

Teză de doctorat

CATALIZATORI DE TIP HIDROXIZI DUBLI LAMELARI PENTRU SINTEZA ORGANICĂ FINĂ

Doctorand: Stamate Alexandra-Elisabeta
Conducător de doctorat: Prof. Dr. Habil. Marcu Ioan-Cezar

Rezumat

Hidroxizii dubli lamelari, o clasă de argile anionice, au stârnit frecvent curiozitatea comunității științifice datorită structurii lor lamelare distincte și a versatilității compoziției. Crearea solidelor de tip hidroxid dublu lamelar, cu compoziții diferite de cationi sau anioni și urmărirea modului în care aceste modificări influențează proprietățile structurale, texturale și catalitice ale materialelor sunt obiectivele principale ale tezei de față. Proprietățile structurale și texturale au fost analizate folosind diverse tehnici, în timp ce performanța catalitică a fost verificată în diferite sinteze organice fine.

Partea originală a tezei debutează cu studiul privind influența metodei de preparare – co-precipitare și mecanochimică – asupra proprietăților fizico-chimice și a activității catalitice a structurilor de tip LDH modificate cu Ce, având o parte din cationii trivalenți de aluminiu înlocuiți cu ceriu. Hidroxizii dubli lamelari rezultați precum și oxizii corespunzători au fost testați catalitic în diferite tipuri de reacții de condensare: mai întâi, în reacția de autocondensarea a ciclohexanonei și apoi în condensarea Claisen-Schmidt, în urma căreia se obțin compuși aparținând clasei flavonoidelor, și anume calcone și flavone. Ruta mecanochimică de preparare a permis eliminarea unor pași, echipamente și consum de energie, necesare în metoda de co-precipitare. Compușii sintetizați au prezentat structură de tip hidrotalcit, așa cum au arătat măsurătorile XRD, indiferent de metoda de preparare utilizată. Cu toate acestea, în afară de o fază de dioxid de ceriu minoră prezentă în ambele solide obținute, în materialul preparat prin co-precipitare apare o fază secundară suplimentară, identificată ca fiind oxicarbonat de ceriu.

Oxidul derivat din materialul LDH preparat prin metoda mecanochimică prezintă o suprafață specifică mai mare, densitate mai mică, bazicitate mai mare și aciditate mai scăzută în comparație cu cel obținut din LDH preparat prin co-precipitare.

Materialele de tip LDH au activități comparabile în auto-condensarea ciclohexanonei, dar semnificativ mai scăzute în comparație cu oxizii lor corespunzători. Dintre aceștia din urmă, oxidul preparat prin metoda mecanochimică a fost puțin mai activ decât omologul său obținut prin co-precipitare. În toate cazurile, produsul de mono-condensare 2-ciclohexilidenciclohexanona a fost principalul produs de reacție, cu selectivități de 76-84% pentru catalizatorii de tip LDH și 86-88% pentru oxizii micști derivați din aceștia. Oxidul preparat mecanochimic a arătat o stabilitate bună pe parcursul a patru cicluri de reacție.

În reacțiile de condensare Claisen-Schmidt, catalizatorul de tip oxid mixt preparat mecanochimic s-a dovedit a fi mai eficient decât omologul său obținut prin co-precipitare, evident datorită numărului mai mare de centri bazici. Ambii oxizi prezintă o selectivitate bună pentru produsul de reacție dorit, dar catalizatorul de tip oxid mixt preparat mecanochimic este puțin mai selectiv la calcone și flavone.

Solidul LDH anterior care conține ceriu preparat prin co-precipitare a fost modificat în continuare cu oxid de grafenă (GO), rezultând un compus de tip sandwich. Compozitele LDH-GO având concentrații diferite de GO în intervalul 5-25 % (% masă) au fost testate drept catalizatori în alte două transformări organo-chimice: condensarea Knoevenagel între benzaldehidă și dietil malonat și reacția tandem de oxidare aerobă a alcoolului benzilic urmată de condensarea benzaldehidei obținute cu benzoilacetonitrilul. Co-precipitarea $Mg_3Al_{0.75}Ce_{0.25}$ -LDH în prezența unei suspensii de oxid de grafenă a condus la compozite de tip HT3Ce-xGO cu cristalinitate crescută, așa cum este indicat de analiza XRD. De asemenea, difractogramele compozitelor nu au pus în evidență alte impurități în afară de faza de CeO_2 . Spectroscopia Raman a evidențiat existența oxidului de grafenă în materiale hibride, iar imaginile SEM au demonstrat gruparea particulelor elementare fie sub formă de structuri plimorfe stratificate, particule compozite cu aspect ovoidal sau aglomerate cubice, cantitatea de particule ovoidale crescând cu creșterea conținutului de oxid de grafenă. Folosind drept catalizatori solidele nemodificate de tip HT3Ce și GO, conversiile obținute au fost mai degrabă scăzute în comparație cu cele ale materialelor hibride. Pe de altă parte, a fost observat un efect de sinergie între materialele părinte LDH și GO din compozitele HT3Ce-xGO, ceea ce a condus la o activitate catalitică îmbunătățită. În condensarea Knoevenagel, activitatea catalitică a hibridilor a crescut odată cu conținutul de GO până la o cantitate optimă corespunzătoare sistemului HT3Ce-15GO, apoi a scăzut de îndată ce a crescut conținutul de oxid de grafenă. În

cazul reacției în tandem, conversia alcoolului benzilic a fost mai mare pentru sistemele hibride HT3Ce-xGO în comparație cu materialele LDH și GO, aceasta din urmă fiind complet inactivă.

Pentru a observa efectul asupra performanței catalitice a materialelor hibride ce conțin oxid de grafenă și LDH, nu doar când este introdus în stratul brucitic Mg3Al un alt cation cum ar fi ceriu, ci și când spațiul interlamelar este modificat și cu alți anioni, ca molibdatul, s-a realizat obținerea unor compozite care pe lângă Mg3Al-LDH și GO în domeniul 5-25 % (% masă), conțin și anioni de tip molibdat. Solidele au fost testate, ca în cazul precedent, în reacția în cascadă oxidare-condensare Knoevenagel. În comparație cu hibridii HT3Ce-xGO, în care stratul brucitic a fost modificat cu un alt cation, i.e. ceriu, situația s-a schimbat când spațiul interlamelar din LDH a fost modificat cu molibdat, și anume, conversia a crescut odată cu creșterea concentrației GO.

Pentru a deschide noi perspective în proiectarea rațională a sistemelor catalitice bifuncționale eficiente, au fost preparate mai multe solide prin inserarea în straturile brucitice a diferiți cationi metalici având rapoarte molare diferite. Studiul a implicat sinteza hidroxizilor dubli lamelari multicationici de tip MgNi(Cu)Al folosind metoda co-precipitării. Practic, au fost preparate trei serii de catalizatori, având următoarele formule generale: $Mg_{1.2}Ni_aCu_bAl(OH)_6(CO_3)_{0.5}$ ($a+b=0.8$), $Mg_{0.8}Ni_cCu_dAl(OH)_6(CO_3)_{0.5}$ ($c+d=1.2$) și $M_2Al(OH)_6(CO_3)_{0.5}$ (unde M este Ni sau Cu). Toate cele trei serii au fost caracterizate și testate catalitic în reacția în cascadă oxidare-condensare Knoevenagel. Formele calcinate corespunzătoare seriilor $Mg_{1.2}Ni_aCu_bAl(OH)_6(CO_3)_{0.5}$ ($a+b=0.8$) și $M_2Al(OH)_6(CO_3)_{0.5}$ (unde M este Ni sau Cu) au fost, de asemenea, testate în reacția de oxidare Payne a ciclohexenei. Pentru probele de LDH modificate cu nichel și cupru, conversia alcoolului și randamentul pentru produsul dorit au variat odată cu creșterea cantității de nichel: o cantitate mai mare de Ni a condus la creșterea valorilor conversiei și randamentului. Se poate susține că toate materialele au acționat drept catalizatori bifuncționali.

În cazul oxizilor micști derivați din hidrotalciți, rezultatele catalitice în reacția de oxidare Payne au arătat că cea mai mare conversie a ciclohexenei se obține pentru compusul care conține atât cationi de nichel, cât și de cupru, sugerând existența unei sinergii între cei doi cationi divalenti.

Pentru a verifica importanța cuprului inserat în straturile de tip brucit ale structurii LDH, au fost create materiale care conțin cobalt în loc de cupru. Astfel, trei serii având următoarele formule generale $Mg_{1.2}Ni_aCo_bAl(OH)_6(CO_3)_{0.5}$ ($a+b=0.8$), $Mg_{0.8}Ni_cCo_dAl(OH)_6(CO_3)_{0.5}$ ($c+d=1.2$) și $M_2Al(OH)_6(CO_3)_{0.5}$ (unde M este Ni sau Co) au fost preparate și testate drept catalizatori în reacția

în cascadă oxidare-condensare Knoevenagel. Rezultatele obținute au fost inferioare în comparație cu solidele care conțin cupru.