



UNIVERSITATEA DIN
BUCUREȘTI
VIRTUTE ET SAPIENTIA

**Facultatea de Chimie
Școala Doctorală în Chimie**

Rezumatul tezei

**Catalizatori pe bază de MOF și derivați din MOF
pentru valorificarea compușilor furanici**

Doctorand: Mihai Bordeiașu

Conducători de doctorat:

Prof. Dr. Habil. Simona M. Coman

Prof. UAM Dr. Habil. Joanna Gościańska

Introducere

Teza de doctorat intitulată „*Catalizatori pe bază de MOF și derivați din MOF pentru valorificarea compușilor furanici*” cuprinde studii din domeniile chimiei coordinative, științei materialelor, catalizei și valorificării de biomasă. Obiectivele principale ale tezei de doctorat includ prepararea și caracterizarea exhaustivă a materialelor de tip rețele metal-organice (MOF) și a structurilor carbonice ierarhice derivate din MOF, dar și studii catalitice în reacții de valorificare a compușilor furanici proveniți din biomasă, precum 5-hidroximetilfurfural (HMF) și furfural (FAL). În contextul dezvoltării durabile, produsele obținute din valorificarea HMF și FAL sunt de mare importanță pentru industrie: FDCA reprezintă un substituent superior pentru acidul tereftalic în producția PET, HMFA servește drept precursor de origine vegetală pentru compuși bioactivi, iar FOL este un component esențial în producția lubrifianților, fibrelor sintetice și vitaminei C.

Teza este alcătuită din șapte capitole, incluzând un capitol teoretic și șase capitole axate pe obiectivele tezei, contribuțiile originale și concluzii. **Capitolul 1** reprezintă o analiză amplă a literaturii de specialitate, acoperind elemente introductive privind valorificarea de biomasă și biorafinării, MOF-urile - cu accent pe proprietățile lor catalitice și utilizarea lor în valorificarea compușilor furanici, metode de preparare a materialelor carbonice derivate din MOF și strategii emergente pentru carbonizarea controlată a MOF-urilor. **Capitolul 2** prezintă obiectivele principale ale tezei în concordanță cu stadiul actual al cercetării. **Capitolul 3** prezintă un studiu axat pe dezvoltarea MOF-urilor pe bază de Co cu morfologii diferite ale particulelor, utilizați ca și catalizatori eficienți în oxidarea HMF la HMFA. **Capitolul 4** extinde cercetarea prin utilizarea unor structuri ZIF-67 modificate cu Fe, având diferite rapoarte molare Fe/Co, ca precursori pentru obținerea materialelor carbonice bimetalice Fe/Co cu structuri poroase ierarhice, folosind metoda emergentă asistată de SiO₂ în timpul carbonizării. **Capitolul 5** se concentrează pe proprietățile de hidrogenare ale materialelor bimetalice M_{0.1}Co_{0.9}-NCF dopate cu diferite metale secundare (Fe, Ni, Cu și Zn), utilizând hidrogen molecular și alcooli ca solvenți pentru hidrogenarea eficientă a FAL la FOL. **Capitolul 6** prezintă procedurile experimentale detaliate, iar **Capitolul 7** sintetizează rezultatele obținute în această teză de doctorat, oferind o perspectivă generală.

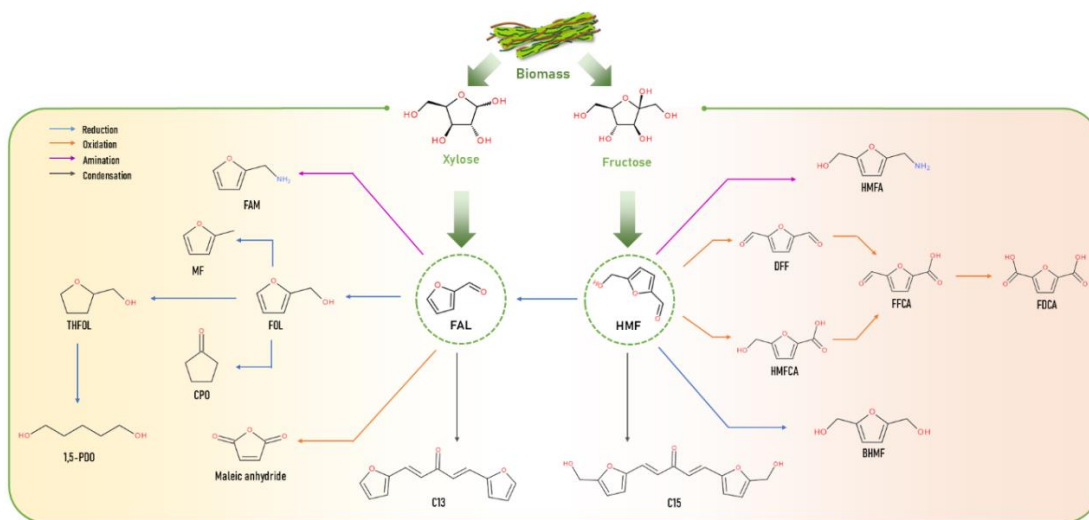
1. Compuși furanici proveniți din biomasă și valorificarea catalitică a acestora pe materiale de tip MOF

Societatea modernă se bazează în mare măsură pe utilizarea combustibililor fosili pentru producerea bunurilor și pentru satisfacerea cererii ridicate de energie [1]. Cu toate acestea, pe măsură ce aceste resurse se consumă anual, sunt necesare surse regenerabile de carbon pentru a asigura și menține o dezvoltare durabilă a industriei. În acest sens, biomasa reprezintă o alternativă regenerabilă adecvată deoarece se găsește aproape oriunde, în cantități relativ mari și poate fi selectată astfel încât să nu concureze cu sursele de hrană [2]. În funcție de importanța lor pentru biorafinării, sursele de biomasă sunt clasificate în patru sectoare principale: agricultură, silvicultură, industrie și acvacultură, fiind împărțite în materii prime dedicate (de exemplu, culturi agricole, lemn, ierburi, alge) și reziduuri (reziduuri agricole, uleiuri uzate, fructe sălbatice, deșeuri urbane) [3]. Dintre acestea, biomasa lignocelulozică a atras un interes major, deoarece reprezintă componenta structurală principală a plantelor, fiind astfel cea mai abundentă sursă terestră. Lignoceluloza este alcătuită din trei biopolimeri (lignină, celuloză și hemiceluloză) în proporții variabile în funcție de tipul plantei, sezon, regiune și factori climatici [4]. În timp ce lignina este mai puțin studiată din cauza complexității sale structurale, fracțiile celulozice sunt intens depolimerizate și transformate în diverși compuși chimici, denumiți „molecule platformă” datorită numărului mare de căi de valorificare. Două astfel de molecule platformă importante sunt 5-hidroximetilfurfuralul (HMF) și furfuralul (FAL). Ambii compuși furanici sunt obținuți din fracțiile celulozice, însă într-un mod necompetitiv: HMF este produs în principal prin deshidratarea hexozelor [5], în timp ce FAL este obținut din pentozele prezente în fracția hemicelulozică [6]. Căile de valorificare ale acestor compuși acoperă diverse domenii industriale, utilizând reacții de reducere catalitică, oxidare, aminare sau condensare pentru a produce monomeri furanici [7, 8], compuși farmaceutici [9, 10], fungicide [11] sau pentru a obține aditivi pentru combustibili, solvenți [12], diesel și combustibili pentru avioane [13] (Schema 1).

În ultimele decenii, majoritatea studiilor privind valorificarea compușilor furanici derivați din biomasă au pus accentul pe utilizarea sistemelor catalitice pe bază de metale nobile (Pt, Pd,

Ru, Au, Ag), datorită activității lor ridicate, dar și pe alte metale mai abundente (Fe, Cu, Ni, Co, Sn, Mg, Nb etc.) pentru obținerea unui proces mai fezabil din punct de vedere economic [14-18].

Pe lângă sistemele catalitice clasice, MOF-urile au fost considerate materiale promițătoare pentru valorificarea biomasei. MOF-urile reprezintă o clasă de materiale hibride formate prin auto-asamblarea ionilor sau clusterilor metalici cu liganzi multidentati ce coordonează în punte. Acestea prezintă o structură extinsă, caracterizată prin regularitate ridicată, suprafețe specifice mari, porozitate reglabilă și proprietăți de suprafață ajustabile [19, 20].



Schema 1. Căile de valorificarea a HMF și FAL către produși cu valoare adăugată

Activitatea catalitică a MOF-urilor provine din capacitatea acestora de a genera centri catalitici activi, aflați în nodurile rețelei, atașați de ligand sau formați prin încapsularea unor specii gazdă în interiorul porilor. Acești centri prezintă caracter acid și/sau bazic, iar proprietățile lor pot fi ajustate în funcție de metalul și ligandul utilizat, oferind o flexibilitate catalitică remarcabilă. În cadrul valorificării compușilor furanici, literatura raportează sisteme MOF cu activitate ridicată pentru producția de HMF [21], reacții de hidrogenare [22, 23], acetalizarea funcției aldehydice [24] și reacții de condensare [25, 26], utilizând fie MOF-uri nemodificate [21, 24], fie dopate [22], compozite [26] sau catalizatori pe bază de metale nobile suportate pe MOF [23, 27, 28]. În ciuda activității lor ridicate, MOF-urile sunt sensibile la temperatură, variații de pH și solvenți, aceștia fiind factori care le afectează stabilitatea [29]. Din acest motiv, doar un număr limitat de catalizatori pe bază de MOF au fost raportați în literatură. Pentru a depăși aceste

limitări, în ultimul deceniu a fost dezvoltată o rută de derivatizare care produce materiale mai stabile prin utilizarea MOF-urilor ca precursor (Figura 1). Piroliza MOF-urilor în aer sau atmosferă inertă conduce la materiale carbonice poroase derivate (MOF-CMs). Aceste materiale prezintă o stabilitate chimică și hidrotermală superioară precursorilor, păstrând parțial proprietățile structurale ale acestora. Comparativ cu alte materiale carbonice, precum nanotuburile de carbon (CNT), carbonul activat sau grafena, MOF-CM oferă o versatilitate mai ridicată, similară precursorilor acestora: (1) forme și dimensiuni ale porilor controlabile prin structura MOF-urilor, (2) dopare cu heteroatomi (în special N, P și S), în funcție de ligandul ales, (3) dimensiuni controlabile ale nanoparticulelor metalice/oxizilor metalici, în funcție de condițiile de piroliză și (4) o densitate mai mare de faze catalitic active, distribuite omogen datorită pre-organizării din structura MOF [30, 31]. Există mai multe metode de sinteză a MOF-CM, grupate în două clase principale: (i) piroliza directă a precursorilor MOF și (ii) piroliza MOF-urilor cu aditivi sau a compozitelor (molecule gazdă încărcate în MOF sau structuri suportate).

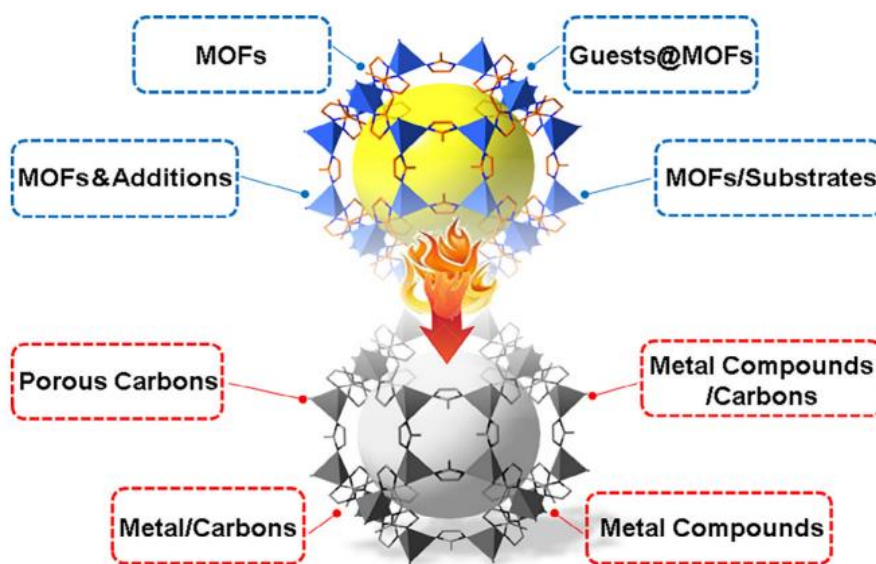


Figura 1. MOF-CMs obținute prin piroliză [32]

Studiile au arătat că MOF-CMs sunt candidați promițători pentru aplicații precum stocarea gazelor [33], stocarea energiei [34], electrocataliză [35] și valorificarea biomasei, în special în procesele de transformare ale compușilor furanici. Au fost raportate mai multe MOF-

CM pe bază de Fe [36], Co [37, 38], Mn [39], Cu [40] și Ni [41], utilizate atât în reacții de oxidare, cât și în reacții de hidrogenare ale HMF și FAL, obținând rezultate promițătoare și menținând o stabilitate bună. Cu toate acestea, o limitare importantă a MOF-CM este reprezentată de agregarea frecventă a nanoparticulelor metalice (MNPs) și de structura predominant microporoasă care apare în timpul pirolizei [42]. Ca urmare, au fost dezvoltate noi strategii emergente bazate pe învelișuri protectoare de silice (SiO_2), polimeri sau surfactanți [43], pentru a minimiza aceste dezavantaje tehnice ale MOF-CM-urilor, conducând la o a doua generație de materiale carbonice, denumite rețele carbonice nanostructurate derivate din MOF (MOF-CNFs), care prezintă o dispersie mai bună a metalelor și un sistem poros ierarhic. Datorită noutății lor, doar câteva exemple privind valorizarea biomasei au fost raportate până în prezent [44, 45].

2. Obiectivele tezei de doctorat

În concordanță cu stadiul actual al cercetării și pentru a continua dezvoltarea catalizatorilor de tip MOF și a carbonilor derivați din MOF în transformarea compușilor furanici, teza de doctorat își propune atingerea următoarelor obiective: (i) dezvoltarea unor catalizatori eficienți de tip MOF pe bază de cobalt pentru oxidarea selectivă a compușilor furanici, (ii) dezvoltarea de rețele carbonice bimetalice nanostructurate pentru procese de valorificare a compușilor furanici, (iii) studiul comportamentului catalitic al rețelelor carbonice bimetalice nanostructurate în valorificarea compușilor furanici și stabilirea unor corelații între proprietățile structurale și eficiența catalitică.

Pentru a atinge aceste obiective, trei strategii principale au fost utilizate (Figura 2; numerele încercuite corespund capitolelor din teză unde sunt investigate respectivele transformări). Inițial, au fost preparate diferite materiale MOF pe bază de cobalt cu morfologii variate, utilizând diferite surse de cobalt și liganzi organici, împreună cu modulatori. Materialele obținute au fost utilizate drept catalizatori în reacția de oxidare selectivă a HMF la HMFCa și în oxidarea avansată la FDCA (Figura 2, pasul 3).

Studii ulterioare s-au concentrat pe prepararea rețelelor carbonice bimetalice nanostructurate, conținând în principal cobalt și cantități mici de metale secundare folosite ca dopanți. Aceste materiale carbonice au fost obținute atât prin metode convenționale, cât și prin

metode asistate de silice, și au fost testate în oxidarea selectivă a HMF la FDCA (Figura 2, pasul 4) și în hidrogenarea FAL la FOL (Figura 2, pasul 5).

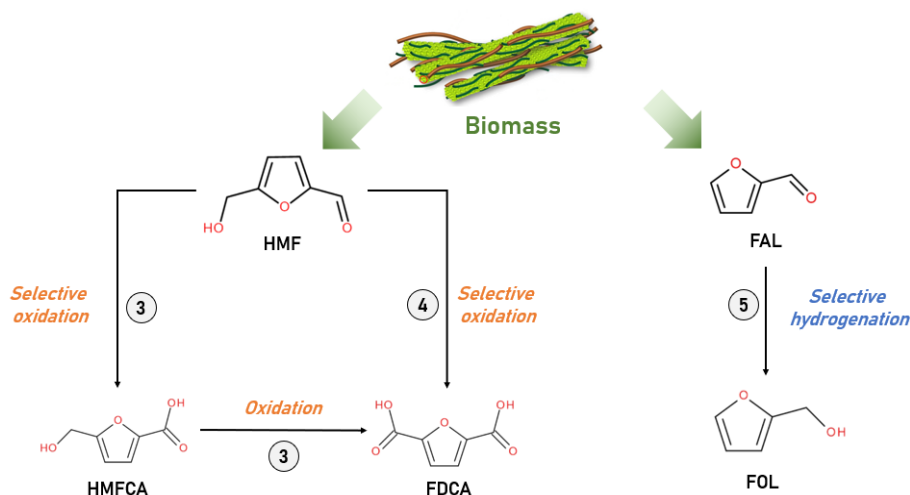


Figura 2. Strategiile propuse pentru transformarea catalitică a compușilor furanici proveniți din biomasă.

3. MOF-uri pe bază de Co pentru oxidarea catalitică a HMF

Acest capitol cuprinde rezultate dedicate preparării, caracterizării și testării catalitice a unor MOF-uri pe bază de Co cu diferite morfologii ale particulelor. Pentru aceasta, patru probe diferite de MOF-uri pe bază de Co au fost preparate în condiții solvotermale prin metode clasice de auto asamblare a ionilor Co^{2+} și liganzi cu azot (2-metilimidazol, 2mim) și liganzi cu oxigen (acid 1,3,5-benzentricarboxilic, H_3BTC), cu adăugare de modulatori sau prin utilizarea metodei de schimb a liganzilor. Mai mult, o structură de tip miez-coajă a fost obținută prin utilizarea de Co_3O_4 ca sursă de cobalt și ligand H_3BTC . Probele preparate au fost caracterizate prin mai multe tehnici pentru a stabili particularitățile structurale, precum XRD, DRIFT, SEM, măsurători de adsorbție-desorbție de N_2 , TGA, NH_3 -/ CO_2 -TPD.

De exemplu, ZIF-67 prezintă o formă a particulelor de dodecaedru (Figura 3A), bine cunoscută în literatura de specialitate [46] și este caracterizat de o arie a suprafeței specifice mare ($1169 \text{ m}^2/\text{g}$), dar este majoritar microporos. Prin comparație, proba $\text{Co}_3\text{O}_4@\text{Co-BTC}$ are cea mai mică arie a suprafeței specifice ($24 \text{ m}^2/\text{g}$), dar posedă un volum mare de mezopori și o

morfologie unică a particulelor, asemănătoare unei anemone (Figura 3D), care expune o densitate mare de centri catalitici activi pe suprafața externă a catalizatorului oferind astfel o perspectivă diferită a comportamentului catalitic.

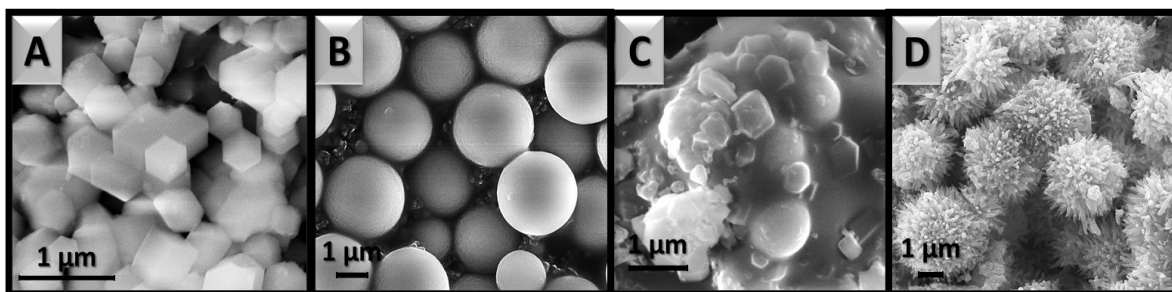


Figura 3. Imagini SEM ale ZIF-67 (A), Co-BTC (B), Co-BTC-2mim (C) și $\text{Co}_3\text{O}_4@\text{Co-BTC}$ (D)

Oxidarea HMF poate avea loc pe mai multe căi de reacție, fie la funcția aldehydică sau alcoolică, conducând astfel la compuși furanici, fie prin ruperea legăturilor C-C cu formarea de acizi carboxilici cu masă moleculară mică (Figura 4A) [47]. Astfel, oxidarea selectivă necesită catalizatori foarte selectivi capabili să transforme HMF înaintea degradării sale [48], menținându-și stabilitatea.

Testele catalitice inițiale au evidențiat că în prezența H_2O_2 ca donor de oxigen și apă ca solvent, o fracție semnificativă a structurii MOF-urilor pe bază de Co este distrusă, cel mai probabil datorită înlocuirii graduale a liganzilor coordinați cu molecule de apă [49]. Cu toate acestea, utilizând hidroperoxid de *terț*-butil (TBHP) ca oxidant și acetonitril (ACN) ca solvent se obține un mediu propice pentru o selectivitate ridicată către produșii vizați, dar și pentru stabilitatea catalizatorului.

În condiții foarte blânde de reacție, s-a observat o eficiență catalitică ridicată pentru MOF-urile pe bază de Co (Figura 4B), obținându-se conversii în intervalul 47.7-79.3% și selectivități de 82.1-89.1%. Dintre toate materialele testate, $\text{Co}_3\text{O}_4@\text{Co-BTC}$ caracterizat de o morfologie unică a particulelor a fost identificat ca cel mai eficient catalizator. Ajustări ulterioare ale condițiilor de reacție (Figura 4C) au evidențiat o flexibilitate ridicată a acestui catalizator în oxidarea HMFA la FDCA, facilitând o conversie completă a HMF și o selectivitate la FDCA de 37.7% în 24h (Figura 4A).

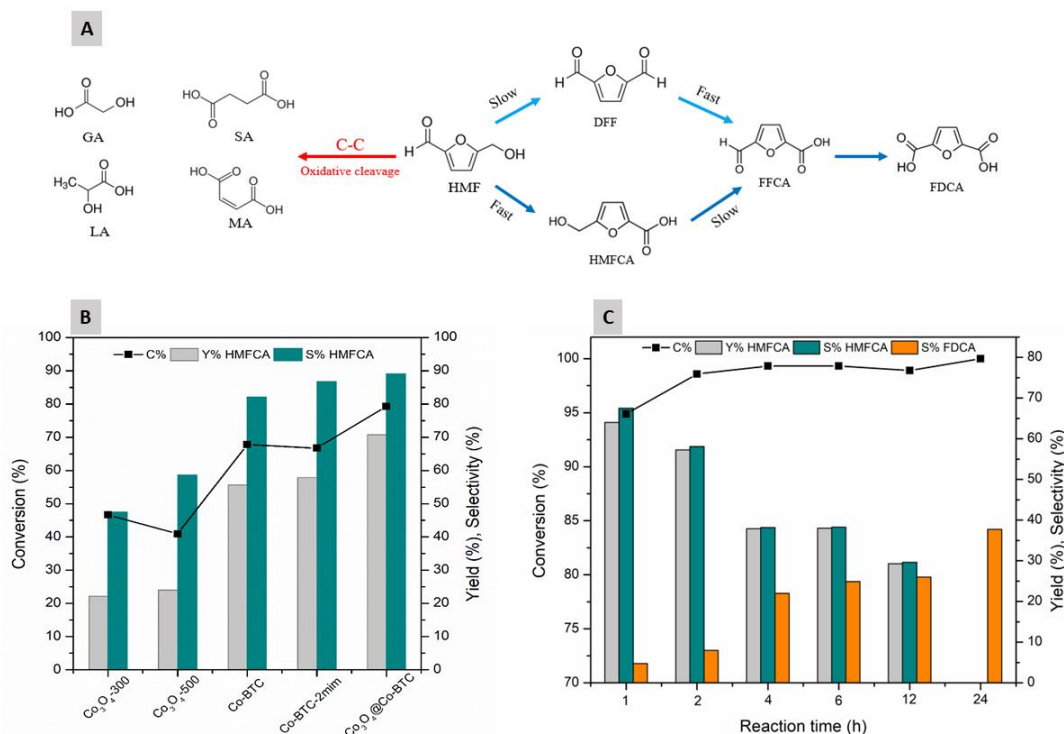
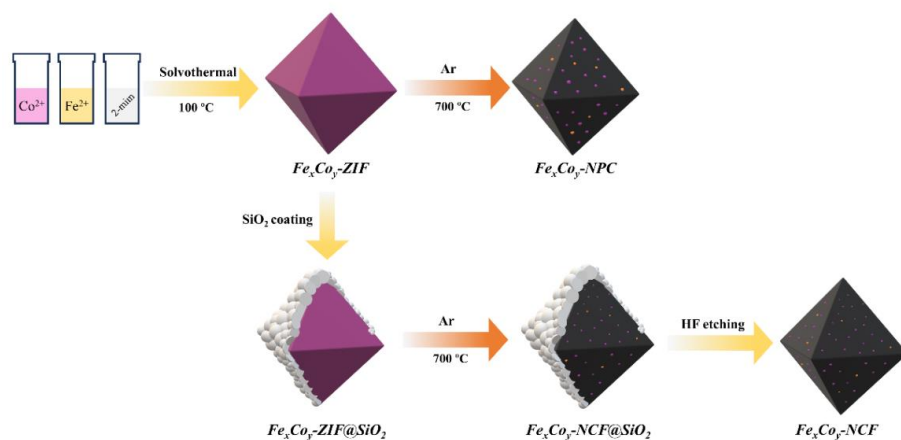


Figura 4. Căile de reacție pentru oxidarea selectivă și degradarea oxidativă a HMF (A), Conversia HMF-ului și selectivitatea/randamentul în HMFA în prezența MOF-urilor pe bază de Co și a Co_3O_4 (B) și evoluția în timp a oxidării HMF către HMFA și FDCA pe Co_3O_4 @Co-BTC (C). Condiții de reacție: 0.2 mmol HMF, 1.87 mmol TBHP, 5 mg catalizator, 4.4 mL ACN, 60°C, 1h (B), 0.2 mmol HMF, 1.87 mmol TBHP, 25 mg Co_3O_4 @Co-BTC, 4.4 mL ACN, 100°C (C)

4. Rețele carbonice nanostructurate derivate din Fe,Co-MOF pentru oxidarea catalitică a HMF

În acest capitol sunt prezentate rezultate obținute în prepararea și caracterizarea exhaustivă a unor carboni poroși bimetalici dopați cu azot (NPCs) și rețele carbonice nanostructurate bimetalice dopate cu azot (NCFs) derivate din ZIF (Schema 2). Piroliza în gaz inert și la temperatură ridicată a unor materiale Fe_xCo_y -ZIF a condus la o dispersie ridicată de nanoparticule de Fe și Co înglobate într-o matrice de carbon dopată cu azot (Fe_xCo_y -NPCs). Prin utilizarea metodologiei asistată de SiO_2 , au fost obținute materiale de tip Fe_xCo_y -NCF cu conținut de Fe de 0.05-0.15 și Co de 0.85 – 0.95.



Schema 2. Procedura de sinteza a catalizatorilor bimetalici $\text{Fe}_x\text{Co}_y\text{-NPC}$ și $\text{Fe}_x\text{Co}_y\text{-NCF}$

Diferite tehnici de caracterizare, precum XRD, FTIR și Raman au evidențiat pentru NCFs o mai bună structurare a matricei de carbon și o dispersie metalică mai fină cu dimensiuni mai mici ale cristalitelor [50], punând astfel în evidență importanța SiO_2 în formarea de rețele carbonice nanostructurate. Proprietățile texturale ale probelor investigate au arătat o scădere semnificativă a ariei suprafeței specifice în timpul carbonizării precursorilor ZIF, de la 990-1279 m^2/g la 138-315 m^2/g , pentru materialele $\text{Fe}_x\text{Co}_y\text{-NPC}$ și 307-376 m^2/g pentru $\text{Fe}_x\text{Co}_y\text{-NCF}$, dar cu o creștere a suprafeței exterioare ca urmare a formării mezoporiilor. Ca o caracteristică generală, probele $\text{Fe}_x\text{Co}_y\text{-NCF}$ au prezentat volume de mezopori (0.24-0.65 cm^3/g) și diametre ale porilor (4.7-7.2 nm) mai mari, fiind esențiale în valorificarea compușilor proveniți din biomasă, precum HMF. Mai mult, prezența stratului de SiO_2 în timpul carbonizării a minimalizat pierderea de azot, conducând la concentrații ridicate de centri cu caracter bazic în probele $\text{Fe}_x\text{Co}_y\text{-NCF}$, cu valori între 0.488-0.563 mmol CO_2/g .

Rezultatele catalitice au evidențiat o activitate ridicată pentru ambele tipuri de catalizatori, conducând la conversii de HMF mai mari de 86.7% (Tabelul 1), dar cu diferențe semnificative în selectivitate. Probele nemodificate au produs exclusiv HMFA cu selectivități de 61.3% pentru Co-NPC (Tabelul 1, linia 6) și 86.7% pentru Co-NCF (Tabelul 1, linia 2). Prezența speciilor de fier pe suprafața catalitică au fost identificate ca element-cheie necesar oxidării avansate la FDCA, obținându-se selectivități cuprinse în intervalul 50-82.4% (Tabelul 1, liniile 3-5).

Tabelul 1. Eficiența catalitică a $\text{Fe}_x\text{Co}_y\text{-NCF}$ în oxidarea HMF către FDCA

Linie	Catalizator	X_{HMF} , %	S_{HMFA} , %	S_{FDCA} , %	XPS Co (at.%)	XPS $\text{Co}^{2+}/\text{Co}^0$ ratio	XPS Fe (at.%)	XPS $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ ratio
1	Fără catalizator	< 1	< 0.5	0	-	-	-	-
2	Co-NCF	86.7	86.7	0	2.75	2.02	-	-
3	$\text{Fe}_{0.05}\text{Co}_{0.95}\text{-NCF}$	99.8	2.4	50.0	3.38	2.01	1.30	0.70
4	$\text{Fe}_{0.10}\text{Co}_{0.90}\text{-NCF}$	> 99.9	0	80.5	2.84	2.20	2.57	0.42
5	$\text{Fe}_{0.15}\text{Co}_{0.85}\text{-NCF}$	> 99.9	0	82.4	6.38	3.28	3.30	0.50
6	Co-NPC	88.4	61.3	0	n.d.	n.d.	-	-
7	$\text{Fe}_{0.10}\text{Co}_{0.90}\text{-NPC}$	95.4	10.2	32.9	10.89	0.08	0.70	0.37

Condiții de reacție: Immol HMF, 7.26 mmoles TBHP, 25 mg catalizator, 5 mL ACN, 80°C, 6h.

Notă: diferența până la 100% reprezintă selectivitatea în produși de degradare. n.d. – nedeterminat

Deși foarte activi, testele de reciclare au evidențiat o pierdere rapidă a activității centrilor catalitici de fier. Stabilitatea redusă a centrilor Fe-N_x ar putea fi explicată pe baza mai multor căi de degradare precum atacul oxidativ al speciilor peroxidice [51], coroziunea matricei de carbon [52], dizolvarea fierului din centri Fe-N_x în mediul de reacție [53]. Determinările cantitative și calitative pentru Fe și Co au arătat ca nu există o pierdere a metalelor. Cu toate acestea, analizele DRIFT și XPS, efectuate după reacție au evidențiat existența unor specii OH coordonate, lucru care alterează proprietățile electronice locale ale centrilor catalitic activi, exprimate ca modificări ale rapoartelor $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ și N-piridinic/N-pirolitic. Aceste rezultate susțin ideea unui mecanism de dezactivare combinat care include atât oxidarea fierului cât și degradarea N-pirolitic prin protonarea atomului de azot în timpul descompunerii catalitice a oxidantului.

Eficiența catalizatorului a putut fi parțial recuperată prin reducere cu NaBH_4 .

5. Rețele carbonice bimetalice nanostructurate derivate din ZIF pentru hidrogenarea FAL

Acest capitol extinde aplicabilitatea catalitică a materialelor $\text{M}_{0.1}\text{Co}_{0.9}\text{-NPC}$ și $\text{M}_{0.1}\text{Co}_{0.9}\text{-NCF}$ în hidrogenarea selectivă a FAL la FOL, utilizând diferiți dopanți ($M = \text{Fe}, \text{Ni}, \text{Cu}, \text{Zn}$).

Incorporarea diferitelor metale în structura ZIF a condus la variații ale flexibilității rețelei și la dimensiuni diferite ale porilor [54], mai exact o expansiune minoră a rețelei (Figura 5A, linia d_{002} , inserție). Această flexibilitate minoră a condus la modificări semnificative în structura materialelor carbonice derivate, influențând dispersia de centri catalitic activi și dimensiunea particulelor de Co (Figura 5B) [55]. Măsurătorile de adsorpție-desorpție de azot lichid au evidențiat proprietăți texturale și acido-bazice îmbunătățite pentru seria NCF, caracterizate de volume de mezopori și diametre ale porilor mărite, existând o variație a acestora dependentă de tipul dopantului. Conținutul ridicat de azot din probele NCF au contribuit la formarea unei concentrații mai mari de centri cu caracter bazic, aceștia fiind puncte de ancorare puternice ale nanoparticulelor metalice. Prezența acestora influențează atât stabilitatea cât și distribuția lor uniformă în matricea carbonică [56].

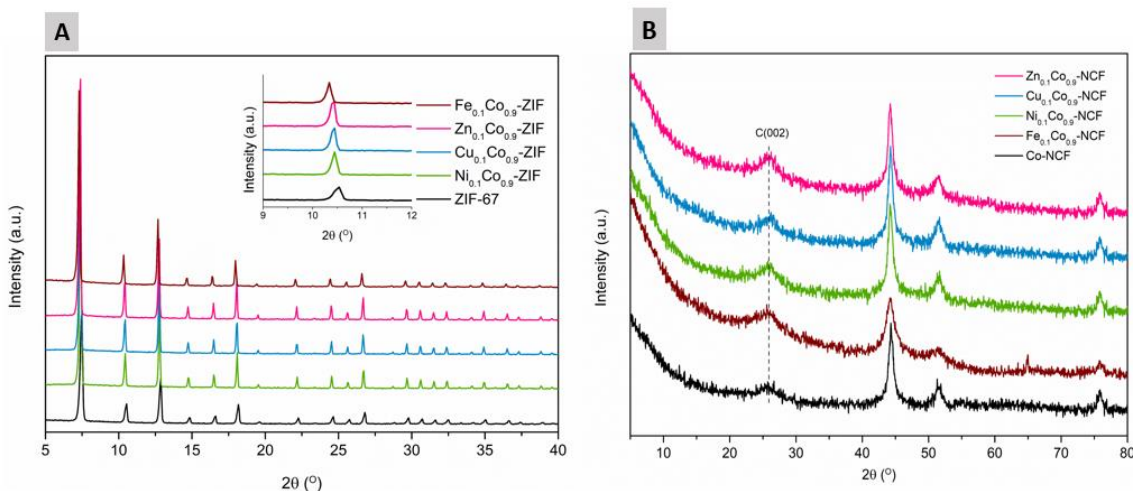


Figura 5. Difractogramele materialelor bimetalice $M_{0.1}Co_{0.9}$ -ZIFs (A) și $M_{0.1}Co_{0.9}$ -NCFs (B)

Reacția de hidrogenare a FAL poate avea loc la gruparea aldehidică și/sau la nucleul furanic, împreună cu reacții de hidroxigenare sau desfacere de ciclu, în funcție de presiunea de hidrogen, solvent, temperatură și natura catalizatorului [57]. Astfel, testele catalitice inițiale s-au concentrat pe optimizarea parametrilor de reacție. Temperatura și presiunea de hidrogen au un efect important asupra selectivității la produși și conversia FAL; la 100°C, o presiune de H_2 de 15 bari și etanol ca solvent, formarea de produși secundari poate fi puternic inhibată, asigurând în același timp o conversie bună. Solventul, pe de altă parte, este un factor critic în hidrogenarea

FAL la FOL. Contrar așteptărilor, alcoolii au depășit eficiența solvenților polari aprotici și nepolari, contribuind la o selectivitate în FOL mai mare de 97%.

Toți catalizatorii preparați au fost testați în condiții optimizate de reacție (Tabelul 2). Rezultatele catalitice au arătat că prezența dopanților au un efect semnificativ asupra eficienței catalitice a $M_{0.1}Co_{0.9}$ -NCF. Pentru probele $Ni_{0.1}Co_{0.9}$ -NCF și $Fe_{0.1}Co_{0.9}$ -NCF, a fost înregistrată o îmbunătățire majoră a conversiei FAL și selectivității la FOL (Tabelul 2, liniile 2 și 3). Probele $Cu_{0.1}Co_{0.9}$ -NCF și $Zn_{0.1}Co_{0.9}$ -NCF au condus la conversii mai mici (Tabelul 2, liniile 4 și 5) în timp ce selectivitatea la FOL a scăzut în favoarea formării de acetali și dioli.

Pentru seria $M_{0.1}Co_{0.9}$ -NPC s-au înregistrat conversii ridicate de FAL și selectivități relativ constante la FOL (Tabelul 2, liniile 6-10). Aceste rezultate au fost atribuite cantităților mai mari de Co existente în aceste probe, efectul dopantului neputând fi pus în evidență. Doar în cazul $Fe_{0.1}Co_{0.9}$ -NPC, conversia (51.7%) și selectivitatea scăzută la FOL (86.9%) pot fi asociate cu dimensiunea mai mare a particulelor de fier.

Tabelul 2. Rezultatele catalitice în hidrogenarea FAL către FOL

Linie	Catalizator	X_{FAL} (%)	S (%)			
			FOL	THFOL	Acetal	Alții
1	Co-NCF	84.4	99.5	0.5	0	0
2	$Fe_{0.1}Co_{0.9}$ -NCF	99.9	99.4	0.6	0	0
3	$Ni_{0.1}Co_{0.9}$ -NCF	95.0	97.0	1.3	1.1	0.6
4	$Cu_{0.1}Co_{0.9}$ -NCF	78.8	88.9	0	0	11.1
5	$Zn_{0.1}Co_{0.9}$ -NCF	69.0	64.3	0	18.7	17.0
6	Co-NPC	99.5	96.4	1.9	0	1.7
7	$Fe_{0.1}Co_{0.9}$ -NPC	51.7	86.9	0.3	12.8	0
8	$Ni_{0.1}Co_{0.9}$ -NPC	99.7	96.6	1.8	0	1.6
9	$Cu_{0.1}Co_{0.9}$ -NPC	98.5	97.0	1.6	0	1.4
10	$Zn_{0.1}Co_{0.9}$ -NPC	89.3	97.4	1.0	1.6	0

Condiții de reacție: 1 mmol FAL, 20 mg catalizator, 15 bar H_2 , 3h, 100°C, 4 ml EtOH.

Alții: 1,5-pentandiol, 1,4-pentandiol, 1,2-pentandiol, hemiacetal

6. Parte experimentală: reactivi, metodologii, instrumentație

Acest capitol prezintă în detaliu toate metodologiile de sinteză aplicate, tehnicile de caracterizare utilizate, condițiile de testare catalitică și metodele de analiză și cuantificare a produșilor de reacție.

Catalizatorii MOF pe bază de Co au fost preparați în condiții solvotermale, utilizând $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ sau Co_3O_4 ca precursori metalici și liganzii organici 2-metilimidazol (2mim) și acidul 1,3,5-benzentricarboxilic (H_3BTC). Sintezele au fost realizate în autoclave de oțel inoxidabil cu interior de teflon, utilizând diferite temperaturi și modulatori pentru a induce morfologii ale particulelor variate.

Precursorii bimetalici ZIF s-au obținut în condiții similare, prin utilizarea mai multor rapoarte între dopanți și cobalt. Apoi, materialele carbonice bimetalice dopate cu azot (NPCs) și rețelele carbonice nanostructurate bimetalice dopate cu azot (NCFs) au fost obținute prin tratamentul termic al precursorilor ZIF în flux constant de argon. Pentru seria NCF, sunt descrise etapele suplimentare de acoperire cu SiO_2 și îndepărtarea post-carbonizare a acesteia.

Caracterizarea completă a catalizatorilor s-a efectuat prin utilizarea mai multor tehnici, precum: XRD, DRIFT, FTIR, Raman, măsurători de adsorpție-desorpție de N_2 , CO_2 - și NH_3 -TPD, TG-DTA, analiză elementală, XPS, SEM-EDX, ICP-OES.

Testele catalitice au fost efectuate în autoclave din oțel inoxidabil, utilizând diferite cantități de substrat (HMF sau FAL) și catalizator, diferite tipuri de solvent, oxidanți (de exemplu, TBHP) și surse de hidrogen (de exemplu, hidrogen molecular) precum și diferite temperaturi și timpi de reacție. Înainte de analiză, produșii de reacție izolați au fost silanizați cu un amestec de 1% trimetilclorosilan în 99% N,O-bis(trimetilsilil)-trifluoroacetamidă (BSTFA:TMCS, procente de masă), diluați cu acetat de etil și analizați prin cromatografie de gaze cu detecție prin ionizare în flacără (GC-FID). Identificarea produșilor s-a realizat prin cromatografie de gaze cuplată cu spectrometrie de masă (GC-MS).

7. Concluzii generale și perspective de viitor

Compușii furanici proveniți din biomasă au devenit molecule esențiale în tranziția către o dezvoltare mai sustenabilă a industriei chimice. Proveniți din fracții lignocelulozice distincte (adică hexoze și pentoze), FAL și HMF sunt două dintre cele mai versatile molecule platformă disponibile. Structura lor bogată în grupări funcționale cu oxigen poate facilita producerea unui număr extins de compuși chimici. Cu toate acestea, transformarea selectivă a FAL și HMF în compușii doriți necesită abordări catalitice pentru a crește productivitatea și a minimaliza reacțiile secundare.

În acest context, studiile prezentate în această lucrare de doctorat au explorat în mod colectiv modul în care MOF-urile, ca o clasă de materiale hibride, precum și materialele carbonice derivate din acestea, pot fi proiectate rațional pentru a cataliza transformarea compușilor furanici proveniți din biomasă. În ansamblu, aceste studii evidențiază flexibilitatea structurală și funcțională a MOF-urilor, robustețea derivaților carbonici și efectul sinergic dintre cobalt și alte metale ca elemente-cheie în proiectarea de sisteme catalitice eficiente capabile să opereze în condițiile solvotermale necesare valorificării biomasei.

În esență, prezenta teză de doctorat oferă contribuții originale în domeniu, demonstrând că MOF-urile pe bază de cobalt și materialele carbonice derivate din acestea constituie o clasă de catalizatori foarte adaptabilă pentru valorificarea compușilor furanici. Prin sinteză controlată, structurare ierarhică și o incorporare strategică a metalelor, aceste materiale pot fi optimizate pentru a atinge activitate, selectivitate și stabilitate ridicată în transformarea moleculelor platformă furanice la produși cu valoare adăugată.

Deși studiile realizate în cadrul tezei de doctorat au oferit investigații amănunțite, perspectivele pentru cercetări viitoare rămân deschise. Aplicabilitatea ridicată a $\text{Fe}_x\text{Co}_y\text{-NCF}$ deschide posibilitatea exploatarea altor reacții pentru compuși furanici, precum aminarea reductivă, condensarea sau deschiderea selectivă a nucleului furanic, precum și a altor tipuri de molecule platformă provenite din biomasă, ca de exemplu acizii succinic și levulinic sau polialcoolii alifatici. De asemenea, stabilizarea speciilor Fe-N_x din acești catalizatori constituie o altă direcție de cercetare. Și în cele din urmă, pentru a oferi o perspectivă tehnologică mai amplă,

integrarea acestor tipuri de catalizatori în sisteme în flux continuu reprezintă o oportunitate deosebit de atractivă.

Rezultatele experimentale ale tezei de doctorat pot fi regăsite în următoarele articole:

1. M. Bordeiasu, A. Ejsmont, J. Goscianska, B. Cojocaru, V. I. Parvulescu, S. M. Coman, Catalytic oxidation of biomass-derived 5-hydroxymethylfurfural to 5-hydroxymethyl-2-furancarboxylic acid by Co-based MOFs, Appl. Catal. A.-Gen, 2023, 657, 119147. (IF = 4.8)
2. M. Bordeiasu, J. Goscianska, R. Panek, A. Nicolaev, B. Jurca, V. I. Parvulescu, S. M. Coman, Magnetic Fe,Co-Nanocarbon Frameworks Derived from Fe-Doped Zeolitic Imidazolate Framework-67 as Highly Active Catalysts for 5-Hydroxymethylfurfural Oxidation, ChemSusChem, 2025, 18, e202500678. (IF = 6.6)
3. M. Bordeiasu, J. Goscianska, A. Nicolaev, S. A. Nicolae, M. C. Istrate, B. Cojocaru, B. Jurca, V. I. Parvulescu, S. M. Coman, Iron as an Efficient Dopant in Co-N-Carbon Frameworks for Highly Selective Furfural Hydrogenation, Appl. Catal. A.-Gen, 2026, 725, 121138. (IF = 4.8)

Bibliografie selectivă:

1. S. Fernando *et al.*, Energy Fuels, 2006, 20, 1727-1737
2. D. W. Rackemann & W. O. S. Doherty, Biofuel Bioprod. Biorefin., 2011, 5, 198-214
3. F. Cherubini *et al.*, Biofuel Bioprod. Biorefin., 2009, 3, 534-546
4. H. Jørgensen *et al.*, Biofuel. Bioprod. Biorefin., 2007, 1, 119-134
5. R.-J. van Putten *et al.*, Chem. Rev., 2013, 113, 1499-1597
6. L. T. Mika *et al.*, Chem. Rev., 2018, 118, 505-613
7. H. Hirai, J. Macromol. Sci. A, 1984, 21, 1165-1179
8. Y.-Z. Qin *et al.*, Green Chem., 2015, 17, 3718-3722
9. A. C. Braisted *et al.*, J. Am. Chem. Soc., 2003, 125, 3714-3715
10. N. S. Gould *et al.*, ChemCatChem, 2020, 12, 2106-2115
11. G.D. Yadav & R. V. Sharma, Appl. Catal. B: Environ., 2014, 147, 293-301
12. J.-P. Lange, Catal. Today, 2024, 435, 114726
13. A. Tampieri *et al.*, Appl. Catal. B: Environ., 2021, 282, 119599
14. A. Tirsoaga *et al.*, Appl. Catal. B: Environ., 2020, 278, 119309
15. M. J. Gilkey & B. Xu, ACS Catalysis, 2016, 6, 1420-1436
16. M. Sajid *et al.*, Green Chem., 2018, 20, 5427
17. P. L. Arias *et al.*, Catal. Sci. Technol., 2020, 10, 2721-2757
18. R. Ahorsu *et al.*, Ind. Eng. Chem. Res., 2021, 60, 18612-18626
19. H.-C. Zhou *et al.*, Chem. Rev., 2012, 112, 673-674
20. H. Daglar & S. Keskin, Coord. Chem. Rev., 2020, 422, 213470
21. Y. Zhang *et al.*, AIChE J., 2023, 69, e17890
22. J. Tan *et al.*, Catalysts, 2024, 14, 929
23. Q. Yuan *et al.*, J. Mol. Catal. A Chem., 2015, 406, 58-64
24. A. Franco *et al.*, Appl. Mater. Today, 2024, 39, 102266
25. D. de la Flor *et al.*, J. Catal., 2021, 401, 27-39
26. G. Morales *et al.*, Fuel, 2023, 339, 127465
27. K. Zhang *et al.*, ACS Sustain. Chem. Eng., 2022, 10, 10286-10293
28. X. Li *et al.*, Appl Catal. A-Gen, 2019, 575, 152-158
29. A. Howarth *et al.*, Nat. Rev. Mater., 2016, 1, 15018

30. J. Wang *et al.*, *Nanoscale*, 2020, 12, 4238-4268
31. H. Konnerth *et al.*, *Coord. Chem. Rev.*, 2020, 416, 213319
32. Y.-Z. Chen *et al.*, *Coord. Chem. Rev.*, 2018, 362, 1-23
33. G. Srinivas *et al.*, *Energy Environ. Sci.*, 2014, 7, 335-342
34. T. Wang *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, 2018, 140, 6130-6136
35. A. Ejsmont *et al.*, *J. Colloid Interface Sci.*, 2024, 653, 1326-1338
36. R. Fang *et al.*, *Green Chem.*, 2016, 18, 3152-3157
37. Y. Shang *et al.*, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2020, 59, 6532-6542
38. Y. Feng *et al.*, *J. Catal.*, 2020, 381, 570-578
39. P. Wang *et al.*, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2024, 28, e202400642
40. Z.-F. Li *et al.*, *Mol. Catal.*, 2022, 518, 112092
41. H. Xia *et al.*, *Inorg. Chem. Commun.*, 2021, 133, 108894
42. W. Zhong *et al.*, *ACS Catal.* 2015, 5, 1850-1856
43. C. Wang *et al.*, *Chem*, 2020, 6, 19-40
44. M. Huai *et al.*, *ChemCatChem*, 17, 2025, e202401651
45. Y. Wu *et al.*, *Sci. China Chem.*, 2022, 65, 2450-2461
46. H. Pan *et al.*, *Cryst. Growth Des.*, 2020, 20, 6689-6690
47. M. El Fergani *et al.*, *Catal. Today*, 2022, 405- 406, 267-276
48. T. Pasini *et al.*, *Green. Chem.*, 2011, 13, 2091-2099
49. S. Yuan *et al.*, *Adv. Mater.*, 2018, 30, 1704303
50. H. Wang *et al.*, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2020, 12, 34021
51. C. H. Choi *et al.*, *Energy Environ. Sci.*, 2018, 11, 3176-3182
52. C. H. Choi *et al.*, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2015, 54, 12753-12757
53. C. H. Choi *et al.*, *ACS Catal.*, 2016, 6, 3136-3146
54. P. Krokidas *et al.*, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2018, 20, 4879-4892
55. L. Shang *et al.*, *Adv. Mater.*, 2016, 28, 1668-1674
56. Q. Lu *et al.*, *ACS Catal.*, 2022, 12, 1364-1374
57. J.-J. Tan *et al.*, *J. Fuel. Chem. Technol.*, 2021, 49, 780-790