

UNIVERSITATEA “BABES – BOLYAI” CLUJ NAPOCA
FACULTATEA DE CHIMIE SI INGINERIE CHIMICA

**Studiul catalizatorilor metal pe suport prin schimb
izotopic H/D**

– rezumatul tezei –

Doctorand

Mihaiela Diana Lazăr

Comisia:

Președinte:

Conf. Dr. Cornelia Majdik–Decan Facultatea
de Chimie și Inginerie Chimică Cluj Napoca

Conducător Științific:

CS I Dr. Damian Axente – INCDTIM Cluj
Napoca

Referenți:

Prof. Dr. Liana Mureșan – Facultatea
de Chimie și Inginerie Chimică Cluj Napoca

Conf. Dr. Ing. Rodica Zăvoianu – Facultatea de
Chimie, Universitatea București

CS I Dr. Ing. Valer Almășan – INCDTIM Cluj
Napoca

Cluj Napoca

2010

CUPRINSUL TEZEI

Introducere.....	3
Capitolul 1	
Proprietățile catalitice ale aurului în reacțiile cu participarea hidrogenului. Migrarea hidrogenului de pe metal pe suport. Adsorbția și reacțiile moleculelor H ₂ și O ₂ pe suprafața aurului masiv.....	5
1.1 Activitatea catalitică a nanoparticulelor de Au dispersate pe suport.....	6
1.2 Activitatea catalizatorilor de Au/suport în reacțiile cu participarea hidrogenului.....	12
1.3 Adsorbția și reacțiile moleculelor de H ₂ și O ₂ pe suprafața aurului masiv.....	15
1.4 Adsorbția izonitrilor pe suprafața aurului masiv.....	17
1.5 Migrarea hidrogenului de pe metal pe suport.....	18
Capitolul 2	
Catalizatori de Au/suport activi în reacțiile de schimb izotopic H/D.....	24
2.1 Prepararea catalizatorilor nanostructurați de aur depus pe suport oxidic.....	25
2.2 Caracterizarea catalizatorilor de aur dispersați pe oxizi.....	30
2.3 Activitatea catalizatorilor nanostructurați de Au/oxid în reacția de schimb izotopic H ₂ /D ₂ O.....	41
2.4 Reacția de schimb izotopic H ₂ /D ₂ . Migrarea (spillover) hidrogenului de pe metal pe suport.....	46
2.5 Determinarea cantității de hidrogen care migrează de pe metal pe suport în catalizatorii de tipul Au/oxizi cu ajutorul schimbului izotopic H/D.....	57
Capitolul 3	
Aurul masiv – catalizator pentru reacțiile izonitrilor, aminelor și oxigenului.....	69
3.1 Adsorbția și stabilitatea alchil izonitrililor pe aur.....	70
3.2 Reacțiile alchil izonitrilor cu aminele primare catalizate de Au metalic.....	80
3.3 Reacțiile alchil izonitrilor cu aminele secundare catalizate de Au metalic.....	95
3.4 Dehidrogenarea și cuplarea aminelor catalizată de aurul metalic și aurul depus pe suport oxidic.....	102
Concluzii.....	110
Bibliografie.....	114

Cuvinte cheie: catalizatori de aur, chemosorbția hidrogenului pe aur, schimb izotopic H/D, monostrat de izonitril, carbodiimide, uree substituita la azot, imine

INTRODUCERE

Aurul, metalul cel mai prețuit de omenire de-a lungul întregii sale existențe, își datorează faima și valoarea unor proprietăți fizico – chimice speciale: nu se oxidează în aer, nu este atacat de majoritatea acizilor și bazelor, nu reacționează cu poluanții obișnuiți și nici cu substanțele organice și anorganice prezente în mediul înconjurător. Suprafața aurului metalic masiv nu poate chemosorbi, deci activa catalitic, molecule de tipul hidrogenului, oxigenului, oxizilor de carbon, oxizilor de azot sau hidrocarburilor, care sunt compușii cei mai des întâlniți în procese catalitice industriale. Aceasta, datorită faptului că are stratul 5d completat cu 10 electroni, neavând orbitali d vacanți, posibil a fi implicați în procesele de chemosorbție. Dacă aurul este adus în stare nanostructurată, cu dimensiuni ale particulelor mai mici de 5 – 7 nm, uniform dispersate pe un suport potrivit, dobândește proprietăți catalitice uimitoare. Astfel, poate cataliza reacții de oxidare (în special ale CO) la temperaturi mai mici de 0°C, dar poate la fel de bine să catalizeze reducerea oxizilor de azot, reacția CO cu vapori de apă, sau hidrogenarea moleculelor organice.

Obiectivul lucrării de față este de a studia capacitatea aurului nanostructurat și masiv, de a activa catalitic molecule mici, cu legătură covalentă nepolară de tipul H₂ și O₂.

Lucrarea este structurată pe trei capitole. Primul capitol este un studiu de literatură, prezentând rezultatele obținute până acum în domeniile abordate în teză. Capitolul 2 și 3 prezintă rezultatele cercetărilor proprii întreprinse în studiul catalizatorilor de aur. Lucrarea se încheie cu concluziile desprinse din cercetările efectuate și cu citările bibliografice folosite în text.

CAPITOLUL 1

Proprietățile catalitice ale aurului în reacțiile cu participarea hidrogenului. Migrarea hidrogenului de pe metal pe suport. Adsorbția și reacțiile moleculelor H₂ și O₂ pe suprafața aurului masiv

Explicațiile privind activitatea deosebită a nanoparticulelor de aur în diverse reacții, iau în discuție în principal următorii factori: (i) efectul dimensiunii particulelor de aur; (ii) influența metodei de preparare; (iii) efectul suportului și/sau aditivilor; și (iv) natura centrilor catalitic activi în nanoparticulele de aur [10], [13].

Activitatea catalizatorilor de Au/suport în reacțiile cu participarea hidrogenului este inferioară celei a catalizatorilor pe bază de nichel, sau metale platinice, în principal din cauza capacității scăzute a aurului de a chemosorbi hidrogenul. Totuși catalizatorii de Au/suport se bucură de atenție și pentru acest tip de reacții, deoarece sunt foarte selectivi în hidrogenările parțiale, din acest punct de vedere fiind mult superiori nichelului sau platinei. Dintre procesele catalitice în care este implicat hidrogenul și aurul am prezentat în acest capitol, rezultatele obținute până acum în experimentele de chemosorbție a hidrogenului pe Au/suport, studiul reacției de schimb izotopic H/D catalizată de Au/suport și, doar pe scurt, principalele rezultate obținute în alte reacții de hidrogenare.

Aurul masiv, în volum, nu poate chemosorbi hidrogenul molecular sub nici o formă, la temperaturi interesante din punct de vedere catalitic. Experimentele de chemosorbție a oxigenului pe aurul masiv au dus la concluzia că, fel ca în cazul H₂, nici O₂ nu se chemosorbe în cantități detectabile pe aur, indiferent de forma în care acesta se prezintă, la temperaturi apropiate de temperatura camerei [52], [53]. Singurul tip de molecule despre care putem afirma cu certitudine că se chemosorb și formează monostraturi stabile pe suprafața aurului sunt cele care posedă grupări funcționale cu electroni suficient de reactivi pentru a putea fi donați aurului, de tipul: SH, CN, NC, N=N, S-S, etc.

CAPITOLUL 2

Catalizatori de Au/suport activi în reacțiile de schimb izotopic H/D

Obiectivul prezentului capitol îl constituie studiul proceselor pe care le suferă hidrogenul pe suprafața catalizatorilor nanostructurați de Au/oxid. Metoda de studiu aleasă este schimbul izotopic H/D pe care îl vom folosi în două reacții diferite: (i) reacția dintre D_2O și H_2 și (ii) reacția dintre H_2 și D_2 . Prima, este o reacție test, utilizată pentru studiul catalizatorilor de tipul metal/oxid, deoarece hidrogenul este adsorbit și activat numai de către metal și apa de către oxid. Avem avantajul pe de o parte, de a avea pe metal numai hidrogen, și pe de altă parte, de a putea urmări procesele care au loc datorită folosirii apei grele. Avantajul celei de-a doua reacții este că pe suprafața catalitică avem numai specia chimică de interes, și existența celor doi izotopi face posibilă urmărirea proceselor de suprafață care apar.

2.1 Prepararea catalizatorilor nanostructurați de aur depus pe suport oxidic

Metoda de preparare aleasă pentru obținerea catalizatorilor nanostructurați de Au/oxizi, este depunerea – precipitarea cu uree (DP) [82]. Aceasta a dat rezultate foarte bune atât din punct de vedere al structurii și proprietăților catalizatorilor preparați, cât și al reproductibilității. Metoda constă în depunerea aurului pe suport prin precipitarea acestuia dintr-un compus solubil aflat în soluție – $H[AuCl_4]$ – cu ajutorul ionilor OH generați treptat în sistem prin descompunerea ureei în soluție apoasă la $80^\circ C$. Catalizatorii preparați în acest fel sunt următorii: Au/ Al_2O_3 , Au/ TiO_2 , Au/ ZrO_2 , Au/ CeO_2 , Au/ Cr_2O_3 , Au/ SiO_2 . În cazul aurului depus pe oxid de siliciu s-au mai preparat doi catalizatori și anume: Au/ SiO_2 (SG) obținut prin DP pe un suport de xerogel de oxid de siliciu preparat prin metoda sol – gel [86], și Au/ SiO_2 (IMP) obținut prin impregnare. Toți catalizatorii au fost calcinați în aer, la $300^\circ C$.

2.2 Caracterizarea catalizatorilor de aur dispersați pe oxizi

Proprietățile determinate pentru catalizatorii de Au/oxid preparați de noi sunt: dimensiunea nanoparticulelor de aur, structura locală a nanoparticulelor de aur, aria suprafeței totale, aria suprafeței metalice și concentrația metalului.

2.2.1 Determinarea mărimii nanoparticulelor de aur dispersate pe suportul oxidic

Datorită dependenței directe existente între dimensiunea nanoparticulelor de aur și proprietățile lor catalitice, evaluarea cât mai corectă a acestei mărimi reprezintă obiectivul cel mai important al caracterizării catalizatorilor de aur nanostructurați. Metoda folosită de noi a fost difracția de raze X, care pe lângă mărimea cristalitelor metalice oferă și o serie de alte informații conexe legate de structura acestora. Măsurătorile de XRD s-au făcut pe un difractometru de raze X în geometrie Bragg – Bretano, cu lungimea de undă a radiației incidente de 1,5406 Å și detector de NaI. Scanarea probei s-a făcut sub un unghi de difracție 2θ , variind între 20° și 80° . Pentru procesarea spectrelor am folosit metoda transformatei Fourier pentru liniile de difracție (111), (200), (220) și (113) ale aurului [89]. Parametrii rezultați în urma calculului sunt: dimensiunea cristalitelor (d_{eff}), microtensiunile rețelei cristaline (MT) și probabilitatea de defecte a rețelei (PDR). Tabelul 2.1 conține rezultatele obținute în urma procesării spectrelor de difracție. Dimensiunea cristalitelor variază foarte mult în funcție de natura suportului. Dacă pentru catalizatorii având ca suport oxidul de aluminiu, de ceriu și de titan cristalitele de aur au dimensiuni sub 4 nm pentru cei depuși pe oxidul de zirconiu sau de crom dimensiunile acestora sunt de trei – patru ori mai mari. Se constată că în cazul oxidului de siliciu cristalitele obținute prin ambele metode de preparare sunt mari.

Atât pentru catalizatorii de Au/SiO₂ cât și pentru Au/ZrO₂ se observă valori diferite ale dimensiunilor de cristalite pentru diversele plane de cristalizare (uneori de la simplu la dublu) ceea ce denotă o formă neregulată a nanoparticulelor dispersate pe suport [92].

Tabelul 2.1. Parametrii obținuți în urma analizei XRD a probelor de catalizatori de aur nanostructurați [92].

Nr proba	Catalizatorul	Linia de difracție	d_{ef} (nm)	d_m (nm)	MT x 10 ⁻⁵	PDR (%)
1	Au/SiO ₂ (DP)	(111)	18,1	14	1,12	0,72
		(200)	15,0		1,51	0,96
		(220)	11,0		1,10	1,32
2	Au/SiO ₂ (IMP)	(111)	19,2	12	1,44	1,28
		(200)	7,4		1,74	1,70
		(220)	11,1		1,10	1,32
3	Au/SiO ₂ (SG)	(111)	19,6	13	-	-
		(200)	13,6		-	-
		(220)	13,1		-	-
4	Au/ZrO ₂	(111)	21,2	7,5	0,06	0,12
		(200)	14,2		0,82	0,54
5	Au/Cr ₂ O ₃	(200)	15,2	8,4	0,10	0,35
6	Au/TiO ₂	(111)	3,8	4	8,10	5,73
7	Au/CeO ₂	(111)	3,2	3,5	11,29	5,92
8	Au/Al ₂ O ₃	(113)	2,7	3,2	12,10	5,97

d_{ef} – dimensiunea cristalitelor; d_m – dimensiunea medie a cristalitelor; MT microtensiunile rețelei cristaline; PDR – probabilitatea de defecte a rețelei

Microtensiunile rețelei și probabilitățile de defecte sunt corelate cu dimensiunea de cristalite, astfel pentru cristalitele mici acestea au valori mari și invers. Pentru catalizatorii de Au/CeO₂ și Au/TiO₂ care au dimensiuni ale particulelor similare, diferențele de microtensiuni sunt induse de natura diferită a suportului.

2.2.2 Determinarea structurii locale a cristalitelor de aur prin absorbție de raze X

Când energia radiației X incidente pe o suprafață este mai mare decât energia de legătură a atomilor constituenți ai suprafeței, un foton este absorbit și un fotoelectron este emis. Electronul emis de către atomul central este împrăștiat de către toții atomii din vecinătatea lui, așa că, analizând fluxul de electroni rezultat, se obțin informații legate de tipul, numărul și poziția atomilor în rețea. Deoarece unda electronică se atenuează foarte repede, efectul observat este unul local, obținându-se informații despre atomii din prima și a doua sferă de coordonare a unui atom din rețeaua cristalină. Informațiile structurale care se obțin prin prelucrarea acestor spectre de absorbție de raze X (XAS) sunt: numărul de atomi din prima (N)₁,

respectiv a doua (N_2) sferă de coordinare, distanța dintre atomii din rețeaua cristalină și energia de legătură a atomilor în rețea.

Rezultatele sunt prezentate în Figura 2.1, Aceasta conține pe lângă N_1 și N_2 , și dimensiunea cristalitelor d_m .

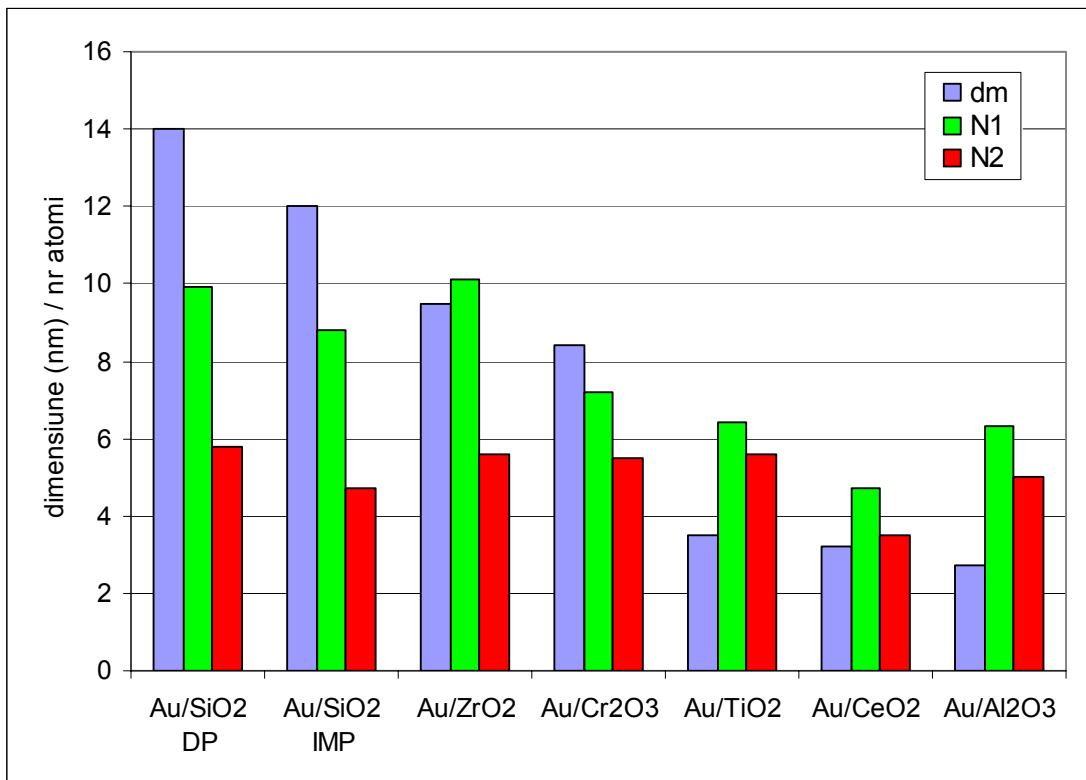


Figura 2.1. Proprietățile structurale ale catalizatorilor de Au/oxid.

Numărul de atomi din prima sferă de coordinare este mai scăzut în toate cazurile decât cel din rețeaua standard ($N_1 = 12$, $N_2 = 6$), cu valori cuprinse între 2 și 7 atomi, dovedind o *deformare profundă a rețelei metalice* [92]. Valoarea distanței dintre atomi este foarte apropiată de cea din rețeaua standard. Aceasta dovedește că atomii care mai sunt încă în prima sferă de coordinare sunt pe pozițiile lor, deci rețeaua metalică, deși deformată, încă mai există. Restul de atomi de aur (care ar fi trebuit să se găsească în prima sferă de coordinare) au o poziție deplasată și practic nu mai putem spune că fac parte din rețea. Pentru a doua sferă de coordinare situația este diferită: numărul de atomi este apropiat de cel standard, dar poziția lor este diferită de cea din rețeaua metalică nedeformată. Rezultatele noastre de XRD și XAS confirmă structura metalică a aurului în nanoparticulele cu diametre de minimum de

2,5 nm și infirmă ipotezele conform cărora în astfel de nanoparticule aurul ar fi într-o formă intermediară între metalic și ionic, având o structură mai mult amorfă.

2.2.3 Determinarea concentrației de aur în catalizatorii de Au/oxizi

Catalizatorii de Au/suport preparați de noi în cadrul acestui studiu, au o concentrație calculată de aur depus pe suport de 5% (procente masice). Atât procesul de precipitare a aurului din soluție (care poate avea loc și în afara suportului nu numai pe suprafața acestuia) cât și tehnicile de spălare și tratare a catalizatorilor duc la „pierderi” de metal, de aceea este importantă determinarea concentrației de aur rămase pe suport pentru fiecare catalizator. Metoda folosită este dizolvarea aurului de pe suport în „apă regală” și dozarea aurului din soluție cu ajutorul Spectroscopiei de Absorbție Atomică (AAS). Rezultatele obținute sunt prezentate în Tabelul 2.2.

Tabelul 2.2. Concentrațiile de aur în catalizatorii de Au/oxid.

Cat.	Au/SiO ₂ (DP)	Au/SiO ₂ (IMP)	Au/SiO ₂ (SG)	Au/ZrO ₂	Au/Cr ₂ O ₃	Au/TiO ₂	Au/CeO ₂	Au/Al ₂ O ₃
C _{Au} (%)	3,3	1,2	3,05	3,8	3,7	3,3	3,6	3,7

Pierderile de metal determinate de metoda de preparare în cazul depunerii – precipitării cu uree, sunt relativ constante și se situează în jurul valorii de 30% din cantitatea de aur calculată. Valoarea obținută în cazul Au/SiO₂ (IMP) se explică prin faptul că în cursul calcinării acestui catalizator, aurul s-a segregat de suport.

2.2.4 Determinarea ariei suprafeței totale și metalice

Deoarece procesele catalitice în cataliza heterogenă sunt procese care au loc pe suprafața catalizatorului, fie ea metalică sau oxidică, determinarea mărimii (ariei) acestor suprafețe este foarte importantă. Metoda folosită pentru determinarea ariei suprafeței totale este metoda BET. Noi am folosit adsorpția N₂ la temperatura azotului lichid într-un aparat Sorptomatic 1900, produs de firma Thermo Electron. În cazul catalizatorilor de Au/suport, metodele de determinare a ariei metalice prin chemosorbție de hidrogen, nu dau rezultate, deoarece hidrogenul nu se adsoarbe

disociativ pe suprafața aurului la temperatura camerei. S-a făcut o estimare a ariei metalice cunoscând mărimea particulelor și concentrația metalului aplicând relația:

$$S_{Au} = (50.000 \times C_{Au}) / (\rho \times d_m) \quad (2.1)$$

S_{Au} – aria suprafeței de aur; C_{Au} – concentrația aurului pe suport (%); ρ – densitatea aurului ($19,3 \text{ g/cm}^3$) și d_m – dimensiunea medie a particulelor (Å). Aria se obține în m^2/g de catalizator. Rezultatele sunt prezentate în Tabelul 2.3.

Tabelul 2.4. Aria suprafeței și porozitatea pentru catalizatorii de Au/oxid.

Cat.	Au/SiO ₂ (DP)	Au/SiO ₂ (IMP)	Au/SiO ₂ (SG)	Au/ZrO ₂	Au/Cr ₂ O ₃	Au/TiO ₂	Au/CeO ₂	Au/Al ₂ O ₃
S_{sup} (m ² /g)	316	316	920	175	45	47	72	158
S_{cat} (m ² /g)	209	261	192	162	41	44	67	133
S_{Au} (m ² /g)	0,61	0,25	0,59	1,31	1,14	2,14	2,66	2,99
V_p (cm ³ /g)	0.39	0.42	0.40	0.8	0.08	0.09	0.12	0.90
R_m (Å)	42	45	40	20	120	134	72	21

S_{sup} – aria suprafeței suportului; S_{cat} – aria suprafeței catalizatorului; S_{Au} – aria metalică; V_p – volumul total de pori; R_m – raza medie a porilor.

Pentru toți catalizatorii, cu excepția celor de aur pe suport de oxid de siliciu, aria suprafeței este cu câteva unități mai mică decât aria oxizilor care reprezintă suportul. În cazul oxidului de siliciu, aria suprafeței scade drastic în urma tratamentelor din timpul preparării catalizatorilor. Această scădere se poate explica prin obturarea unor pori de către particulele de aur formate pe suprafață, ținând cont că acești catalizatori au pori cu dimensiuni mici și particule de aur de dimensiuni mari. Pentru xerogelul de oxid de siliciu structura poroasă practic se distruge la prepararea catalizatorului. Dimensiunea porilor variază între diverșii catalizatori, fiind invers proporțională cu aria suprafeței.

2.3 Activitatea catalizatorilor nanostructurați de Au/oxid în reacția de schimb izotopic H₂/D₂O

Catalizatorii nanostructurați de Au/oxid s-au dovedit a fi activi pentru reacțiile de hidrogenare, ceea ce implică în mod obligatoriu adsorbția disociativă și activarea moleculei de H₂. Ne-am propus să studiem influența mărimii nanoparticulelor metalice, a metodei de preparare și a naturii suportului catalizatorilor asupra activității catalitice a aurului în reacțiile cu participarea hidrogenului. Pentru aceasta

am folosit o reacție test și anume reacția de schimb izotopic dintre hidrogen și apa grea.



Este o reacție frecvent utilizată pentru evaluarea activității catalitice în reacțiile care implică hidrogenul, compararea diversilor catalizatori și evaluarea factorilor care influențează activitatea acestora.

Experimentele s-au realizat într-o instalație experimentală compusă dintr-un saturator, un reactor catalitic și un gaz-cromatograf. Saturatorul conține D_2O și este termostatat la temperatura dorită. Hidrogenul se barbotează prin saturator, unde în funcție de temperatură se încarcă cu vapori de D_2O în raportul molar dorit, după care intră direct în reactorul catalitic. Reactorul conține stratul de catalizator și are posibilitatea modificării controlate a temperaturii, putând fi utilizat, atât în condiții izoterme, cât și în regim de temperatură controlată. Gazele rezultate în urma reacției sunt analizate de un gaz – cromatograf prevăzut cu coloană clasică cu umplutură de cărbune activ, și detector termoconductometric (TCD). Se măsoară intensitatea picului datorat produsului de reacție HD. Condițiile experimentale folosite în prima serie de experimente sunt:

- temp. de reacție 200°C (a) sau crescătoare cu 3°C/min, până la 300°C (b)
- temperatura saturatorului 45°C;
- cantitate catalizator 0,2 g;
- debit gaz 12,5 ml/min;
- raport reactanți 1:1.

Rezultatele sunt exprimate în: (a) termeni de conversie a hidrogenului – C – definită ca procentul de H_2 transformat în HD în urma reacției și prezentată în Figura 2.2 ; și (b) temperatura la jumătatea conversiei – $T_{50\%}$ – care este temperatura la care conversia are valoarea de 50% și este prezentată în Figura 2.3.

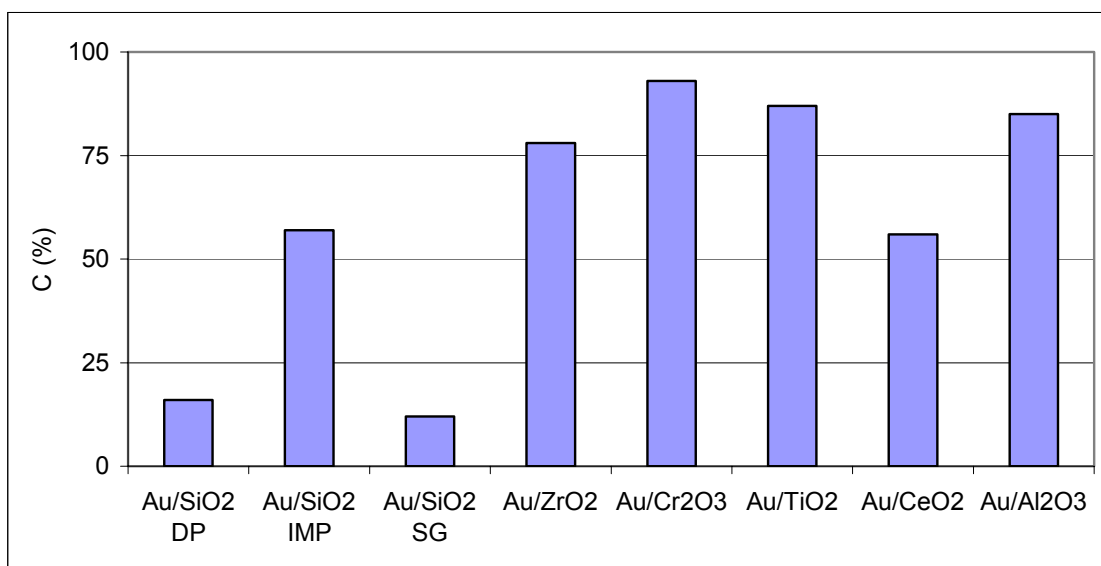


Figura 2.2. Conversia hidrogenului la HD în reacția dintre H₂ și D₂O catalizată de Au/oxizi.

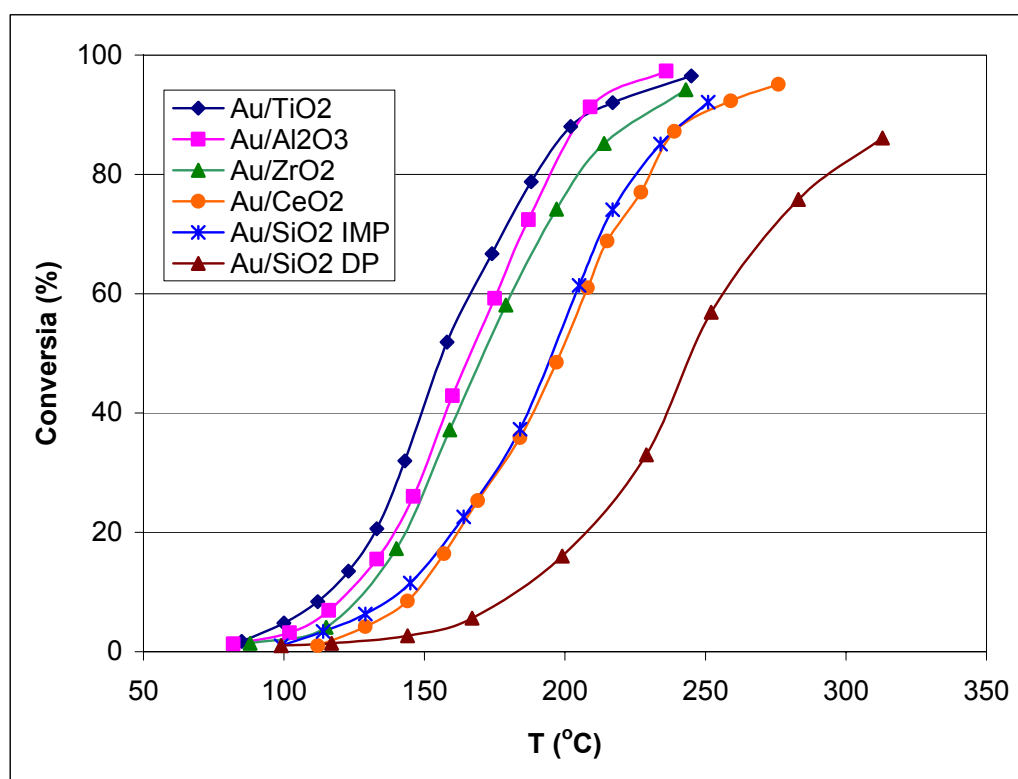


Figura 2.3. Variația conversiei hidrogenului cu temperatura în reacția H₂ cu D₂O.

Catalizatorii se împart în trei grupe în funcție de activitatea lor catalitică: cei mai activi sunt Au/TiO₂, Au/Al₂O₃ și Au/ZrO₂; din a doua grupă fac parte Au/CeO₂ și Au/SiO₂ (IMP) cu o comportare foarte asemănătoare și în ultima categorie este

Au/SiO₂ (DP) [98]. *Influența metodei de preparare* se vede în cazul catalizatorilor de aur depus pe dioxid de siliciu. Cea mai scăzută activitate o au catalizatorii de aur pe oxid de siliciu obținuți prin depunere – precipitare, indiferent dacă suportul este oxid clasic sau xerogel obținut prin metoda sol – gel. Cei obținuți prin impregnare prezintă în schimb o activitate surprinzător de bună dacă ținem cont că natura suportului este aceeași și mărimea particulelor de aur este foarte apropiată. Răspunsul la această problemă ține de structura nanoparticulelor de aur. Forma cristalitelor pentru catalizatorii obținuți prin impregnare este mai neregulată (vezi Tabelul 2.1) decât a celor obținuți prin DP. Aceasta înseamnă că au mai multe muchii, trepte sau vârfuri care conțin atomi de aur slab coordinați și care reprezintă centrii activi pentru adsorbția și activarea hidrogenului. Un alt factor care ar putea influența activitatea mai bună a Au/SiO₂ (IMP) este concentrația mai scăzută de aur pe suport ceea ce duce la o dispersie mai mare a metalului. O conversie bună prezintă catalizatorul de Au/ZrO₂ care, deși are dimensiuni ale nanoparticulelor de aproximativ două ori mai mari decât Au/TiO₂ și Au/Al₂O₃, are activitate similară cu a acestora. Această activitate catalitică bună se datorează *influenței suportului* și anume a prezenței oxidului de zirconiu. O comportare similară s-a observat și la catalizatorii de Ni/suport oxidic, testați în reacția de schimb isotopic H₂ – D₂O unde Ni/ZrO₂ prezintă cea mai bună activitate catalitică [99]. Influența suportului se vede și în cazul Au/CeO₂ care prezintă o conversie mai slabă a hidrogenului decât Au/TiO₂ și Au/Al₂O₃, deși au concentrații apropiate de metal pe suport și nanoparticule similare ca dimensiune și structură.

2.4 Reacția de schimb izotopic H₂/D₂ Migrarea (spill-over) hidrogenului de pe aur pe suport

Rezultatele prezentate în subcapitolul 2.3 ne-au indicat faptul că molecula de H₂ este adsorbită și activată pe suprafața nanoparticulelor de aur dispersate pe suport oxidic. O altă dovadă directă în acest sens se poate obține studiind reacția de schimb isotopic H₂ – D₂ catalizată de Au/oxizi. Avantajul folosirii acestei reacții este că pe suprafața catalizatorului există o singură specie chimică – hidrogenul – care este

dovedit că nu se poate adsorbi disociativ pe suprafața oxizilor. Procesele care au loc la interacțiunea hidrogenului cu suprafața catalizatorilor de tipul metal/oxid sunt complexe și implică în principal: adsorbția moleculei de hidrogen pe suprafața metalului, disocierea acesteia și generarea speciilor activate H^* . Migrarea acestor specii de pe metal pe suportul oxidic (și o eventuală interacțiune cu acest suport), este urmată de stabilirea unui echilibru dinamic între speciile care migrează de pe metal pe suport și cele care migrează în sens invers, de pe suport pe metal, echilibru ce se păstrează pe suprafața catalizatorului pe tot parcursul reacției catalitice. Pe suprafața oxidului există un echilibru dinamic între atomii de hidrogen legați de suprafață sub formă de grupări OH și speciile activate de hidrogen care vin de pe metal în urma procesului de migrare.

Obiectivul prezentului capitol este de a demonstra capacitatea aurului din catalizatorii de Au/oxid de a adsorbi disociativ hidrogenul, studiind schimbul izotopic H/D care are loc între specia izotopică existentă pe suprafața oxidică sub formă de grupări hidroxil și specia izotopică din faza gazoasă. Protocolul experimental constă în principal din următorii pași [101], [106]:

- se activează catalizatorul în hidrogen la $300^{\circ}C$ timp de 2h. În cursul acestei etape toată suprafața catalizatorului se acoperă cu atomi de hidrogen: sub formă chemosorbită pe metal și sub formă de grupări OH pe suportul oxidic;
- se trece Ar peste catalizator la temperatura la care se va desfășura experimentul, monitorizându-se în același timp concentrația de hidrogen în gazele efluate. În cursul acestei etape se desoarbe hidrogenul chemosorbit pe metal. Suprafața metalică se consideră curată când concentrația H_2 , detectată de SM în gazele efluate, este zero;
- în reactor se introduce un amestec de Ar + D_2 și *concomitent* SM începe monitorizarea maselor 2, 3 și 4 din gazele efluate.

Pentru că această tehnică experimentală urmărește evoluția sistemului din momentul zero până la atingerea stării staționare, se numește “determinarea (sau studiul) cineticii stării de tranziție”. Considerăm că un catalizator are activitate

catalitică pentru schimbul izotopic studiat când în spectrul SM apare masa 3, corespunzătoare produsului de reacție HD. Un exemplu de curbă experimentală este dat în Figura 2.4.

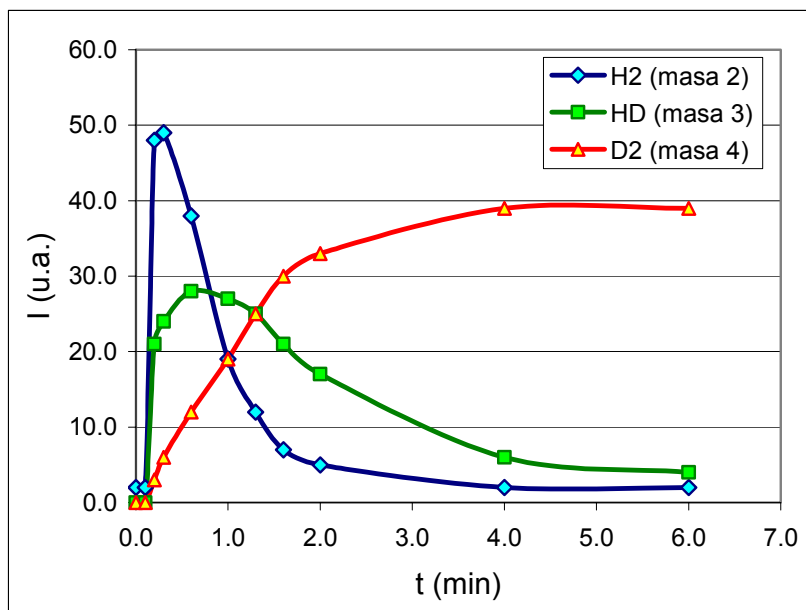


Figura 2.4. Evoluția maselor 2, 3 și 4 în timp în cadrul experimentului de schimb izotopic între D₂ gazos și H de pe suport pentru catalizatorul de Au/Al₂O₃ la 250°C [103]. Pe ordonată avem intensitatea semnalului dat de SM.

Reacția care are loc este:



Cu ajutorul unui program de calcul propriu s-a determinat cantitatea de hidrogen care migrează de pe metal pe suport și care *este egală cu cantitatea de izotop dislocuit de pe suport* în cadrul experimentelor prezentate mai sus. S-a calculat astfel V_{sp} , care reprezintă, volumul specific de hidrogen care migrează per metru pătrat de suport. Pentru o temperatură dată, acesta variază în funcție de natura suportului catalitic, cel mai mare fiind pentru Au/Al₂O₃ și cel mai mic pentru Au/SiO₂ (IMP). Pentru Au/Al₂O₃, Au/ZrO₂ și Au/SiO₂ (IMP), V_{sp} nu variază cu temperatura, în timp ce pentru restul catalizatorilor scade cu creșterea temperaturii.

Rezultatele prezentate în acest subcapitol sunt o dovadă directă a chemosorbției dissociative a H₂ pe nanoparticulele de aur. S-a pus de asemenea în evidență existența unei temperaturi de activare, mai jos de care catalizatorii nu sunt activi pentru chemosorbția H₂.

CAPITOLUL 3

Aurul masiv – catalizator pentru reacțiile izonitrilor, aminelor și oxigenului

În Capitolul II am demonstrat, folosind schimbul izotopic H/D, capacitatea aurului nanostructurat, cu dimensiuni ale particulelor mai mici de 15 nm, de a chemosorbi disociativ hidrogenul. Acest lucru este imposibil în cazul aurului masiv, care, nu poate chemosorbi și activa molecule simple, stabile, cu legături covalente nepolare de felul H_2 sau O_2 . Din această cauză s-a încetățenit ideea că aurul masiv nu este activ catalitic. Cercetările prezentate în capitolul de față vor demonstra că acest lucru nu este în totalitate adevărat. S-a pornit de la ideea găsirii unei posibilități de modificare a suprafeței aurului masiv astfel încât aceasta să participe la reacțiile catalitice care implică molecule simple. Deoarece nu am găsit o astfel de posibilitate în cazul H_2 ne-am axat cercetările pe O_2 . Vom demonstra că prezența în sistemul de reacție a unor molecule cu grupări funcționale conținând electroni neparticipanți – izonitrilii, care se pot adsorbi pe aur, influențează suprafața suficient de mult ca aceasta să catalizeze o reacție care implică activarea moleculei O_2 .

Obiectivul prezentului capitol îl reprezintă: (i) studiul procesului de adsorpție și reacție al izonitrililor pe suprafața aurului masiv; (ii) studiul modului și mecanismelor prin care suprafața aurului masiv se implică în reacțiile catalizate heterogen.

3.1 Adsorbția și stabilitatea alchil izonitrililor pe aur

Izonitrilii se pot adsorbi pe suprafața aurului prin cedarea de către carbon a perechii de electroni neparticipanți. Metoda cea mai folosită pentru studiul adsorbției și stabilității izonitrililor pe suprafața de aur este spectroscopia IR, deoarece legătura carbon – azot din gruparea NC are o bandă de absorbție pronunțată la cca de 2200 cm^{-1} , regiune a spectrului IR în care nu se întâlnesc picuri date de alte legături din

molecula de izonitril [65]. Studiile de adsorbție ale izonitrilor pe aur s-au făcut folosind două tipuri de substrat: film de aur depus pe sticlă și pulbere de aur. Toți trei izonitrii a căror adsorbție s-a studiat (*n*-butil izonitrilul *n-BuNC*, 1,1,3,3-tetrametil *n*-butil izonitrilul *TMBC* și ciclohexil izonitrilul *CyNC*) formează monostrat pe suprafața aurului prin autoasamblarea moleculelor de izonitril din soluție de hexan. Acesta este stabil față de desorbția în solvenți nepolari (hexan) după cum ne-a arătat monitorizarea în timp a picului datorat NC cu ajutorul spectroscopiei IR. Monostratul este înlăturat de pe suprafață de solvenții polari în aproximativ 4-5 ore. Adăugarea unei cantități mici de amină în hexan duce la îndepărtarea rapidă a monostratului de izonitril de pe suprafața filmului de aur. Aminele folosite au fost: *n*-butil amina (*n*-BuNH₂), *n*-dodecil amina (*n*-DoNH₂), ciclohexil amina (CyNH₂), benzil amina (BzNH₂). Viteza de dispariție a picului datorat NC din spectrele IR depinde de bazicitatea aminei și de structura catenei laterale a moleculei de izonitril. Ca urmare am presupus că izonitrilul este îndepărtat de pe aur în urma reacției cu aminele din soluție conform schemei din Figura 3.1.

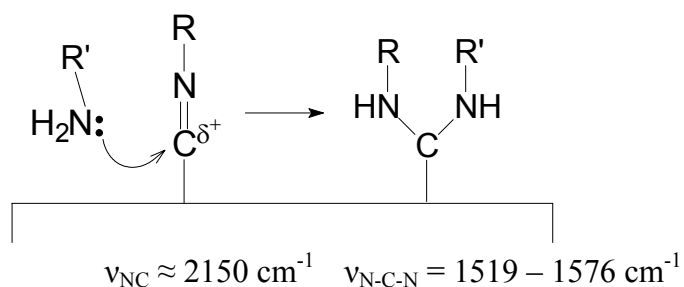


Figura 3.1. Atacul nucleofil al moleculei de amină asupra moleculei de izonitril adsorbită pe suprafața aurului.

Intermediarul care s-ar forma în urma acestei reacții este o diaminocarbenă legată de suprafață. Studiile IR nu ne-au dus la identificarea acesteia pe suprafața aurului, ceea ce înseamnă că se desoarbe rapid sub forma unui produs de reacție.

3.2 Reacția alchil izonitrilor cu aminele primare catalizată de Au metalic

Identificarea produsului de reacție s-a făcut lucrând cu pulbere de aur, *n*-BuNC și *n*-BuNH₂. Se formează monostrat de izonitril pe 1g pulbere de aur, după care aceasta se introduce într-o eprubetă cu capac de teflon și se adaugă 1 ml soluție de *n*-

butil amină ($n\text{-BuNH}_2$) 5 mM. Eprubeta este închisă și conținutul se agită timp de 10 minute. Probe din soluția de amină în hexan au fost analizate cu ajutorul GC-MS pentru indentificarea izonitrilului desorbit și/sau a unui eventual produs de reacție dintre izonitrili și amine. Cromatograma conține picul datorat $n\text{-BuNC}$ și un pic suplimentar care a fost identificat pe baza spectrului de masă ca fiind N,N' -dibutil carbodiimida cu formula $n\text{-Bu-N=C=N-}n\text{-Bu}$ (Figura 3.2).

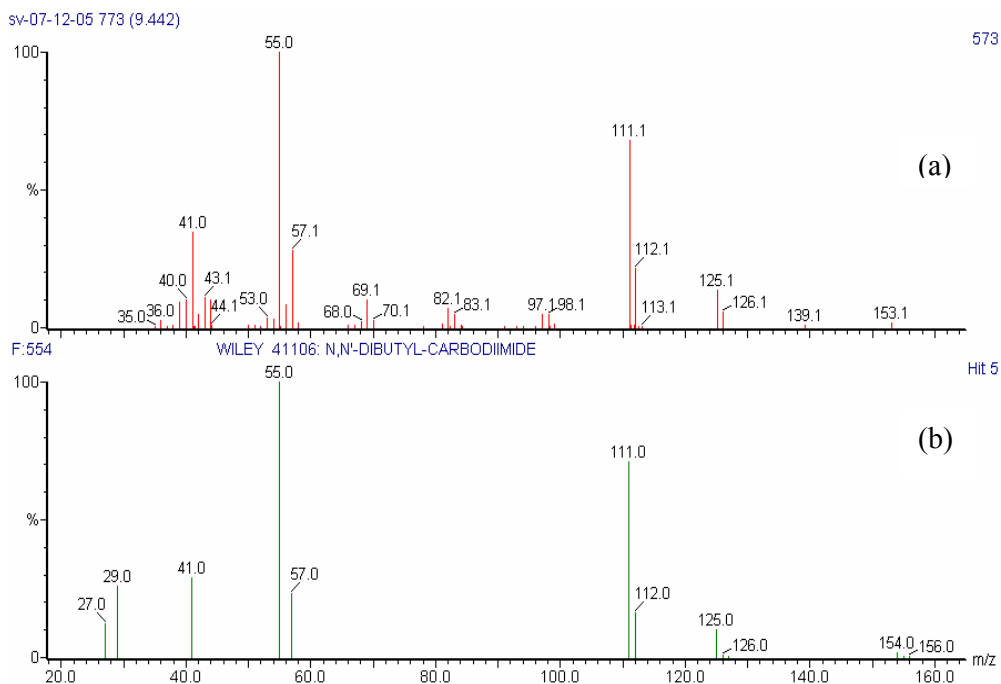
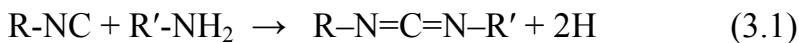


Figura 3.2. (a) Spectrul de masă al produsului de reacție dintre $n\text{-BuNC}$ și soluția de $n\text{-BuNH}_2$ în hexan catalizată de aurul metallic, și (b) spectrul de masă al N,N' -dibutil carbodiimidei din baza de spectre Wiley.

Experimente similare de identificare a produșilor reacției dintre izonitrili adsorbiți și amine s-au făcut folosind și alți izonitrili și alte amine. Produsul de reacție a fost în toate cazurile carbodiimida corespunzătoare. În urma identificării produsului se poate scrie reacția care are loc între izonitril și amină.



Pentru a determina sub ce formă părăsește hidrogenul sistemul de reacție s-au făcut încercări de identificare a H_2 rezultat în vasul de reacție. S-a încercat fără succes identificarea hidrogenului molecular în amestecul gazos din balon. Lipsa acestuia ne indică faptul că atomii de hidrogen s-ar putea combina cu oxigenul din vasul de reacție și să părăsească sistemul sub formă de apă. Pentru a confirma această

ipoteză s-au efectuat o serie de experimente în atmosferă de argon. S-au luat măsuri foarte atente pentru îndepărtarea aerului atât din solvent cât și din vasul de reacție. Analizele GC-MS a soluției rezultate au arătat că *reacția nu are loc în lipsa oxigenului*. Luând în considerare datele experimentale prezentate s-a propus următoarea formă a reacției dintre izonitrili și amine care are loc pe suprafața aurului metalic [110]:



În soluțiile obținute în urma reacției dintre n-BuNC și n-BuNH₂ s-a încercat identificarea picului datorat apei, dar acesta abia se distinge de fond. Aceasta se poate datora concentrațiilor mici cu care am lucrat.

Pentru a stabili dacă aurul metalic acționează ca un catalizator al reacției sau este nevoie ca izonitrilul să fie preadsorbit pe metal la adăugarea aminei, s-a preparat 5 ml de amestec de reacție în fază lichidă care conține soluție 0,5 mM n-BuNC, soluție 5mM n-BuNH₂ și 0,1 g n-decan în hexan. Acest amestec s-a adăugat peste 1 g pulbere de aur și s-a agitat în aer, la temperatura camerei pe un agitator magnetic. Periodic s-au luat probe care s-au analizat prin metoda gaz-cromatografică. În toate cazurile produsul de reacție nBu-N=C=N-nBu (*N,N'*-dibutil carbodiimida). Concentrația carbodiimidei crește în timp odată cu scăderea concentrației de izonitril, dovedind că are loc o reacție catalizată de aur între izonitril și amină. În afară de produsul de reacție principal, care este carbodiimida, au mai fost identificate în amestecul de reacție concentrații mici de *N,N'*- dibutil uree.

Tabelul 3.1. Conversia izonitrilului și randamentul formării carbodiimidei pentru reacția catalizată de Au între n-BuNC și n-BuNH₂.

Exp nr.	n-BuNC (mmol)	T (°C)	C (%)	η (%)	t _{1/2} (h)
1	1.6x10 ⁻³	20	97	42	72
2	17x10 ⁻³	20	98	47	120
3	1.6x10 ⁻³	60	100	70	5
4	17x10 ⁻³	60	100	73	40

Viteza reacției catalitice dintre n-BuNC și n-BuNH₂ este mică la temperatura camerei, conversii de peste 95% obținându-se după 7 zile. Cu creșterea temperaturii

de lucru viteza reacției crește semnificativ. În Tabelul 3.1 sunt prezentate conversia izonitrilului C(%), randamentul formării carbodiimidei η (%) și timpul de înjumătățire $t_{1/2}$ (h) atât pentru reacția desfășurată la temperatura camerei, cât și la 60°C.

Folosind „metoda izolării” s-au făcut studii de cinetică a reacției. S-a stabilit astfel că reacția are ordunul I față de concentrația de amină.

Mecanismul propus pentru reacția dintre izonitrili, aminele primare și oxigen, catalizată de aurul metallic este prezentat în Figura 3.2. La formularea acestuia ne-am bazat pe următoarele date experimentale și cinetice:

- izonitrilii se adsorb ușor și stabil pe suprafața aurului;
- nu am obținut dovezi spectroscopice ale prezenței aminei adsorbită pe aur nici în prezența nici în absența izonitrililor; aceasta sugerează existența unui mecanism de reacție catalitic de tip Elley Rideal în care numai unul dintre reactanți (izonitrilul) este adsorbit pe suprafață;
- reacția nu are loc în absența oxigenului, deci una dintre etapele mecanismului trebuie să implice reacția cu O₂;
- viteza reacției în aer și oxigen pur este aceeași, deci etapa reacției cu oxigenul nu este determinantă de viteză, având loc cel mai probabil după etapa determinantă de viteză;
- etapa determinantă de viteză este atacul aminei asupra izonitrilului adsorbit, afirmație susținută atât de tipul mecanismului catalitic de reacție, cât și de ordinul de reacție unu față de concentrația aminei.

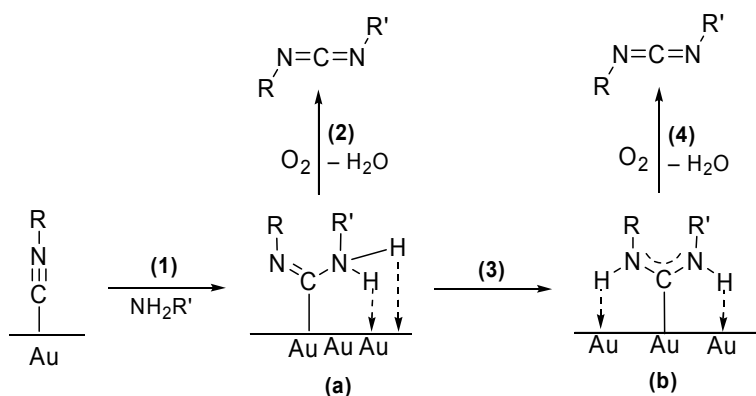
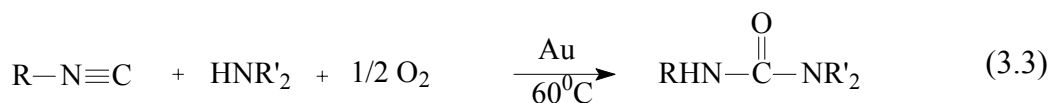


Figura 3.2. Mecanismul reacției dintre izonitrili și aminele primare, catalizată de aurul metallic.

3.3 Reacția alchil izonitrilor cu aminele secundare catalizată de Au metalic

Aminele secundare, $RR'NH$, având numai un atom de hidrogen în gruparea amino, nu pot participa la reacția cu izonitrili după modelul descris în subcapitolul 3.2. Obiectivele capitolului de față sunt de a studia dacă reacția catalizată de aur dintre izonitrili și aminele secundare poate avea loc și, dacă da, care vor fi produșii de reacție și mecanismul acestei reacții. S-a lucrat cu n-butil izonitril ($n\text{-BuNC}$) și dintre amine s-au testat di-n-propilamina ($((n\text{-Pr})_2NH)$), piperidina ($((CH_2)_5NH)$) și morfolina ($(O(CH_2CH_2)_2NH)$). Pulberea de aur este aceeași folosită și pentru experimentele din subcapitolul 3.2. Modul de identificare a produșilor de reacție prin GC-MS și de cuantificare a acestora folosind GC folosește aceeași aparatură și metode ca și la reacțiile izonitrilor cu aminele primare. Modul de lucru este de asemenea similar cu cel prezentat anterior.

Pentru identificarea produsului de reacție s-a înregistrat spectrul MS al acestuia. Produsul analizat prezintă un ion molecular la $M = 200$, dar compararea spectrului său cu cele aflate în bazele de spectre nu a dus la o identificare certă a structurii sale moleculare. Formula moleculară rezultată în urma analizei MS în modulul cu mase atomice precise este $C_{11}H_{24}N_2O$. Surpriza este reprezentată de prezența oxigenului în moleculă, noi așteptându-ne la o un produs cu structură de formamidină de forma $R-N=CH-N(R_2)$, dacă structura de carbodiimidă nu mai este posibilă în acest caz. Formula structurală care corespunde atât formulei moleculare prezentată mai sus cât și structurii reactanților este $n\text{-Bu-NH-C(O)-N}(n\text{-Pr})_2$ adică o uree substituită la ambii atomi de azot. Pentru o confirmare suplimentară a acestei structuri am căutat dovada prezenței grupării $C=O$ în moleculă cu ajutorul spectroscopiei IR. Spectrul obținut conține o bandă de absorbție la 1676 cm^{-1} specifică grupării $C=O$ din uree [128]. Toate aceste rezultate ne duc la concluzia că ecuația reacției dintre izonitrili, aminele secundare și oxigen catalizată de aur este:



S-a studiat dependența conversiei izonitrilului în funcție de bazicitatea aminei, de concentrația aminei și de concentrația oxigenului din mediul de reacție. Cu cât amina este mai bazică cu atât conversia izonitrilului și randamentul de formare al produsului de reacție este mai mare. Conversia izonitrilului este direct dependentă de concentrația de amină. Reacția nu are loc în lipsa oxigenului. Spre deosebire de reacția izonitrililor cu aminele primare în acest caz se observă o oarecare dependență a vitezei de reacție de concentrația de O₂, dar nu se poate stabili o relație directă între acestea.

Luând în considerare toate datele experimentale prezentate până acum s-a formulat mecanismul de reacție prezentat în Figura 3.3 [127]. Acest mecanism este asemănător cu cel propus pentru reacția izonitrililor cu aminele primare. Primii pași, adică, adsorbția izonitrilului, atacul nucleofil al aminei din soluție asupra grupării izonitril adsorbite și formarea intermediarului de reacție adsorbit pe suprafață sunt comuni celor două situații. În acest caz structura carbenică a intermediarului de reacție este sugerată direct de formula produsului de reacție.

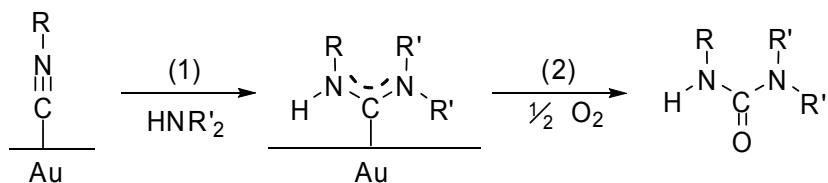


Figura 3.3. Mecanismul de reacție propus pentru reacția izonitrililor cu aminele secundare.

Reacția intermediarului de reacție cu oxigenul, care are loc în etapa 2, este posibilă numai în ipoteza că molecula de oxigen este activată în vecinătatea intermediarului de reacție. Reacția carbenei cu oxigenul are o viteză de reacție mai mare decât reacția aminei din soluție cu izonitrilul adsorbit, fapt dovedit de influența mică pe care o are concentrația de oxigen asupra vitezei globale de reacție. Aceasta depinde însă de concentrația și bazicitatea aminei precum și de structura izonitrilului

adsorbit ceea ce ne face să presupunem că atacul nucleofil al aminei reprezintă etapa determinantă de viteză a acestui proces.

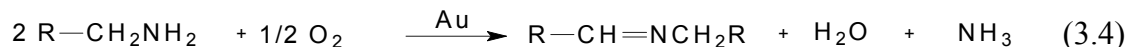
3.4 Dehidrogenarea și cuplarea aminelor catalizată de aurul metalic și aurul depus pe suport oxidic

În cadrul experimentelor de studiu a cineticii reacțiilor dintre aminele secundare și izonitrili catalizată de aurul metalic s-a observat apariția unui produs de reacție secundar, a cărui concentrație crește pe măsură ce crește timpul de reacție (capitolul 3.2). Cercetări ulterioare au dus la concluzia că este vorba de o imină rezultată ca produs al reacției de dehidrogenare a aminei secundare pe suprafața aurului [130]. Obiectul acestui subcapitol este studiul reacției aminelor primare pe suprafața aurului metalic, și influența pe care o are depunerea aurului pe un suport oxidic asupra activității catalitice.

Catalizatorul de Au/Al₂O₃ cu un conținut de 5% aur (procente masice) s-a preparat folosind tehnica impregnării incipiente, denumită și umectare. În felul acesta se obține o dispersie uniformă a metalului impregnat pe suprafața suportului. Proba se lasă la maturat peste noapte la temperatura camerei, se usucă în etuvă la 100°C timp de 1 h, după care se calcinează în aer și se reduce în hidrogen. Calcinarea și reducerea au loc la 300°C (viteza de încălzire 3°C/min) câte o oră fiecare. Catalizatorul astfel obținut se spală cu apă caldă de câteva ori pentru a îndepărta ionii de Cl⁻, apoi se filtrează, se usucă la 100°C și se calcinează la 700°C timp de 68 h. Calcinarea s-a făcut în scopul obținerii unor particule de aur cât mai mari, dispersate pe suportul de alumina [136]. Catalizatorul rezultat are particulele cu dimensiunea medie cuprinsă între 50 și 100 nm.

Procedura experimentală pentru studiul dehidrogenării aminelor este similară celei descrise în subcapitolul anterior. Soluția de amină se agită pentru 24 h împreună cu 1 g pulbere de aur sau 100 mg catalizator Au/Al₂O₃, după care soluția se analizează prin GC-MS.

Rezultatul obținut arată că aminele primare suferă atât o reacție de dehidrogenare, cât și una de cuplare, rezultând o imină simetrică.



Folosirea catalizatorului de aur pe suport oxidic a dus în toate cazurile la creșterea semnificativă a randamentului reacției. Explicația acestui fenomen se bazează pe doi factori: aria suprafeței active a metalului și influența suportului. Prin dispersarea aurului pe suport s-au obținut “insule” metalice a căror suprafață este mult mai mare decât grosimea, deci pentru aceeași cantitate de aur suprafața obținută este mai mare. Spre deosebire de acestea, în pulberea de aur, mare parte din metal se găsește în interiorul particulelor nefiind astfel accesibil reactanților. Al doilea factor care influențează activitatea catalitică este suportul pe care este disperat metalul. Frontiera dintre metal și suport reprezintă o zonă specială a catalizatorului, activă pentru majoritatea reacțiilor catalizate de materiale de tipul metal/suport. Interacțiunea metal – suport dă naștere la formarea unor centrii catalitici activi la granița dintre cele două materiale, suplimentari față de centrii activi de pe metal. Migrarea unor specii adsorbite pe metal și interacțiunea acestora cu suportul influențează de asemenea activitatea catalitică. Deși nu se poate cuantifica influența fiecăruia dintre factorii prezentați mai sus, acțiunea lor combinată duce la creșterea semnificativă a activității catalitice a aurului pe suport față de cel metalic, observată experimental. Rezultatele obținute de un alt grup de cercetători și publicate recent [138] sunt în bună concordanță cu datele noastre. Folosind Au/TiO₂ cu trei mărimi diferite de particule (3 nm, 6 nm, 25 nm) și Au/C cu aria suprafeței foarte mare (1100 m²/g) ei obțin aceiași produși ca și noi cu randamente similare. Reacția este dependentă de natura suportului și de mărimea particulelor.

CONCLUZII

Principalele observații finale și concluzii care se desprind din lucrare sunt:

1. S-au preparat 8 catalizatori de Au nanostructurat depus pe suport oxidic, folosindu-se 3 metode de preparare: impregnarea, depunerea – precipitarea și depunerea – precipitarea pe un suport obținut prin sinteză sol-gel. Catalizatorii preparați sunt: Au/SiO₂ (DP), Au/SiO₂ (IMP), Au/SiO₂ (SG), Au/ZrO₂, Au/Cr₂O₃, Au/TiO₂, Au/CeO₂, Au/Al₂O₃. Catalizatorii de aur au fost caracterizați determinându-se: dimensiunea nanoparticulelor, concentrația metalului depus pe suport, aria suprafeței totale, parametrii de rețea, aria suprafeței metalice. S-a stabilit că atât metoda de preparare (dimensiunile mari obținându-se prin impregnare și cele mici prin depunere – precipitare), cât și suportul (Au/Cr₂O₃ are dimensiunea nanoparticulelor mai mult decât dublă față de Au/TiO₂, Au/CeO₂, Au/Al₂O₃, deși au fost preparați în aceleași condiții) au influență asupra dimensiunii nanoparticulelor obținute. In nanoparticulele preparate de noi, deși aurul *iși păstrează caracterul metalic, are rețeaua mult deformată*, aproximativ jumătate dintre atomi sunt deplasați din nodurile rețelei și probabilitatea defectelor de rețea este mare.

2. Catalizatorii de aur studiați prezintă activitate catalitică atât în reacția de schimb izotopic H₂ + D₂O, cât și H₂ + D₂. S-a stabilit că pentru ambele reacții activitatea catalitică depinde de suportul catalizatorului și de metoda de preparare și nu este direct dependentă de mărimea nanoparticulelor, cu condiția ca aceasta să fie sub 15nm. S-au pus în evidență existența pe suprafața aurului a două tipuri de centrii activi de țării diferite: unii mai activi catalitic, care se activează la temperatură mai scăzută, și alții mai puțin activi care au nevoie de temperatură mai mare pentru a participa la reacție.

3. S-a dezvoltat și aplicat un model original de studiu al migrării hidrogenului de pe aur pe oxid bazat pe reacția de schimb izotopic $H_2 + D_2$. Rezultatele obținute sunt o dovadă directă a *chemosorbției disociative a moleculei de hidrogen* pe nanoparticulele de aur din catalizatorii studiați. Aplicând reacția de schimb izotopic $H_2 + D_2$, modelul matematic și programul conceput și realizat de noi, s-a calculat cantitatea de hidrogen care se desoarbe de pe suportul catalizatorilor, care este egală cu cantitatea de hidrogen care migrează de pe metal pe suport. Aceasta depinde de temperatură, de suportul catalizatorilor și de metoda de preparare.

4. S-a preparat aur masiv în două forme: film cu grosimea de 300 nm depus prin evaporare și pulbere cu dimensiunea medie a granulelor de 1 μm obținută prin precipitare. În aceste forme aurul este inactiv pentru chemosorbția moleculelor stabile, cu legături covalente nepolare de tipul H_2 și O_2 .

5. Aminele primare și secundare reacționează *în prezența oxigenului*, cu izonitrili adsorbiți pe aur. S-a dovedit că reacția este catalizată de aurul masiv, iar produsul de reacție este carbodiimida corespunzătoare, în cazul aminelor primare, respectiv ureea substituită la atomii de azot pentru aminele secundare. Studiile IR nu au pus în evidență existența moleculelor de amină adsorbită pe suprafața aurului, aceasta însemnând că amina din soluție atacă nucleofil atomul de carbon adsorbit pe aur. S-a propus un mecanism al reacției care ar implica *activarea suprafeței aurului* în imediata vecinătate a intermediarului adsorbit, astfel încât o face activă atât pentru activarea moleculei de oxigen, cât și pentru legarea atomilor de hidrogen rezultați din intermediarul carbenic. În cazul reacției dintre izonitrili și aminele secundare, prezența oxigenului în produsul de reacție dovedește direct implicarea moleculei O_2 în mecanismul de reacție catalizat de suprafața aurului masiv.

BIBLIOGRAFIE SELECTIVA

- [10] G.C. Bond, D.T. Thompson, "Catalysis by Gold", *Cat. Rev. – Sci. Eng.*, 41 (1999) 319
- [13] G.C. Bond, C. Louis, D.T. Thompson, "Catalysis by Gold", Imperial College Press, 2006
- [52] A. G. Sault, R. J. Madix, C. T. "Campbell, Adsorption of oxygen and hydrogen on Au(110)", *Surf. Sci.*, 169 (1986) 347
- [53] P. Claus, "Heterogeneously catalyzed hydrogenation using gold catalysts", *Appl. Catal. A*, 291 (2005) 222
- [82] J.W. Geus, "Preparation of Catalysts III", G. Poncelet, P. Grange, and P.A. Jacobs, Eds., Elsevier, Amsterdam, 1983, p. 1
- [65] M. Lazăr, R.J. Angelici, "Isocyanide Binding Modes on Metal Surfaces and in Metal Complexes", în *Modern Surface Organometallic Chemistry*; Basset, J.-M.; Psaro, R.; Roberto, D.; Ugo, R., Eds.; Wiley-VCH Verlag: Weinheim, 2009, p 513
- [99] P. Mărginean, A. Olariu, "Metal/oxide support effects in the H₂-H₂O deuterium exchange reaction catalyzed by nickel", *J. Catal.*, 95 (1985) 1
- [128] Handbook of Organic Structural Analysis, Yasuhide Yukawa Editor, W.A. Benjamin Inc., New York, 1965
- [130] B. Zhu, R.J. Angelici, „Non nanogold catalyzed aerobic oxidation of secondary amines to imines“, *Chem. Commun.*, 21 (2007) 2157
- [138] A. Grirrane, A. Corma, H. Garcia, "Highly active and selective gold catalysts for the aerobic oxidative condensation of benzylamines to imines and one-pot, two-step synthesis of secondary benzylamines", *J. Catal.*, 264 (2009) 138

Lucrări proprii

- [86] **M. Lazăr**, C. Savii, V. Almășan, N. Aldea, P. Mărginean, “Ni/SiO₂ catalysts obtained by sol-gel methods”, *Annals of West University of Timișoara, Series chemistry*, 12 (2003) 1345
- [89] N. Aldea, B. Barz, P. Mărginean, T.D. Silipaș, **M. Lazăr**, C. Ducu, X. Yaning, H. Tiandou, Liu Tao, Z. Wu, Florica Aldea, “The measurement of the metal nanoparticle size”, *Studia Universitatis Babeș-Bolyai, Physica*, 2 (2005) 123
- [92] **M. Lazăr**, V. Almășan, S. Pinteă, B. Barz, C. Ducu, V. Malinowski, X. Yaning, N. Aldea, “Preparation and Structural Characterization by XRD and XAS of the Supported Gold Catalysts”, *J. Optoelectron. Adv. M.*, 10 (2008) 2244
- [98] **M. Lazăr**, C. Ducu, V. Almășan, N. Aldea, B. Barz, P. Mărginean, C. Sutan, V. Malinowski, “Nanostructured gold supported catalysts: relation between structure and hydrogen catalytic activity”, *Rom. Journ. Phys.*, 51 (2006) 299
- [101] V. Almășan, T. Gaeumann, **M. Lazăr**, P. Mărginean, N. Aldea, “Hydrogen spillover effect over the oxide surface in supported nickel catalysts”, *Studies in Surface Science and Catalysis*, 109 (1997) 547
- [106] V. Almășan, **M. Lazăr**, P. Mărginean, “H/D isotopic exchange between oxide surface and spillover hydrogen on nickel supported catalysts”, *Studies in Surface Science and Catalysis*, 122 (1999) 435
- [110] **M. Lazăr**, R.J. Angelici, “Gold Metal-Catalyzed Reactions of Isocyanides with Primary Amines and Oxygen: Analogies with Reactions of Isocyanides in Transition Metal Complexes”, *J. Am. Chem. Soc.* 128 (2006) 10613
- [125] R.J. Angelici, **M. Lazăr**, “Isocyanide Ligands Adsorbed on Metal Surfaces: Applications in Catalysis, Nanochemistry and Molecular Electronics”, *Inorg. Chem.* 47 (2008) 9155
- [127] **M. Lazăr**, B. Zhu, R.J. Angelici, “Non-nanogold Catalysis of Reactions of Isocyanides, Secondary Amines, and Oxygen to Give Ureas”, *J. Phys. Chem.C*, 111 (2007) 4074

- [136] B. Zhu, **M. Lazăr**, B. G. Trewyn, R.J. Angelici, “Aerobic oxidation of amines to Imines catalyzed by bulk gold powder and by alumina-supported gold”, *J.Catal.*, 260 (2008) 1