

Dynamika strukturalna powierzchni katalitycznych układów zawierających nanokrystaliczne złoto na nośnikach tlenkowych w reakcji chemoselektywnej redukcji (lotnych) sprzężonych nienasyconych związków karbonylowych (R-(V)ABUC)

Przedmiotem badań są katalizatory oparte na **nanokrystalicznym złocie** (Au) i nośnikach tlenkowych, tj. krzemionce (SiO₂), tlenku ceru (IV) (CeO₂) oraz tlenku tytanu (IV) (TiO₂), które to układy wykazują różne właściwości chemiczne w reakcji redukcji gazowym wodorem sprzężonych nienasyconych związków karbonylowych w fazie gazowej (skrót z j. ang.: R-(V)ABUC). Wykorzystanie układów zawierających złoto stwarza **możliwość precyzyjnego sterowania ścieżką uwodornienia** i, tym samym, otrzymaniem związków chemicznych, co wyróżnia je spośród innych katalizatorów metalicznych. **Celem projektu jest wskazanie czy i jakie cechy powierzchni katalizatorów i jej przemian strukturalnych pozwalają osiągnąć zamierzony efekt chemiczny.**

Uwodornienie sprzężonych nienasyconych związków karbonylowych (aldehidów lub ketonów) jest ważnym procesem, w którym uzyskuje się cenne związki będące substratami syntezy m.in. tuszów drukarskich i leków. W pierwszym etapie prowadzi do powstania nienasyconego alkoholu (tzw. alkoholu allilowego) lub nasyconego związku karbonylowego. Dalsza redukcja pozwala otrzymać nasycony alkohol niezależnie od wcześniej wytworzonego związku. **Szczególnym zainteresowaniem cieszy się perspektywa katalitycznej produkcji alkoholu allilowego, który obecnie otrzymuje się w kosztownych reakcjach stechiometrycznych.** Choć układy oparte na złocie wykazują pożądane właściwości, **nie udało się jeszcze udzielić wyczerpujących odpowiedzi** na pytania związane z brakiem długoterminowej stabilności badanych katalizatorów oraz jednoznacznie wskazać kluczowe cechy chemiczno-fizyczne leżące u podstaw obserwowanych zjawisk.

Aktywność powierzchni złota w kluczowym etapie reakcji uwodornienia, jakim jest aktywacja cząsteczki wodoru i przygotowanie jej do reakcji ze związkiem organicznym, wynika, zgodnie z postawioną **hipotezą, z powtarzających się cyklicznie zmian strukturalnych** stanowiących za razem przyczynę i skutek oddziaływania z cząsteczkami wodoru i przebiegu reakcji. **Wstępne wyniki** przekonują, że zachowanie nanokryształów złota pozostanie niedostrzeżone, jeśli będą postrzegane jako fragment idealnej sieci krystalicznej. Zmniejszający się rozmiar kryształu umożliwia oddziaływaniom powierzchniowym zaburzać równowagę energetyczną i dystrybucję chmury elektronowej całej cząstki. Ulegając wpływowi adsorpcji fizycznej lub chemicznej zachodzącej na powierzchni, struktura nanokryształu także dostosowuje się do powstałych zmian warunków energetycznych i elektronowych, aby powrócić do swojego pierwotnego stanu po usunięciu (desorpcji) produktów reakcji i być gotową na kolejny akt reakcyjny.

Narzędziem pozwalającym na monitorowanie ewolucji struktury krystalicznej jest technika ***in-operando* Nanokrystalicznej Dyfrakcji Rentgenowskiej (NDR)** – opracowana i rozwijana w laboratorium, w którym pracuję. Korzysta z klasycznej proszkowej dyfrakcji rentgenowskiej, jednak wyróżnia się zastosowaniem dedykowanej komory pomiarowej z kontrolowanym składem atmosfery gazowej (są to tzw. warunki *operando*), strategią pomiarową uwzględniającą korelację danych strukturalnych z efektami chemicznymi oraz metodą interpretacji wyników. Statystyczna analiza dyfraktogramów zarejestrowanych w tych samych warunkach i porównywanie zmian, a nie absolutnych wartości, minimalizuje wpływ niepewności aparaturowych. **Zmiany parametrów opisujących strukturę krystaliczną**, m.in. ewolucję kąta rozpraszania przez próbkę katalizatora promieniowania rentgenowskiego, **analizuje się w funkcji składu strumienia gazów wylotowych** z komory i interpretuje się poprzez ich porównanie z wynikami symulacji komputerowych obliczających oczekiwane wartości eksperymentalne. To unikalne podejście do klasycznych technik **umożliwiło zbudowanie dynamicznego modelu struktury katalizatora** i monitorowania jej zmian w badaniach nad reakcją utleniania tlenku węgla (II) (tzw. czadu) wobec katalizatora Au/CeO₂.

Decyzja o prowadzeniu reakcji w fazie gazowej opiera się na jej licznych zaletach. Brak rozpuszczalnika eliminuje konieczność jego uwzględnienia w przygotowaniu eksperymentu i analizie danych. Jest to także korzystne z technologicznego punktu widzenia w przyszłości, gdyż proces jest bardziej ekonomiczny i skalowanie go do wymaganego woluminu produkcji obciążone jest mniejszą ilością problemów inżynierskich. Strumień mieszaniny produktów w postaci par i gazów jest gotowy do rozdziału metodą ciągłej destylacji frakcyjnej, w której produkty zbierane są w kolejnych odbieralnikach w funkcji ich temperatury skraplania. Sam katalizator przy zastosowaniu takiej technologii jest mniej narażony na mechaniczną degradację, co sprzyja zwiększeniu jego trwałości tak podczas długotrwałych badań rentgenowskich, jak i w zastosowaniach przemysłowych. Wybrane układy zawierające różne nośniki pozwolą prześledzić zmiany zachodzące w katalizatorach na różnych ścieżkach uwodornienia, w tym tej prowadzącej do otrzymania alkoholu allilowego.

Analiza aktywności i wydajności katalizatorów połączona z fizycznymi badaniami strukturalnymi pokazuje dynamikę powierzchni będącej jako całość centrum aktywnym katalizatora. **Nowe spojrzenie na układ katalityczny wraz nowymi danymi będą ważnym krokiem w rozwoju tej gałęzi chemii.**