

CUPRINS

(conform teză de doctorat)

Listă abrevieri.....	1
Mulțumiri	2
CAPITOLUL I.....	7
Reacții de hidrogenare selectivă în cataliza heterogenă. Materiale catalitice pe bază de carbon. Relații structură-selectivitate.....	7
I.1. INTRODUCERE	9
I.2. MATERIALE CATALITICE UTILIZATE ÎN REACȚII DE HIDROGENARE.....	12
I.2.1. Suporturi catalitice pe bază de carbon	15
I.2.1.1. Cărbunele amorf	15
I.2.1.2. Grafitul și materialele grafitice.....	17
I.2.1.3. Rețele organice poroase.....	26
I.2.2. Concluzii privind utilizările materialelor pe bază de carbon în cataliză.....	30
I.3. RELAȚII STRUCTURĂ-SELECTIVITATE ÎN REACȚII DE HIDROGENARE	32
I.3.1. Hidrogenarea selectivă a grupării funcționale C=O.....	32
I.3.2. Hidrogenarea selectivă a grupării funcționale C=C.....	36
I.3.3. Hidrogenarea selectivă a grupării funcționale C≡C.....	39
I.3.4. Hidrogenarea selectivă a grupării funcționale NO ₂	41
I.4. CONCLUZII.....	45
Anexa I.1. Valorificarea catalizatorilor (exprimată în miliarde dolari) (Bartholomew, 2004)	47
Referințe.....	48
CAPITOLUL II.....	55
Ipoteza de lucru. Tehnici de caracterizare. Teste catalitice.	55
II.1 IPOTEZA DE LUCRU	57
II.2. TEHNICI DE CARACTERIZARE UTILIZATE PENTRU REALIZAREA EXPERIMENTALĂ A STUDIULUI.....	58
II.2.1. Izoterme de adsorbție-desorbție ale N ₂ la -196 °C	58
II.2.2. Proprietăți chemosorbitive și analize de desorbție la temperatură programată	59
II.2.2.1. Măsurători de chemosorbție de H ₂ pe materialul de tip COF.....	59
II.2.2.2. Măsurători de chemosorbție de CO ₂ pe materialul de tip COF	59

II.2.2.3. Măsurători de chemosorbție de NH_3	59
II.2.2.4. Măsurători de desorbție de 4-nitrostiren (4-NS) la temperatură programată (TPD)	59
II.2.2.5. Măsurători de desorbție de NH_3 la temperatură programată (NH_3 -TPD).....	60
II.2.2.6. Măsurători de desorbție de H_2 la temperatură programată (H_2 -TPD ₂)	60
II.2.3. Analiză termogravimetrică - analiza termică diferențială	60
II.2.4. Difrakție de raze X.....	61
II.2.5. Tehnici de caracterizare spectroscopice	61
II.2.5.1. Spectroscopie de fotoelectroni cu raze X.....	61
II.2.5.2. Spectroscopie vibrațională	61
II.2.5.3. Spectroscopie UV-VIS.....	61
II.2.6. Tehnici de caracterizare prin microscopie.....	62
II.2.7. Spectrometrie de emisie atomică cu plasmă cuplată inductiv (ICP-OES)	62
II.3. TESTE CATALITICE	63
Anexa II.1. Catalizatorii utilizați în acest studiu și tehnicile de caracterizare folosite	64
Referințe.....	65
CAPITOLUL III.	67
Hidrogenarea selectivă a nitroderivaților catalizată de grafenă obținută prin piroliza acidului alginic.....	67
III.1. INTRODUCERE	69
III.2. EXPERIMENTAL	71
III.2.1. Sinteza grafenei	71
III.2.2. Sinteza Pd/G.....	72
III.2.3. Sinteza oxidului de grafenă redus	72
III.2.4. Testele catalitice	73
III.3. REZULTATE ȘI DISCUȚII.....	74
III.3.1. Caracterizarea structurală și texturală	74
III.3.2. Performanțe catalitice.....	77
III.4. CONCLUZII.....	84
Referințe.....	85
CAPITOLUL IV.	87
Rețele covalent organice (COF) derivate de la adamantan - catalizatori și suporturi pentru Pd sau Au în reacția de hidrogenare selectivă a 4-nitrostirenului.	87
IV.1. INTRODUCERE	89

IV.2. EXPERIMENTAL.....	91
IV.2.1. Sinteza 1,3,5,7-Tetrakis(4'-iodofenil) adamantan (compusul 1)	91
IV.2.2. Sinteza 4,4'-Dietinilbifenil (compusul 2)	92
IV.2.3. Sinteza COF-ului (compusul 3)	92
IV.2.4. Sinteza de catalizatori Pd/COF, Au/COF și Pd/C, Au/C prin depunere-precipitare	93
IV.3. REZULTATE ȘI DISCUȚII.....	94
IV.3.1. Caracterizarea structurală și texturală	94
IV.3.1.1. Izoterme de adsorbție-desorbție ale azotului la -196 °C.....	94
IV.3.1.2. Difrakție de raze X.....	95
IV.3.1.3. Microscopie electronică prin transmisie	96
IV.3.1.4. Spectroscopie de fotoelectroni cu raze X.....	97
IV.3.2. Stabilitate – Analiza termogravimetrică (TG). Analiza termică diferențială (DTA)	98
IV.3.3. Proprietăți chemosorbtive	99
IV.3.4. Performanțe catalitice	101
IV.4. CONCLUZII.....	109
Referințe.....	110
CAPITOLUL V.	113
Polimeri organici poroși (POP) derivați de la spirobifluoren 3,3',6,6'-tetrasubstituit. Sintează, caracterizare și studiul activității catalitice în reacții de hidrogenare.	113
V.1. INTRODUCERE	115
V.2. EXPERIMENTAL	117
V.2.1. Sinteza POP1.....	120
V.2.2. Sinteza POP2, POP3 și POP4	120
V.2.3. Sinteza catalizatorilor Pd/POP1-4, Pt/POP2 și Pd/C prin depunere-precipitare	121
V.3. REZULTATE ȘI DISCUȚII.....	122
V.3.1. Stabilitate – Analiza termogravimetrică (TG). Analiza termică diferențială (DTA)	122
V.3.2. Caracterizarea texturală și structurală	123
V.3.2.1 Izoterme de adsorbție-desorbție ale azotului la -196 °C.....	123
V.3.2.2. Difrakție de raze X.....	124
V.3.2.3. Spectroscopie de fotoelectroni cu raze X	125
V.3.2.4. Microscopie electronică prin transmisie	128

V.3.3. Performanțe catalitice.....	129
V.3.3.1 Hidrogenarea selectivă a 4-nitrostirenului.....	129
V.3.3.2. Hidrogenarea 4-bromobenzofenonei	130
V.3.3.3. Hidrogenarea acetofenonei	135
V. 3.3.4. Hidrogenarea 7-nitro-1-tetralonei.....	136
V. 3.3.5. Hidrogenarea 1,2-naftochinonei	137
V.4. CONCLUZII	140
Referințe.....	142
CAPITOLUL VI.	145
Silicea mezoporoasă tip UVM-7 – suport în sinteza catalizatorilor pe bază de Au și/sau TiO ₂ - studiul activității catalitice în reacții de hidrogenare.	145
VI.1. INTRODUCERE	147
VI.2. EXPERIMENTAL.....	152
VI.2.1. Reactivi	152
VI.2.2 Sinteza	152
VI.2.2.1. Prepararea UVM-7	152
VI.2.2.2. Impregnarea cu TiO ₂	153
VI.2.2.3. Depunerea aurului.....	153
VI.2.2.4. Sinteza Au/TiO ₂	154
VI.3. REZULTATE ȘI DISCUȚII.....	155
VI.3.1. Caracterizarea catalizatorilor	155
VI.3.1.1. Izoterme de adsorbție desorbție.....	155
VI.3.1.2. Difracția de raze X (XRD)	157
a. Difracția de raze X la unghiuri mici.....	157
b. Difracția de raze X la unghiuri mari	158
VI.3.1.3. Microscopia electronică de transmisie (TEM)	159
VI.3.1.4. Analiza STEM-HAADF	160
VI.3.1.5. Spectroscopia UV-VIS	161
VI.3.1.6. Spectroscopia XPS.....	163
VI.3.2. Performanțe catalitice	164
VI.3.2.1 Hidrogenarea 4-nitrostirenului	165
a. Influența modificării suportului.....	165
b. Influența timpului de reacție.....	168
c. Influența reducerii în H ₂ asupra catalizatorului	170

VI.3.2.2. Hidrogenarea 7-nitro-1-tetralonei.....	171
VI.4. CONCLUZII.....	173
Referințe.....	175
CONCLUZII GENERALE	177
DISEMINARE	182
A. ACTIVITĂȚI ȘTIINȚIFICE ÎN CADRUL TEZEI.....	182
A.1. Listă de lucrări.....	182
A.2. Contribuții la conferințe internaționale	182
A.3. Prezentări.....	183
A.4. Granturi și stagii de mobilitate	183
B. ACTIVITĂȚI ȘTIINȚIFICE ÎN AFARA TEZEI.....	184
B.1. Listă de lucrări	184
B.2. Contribuții la conferințe internaționale.....	184
B.3. Granturi și stagii de mobilitate	185

Introducere

Procesele catalitice sunt utilizate cu succes în industria chimică, petrolieră, alimentară, farmaceutică etc. Peste 90% dintre produsele chimice comerciale implică folosirea de catalizatori în cel puțin una dintre etapele de sinteză. Îmbunătățirea acestor procese a determinat o diversificare continuă a materialelor catalitice, constând în compoziții chimice și texturi extrem de variate care să răspundă cineticii procesului. De asemenea, aceste procese trebuie să țină cont de reglementările privind calitatea mediului, reglementări care impun un control mai sever al condițiilor în care au loc procesele chimice și al managementului deșeurilor. În acest context sunt considerate priorități utilizarea de materii prime și intermediari cât mai puțin toxici, înlocuirea materialelor greu degradabile cu materiale biodegradabile sau utilizarea de catalizatori cu activitate, dar mai ales cu selectivități superioare.

Reacțiile de hidrogenare catalitică fac parte din categoria de reacții care aduc un aport important în sprijinul și dezvoltarea priorităților menționate mai sus. Hidrogenarea printr-un proces necatalitic, de obicei se realizează la temperaturi și/sau presiuni foarte ridicate, necesitând activarea prealabilă atât a hidrogenului cât și a grupării chimice care este supusă hidrogenării. Reacțiile de hidrogenare pot avea loc prin **i)** adiția disociativă a hidrogenului la un element chimic, legături chimice nesaturate omogene (o legătură dublă, triplă sau din ciclurile aromatice) sau heterogene ($C=O$ din derivați carbonilici sau carboxilici, $N=O$ din nitroderivați etc)^[1] și **ii)** în prezența unor molecule capabile să transfere hidrogen precum alcooli, ciclohexenă sau ciclohexadienă și derivați ai acestora, hidrazină, acid formic și sărurile sale, etc.^[2] Reacțiile de tip **ii)** sunt cunoscute în literatură și sub numele de reacții cu transfer de hidrogen.

Reacțiile catalitice de hidrogenare se pot realiza **i)** în sisteme omogene, condiții în care catalizatorul și reactanții sunt dispersați în aceeași fază, la nivel molecular; accesul acestora către centrii activi se face cu ușurință, însă separarea catalizatorului de produșii de reacție este dificilă^[3] și **ii)** în sisteme heterogene, condiții în care catalizatorul și substratul se află în faze diferite; în acest caz catalizatorul este ușor de separat de amestecul de reacție, în timp ce accesul substratului la centrii catalitici activi este limitat.^[4]

Scopul acestei teze a fost acela de a identifica noi suporturi poroase fără sau cu conținut mic de metal nobil, utilizate în sinteza de catalizatori selectivi în reacții de hidrogenare, pentru a obține compuși cu importanță mare atât pentru industrie cât și în procesele de sinteză ale chimicalelor fine. Pentru îndeplinirea acestui obiectiv s-au urmărit: **i)** sinteza de catalizatori

utilizând materiale pe bază de carbon (grafene fără metal nobil, cărbune activ și rețele polimerice organice de tipul COF-rețele covalent-organice sau POP-polimeri organici poroși - ușor separabili și recuperabili din mediul de reacție, **ii**) sinteza de catalizatori conținând Au și/sau TiO_2 și un suport catalitic silicea mezoporoasă tip UVM-7 **iii**) caracterizarea completă a catalizatorilor prin tehnici complementare: TG-DTA, izoterme de adsorbție-desorbție ale N_2 la -196°C , XRD, XPS, ATR-FTIR, Raman, UV-VIS, TEM, STEM-HAADF, AFM, ICP-OES, H_2 -TPR, H_2 -TPD, NH_3 -TPD, măsurători de desorbție ale 4-nitrostirenului la temperatură programată, măsurători de chemosorbție de H_2 , NH_3 sau CO_2 – cu scopul monitorizării parametrilor structurali și texturali ai suportului și observării modificărilor acestuia în urma adăugării metalului nobil, **iv**) testarea catalizatorilor sintetizați în reacții de hidrogenare selectivă, în fază lichidă, în sisteme heterogene; **v**) identificarea și cuantificarea produșilor de hidrogenare a diferitelor substraturi care conțin în moleculă cel puțin două grupări funcționale nesaturate și anume: 3-nitrostiren, 4-nitrostiren, trans-beta-nitrostiren, 4-etilnitrobenzen, 5-nitro-1-pentenă, 1-nitrociclohexenă, 4-nitrofenol, 4-nitroacetofenonă, 1,2-naftochinonă, 4-bromobenzofenonă, 7-nitro-1-tetralonă și acetofenonă și **vi**) studierea relațiilor dintre structura catalizatorului și selectivitatea acestuia la un anumit produs de reacție în urma reacțiilor de hidrogenare ale compușilor menționați.

Teza este structurată în șase capitole, primul capitol fiind dedicat analizei critice a rezultatelor publicate în literatura de specialitate în ceea ce privește reacțiile de hidrogenare catalitică heterogenă selectivă ale compușilor cu mai multe grupări nesaturate în structură, dar și utilizarea materialelor pe bază de carbon drept suporturi în sinteza de catalizatori selectivi în reacțiile de hidrogenare. Cel de-al doilea capitol descrie ipoteza de lucru, tehnicile de caracterizare utilizate și modul în care au fost realizate testele catalitice. Ultimele patru capitole prezintă analiza rezultatelor experimentale legate de utilizarea de noi suporturi poroase în sinteza de catalizatori selectivi în reacții de hidrogenare.

Rezultatele acestor cercetări reprezintă o contribuție originală în designul și dezvoltarea de noi catalizatori selectivi, îndeosebi materiale pe bază de carbon, utilizați în reacțiile de hidrogenare a diferitelor substraturi care conțin în moleculă cel puțin două grupări funcționale nesaturate, cu importanță deosebită în sinteza chimicalelor fine.

CAPITOLUL I

Reacții de hidrogenare selectivă în cataliza heterogenă. Materiale catalitice pe bază de carbon. Relații structură-selectivitate.

Studiul de literatură prezentat în capitolul I, a considerat următoarele direcții: reacții de hidrogenare selectivă în cataliza heterogenă, materiale catalitice pe bază de carbon și relații structură selectivitate în reacții de hidrogenare selectivă.

Reacțiile catalitice de hidrogenare sunt în general asociate catalizatorilor care conțin în compoziția lor cel puțin un metal care prezintă activitate catalitică și selectivitate în reacția considerată.^[5] Metalul, faza catalitic activă, este de cele mai multe ori depus pe suprafața unui suport pentru o mai bună dispersie. Suportul utilizat este de dorit să fie inert în procesul catalitic, să aibă cost redus și suprafață specifică mare (SSA).

În urma studiului de literatură, am constatat că materialele catalitice pe bază de carbon sunt din ce în ce mai utilizate drept catalizatori, datorită proprietăților structurale și texturale pe care le posedă. De altfel, studiul materialelor pe bază de carbon utilizate drept catalizatori în diferite reacții desprinde o nouă ramură a catalizei cunoscută sub numele de carbocataliză. Proprietățile care recomandă aceste materiale în sinteza de noi catalizatori: sunt suprafețele specifice ridicate ($1000 \text{ m}^2/\text{g}$),^[6] rezistența la temperaturi mari, separarea ușoară, reciclarea precum și prețul scăzut de fabricație.

Fazele alotrope ale carbonului cel mai des utilizate drept catalizatori sunt: cărbunele amorf, grafitul și materialele grafitice precum grafena, nanotuburile și fullerenele. În literatura de specialitate, însă, sunt numeroase exemple în care materialele pe bază de carbon au fost utilizate drept suporturi pentru diferite metale.^[8, 9] De exemplu, grafena a fost utilizată cu succes drept suport în sinteza de catalizatori de tipul nanobaghetă de Ru.^[9] Performanța catalitică a acestor materiale a fost investigată în reacția de transfer de hidrogen pentru o plajă largă de compuși carbonilici. Pentru cazul concret al acetofenonei (ACP), aceasta a fost redusă selectiv la 1-feniletanol (conversie 100%, selectivitate 95%).

O categorie interesantă de materiale pe bază de carbon recent utilizate drept suporturi catalitice, este reprezentată de **rețelele organice poroase**,^[10, 11] din care fac parte rețelele covalent-organice **COF** și polimerii organici poroși **POP**.^[12] Acestea prezintă suprafață specifică mare, structură de pori bine definită și capacitate mare de stocare de gaze precum H_2 , CO_2 , CH_4 . Primul articol de specialitate care descrie acest tip de materiale a fost publicat în anul 2005 de către Adrien Cote et al.^[10]

Cardenas-Lizana, în 2013, prezintă un studiu^[13] despre utilizarea matricilor polimerice drept suport pentru nanoparticule metalice pentru sinteza de catalizatori utilizați în reacția de hidrogenare a nitroderivaților substituiți în poziția para. Conform acestui studiu, matricea polimerică promovează formarea unui strat de nanoparticule (NP) metalice foarte bine dispersat, integrat în rețeaua polimerică, prevenind astfel aglomerarea și solubilizarea fazei catalitic active după mai multe cicluri de reacție (Figura I.1).

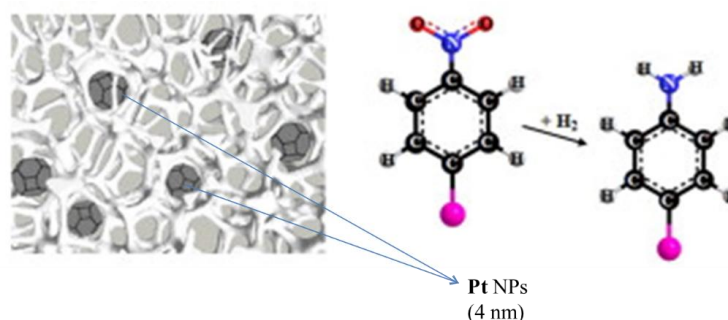


Figura I.1. COF drept suport catalitic pentru nanoparticule de Pt – catalizator pentru reacția de hidrogenare a *para*-cloronitrobenzenului

Sursa^[13]

Într-un alt exemplu, Ishida și colaboratorii^[14] au sintetizat rețele polimerice microporoase cu Pd încorporat în rețea, utilizând un catalizator de Pd (vezi Figura I.2). Catalizatorul Pd/CMP rezultat s-a dovedit a fi activ în reacția de hidrogenare selectivă a 4-nitrostirenului (4-NS) la 4-etilnitrobenzen (4-EN).

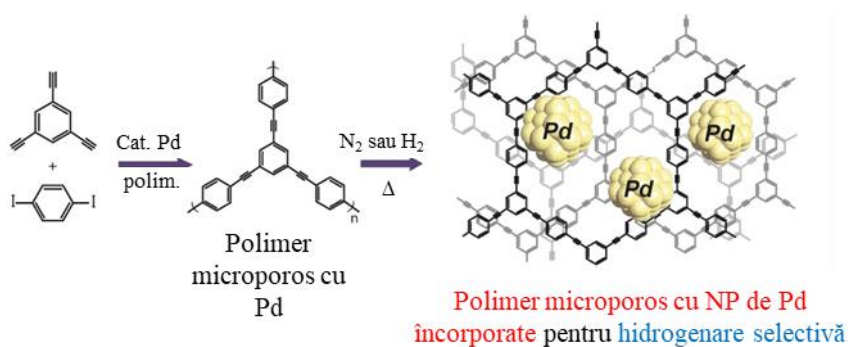


Figura I.2. COF - suport catalitic pentru nanoparticule de Pd și catalizator pentru reacția de hidrogenare a 4-nitrostirenului

Sursa^[14]

Provocările în cazul reacțiilor de hidrogenare catalitică în prezența catalizatorilor heterogeni rămân încă legate de selectivitate: chemo-, regio- și respectiv stereoselectivitate. Pentru a îmbunătăți acest aspect, se urmărește un anumit „design” al catalizatorului care să

răspundă tipului de funcționalitate care se dorește a se hidrogena, iar acest lucru se poate realiza prin dispunerea controlată, la nivel atomic, a speciilor active. În acest fel, selectivitatea este orientată atât printr-o chemosorbție bine controlată cât și prin difuzia superficială. De asemenea, în cazul reacțiilor de hidrogenare catalitică, sunt frecvent utilizate, pe lângă solvenți toxici, materiale precum i) Ni-Raney, care este piroforic și necesită condiții speciale de stocare și manipulare, ii) metale platinice, în concentrații mari (1-5 wt%) sau iii) alte metale tranziționale, care sunt resurse epuizabile.

În sprijinul celor menționate anterior și ținând cont de reglementările privind protejarea mediului înconjurător, este necesară implementarea unei chimii sustenabile. Studiul de literatură ne indică faptul că materialele pe bază de carbon vin în sprijinul unei astfel de chimii și pot răspunde într-un grad destul de ridicat cerințelor dorite pentru un suport stabil, cu suprafață specifică mare în sinteza de catalizatorii heterogeni stabili, activi și selectivi în reacții de hidrogenare.

CAPITOLUL II

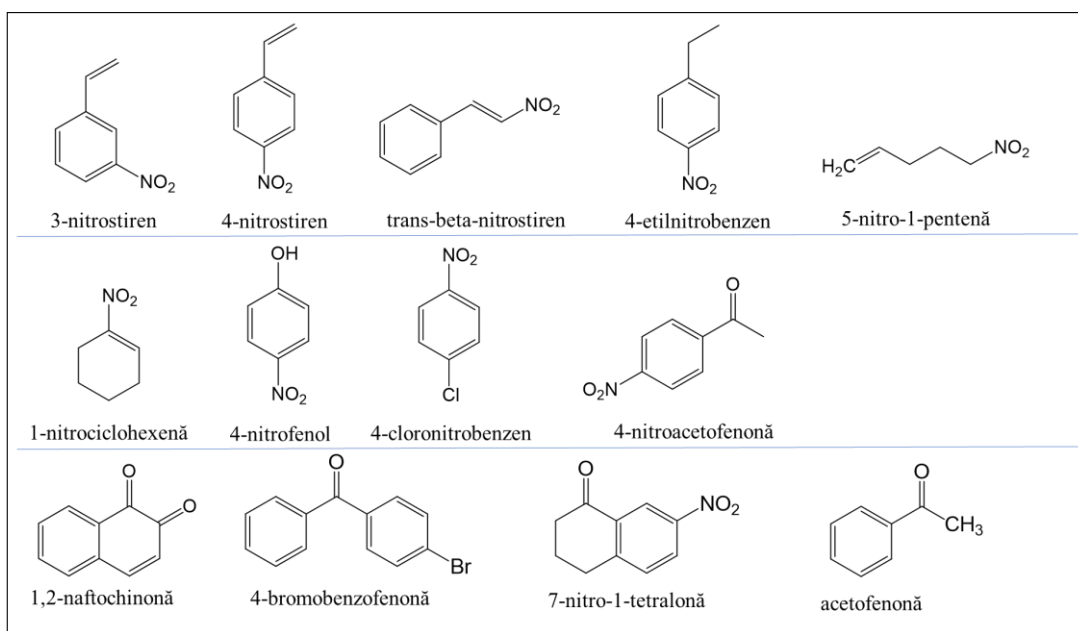
Ipoteza de lucru. Tehnici de caracterizare. Teste catalitice.

Capitolul II descrie ipoteza de lucru, tehnicile de caracterizare utilizate și modul în care au fost realizate testele catalitice.

Obiectivul acestei teze a constat în sinteza și studiul de **catalizatori pe bază de noi suporturi poroase, activi și selectivi** în reacții de hidrogenare și studiul relațiilor dintre **structura catalizatorului și selectivitatea** acestuia la un anumit produs de reacție.

În urma concluziilor generate de studiul de literatură, pentru partea experimentală a acestei teze, drept ipoteză de lucru, s-au propus următoarele:

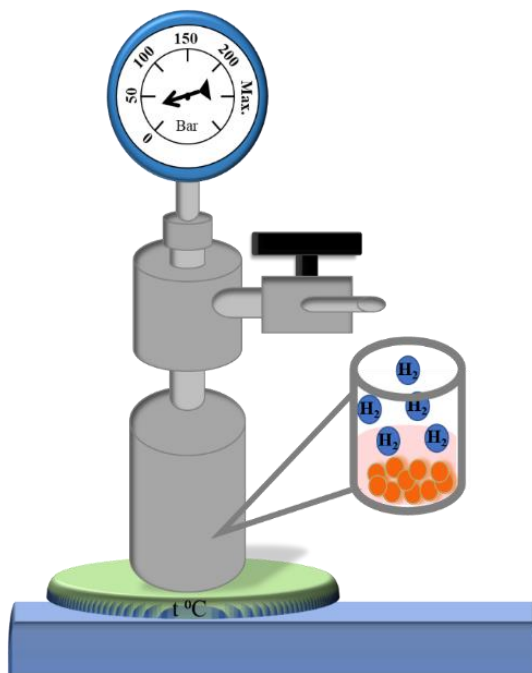
- Sinteza de catalizatori heterogeni folosind drept suporturi *materiale pe bază de carbon* (grafenă, cărbune activ comercial (Sigma), rețele covalent organice (COF) și polimeri organici poroși (POP)) și *materiale mezoporoase texturate conținând oxid de siliciu* tip UVM-7 și/sau TiO_2 . Toate aceste materiale au fost utilizate ca atare în reacții sau drept suporturi catalitice pentru metale nobile precum Pd, Pt sau Au (0.5 wt%).
- Utilizarea/studierea de *sisteme catalitice heterogene* în reacții de *hidrogenare selectivă* în *fază lichidă*, în prezența *hidrogenului molecular*. Moleculele considerate drept substraturi pentru reacțiile de hidrogenare au fost alese astfel încât să conțină grupări nesaturate diferite în structură. Acestea sunt incluse în Schema II.1.



Schema II.1. Moleculele considerate drept substraturi în reacțiile de hidrogenare

Materialele utilizate în acest studiu au fost caracterizate utilizând diferite tehnici de caracterizare texturală, structurală și morfologică precum: **izoterme de adsorbție-desorbție ale N₂ la -196 °C**, difracție de raze X (**XRD**), analiză termogravimetrică și analiză termică diferențială (**TG-DTA**), spectroscopie fotoelectronică cu raze X (**XPS**), spectroscopie în infraroșu cu transformată Fourier și reflexie totală atenuată (**ATR-FTIR**), spectroscopie **Raman**, spectroscopie în domeniul ultraviolet-vizibil (**UV-VIS**), microscopie electronică prin transmisie (**TEM**), microscopie electronică prin transmisie de baleiaj cu detector anular în câmp întunecat la unghiuri de împrăștiere ridicate (**STEM-HAADF**), microscopie de forță atomică (**AFM**) și spectrometrie de emisie atomică cu plasmă cuplată inductiv (**ICP-OES**). De asemenea au fost făcute măsurători de **chemosorbție** (H₂, CO₂, NH₃) sau de **desorbție** (H₂, NH₃, 4-NS) **la temperatură programată**.

Testele catalitice au fost realizate într-o autoclavă de inox de 20 mL, utilizând diferiți solvenți precum heptan, etanol sau apă. Studiile au fost realizate variind presiunea, temperatura și timpul de reacție. Producții de reacție au fost identificați prin cromatografie de gaze și spectrometrie de masă.



CAPITOLUL III

Hidrogenarea selectivă a nitroderivaților catalizată de grafenă obținută prin piroliza acidului alginic

Sinteza de materiale catalitice folosind metode de preparare alternative și utilizarea de precursori din resurse regenerabile reprezintă o soluție pentru sustenabilitate. Astfel, se pot dezvolta procese care să ofere o alternativă viabilă comparativ cu utilizarea materialelor anorganice, epuizabile.

Conceptul de carbocataliză răspunde în mare parte acestor cerințe. Din categoria materialelor pe bază de carbon, grafenele s-au impus cu succes datorită morfologiei și structurii specifice a acestora, capacității de adsorbție corelată cu densitatea electronilor liberi, precum și datorită prezenței unor centri potențial catalitic activi (Figura III.1).

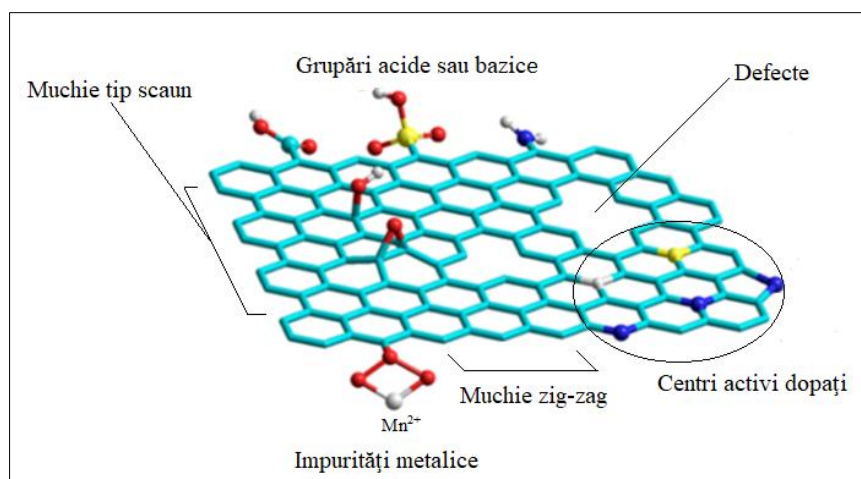
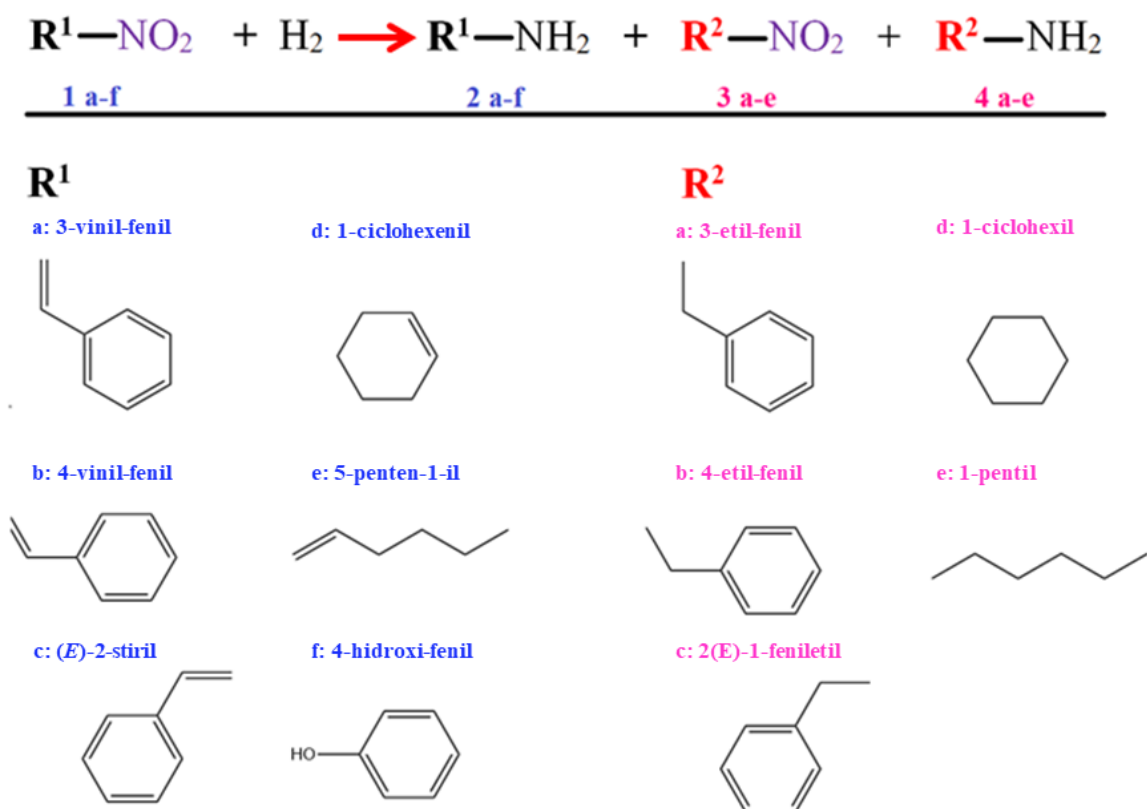


Figura III.1. Centri catalitic activi prezenți în grafene

Adaptat după [15]

În acest capitol s-a demonstrat faptul că grafena, obținută prin piroliza alginatului polizaharidic natural și exfolierea ulterioară a reziduului grafitic turbostratic, nemodificată cu metal nobil, este capabilă să hidrogeneze diferite substraturi (vezi Schema III.1), chiar dacă procesul are loc temperaturi destul de ridicate și conversiile nu sunt foarte mari (vezi Tabelul III.1). De asemenea, grafena promovează, în principal, hidrogenarea grupărilor nitro. Hidrogenarea grupărilor nitro concurează cu hidrogenarea legăturii duble carbon-carbon, iar când în moleculă sunt conținute ambele grupări funcționale, poate avea loc hidrogenarea simultană a acestora.



Schema III.1. Reacția de hidrogenare a compușilor selectați (1 a-f)

Grupările nitro aromatice, conjugate dar și cele alifaticе sunt hidrogenate în prezența carbocatalizatorului, fără metal în structură, reactivitatea depinzând de natura substratului. Experimentele realizate au indicat o reactivitate mai mare pentru grupările nitro provenind din substraturi alifaticе față de cele provenite din compuși aromatici.

Cercetările mecanistice au sugerat faptul că centrii activi, responsabili pentru aceste reacții de hidrogenare, sunt perechi asociate de centri Lewis acizi și de centri bazici. Performanța catalizatorilor de grafenă, în aceste reacții, este în relație de proporționalitate directă cu densitatea acestor centri.

În ansamblu, acest studiu ilustrează potențialul grafenelor drept carbocatalizatori și suporturi în reacții de hidrogenare.

Tabel III.1. Rezultatele hidrogenării nitroderivaților investigați în prezența G drept catalizator după 24 ore de reacție^[a]

Substrat	Temp. (°C)	Conversie ^[b] (%)	Selectivitate ^[b]			TOF ^[c] (h ⁻¹)
			2	3	4	
1a	180	0	0	0	0	0
1b	140 ^[d]	14	65	0	35	3.88
	160	16	30	0	70	4.36
	140 ^[e]	100	0	0	100	27.88
	140 ^[f]	0	0	0	0	0
	140 ^[g]	11	42	0	58	3.04
1c	120	10	0	0	100	2.76
	160	42	0	0	100	11.72
1d	160	86	23	63	14	24.00
	160 ^[f]	9	29	62	15	2.52
	160 ^[g]	65	61	37	6	18.12
	160 ^[h]	82	22	63	15	22.77
1e	160	60	23	0	76	16.72
1f	180	8	100 ^[i]	-	-	2.2

^[a] 0.134 mmoli substrat, 10 mg catalizator, 5 mL heptan, 30 bar H₂. ^[b] determinate prin cromatografie de gaze. ^[c] Calculat pentru un timp de reacție de 6h, considerând concentrația de centri activi determinată prin chemosorbție/TPD de NH₃. ^[d] Timp de reacție 39 h. ^[e] Catalizator Pd/G. ^[f] În prezență de 134 μmoli de acid acetic. ^[g] În prezență de 134 μmoli de acetat de etil. ^[h] Al treilea ciclu de reacție, 10 mg de grafenă refolosită după prima reacție, 0.134 mmoli 1d, 5 mL heptan. ^[i] Selectivitate la 4-aminofenol.

CAPITOLUL IV

Rețele covalent organice (COF) derivate de la adamantan - catalizatori și suporturi pentru Pd sau Au în reacția de hidrogenare selectivă a 4-nitrostirenului

În acest capitolul au fost prezentate rețelele covalente organice derivate de la adamantan, utilizate drept catalizatori și suporturi pentru Pd sau Au în reacția de hidrogenare selectivă a 4-nitrostirenului.

Obiectivul acestui capitol a constat în hidrogenarea selectivă a dublei legături C=C în prezența altor grupări reductibile precum NO₂ din 4-nitrostiren (4-NS). Pentru îndeplinirea obiectivului s-au utilizat catalizatori de Au sau Pd (0.5 wt%) depus pe un suport de tipul COF.

Polimerul organic de tip COF a fost sintetizat în cadrul grupului condus de Prof. Ion Grosu, Departamentul de Chimie Organică al Universității Babeș-Bolyai, Cluj. Monomerul a fost sintetizat prin reacția de cuplare încrucișată Sonogashira, pornind de la cei doi precursori, **compusul 1** și **compusul 2** (vezi Figura IV.1) în prezența unui catalizator omogen de Pd. De altfel, datorită utilizării catalizatorului pe bază de Pd în sinteză, este important de menționat faptul că polimerul conține Pd remanent din sinteza Sonogashira (aprox. 0.1 wt%). Materialul obținut posedă următoarele proprietăți: i) este un polimer poros cu o SSA de 772 m²/g, cu distribuție de pori bimodală; ii) este stabil termic până la 300 °C; iii) este un material amorf, așa cum a fost evidențiat prin difracția de raze X.

Sinteza Au/COF și Pd/COF s-a realizat în laboratorul nostru, prin metoda de depunere precipitare. Precipitarea s-a realizat prin adăugarea în picătură a unei soluții 0.2M de NaOH în soluția de precursor metalic în metanol. Solidul obținut a fost filtrat, spălat și uscat, iar parte din material a fost redus în flux de H₂ la 150 °C timp de 3h. Materialele astfel obținute au fost mai departe caracterizate. Pentru a studia influența suportului catalitic, catalizatorii Pd/C și Au/C au fost sintetizați utilizând același protocol ca în cazul sintezei Pd, respectiv Au depus pe COF.

Izotermele de adsorbție-desorbție ale N₂ la -196 °C ne indică faptul că textura materialului se păstrează în urma depunerii de metal nobil. SSA scade ușor, însă această variație poate fi neglijabilă, ceea ce demonstrează faptul că faza catalitic activă este uniform dispersată.

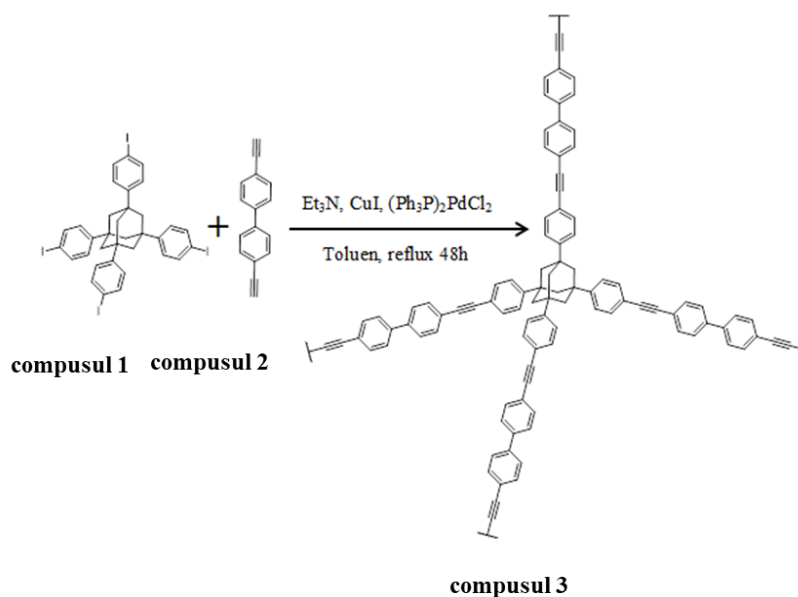


Figura IV.1. Sinteza COF prin reacție de cuplare încrucișată Sonogashira

Prin spectroscopia fotoelectronică cu raze X (Figura IV.2) a fost evidențiată prezența pe suprafață a metalelor nobile depuse. Pentru cazul materialului Au/COF neredus se observă prezența speciilor Au^{3+} , în timp ce, în urma etapei de reducere, se observă apariția speciilor Au^+ și Au^{0} . De asemenea, cu ajutorul acestei tehnici a fost evidențiată și prezența Pd remanent din sinteza Sonogashira.

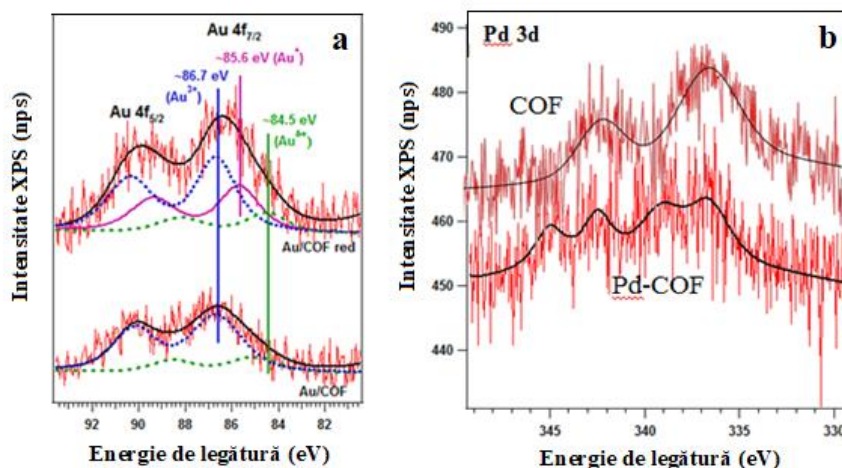


Figura IV.2. Spectrul XP al nivelului 4f al catalizatorului (a) Au/COF redus și neredus și (b) al nivelului 3d al catalizatorilor Pd/COF și COF.

Difractogramele de raze X (vezi Figura IV.3) pentru Au/COF și Pd/COF ne indică faptul că structura polimerului nu este afectată de etapa de depunere-precipitare. A fost evidențiată și prezența Pd remanent din sinteza Sonogashira, ceea ce este în concordanță cu spectroscopia XP.

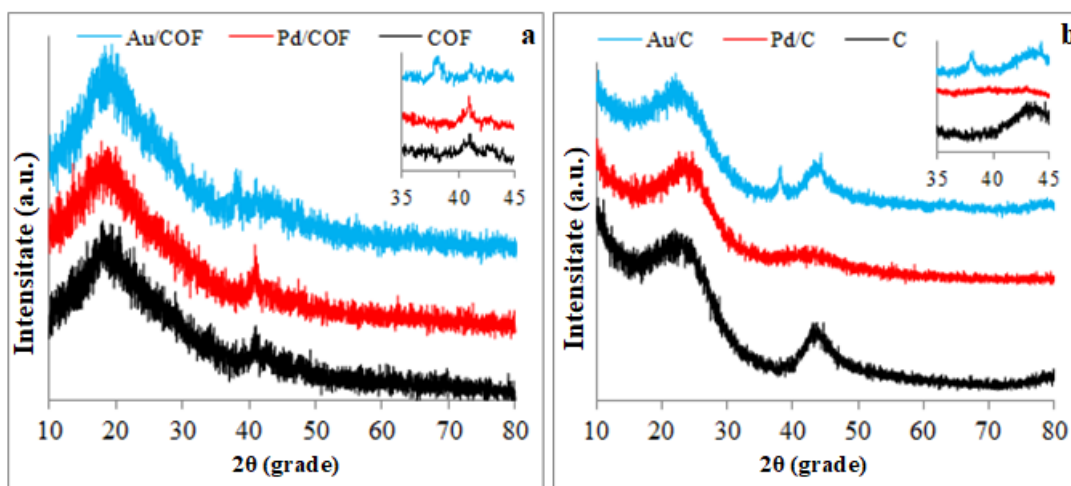


Figura IV.3. Difractograme de raze X pentru (a) COF, Pd/COF și Au/COF și (b) C, Pd/C și Au/C.

Imaginile obținute în urma microscopiei electronice prin transmisie (Figura IV.4) ne indică următoarele: polimerul COF se prezintă sub forma unor particule sferice cu diametrul de 1.7 μm , iar Pd rezidual se prezintă sub forma de nanoparticule de dimensiuni sub 1nm. În urma depunerii Pd se poate observa apariția particulelor sferice cu diametru de 4.2 nm. Au/COF prezintă dimensiuni de particule mai mari, de aproximativ 13 nm.

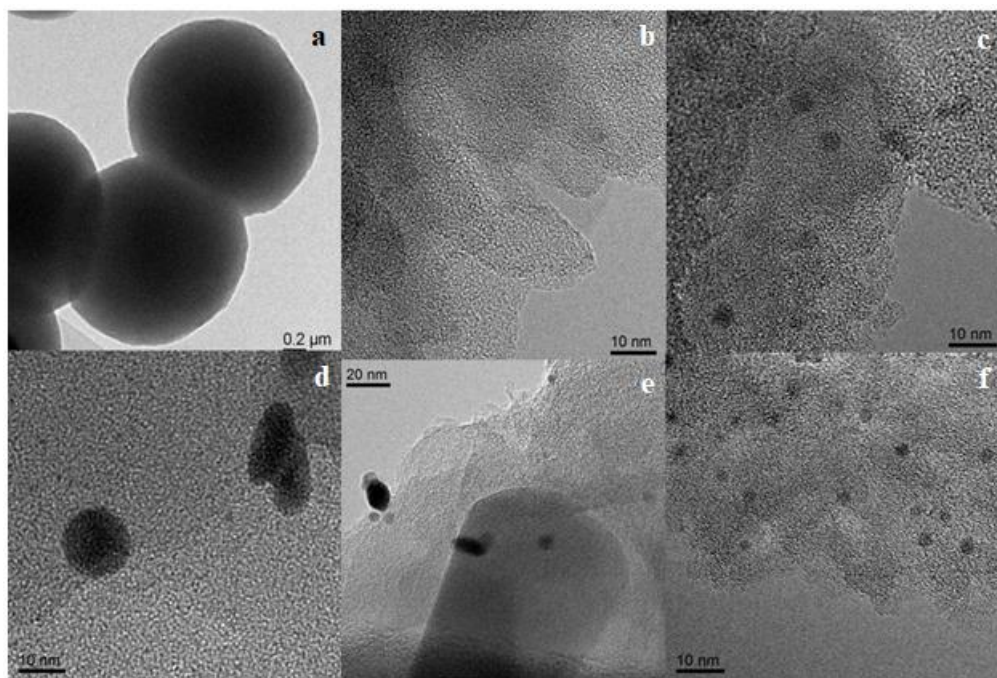
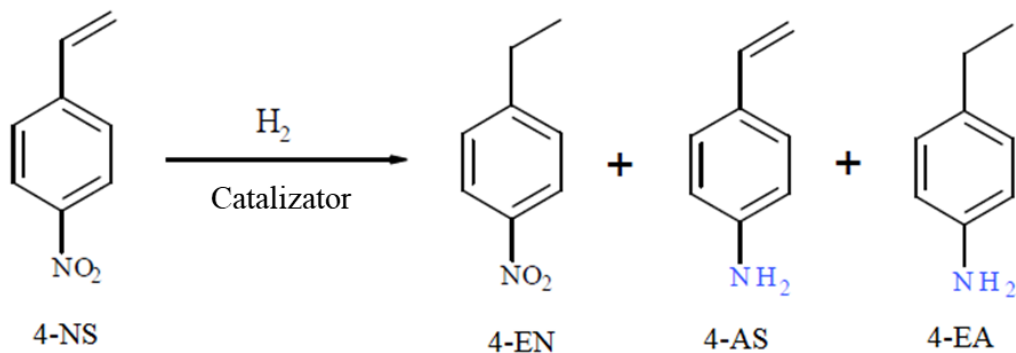


Figura IV.4. Imaginile TEM pentru: (a, b) COF, (c) Pd/COF, (d) Au/COF, (e) Au/C(e) și (f) Pd/C.

Performanța catalitică a materialelor sintetizate (COF, Au/COF și Pd/COF) a fost evaluată în reacția de hidrogenare a 4-NS (vezi Schema IV.1). Principalii produși de reacție identificați au fost 4-etilnitrobenzen (4-EN), 4-aminostiren (4-AS) și 4-etilanilină (4-EA). Testele catalitice efectuate sunt prezentate în Tabelul IV.1.



Schema IV.1. Principalii produși de reacție obținuți din reacția de hidrogenare a 4-NS

Tabel IV.1. Hidrogenarea 4-nitrostirenului în prezența catalizatorilor COF, Pd/COF, Pd/C, Au/COF și Au/C

Nr.crt.	Catalizator	Temp. (°C)	Timp (h)	Conversie (%)	Selectivitate (%)		
					4-EN	4-AS	4-EA
1	Fără catalizator	140	24	0	-	-	-
2	COF	90	6	0	-	-	-
3	COF	140	6	20	100	-	-
4	0.5%Pd/COF	90	0.16	8.6	100	-	-
5	0.5%Pd/COF	90	0.5	74	100	-	-
6	0.5%Pd/COF	90	1	100	100	-	-
7	0.5%Pd/COF	90	24	100	100	-	-
8	0.5%Pd/COF	140	1	100	100	-	-
9	0.5%Pd/COF	140	6	100	97	-	3
10	0.5%Pd/C	90	0.16	85	25	-	75
11	0.5%Pd/C	90	0.5	100	-	-	100
12	Au/COF	90	6	0	-	-	-
13	Au/COF	140	6	20	100	-	-
14	Au/COF red	140	6	60	84	-	16
15	0.5%Au/C	140	6	2	19	-	81

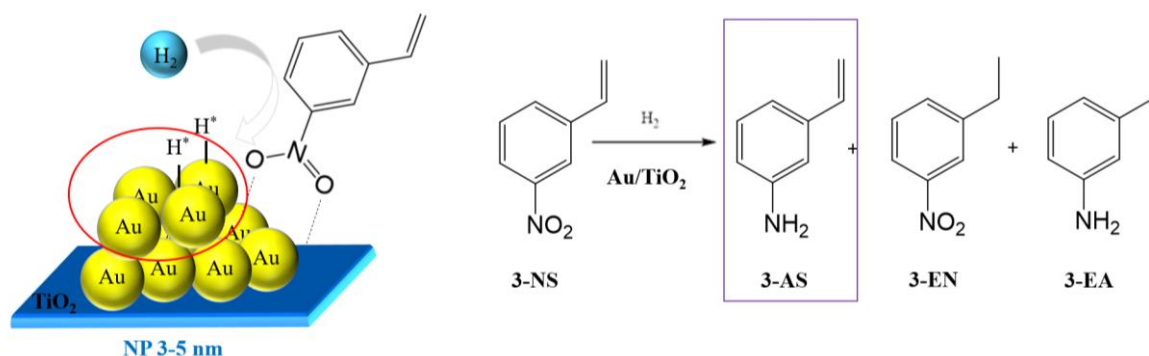
Condiții de reacție: 0.067 mmoli 4-NS, 5 mL heptan, 10 mg catalizator, 30 atm H_2 .

Într-o primă etapă a fost efectuată reacția fără catalizator, la 140 °C, timp de 24 h pentru a ne asigura că nu are loc reacția omogenă (Tabel IV.1, linia 1). De asemenea, a fost determinată performanța catalitică a suportului COF în reacția de hidrogenare a 4-NS pentru a vedea în ce măsură Pd rezidual influențează performanța catalitică. La 90 °C, polimerul nu hidrogenează substratul, însă la 140 °C, substratul este hidrogenat în proporție de 20% (ca urmare a prezenței Pd remanent), cu selectivitate de 100% la 4-EN, produsul de hidrogenare dorit în acest caz (Tabelul IV.1, liniile 2, 3). În urma depunerii Pd suplimentar, catalizatorul Pd/COF este mult mai activ, chiar la 90 °C, păstrându-se selectivitatea (Tabel IV.1, liniile 4-9).

Performanțele COF-ului drept suport au fost comparate cu cărbunele activ. Pentru aceeași cantitate de metal nobil depus, Pd/C este mult mai activ, însă acest material nu este selectiv în reacția de hidrogenare a 4-NS (Tabel IV.1, liniile 10, 11).

Au/COF neredus nu este capabil să hidrogeneze substratul, iar prin creșterea temperaturii de reacție, acesta rămâne inactiv (datorită existenței speciilor Au^{3+} , detectate prin XPS) (Tabel IV.1, liniile 12, 13). Au/COF redus însă, prezintă activitate catalitică în reacția de hidrogenare a 4-NS, deși este mai puțin activ și selectiv comparativ cu Pd/COF (Tabel IV.1, linia 14).

În literatura de specialitate,^[16, 17] pentru cazul reacției de hidrogenare a 3-nitrostirenului, utilizând catalizatori Au/TiO₂, a fost raportat faptul că centrii activi pentru disocierea H₂ sunt atomii de Au slab coordinați din colțuri sau de pe muchii (vezi Schema IV.2). Pentru NP cu dimensiuni foarte mici de 3-5 nm, concentrația acestora este ridicată. În acest caz, etapa determinantă de viteză este disocierea hidrogenului care se produce pe acești centrii, iar chemosorbția substratului are loc preferențial prin orientarea grupării NO₂ la interfața metal-suport; produsul majoritar de hidrogenare este astfel amina nesaturată (Schema IV.2).

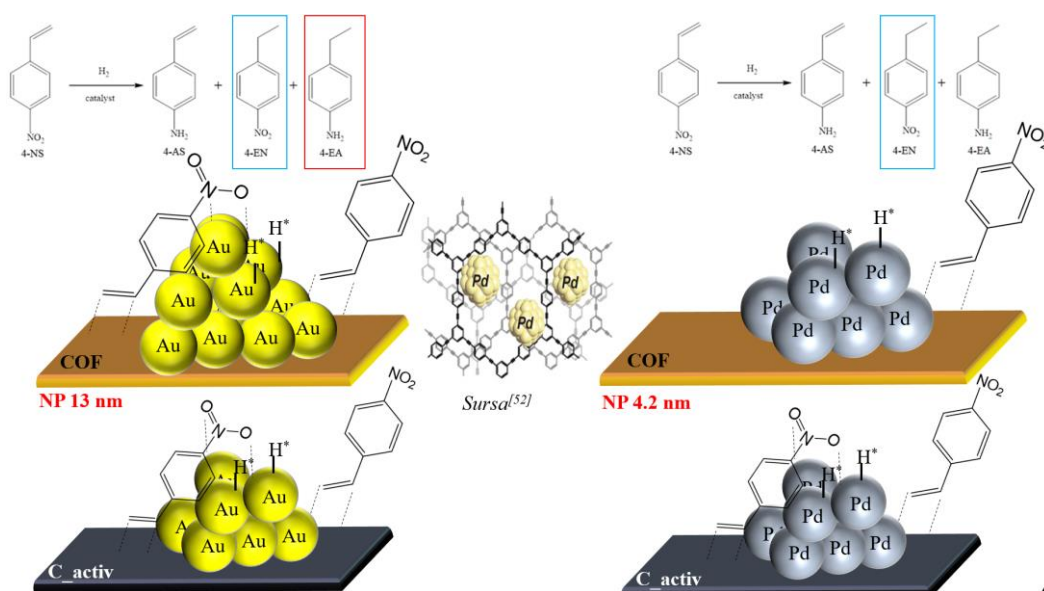


Schema IV.2. Modul de disociere al H₂ și de chemosorbție al 3-NS pentru catalizatori Au/TiO₂

În cazul sistemelor Au/COF, Au/C și Pd/COF, Pd/C, ținând cont de performanța catalitică a acestora în reacția de hidrogenare a 4-NS, putem concluziona că natura suportului joacă un rol important în procesul de chemosorbție al substratului (vezi Schema IV.3.).

Astfel, depunerea de Pd pe C a generat un catalizator activ, dar neselectiv. În schimb, catalizatorul Pd/COF a fost 100% selectiv pentru hidrogenarea legăturii C=C din 4-NS. Acest comportament a fost asociat structurii Pd/COF, material poros, cu NP de Pd în interiorul cavităților acestuia (așa cum a fost raportat în literatura de specialitate pentru alt tip de materiale polimerice^[14]). În aceste condiții, datorită unei împiedicări sterice generate de suport, substratul se chemosorbe selectiv prin gruparea vinilică. Chemosorbția prin gruparea nitro, mai voluminoasă, este limitată în aceste condiții (vezi Schema IV.3) și în consecință, procesul decurge cu 100% selectivitate pentru 4-EN.

Selectivitatea catalizatorului Au/COF este inferioară catalizatorului Pd/COF. Acest comportament poate fi asociat cu dimensiunile mai mari ale particulelor de Au comparativ cu cele ale Pd și, în aceste condiții, molecula de 4-NS se poate orienta cu ambele grupări pe centrii activi, astfel fiind posibilă hidrogenarea ambelor funcționalități. Influența suportului, asupra orientării moleculei la suprafață, este dovedită chiar și în acest caz, prin selectivitatea mai ridicată pentru 4-EN. Activitatea Au/C în reacția de hidrogenare a 4-NS este, de asemenea, inferioară comparativ cu cea a Pd (Tabel IV.1, linia 15), în timp ce selectivitatea este similară cu a acestuia.



Schema IV.3. Reprezentarea schematică a influenței suportului în cazul materialelor Au/COF, Au/C și Pd/COF, Pd/C asupra performanței catalitice în reacția de hidrogenare selectivă a 4-NS.

CAPITOLUL V

Polimeri organici poroși (POP) derivați de la spirobifluoren 3,3',6,6'-tetrasubstituit.**Sinteză, caracterizare și studiul activității catalitice în reacții de hidrogenare.**

Pentru a evidenția efectul structurii/texturii polimerilor organici ca suporturi pentru catalizatori în reacția de hidrogenare chemoselectivă a nitroderivaților, un obiectiv derivat al acestei teze a fost acela al investigării altor tipuri de rețele polimerice.

În acest scop, a fost sintetizată o altă clasă de polimeri organici și anume, polimeri organici poroși (POP) folosind drept motiv unități monomere precum cele de spirobifluoren 3,3',6,6'-tetrasubstituit. POP-urile au fost utilizate drept suporturi pentru Pd și Pt (0.5 wt%) pentru a genera catalizatori selectivi și reutilizabili în reacția de hidrogenare a diferitelor cetone 4-bromobenzofenonă (4-BBP), acetofenonă (ACP), 7-nitro-1-tetralonă (7N-1T) și 1,2-naftochinonă (1,2-NQ). De asemenea, a fost testat și un compus aromatic nitroderivat (4-nitrostiren (4-NS).

Sinteza POP-urilor a fost realizată tot de către colectivul condus de Prof. Ion Grosu. Aceasta a constat din reacții de cuplare Sonogashira și acetilenice pornind de la un substrat 3,3',6,6'-tetrasubstituit de unități spirobifluoren.^[18] POP1 a fost sintetizat în prezența unui catalizator omogen de Cu, iar POP2-4 în prezența unui catalizator omogen de Pd, astfel că este de așteptat ca și de această dată să existe Pd remanent. Structurile suporturilor POP1, POP2, POP3 și POP4 sunt prezentate în Figura V.1.

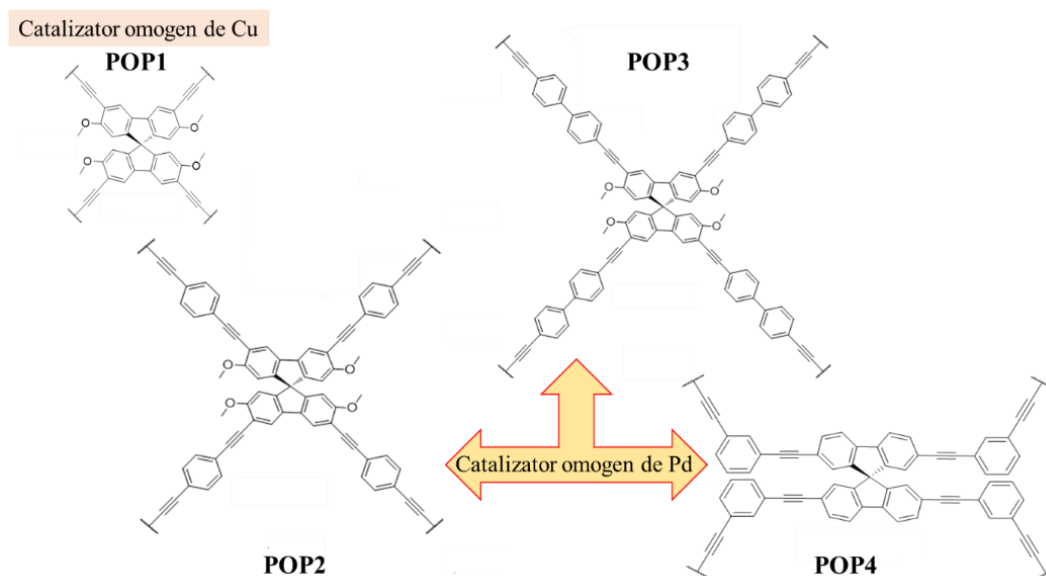


Figura V.1. Structura suporturilor de tip POP (POP1, POP2, POP3 și POP4)

Polimerii sintetizați sunt materiale amorse, stabili termic la temperaturi între 200 și 400 °C și prezintă SSA cuprinse între 300-500 m²/g, cu distribuție de pori bimodală (vezi Tabelul V.1.).

Suprafața specifică scade ușor în urma procesului de depunere-precipitare a metalului nobil, atunci când este utilizat drept suport polimerul POP2. Se păstrează însă, structura de pori a suportului, ceea ce indică o bună dispersie a fazei catalitic active (Tabelul V.1.).

Tabel V.1. Proprietățile texturale ale materialelor studiate

Catalizator	SSA BET (m ² /g)	Dimensiunea de mezopori BJH (Å)	SSA Langmuir (m ² /g)	Dimensiunea de micropori Horwath–Kawazoe (Å)
POP1	377	21, 44	510	8.1
POP2	583	19, 41	787	8.2
POP3	271	20, 46	367	8.1
POP4	363	21, 44	492	8.3
Pd/POP2	522	19, 40	704	8.0
Pt/POP2	428	20, 41	587	8.1

Spectrele XP (vezi Figura V.2) au evidențiat prezența pe suprafață a Pd remanent din sinteza POP-ului. În urma depunerii suplimentare de Pd a fost evidențiată prezența Pd metalic dar și a Pd²⁺.

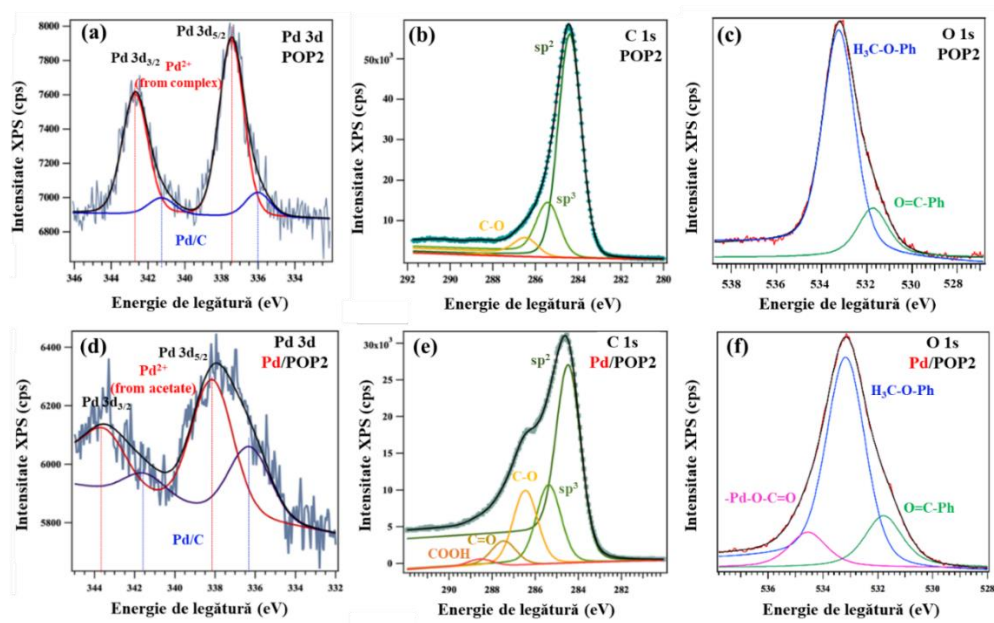


Figura V.2. Spectrele XP corespunzătoare nivelelor Pd3d, C1s și O1s obținute pentru POP2 (a,b,c) și Pd/POP2 (d,e,f)

Imaginile de microscopie electronică descriu morfologia materialului POP2 sintetizat (vezi Figura V.3a) și confirmă dispersia ridicată a metalului nobil în urma etapei de depunere (vezi Figurile V.3b-d). În plus, în cazul catalizatorului Pt/POP2 (vezi Figura V.3c și V.3d), analiza TEM confirmă distribuția de pori și rezultatele obținute prin măsurătorile de adsorbție-desorbție ale N₂.

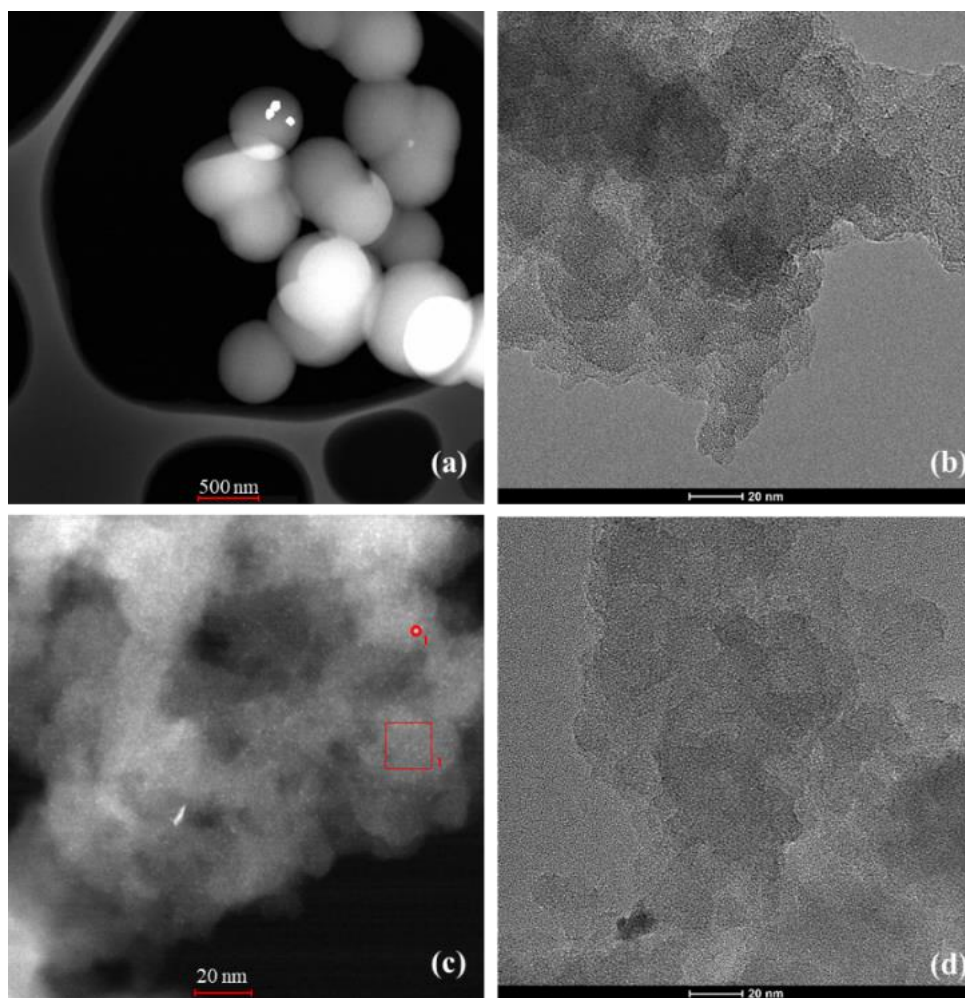


Figura V.3. Imaginile de microscopie electronică (a) HAADF, (b) TEM obținute pentru Pd/POP2 și (c) HAADF, (d) TEM obținute pentru Pt/POP2.

Testele catalitice efectuate în prezența catalizatorilor POP1-4, în reacția de hidrogenare a compusului 4-NS indică o activitate diferită și o selectivitate de 100% la 4-etilnitrobenzen (vezi Tabel V.2). Cu excepția POP1, care a fost sintetizat în prezența unui catalizator pe bază de cupru, toate celelalte POP-uri sunt mai active comparativ cu COF, prezentat în capitolul IV, în aceeași reacție.^[19] Cel mai probabil, aceste rezultate sunt consecința prezenței Pd rezidual din sinteza POP-urilor, bine încapsulat în rețeaua polimerică și capabil să interacționeze cu 4-NS.^[19]

Tabel V.2. Performanța catalitică a POP1- 4 în reacția de hidrogenare a 4-NS

Nr.crt.	Catalizator	Timp (h)	Conversie (%)	Selectivitate (%)		
				4-EN	4-AS	4-EA
1	POP1	6	0.1	100	0	0
2	POP2	6	80	100	0	0
3	POP3	6	45	100	0	0
4	POP4	6	79	100	0	0

Condiții de reacție: 0.067 mmoli 4-NS, 5 mL heptan, 10 mg catalizator, 30 atm H₂, temp. 90 °C.

Performanța catalitică a POP-urilor a fost evaluată și în reacția de hidrogenare a diferitelor cetone.

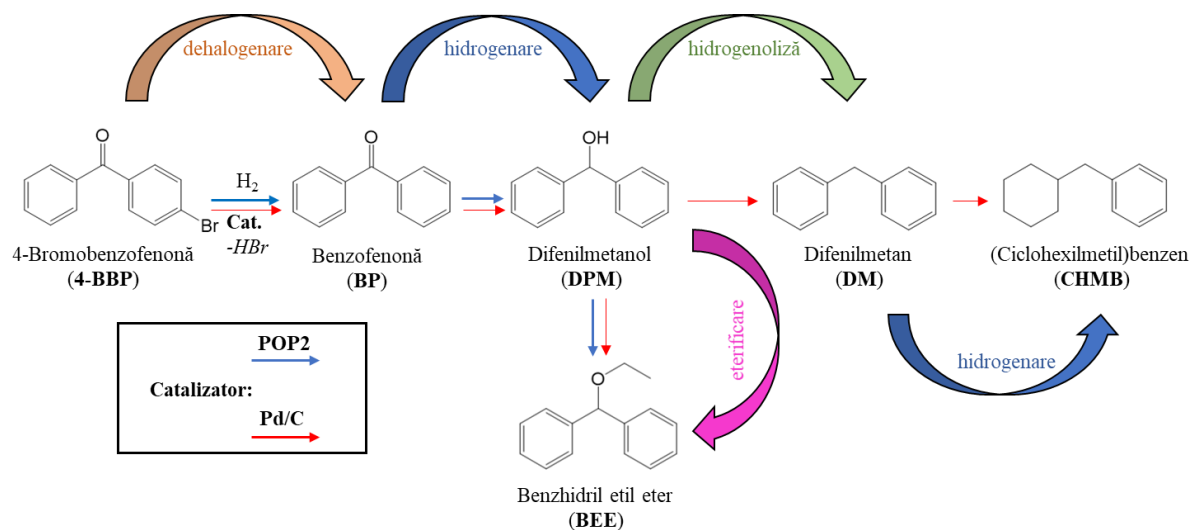
În cazul 4-bromobenzofenonei, datorită paladiului remanent, POP-urile sunt active în reacția de hidrodehalogenare a substratului și sunt foarte selective pentru produsul de dehalogenare, bromobenzofenonă (BP). Conversia substratului în prezența diferiților catalizatori a variat în ordinea POP4> POP2> POP3 ~ POP1 (Tabelul V.4). Dintre aceștia, POP2, deși într-o mică măsură, a fost capabil să hidrogeneze în continuare BP la difenilmetanol (DPM) (selectivitate de 7%). Date fiind proprietățile structurale și texturale ale suportului POP2, precum și comportamentul catalitic al acestuia, POP2 a fost utilizat mai departe drept suport în sinteza de catalizatori ce conțin Pd sau Pt.

Depunerea suplimentară de metal nobil îmbunătățește semnificativ performanța catalitică, însă substratul parcurge o cale de reacție mai complexă și anume, dehalogenarea substratului urmată de hidrogenarea acestuia și eterificare cu generare de benzhidril etil eter (BEE) (vezi Schema V.1). Formarea acestuia din urmă necesită prezența unor centri catalitici acizi, care în acest caz sunt reprezentați de HBr obținut în urma reacției de hidrodehalogenare. Selectivitatea sistemului rămâne totuși foarte ridicată pentru produsul de dehalogenare.

Deși Pt/POP2 prezintă activitate catalitică asemănătoare Pd/POP2, pentru temperaturi de reacție ridicate a fost pusă în evidență prezența compusului de hidrogenare DPM, ceea ce confirmă calea de reacție propusă pentru aceste sisteme catalitice.

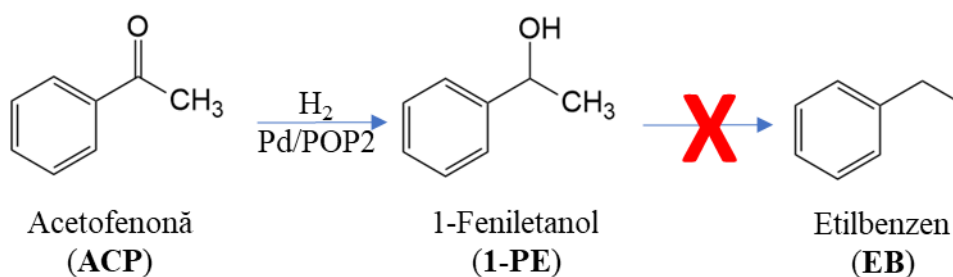
Utilizarea C activ drept suport pentru Pd, ne indică și de această dată că este un material mai puțin selectiv care urmează concomitent două cai de reacție (vezi Schema V.1) și anume i) hidrodehalogenare/hidrogenare/eterificare de la 4-BBP la BEE (similară cu cea urmată de

Pd/POP2) și ii) hidrodehalogenare/hidrogenare/hidrogenoliza/hidrogenare de la 4-BBP la (ciclohexilmetil)benzen.



Schema V.1. Căi de reacție și principalii produși obținuți în reacția de hidrogenare a 4-BBP.

Activitatea catalitică a Pd/POP2 a fost monitorizată și în reacția de hidrogenare a acetofenonei (ACP). În acest caz Pd/POP2 este capabil să hidrogeneze substratul, însă viteza de reacție este mult mai mică, atingându-se conversia totală după 30 h. Este important de menționat faptul că această reacție decurge cu selectivitate 100% la 1-feniletanol (1-PE) (vezi Schema V.2), deoarece materialele care conțin Pd, în general, nu sunt selective și produc și reacția de hidrogenoliză cu obținere de etilbenzen (EB).



Schema V.2. Produși potențiali în reacția de hidrogenare a ACP.

Rezultatele obținute în reacția de hidrogenare a cetonelor (4-BBP, ACP, 7N-1T și 1,2NQ) pe catalizatori Pd/POP2 și Pt/POP2, conduc la următoarele concluzii:

✓ Pentru cazul substratului 4-BBP, în prezența materialelor Pd/POP2 și Pt/POP2, reacția de hidrodehalogenare la BP este favorizată în raport cu reacția de hidrogenare a grupării carbonilice la 4-bromobenzhidrol. Acest comportament poate fi atribuit efectelor electronice

atrăgătoare de electroni induse în moleculă de prezența grupării carbonil. Aceste efecte conduc la o slăbire/destabilizare a legăturii Br cu nucleul aromatic, fiind favorizată reacția de dehalogenare. Pe de altă parte, prezența H^* generat în urma disocierii homolitice a H_2 , poate facilita reacția de dehalogenare a 4-BBP.^[20]

Benzofenona nu se hidrogenează mai departe la difenilmetanol în prezența catalizatorilor Pd/POP2 sau Pt/POP2. Acest comportament poate fi datorat competiției dintre HBr generat în reacția de hidrodehalogenare și caracterul mai polar al grupării C=O. HBr blochează centrii catalitice activi și în consecință, doar o mică parte dintre molecule (sub 1%) este mai departe hidrogenată și transformată în BEE. O altă ipoteză este aceea că benzofenona nu este hidrogenată mai departe la difenilmetanol datorită unei împiedicări sterice generată de prezența celei de-a doua grupări fenilice din moleculă.^[21]

✓ Pentru reacția de hidrogenare a ACP viteza de reacție este mică – conversia totală se atinge după 30h de reacție. Acest comportament se datorează unei chemosorbții mai puternice a substratului și a unei desorbții mai lente al produsului de reacție.

✓ Activitatea și selectivitatea catalizatorilor Pd/POP2 și Pt/POP2 în reacțiile de hidrogenare ale 7N-1T, respectiv 1,2NQ depind doar de structura chimică a moleculelor investigate.

✓ Catalizatorul Pd/POP2 prezintă selectivitate mai ridicată la 7A- α T în reacția de hidrogenare a 7N-1T. Dată fiind structura moleculei și ținând cont de împiedicările sterice care pot influența modul de chemosorbție al moleculei prin gruparea carbonică, era de așteptat ca hidrogenarea să aibă loc preferențial la gruparea nitro.

✓ Hidrogenarea grupării carbonilice precum cea prezentă în 1,2NQ pe catalizatori tip Pd/POP2 sau Pt/POP2 necesită temperaturi de reacție destul de ridicate (180 °C). Procesul decurge cu conversii mici ale substratului (22, respectiv 52 %), ceea ce ne indică faptul că molecula este mult mai stabilă în condițiile de reacție date, comparativ cu celelalte cetone.

CAPITOLUL VI.

Silicea mezoporoasă tip UVM-7 – suport în sinteza catalizatorilor pe bază de Au și/sau TiO_2 - studiul activității catalitice în reacții de hidrogenare

Acest capitol descrie un alt tip de materiale mezoporoase cu SSA foarte mare și distribuție de pori bimodală, așa cum este cazul silicei UVM-7. Aceasta a fost sintetizată pentru prima dată în anul 2002, în cadrul grupului condus de Prof. Pedro Amoros, la Universitatea din Valencia, Spania.

În acest capitol a fost studiată performanța catalitică a materialelor pe bază de silice de tip UVM-7 în reacția de hidrogenare selectivă a 4-NS. Catalizatorii utilizați în acest studiu au fost preparați în timpul unui stagiu de cercetare la Universitatea din Valencia, Spania.

Sinteza acestor materiale are loc în 3 etape: prima constă în sinteza suportului UVM-7 prin metoda atran^[22] pornind de la trietanolamină și tetraetilortosilicat (TEOS), urmat de impregnarea suportului cu TiO_2 . Depunerea aurului s-a realizat prin metoda de depunere precipitare, utilizată și în cazul celorlalte materiale și descrisă anterior. Parte din material a fost și în acest caz redus în flux de H_2 .

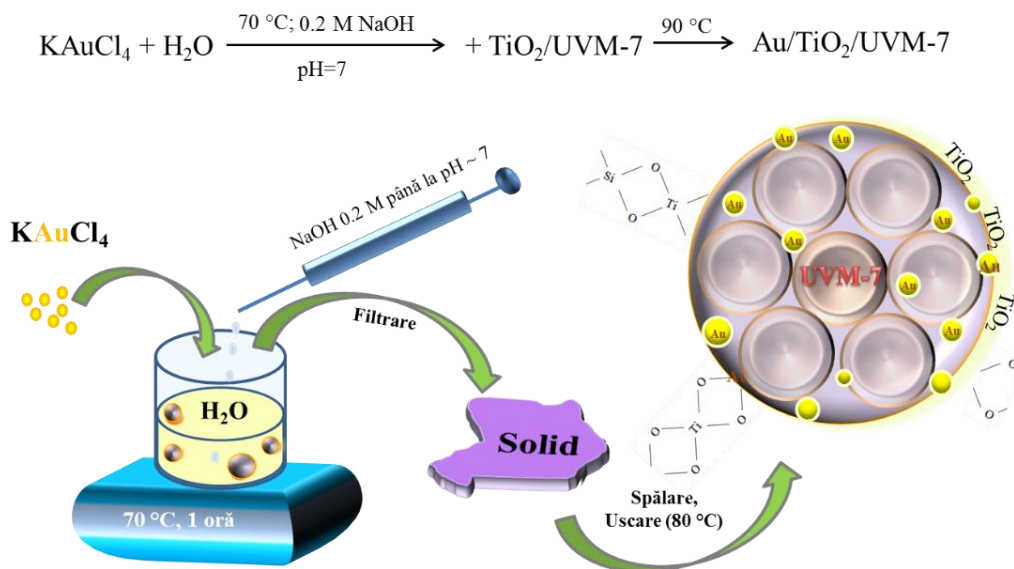


Figura VI.1. Reprezentarea schematică a sintezei catalizatorului 0.5% $\text{Au}/\text{TiO}_2/\text{UVM-7}$.

Materialele au fost ulterior complet caracterizate. Suportul UVM-7 prezintă izoterme de adsorbție-desorbție de tip IV cu două trepte de adsorbție, fapt care confirmă menținerea porozității bimodale (Figura VI.2 a,b). SSA a suportului este de $1091\text{ m}^2/\text{g}$. În urma impregării suportului cu 8 wt% TiO_2 , se păstrează porozitatea bimodală specifică silicei tip UVM-7, iar

SSA a materialului scade cu 18% față de UVM-7. Prin depunerea ulterioară a aurului, se produc modificări ale proprietăților texturale ale materialului. Izoterma corespunzătoare Au/Ti5/UVM-7 prezintă o singură treaptă de adsorbție la $P/P_0 > 0.5$, consecință a blocării mezoporelor formați între nanoparticule, iar SSA scade cu 70%. Totuși, SSA a materialului este încă foarte mare și este comparabilă cu SSA a polimerilor prezentați anterior.

Creșterea cantității de TiO_2 impregnat de la 8 la 20 wt% afectează, de asemenea, proprietățile texturale ale UVM-7. Ti12/UVM-7 prezintă o izotermă de adsorbție-desorbție de tip IV cu o histereză H4, asociată materialelor cu pori cu formă neregulată, înguști. La fel ca în cazul Au/Ti5/UVM-7 și pentru Au/Ti12/UVM-7 apar modificări texturale. Izotermele de adsorbție-desorbție ale N_2 la -196°C pentru materialele sintetizate și distribuția de pori sunt prezentate în Figura VI.2.

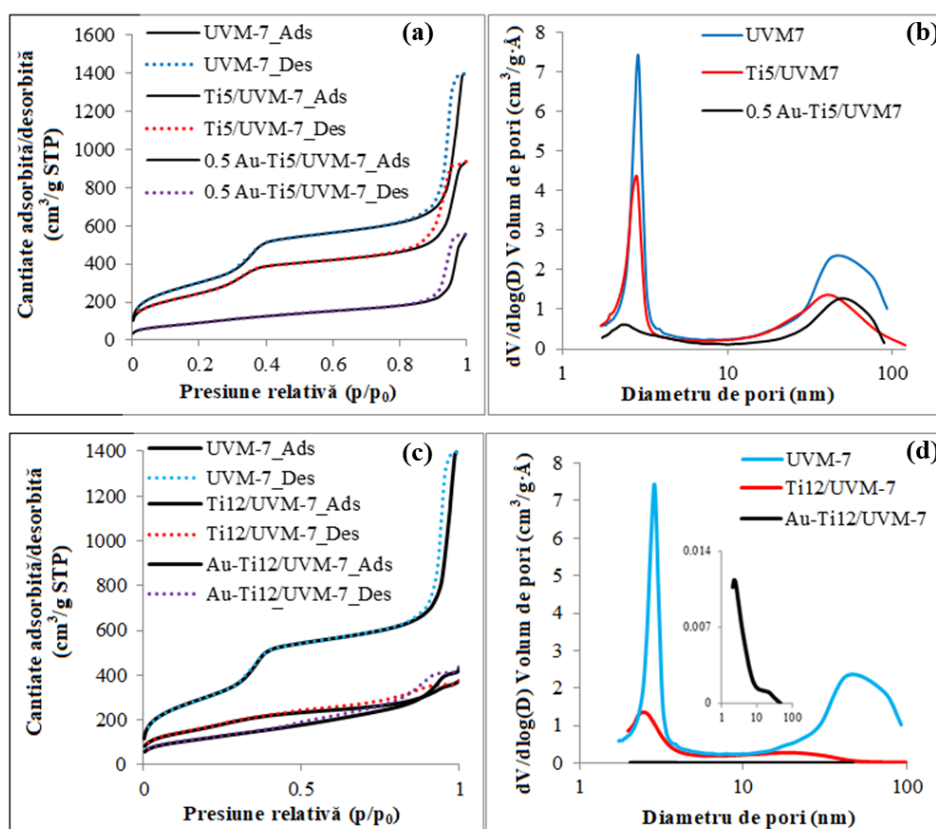


Figura VI. 2. Izotermele de adsorbție-desorbție și distribuția de pori BJH ale materialelor pe baza de SiO_2 tip UVM-7 (a),(b) impregnate cu Au și/sau TiO_2 , valoarea raportului $\text{Ti}/(\text{TiO}_2 + \text{SiO}_2) = 5$ și (c),(d) impregnate cu Au și/sau TiO_2 , valoarea raportului $\text{Ti}/(\text{TiO}_2 + \text{SiO}_2) = 12$.

Difractogramele de raze X confirmă faptul că impregnarea cu TiO_2 sau depunerea Au pe suprafața UVM-7 nu afectează structura materialului. Acest comportament sugerează formarea de nano-domenii ordonate de TiO_2 nedetectabile în XRD.^[23] De asemenea, aceste rezultate confirmă dispersia ridicată a Au cât și a TiO_2 pe suprafața suportului de silice.

Difractogramele corespunzătoare materialelor sintetizate, înregistrate la unghiuri mici, confirmă proprietățile texturale ale silicei UVM-7 (vezi Figura VI.3a). UVM-7 prezintă o linie de difracție intensă la valori mici ale lui 2θ (aprox. 2.2°) corespunzătoare reflexiei (100) ale unității celulare hexagonale. De asemenea se poate observa și existența unei linii de difracție mai largă la $2\theta=4.2^\circ$ atribuită suprapunerii reflexiilor (110) și (200) ale unității celulare hexagonale normale (Figura VI.3a).

Intensitatea și poziția liniilor de difracție se păstrează în urma impregnării suportului cu 8 wt% TiO_2 (Figura VI.3b). În urma depunerii 0.5 wt% Au pe Ti5/UVM-7 însă, linia de difracție de la $2\theta=2.2^\circ$ pierde din intensitate și se deplasează către valori mai mici ale lui 2θ . Această poate fi o consecință a degradării parțiale a structurii materialului mezoporos în urma depunerii aurului și acest lucru este susținut și de caracterizarea texturală (izoterme de adsorbție-desorbție, TEM).

În urma impregnării suportului cu 20 wt% TiO_2 , poziția liniei de difracție corespunzătoare reflexiei (100) a unității celulare este deplasată către valori mai mici ale lui 2θ și dispăre complet în urma depunerii aurului, rezultând în acest fel degradarea structurii materialului mezoporos (vezi Figura VI.3c).

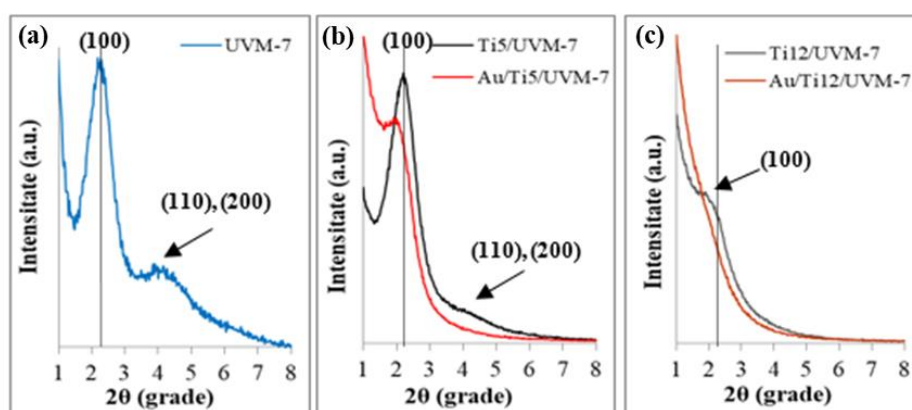


Figura VI.3. Difractogramele de raze X la unghiuri de difracție mici pentru a) UVM-7, b) Ti5/UVM-7 și Au/Ti5/UVM-7 și c) Ti12/UVM-7 și Au/Ti12/UVM-7.

Spectrele XP (vezi Figura VI.4) evidențiază prezența pe suprafață a Au^+ , Au^0 și $\text{Au}^{\delta-}$ pentru materialul neredus. În urma reducerii probei Au/Ti5/UVM-7, se observă diferențe în

spectrul XPS, energia de legătură corespunzătoare nivelului $4f_{7/2}$ al Au de 83.4 eV sugerând prezența unor specii de tip Au^0 -- $Au^{\delta-}$. De asemenea, banda corespunzătoare nivelului $2p_{3/2}$ a Ti de la 458.4 eV corespunde speciilor de Ti bogate în electroni, fapt care favorizează interacția dintre Au și suport (TiO_2).^[24] În acest fel, în proba neredusă are loc un transfer de electroni de la TiO_2 la Au, ceea ce explică apariția speciilor $Au^{\delta-}$.

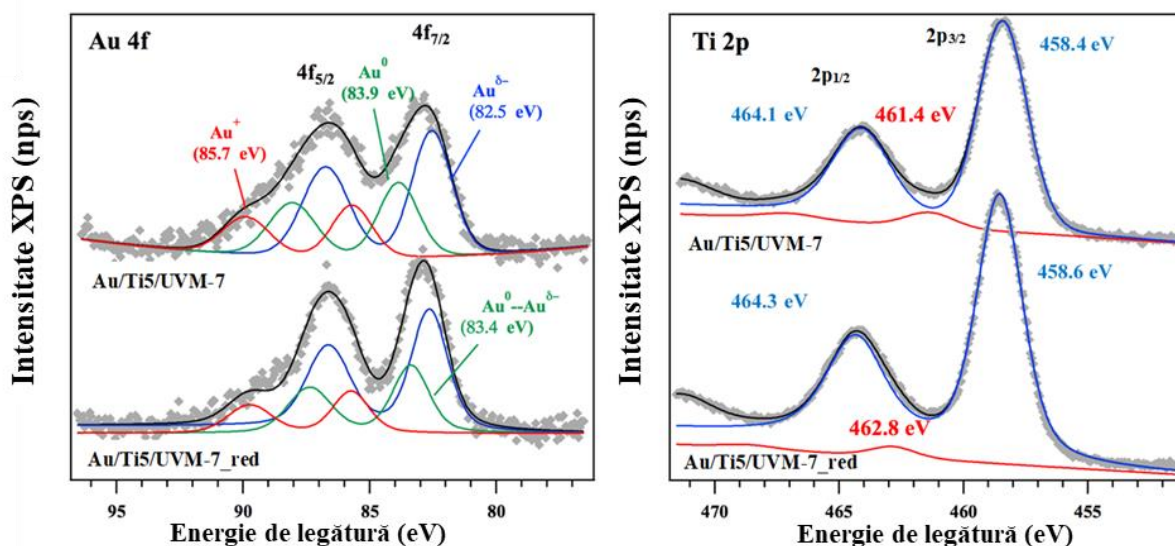


Figura VI.4. Spectrul XPS al materialului Au/Ti5/UVM-7

Imaginile obținute prin microscopie electronică prin transmisie confirmă topologia bimodală specifică silicei tip UVM-7 atât în cazul suportului cât și în cazul Ti5/UVM-7 și demonstrează alterarea structurii acestuia în urma depunerii aurului sau a impregnării cu 20 wt% TiO_2 . Imaginile de microscopie electronică de transmisie prin scanare (STEM) cu detector anular în câmp întunecat la unghiuri de împrăștiere ridicate confirmă prezența NP de Au în cazul materialelor sintetizate.

A fost studiată performanța catalitică a materialelor tip UVM-7 în reacția de hidrogenare a 4-NS, iar un sumar al testelor catalitice efectuate este prezentat în Tabelul VI.1.

Performanța catalitică a suportului în reacția de hidrogenare a 4-NS corespunde unei conversii foarte mici, aproape neglijabile (vezi Tabelul VI.1, linia 1). Depunerea Au pe UVM-7 conduce la o îmbunătățire a performanței catalitice (vezi Tabelul VI.1, linia 2), însă așa cum este deja cunoscut din literatura de specialitate, interacția metal-suport dintre Au și SiO_2 este slabă și are loc aglomerarea Au pe suprafață. De altfel, materialul nu este nici selectiv în hidrogenarea 4-NS.

Oxidul de titan însă, prezintă o interacție metal-suport mai puternică cu Au. Acest lucru a fost observat prin creșterea activității catalitice în reacția de hidrogenare a 4-NS în prezența catalizatorului Au/TiO₂, dar și a selectivității foarte bune la 4-AS (vezi Tabelul VI.1, linia 3), așa cum a fost explicat, de altfel, și în capitolul anterior pentru sisteme Au/TiO₂ în hidrogenarea 3NS.

Datorită proprietăților celor două tipuri de oxizi, a fost sintetizat Au/TiO₂/UVM-7, pentru a îmbina/beneficia de proprietățile celor două suporturi- SiO₂ pentru textură și SSA foarte mare, iar TiO₂ pentru stabilizarea NP de Au. Acest lucru a fost benefic pentru activitatea catalitică, conversia crescând la 30% (vezi Tabelul VI.1, linia 4), pentru aceleași condiții de reacție. Selectivitatea este foarte mare la AS, iar hidrogenarea totală a moleculei, se poate datora existenței unor NP de Au de dimensiuni ceva mai mari.

Catalizatorul redus în hidrogen este mai puțin activ comparativ cu materialul neredus. Acest lucru este o consecință a existenței speciilor Au^{δ-} în cazul materialului neredus, ceea ce înseamnă un transfer de sarcină de la suport la Au, implicit o densitate mai mare de electroni, favorizând în acest fel disocierea H₂.

Tabel VI.1. Performanța catalitică în reacția de hidrogenarea a 4-NS a materialelor studiate

Nr.crt.	Catalizator	Timp (h)	Conversie (%)	Selectivitate (%)		
				AS	EN	EA
1.	UVM-7	24	0.1	100	0	0
2.	Au/UVM-7	24	2.5	20	58	22
3.	Au/TiO ₂	24	19	100	0	0
4.	Au/Ti5/UVM-7	24	30	94	0	6
5.	Au/Ti5/UVM-7_reduc	24	5	92	5	3

Condiții de reacție: temperatura de reacție 140 °C, solvent heptan, presiune H₂ 25 atm. 0.5% Au depus pe suport.

Limitarea performanței catalitice a acestui tip de materiale se datorează adsorbției ireversibile a hidroxilaminei pe suprafața catalizatorului.^[25] Așa cum a fost raportat de către Torres și colab.^[25] prezența grupărilor hidroxilice (Si-OH) de pe suprafața SiO₂ facilitează interacția cu intermediarii formați în timpul reacției, intermediari care se adsorb ireversibil pe suprafața catalizatorului conducând la blocarea centrilor activi și a porilor cu produsul principal de reacție 4-AS (vezi Figura VI.5).

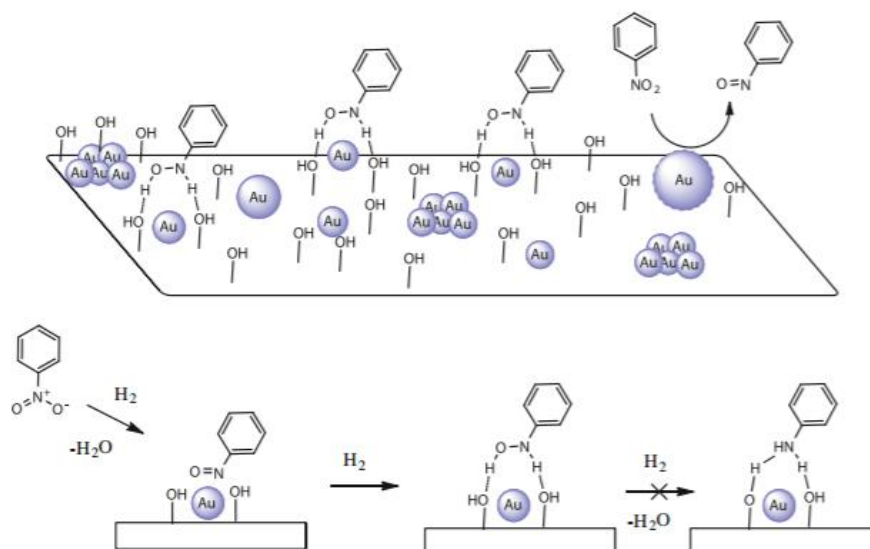
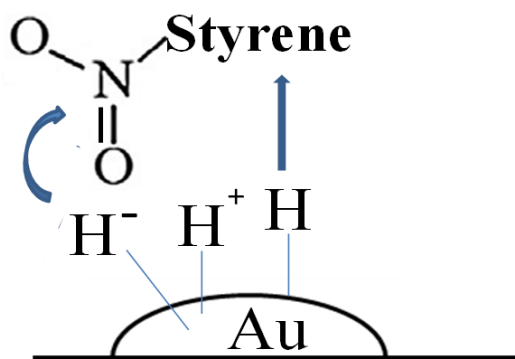


Figura VI.5. Schema dezactivării catalizatorului Au/SiO₂^[25]

Conform studiilor din literatura de specialitate, prezența speciilor de oxid modifică dramatic modul de activare al H₂.^[26] Astfel, oxizii metalici pot permite disocierea heterolitică a H₂, producând specii active diferite - hidruură (H⁻) și proton (H⁺). Astfel, specia nucleofilă (H⁻) atacă gruparea nitro cu generarea selectivă de amine (vezi Schema VI.6.).

În acest fel se explică selectivitatea ridicată pentru amina nesaturată în procesele de hidrogenare a 4-NS sau a 7N-1T pe catalizatorul Au/Ti5/UM-7 (redus sau neredus), în directă legătură cu disocierea heterolitică a H₂. Mecanismul de disociere al H₂ propus în acest caz este diferit celui propus de Corma^[17] (descriș în capitolul IV).



Schema VI.6. Disocierea heterolitică a H₂ în prezența oxizilor metalici.

CONCLUZII GENERALE

Teza a avut drept obiectiv sinteza și studiul de **catalizatori pe bază de noi suporturi poroase activi și selectivi** în reacții de hidrogenare și **studiul relațiilor** dintre **structura catalizatorului** și **selectivitatea** acestuia pentru un anumit produs de reacție. Materialele selectate în acest scop au fost materiale pe bază de carbon i) grafenă, cărbune activ comercial, ii) rețele covalent organice (COF), iii) polimeri organici poroși (POP) și iv) materiale mezoporoase conținând silice tip UVM-7. Depunerea metalelor pe aceste suporturi s-a realizat utilizând metode de sinteză convenționale (impregnare umedă, depunere-precipitare, co-precipitare). Utilizarea acestor materiale a urmărit câteva direcții de cercetare: i) generarea unor suporturi/catalizatori cu SSA mare, ii) controlul dispersiei și stabilității fazei catalitice active pe suprafața suportului și iii) evaluarea interacției metal-suport. Materiale au fost utilizate ca atare în reacție sau drept suporturi catalitice pentru metale nobile precum Pd, Pt sau Au (0.5 wt%). Moleculele considerate drept substraturi pentru reacțiile de hidrogenare au fost selectate majoritar dintre nitroderivații aromatici sau cetone aromatice. Reacțiile catalitice de hidrogenare selectivă au avut loc în sisteme heterogene, în fază lichidă, în prezența hidrogenului molecular. Evaluarea interacției metal-suport a fost realizată utilizând tehnici de caracterizare precum: izoterme de adsorbție-desorbție ale N₂, XRD, XPS, ATR-FTIR, TEM, STEM-HAADF. Acest lucru a permis corelarea comportamentului catalitic cu structura catalizatorului, în reacțiile de hidrogenare.

Capitolul I prezintă un studiu de literatură în care sunt definite conceptele utilizate pe parcursul tezei, motivația alegerii sistemelor considerate precum și tendințele în ceea ce privește stadiul actual al cercetării în domeniul reacțiilor de hidrogenare selectivă pentru compuși nitroderivați și cetone aromatice.

Capitolul II prezintă materialele utilizate în această teză și descrierea părții experimentale (tehnici de caracterizare folosite și modul de efectuare a testelor catalitice).

Capitolul III a fost dedicat comportamentului catalitic al grafenei (obținută prin piroliza alginatului polizaharidic natural) în reacția de hidrogenare selectivă a nitroderivaților aromatici sau alifatici, cu mai multe grupări reductibile în structură. Testele catalitice au evidențiat faptul că grafena promovează în principal hidrogenarea grupărilor nitro din compuși, iar în cazul moleculelor conținând duble legături, reacția poate decurge cu hidrogenarea totală. De asemenea, experimentele realizate au indicat o activitate mai ridicată a grafenei pentru hidrogenarea grupărilor nitro provenind de la substraturi alifactice comparativ cu cele provenite din compuși aromatici. Studiarea mecanismelor acestor reacții au sugerat faptul că centrul

catalitic activi sunt perechi asociate de centri Lewis acizi și de centri bazici, iar eficiența grafenei este în relație de proporționalitate directă cu densitatea acestor centri.

Capitolul IV oferă informații despre performanța catalitică a materialelor de tip COF în reacția de hidrogenare selectivă a 4-nitrostirenului și informații despre capacitatea de adsorbție a acestui material. În acord cu suprafața specifică ridicată și porozitatea bimodală, în condiții normale, COF-ul adsoarbe cantități mari de gaze polare precum CO₂, dar nu este eficient în adsorbția gazelor nepolare precum H₂. Metoda de sinteză a suportului COF, pornind de la adamantan în prezența unui catalizator de Pd omogen, nu permite recuperarea completă a Pd, acesta rămânând încapsulat în rețea, dar foarte bine dispersat, așa cum s-a demonstrat prin TEM. Utilizat în reacția de hidrogenare a 4-NS, COF-ul a fost capabil să hidrogeneze parte din substrat datorită paladiului remanent. Depunerea suplimentară de Pd a condus la o creștere substanțială a performanței, permițând conversia totală a substratului în condiții mai blânde (timp de reacție mic și temperaturi mai scăzute), cu selectivitate la produsul de interes, 4-etilnitrobenzen. Depunerea Au pe COF nu îmbunătățește performanța catalitică, comparativ cu cea a suportului, dat fiind faptul că aurul este în stare oxidată pe suprafață și nu disociază molecula de hidrogen. Au/COF devine activ la temperaturi mai ridicate și numai după reducerea prealabilă în H₂, însă nu este la fel de selectiv precum Pd/COF. Utilizarea unui alt suport pentru Au sau Pd, precum cărbunele activ, schimbă total selectivitatea procesului, acest comportament confirmând relația dintre structura materialului/suportului și selectivitatea acestuia în proces. Rezultatele au fost de asemenea corelate cu informațiile obținute din caracterizarea materialelor prin diferite tehnici: XRD, TEM, și ICP-OES. Toți catalizatorii sintetizați au fost stabili și reutilizabili.

Capitolul V a investigat performanțele polimerilor organici poroși (POP) în reacția de hidrogenare a 4-nitrostirenului și a diferitelor cetone aromatice precum 4-bromobenzofenonă, acetofenonă, 7-nitro-1-tetralonă și 1,2-naftochinonă. POP-urile investigate conțin în structură entități organice legate covalent, pe bază de spirobifluorenă. Studiile efectuate au evidențiat un comportament diferit în reacțiile de hidrogenare considerate. Acest comportament este rezultatul modului diferit de asamblare datorat de protocolul de sinteză diferit. POP1 (complet inactiv) a fost sintetizat în prezența unui catalizator pe bază de Cu. POP2-4 au fost sintetizate în prezența unui catalizator omogen pe bază de Pd și au prezentat activitate în funcție de accesibilitatea substraturilor la Pd rezidual. Un alt element care a diferențiat comportamentul POP-urilor a fost interacția cu metalul încapsulat. Acestea au prezentat activitate superioară în reacția de hidrogenare a 4-nitrostirenului comparativ cu COF, chiar și la temperaturi mai scăzute. Depunerea suplimentară de Pd sau Pt (0.5 wt%) a condus la catalizatori mai activi și

mai stabili în reacțiile investigate. Influența suporturilor a fost demonstrată de comportamentul diferit al catalizatorilor Me/POP2 prin compararea acestora cu un catalizator 0.5 wt% Pd/C. În reacția de hidrogenare a 4-bromobenzofenonei catalizatorii Pd/POP2 și Pt/POP2 au produs dehalogenare/hidrogenare/eterificare în timp ce pe Pd/C, reacția a fost mai complexă producând și dehalogenare/hidrogenare /hidrogenoliză/hidrogenare a nucleului aromatic. De asemenea, platina, comparativ cu paladiul, interacționează diferit cu aceste suporturi. Depunerea ei conduce la particule de dimensiuni mai mari și, în consecință, la un comportament catalitic diferit, reflectat prin diferențele de selectivitate.

Capitolul VI a studiat performanțele catalitice ale materialelor mezoporoase pe bază de oxid de Si tip UVM-7 (sintetizat prin metoda atran) în reacția de hidrogenare a 4-nitrostirenului și a 7-nitro-1-tetralonei. Materialul UVM-7 a fost, în acest caz, suport pentru TiO₂ și/sau Au. Studiile catalitice în prezența acestor materiale au demonstrat capacitatea nanoparticulelor de aur de a hidrogena selectiv 4-nitrostirenul la 4-aminostiren, comportament care este foarte diferit de cel al materialului Au/COF. Selectivitatea diferită a acestor materiale se datorează, pe lângă diferențele dintre natura suporturilor utilizate și dimensiunii de particule ale fazei catalitice active; NP de Au mai mici de 4 nm sunt responsabile pentru acest comportament. Aceste rezultate au demonstrat, de asemenea, importanța TiO₂ ca interfață între Au și SiO₂, acesta conferind o stabilitate și o mai bună dispersie a fazei catalitice active. De asemenea, s-a demonstrat că Ti5/UVM-7 reprezintă un suport mai bun (în termeni de selectivitate) pentru Au comparativ cu TiO₂ comercial. Contrar Au/COF, catalizatorul Au/Ti5/UVM-7 neredus în H₂ este mai activ și selectiv datorită unui transfer de sarcină de la TiO₂ la Au, prin care sunt generate specii Au^{δ-}. În cazul utilizării materialului Au/Ti5/UVM-7_reduc, în timpul reacției, are loc blocarea porilor datorită adsorbției ireversibile a intermediarilor hidroamilinici, fapt care limitează difuzia produșilor de reacție. Datele obținute în reacția de hidrogenare a 7-nitro-1-tetralonei în prezența catalizatorului Au/Ti5/UVM-7, ne indică faptul că acest material este mult mai activ și selectiv comparativ cu Pd/POP2, pentru aceleași condiții de reacție.

În concluzie, în cadrul acestei teze s-au obținut rezultate originale cu privire la relațiile dintre structura catalizatorului și selectivitatea acestuia în reacțiile de hidrogenare, pentru o serie de materiale catalitice pe bază de carbon, modificate sau nu cu metal nobil. Acești catalizatori au prezentat activități și selectivități remarcabile în hidrogenarea de substraturi cu mai multe grupări funcționale reductibile (NO₂, C=C, C=O), foarte dificil de hidrogenat selectiv chiar și prin cataliză omogenă, cu importanță deosebită în domeniul chimiei fine.

DISEMINARE

I. Listă de lucrări

1. **Mihaela Mirela Trandafir**, Alaina Moragues, Pedro Amorós*, Vasile I. Parvulescu*, Selective hydrogenation of nitroderivatives over Au/TiO₂/UVM-7 composite catalyst, *Catalysis Today*, (2019), DOI: 10.1016/j.cattod.2019.02.053, ISSN: 0920-5861, **IF 4.667**.
2. **Mihaela Mirela Trandafir**, Lidia Pop, Niculina D. Hădade, Ioana Hristea, Cristian Mihail Teodorescu, Frank Krumeich, Jeroen .A. van Bokhoven, Ion Grosu* and Vasile I. Parvulescu*, Spirobifluorene-based covalent organic frameworks as efficient porous support for Pd and Pt for the selective hydrogenations, *ChemCatChem*, (2019), 11, 538-549, **IF 4.674**.
3. **Mihaela Mirela Trandafir**, Lidia Pop, Niculina D. Hădade, Mihaela Florea, Florentina Neațu, Cristian Mihail Teodorescu, B. Duraki, Jeroen A. van Bokhoven, Ion Grosu*, Vasile I. Pârvulescu*, Hermenegildo Garcia*, An adamantane-based COF: stability, adsorption capability, and behaviour as a catalyst and support for Pd and Au for the hydrogenation of nitrostyrene, *Catalysis Science & Technology*, (2016), 6, 8571–8573, DOI: 10.1039/C6CY90113A, ISSN 2044-4761 (online), **IF 5.773**.
4. **Mihaela Mirela Trandafir**, Mihaela Florea, Florentina Neațu, Ana Primo, Vasile I. Pârvulescu*, Hermenegildo García*, Graphene from Alginate Pyrolysis as a Metal-Free Catalyst for Hydrogenation of Nitro Compounds, *ChemSusChem*, (2016), 9, Issue 13, 1565–1569, DOI: 10.1002/cssc.201600197, ISSN 1864-564X (online), **IF 7.226**.

II. Contribuții la conferințe internaționale

1. 13th European Congress on Catalysis (**EUROPACAT 2017**), 27-31 august, Florența, Italia, 2017, “Adamantane-based COF – new support for palladium and gold catalysts for the selective hydrogenation of 4-nitrostyrene”, **M.M. Trandafir**, L. Pop, N. D. Hădade, M. Florea, F. Neațu, C.M. Teodorescu, B. Duraki, J.A. van Bokhoven, I. Grosu*, H. Garcia*, V.I. Pârvulescu*, Presentare orală (20 min).

III. Prezentări

1. **Mihaela M. Trandafir**, M. Florea, F. Neațu, V.I. Pârvulescu, “Selective hydrogenation of 4-nitrostyrene over noble metals based catalysts supported on covalent-organic frameworks”, Sesiunea de Comunicări Stiințifice Studențești, Ediția XII, 2016, Facultatea de Chimie, Universitatea din București, România. **Premiul Special** obținut din partea MICROSIN și din partea Societății Române de Chimie.

2. **Mihaela M. Trandafir**, M. Florea, F. Neațu, V.I. Pârvulescu, „Carbonul în contextul chimiei verzi – aplicații în cataliză”, conferință organizată de către POSDRU 155559, la Cheile Grădiștei, România, 20-23 noiembrie 2015.

IV. Granturi și stagii de mobilitate

1. Bursă Erasmus - stagiul de practică - la Institutul de Știința Materialelor din Sevilla (CSIC), Universitatea din Sevilla, Sevilla, Spania, 07 iulie - 01 octombrie 2016.

Activitatea experimentală a constat în sinteza și caracterizarea de materiale pe bază de carbon (grafene, nanotuburi și nanofibre de carbon) și abordări experimentale pentru a investiga prepararea monoliților structurați pe bază de carbon, în ideea aplicării acestora drept catalizatori în procesele industriale catalitice.

2. Grant obținut din proiectul POSDRU/187/1.5/S/155559 Competitive multidisciplinary doctoral research at European level (CdocMD) cofinanced by the European Social Found within the Sectorial Operational Program Human Resources Development 2007 – 2013, în perioada 01 august – 31 decembrie 2016.

3. Stagiul de mobilitate la Institutul de Știința Materialelor din Valencia (ICMUV), Universitatea din Valencia, Valencia, Spania, 16 noiembrie - 15 decembrie 2015, susținut financiar prin proiectul POSDRU/187/1.5/S/155559.

Activitatea experimentală a constat în sinteza și caracterizarea de materiale pe bază de dioxid de siliciu (tip UVM-7) impregnate cu TiO_2 și Au.

Bibliografie selectivă

- [1] H. J. Harwood, *Chemical Reviews* **1962**, 62, 99-154.
- [2] G. V. Smith, F. Notheisz, in *Heterogeneous Catalysis in Organic Chemistry*, Ed. G. V. S. Notheisz, Academic Press, San Diego, **1999**, pp. 29-96.
- [3] S. Chakraborty, H. Berke, *ACS Catalysis* **2014**, 4, 2191-2194.
- [4] M. S. Holm, S. Saravanamurugan, E. Taarning, *Science* **2010**, 328, 602-605.
- [5] G. Busca, in *Heterogeneous Catalytic Materials*, Elsevier, Amsterdam, **2014**, pp. 297-343; M. N. Huda, L. Kleinman, *Physical Review B* **2006**, 74, 195407.
- [6] N. M. Julkapli, S. Bagheri, *International Journal of Hydrogen Energy* **2015**, 40, 948-979.
- [7] R. T. Yang, *Adsorbents: Fundamentals and Applications*, John Wiley & Sons, Hoboken, New Jersey, **2003**; J. M. Blakely, J. S. Kim, H. C. Potter, *Journal of Applied Physics* **1970**, 41, 2693; M. Eizenberg, J. M. Blakely, *Surface Science* **1979**, 82, 228-236; M. Eizenberg, J. M. Blakely, *The Journal of Chemical Physics* **1979**, 71, 3467; J. C. Hamilton, J. M. Blakely, *Journal of Vacuum Science and Technology* **1978**, 15, 559; J. C. Hamilton, J. M. Blakely, *Surface Science* **1980**, 91, 199-217; T. A. Land, T. Michely, R. J. Behm, J. C. Hemminger, G. Comsa, *Surface Science* **1992**, 264, 261-270; P. Serp, B. Machado, *Nanostructured carbon materials for catalysis*, Royal Society of Chemistry, United Kingdom, **2015**; C. M. Lieber, C.-C. Chen, *ChemInform* **1995**, 26.
- [8] A. Corma, H. Garcia, A. Leyva, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* **2005**, 230, 97-105.
- [9] G. M. Scheuermann, L. Rumi, P. Steurer, W. Bannwarth, R. Mülhaupt, *Journal of the American Chemical Society* **2009**, 131, 8262-8270.
- [10] A. P. Côté, A. I. Benin, N. W. Ockwig, M. O'Keeffe, A. J. Matzger, O. M. Yaghi, *Science* **2005**, 310, 1166-1170.
- [11] O. K. Farha, A. M. Spokoyny, B. G. Hauser, Y.-S. Bae, S. E. Brown, R. Q. Snurr, C. A. Mirkin, J. T. Hupp, *Chemistry of Materials* **2009**, 21, 3033-3035; O. K. Farha, Y.-S. Bae, B. G. Hauser, A. M. Spokoyny, R. Q. Snurr, C. A. Mirkin, J. T. Hupp, *Chemical Communications* **2010**, 46, 1056-1058.
- [12] S. M. J. Rogge, A. Bavykina, J. Hajek, H. Garcia, A. I. Olivos-Suarez, A. Sepulveda-Escribano, A. Vimont, G. Clet, P. Bazin, F. Kapteijn, M. Daturi, E. V. Ramos-Fernandez, F. X. Llabres i Xamena, V. Van Speybroeck, J. Gascon, *Chemical Society Reviews* **2017**, 46, 3134-3184.
- [13] F. Cárdenas-Lizana, C. Berguerand, I. Yuranov, L. Kiwi-Minsker, *Journal of Catalysis* **2013**, 301, 103-111.
- [14] T. Ishida, Y. Onuma, K. Kinjo, A. Hamasaki, H. Ohashi, T. Honma, T. Akita, T. Yokoyama, M. Tokunaga, M. Haruta, *Tetrahedron* **2014**, 70, 6150-6155.
- [15] S. Navalon, A. Dhakshinamoorthy, M. Alvaro, H. Garcia, *Chemical Reviews* **2014**, 114, 6179-6212.
- [16] J. Song, Z.-F. Huang, L. Pan, K. Li, X. Zhang, L. Wang, J.-J. Zou, *Applied Catalysis B: Environmental* **2018**, 227, 386-408.
- [17] M. Boronat, F. Illas, A. Corma, *The Journal of Physical Chemistry A* **2009**, 113, 3750-3757.
- [18] L. Pop, F. Dumitru, N. D. Hădăde, Y.-M. Legrand, A. van der Lee, M. Barboiu, I. Grosu, *Organic letters* **2015**, 17, 3494-3497.
- [19] M. M. Trandafir, L. Pop, N. D. Hădăde, M. Florea, F. Neațu, C. M. Teodorescu, B. Duraki, J. A. van Bokhoven, I. Grosu, V. I. Parvulescu, H. Garcia, *Catalysis Science & Technology* **2016**, 6, 8344-8354.

- [20] E. J. Lawrence, V. S. Oganessian, D. L. Hughes, A. E. Ashley, G. G. Wildgoose, *Journal of the American Chemical Society* **2014**, *136*, 6031-6036.
- [21] M. Villalba, M. del Pozo, E. J. Calvo, *Electrochimica Acta* **2015**, *164*, 125-131.
- [22] J. El Haskouri, D. O. d. Zarate, C. Guillem, J. Latorre, M. Caldes, A. Beltran, D. Beltran, A. B. Descalzo, G. Rodriguez-Lopez, R. Martinez-Manez, M. D. Marcos, P. Amoros, *Chemical Communications* **2002**, 330-331.
- [23] A. Moragues, F. Neațu, V. I. Pârvulescu, M. D. Marcos, P. Amorós, V. Michelet, *ACS Catalysis* **2015**, *5*, 5060-5067.
- [24] L. Wang, J. Zhang, H. Wang, Y. Shao, X. Liu, Y.-Q. Wang, J. P. Lewis, F.-S. Xiao, *ACS Catalysis* **2016**, *6*, 4110-4116.
- [25] C. Torres, C. Campos, J. L. G. Fierro, M. Oportus, P. Reyes, *Catalysis Letters* **2013**, *143*, 763-771.
- [26] M. De bruyn, S. Coman, R. Bota, V. I. Parvulescu, D. E. De Vos, P. A. Jacobs, *Angewandte Chemie* **2003**, *115*, 5491-5494; Y. Takeda, T. Shoji, H. Watanabe, M. Tamura, Y. Nakagawa, K. Okumura, K. Tomishige, *ChemSusChem* **2015**, *8*, 1170-1178; M. Tamura, N. Yuasa, Y. Nakagawa, K. Tomishige, *Chemical Communications* **2017**, *53*, 3377-3380.