**, ed. Delmon, Elsevier, Amsterdam 1975
23. H. Knözinger, E. Rumpf - *Inorg. Chem.*, 30, 51 (1978)
24. L. Horner, H. Ziegler - *J.L. Annal. Chem.*, 628 (1976)
25. V.A. Semikolenov, V.A. Likholobov, Y.I. Yermakov - *Kin. Katal.*, 18, 1294 (1977)
26. J.P. Candlin, H. Thomas - *Adv. Chem. Ser.*, No 132, 212 (1974)
27. Y.I. Yermakov, B.N. Kuznetsov, Y.P. Grabovski, A.N. Startzev - *J. Mol. Catal.*, 1, 93 (1975/76)
28. F.J. Karol, C. Wu, W.T. Reichle, N.J. Maraschin - *J. Catal.*, 60, 68 (1979)
29. Y.I. Yermakov - *Pure Appl. Chem.*, 52, 2075 (1980)
30. Yu.I. Yermakov - *Izv. Sib. Otd. AN SSSR, Ser. Khim.*, 4, 58 (1976)
31. Yu.I. Yermakov, V.A. Zakharov, B.N. Kuznetsov - **Zakreplennyje komplekxy na okislych nositelach v katalizie**, Nauka, Novosirsk 1980
32. J.B. Peri - *J. Catal.*, 41, 227 (1976)
33. R.M. Barrer - w **Surface Organometallic Chemistry: Molecular Approaches to Surface Chemistry**, ed. J.-M. Baset, NATO ASI Series V. 231, Kluwer Acad. Publ., Dordrecht 1988, str. 221-244
34. P.B. Weisz - *Pure & Appl. Chem.*, 52, 2091 (1980)
35. A. Choplin - *J. Mol. Catal.*, 86, 501 (1994)
36. D.R. Corbin, N. Herron - *J. Mol. Catal.*, 86, 343 (1994)
37. A. Clearfield w **Surface Organometallic Chemistry**, ed. J.-M. Basset, str.271, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht 1988
38. H.E. Swift w **Advanced Materials in Catalysis**, eds.: J.J. Burton, R.L. Garten, Academic Press, N.Y. 1977
39. M.A.M. Boersma w **Advanced Materials in Catalysis**, eds.: J.J. Burton, R.L. Garten, Academic press, N.Y. 1977, str.67
40. H. Nagashima, A. Nakaoka, Y. Saito, M. Kato, T. Kawanishi, K. Itoh - *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1992, 377
41. H. Nagashima, A. Nakaoka, S. Tajima, Y. Saito, K. Itoh - *Chemistry Letters*, 1992, 1361
42. a) S. Akabori, Y. Izumi, Y. Fuji, S. Sakurai - *Nature*, 178, 3234 (1956) b) Y. Izumi - *Bull. Chem. Soc. Jap.*, 32, 932 (1959)
43. a) R. Linarte-Lazcano, J.E. Germain - *Bull. Soc.Chim. France*, 1869 (1971); b) R. Linarte-Lazcano, M. Paez Pedrosa, J. Sabadie, J.E. Germain - *Bull. Soc. Chim. France P.2*, 1129

- (1974); c) J. Sabadie, J.E. Germain - *ibid.* 1133 (1974); d) M. Paez Pedrosa, I. Schifter, J.E. Germain - *ibid.* 1977 (1974); e) J. Sabadie, G. Descotes, J.E. Germain - *ibid.* 1855 (1975); f) H. Dupin, I. Schifter, A. Perrarda, J.E. Germain, A. Guyot, H. Jacobelli - *ibid.* 619 (1977)
44. R.B. Merrifield - *J. Am. Chem. Soc.*, **85**, 2149 (1963)
 45. Ch. Birr - *Reactivity and Structure*, **3**, Springer-Verlag, Berlin 1978
 46. H. Hirai, N. Toshima - w **Tailored Metal Catalysts**, ed. Y. Iwasawa, D. Reidel Publ. Co. Dordrecht 1986, str.87-140
 47. J. Kiji, S. Kadoi, J. Furukawa - *Ang. Makromol. Chem.*, **46**, 163 (1975)
 48. J.P.C. Bootsma, G. Challa - *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas*, **103**, 177 (1984); G. Challa - *J. Mol. Catal.*, **21**, 1 (1983)
 49. J. Sobczak, J. Wernisch - *Z. Phys. Chem. N.F.*, **137**, 119 (1983)
 50. Y. Chauvin, D. Commereuc, F. Davans - *Prog. Polym. Sci.*, **5**, 95 (1977); A.Ja. Juffa, G.V. Lisiczkin - *Usp. Khim.*, **47**, 1414 (1978); D.C. Sherrington - w **Polymer-supported reactions in organic synthesis**, eds. P. Hodge i D.C. Sherrington, J. Willey, Chichester, 1980; M. Kaneko, E. Tsuchida - *J. Polym. Sci.: Macromol. Rev.*, **397** (1981)
 51. S.L. Davydova - w **Katalizatory sodержaszczyje naniesionnyje kompleksy**, Nauka , Novosibirsk 1978
 52. C.U. Pittman Jr., B.T. Kim, W.M. Douglas - *J. Org. Chem.*, **40**, 590 (1975)
 53. F. Hojabri - *J. Appl. Chem. Biotechnol.*, **26**, 382 (1976)
 54. T. Mizoroki w **Catalysis - Hetero- and Homogeneous**, ed. Delmon, Elseviere, Amsterdam 1975 str. 319
 55. C. Michel, C. Hoang-Van, F. Bozon-Verduraz - *Nouv. J. Chim.*, **2**, 575 (1978)
 56. T.H. Kim, H.F. Rase - *Ind. Eng. Chem., Prod. Res. Dev.*, **15**, 249 (1976)
 57. V.V. Walatka, M.M.Labes, H.J. Perlstein - *Phys. Rev. Lett.*, **31**, 1139 (1973); W.D. Gill, W. Bludau, R.H. Geiss, P.M. Grant, R.L. Greene, J.J. Mayerle, G.B. Street - *Phys. Rev. Lett.*, **38**, 1305 (1977)
 58. H. Shirakawa, E.J. Louis, A.G. MacDiarmid, C.K. Chiang, A.J. Heeger - *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 578 (1977)
 59. K. Ehinger, S. Roth - *Phil. Mag.B*, **53**, 301 (1986)
 60. Natta G., Mazzanti G., Corradini P. - *Att. Acad. Nazl. Lincei Sci. Fis. Mater. Nat.*, **25**, 3 (1958)
 61. M. Aldissi - *Synth. Met.*, **9**, 131 (1984)
 62. L.B. Luttiger - *J. Org. Chem.*, **27**, 1591 (1962)
 63. Ito T., Shirakawa H., Ikeda S. - *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.*, **12**, 11 (1974)
 64. J.C.W. Chien - **Polyacetylene**, Academic Press , Orlando 1984

65. K. Akagi, H. Shirakawa, K. Araya, T. Mukoh, T. Narahara - *Polym. J.*, 19, 185 (1987)
66. H. Naarmann- *Synth. Met.*, 17, 223 (1987)
67. J. Tsukamoto, A. Takahashi, K. Kawasaki - *Jpn. J. Appl. Phys.*, 29, 125 (1990)
68. H. Naarmann w: **Conjugated Polymers and Related Materials**, ed.: W.R. Salaneck, Oxford University Press 1993, str.99.
69. Y. Aoki, S. Fujita, S. Haramizu, K. Akagi, H. Shirakawa - *Synth. Met.*, 84, 307 (1997); K. Akagi, K. Sakamaki, A. Goshō, T.-S. Liang, H. Shirakawa, M. Kyotani - *Synth. Met.*, 84, 419 (1997)
70. R.H. Baughman, S.L. Hsu, G.P. Pez, A.J. Signorelli - *J. Chem. Phys.*, 68, 5405 (1978)
71. C.R. Fincher Jr., C.E. Chen, A.J. Heeger, A.G. MacDiarmid - *Phys. Rev. Lett.*, 48, 100 (1982)
72. S. Flandrois, A. Boukhari - w **Chemical Physics of Intercalation**, NATO ASI ser. B. vol. 172, Plenum Press 1987, str. 311
73. E.J. Ginsburg, Ch.B. Gorman, R.H. Grubbs w **Modern Acetylene Chemistry**, str. 353 ; ed. P.J. Stang and F. Diederich, VCH Weinheim 1995
74. A.J. Heeger - w **Conjugated Polymers and Related Materials**, ed. W.R. Salaneck, Oxford University Press, 1993, str.27
75. A.G. Mac Diarmid, L.S. Yang, W.S. Huang, B.D. Humphrey - *Synth. Met.*, 18, 393 (1987)
76. P. Yam - *Świat Nauki*, 9(49), 76 (1995)
77. J.A. Malmonge, L.H.C. Mattoso - *Synth. Met.*, 84, 779 (1997)
78. A.G. MacDiarmid - *Synth.Met.*, 84, 27 (1997)
79. H. Reiss - w **Conjugated Polymers and Related Materials**, ed W.R. Salaneck , Oxford University Press, 1993, str.263
80. G.E. Collins, L.J. Buckley - *Synth. Met.*, 78, 93 (1996); G.Mills, F. Walsh, I. Whyte - *Chem. Technol. Europe*, 4, 26 (1996) ; A.G. MacDiarmid - *Synth. Met.*, 84, 27 (1997)
81. A. Talo, P. Passiniemi, O. Forsen, S. Yläsaari - *Synth. Met.*, 85, 1333 (1997); B. Wessling - *Synth. Met.*, 85, 1313 (1997)
82. A.G MacDiarmid, J.C. Chiang, M. Halpern, W.S. Huang, S.L. Mu, N.L.D. Somasiri, W. Wu, S.I. Yaniger, -*Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 121, 173 (1985); A.G. MacDiarmid, J.C. Chiang - *Synth. Met.*, 13, 193 (1986)
83. D.D. Erickson, W.H. Smyrl, D.S. Ginley - *J.Electrochem.Soc.*, 133, 1985 (1986)
84. H.-S. Li, M. Josowicz, D.R. Baer, M.H. Engelhard, J. Janata - *J. Electrochem. Soc.*, 142, 798 (1995)
85. sprawozdanie z realizacji projektu badawczego KBN nr 02 898 01 91
86. B. Lesiak-Orłowska, W. Palczewska, A. Jabłoński, J. Sobczak, A. Kosiński, - *XXI Ogólnopolskie Sympozjum Katalityczne*, Kraków, 3-5 lutego 1994

87. M. Hasik, A. Drelinkiewicz, M. Choczyński, S. Quillard, A. Proń - *Synth. Met.*, **84**, 93 (1997)
88. a) I. Kulszewicz-Bajer, M. Zagórska, A. Proń, D. Billaud, J.J. Erhard - *Mat.Res.Bull.*, **26**, 163 (1991); b) W. Turek, M. Lapkowski, G. Bidan - **Abstr. of the 1th European Congress on Catalysis, Montpellier, 12-17 09 1993** v.1 str.265; c) J. Poźniaczek, I. Kulszewicz-Bajer, M. Zagórska, K. Kruczała, K. Dyrek, A. Bielański, A. Proń - *J. Catal.*, **32**, 311 (1991); L.-Y. Qu, R.-Q. Lu, J. Peng, Y.-G. Chen, Z.-M. Dai - *Synth. Met.*, **84**, 135 (1997)
89. M. Barth, M. Łapkowski, W. Turek, J. Muszyński, S. Lefrant - *Synth. Met.*, **84**, 111 (1997)
90. A.J.G. Zarbin, M.A. de Paoli, O.L. Alves - *Synth. Met.*, **84**, 107 (1997)
91. M. Boudart - *Adv. Catal.*, **10**, 156 (1969)
92. B. Grzybowska-Świerkosz - **Elementy katalizy heterogenicznej**, PWN Warszawa 1992
93. M. Che, C.O. Bennet - *Adv. Catal.*, **55** (1989)
94. A.J. Kipnis - *Izv. Sib. Otd. AN SSSR, ser.khim.* **9**, 48 (1982)
95. W. Romanowski - **Mikrocząstki i cluster metaliczne w katalizie**, PWN, 1983
96. eds. B.C. Gates, L. Gucci, H. Knözinger - **Metal Clusters in Catalysis**, Elsevier, Amsterdam 1986
97. R.C. Baetzold, M.G. Mason, J.F. Hamilton - *J. Chem. Phys.*, **72**, 366 (1980)
98. R.P. Messmer, S.K. Knudson, K.H. Johnson, J.B. Diamond, C.Y. Yang - *Phys. Rev. B*, **13**, 1396 (1976)
99. R.C. Baetzold - *J. Phys. Chem.*, **80**, 1504 (1976)
100. R.C. Baetzold - *J. Catal.*, **29**, 129 (1973)
101. Y. Takasu, T. Akimaru, K. Kasahara, Y. Matsuda - *J. Am. Chem. Soc.*, **104**, 5249 (1982)
102. Ch.Kuhrt, M. Harsdorff - *Surf. Sci.*, **245**, 173 (1991)
103. Y. Takasu, R. Unwin, B. Tesche, A.M. Bradshaw, M. Grunze - *Surf. Sci.*, **77**, 219 (1978)
104. P. Légaré, B.R. Bilwes - *Surf. Sci.*, **279**, 159 (1992)
105. F.A. Marks, I. Lindau, R. Browning - *J. Vac. Technol. A*, **8**, 3437 (1990)
106. D.R. Rainer, Chen Xu, D.W. Goodman - *J. Mol. Catal. A*, **119**, 307 (1997)
107. J.C. Védrine, M. Dufaux, C. Naccache, B. Imelik - *J.C.S. Faraday I*, **74**, 440 (1978)
108. Z. Bastl, O. Příbyl, P. Mikušik - *Czech. J. Phys.B*, **34**, 981 (1984); S. Kohiki - *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, **48**, 71 (1985)
109. G. Moretti, P. Porta - *Surf. Interface Anal.*, **20**, 675 (1993)
110. W.F. Egelhoff, Jr. - *Surf. Sci.*, **6**, 253 (1987)

111. Z. Karpinski - *Adv. Catal.*, 37, 45 (1990)
112. D.R. Rainer, Chen Xu, D.W. Goodman - *J. Mol. Catal. A.*, 119, 307 (1997)
113. R. Tardy, C. Noupa, C. Leclerq, J.C. Bertolini, A. Hoareau, M. Trilleux, J.P. Faure, G. Nihoul - *J. Catal.*, 129, 1 (1991)
114. Yu.A. Ryndin, L.V. Nosova, A.I. Boronin, A.L. Chuvilin - *Appl. Catal.*, 43, 131 (1988)
115. R. van Hardeveld, F. Hartog - *Adv. Catal.*, 22, 75 (1972)
116. W. Romanowski - **Highly dispersed metals**, PWN-Warszawa, Ellis Horwood-Chichester, 1987
117. J.R. Anderson - *Sci. Progr. Oxf.*, 69, 461 (1985)
118. M. Gillet - *Surf. Sci.*, 67, 139 (1977)
119. K. Heinemann, H. Poppa - *Surf. Sci.*, 156, 265 (1985)
120. J.W. Jacobs, D.S. Schryvers - *J. Catal.*, 103, 436 (1987)
121. R. Lamber, N. Jaeger, G. Schulz-Ekloff - *Surf. Sci.*, 227, 15 (1990)
122. C. Kurt, R. Anton - *Thin Solid Films*, 198, 301 (1991)
123. H. Thiele, J. Kowalik - *Kolloid. Z. Z. Polym.*, 234, 1017 (1977)
124. P.C. Lee, D. Meisel - *Chem. Phys. Lett.*, 99, 262 (1983)
125. J.S. Bradley, E.W. Hill, S. Behal, C. Klein, B. Chaudret, A. Duteil - *Chem. Mater.*, 4, 1234 (1992)
126. A. Duteil, R. Quéau, B. Chaudret, R. Mazel, Ch. Roucau, J.S. Bradley - *Chem. Mater.*, 5, 341 (1993)
127. L.A. Fowley, D. Michos, X.-L. Luo, R.H. Crabtree - *Tetrahedron Lett.*, 34, 3075 (1993)
128. R. Lamber, S. Wetjen, N.I. Jaeger - *Phys. Rev.B*, 51, 10968 (1995)
129. B. Breitscheidel, J. Zieder, U. Schubert - *Chem. Mater.*, 3, 559 (1991)
130. K.J. Klabunde, Y.-X. Li, B.-J. Tan - *Chem. Mater.*, 3, 30 (1991)
131. J.M. Thomas - *Pure Appl. Chem.*, 60, 1517 (1988)
132. F.A. Cotton, M.H. Chisholm - *C&EN*, 60, 40 (1982)
133. A.K. Smith, J.M. Basset - *J. Mol. Catal.*, 2, 229 (1977)
134. K.H. Johnson - w *CRC Critical Rev.in Solid State and Material Sci.*, 101 (1978)
135. Ch.U. Pittman, Jr., R.C. Ryan - *CHEMTECH*, 9, 170 (1978)
136. E.L. Muetterties, T.N. Rhodin, Elliot Band, C.F. Brucker, W.R. Pretzer - *Chem. Rev.*, 79, 91 (1979)

137. M. Ichikawa - *Adv. Catal.*, **38**, 283 (1992)
138. R.N. Pease, H.S. Taylor - *J. Phys. Chem.*, **24**, 241 (1920)
139. W.B. Innes - *Catalysis*, **1**, 245 (1954)
140. G.C. Bond, M.R. Gelsthorpe, R.R. Rajaram, R. Yahya - w **Structure and Reactivity of Surfaces**, ed. C. Morterra, A. Zecchina, G. Costa, Elsevier Amsterdam 1989
141. Z. Hu, H. Nakamura, K. Kunimori, H. Asana, T. Uchijima - *J. Catal.*, **112**, 478 (1988)
142. J. Sobczak, H. Pawłowska, T. Bolesławska, W. Palczewska – w *Stud.in Surf. Sci. and Catal.* v.41, "Fine chemistry and catalysis," ed. M. Guisnet, Elsevier 1988, str. 197
143. J.G. Ulan, E. Kuo, W.F. Maier, R.S. Rai, G. Thomas - *J. Org. Chem.*, **52**, 3126 (1987)
144. M.M. Johnson, G.P. Nowack, U.S. Patent 3,793,383 (1974)
145. I. de Aguirre, B. Duque - w **Catalysis Heterogeneous and Homogeneous**, ed.B. Delmon, G. Jannes, Elsevier 1975 str. 1-32
146. P.J. van der Steen, J.J.F. Scholten - *Appl. Catal.*, **58**, 281 (1990); P.J. van der Steen, J.J.F. Scholten - *Appl. Catal.* **58**, 291 (1990); J. Struyk, J.J.F. Scholten - *Appl. Catal.*, **62**, 151 (1990); J. Struijk, J.J.F. Scholten - *Appl. Catal.*, **82**, 277 (1992)
147. L. Gilbert, C. Mercier - w **Heterogeneous Catalysis and Fine Chemicals III**, ed. M. Guisnet, Elsevier 1993, str. 51
148. I.M. Sutherland, A. Ibbotson, R.B. Moyes, P.B. Wells - *J. Catal.*, **125**, 77 (1990); P.A. Meheux, A. Ibbotson, P.B. Wells - *J. Catal.*, **128**, 387 (1991)
149. J.L. Margitvalfi, H.P. Jallet, E. Talas, A. Baiker, H.U. Blaser - *Catal. Letters*, **10**, 325 (1991)
150. W. Palczewska, A. Jabłoński, Z. Kaszkur, G. Zuba, J. Wernisch - *J. Mol. Catal.*, **25**, 307 (1984)
151. A.B. McEwen, M.J. Guttieri, W.F. Maier, R.M. Laine, Y. Shvo - *J. Org. Chem.*, **48**, 4436 (1983); J.G. Ulan, E. Kuo, W.F. Maier, R.S. Rai, G. Thomas - *J. Org. Chem.*, **52**, 3126 (1987)
152. Z. Paal, G. Loose, G. Weinberg, M. Rebholz, R. Schlögl - *Catal. Letters*, **6**, 301 (1990)
153. J. Haber - *Pure & Appl. Chem.*, **63**, 1227 (1991)
154. J. Stachurski, W. Palczewska, M. Cretti-Bujnowska, A. Jabłoński, Z. Karpiński and J.W. Sobczak - VI International Symposium "Heterogeneous Catalysis", Sofia 1987
155. W. Palczewska, M. Cretti-Bujnowska, J. Pielaszek, J.W. Sobczak and J. Stachurski – 9th International Congress on Catalysis, Calgary 1988, str.1410
156. W. Palczewska. J. W. Sobczak - *Przemysl Chemiczny*, **69**(8), 376-379, (1990)
157. M. Krawczyk, J.W. Sobczak and W. Palczewska – *Catal. Lett.*, **17**, 21-28 (1993)
158. W. Juszczyk, Z. Karpiński, D. Łomot, J. Pielaszek and J.W. Sobczak - *J. Catal.*, **151**, 67-76 (1995)

159. W. Juszczyk, Z. Karpinski, D. Łomot, J. Pielaszek, J.W. Sobczak - Abstracts of the First European Congress on Catalysis EUROPACAT-1, Montpellier September 12-17 1993, Vol.2, 588
160. Zh. Yuskovets, M. Shymanska, J.W. Sobczak, J. Pielaszek, A. Jabłoński, W. Palczewska - EUROPACAT-II, II European Congress on Catalysis, 3-9 September 1995, Maastricht
161. P. Sabatier, J.B. Senderens - *C.R. Acad. Sci., Paris Ser.C*, 128, 1173 (1899)
162. C. Paal, W. Hartmann - *Ber. Dtsch. Chem. Ges.*, 42, 3930 (1909)
163. E.N. Marvell, T. Li - *Synthesis*, 8, 457 (1973)
164. H. Lindlar - *Helv.Chim. Acta*, 35, 446 (1952); H. Lindlar, R. Dubuis - *Org. Synth.*, 46, 89 (1966)
165. R. Whyman - *Phil. Trans. R. Soc. Lond. A*, 308, 131 (1982)
166. A.J. Gordon, R.A. Ford - **The Chemist Companion**, Willey, New York 1972
167. E.L. Muetterties - *Science*, 196, 839 (1977)
168. E.L. Muetterties, W.R. Pretzer, M.G. Thomas, B.F. Beier, D.L. Thorn, V.W. Day, A.B. Anderson - *J. Am. Chem. Soc.*, 100, 2090 (1978)
169. A.L. Robinson - *Science*, 194, 1150 (1976)
170. S. Slater, E.L. Muetterties - *Inorg. Chem.*, 19, 3337 (1980)
171. W. Palczewska - *Adv. Catal.*, 24, 245 (1975)
172. W. Palczewska w **Hydrogen Effects in Catalysis; Fundamentals and Practical Applications**, eds.: Z. Paál, P.G. Menon; M. Dekker Inc, New York 1988
173. J. Paleheimo, H. Stubb - *Synth. Met.* 89, 51 (1997); W. J. Zhang, J. Feng, A.G. MacDiarmid, A.J. Epstein - *Synth. Met.* 84, 119 (1997); E. Rebourt, J.A. Joule, A.P. Monkman - *Synth. Met.* 84, 65(1997); L.W. Shacklette, J.W. Wolf, S. Gould, R.H. Baughman - *J. Chem. Phys.*, 86, 3955 (1988)
174. US Patent 3 726 809 (1973)
175. L. Horner, H. Ziegler - *J. L. Annal. Chem.*, 1976, 628
176. V.A. Licholobov - *Abstr. II Seminarium Katalitycznego Francusko-Radzieckiego*, Kijów 1974 str. 17
177. V.A. Semikolenov, V.A. Licholobov, J.I. Jermakov - *Kin. Kataliz*, 18, 1294 (1977)
178. V.A. Semikolenov, V.A. Licholobov, J.I. Jermakov - *Materiały Sympozjum Katalitycznego Novosybirsk 1977*, str.43
179. Patent belgijski 721 686 (1969)
180. Y.Nakamura, H. Hirai - *Chem. Lett.*, 1976, 165; Y.Nakamura, H. Hirai - *Chem. Lett.*, 1976, 1197

181. H.S. Bruner, J.C. Bailar Jr. - *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 49, 533 (1972); H.S. Bruner, J.C. Bailar Jr. - *Inorg. Chem.*, 12, 1465 (1973)
182. M. Terasawa, K. Kaneda, T. Imanaka, S. Teranishi - *J.Catal.*, 51, 406 (1978); M. Terasawa, H. Yamamoto, K. Kaneda, T. Imanaka, S. Teranishi - *J.Catal.*, 57, 315 (1979)
183. M. Capka, J. Hetflejš - *Coll. Czech. Chem. Commun.*, 39, 154 (1974)
184. Patent USA 3 726 809 (1973)
185. V.A. Siemikolenov, V.A. Likholobov, Yu.I. Yermakov - *Kin. Katal.*, 18, 1294 (1977)
186. L. Horner, H. Ziegler - *J. L. Annal. Chem.*, 1976, 628
187. V.L. Kuznetsov, M.R. MacLaury, B.N. Kuznetsov, J.P. Collman, Yu.I. Yermakov - *React. Kin. Catal. Lett.*, 3, 361 (1975)
188. Y.-Z. Zhou, Y.-Y. Jiang - *J. Organomet. Chem.*, 251, 31 (1983)
189. R.L. Augustine, L. Jiwan - *J. Mol. Catal.*, 37, 189 (1986)
190. V.L. Sharf, A.S. Gurovets, L.P. Finn, I.R. Slinyakova, L.K. Frejdlin - *Izv. AN SSSR, Ser. Khim.*, 1979, 104
191. C.U. Pittman Jr., S. Jacobson, L.R. Smith, W. Clemens, H. Hiramoto - **Catalysis in Organic Synthesis**, ed. Rylander, AP 1976 str.161
192. C.U. Pittman, S.E. Jacobson - *J. Mol. Catal.*, 3, 293 (1977)
193. C.U. Pittman Jr., A. Hirao, C. Jones, R.M. Hanew, Q. Ng - *Ann. N. Y. Acad. Sci.*, 295, 15 (1977); C.U. Pittman Jr., Q. Ng - *J. Organomet. Chem.*, 153, 85 (1977)
194. M. Terasawa, K. Kaneda, T. Imanaka, S. Teranishi - *J. Organomet. Chem.*, 162, 403 (1978)
195. A.R. Sanger, L.R. Schallig, K. Gie Tan - *Inorg. Chim. Acta*, 35, L325 (1979)
196. V.A. Semikolenov, V.A. Likholobov, G. Valentini, G. Braca, F. Ciardelli - *React. Kin. Catal. Lett.*, 15, 383 (1980)
197. F. Hojabri - *Polymer*, 17, 58 (1976)
198. R.J. Card, D.C. Neckers - *J. Am. Chem. Soc.*, 99, 7733 (1977); R.J. Card, D.C. Neckers - *Inorg. Chem.*, 17, 2345 (1978); R.J. Card, D.C. Neckers - *J. Org. Chem.*, 43, 2958 (1978); R.J. Card, D.C. Neckers - *Isr. J. Chem.*, 17, 269 (1978); R.J. Card, C.E. Liesner, D.C. Neckers - *J. Org. Chem.*, 44, 1095 (1979)
199. R.S. Drago, E.D. Nyberg, A.G. El A'mma - *Inorg. Chem.*, 20, 2461 (1981)
200. S.-M. Huang, B.-L. He - *React. Kin. Catal. Lett.*, 44, 79 (1991); S.-M. Huang, L. Wang, B.-L. He - *Reactive Polymers*, 16, 93 (1991/1992); B. He, L. Wang - *Science in China*, 33, 151 (1990)
201. N.L. Holy - *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1978, 1074 ;N.L. Holy - *J. Org. Chem.*, 43 4386 (1978); N.L. Holy, S.R. Shelton - *Tetrahedron*, 37, 25 (1981)
202. M.V. Kluev, A.P. Pomogaillo, M.I. Khidekel - **Katalizatory soderzaszczye nanesennye kompleksy**, mat. Symp. Taszkient 80, Inst. Kataliza SO AN SSSR, Novosibirsk, 1980

v.1 str. 131

203. E.A. Bekturov, S.E. Kudaibergenov - *Makromol. Chem., Rapid Commun.*, 7, 187 (1986); D.V. Sokolskii, A.K. Zharmagambetova, S.G. Mukhamedzhanova, E.A. Bekturov, S.E. Kudaibergenov - *React. Kin. Catal. Lett.*, 33, 387 (1987)
204. I.-W. Shim, K.-S. Kim, S.-K. Kim, W.-S. Oh, S.-J. Oh, Y.-S. Yang, H.-K. Suh, S.-K. Lee - *React. Polym.*, 23, 187 (1994)
205. Y. Zhang, S. Liao, Y. Xu - *Tetrahedron Lett.*, 35, 4599 (1994)
206. Z.M. Michalska, B. Ostaszkiwicz, J.Zientarska, J.W. Sobczak - *J. Mol. Catal. A:Chem.* 129, 197 (1998)
207. R. Lebeda - *Wiad.Chem.*, 30, 677 (1976)
208. H. Niebergall - *Makromol.Chem.*, B52, 218 (1962)
209. D. Wittenberg, H. Gilman - *J.Org.Chem.*, 23, 1063 (1958)
210. R.H. Grubbs, E.M. Sweet, - *J.Mol.Catal.*, 3, 259 (1977)
211. Ch. Birr. - *Reactivity and structure, Concepts in Organic Chemistry*, vol. 8, Springer-Verlag, Berlin 1978
212. M. Bartholin, Ch. Craillat, A. Guyot, G. Coudier, J. Bandiera, C. Naccache - *J. Mol.Catal.*, 3, 17 (1977)
213. D. Wittenberg, H. Gilman - *J.Org.Chem.*, 23, 1063 (1958)
214. M.S. Kharasch, R.G. Seyler, F.R. Mayo - *J.Am.Chem.Soc.*, 60, 882 (1938)
215. Y. Ishii - *Annal. N.Y. Acad. Sci.*, 239, 114 (1974)
216. C.R. Conard, M.A. Doliver - *Org. Synth. Coll.*, 2, 167 ()
217. M.F. Rettig, E.A. Kirk, P.M. Maitlis - *J. Organomet. Chem.*, 111, 113 (1976)
218. V.A. Siemikolenov, V.A. Likholobov, Y.I. Yermakov - *Kin. Kataliz*, 22, 1026 (1981)
219. M.Terasawa, K. Kaneda, T. Imanaka, S. Teranishi - *J.Organomet.Chem.*, 162, 403 (1978)
220. R.L. Augustine - **Catalytic Hydrogenation**, M. Dekker, New York, 1965; R.L. Augustine - **Heterogeneous Catalysis for the Synthetic Chemist**, M. Dekker, New York, 1996
221. R.M. Koros, E.J. Novak - *Chem.Eng. Sci.*, 22, 470 (1967)
222. Y.I. Jermakov, V.A. Zakharov, B.N. Kuznetsov - *Zakreplennye komplekсы na okislych nositelach w katalize*, Nauka, Novosybirsk 1980, str.39
223. G. Webb, P.B. Wells - *Trans. Faraday Soc.*, 61, 1232 (1965)
224. S.I. Ginzburg, N.A. Yezerskaja, I.K. Prokofieva - **Analiticeskaja chimia platinowych metallov**, Moskwa, Nauka 1972

225. M. Terasawa, K. Sano, K. Kaneda, T. Imanaka, S. Teranishi - *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1978, 650
226. R.H. Grubbs, E.M. Sweet - *Macromolecules*, 8, 24 (1975)
227. R.H. Grubbs, S.C.H. Su - *J. Organomet. Chem.*, 122, 151 (1976)
228. A. Bartecki - **Spektroskopia elektronowa związków nieorganicznych i kompleksowych**, PWN Warszawa 1971
229. M.R. Churchill, R. Mason - *Nature*, 204, 777 (1964)
230. L.S. Brenner, A.L. Balch - *J. Am. Chem. Soc.*, 100, 6099 (1978)
231. S.Z. Goldberg, R. Eisenberg - *Inorg. Chem.*, 15 (535 (1976)
232. T. Ukai, H. Kawazura, Y. Yshii - *J. Organomet. Chem.*, 65, 253 (1974)
233. A. Keasey, P.M. Bailey, P.M. Maitlis - *J. C. S. Chem. Commun.*, 1977 178
234. I.I. Moiseev, T.A. Stromnova, M.N. Vargaftik, I.G. Kuzmina, J.T. Struczkov, G.J. Mazo - *J. C. S. Chem. Commun.*, 1978 27
235. G. Longoni, M. Manaserro, M. Sansoni - *J. Am. Chem. Soc.*, 102, 3242 (1980)
236. V.L. Kuznetsov, M.R. MacLaury, B.N. Kuznetsov, J.P. Collman, Yu.I. Yermakov - *React.Kin.Catal.Lett.*, 3, 361 (1975)
237. J.E. Fergusson, K.E. Loh - *Australian J. Chem.*, 226, 1615 (1973)
238. G. Beamson, D. Briggs - **XPS spectra of polymers. SCIENTA 3000 database**, Willey, 1993
239. J.F. Moulder, W.F. Stickle, P.E. Sobol, K.D. Bomben, J. Chastown - **Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy**, Perkin-Elmer, Physical Electronic Division, Eden Praire 1992
240. K. Noack, H. Zbinden, R. Schlögl - *Catal. Lett.*, 4, 145 (1990)
241. Ch. Sleigh, A.P. Pijpers, A. Jaspers, B. Coussens, R.J. Meier - *J. Electr. Spectr.*, 77, 41 (1996)
242. P.M. Maitlis - **The Organic Chemistry of Palladium**, v.I, Acad. Press, N.Y. 1971
243. A.A. Belyj, L.G. Tschigladze, A.L. Rusanov, M.O. Shalikiani, R.S. Tabidze, S.G. Gagarin, E.S. Shpiro, G.V. Antoshin, Ch.M. Minachev, M.E. Volpin - *Izv. AN SSSR, Ser. Khim.*, 1987, 2153
244. S.-M. Huang, B.-L. Ho - *React.Kinet. Catal. Lett.*, 44, 79 (1991); S.-M. Huang, L. Wang, B.-L. Ho - *Reactive Polymers*, 16, 93 (1991/92)
245. V.I. Nefedov - **Rentgeno-elektronnaja spektroskopija chimicheskikh sojedinenij**, Moskwa, Chimia, 1984
246. W.Iff - Dissertation No 5592 ETH Zurich: **Pd(II) and Pt(II) - complexes with multidentate N-donors**

247. S.C. Tripathi, S.C. Srivastava, R.P. Mani, A.K. Shrimal - *Inorg. Chim. Acta*, 17, 257 (1976)
248. A. Misomo, Y. Uchida, M. Hidai, K. Kudo, - *J. Organomet. Chem.*, 20, P7 (1969)
249. G.W. Bushnell, K.R. Dixon, P.M. Moroney, A.D. Rattray, Cheng Wan - *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1977, 709
250. S. Otsuka, Y. Tatsuno, M. Miki, T. Aoki, M. Matsumo, M. Yoshioka, K. Nakatsu - *J. Chem. Soc., Chem. Commmun.*, 1973, 445
251. P.M. Maitlis - *The Organic Chemistry of Palladium*, v.II, Acad. Press, N.Y. 1971
252. J.C. Maxwell-Garnett - *Philos. Trans. R. Soc. London*, 203, 385 (1904); 205, 237 (1906)(cytowana w [2])
253. E. Kay - *J. Phys. D*, 3, 251 (1986)
254. L.A. Bloomfield, J.P. Bucher, D.C. Douglas - in **The Chemical Physics of Atomic and Molecular Clusters**, ed. G. Scoles, North-Holland, Amsterdam 1990, str. 193
255. M. Moskovits - in **The Chemical Physics of Atomic and Molecular Clusters**, ed. G. Scoles, North-Holland, Amsterdam 1990, str. 397
256. T.A. Skotheim (Ed.) - **Handbook of Conducting Polymers**, M. Dekker, New York 1986; J.E. Fromer, R.R. Chance - w **Encyclopedia of Polymer Science and Engineering**, V. 5 s. 462, ed. Kroschwitz, Wiley 1986
257. G. Bidan, E.M. Genies, M. Łapkowski - *J. Electroanal. Chem.*, 251, 297 (1988)
258. B. Keita, D. Bouaziz, L. Nadjo - *J. Electroanal. Chem.*, 255, 303 (1988)
259. T. Shimidzu, A. Ohtani, M. Aiba, K. Honda - *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1*, 84 3941 (1988)
260. J. Poźniczek, I. Kulszewicz-Bajer, M. Zagórska, K. Kruczała, K. Dyrek, A. Bielański, A. Proń - *J. Catal.*, 132, 311 (1991)
261. H. Hasik, W. Turek, E. Stochmal, M. Łapkowski, A. Proń - *J. Catal.*, 147, 544 (1994)
262. I. Kulszewicz-Bajer, M. Zagórska, A. Proń, D. Billaud, J.J. Ehrhardt - *Mat. Res. Bull.*, 26, 163 (1991)
263. K. Soga, S. Ikeda - in **Handbook of conducting Polymers**, v.1, str.661, ed. T.A. Scotheim, M. Dekker 1986
264. Kulszewicz-Bajer, J.W. Sobczak, M. Hasik, J. Pretula - *Polymer* 37(1), 25 (1996)
265. I. Kulszewicz-Bajer, I. Wielgus, J.W. Sobczak, K. Kruczała, A. Proń - *Materials Research Bulletin* 30, 1571 (1995)
266. Z.M. Michalska, B. Ostaszewski, J. Zientarska, J.W. Sobczak - *J. Mol. Catal. A:Chem.* 129, 197 (1998)
267. H. Hirai - *Makromol. Chem. Suppl.*, 17, 55 (1985)
268. N. Toshima, Y. Yonezawa, M. Harada, K. Asakuro, Y. Iwasawa - *Chem. Lett.*, 815

1990

269. G. Cardenas-Trivino, K.J. Klabunde, E. Brock Dale – *Langmuir*, **3**, 986 (1987)
270. J.S. Bradley, E. Hill, M.E. Leonowicz, H. Witzke - *J. Mol. Catal.*, **41**, 59 (1987)
271. B.E. Kohler - w **Conjugated Polymers**, ed: J.L. Bredas, R. Silbey, Kluwer Academic Publ. 1991, str. 405
272. L.M. Tolbert – *Acc. Chem. Res.*, **25**, 561 (1992)
273. G.A. Arbuckle, N.M. Buecheler, K.G. Valentine - *Chem. Mater.*, **6**, 569 (1994)
274. M.F. Rubner, M.A. Druy, S.K. Tripathy, E.K. Sichel, J. Georger, Jr., P. Cholewa, M. Knowles, P. Cukor - *J. Polym. Sci.: Polym. Symp.*, **70**, 45 (1983)
275. I. Kulszewicz-Bajer, Praca doktorska, Politechnika Warszawska 1984
276. H. Letheby - *J. Chem. Soc.*, **15**, 161 (1862)
277. R. DeSurville, M. Józefowicz, J. Perichon, R.E. Buvet - *Electrochim. Acta*, **13**, 1451 (1968)
278. A.G. MacDiarmid, A.J. Epstein - *Faraday Disc.*, **88**, 317 (1989)
279. J.F. Evans, T. Kuwana, M.T. Henne, G.P. Royer - *J. Electroanal. Chem.*, **80**, 409 (1977)
280. P.K. Ghosh, T.G. Spiro - *J. Am. Chem. Soc.*, **102**, 5543 (1980)
281. J.F. Price, R.P. Baldwin - *Anal. Chem.*, **52**, 1940 (1980)
282. E.M. Genies, M. Łapkowski - *J. Electroanal. Chem.*, **236**, 189 (1987)
283. E.M. Genies, M. Łapkowski, J.M. Penneau - *J. Electroanal. Chem.*, **249**, 97 (1988)
284. A. Proń, F. Genoud, C. Menardo, M. Nechstein - *Synth. Metals*, **24**, 193 (1988)
285. C. Yong, A. Andreatta, A.J. Heeger, P. Smith - *Polymer*, **30**, 2305 (1989)
286. S. Quillard, G. Louarn, S. Lefrant, A.G. MacDiarmid – *Phys.Rev. B*, **50**, 12496 (1994)
287. J.C. Chiang, A.G. MacDiarmid - *Synth. Metals*, **13**, 193 (1986)
288. A.G. MacDiarmid, J.C. Chiang, A.F. Richter, N.L.D. Somasiri, A.J. Epstein - w **Conducting Polymers**, ed. R. Alcacer, Riedel, Dordrecht 1987, str. 105
289. A.G. MacDiarmid, J.C. Chiang, A.F. Richter, A.J. Epstein - *Synth. Metals*, **18**, 285 (1987)
290. A.G. MacDiarmid, A.J. Epstein - *Faraday Disc. Chem. Soc.*, **88**, 317 (1989)
291. Gmelin Handbook of Inorganic Chemistry, Pd Main vol. B2, Springer Verlag 1989
292. A. Jabłoński, B. Lesiak, L. Zommer, M.F. Ebel, H. Ebel, Y. Fukuda, Y. Suzuki, S. Tougaard - *Surf. Interface Anal.*, **21**, 724 (1994)

293. F. Vreugdenhil, B. Hagenhof, P.C. Zalm – *Surf. Interface Anal.*, 25, 46 (1997)
294. J.W. Sobczak - Raport z badań wykonanych dla Instytutu Polimerów Politechniki Łódzkiej, 1995
295. S. Tanuma, C.J. Powell, D.R. Penn – *Surf. Interface Anal.*, 21, 165 (1993)
296. A. Fusi, R. Ugo, R. Psaro, P. Braunstein, J. Dehand – *Phil. Trans. R. Soc. Lond. A*, 308, 125 (1982)
297. J.C. Bertolini, P. Delichere, B.C. Khanra, J. Massardier, C. Noupa, B. Tardy – *Catal. Lett.*, 6, 215 (1990)
298. Yu.A. Ryndin, M.V. Stenin, A.I. Boronin, V.I. Bukhtiyarov, V.I. Zaikovskii – *Appl. Catal.*, 54, 277 (1989)
299. Y. Takasu, T. Akimaru, K. Kasahara, Y. Matsuda, H. Miura, I. Toyoshima – **prepr. 7 Internat. Conf. Vacuum Metallurgy**, Tokyo, 1982, str. 719
300. R. Nordberg, R.G. Albridge, T. Bergmark, U. Ericson, J. Hedman, C. Nordling, K. Siegbahn, B.J. Lindberg - *Ark. f. Kemi*, 28, 257 (1967)
301. R. Szargan - *Z. Chem.*, 22, 86 (1982)
302. R. Kessel, G. Hansen, J.W. Schultze – *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, 92, 710 (1988)
303. P. Dannetun, K. Uvdal - *Chemtronics*, 5, 173 (1991); P. Dannetun, R. Lazzaroni, W.R. Salaneck, E. Scherr, Y. Sun, A.G. MacDiarmid - *Synth. Metals*, 41-43, 645 (1991)
304. K.L. Tan, B.T.G. Tan, E.T. Kang, K.G. Neoh – *Phys. Rev. B*, 39, 8070 (1989); E.T. Kang, K.G. Neoh, S.H. Khor, K.L. Tan, B.T.G. Tan – *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 1989, 695; K.G. Neoh, E.T. Kang, K.L. Tan – *J. Phys. Chem.*, 95, 10151 (1991); K.L. Tan, B.T.G. Tan, E.T. Kang, K.G. Neoh – *J. Chem. Phys.*, 94, 5382 (1991); E.T. Kang, K.G. Neoh, K.L. Tan – *Surf. Interface Anal.*, 19, 33 (1992); E.T. Kang, K.G. Neoh, K.L. Tan, B.T.G. Tan - *Synth. Metals*, 46, 227 (1992); E.T. Kang, K.G. Neoh, Y.L. Woo, K.L. Tan, C.H.A. Huan, A.T.S. Wee – *Synth. Met.*, 55, 333 (1993); E.T. Kang, K.G. Neoh, K.L. Tan – *Surf. Interface Anal.*, 20, 833 (1993); K.G. Neoh, E.T. Kang, K.L. Tan – *Polymer*, 34, 3921 (1993); E.T. Kang, K.G. Neoh, K.L. Tan – *Synth. Met.*, 68, 141 (1995); K.G. Neoh, M.Y. Pun, E.T. Kang, K.L. Tan – *Synth. Met.*, 73, 209 (1995); K.G. Neoh, E.T. Kang, K.L. Tan – *J. Phys. Chem. B.*, 101, 726 (1997); Z.F. Li, E.T. Kang, K.G. Neoh, K.L. Tan - *Synth. Met.* 87, 45 (1997)
305. M. Aldissi, S.P. Armes - *Macromolecules*, 25, 2963 (1992)
306. T. Nakajima, M. Harada, R. Osawa, T. Kawagoe, Y. Furukawa, I. Harada – *Macromolecules*, 22, 2644 (1989)
307. J. Yue, A.P. Epstein - *Macromolecules*, 24, 4441 (1991)
308. Y.F. Nicolau, A. Ermolieff - *Synth. Met.*, 71, 2073 (1995)
309. P. Pfluger, G.B. Street - *J. Chem. Phys.*, 80, 544 (1984)
310. I. Kulszewicz-Bajer, M. Zagórska, A. Proń, D. Billaud, J.J. Erhard - *Mat. Res. Bull.*, 26, 161 (1991)
- 311 W.R. Salaneck, H.R. Thomas, C.B. Ducke, A. Paton, E.W. Plummer, A.J. Heeger, A.G.

- MacDiarmid – *J. Phys. Chem.*, 71, 2044 (1979); W.R. Salaneck, H.R. Thomas, C.B. Duke, A. Paton, E.W. Plummer, A.J. Heeger, A.G. MacDiarmid – *J. Phys. Chem.*, 72, 3674 (1980)
312. X. Demaret, G. Cristallo, P. Snauwaert, J. Riga, J.J. Verbist - *Synth. Met.*, 55-57, 1051 (1993)
313. A.P. Monkman, G.C. Stevens, D. Bloor - *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 24, 738 (1991)
314. V.R. Flid, V.E. Belozarov, E.D. Finashina, T.M. Melnic – **XI International Congress of Catalysis**, Baltimore 1996, Po-335
315. J.W. Sobczak, A. Kosiński, A. Biliński, J. Pielaszek, W. Palczewska – **III Europejski Kongres Katalizy „EuropaCat-3”**, Kraków 1997 str. 855
316. A. Alix, V. Lemoine, M. Nechtschein, J.P. Travers, C. Menardo – *Synth. Met.*, 29, E457 (1989); M. Angelopoulos, A. Ray, A.G. MacDiarmid, A.J. Epstein – *Synth. Met.*, 21, 21 (1987); E.S. Matveeva, R. Diaz Calleja, V.P. Parkhutik – *Synth. Met.*, 72, 105 (1995)
317. J.W. Sobczak, A. Kosiński, A. Biliński, J. Pielaszek, W. Palczewska – *Advanced Materials for Optics and Electronics* – (w druku); J.W. Sobczak, A. Kosiński, A. Biliński, J. Pielaszek, W. Palczewska – *Surface chemical sensitivity of polyaniline doped with palladium or platinum compounds* – Towards Molecular Electronic – International Conference, Śrem 23-28.06.1997
318. M. Yamashita, N. Matsumoto, S. Kida – *Inorg. Chim. Acta*, 31, L381 (1978)
319. V.I. Nefedov – **Rentgeno-elektronnaja spektroskopija chemiczeskich sojedinenij**, Moskwa, Chimia 1984
320. V.Y. Young, R.A. Gibbs, N. Winograd - *J. Chem. Phys.* 70, 5714 (1979); M. Batista-Leal, J.E. Lester, C.A. Lucchesi - *J. Electr. Spectr.* 11, 333 (1977)
321. Benerjee Pallab, M. Mandel Broja - *Synth. Met.*, 74, 257 (1995)
322. C.Y. Yang, Reghu M., A.J. Heeger, Y. Cao - *Synth. Met.*, 79, 27 (1996)
323. M. Gill, F.L. Baines, S.P. Armes - *Synth. Met.*, 55-57, 1029 (1993)
324. E. Rebourt, J.A. Joule, A.P. Monkman - *Synth. Met.* 84, 65 (1997); W.J. Zhang, J. Feng, A.G. MacDiarmid, A.J. Epstein - *Synth. Met.* 84, 119 (1997)
325. C. Noupa, J.-L. Rousset, B. Tardy, J.-C. Bertolini – *Catal. Letters*, 22, 197 (1993)

Dodatek

Spektroskopia fotoelektronów XPS (ESCA) w zastosowaniu do polimerów

Metoda

Aparatura

Wstęp

Charakteryzacja powierzchni katalizatorów na nośnikach polimerowych nie jest problemem trywialnym. Metody stosowane zwykle do opisu powierzchni tradycyjnych katalizatorów, typu metal na nieorganicznym nośniku - na ogół izolatorze czy półprzewodniku, oparte na adsorpcji i desorpcji termicznej różnych gazów (selektywne "miareczkowanie", dzięki wykorzystaniu specyficznej chemisorpcji wodoru, tlenu, tlenku węgla czy tlenku azotu) związane są z wygrzewaniem próbki w stosunkowo wysokiej temperaturze, rzędu kilkuset stopni Celsjusza. W tych warunkach może zachodzić częściowy rozkład większości polimerów. Dlatego też możliwości badawcze spektroskopii fotoelektronów XPS* (*X-Ray Photoelectron Spectroscopy*), znanej także pod nazwą spektroskopii elektronów do celu analizy chemicznej ESCA (*Electron Spectroscopy for Chemical Analysis*), znalazły szerokie zastosowanie w badaniach powierzchniowych własności fizykochemicznych i struktury polimerów. Pionierskie prace Clarka, Dilksa i Briggsa [1], powiązane z obliczeniami metodą orbitali molekularnych, ustaliły niewątpliwą przydatność tej techniki do wyjaśnienia wielu ważnych aspektów chemii powierzchni polimerów [2].

Zastosowania spektroskopii fotoelektronów w badaniach polimerów wiąże się z wieloma specyficznymi problemami wymagającymi szczególnej uwagi. Polimery w większości są izolatorami, tak więc w wyniku efektu fotoelektrycznego, wybicia elektronu z badanego materiału, próbka uzyskuje ładunek dodatni. Efekt ten wymaga korekty obliczeniowej lub zastosowania specjalnego działu elektronowego kompensującego powstający ładunek dodatni. Innym zjawiskiem komplikującym badania polimerów przy użyciu spektrometrii elektronów jest degradacja polimerów w wyniku oddziaływania wiązki promieniowania z badanym materiałem. Jej zakres zależy od dawki

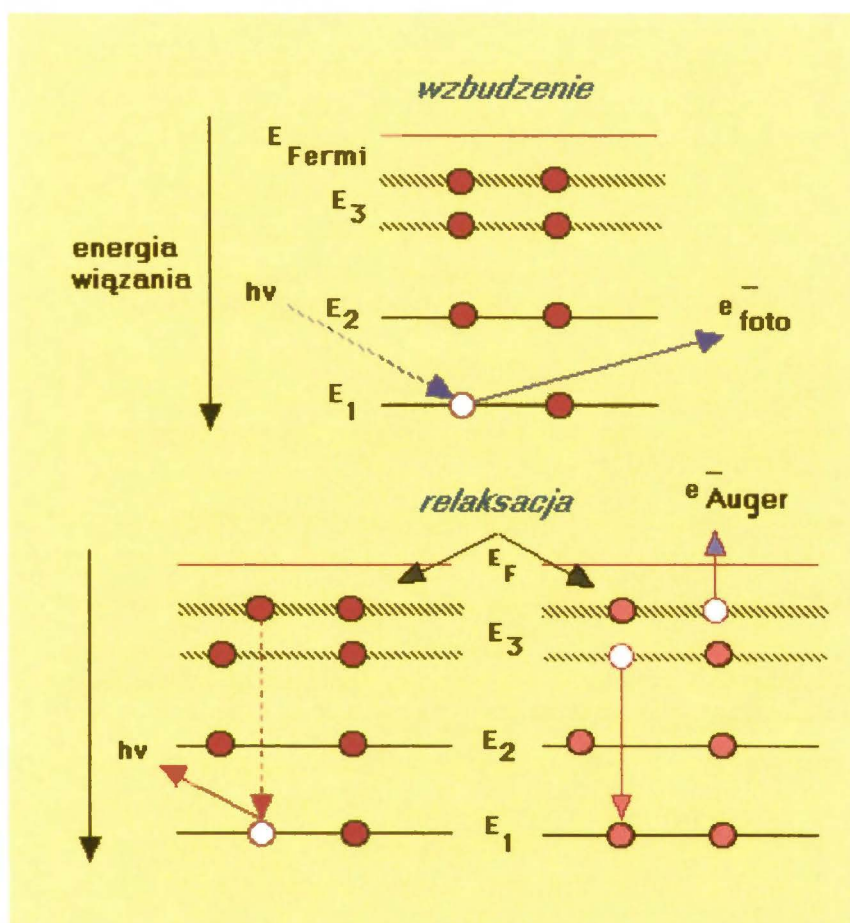
* Spektroskopia fotoelektronów, w zależności od używanego promieniowania wzbudzającego oznaczana jest skrótami: UPS - w przypadku źródła promieniowania ultrafioletowego, i XPS - w przypadku rentgenowskiego źródła promieniowania.

i rodzaju promieniowania. Jest szczególnie intensywna przy stosowaniu wzbudzenia strumieniem elektronów w spektroskopii elektronów Augera, lub wiązką jonową podczas oczyszczania powierzchni. Dodatkową przyczyną rozkładu może być efekt termiczny, związany z promieniowaniem cieplnym blisko umieszczonego źródła. Największe spustoszenie przypisuje się jednak elektronom o niskiej energii. Mogą to być rozproszone elektrony z blisko położonego źródła promieniowania, lub też elektrony pochodzące z procesów wtórnych zachodzących w badanym materiale. Źródłem rozkładu polimerów może też być wysoka próżnia. Problemy te są ostatnio intensywnie badane [3]. Uniknięcie wyraźnego wpływu tych efektów wymaga skrócenia do minimum czasu analizy, intensywności stosowanej wiązki promieniowania lub takich rozwiązań aparaturowych jak mikroogniskowanie wzbudzającej wiązki promieniowania, ograniczające promieniowanie do małego obszaru badanej próbki i przemiatanie tą wiązką badanego obszaru, co ogranicza czas ekspozycji na wiązkę. To ograniczanie czasu ekspozycji ogranicza równocześnie badania widm pasma walencyjnego, gdzie dla uzyskania niezbędnej informacji wymagana jest duża ilość przemiatania, a tym samym znaczny czas naświetlania próbki. Jednakże pomiary w tym zakresie znalazły ostatnio nowe zastosowanie: pozwalają one oszacować przerwę energetyczną w polimerach przewodzących*.

* *Niektóre polimery przewodzące osiągają przewodnictwo elektryczne zbliżone raczej do półprzewodników, zwłaszcza przy niewielkich stopniach zdomieszkowania*

Podstawy

Zasadę spektroskopii fotoelektronów wzbudzanych promieniowaniem rentgenowskim przedstawiono na poniższym schemacie:



Padający kwant promieniowania rentgenowskiego powoduje wybite elektronu z jednego z poziomów rdzenia atomu. Energia kinetyczna [KE] (*ang. Kinetic Energy*) wyemitowanego elektronu związana jest z energią wiązania elektronu rdzenia w próbce [BE] (*ang. Binding Energy*), energią padającego promieniowania [$h\nu$] oraz pracą wyjścia spektrometru [ϕ] równaniem:

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

gdzie energia wiązania elektronu mierzona jest w stosunku do poziomu Fermiego, przyjmowanego za zero skali energii. Równanie efektu fotoelektrycznego można wyprowadzić z zasady zachowania energii: $h\nu = E^k(I) - E^p + E_{\text{kin}}$, gdzie $h\nu$ - jest energią padającego fotonu, $E^k(I)$ -

całkowitą energią stanu końcowego z dziurą na l-tym poziomie, E^p - całkowitą energią stanu początkowego, E_{kin} - energią kinetyczną elektronu wyrzuconego z l-tego poziomu. Jeżeli stan końcowy jest stanem z dziurą na l-tym poziomie to $E^k(l)-E^p=E_w$, gdzie E_w jest energią wiązania na l-tym poziomie, liczoną od poziomu próżni. Pomiar energii kinetycznej w spektrometrze wymaga uwzględnienia pracy wyjścia fotoelektronu z próbki i materiału analizatora ϕ_{sp} , a energią wiązania elektronu wygodniej jest odnieść do poziomu Fermiego. W ten sposób uzyskujemy wzór $h\nu=E_w^F + \phi_{sp}+E_{kin}$

Powstała luka na poziomie rdzenia (K lub 1s) może być wypełniona zarówno przez zewnętrzny elektron, emitowany np. ze źródła promieniowania rentgenowskiego, jak również elektronem pochodzącym ze słabiej związanego poziomu atomowego. Przejściu takiemu może towarzyszyć emisja kwantu promieniowania, lub elektronu, zwanego elektronem Augera, również o energii charakterystycznej dla określonego przejścia w danym pierwiastku.

Obserwuje się poszerzenie widmowe związane z czasem życia stanu z luką w poziomie rdzenia lub paśmie walencyjnym, opisywane zwykle funkcją Lorentza, natomiast poszerzenie związane z aparaturą opisywane jest funkcją Gaussa. Energia wiązania może być rozpatrywana jako różnica pomiędzy stanem przed i po opuszczeniu atomu przez emitowany elektron. Oczywiście, jest wiele możliwych stanów końcowych jonów dla każdego rodzaju atomu, odpowiada im wiele możliwych energii kinetycznych. Co więcej, każdy stan końcowy ma inne prawdopodobieństwo osiągnięcia (*cross-section*). Ponieważ każdy pierwiastek ma własny, niepowtarzalny zestaw energii wiązania, pozwala to na identyfikację danego pierwiastka w warstwie powierzchniowej. Polaryzowalność związków oraz różnice w stanie chemicznym (stopień utlenienia atomu) powodują zmiany energii wiązania określone jako przesunięcie chemiczne (*chemical shift*). Znajomość tych przesunięć pozwala na dodatkową identyfikację stanu chemicznego analizowanego materiału.

Wyemitowane fotoelektrony oraz elektrony Augera mają zwykle stosunkowo niską energię kinetyczną, rzędu $50 \div 2000$ eV, i w związku z tym istnieje wysokie

prawdopodobieństwo nieelastycznego zderzenia z atomami próbki. Rozkład energetyczny fotoelektronów wyrzucanych z pasma walencyjnego w modelu jednoelektronowym można opisać jako: $I(E_{kin}) \approx \int p_i(E) n_i(E) n_k(E+h\nu) dE$, gdzie $p_i(E)$ jest uśrednionym po powierzchni stałej energii prawdopodobieństwem wyrzucenia elektronu o symetrii i i przez kwant promieniowania o energii $h\nu$, $n_i(E)$ jest rozkładem stanów elektronowych o symetrii i , $n_k(E+h\nu)$ jest stanem końcowym fotoelektronu, zwykle jest to stan elektronu swobodnego. Stwierdzono, że dla najczęściej używanego promieniowania wzbudzającego Al K α i Mg K α prawdopodobieństwa wyrzucenia elektronów o różnych symetriach są praktycznie identyczne. Wskutek tego tylko elektrony wyemitowane z warstwy powierzchniowej, o grubości rzędu średniej drogi swobodnej elektronu w danym materiale, które opuszczają próbkę bez straty energii, wnoszą istotną informację o materiale próbki. Grubość tej warstwy zależy od rodzaju materiału oraz energii elektronu [4, 5].

Elektrony ulegające zderzeniom nieelastycznym tworzą tło mierzonego widma.

Rozkład natężenia fotoelektronów w widmie w funkcji ich energii wiązania umożliwia określenie zawartości atomów danego pierwiastka obecnych w próbce. Aby oszacować odpowiednio natężenia pochodzące od poszczególnych składników próbki, oraz od poszczególnych przejść elektronowych, stosuje się odpowiednie współczynniki czułości (*sensitivity factors*), wyznaczone doświadczalnie [6]. Jednakże takie efekty uboczne jak np. dyfrakcja fotoelektronów na sieci krystalicznej* materiału próbki, czy chropowatość próbki, wpływająca na zmianę rozkładu kąтового fotoelektronów opuszczających próbkę, powodują, że wynik analizy opartej tylko na określonych współczynnikach czułości, obarczony jest błędem. Dokładniejsze wyniki analizy składu uzyskuje się stosując opracowane w Instytucie Chemii Fizycznej przez profesora A. Jabłońskiego i współpracowników podejście polegające na analizie równolegle kilku różnych maksimów każdego

** np. w stopach struktura sieci krystalicznej może się zmieniać w zależności składu (fazy),

ze składników próbki (*multiline approach*)[7]. Rejestracja wielu maksimów wymaga jednak znacznego wydłużenia czasu analizy, co narzuca ograniczenia w zastosowaniu tej metody, zwłaszcza dla próbek ulegających rozkładowi w warunkach pomiaru.

Główne informacje które można uzyskać z XPS to:

- Z głównych pików w widmie XPS elektronów rdzenia można zidentyfikować atomy w badanym układzie cząsteczkowym .
- Z niewielkich przesunięć odpowiednich energii wiązania, w stosunku do odpowiednich wzorców, można wskazać kierunek a czasami i rząd stopnia wymiany ładunku pomiędzy różniącymi się cząstkami.
- Z (zazwyczaj słabych) struktur satelitów głównego pik rdzenia można uzyskać informacje o subtelnych cechach struktury elektronowej, wynikające z różnych obserwowanych stanów końcowych jonu cząsteczkowego.
- Pojawiające się na widmie, indukowane przez promieniowanie rentgenowskie, piki elektronów Augera pozwalają na dodatkową identyfikację składników atomowych.
- Z widm elektronów walencyjnych zarówno w XPS jak i w UPS, określany jest rozkład energii elektronów walencyjnych, lub tzw. gęstość stanów elektronowych. Widma te najlepiej rozpatrywać w połączeniu ze szczegółowymi kwantowo-chemicznymi obliczeniami struktury elektronowej badanego układu.
- Z różnic intensywności pików elektronów walencyjnych w widmach XPS i UPS można określić poziom wyjściowych orbitali cząsteczkowych odpowiadających danym pikom elektronów walencyjnych. Na przykład, pochodzące z molekularnego orbitala C 2p piki mają najwyższą intensywność w widmach UPS, podczas gdy pochodzące z molekularnego orbitala C 2s mają najwyższą intensywność w widmach XPS. Tak więc widma walencyjne XPS i UPS uzupełniają się wzajemnie.
- Z analizy względnych intensywności pików elektronów rdzenia w XPS jako funkcji kąta wyjścia elektronów z płaskiej powierzchni próbki, można uzyskać rozkład wglębny w regionie przypoверхniowym dla cząstek atomowych i molekularnych
- Z długości drogi ucieczki elektronów (IMFP) nieelastycznej średniej drogi swobodnej można uzyskać informacje o chemicznej i elektronowej strukturze na powierzchni (5\AA) w stosunku do warstwy przypoверхniowej (do 100\AA).

Wszystkie powyższe informacje są otrzymywane w sposób nieniszczący dla większości materiałów. Typowe widmo przeglądowe (*survey scan*) dla całego zakresu XPS jest użyteczne tylko w ograniczonym zakresie. Szczegółowe informacje są uzyskiwane poprzez zapisywanie wąskich regionów wokół konkretnych, interesujących nas pików w warunkach wysokiej rozdzielczości.

XPS polimerów przewodzących

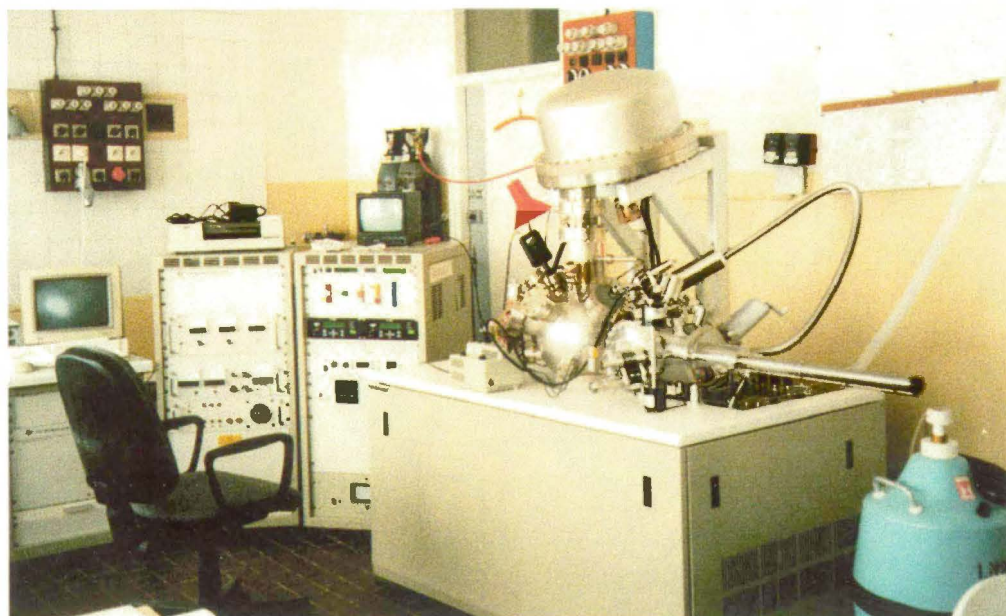
Wykorzystanie XPS do badania procesu usuwania elektronu z poziomów rdzenia atomu w cząsteczkowym (polimerowym) ciele stałym pozwala uzyskać wiele informacji o jego chemicznej i elektronowej strukturze. Zastosowanie XPS (ESCA) do badań izolujących powierzchni polimerów organicznych oraz cząsteczek modelowych do badań struktury polimerów rozpoczął Clark i współpracownicy [1].

Znacznie mniej zrobiono w dziedzinie polimerów przewodzących. Nawet obecnie, większość informacji uzyskiwanych z XPS dotyczy natury nieorganicznych cząstek donorujących polimer przewodzący.

XPS jest szczególnie użyteczna w tym zastosowaniu ponieważ są zwykle znaczne trudności w identyfikacji cząsteczek donorujących a nawet określenia atomów tworzących cząstkę donorującą.

Aparatura

Do pomiarów widm fotoelektronów wykorzystywano spektrometr ESCALAB 210 angielskiej firmy VG Instruments (w latach 1993-1996: Fisons Instruments Surface Systems), przedstawiony na fotografii oraz schemacie.



Spektrometr składa się z:

uniwersalnej komory analitycznej zawierającej:

analizator hemisferyczny,
 układ soczewek elektronowych z regulowaną przesłoną wejściową,
 układ detektora zbudowany z 5 równoległych channeltronów,
 czteroosiowy manipulator próbki,
 układ nastawnych przesłon umożliwiających wybór powierzchni analizowanej,
 źródło promieniowania rentgenowskiego typu XT2E2 z podwójną anodą Mg/Al,
 całość zintegrowana z układem chłodzenia wodą,
 uchwyt próbek typu "posiloc",
 jonizacyjną sondę próżniomierza,
 światłowodowy układ oświetlenia próbki o dużej mocy,
 monochromatyczną kamerę telewizyjną z obiektywem mikroskopowym,
 pompę jonową Varian Star Cell o wydajności 230 l/s,
 sublimacyjną pompę tytanową,
 działko argonowe AG-21,
 okienko do obserwacji próbki.

komory wstępnej, do szybkiego wprowadzania próbek, wyposażonej w:

ultrawysokopróżniowy mechanizm przesuwu próbek,

zawór klapowy o średnicy 56 mm, napędzany pneumatycznie, łączący z komorą analityczną,

układ pompowy, składający się z pompy rotacyjnej oraz pompy turbomolekularnej

Balzera o wydajności 170 l/s,

układu wygrzewania aparatury,

konsoli elektroniki i sterowania, wyposażonych w:

układ sterowania spektrometrem,

zasilacz pompy jonowej,

zasilacz źródła promieniowania rentgenowskiego,

zasilacz działa argonowego,

układ sterowania zaworami i kontroli próżni,

monitor monochromatyczny do obserwacji powierzchni próbki,

komputer μ PDP-11/50 wyposażony w:

system sterowania spektrometrem, naboru danych i opracowania wyników VGS-5250,

terminal z monitorem kolorowym VT-340,

ploter HP-7440A ColorPro,

Część pomiarów wykonano po modyfikacji aparatury, polegającej na wymianie komputera i systemu sterowania, naboru danych i opracowania wyników na system "ECLIPSE", umożliwiającą znaczne przyspieszenie opracowywania wyników, System ECLIPSE pracuje na komputerze DELL XE/4066, wyposażonym w :

system operacyjny OS/2 v. 2.1

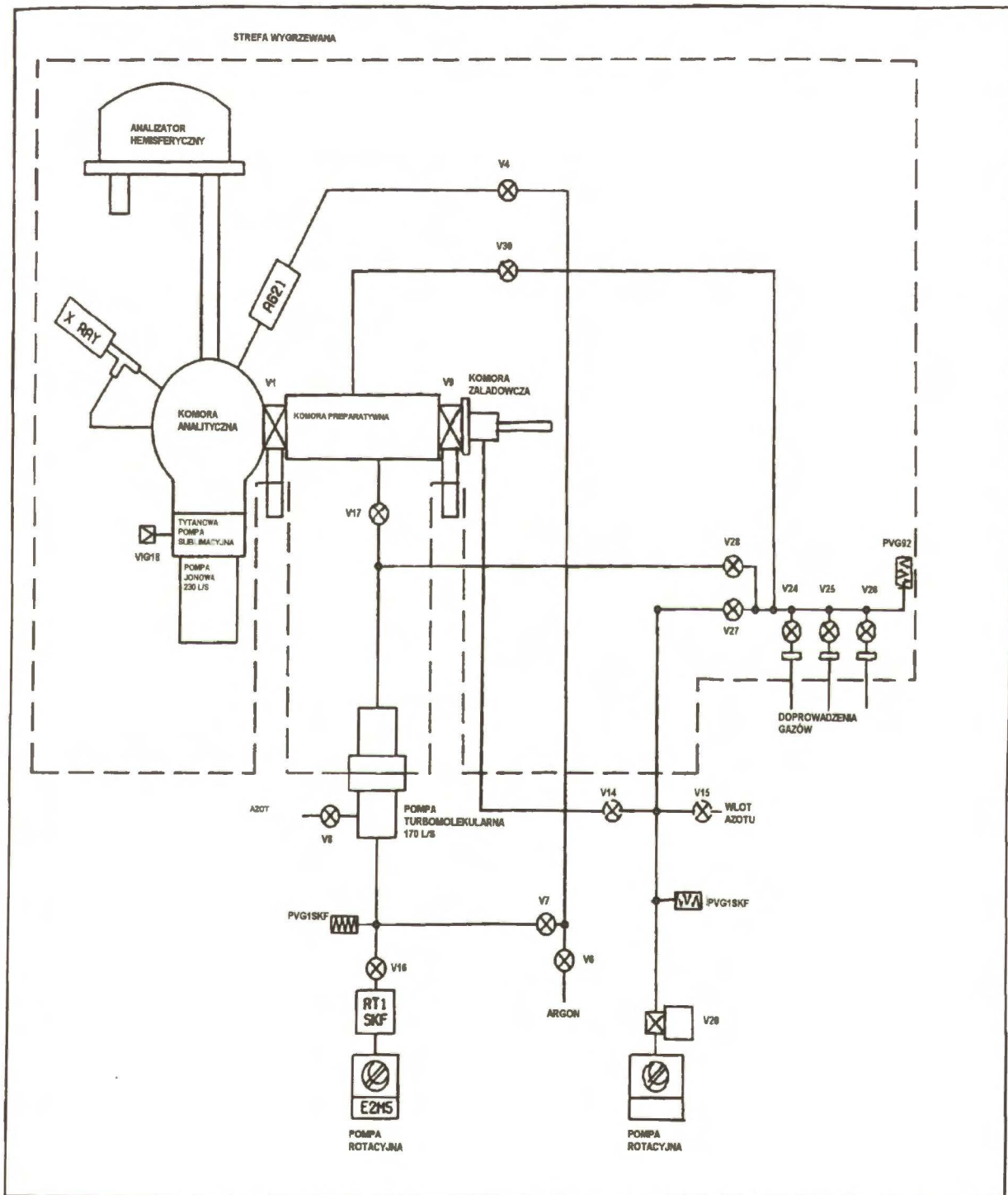
monitor kolorowy DELL FS17

pamięć operacyjną 12 MB

pamięć dyskową 350 MB

streamer taśmowy 250 MB

kartę sieciową z oprogramowaniem



Koleją modyfikacją systemu było zainstalowanie komory preparatywnej, wyposażonej w membranowe mierniki ciśnienia MKS Baratron, dodatkowe klapowe zawory odcinające oraz linie gazowe, pozwalającej przeprowadzić końcowe etapy preparatyki próbki w kontrolowanych warunkach: atmosferze (skład, ciśnienie) oraz temperaturze $-150^{\circ}\text{C} \pm 1000^{\circ}\text{C}$.

Spektrometr ESCALAB-210 cechuje się bardzo wysoką czułością oraz możliwością analizy na małej powierzchni próbki, o średnicy 150 Å. Czułość ta jednak obniża się, w miarę starzenia się układu detektora, który co pewien okres, maksimum 3 lata, musi być wymieniany. Program opracowania wyników umożliwia wygładzenia widma według przyjętych parametrów, nieliniowe odjęcie tła metodą Shirley'a lub Tougaarga, odjęcie "satelitów" obecnych w widmie, automatyczną identyfikację obecnych w widmie maksimów, analizą ilościową opartą na współczynnikach czułości Scofielda lub Wagnera, oraz rozkład maksimów złożonych na składowe (fitowanie).

Przygotowanie próbek

Próbki katalizatorów w postaci folii mocowano bezpośrednio do uchwyty próbek (typu Posiloc) za pomocą podkładek z blachy molibdenowej (lub innej, w zależności od składu badanej próbki) lub przyciskając je odpowiednią maskownicą. Zastosowanie maskownicy, w postaci blaszki z otworami o średnicy przekraczającej maksymalny obszar próbki, z którego fotoelektrony zbierane są przez analizator, jest szczególnie istotne podczas pomiaru próbek o niskiej przewodności elektrycznej. Maskownica ta w znacznym stopniu ułatwia odprowadzenie powstającego na powierzchni próbki ładunku dodatniego. Próbki w postaci proszku umieszczane były na klejącej taśmie metalicznej (Al lub Cu). Warstwa klejąca taśmy wg informacji producenta (Balzers) miała być przewodząca, w praktyce zastosowanie jej powodowało wyraźny efekt gromadzenia się ładunku powierzchniowego. Dlatego też, jeżeli własności próbki na to pozwalały, wykonywano z

niej tabletkę, w prasie analogicznej jaka stosowana bywa do przygotowania tabletek np. do badań widm w zakresie podczerwieni. Próbkę w postaci tabletki również umieszczano pod maskownicą. Rodzaj materiału, z którego wykonano maskownicę, można dobrać odpowiednio do składu badanej próbki, tak aby ewentualne widmo fragmentu maskownicy nie kolidowało z widmem badanej próbki. Stosowano maskownice ze stali kwasoodpornej, srebra, miedzi, molibdenu, kobaltu, aluminium, niklu oraz złota. Próbkę wrażliwą na działanie powietrza wprowadzano możliwie szybko do komory wstępnej aparatu (Preploc). Możliwe było nieprzekraczanie czasu ekspozycji na działanie powietrza atmosferycznego rzędu 2 minut. W komorze wstępnej próbkę odpompowywane były do ciśnienia rzędu $2 \div 5 \cdot 10^{-8}$ mbara, następnie wprowadzane do komory analitycznej, gdzie pomiar wykonywany był w warunkach ciśnienia rzędu $5 \cdot 10^{-9} \div 2 \cdot 10^{-10}$ mbara.

Literatura cytowana:

1. Obszerny przegląd prac: D. Briggs w : D. Briggs, M.P. Seah - **Practical surface analysis by Auger and X-ray Photoelektron spectroscopy**, John Willey, New York 1983, str.359
2. J.J. Pireaux, J. Riga, P. Boulanger, P. Snauwaert, Y. Novis, M. Chtaib, C. Gregoire, F. Fally, E. Beelen, R. Caudano, J. Verbist - *J. Electr.Spectr.* 52, 423 (1990)
3. K. England - in *ESCA Users Group Newsletter No.20* - <http://www.surrey.ac.uk/MSE/ESCA/ESCA/home.html> ...
4. S. Tanuma, C.J. Powell, D.R. Penn... - *Surf. Interface Anal.* 21, 165 (1993)
5. A. Jabłoński, C.J. Powell - *Surf. Interface Anal.* 29, 771 (1993)
6. C.D. Wagner - *J. Electron Spectr...*, 32, 99 (1983)
7. A. Jabłoński, B. Lesiak, L. Zommer, M.F. Ebell, H. Ebel, Y. Fukuda, Y. Suzuki, S. Tougaard - *Surf. Interface Anal.* 21, 724 (1993)



B 329/98

Biblioteka Instytutu Chemii Fizycznej PAN

B.329/1998



00000000275316