

Rezumat

Teza de Abilitare

Călătorie în lumea materialelor avansate: de la compuși organometalici și polimeri bimetalici la materiale hibride pentru aplicații avansate

Prezenta Teză de Abilitare inventariază cele mai semnificative realizări științifice ale autorului, Lucian C. Pop, după obținerea titlului de doctor, în Chimie, în 2011 precum și progresul carierei academice și planurile pentru viitoarele activități de cercetare. Teza este compusă din două părți, prima și cea mai extinsă fiind organizată în 6 capitole care include realizările științifice ale autorului, iar a doua parte prezintă proiectele științifice viitoare și direcțiile de cercetare ale autorului.

PART I. REALIZĂRI ȘTIINȚIFICE ȘI PROFESIONALE

Această parte începe cu o scurtă trecere în revistă a cercetărilor efectuate în timpul studiilor doctorale ale autorului, urmată de prezentarea studiilor postdoctorale care i-au consolidat expertiza în sinteza element-organică și organometalică precum și în caracterizarea compușilor prin tehnici spectroscopice standard (RMN multinuclear, IR și UV-Vis), difracție de raze X pe monocristal, analiză elementară și spectrometrie de masă, urmată de cele mai importante rezultate ale autorului acestei teze, exclusiv bazate pe articole științifice publicate de acesta.

Domeniul de cercetare 1: De la compușii organometalici din grupa 14 la polimerii de coordonare bimetalici: sinteză, structură și reactivitate

Capitolul 1. Sinteza și structurile triolilor monomerici din grupa 14 și reactivitatea acestora

În continuarea temei de doctorat a autorului, care a inclus cationi de pnictogeniu (P, As, Sb) chelați cu liganzi N,N' și N,O și germilene: sinteze, studii structurale și reactivitate, autorul a continuat, în timpul studiilor postdoctorale la Universitatea Saitama, Japonia, să lucreze în domeniul chimiei fundamentale. În timpul cercetării sale, au fost sintetizați primul stannetriol și germanetriol stabili, care conțin grupări aril voluminoase steric, prin hidroliza

derivatului tricolor de staniu și germaniu corespunzători. Stannanetriolul s-a dovedit a fi monomeric atât în soluție, cât și în stare cristalină, așa cum o demonstrează analiza prin difracție cu raze X și spectroscopia CP-MAS RMN. Stannanetriolul a reacționat cu unsoarea siliconică pentru a da un compus de tip cușcă având trei legături Sn–O–Si–O–Sn în moleculă. Toți triolii din grupa 14 pot fi convertiți în compuși trihalo corespunzători cu randamente bune.

Capitolul 2. Sinteza și determinarea structurilor compușilor monolitio din grupa 14 cu liganzi terfenil voluminoși steric și diferențe neașteptate în reactivitatea acestora

În acest capitol, este prezentată sinteza compușilor monolitio din grupa 14 cu liganzi terfenil voluminoși steric, $\text{ArM}_{14}(\text{SiHMe}_2)_2\text{Li}$ ($\text{M}_{14} = \text{Si, Ge, Sn}$; $\text{Ar} = 2,6\text{-bis}(2,4\text{-diizopropilfenil})\text{fenil}$ și $2,6\text{-bis}(2,4,6\text{-triizopropilfenil})\text{fenil}$) prin reacții de transmetalare a $\text{ArM}_{14}(\text{SiHMe}_2)_3$ cu metil-litiu, ale căror structuri au fost stabilite prin analiza de difracție cu raze X. Monolitio-silani și -germanii au reacționat cu iodometanul și tricolorura de fosfor pentru a da derivații corespunzători substituiți cu monometil și, respectiv, cu diclorfosfan. Cu toate acestea, în mod surprinzător, reacțiile monolitio-stannanilor cu iodometanul și tricolorfosfanul au dat trimetilstannan și, respectiv, triclorostannan.

Capitolul 3. Sinteza, studiul spectroscopic și structural al unui complex de cupru (II) cu un ligand (3-py)₂Hg: un polimer de coordonare cu lanț în zig-zag de tip Paddle-Wheel

În capitolul 3, a fost studiată reacția dintre (3-py)₂Hg (**19**) și Cu(OAc)₂·H₂O, într-un raport molar de 1:2, care a permis izolarea compusului [(3-py)₂Hg{Cu₂(OAc)₄}]_n (**20**). Acest nou polimer de coordonare bimetalic bazat pe blocuri de construcție care conțin cupru (II) și mercur (II) a fost caracterizat prin analiză elementară, spectroscopie în IR și UV-Vis, analiză termogravimetrică și difracție cu raze X pe pulbere. Pentru comparație, sunt raportate și proprietățile UV-Vis ale solidului **19**. Structura atât a compusului **19**, cât și a compusului **20** a fost stabilită prin difracție cu raze X pe monocristal. Analiza structurală a compusului **20** arată un lanț 1D în zig-zag cu molecule (3-py)₂Hg și fragmente Cu₂(OAc)₄ alternante, conectate prin legături de coordonare N → Cu. Interacțiunile interlanț Hg···O, H···π și π···π susțin un strat 2D de lanțuri în zig-zag.

Domeniul de cercetare 2: De la nanomateriale pentru energie (fotocataliză, producția de H₂) la materiale compozite

În acest moment, cercetarea mea a evoluat de la proiectarea controlată a arhitecturilor moleculare către domeniul nanomaterialelor semiconductoare pentru fotocataliză și producția de hidrogen, culminând acum cu dezvoltarea de materiale compozite avansate ca sisteme funcționale cu diverse aplicații.

Capitolul 2.1 Activitatea fotocatalitică a nanoarhitecturilor TiO₂/WO₃/metal nobile (Au sau Pt) obținute prin fotodepunere selectivă

În această secțiune, compozitele de dioxid de titan/oxid de wolfram(VI)/metal nobile (aur și platină) au fost obținute prin fotodepunere selectivă pe suprafața de oxid dorită (TiO₂ sau WO₃). Localizarea particulelor de metal nobile a fost confirmată prin SEM-EDX, în timp ce dimensiunea acestora a fost determinată folosind DRS și TEM. Influența poziției nanoparticulelor de metal nobile a fost investigată cu succes asupra proprietăților de absorbție a luminii, a activității fotocatalitice față de acidul oxalic și a producției fotocatalitice de hidrogen. S-au observat diferențe semnificative în performanța fotocatalitică a catalizatorilor în care a fost modificată doar poziția metalului nobile. În consecință, s-au obținut compozite foarte active, care au depășit randamentele de degradare a acidului oxalic ale catalizatorilor de referință (TiO₂(Au), TiO₂(Pt), WO₃(Au), WO₃(Pt)) și au fost, de asemenea, foarte active pentru producția fotocatalitică de hidrogen.

Capitolul 2.2 Producerea hidrogenului cu ajutorul dioxidului de titan sub formă de nanoparticule

2.2.1 Producerea fotoelectrocatalitică a hidrogenului cu ajutorul dioxidului de titan sub formă de nanoparticule și a unui nou electrocatalizator Pt/carbon: conceptul de „frunză fotoelectrocatalitică”

În primul subcapitol, producția fotoelectrocatalitică de hidrogen a fost realizată cu ajutorul unui electrod dublu care conține fotocatalizator și electrocatalizator, depuși unul lângă altul pe un electrod FTO, acționând ca o „frunză fotoelectrocatalitică”. Ca fotocatalizator s-a utilizat dioxid de titan disponibil comercial sub forma de nanoparticule, iar ca electrocatalizator o peliculă de carbon conductivă realizată dintr-o pastă de carbon comercială îmbogățită cu o cantitate mică de nanoparticule de Pt (0,0134 mg/cm²). Această cantitate de Pt este mult mai mică decât cea utilizată în alte aplicații și poate fi optimizată în

continuare. Hidrogenul a fost produs într-un mediu alcalin, în prezența etanolului care a acționat ca agent de sacrificiu. Au fost studiate câteva variante de geometrie a electrozilor pentru a stabili condițiile de bază pentru o producție eficientă de hidrogen. S-a constatat că geometria optimă a electrozilor necesită o suprafață mult mai mare pentru acoperirea fotocatalizatorului decât pentru electrocatalizator și că este de preferat să se împartă zonele fotocatalizatorului și electrocatalizatorului în zone alternante.

2.2.2 Producerea fotoelectrocatalitică a hidrogenului utilizând deșeuri solubile în apă care conțin azot

În al doilea subcapitol, hidrogenul a fost produs prin degradarea fotoelectrocatalitică a unor deșeuri model solubile în apă care conțin azot: uree, formamidă și amoniac apos. Producția de hidrogen a fost monitorizată într-un reactor simplu, utilizând o „frunză fotoelectrocatalitică” ca componentă funcțională, adică un electrod FTO care conține atât fotocatalizator, cât și electrocatalizator, ceea ce permite o configurație foarte simplă, dar eficientă. Dioxidul de titan sub formă de nanoparticule a fost utilizat ca fotocatalizator, în timp ce o combinație de pastă de carbon comercială cu nanoparticule de Pt dispersate a fost utilizată ca electrocatalizator. Ureea a produs cea mai mare cantitate de hidrogen, proces care a putut fi accelerat prin aplicarea unei tensiuni electrice externe. Măsurătorile curent-tensiune au indicat o dublare a curentului în cazul formamidei.

Capitolul 2.3 Impactul proprietăților structurale ale filmelor subțiri de ZnO dopate cu holmiu, obținute prin metoda sol-gel, asupra proprietăților lor optice

Acest capitol prezintă rezultate interesante privind filmele subțiri de ZnO dopate cu Ho policristalin (1, 3, 5 % în greutate), obținute prin metoda sol-gel. Filmele prezintă o structură cristalină pură de tip wurtzită. Dimensiunea particulelor scade de la 29 la 9 nm atunci când concentrația de Ho crește de la 0 la 5 at %. Acestea prezintă o morfologie omogenă pentru probele care conțin 1 și 3 at % Ho. La 5 at % Ho, morfologia filmului se modifică, iar particulele se aglomerează în grupuri mai mari. Transmisia UV-Vis a fost mai mare de 70%, iar odată cu creșterea concentrației de Ho s-a observat o scădere a benzii interzise de la 3,28 la 3,22 eV. Tranziția $\text{Ho } ^5\text{F}_5 \rightarrow ^5\text{I}_8$ la ~ 662 nm poate fi ușor identificată în spectrele de fotoluminescență, folosind o sursă de excitație UV. O analiză combinată a proprietăților de fotoluminescență la temperatura camerei și a caracteristicilor morfologice și structurale ale filmelor ne-a permis să corelăm direct emisia de Ho cu încorporarea Ho în matricea de ZnO.

PART II. PERSPECTIVE DE EVOLUȚIE ȘI DEZVOLTARE A CARIEREI

La începutul acestui capitol, se prezintă o scurtă trecere în revistă a carierei de cercetător a autorului. Pornind de la chimia organică și element-organică și specializându-se în chimia organometalică apoi în chimia materialelor, autorul a realizat publicații importante și a obținut rezultate științifice remarcabile, a dat dovadă de spirit de inițiativă și independență în numeroase proiecte și a dobândit competențele necesare pentru îndrumarea științifică și colaborarea în domeniul cercetării.

Autorul propune apoi câteva direcții de cercetare inovatoare, cum ar fi dezvoltarea catalizatorilor de paladiu de dimensiuni nanometrice pentru reacțiile de cuplare Suzuki. Spre deosebire de metodele tradiționale de cuplare catalizate de complecși de Pd cu liganzi pe bază de fosfor, nanoparticulele de paladiu nu au nevoie de liganzi. Această alternativă reduce semnificativ costurile, simplificând în același timp prelucrarea și separarea produșilor de reacție și permițând, de asemenea, recuperarea nanocatalizatorilor. O altă direcție de cercetare propusă este dezvoltarea complecșilor organometalici cu proprietăți luminescente ancorate pe grafen. Moleculele organometalice active (care conțin inele de piren) cu proprietăți catalitice sau luminescente pot fi grefate pe suprafața grafenului prin interacțiuni necovalente, cum ar fi stivuirea π - π . Prin stivuire, grafenul poate acționa ca un suport stabil. Un alt domeniu de cercetare propus este studiu EPR al compușilor organometalici care conțin atomi paramagnetici. Spectroscopia de rezonanță paramagnetică electronică este potrivită pentru studierea moleculelor cu electroni neîmperecheați, cum ar fi complecșii metalelor tranziționale, oferind mai multe informații structurale. Aceste domenii de cercetare subliniază angajamentul autorului față de inovarea științifică și potențialul său de a continua să aducă contribuții semnificative în acest domeniu.