

**UNIVERSITATEA DIN BUCUREȘTI**  
**FACULTATEA DE CHIMIE**  
**ȘCOALA DOCTORALĂ ÎN CHIMIE**

**REZUMAT TEZA DE DOCTORAT**

**NOI CATALIZATORI HETEROGENI PENTRU REACȚII  
DE FORMARE DE LEGĂTURI C-N și C-C**

**CONDUCĂTOR DOCTORAT**

Doctorand:

**PROF. VASILE PÂRVULESCU**

**CIOBANU Elena-Mădălina**

**-2012-**

# MULȚUMIRI

*Doresc să adresez mulțumirile cuvenite tuturor celor care, direct sau indirect, prin sugestiile oferite m-au susținut în finalizarea acestui demers științific.*

Domnului **Prof Vasile I. Pârvulescu**, coordonatorul științific al acestei teze, pentru încrederea și sprijinul pe care mi le-a acordat încă de la intrarea mea în grupul dumnealui în anul III de facultate.

Alese mulțumiri tuturor profesorilor **Facultății de Chimie** și în special celor din colectivul de **Cataliză** care au contribuit la formarea mea ca și chimist dar și la dobândirea calităților mele de cercetător. De asemenea alese mulțumiri dnei **Prof. Simona Coman** pentru sprijinul acordat și pentru discuțiile constructive.

De asemenea, mulțumesc colegilor mei din grupul domnului Pârvulescu pentru susținere și încurajare. Mulțumiri speciale îi adresez colegei și prietenei mele **Natalia Candu**.

De asemenea aș vrea să mulțumesc prietenelor mele care m-au ascultat și ale căror sfaturi mi-au fost de un real ajutor.

Nu în ultimul rând aș vrea să mulțumesc **familiei mele** pentru continua susținere.

**Vă mulțumesc!**

## Introducere

Lucrarea abordează o direcție de cercetare într-un domeniu de interes pe plan internațional, respectiv studiul unor procese catalitice heterogene care conduc la formarea de legături carbon-carbon, respectiv carbon-azot. Teza abordează acest subiect atât din perspectiva obținerii și caracterizării unor noi specii chimice cu activitate catalitică, cât și din cel al studiului proceselor catalitice respective. Au fost luate în studiu trei serii de catalizatori: (i) zeoliții, testați în reacția de hidroaminare, (ii) catalizatori obținuți prin depunere sau precipitare a aurului sau cuprului pe suport de  $\text{TiO}_2$ , testați în reacția de aminare a brombenzenului cu anilina, și (iii) catalizatori pe bază de complecși ai unor metale în stare de oxidare 2+ cu bis(oxazolina), obținuți prin metoda SILP și testați în reacții Diels-Alder și Aldol-Mukaiyama.

## Obiectivele tezei

Scopul acestei teze a fost acela al investigării de noi catalizatori heterogeni pentru reacțiile de hidroaminare și cuplare C-N ale compușilor aromatici, și în reacțiile enantioselective Diels-Alder și Aldol-Mukaiyama.

Pentru reacția de hidroaminare s-au testat zeoliți comerciali, cu structuri și compoziții chimice diferite ce au fost achiziționați de la diferite companii (mordenitul CBV 20A și mordenitul CBV 30A, au fost achiziționați de la Zeolyst International, iar zeoliții H-Beta 25, 30 și 75 au fost primiți de la Compania PQ-Valfor). Probele au fost caracterizate printr-o serie de tehnici, cum ar fi izotermele de adsorbție-desorbție ale azotului la  $-196^\circ\text{C}$  și FT-IR, etc. Reacția de hidroaminare dintre anilină și stiren a fost examinată în prezența acestor catalizatori. S-a studiat de asemenea și influența bazicității anilinei în reacția de hidroaminare dintre anilină și stiren. În acest scop s-au folosit aniline cu diverși substituenți la inelul aromatic, în special cei cu substituenți în poziția para față de gruparea  $\text{NH}_2$ , acest lucru permițând schimbarea bazicității anilinei. Adăugarea unui co-catalizator acid Lewis,  $\text{Sc}(\text{OTf})_3$ , zeoliților beta 25 și beta 30 a avut ca efect o scădere a conversiei. Selectivitatea a prezentat însă valori superioare în produsul Markovnikov. În același timp, lucrând cu  $\text{Sc}(\text{OTf})_3$  pur, conversia a fost superioară amestecurilor BEA-25/ $\text{Sc}(\text{OTf})_3$  sau BEA-30/ $\text{Sc}(\text{OTf})_3$ , dar totuși inferioară zeoliților simpli.

Pentru reacția de cuplare C-N au fost alese metale ale grupei tranziționale Ib: aurul și cuprul. Catalizatorii propuși sunt importanți deoarece pot fi reciclați. Catalizatorii obținuți au fost caracterizați utilizând tehnici diverse: izotermele de adsorbție-desorbție ale azotului la -

196<sup>0</sup>C, DR-UV-Vis, DRIFT, RAMAN, XRD, XPS, TEM, HRTEM. S-a studiat reacția de aminare a bromobenzenului cu anilina în diferiți solvenți. În această reacție sunt necesare condiții bazice puternice care sunt în general asigurate prin adăugarea sistemului de reacție a unui hidroxid alcalin, carbonat sau alcoxid. În cazul de față s-au folosit diverse baze anorganice în mediul de reacție, precum NaOH, KOH, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, CsF sau etoxid de potasiu pentru a se studia efectul lor asupra performanțelor catalitice.

Pentru cazul reacțiilor Diels-Alder și Aldol-Mukaiyama s-au studiat o serie de complecși de tip bis(oxazolină) metal(II) suportați pe silice și carbon împreună cu un lichid ionic. Performanța catalitică a acestor solide a fost testată în reacțiile enantioselective Diels-Alder dintre ciclopentadienă și N-acriiloiloxazolidinonă și aldol-Mukaiyama dintre metil piruvat și 1-metoxi-1-trimetilsililoxipropenă. În ambele reacții enantioselectivitatea a fost puternic influențată de alegerea suportului. S-a studiat influența solvenților moleculari (diclormetan, dietileter și [C<sub>2</sub>mim][NTf<sub>2</sub>]) în aceste reacții în prezența catalizatorilor de tip metal-bis(oxazolină) pe diverse suporturi (SI<sub>13</sub>O<sub>2</sub>, MCM-41, SBA-15, AC, CNT, Grafit).

### Conținutul tezei

Teza este alcătuită din 5 capitole. **Capitolele I și II** au avut ca scop o *analiză critică a literaturii* de specialitate. O atenție specială s-a adresat corelației reacție-catalizatori. Analiza a urmărit de asemenea rolul catalizatorului, solventului, liganzilor, bazei, substratului și a parametrilor de reacție, prezentând exemple de reacții studiate din punctul de vedere al conceptelor chimiei verzi.

**Capitolul III** a urmărit studiul *reacției de aminare directă a halogenurilor de alchil* folosind catalizatori pe bază de aur și cupru suportați pe dioxid de titan. Catalizatorii **Au/TiO<sub>2</sub>** și **Cu(II)/TiO<sub>2</sub>** au fost preparați prin depunere-precipitare cu ajutorul unui protocol deja raportat [1]. Astfel, 1g de TiO<sub>2</sub> Degussa P25 a fost adăugat la un volum de soluție apoasă de HAuCl<sub>4</sub>\*3H<sub>2</sub>O/Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (0.2 M). pH-ul soluției a fost stabilizat la 8-9 prin adăugarea în picătură a unei soluții de NaOH 0.2M. Apoi amestecul a fost menținut sub agitare, timp de 12 ore la 80<sup>0</sup>C. După aceasta suspensia a fost filtrată, spălată cu apă distilată până ce Cl<sup>-</sup> nu a mai fost detectat și solidul obținut a fost uscat sub vacuum la 80<sup>0</sup>C pentru 48 h. Urmând această procedură s-au obținut probe cu 0.3, 0.5, 0.7, 0.9, 1wt% Au și, respectiv 1 și 2wt% Cu/TiO<sub>2</sub>.

Testele catalitice au fost efectuate într-o autoclavă din oțel inoxidabil încărcată cu:

- a) cazul **Au/TiO<sub>2</sub>** : 50mg de catalizator, 93 mg de anilină și 188 mg brombenzen (raport molar 1:1.2), la presiune atmosferică și temperaturi cuprinse între 150-220<sup>0</sup>C. S-au folosit două tipuri de solvenți: (i) solvenți bazici precum dimetilcarbonat (DMC), difenilcarbonat (DPC), dimetilformamida (DMF) și piridina; (ii) solvenți nepolari aprotici precum 1,4-dioxan și toluen. În cazul toluenului s-au adăugat 0.3-2mmoli de etoxid de potasiu.
- b) cazul **Cu/TiO<sub>2</sub>** : 100 mg de catalizator, 93 mg de anilină și 188 mg brombenzen (raport molar 1:1.2), la presiune atmosferică și temperaturi de 200<sup>0</sup>C. Ca solvent a fost folosit 1,4-dioxanul iar cantitatea de bază a fost variată 0.8 -1.2 mmoli.
- c) în absența catalizatorului : 1 mmol de amină și 188 mg brombenzen (raport molar 1:1.2), la presiune atmosferică și temperaturi de 200<sup>0</sup>C. S-au folosit 5 mL de solvent și 1.2 mmoli etoxid de potasiu.

Reactanții și produșii de reacție au fost analizați prin GC-MS utilizând Trace GC 2000 cuplat cu DSQ MS de la Thermo Electron Corporation. Structura produșilor rezultați a fost confirmată prin spectroscopie RMN de <sup>1</sup>H- și RMN de <sup>13</sup>C utilizând un spectrometru Bruker AV 400, DMSO ca solvent și Me<sub>4</sub>Si ca standard intern.

Literatura a furnizat evidențe clare asupra importanței pH-ului în reacția de aminare. În această reacție sunt necesare condiții bazice puternice care sunt în general asigurate prin adăugarea în sistemul de reacție a unui hidroxid alcalin, carbonat sau alcoxid [2]. Folosirea reactanților bazici este puternic corelată de natura solventului, iar pentru a verifica efectul acestor factori s-a efectuat reacția de aminare a bromobenzenului cu anilina în diferiți solvenți.

Catalizatorii de tip **Au/TiO<sub>2</sub>** au fost caracterizați utilizând diverse tehnici. Spectrele DR-UV-Vis au prezentat benzi datorate vibrațiilor plasmonilor superficiali și prezenței aurului metalic [3]. Caracterizările RAMAN au confirmat existența interacției dintre aur și suport, interacție care poate fi responsabilă pentru plasmonii mai sus menționați. Prezența aurului metalic în acești catalizatori a fost deasemenea confirmată de studiile XPS care au indicat pentru probele proaspăt preparate existența titanului numai ca specii Ti<sup>4+</sup>. Analizele TEM au indicat faptul că aurul a fost depus cu o distribuție a dimensiunilor de particulă îngustă și că dimensiunea medie și densitatea particulelor de aur au crescut cu cantitatea de aur. Rapoartele XPS Au/Ti se corelează de asemenea foarte bine cu rezultatele TEM. Cantități mici de aur corespund la rapoarte mici XPS Au/Ti, fapt care indică o acoperire joasă a suprafeței suportului în probele preparate cât și în probele separate după reacție. În plus,

analizele XPS pentru catalizatorii investigați au dezvăluit existența potasiului și a bromului pe suprafața catalizatorilor fapt care a fost atribuit unei interacții puternice a speciilor alcaline cu anionii de oxigen de pe suprafață [4].

Datele experimentale au arătat ca într-adevăr 1.1 mmoli etoxid de potasiu se corelează foarte bine cu raportul molar anilină/brombenzen de 1/1.2, și reprezintă compoziția optimă pentru a obține selectivități ridicate. Astfel, indiferent de solvent, atât conversia anilinei cât și selectivitatea în difenilamină au atins cele mai mari valori. Totuși, este important de remarcat faptul că selectivitatea și conversia sunt influențate de cantitatea de aur depusă pe dioxidul de titan și mai puțin de schimbarea temperaturii sau/și de modificarea raportului anilină-brombenzen.

Reacția dintre anilină și bromobenzen în DMC a condus la o conversie maximă (78.8%) și selectivitate (37%) pentru catalizatorul 0.9wt% Au/TiO<sub>2</sub>. Creșterea cantității de aur la 1wt% a condus la același nivel al selectivității în difenilamină și al conversiei anilinei cu cel obținut pe catalizatorul cu 0.9%wt Au. Deși conversia anilinei este ridicată, reacția ei cu DMC-ul a condus la cantități mari de produși secundari, care au fost identificați.

Folosirea de DPC ca solvent a condus la o descompunere parțială a acestuia la fenol, în timp ce în DMF sau piridină difenilamina nu s-a obținut indiferent de condițiile în care s-a realizat reacția. În plus, adăugarea unei baze anorganice în mediul de reacție indiferent de solventul utilizat, precum NaOH, KOH, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, sau CsF nu a avut niciun efect asupra performanțelor catalitice.

Limitarea selectivității pentru reacțiile realizate în DMC ca solvent a condus la o schimbare a strategiei experimentale. Solvenții clasici folosiți în aminarea Buchwald-Hartwig sunt fie nepolari sau aprotici, precum m-xilenul sau dioxanul [5]. Pe baza acestor rezultate preliminare s-a decis investigarea catalizatorilor Au/TiO<sub>2</sub> în toluen și 1,4-dioxan în prezența etoxidului de potasiu ca bază.

Prin utilizarea toluenului ca solvent s-au observat următoarele: (i) că atât conversiile cât și selectivitățile au fost mai mici decât cele obținute în DMC, (ii) difenil amina a rezultat ca produs principal indiferent de condițiile de reacție, (iii) natura produșilor secundari a fost diferită în funcție de cantitatea de aur, sugerându-se astfel faptul că reacția este sensibilă structural. Formarea unor produși secundari s-a datorat atât unei reacții secundare neproductive (implicând molecule de toluen din mediul de reacție) care a intrat în competiție cu eliminarea

reductivă în care amida este supusă eliminării beta hidrurii pentru a forma arena hidrodehalogenată, cât și a oxidării toluenului la benzaldehidă în prezența catalizatorului (care poate elibera cantități mici din oxigenul rețelei).

Experimentele realizate în dioxan au condus la un comportament complet diferit. Selectivitatea a fost îmbunătățită. Cele mai bune rezultate s-au obținut pentru catalizatorul cu 0.7wt% Au, pentru care la conversii mai mici de 20%, analiza produsilor de reacție a indicat formarea numai a produsului dorit. Pentru conversii mai mari (> 30%), ca și pentru ceilalți catalizatori, s-au format și produși secundari conducând astfel la o scădere a selectivității în difenilamină. Datorită bazicității Lewis a atomilor de oxigen, 1,4-dioxanul este capabil să solubilizeze mulți compuși anorganici. Această proprietate împreună cu caracterul bazic explică foarte bine rezultatele obținute în acest solvent în comparație cu toluenul.

Pe baza caracterizării catalizatorilor și a performanțelor catalitice se poate spune că aminarea brombenzenului la difenilamină este influențată din punct de vedere al conversiei și al selectivității de mărimea particulelor de aur și de densitatea lor. Astfel o creștere a cantității de aur generează o creștere a conversiei și a selectivității până la un conținut de 0.7wt% Au, în timp ce cantități mai mari conduc la particule de aur mai mari cu o interacție mai slabă cu suportul, generând comportamentul catalitic observat. Lucrul cu acești catalizatori heterogeni aduce avantajul că KBr rămâne chemisorbit pe suprafața solidului și din faptul că acesta poate fi ușor îndepărtat prin simpla spălare cu dioxan. Apoi catalizatorul este reciclat simplu, de patru ori, obținându-se performanțe catalitice similare.

Pentru cazul catalizatorilor **Cu/TiO<sub>2</sub>** spectrele DR-UV-Vis corespunzătoare prezintă benzile de adsorbție tipice pentru tranzițiile dintre banda de valență și banda de conducție a TiO<sub>2</sub> comercial. În comparație cu TiO<sub>2</sub> inițial, pentru probele investigate s-au observat benzi de adsorbție specifice pentru Cu(I) și Cu(II). În concordanță cu dovezile spectroscopice XRD-ul a indicat menținerea structurii cristaline a TiO<sub>2</sub> pentru toate probele. Prin urmare procedura de preparare și tratamentul termic nu au indus perturbări în starea cristalină inițială a TiO<sub>2</sub>.

În vederea stabilirii condițiilor optime pentru a obține conversii și selectivități ridicate, a fost studiată influența cantității de catalizator și a bazei. O creștere liniară a conținutului de etoxid de potasiu de la 0.8 la 1.2 mmoli a condus la o creștere liniară a conversiei anilinei până la 44% cu un maxim în selectivitate în difenilamină de 94% pentru 0.8 mmoli bază. Testele catalitice au indicat faptul că conversia s-a corelat cu conținutul de etoxid de potasiu din

mediul de reacție. Optimizarea reacției prin modificarea cantității de catalizator nu a condus la o creștere semnificativă a selectivității în difenilamină. Prin urmare condițiile optime pentru a obține conversii și selectivități ridicate sunt următoarele: 1.2 mmoli etoxid de potasiu, cu raportul molar anilină/brombenzen 1/1.2 și 100 mg catalizator Cu/TiO<sub>2</sub>.

Catalizatorul conținând 1% Cu(I) (preparat prin tratarea probei conținând Cu(II) la 300<sup>0</sup>C, în flux de azot) a fost mult mai activ decât cel conținând 1% Cu(II). Astfel pentru Cu(I) a rezultat o conversie de 44% în timp ce pentru Cu(II) conversia a fost de doar 17%. Nu s-au observat diferențe majore în ceea ce privește selectivitatea: pentru Cu(I) selectivitatea în difenilamină a fost de 91% în timp ce pentru Cu(II) de 95%.

Catalizatorii Cu(I)/TiO<sub>2</sub> cu diverse cantități de cupru (1% și 2% wt) depuse pe suport preparat prin reducere cu glucoză la 80<sup>0</sup>C în timpul procesului de precipitare-depunere au fost testați în aceleași condiții, conducând la o scădere semnificativă a conversiei (de la 31% la 22%), în timp ce selectivitatea a fost ușor îmbunătățită (de la 91% la 94%). Aceste rezultate ar putea sugera faptul că reziduurile carbonaceoase generate de descompunerea termică a zaharidei în timpul preparării catalizatorului ar bloca centrul catalitic.

O comparație între activitatea catalizatorilor pretratați în diverse condiții, a arătat că cei care au fost tratați în flux de azot, la 300<sup>0</sup>C, au prezentat activitate superioară față de cei reduși cu glucoză.

Catalizatorii de tip x% Cu/TiO<sub>2</sub> s-au dovedit activi în reacția de aminare directă a brombenzenului. Depunerea cuprului pe dioxid de titan a avut loc cu formarea particulelor de cupru cu dimensiuni și stare de oxidare controlate. Interacția acestor particule cu suportul a stabilizat starea metalică a cuprului în forma Cu(I). Aminarea brombenzenului cu anilina pe acești catalizatori este dependentă atât de proprietățile induse de cantitatea de cupru cât și de mediul de reacție. Așa cum s-a raportat și în literatură prezența bazei este necesară în această reacție.

În cazul testelor catalitice efectuate în absența catalizatorului s-a studiat aminarea directă a brombenzenului cu diverși compuși conținând legături NH (anilina, 2,6-dimetilanilina; 4-izopropilanilina; 4-izopropilanilina; 4-etilanilina; 4-cloroanilina; morfolina; 1-metil-piperazina; benzilamina) numai în prezența bazei.

Cele mai bune rezultate au fost obținute în cazul anilinei (selectivitate 64% pentru o conversie de 70.8%). În cazul în care s-a folosit o anilină în care pozițiile 2,6 au fost substituite



cu metil s-au obținut rezultate mult mai modeste (conversie de 26.6%, selectivitate de 82.6%) decât în cazurile în care s-a folosit o anilină substituită în para cu cloro (40% conversie, 46.9% selectivitate), izopropil (34.8% conversie, 87.8% selectivitate), etil (41.7% conversie, 89.7% selectivitate). O amină ciclică, cu bazicitate scăzută, morfolina, a fost mult mai reactivă decât aminele aromatice substituite în para (conversie 46% pentru o selectivitate de 90%), rezultate comparabile cu cele din cazul 1-metilpiperazinei (conversie 39.3%, selectivitate 93.5%).

**Capitolul IV** prezintă rezultatele privind studiul *reacției de hidroaminare*. În acest capitol s-au testat catalizatori heterogeni de tipul zeolit Beta 25, Beta 30, Beta 75 și mordeniți în reacția dintre anilină și stiren studiindu-se de asemenea și influența grupării substituente de la anilină asupra activității. Pentru acest scop s-au ales drept catalizatori de bază zeoliții. Selecția acestor catalizatori a urmărit posibilitatea reciclării. Zeoliți comerciali, cu diferite structuri și compoziții chimice au fost achiziționați de la diferite companii. Mordenitul CBV 20A și mordenitul CBV 30A, au fost achiziționați de la Zeolyst International, iar zeoliții H-Beta 25, 30 și 75 au fost primiți de la Compania PQ-Valfor.

Zeoliții au fost caracterizați utilizând izotermele de adsorbție-desorbție ale azotului, NH<sub>3</sub>-TPD și Py-FTIR. Testele catalitice au fost realizate într-o autoclavă din oțel inoxidabil încărcată cu 50mg de catalizator, 93 mg de anilină/138 mg p-NO<sub>2</sub>-anilină/109 mg 3-OH-anilină/128 mg p-Cl-anilină și 208 mg stiren (raport molar 1:2), la presiune atmosferică și temperaturi cuprinse între 90-150<sup>0</sup>C. Toluenui a fost folosit ca solvent nepolar, aprotic. Reactanții și produșii de reacție au fost analizați prin GC-MS utilizând Trace GC 2000 cuplat cu DSQ MS de la Thermo Electron Corporation. Structura produșilor rezultați a fost confirmată prin spectroscopie RMN de <sup>1</sup>H- și RMN de <sup>13</sup>C utilizând un spectrometru Bruker AV 400, DMSO ca solvent și Me<sub>4</sub>Si ca standard intern.

Reacția de hidroaminare dintre anilină și stiren a fost examinată pentru a studia proprietățile catalitice ale zeoliților. Zeoliții catalizează reacția furnizând în special produsul de adiție Markovnikov. Din punct de vedere structural, există diferențe între cele două clase de zeoliți (mordeniții și zeoliții beta). Zeolitul beta prezintă un sistem de canale tridimensional, cu canale de 12 inele (0,76 x 0,64 nm), iar mordenitul este caracterizat printr-un sistem bidimensional cu canale drepte formate din 12 inele (0,65 x 0,70 nm) și canale încrucișate formate din 8 inele (0,28 x 0,57 nm) [6]. Mordenitul 20A și mordenitul 30A nu prezintă activitate catalitică pentru reacția studiată. În schimb zeoliții de tip Beta prezintă activitate

ridicată. În această serie, zeolitul Beta 25 a fost cel mai activ conducând la o conversie de 23% și o selectivitate în produsul Markovnikov de 70% după 24 de ore, la 90°C. Creșterea temperaturii de la 90°C la 150°C nu modifică ordinea activității: zeolitul Beta 30 a prezentat activitate catalitică mai ridicată față de zeolitul Beta 25 (conversie de 74% după 24 de ore).

Adăugarea unui co-catalizator acid Lewis, Sc(OTf)<sub>3</sub>, zeoliților beta 25 și beta 30 a avut ca efect o scădere a conversiei. Selectivitatea a prezentat însă valori superioare în produsul Markovnikov. În același timp, lucrând cu Sc(OTf)<sub>3</sub> pur, conversia a fost superioară (38%) amestecurilor BEA-25/Sc(OTf)<sub>3</sub> sau BEA-30/Sc(OTf)<sub>3</sub>, dar totuși inferioară zeoliților simpli. Acesta a prezentat însă cea mai ridicată selectivitate în produsul anti-Markovnikov.

Schimbând substituentul (para-H cu para-NO<sub>2</sub>) s-a observat o îmbunătățire a conversiei, de data aceasta singurul produs obținut fiind produsul Markovnikov. Adăugarea Sc(OTf)<sub>3</sub> nu a influențat nici conversia și nici selectivitatea.

Introducerea substituentului p-Cl în anilină a condus la o scădere a activității, în timp ce din reacție au rezultat ambii produși. Adăugarea Sc(OTf)<sub>3</sub> a avut ca efect o creștere a conversiei și o îmbunătățire a selectivității în produsul anti-Markovnikov.

Introducerea OH în poziția meta a anilinei a condus de asemenea la o creștere a conversiei comparativ cu zeoliții simpli. În acest caz nu s-a determinat însă un efect major asupra selectivității. Adăugând Sc(OTf)<sub>3</sub> conversia crește, selectivitatea păstrând același trend.

**Capitolul V** prezintă aplicabilitatea catalizatorilor SILP metal-bis(oxazolină) în reacții asimetrice *Diels-Alder* și *aldol Mukaiyama* (s-a studiat reacția dintre N-acriloiloxazolidinonă și ciclopentadienă pentru reacția Diels-Alder și reacția dintre piruvat de metil și 1-fenil-1-trimetilsiloxietenă pentru reacția aldol-Mukaiyama în prezența a 10mol% catalizator M(II) bis(oxazolină)). Reacția Diels-Alder a fost catalizată de o serie de triflați de cupru (II), magneziu (II) și zinc (II) (10 mol%) în condiții omogene, la temperatura camerei, în solvenți moleculari (diclormetan, dietileter) și lichide ionice ([C<sub>2</sub>mim][NTf<sub>2</sub>]). Reacția aldol-Mukaiyama s-a realizat cu o serie de catalizatori chirali acizi Lewis (triflat de Cu(II) și triflat de Zn(II), 10mol%) în condiții omogene. O conversie totală (de 100%) s-a înregistrat după numai 1 minut, la temperatura camerei, pentru catalizatorii în lichid ionic, în timp ce în diclormetan și dietileter s-au obținut conversii moderate după 15 minute. Toți catalizatorii au condus la un *ee* mai mare în lichid ionic comparativ cu reacțiile în diclormetan și, în majoritatea cazurilor, dietileter. În prezența catalizatorilor imobilizați prin SILP pe suport silice

și carbon s-au obținut rezultate diferite. Catalizatorii care au avut ca suport silica au furnizat conversii și selectivități de 100% în reacția aldol-Mukaiyama.

În **concluzie** rezultatele obținute în această teză sunt originale și confirmă faptul că materialele utilizate sunt promițătoare și pot fi aplicate și în alte reacții de sinteză.

Rezultatele obținute în studiul experimental s-au publicat în reviste de specialitate și au constituit obiectul a diferite comunicări în simpozioane internaționale:

### **Articole în reviste internaționale**

1. Asymmetric Carbon-Carbon Bond Forming Reactions Catalysed by Metal(II) Bis(oxazoline) Complexes Immobilized using Supported Ionic Liquids-**publicata**/P.Goodrich,C.Hardacre, C. Paun,A. Ribeiro,S. Kennedy, M. J. V. Lourenco, H. Manyar, C. A. Nieto de Castro, **M. Besnea**, V. I. Parvulescu, *Adv. Synth. Catal.* 353 (2011) 995 – 1004
2. Heterogeneous amination of bromobenzene over titania-supported gold catalysts-**publicata**/ **Madalina Ciobanu**, Bogdan Cojocaru, Cristian Teodorescu, Florin Vasiliu, Simona M. Coman, Walter Leitner, Vasile I Parvulescu, *Journal of Catalysis* 296 (2012) 43-54

### **Contribuții orale în conferințe naționale și internaționale**

1. “*New catalysts for hydroamination*”, Sesiunea de Comunicări Științifice Studentești, Ediția a VI-a, 07 Mai 2010
2. “*New catalysts for hydroamination*“, Sesiunea de Comunicări Științifice Studentești, Ediția a VII-a, 20 Mai 2011
3. “*Is TiO<sub>2</sub> a stabilizing ligand for Au-nanoparticles?* “, Workshop: Flow Catalysis, St. Andrews, UK, 06-09Iunie 2011
4. “*New catalysts for hydroamination*“, Workshop on Innovative Catalysis, Iunie 2011, Malta
5. “*New catalysts for hydroamination*“, Școala de vară, Facultatea de Fizica, Romania,11-15 Iulie 2011

### **Postere**

1. “*New catalysts for hydroamination*“, RomCat, 23-26 Iunie 2010, Iași, România
2. “*Catalytic Hydroamination of Unsaturated Carbon-Carbon Bonds*“, Workshop “Tendințe noi în știința materialelor” – 28-31 Martie 2012

## Bibliografie

1. F. Neatu, Z. Li, R. Richards, P.Y. Toullec, J.-P. Genet, K. Dumbuya, J. M. Gottfried, H.-P. Steinruck, V.I. Parvulescu, V. Michelet *Chem. Eur. J.* 14 (2008) 9412
2. S. R. Chemler, P. H. Fuller *Chem. Soc. Rev.* 36 (2007) 1153
3. M. Magureanu, N. B. Mandache, J. Hu, R. Richards, M. Florea, V.I. Parvulescu *Appl. Catal. B: Environmental* 76 (2007) 275
4. J. M. Moggia, V. G. Milt, M. A. Ulla, L. M. Cornaglia *Surf. Interface Anal.* 35 (2003) 216
5. H. Christensen, S. Kiil, K. Dam-Johansen *Organic Process Research & Development* 10 (2006) 762
6. Ch. Baerlocher, W. M. Meier, D. H. Olson *Atlas of Zeolite Framework Types. Fifth Revised Edition, Published on behalf of the Structure Commission of the International Zeolite Association*, Elsevier (2001)