

**Nowe antracenowe kompleksy srebra i ich zastosowanie jako
efektywne fotokatalizatory w reakcji rozkładu zanieczyszczeń organicznych**

Przedmiotem wynalazku są nowe antracenowe kompleksy srebra(I), ich synteza oraz
5 zastosowanie jako wydajnych katalizatorów w m. in. redukcji ditlenku węgla oraz do
fotokatalitycznego usuwania zanieczyszczeń organicznych w promieniowaniu widzialnym i UV-
Vis.

Znane są z literatury fotokatalizatory zawierające srebro aktywne tylko w świetle UV.
Przykładem mogą być nanodruły Ag/ZnWO_4 oraz Ag/ZnO w formie tetrapodu zastosowane
10 odpowiednio do rozkładu rodaminy B [C. Yu, J.C. Yu, Materials Science and Engineering B 164
(2009) 16–22] oraz oranżu metylowego [J. Wang i inni Applied Surface Science 257 (2011) 7763–
7770].

Światło w zakresie fal VU stanowi tylko 5% światła słonecznego dlatego szczególnie
zainteresowanie skierowane jest na fotokatalizatory, które umożliwiają zastosowanie światła
15 widzialnego.

Remesha [K. Ramesha i inni Materials Science and Engineering B 176 (2011) 141–146]
opracował i opisał zastosowanie $\text{Ag}[\text{Li}_{1/3}\text{Ru}_{2/3}]\text{O}_2$ jako fotokatalizatora pracującego w zakresie
światła zarówno UV jak i widzialnego. do rozkładu zanieczyszczeń, którego działanie
przedstawiono na przykładzie modelowych barwników kationowych takich jak błękit metylenowy
20 oraz rodamina B.

Ujawniono również możliwość zastosowania katalizatorów działających w zakresie światła
widzialnego takich jak :

- wanadianów srebra w do rozkładu: izopropanolu [Ch. Huang i inni, Chemical Engineering Science 65 (2010) 148-152],
- 25 • BiVO₄ modyfikowanego srebrem do rozkładu 4-n-alkilofenolu [S. Kohtani i inni, Catalysis Communications 6 (2005) 185–189],
- BiOBr domieszkowanego srebrem do rozkładu rodaminy B [L. Lu Catal Lett (2012) 142:771–778],
- AgAlO₂, AgCrO₂, i Ag₂CrO₄ do rozkładu oranżu metylowego i gazowego benzenu [S. 30 Ouyang i inni, J. Phys. Chem. C 2008, 112, 3134-3141].

W zgłoszeniu patentowym P.396989 ujawniono zastosowanie trifluorometylosulfonianu bis(6',6''-(2-fenylopirymid-4,6-diyl)bis(6-metylo-2,2'-bipirydyny)) disrebra(I) w procesie redukcji CO₂ do związków organicznych i do rozkładu zanieczyszczeń organicznych na przykładzie błękitu metylenowego podczas ekspozycji na światło widzialne oraz UV.

W zgłoszeniu patentowym P.404949 opisano zastosowanie trifluorometylosulfonianu 2,3-bis(6'-metylo-2,2'-bipirydyn-6-ylo)pirazyna srebra(I) ([Ag_n(L)_n](CF₃SO₃)_n) jako fotokatalizatora do redukcji ditlenku węgla oraz rozkładu zanieczyszczeń organicznych w promieniowaniu widzialnym i UV-Vis.

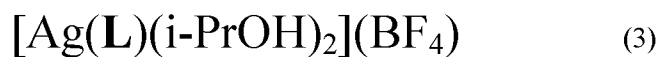
40 Oba polipirydynowe kompleksy srebra charakteryzowały się przeciętną aktywnością w reakcji rozkładu zanieczyszczeń organicznych w obecności promieniowania z zakresu widzialnego.

Celem wynalazku było opracowanie nowych fotokatalizatorów działających w zakresie światła widzialnego w szczególności nadających się do wykorzystane w skali technologicznej w procesach oczyszczania wody pitnej pod wpływem działania światła widzialnego.

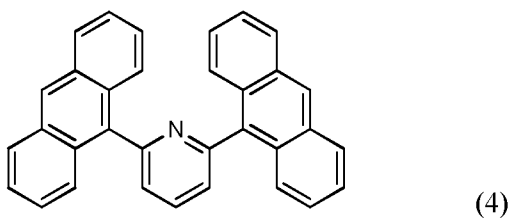
45 Nieoczekiwanie okazało się, że nowe antracenowe kompleksy srebra wykazują aktywność fotokatalityczną zarówno w świetle UV-Vis, jak również w świetle widzialnym.

Przedmiotem wynalazku są nowe antracenowe kompleksy srebra(I), o wzorach 1, 2 i 3,

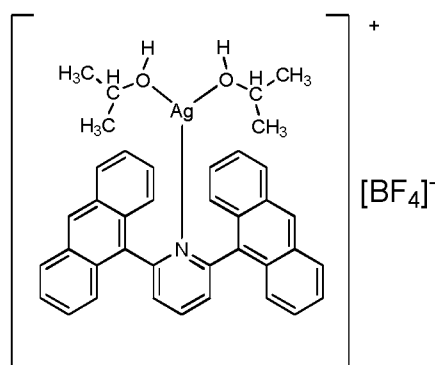
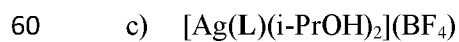
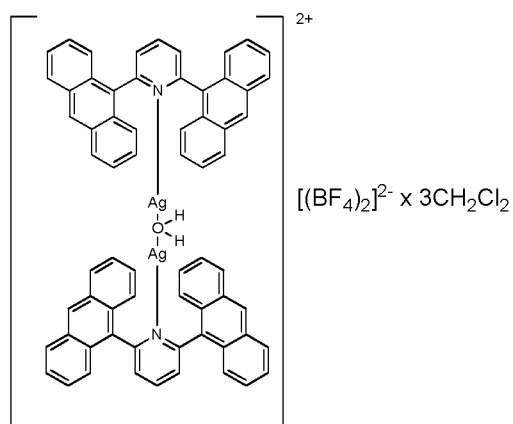
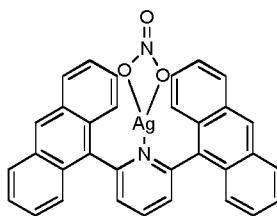




w których L oznacza ligand antracenyowy o wzorze 4



55 Przeprowadzone badania potwierdziły strukturę otrzymanych kompleksów a mianowicie:



W drugim aspekcie przedmiotem wynalazku jest sposób otrzymywania kompleksów o wzorach 1, 2 i 3 polegający reakcji kompleksowania liganda L o wzorze 4 z solami srebra AgBF_4 lub AgNO_3 .

65 W sposobie według wynalazku, do roztworu liganda L dodaje się roztwór azotanu lub tetrafluoroboranu srebra(I). Reakcję prowadzi się w zakresie stosunków molowych liganda do soli srebra od 0,6 do 1,4, korzystnie w stosunku molowym 1 : 1. Reakcje prowadzi się w zakresie temperatur od -20 do 100°C , korzystnie w temperaturze 25°C oraz w rozpuszczalniku lub mieszaninie rozpuszczalników, w których w co najmniej jednym z nich rozpuszcza się ligand i co
70 najmniej w jednym z nich rozpuszcza się azotan lub tetrafluoroboran srebra(I) w stosunku objętościowym dobranym w ten sposób, aby nie dopuścić do wytrącenia się liganda. Kolejność wprowadzania substratów jest dowolna. Po dodaniu roztworów liganda i soli, reakcję prowadzi się w czasie od 24 do 72 godzin (korzystnie 48 godzin), nieustannie mieszając, przy użyciu mieszadła magnetycznego.

75 Reakcję korzystnie prowadzi się w rozpuszczalnikach wybranych z grupy: halogenki alifatyczne, nityle, alifatyczne związki nitrowe, alkohole alifatyczne, amidy alifatyczne, aldehydy alifatyczne, ketony alifatyczne lub w ich mieszaninie. W przykładach przedstawiono wpływ rozpuszczalnika na strukturę uzyskanych kompleksów. W przykładzie 3, w którym zastosowano mieszaninę dichlorometan/metanol uzyskuje się produkt dimeryczny, zaś w przykładzie 4, gdzie
80 został zastosowany układ dichlorometan/izopropanol, produkt ma strukturę monomeryczną. Produkt izoluje się poprzez wytrącenie za pomocą n-heksanu i odsączenie lub poprzez odparowanie rozpuszczalnika.

W trzecim aspekcie przedmiotem wynalazku jest sposób otrzymywania liganda L o wzorze
85 (4) polegający na reakcji 2,6-dibromopirydyny z 2-(antraceno-9-ylo)-4,4,5,5-tetrametylo-1,3,2-dioksaborolanem w obecności katalizatora. Reakcję prowadzi się w zakresie stosunków molowych od 0,8 do 3,5, korzystnie w stosunku molowym 1:1. Reakcję prowadzi się w zakresie temperatur od 80 do 120°C , korzystnie w temperaturze 100°C . Jako katalizator stosuje się pełni w tej reakcji $[\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4]$ w ilości od 1 do 30% molowych w stosunku do 2,6-dibromopirydyny, korzystnie 10%.

90 Reakcję prowadzi się w rozpuszczalnikach organicznych takich jak węglowodory alifatyczne lub aromatyczne. Reakcję prowadzi się w środowisku lekko zasadowym, korzystanie obecności $Ba(OH)_2$. Zasadę dodaje się postaci roztworu wodnego. Reakcję prowadzi się w czasie od 24 do 72 godzin nieustannie mieszając. Następnie odparowuje się rozpuszczalnik i surowy produkt oczyszcza się, korzystnie na kolumnie chromatograficznej (SiO_2). Korzystnie reakcję prowadzi się
95 w atmosferze gazu obojętnego.

W czwartym aspekcie przedmiotem wynalazku jest zastosowanie nowych antracenowych kompleksów srebra(I) o wzorach a), b) i c) jako fotokatalizatorów w reakcjach syntezy związków organicznych jak również w procesach utleniania zanieczyszczeń.

100 Nieoczekiwanie okazało się, że związki te wykazuje właściwości fotokatalityczne zarówno w świetle UV-Vis jak również w świetle widzialnym. Przedmiotem wynalazku jest zastosowanie nowych antracenowych kompleksów srebra(I) o wzorach 1, 2 i 3 jako fotokatalizatora w procesie redukcji ditlenku węgla do związków organicznych np. metanolu.

Sposób fotokatalitycznej redukcji ditlenku węgla do metanolu, według wynalazku,
105 polegający na jego redukcji w wodzie w obecności fotokatalizatora, w temperaturze 20-40 °C, korzystnie 30°C, pod ciśnieniem 0,1 MPa, charakteryzuje się tym, że jako fotokatalizator stosuje się nowe antracenowe kompleksy srebra(I) o wzorach 1, 2 i 3. Stosuje się zawiesinę fotokatalizatora o stężeniu 0,012-0,025% masowych, korzystnie 0,015% masowych. Proces prowadzi się stosując promieniowanie z zakresu UV-Vis.

110 Sposób usuwania zanieczyszczeń organicznych, według wynalazku, polegający na bezpośrednim kontakcie fotokatalizatora z roztworem zawierającym związki organiczne, a szczególnie barwniki co prowadzi do ich rozkładu pod wpływem działania światła UV-Vis lub słonecznego charakteryzujący się tym że jako fotokatalizator stosuje się nowe antracenowe kompleksy srebra(I) o wzorach 1, 2 i 3.

115

Antracenowe kompleksy srebra według wynalazku posiadają szereg zalet w stosunku do polipirydynowych kompleksów srebra:

- niższy koszt produkcji
- synteza niewymagająca stosowania toksycznych reagentów
- 120 ➤ wysoka aktywność w świetle widzialnym
- wysoka trwałość uzyskanych kompleksów

Wynalazek ilustrują poniższe przykłady, które nie ograniczają zakresu wynalazku.

125 Nowe związki scharakteryzowano metodami spektroskopowymi, analizą elementarną i rentgenograficzną z wykorzystaniem aparatury:

- ESI-MS - spektrometr Varian Gemini 300
- IR - Spektrometr Bruker FT-IR IFS 66/s
- Dyfraktometr SuperNova z detektorem CCD Atlas

Przykład 1

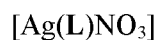
130 Synteza liganda L:

135 W kolbie dwuszyjnej o pojemności 250 mL umieszczono 2,6-dibromopirydynę (0.47 g, 2.0 mmol), a następnie wyewakuowano układ. Dodano następnie, w atmosferze argonu, toluen (25 mL) i wodę (3 mL), 2-(antracen0-9-ylo)-4,4,5,5-tetrametylo-1,3,2-dioksaborolan (A) [30] (1.37 g, 4.5 mmol), [Pd(PPh₃)₄] (0.23 g, 0.2 mmol) i Ba(OH)₂·8H₂O (2.52 g, 8.0 mmol). Reakcję prowadzono przez 24 godziny w temperaturze 100 °C. Następnie odparowano toluen, a pozostałość rozpuszczono w CH₂Cl₂ i przeniesiono do rozdzielacza. Mieszaninę przemywano wodą (3x60 mL), a warstwę organiczną wysuszono MgSO₄ i odparowano do sucha. Ligand L oczyszczono na kolumnie chromatograficznej (SiO₂; CH₂Cl₂/heksan 2:8). Wydajność 83 % (0.71g)

140 ESI-MS: m/z (%) = 470 (15) [L+K]⁺, 454 (40) [L+Na]⁺, 432 (100) [L+H]⁺. ¹H NMR (CDCl₃, 400MHz) δ = 8.4 (s, 2H), 8.1 (t, 1H, J=8.10 Hz), 7.9-8.0 (m, 4H, J=7.96 Hz), 7.7-7.8 (m, 4H, J=7.75), 7.6 (d, 2H, J=7.64 Hz), 7.3-7.4 (m, 8H, J=7.37 Hz) ppm. ¹³C NMR (CDCl₃, 400MHz) δ = 158.6, 136.6, 134.9, 131.4, 130.2, 128.5, 127.6, 126.0, 125.9, 125.5, 125.0 ppm. IR (KBr) ν = ν(C-H)_{ar} 3079, 3056, 3027, 2998; ν(C=C) 1580, 1564, 1517, 1456; ν(C=N) 1442, 1400, 1346, 1311; ρ(C-H) 1198, 1170, 1143, 1085, 990, 952, 885; γ(C-H) 837, 806, 789, 762, 735, 641, 608, 548,

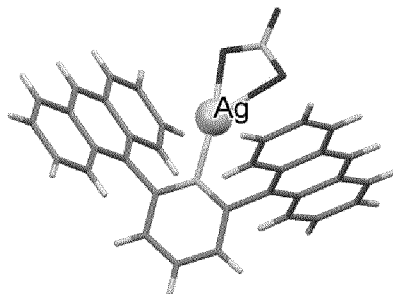
145 438, 414 cm^{-1} . Anal. calc. for $\text{C}_{33}\text{H}_{21}\text{N}$ (431.53): C, 91.85; H, 4.91; N, 3.25; found C, 91.87; H, 4.95; N, 3.24.

Przykład 2



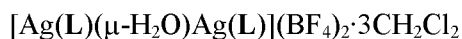
W kolbie jednoszyjnej o pojemności 50ml odważono 0,2g (0,000463 mola) liganda L, który
150 następnie został rozpuszczony w układzie rozpuszczalników dichlorometan : metanol 5:1 (15ml).
Następnie dodano równomolową naważkę azotanu srebra (AgNO_3) 0,0786g. Reakcja przebiegała
w temperaturze pokojowej. Po 24 godzinach rozpuszczalniki odparowano. Pozostałość
rozpuszczono w dichlorometanie i wytrącono kompleks heksanem. Uzyskano 0,148g kompleksu,
co stanowi 74% wydajności teoretycznej.

155 ESI-MS m/z (%) = 538 (10) $[\text{AgL}]^+$, 432 (90) $[\text{L}+\text{H}]^+$. IR (KBr) $\nu = \nu(\text{C-H})_{\text{ar}}$ 3068, 3049, 2962;
 $\nu(\text{NO}_3^-)$ 1623, 1260, 1016, 780, 736; $\nu(\text{C}=\text{C})$ 1593, 1559, 1458; $\nu(\text{C}=\text{N})$ 1395, 1374, 1278; $\rho(\text{C-H})$
1159, 1083, 911, 857; $\gamma(\text{C-H})$ 814, 603, 545, 440, 414 cm^{-1} . Anal. calc. for $[\text{Ag}(\text{C}_{33}\text{H}_{21}\text{N})]\text{NO}_3$
(601.39): C, 65.91; H, 3.52; N, 4.66; found C, 65.92; H, 3.51; N, 4.67.2.



160 W uzyskanym kompleksie kation srebra jest skoordynowany przez atom azotu, pochodzący od
pierścienia pirydynowego, a także przez dwa atomu tlenu z grupy azotanowej. Liczba
koordynacyjna kationu srebra wynosi 3. Stosunek metal: ligand wynosi 1:1.

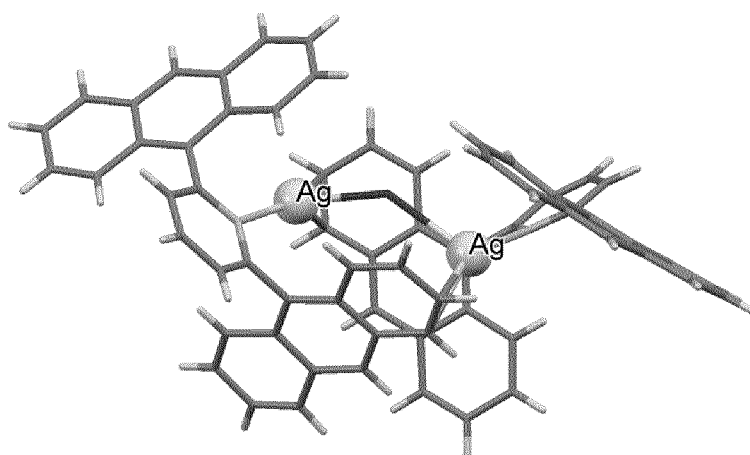
Przykład 3



165 W kolbie jednoszyjnej o pojemności 50ml odważono 0,2g (0,000463mola) liganda L, który
następnie został rozpuszczony w układzie rozpuszczalników dichlorometan : metanol 5:1 (15ml).
Do uzyskanego roztworu dodano równomolową ilość tetrafluoroboranu srebra (AgBF_4) 0,090g.
Reakcja przebiegała w temperaturze pokojowej. Po 24 godzinach rozpuszczalniki odparowano.

Pozostałość rozpuszczono w dichlorometanie i wytrącono kompleks heksanem. Uzyskano 0,117g
170 kompleksu, co stanowi 58% wydajności teoretycznej.

ESI-MS m/z (%) = 971 (20) $[\text{AgL}_2]^+$, 547 (10) $[\text{Ag}_2\text{L}_2(\text{H}_2\text{O})]^{2+}$, 538 (5) $[\text{AgL}]^+$, 432 (90) $[\text{L}+\text{H}]^+$.
IR (KBr) $\nu = \nu(\text{O-H})_{\text{H}_2\text{O}}$ 3463; $\nu(\text{C-H})_{\text{ar}}$ 3072, 3055, 3016; $\nu(\text{C=C})$ 1587, 1563, 1515, 1458; $\nu(\text{C=N})$
1441, 1404, 1346; $\rho(\text{C-H})$ 1197, 1085, 1011, 902, 862; $\nu(\text{BF}_4^-)$ 1058, 547; $\gamma(\text{C-H})$ 805, 788, 733,
605, 507, 442, 412 cm^{-1} . Anal. calc. for $[\text{Ag}_2(\text{C}_{33}\text{H}_{21}\text{N})_2(\text{H}_2\text{O})](\text{BF}_4)_2 \cdot 3\text{CH}_2\text{Cl}_2$ (1525.21): C, 54.34,
175 H, 3.30, N, 1.84; found C, 54.33, H, 3.31, N, 1.85.



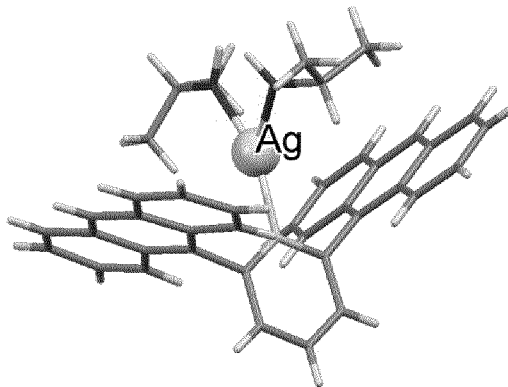
W uzyskanym kompleksie występują 2 cząsteczki liganda i 2 kationy srebra. Pomędzy kationami
srebra występuje mostek tlenkowy. Stosunek metal:ligand wynosi 2:2. Kationy srebra posiadają
liczbę koordynacyjną 3 i są skoordynowane przez atom tlenu, azotu (z grupy pirydynowej), a także
180 przez atom węgla pochodzący z grupy antracenowej. Liczba koordynacyjna atomu srebra wynosi 3.

Przykład 4 $[\text{Ag}(\text{L})(i\text{-PrOH})_2](\text{BF}_4)$

W kolbie jednoszyjnej o pojemności 50ml odważono 0,2g (0,000463mola) liganda **L**, który
następnie został rozpuszczony w układzie rozpuszczalników dichlorometan : izopropanol 5:2
(15ml). Do uzyskanego roztworu dodano równomolową ilość tetrafluoroboranu srebra (AgBF_4)
185 0,090g. Reakcja przebiegała w temperaturze pokojowej. Po 24 godzinach rozpuszczalniki
odparowano. Pozostałość rozpuszczono w dichlorometanie i wytrącono kompleks heksanem.
Uzyskano 0,134g kompleksu, co stanowi 67% wydajności teoretycznej.

ESI-MS m/z (%) = 538 (5) $[\text{AgL}]^+$, 432 (90) $[\text{L}+\text{H}]^+$. IR (KBr) $\nu = \nu(\text{O-H})$ 3445; $\nu(\text{C-H})_{\text{ar}}$ 3071,
3052, 3027; $\nu_{\text{as}}(\text{CH}_3)$ 2924; $\nu_{\text{s}}(\text{CH}_3)$ 2851; $\nu(\text{C=C})$ 1593, 1561, 1460; $\nu(\text{C=N})$ 1442, 1402, 1345,
190 1259; $\rho(\text{C-H})$ 1201, 1078, 1010, 898, 859; $\nu(\text{BF}_4^-)$ 1057, 549; $\gamma(\text{C-H})$ 805, 787, 740, 610, 516, 444,

415 cm^{-1} . Anal. calc. for $[\text{Ag}(\text{C}_{33}\text{H}_{21}\text{N})(\text{C}_3\text{H}_8\text{O})_2](\text{BF}_4)$ (746.39): C, 62.76, H, 5.00, N, 1.88; found C, 62.77, H, 5.01, N, 1.89.



W kompleksie występuje jeden atom srebra i jedna cząsteczka liganda. Stosunek metal : ligand
195 wynosi 1:1. Atom srebra ma liczbę koordynacyjną 3. Jest skoordynowany przez atom azotu
pochodzący od grupy pirydynowej i 2 atomy tlenu pochodzące od 2 grup izopropanolowych.

Wynalazek ilustrują poniższe przykłady, które nie ograniczają zakresu wynalazku.

Przykład 5

Do reaktora półprzepływowego wykonanego ze szkła kwarcowego wyposażonego w lampę
200 emitującą światło UV o długości fal 300-600 nm doprowadzano ditlenek węgla króćcem
wlotowym umieszczonym blisko dna reaktora, tak aby zapewnić jego powolny barbotaż przez
medium reakcyjne, czyli wodę dejonizowaną oraz fotokatalizator $[\text{Ag}(\text{L})\text{NO}_3]$ w postaci
nierozpuszczalnej w medium reakcyjnym zawiesiny. Do reaktora wiano 800 cm^3 wody
zawierającej NaOH o stężeniu 0,4 mol/dm^3 i wsypano 0,1 g fotokatalizatora. Włączono lampę UV-
205 Vis. 79g ditlenku węgla doprowadzano przez 4 godziny z szybkością 150 cm^3/min . W reaktorze
utrzymywano temperaturę 30°C i ciśnienie 0,1 MPa. Po czterech godzinach pobierano ciekłe
próbki do analizy. Zawartość metanolu oznaczano wykorzystując chromatograf gazowy.
Stwierdzono śladowe ilości metanolu w roztworze. Zarówno przed jak i po zakończeniu procesu
fotokatalizator zbadano metodą IR. Tylko w próbce po zakończeniu procesu stwierdzono obecność
210 zaadsorbowanych grup CH_x na powierzchni. Wynik ten potwierdza aktywność katalityczną
 $[\text{Ag}(\text{L})\text{NO}_3]$ w procesie redukcji CO_2 do związków organicznych podczas ekspozycji na światło
UV-Vis.

Przykład 6

215 Do reaktora półprzepływowego wykonanego ze szkła kwarcowego wypełnionego wodą
dejonizowaną doprowadzano ditlenek węgla króćcem wlotowym. W wodzie znajdował się
fotokatalizator $[\text{Ag}(\text{L})(\mu\text{-H}_2\text{O})\text{Ag}(\text{L})](\text{BF}_4)_2 \cdot 3\text{CH}_2\text{Cl}_2$ - 0,2 g - w postaci nierozpuszczalnej
zawiesiny. 94 g ditlenku węgla doprowadzano przez 4 godziny z szybkością 200 cm³/min. W
220 reaktorze utrzymywano temperaturę 30°C i ciśnienie 0,1 MPa. Po czterech godzinach ekspozycji na
światło UV-Vis. pobrano próbki do analizy. Zawartość metanolu oznaczano wykorzystując
chromatograf gazowy. Nie stwierdzono obecności metanolu w roztworze. Zarówno przed jak i po
zakończeniu procesu fotokatalizator zbadano metodą IR. Tylko w próbce po zakończeniu procesu
stwierdzono obecność zaadsorbowanych grup CH_x na powierzchni. Wynik ten potwierdza
aktywność katalityczną $[\text{Ag}(\text{L})(\mu\text{-H}_2\text{O})\text{Ag}(\text{L})](\text{BF}_4)_2 \cdot 3\text{CH}_2\text{Cl}_2$ w procesie redukcji CO₂ do
225 związków organicznych podczas ekspozycji na światło UV-Vis..

Przykład 7

Do reaktora półprzepływowego wykonanego ze szkła kwarcowego wyposażonego w lampę
emitującą światło UV-Vis o długości fal 300-600 nm doprowadzano ditlenek węgla króćcem
wlotowym umieszczonym blisko dna reaktora, tak aby zapewnić jego powolny barbotaż przez
230 medium reakcyjne, czyli wodę dejonizowaną oraz fotokatalizator $[\text{Ag}(\text{L})(i\text{-PrOH})_2](\text{BF}_4)$ w postaci
nierozpuszczalnej w medium reakcyjnym zawiesiny. Do reaktora wiano 800 cm³ wody
zawierającej NaOH o stężeniu 0,4 mol/dm³ i wsypano 0,1 g fotokatalizatora. Włączono lampę UV-
Vis. 79g ditlenku węgla doprowadzano przez 4 godziny z szybkością 150 cm³/min. W reaktorze
utrzymywano temperaturę 30°C i ciśnienie 0,1 MPa. Po czterech godzinach pobierano ciekłe
235 próbki do analizy. Zawartość metanolu oznaczano wykorzystując chromatograf gazowy.
Stwierdzono śladowe ilości metanolu w roztworze. Zarówno przed jak i po zakończeniu procesu
fotokatalizator zbadano metodą IR. Tylko w próbce po zakończeniu procesu stwierdzono obecność
zaadsorbowanych grup CH_x na powierzchni. Wynik ten potwierdza aktywność katalityczną
 $[\text{Ag}(\text{L})(i\text{-PrOH})_2](\text{BF}_4)$ w procesie redukcji CO₂ do związków organicznych podczas ekspozycji na
240 światło UV-Vis.

Przykład 8

Postępowano analogicznie jak w przykładzie 5, z tym że do reaktora nie dodano fotokatalizatora. Po czterech godzinach pobierano ciekłe próbki do analizy. Nie stwierdzono obecności metanolu ani 245 żadnych innych związków organicznych. Wynik ten potwierdza konieczność zastosowania fotokatalizatora.

Przykład 9

Postępowano analogicznie jak w przykładzie 5, z tym że lampa emitująca fale UV-Vis nie została włączona, a reaktor został szczelnie owinięty folią, aby wyeliminować działanie światła 250 słonecznego. Po czterech godzinach pobierano ciekłe próbki do analizy. Nie stwierdzono obecności metanolu ani żadnych innych związków organicznych. Również analiza IR nie wykazała obecności żadnych grup organicznych na powierzchni katalizatora. Wynik ten potwierdza konieczność zastosowania światła z zakresu UV-Vis.

Przykład 10

255 Postępowano analogicznie jak w przykładzie 6, z tym że lampa emitująca fale UV-Vis nie została włączona, a reaktor został szczelnie owinięty folią, aby wyeliminować działanie światła słonecznego. Po czterech godzinach pobierano ciekłe próbki do analizy. Nie stwierdzono obecności metanolu ani żadnych innych związków organicznych. Również analiza IR nie wykazała obecności 260 żadnych grup organicznych na powierzchni katalizatora. Wynik ten potwierdza konieczność zastosowania światła z zakresu UV-Vis.

Przykład 11

Postępowano analogicznie jak w przykładzie 7, z tym że lampa emitująca fale UV-Vis nie została włączona, a reaktor został szczelnie owinięty folią, aby wyeliminować działanie światła 265 słonecznego. Po czterech godzinach pobierano ciekłe próbki do analizy. Nie stwierdzono obecności metanolu ani żadnych innych związków organicznych. Również analiza IR nie wykazała obecności żadnych grup organicznych na powierzchni katalizatora. Wynik ten potwierdza konieczność zastosowania światła z zakresu UV-Vis.

270 **Przykład 12**

Do suchego proszku $[Ag(L)NO_3]$ dodawano kroplami wodę dejonizowaną do momentu uzyskania pasty. Następnie pastę nakładano na kwadratowe szkiełko o boku 2 cm. Następnie na pastę wprowadzono dwie krople roztworu błękitu metylenowego. Pastę zabarwioną błękitem metylenowym wystawiano na działanie światła słonecznego. Co godzinę obserwowano i notowano barwę próbki oraz poddawano ją badaniu za pomocą spektroskopu UV. Obserwowano stopniową zmianę barwy z ciemnoniebieskiej do jasnoniebieskiej. Na podstawie widm UV stwierdzono, że po 12 godzinach błękit metylenowy uległ degradacji w 50%.

Przykład 13

Do suchego proszku $[Ag(L)NO_3]$ dodawano kroplami wodę dejonizowaną do momentu uzyskania pasty. Pastę nakładano na kwadratowe szkiełko o boku 2 cm. Następnie na pastę wprowadzono dwie krople roztworu błękitu metylenowego. Pastę zabarwioną błękitem metylenowym wystawiano na działanie promieniowania UV. Co godzinę obserwowano i notowano barwę próbki oraz poddawano ją badaniu za pomocą spektroskopu UV. Obserwowano stopniową zmianę barwy z ciemnoniebieskiej do jasnoniebieskiej. Na podstawie widm UV stwierdzono, że po 1 godzinie błękit metylenowy uległ degradacji w 55%.

Przykład 14

Postępowano analogicznie jak w przykładzie 12, z tym że po naniesieniu błękitu metylenowego na pastę z fotokatalizatora szkiełko zostało przykryte w celu wyeliminowania promieniowania UV-Vis. Barwa pasty nie zmieniła się w ciągu 10 dni obserwacji. Badania UV nie wykazały degradacji błękitu metylenowego.

Przykład 15

Postępowano analogicznie jak w przykładzie 12, z tym że na szkiełko nie został naniesiony fotokatalizator, lecz jedynie roztwór błękitu metylenowego. Barwa roztworu nie zmieniła się w ciągu 10 dni obserwacji. Badania UV nie wykazały degradacji błękitu metylenowego.

295 **Przykład 16**

Postępowano analogicznie jak w przykładzie 13, z tym, że na szkiełko nie został naniesiony fotokatalizator, lecz jedynie roztwór błękitu metylenowego. Barwa roztworu nie zmieniła się w

ciągu 10 dni obserwacji. Badania UV nie wykazały degradacji błękitu metylenowego.

Przykład 17

300 Postępowano podobnie jak w przykładzie 12, lecz zamiast błękitu metylenowego stosowano rodaminą B. Na podstawie widm UV stwierdzono, że po 12 godzinach rodamina B uległa degradacji w 56%.

Przykład 18

305 Postępowano podobnie jak w przykładzie 13, lecz zamiast błękitu metylenowego stosowano rodaminą B. Na podstawie widm UV stwierdzono, że po 1 godzinie rodamina B uległa degradacji w 49%.

Przykład 19

Postępowano analogicznie jak w przykładzie 17, z tym że na szkiełko nie został naniesiony fotokatalizator lecz jedynie roztwór rodaminy B. Barwa roztworu nie zmieniła się w ciągu 10 dni
310 obserwacji. Badania UV nie wykazały degradacji rodaminy B.

Przykład 20

Postępowano analogicznie jak w przykładzie 16, z tym że zamiast błękitu metylenowego stosowano rodaminą B. Barwa pasty nie zmieniła się w ciągu 10 dni obserwacji. Badania UV nie wykazały degradacji rodaminy B.

315 Przykład 21

Postępowano analogicznie jak w przykładzie 17, z tym że po naniesieniu rodaminy B na pastę z fotokatalizatora szkiełko zostało przykryte w celu wyeliminowania promieniowania UV-Vis. Barwa pasty nie zmieniła się w ciągu 10 dni obserwacji. Badania UV nie wykazały degradacji rodaminy B.

320 Przykład 22

Do suchego proszku $[\text{Ag}(\text{L})(\mu\text{-H}_2\text{O})\text{Ag}(\text{L})](\text{BF}_4)_2 \cdot 3\text{CH}_2\text{Cl}_2$ dodawano kroplami wodę dejonizowaną do momentu uzyskania pasty. Następnie pastę nakładano na kwadratowe szkiełko o boku 2 cm. Następnie na pastę wprowadzono dwie krople roztworu błękitu metylenowego. Pastę zabarwioną błękitem metylenowym wystawiano na działanie światła słonecznego. Co godzinę
325 obserwowano i notowano barwę próbki oraz poddawano ją badaniu za pomocą spektroskopu UV.

Obserwowano stopniową zmianę barwy z ciemnoniebieskiej do jasnoniebieskiej. Na podstawie widm UV stwierdzono, że po 12 godzinach błękit metylenowy uległ degradacji w 34%.

Przykład 23

Do suchego proszku $[\text{Ag}(\text{L})(\mu\text{-H}_2\text{O})\text{Ag}(\text{L})](\text{BF}_4)_2 \cdot 3\text{CH}_2\text{Cl}_2$ dodawano kroplami wodę
330 dejonizowaną do momentu uzyskania pasty. Pastę nakładano na kwadratowe szkiełko o boku 2 cm.
Następnie na pastę wprowadzono dwie krople roztworu błękitu metylenowego. Pastę zabarwioną
błękitem metylenowym wystawiano na działanie promieniowania UV. Co godzinę obserwowano i
notowano barwę próbki oraz poddawano ją badaniu za pomocą spektroskopu UV. Obserwowano
stopniową zmianę barwy z ciemnoniebieskiej do jasnoniebieskiej. Na podstawie widm UV
335 stwierdzono, że po 1 godzinie błękit metylenowy uległ degradacji w 38%.

Przykład 24

Postępowano analogicznie jak w przykładzie 22, z tym że po naniesieniu błękitu metylenowego na
pastę z fotokatalizatora szkiełko zostało przykryte w celu wyeliminowania promieniowania UV-
Vis. Barwa pasty nie zmieniła się w ciągu 10 dni obserwacji. Badania UV nie wykazały degradacji
340 błękitu metylenowego.

Przykład 25

Postępowano podobnie jak w przykładzie 22, lecz zamiast błękitu metylenowego stosowano
rodaminą B. Na podstawie widm UV stwierdzono, że po 12 godzinach rodamina B uległa
degradacji w 29%.

345 Przykład 26

Postępowano podobnie jak w przykładzie 23, lecz zamiast błękitu metylenowego stosowano
rodaminą B. Na podstawie widm UV stwierdzono, że po 1 godzinie rodamina B uległa degradacji
w 33%.

Przykład 27

350 Postępowano analogicznie jak w przykładzie 24, z tym że zamiast błękitu metylenowego
stosowano rodaminą B. Barwa pasty nie zmieniła się w ciągu 10 dni obserwacji. Badania UV nie
wykazały degradacji rodaminą B.

Przykład 28

355 Do suchego proszku $[\text{Ag}(\text{L})(i\text{-PrOH})_2]\text{BF}_4$ dodawano kroplami wodę dejonizowaną do momentu uzyskania pasty. Następnie pastę nakładano na kwadratowe szkiełko o boku 2 cm. Następnie na pastę wprowadzono dwie krople roztworu błękitu metylenowego. Pastę zabarwioną błękitem metylenowym wystawiano na działanie światła słonecznego. Co godzinę obserwowano i notowano barwę próbki oraz poddawano ją badaniu za pomocą spektroskopu UV. Obserwowano stopniową
360 zmianę barwy z ciemnoniebieskiej do jasnoniebieskiej. Na podstawie widm UV stwierdzono, że po 12 godzinach błękit metylenowy uległ degradacji w 40%.

Przykład 29

Do suchego proszku $[\text{Ag}(\text{L})(i\text{-PrOH})_2]\text{BF}_4$ dodawano kroplami wodę dejonizowaną do momentu uzyskania pasty. Pastę nakładano na kwadratowe szkiełko o boku 2 cm. Następnie na pastę
365 wprowadzono dwie krople roztworu błękitu metylenowego. Pastę zabarwioną błękitem metylenowym wystawiano na działanie promieniowania UV. Co godzinę obserwowano i notowano barwę próbki oraz poddawano ją badaniu za pomocą spektroskopu UV. Obserwowano stopniową zmianę barwy z ciemnoniebieskiej do jasnoniebieskiej. Na podstawie widm UV stwierdzono, że po 1 godzinie błękit metylenowy uległ degradacji w 38%.

Przykład 30

Postępowano analogicznie jak w przykładzie 28, z tym że po naniesieniu błękitu metylenowego na pastę z fotokatalizatora szkiełko zostało przykryte w celu wyeliminowania promieniowania UV-Vis. Barwa pasty nie zmieniła się w ciągu 10 dni obserwacji. Badania UV nie wykazały degradacji błękitu metylenowego.

Przykład 31

375 Postępowano podobnie jak w przykładzie 28, lecz zamiast błękitu metylenowego stosowano rodaminą B. Na podstawie widm UV stwierdzono, że po 24 godzinach rodamina B uległa degradacji w 41%.

Przykład 32

380 Postępowano podobnie jak w przykładzie 29, lecz zamiast błękitu metylenowego stosowano rodaminą B. Na podstawie widm UV stwierdzono, że po 24 godzinach rodamina B uległa

degradacji w 42%.

Przykład 33

385 Postępowano analogicznie jak w przykładzie 30, z tym że zamiast błękitu metylenowego stosowano rodaminą B. Barwa pasty nie zmieniła się w ciągu 10 dni obserwacji. Badania UV nie wykazały degradacji rodaminy B.