

**KATALIZATORY PALLADOWE IMMOBILIZOWANE
W MATERIAŁACH TYPU MOF AKTYWNE
W REAKCJACH UWODORNIENIA**

**PALLADIUM CATALYSTS IMMOBILIZED
IN MOF MATERIALS ACTIVE
IN HYDROGENATION REACTIONS**

Adam W. Augustyniak, Anna M. Trzeciak*

*Uniwersytet Wrocławski, Wydział Chemii
ul. F. Joliot-Curie 14, 50-383 Wrocław
e-mail: anna.trzeciak@chem.uni.wroc.pl*

Praca dedykowana Profesorowi Aleksandrowi Kollowi z okazji 80. rocznicy urodzin

Abstract

Wprowadzenie

1. Właściwości katalityczne $[\text{Pd}(2\text{-pymo})_2]_n$
2. Synteza katalizatorów M@MOF
3. Katalizatory dwufunkcyjne
4. Nanocząstki palladu immobilizowane w materiałach typu MOF
5. Zastosowanie katalizatorów Pd@MOF w przemysłowych reakcjach uwodornienia

Podsumowanie

Podziękowania

Piśmiennictwo cytowane

Prof. dr hab. Anna Trzeciak jest absolwentką Wydziału Matematyki, Fizyki i Chemii Uniwersytetu Wrocławskiego. Stopień doktora uzyskała w 1981 r., na podstawie rozprawy „Struktura i aktywność katalityczna kompleksów metali w reakcjach rozkładu wodoronadtlenków” wykonanej pod opieką profesora Józefa J. Ziółkowskiego. W roku 1991 uzyskała stopień doktora habilitowanego, w roku 2000 tytuł profesora, od 2006 roku jest zatrudniona na stanowisku profesora zwyczajnego na Wydziale Chemii Uniwersytetu Wrocławskiego. Jej specjalnością naukową jest chemia koordynacyjna i kataliza z udziałem związków metali, w tej dziedzinie opublikowała ponad 160 prac. Wypromowała 53 magistrów i 10 doktorów. Jest kierownikiem Zespołu badawczego Katalizy Homogenicznej.



 <https://orcid.org/0000-0002-4388-2109>

Dr Adam Augustyniak w roku 2010 ukończył studia na kierunku chemii środowiska na Uniwersytecie Wrocławskim. W 2013 r. uzyskał stopień doktora nauk technicznych na Politechnice Wrocławskiej. Obecnie pracuje jako adiunkt w Zakładzie Chemii Nieorganicznej Wydziału Chemii Uniwersytetu Wrocławskiego. Głównym tematem jego zainteresowań naukowych jest synteza sieci metaliczno-organicznych MOF oraz ich wykorzystanie w katalizie.



 <https://orcid.org/0000-0003-1963-3978>

ABSTRACT

Palladium immobilized in metal-organic frameworks (MOF) exhibit promising catalytic properties in hydrogenation of different unsaturated substrates. Due to the specific porous and crystalline structure MOFs can contribute in bonding and activation of organic substrates, increasing catalytic efficiency of Pd@MOF composites. The superior tunability of MOFs structures enables to design highly selective catalysts for hydrogenation of different substrates, such as olefins, esters, ketones, alcohols or alkynes. Due to the synergistic effects of palladium and MOF not only high activity but also high selectivity can be achieved.

The article presents representative examples of MOF-based palladium catalysts for hydrogenation to illustrate perspectives, also technological, of their application.

Keywords: metal-organic frameworks, catalysis, palladium, hydrogenation, reaction selectivity

Słowa kluczowe: sieci metaliczno-organiczne, kataliza, pallad, uwodornienie, selektywność

WYKAZ STOSOWANYCH SKRÓTÓW

MOF	– ang. <i>Metal Organic Framework</i>
XAS	– ang. <i>X-ray absorption spectroscopy</i>
XRD	– ang. <i>X-Ray Diffraction</i>
MIL	– ang. <i>Material of Institut Lavoisier</i>
ZIF	– ang. <i>Zeolitic Imidazolate Framework</i>
UiO	– ang. <i>University of Oslo</i>
PVP	– poliwinylpirolidon
TTACP	– tetratio-azacyklopentadekan

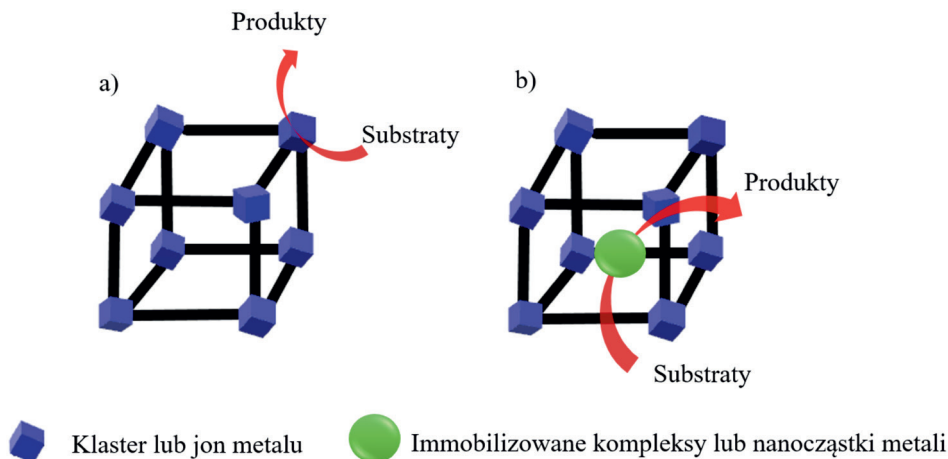
WPROWADZENIE

Sieci metaliczno-organiczne typu MOF (ang. *Metal Organic Frameworks*) są to krystaliczne i porowate trójwymiarowe polimery koordynacyjne, zbudowane z jonów metali, lub częściej ich klastrów połączonych ze sobą wiązaniem koordynacyjnym za pośrednictwem organicznego liganda [1–4]. W strukturze sieci metaliczno-organicznych MOF znajdują się dwa centralne elementy budulcowe, którymi są węzły i łączniki. Węzłami są zwykle klastry lub jony metali przejściowych, metali głównych (np. Al, Sn) lub lantanowców [5]. Łącznikami mogą być związki organiczne (ligandy) posiadające co najmniej dwie grupy funkcyjne zdolne do tworzenia wiązań kowalencyjnych z jonami metalu „na obu końcach” [1, 2]. Do syntezy sieci typu MOF najczęściej używane są związki zawierające grupy karboksylowe, sulfonowe i fosfonowe, a także imidazolowe czy pirazolowe [6].

W porównaniu do innych materiałów porowatych, jak zeolity, krzemionka czy węgle aktywne, materiały typu MOF wykazują szereg charakterystycznych cech ważnych z punktu widzenia ich potencjalnych zastosowań. Wśród tych cech warto wymienić dużą powierzchnię właściwą, dużą objętość porów czy niską gęstość [7], które otwierają możliwości wykorzystania związków typu MOF w katalizie. Duża powierzchnia właściwa wynosząca często ponad 1000 m²/g, i znaczna objętość porów ułatwiają dyfuzję substratów do centrów katalitycznie aktywnych, co może zwiększać efektywność reakcji. Duży potencjał materiałów typu MOF jako nośników katalizatorów metalicznych wiąże się z szerokimi możliwościami ich modyfikacji strukturalnych poprzez zmianę rozmiaru porów i kształtowanie otoczenia chemicznego centrów aktywnych wewnątrz porów dzięki doborowi odpowiednich bloków budulcowych lub modyfikacje post-syntetyczne. Obecność porów o odpowiednich rozmiarach i charakterze chemicznym umożliwia związanie kompleksów metali wewnątrz struktury MOF, o ile pozwalają na to rozmiary ich cząsteczek. Ponadto, używając materiał o wielkości porów dobranej do rozmiarów substratów reakcji katalitycznej można sterować jej selektywnością [3]. W tym miejscu warto zauważyć, że struktura związków typu MOF jest znacznie bardziej elastyczna w porównaniu do zeolitów czy tlenków metali. Oznacza to, że materiały typu MOF po zaadsorbowaniu cząsteczek związku chemicznego mogą się kurczyć lub rozszerzać [9, 10]. Kolejną cechą, która może decydować o potencjalnej przydatności związków typu MOF w katalizie jest ich homochiralność, co otwiera możliwość rozwijania heterogenicznej katalizy asymetrycznej [11]. Ponadto, wpływ na aktywność katalityczną mogą mieć grupy funkcyjne ligandów, jako miejsca koordynacji aktywnych katalitycznie jonów metali lub nanocząstek metali.

Reakcja katalityczna z udziałem związków typu MOF jako nośników katalizatorów metalicznych może przebiegać na dwa sposoby przedstawione schematycznie na Rysunku 1. W pierwszym przypadku za aktywność katalityczną odpowiadają jony metali (lub klastry) obecne w węzłach polimeru koordynacyjnego MOF (Rys. 1a). Drugą, częściej spotykaną możliwością, jest immobilizowanie kompleksów metali

lub nanocząstek metali (Rys. 1b) wewnątrz struktury związku typu MOF lub na jego powierzchni [12].

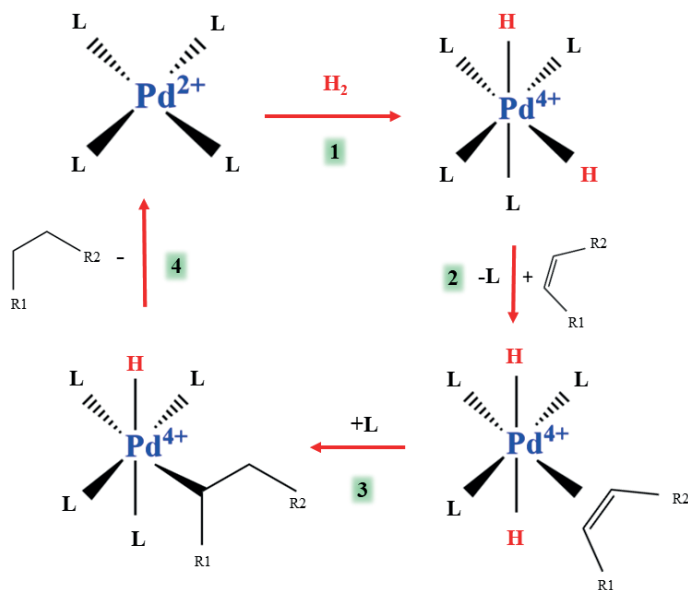


Rysunek 1. Centra aktywne katalitycznie w polimerach koordynacyjnych MOF

Figure 1. Catalytic centers in MOF polymers

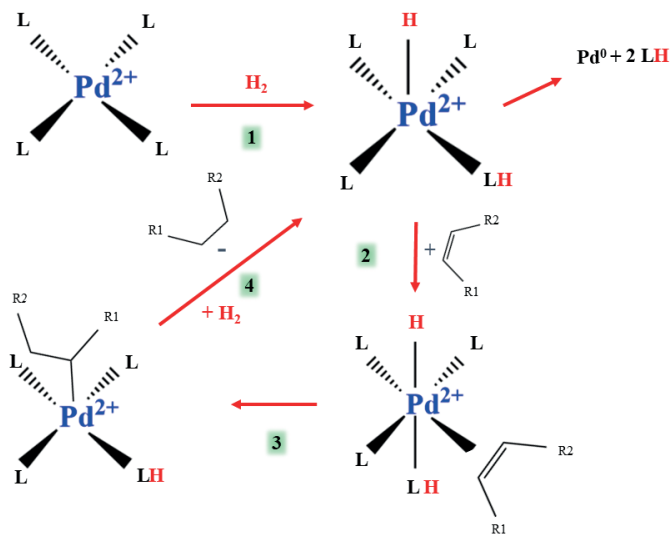
1. WŁAŚCIWOŚCI KATALITYCZNE $[\text{Pd}(2\text{-PYMO})_2]_n$

Przykładem związku typu MOF, w którym reakcja katalityczna przebiega na węzle metalicznym jest związek $[\text{Pd}(2\text{-pymo})_2]_n$ gdzie 2-pymo (pymo = jon 2-piry-midynolanowy) jest ligandem, w którym atomy azotu koordynują do jonu Pd^{2+} tworząc trójwymiarową porowatą strukturę [13]. W 2007 r. w zespole Cormy przeprowadzono reakcję uwodornienia 1-oktenu, stosując $[\text{Pd}(2\text{-pymo})_2]_n$ jako katalizator i uzyskano 99% konwersję substratu z 59% selektywnością do n-oktanu w czasie 40 min. Drugim produktem reakcji był 2-okten, utworzony w wyniku izomeryzacji 1-oktenu. Zastosowanie cyklododekenu jako drugiego substratu w reakcji uwodornienia pozwoliło na pokazanie zależności między wielkością substratu a jego reaktywnością. Cyklododeken nie ulegał reakcji uwodornienia, co doprowadziło autorów do wniosku, że jest on zbyt duży aby dostać się do wnętrza struktury $[\text{Pd}(2\text{-pymo})_2]_n$. Tym samym założono, że aktywne centra palladowe są zlokalizowane wewnątrzporów. [14] Dalsze badania nad mechanizmem reakcji uwodornienia przedstawił w 2012 roku Klemm [15, 16]. Rozwazał on dwie możliwe drogi reakcji, różniące się mechanizmem aktywacji cząsteczki H_2 , odpowiednio homolitycznym lub heterolitycznym. W pierwszym przypadku utleniająca addycja cząsteczki H_2 do palladu prowadzi do utworzenia diwodorkowego kompleksu Pd^{4+} (1) (Rys. 2) do którego koordynuje alken (2). Po tym etapie następuje migracyjna insercja i utworzenie kompleksu alkilowego oraz ponowna koordynacja liganda (3). W wyniku redukcyjnej eliminacji następuje odszczepienie cząsteczki produktu i powrót do pierwotnej formy Pd^{2+} katalizatora (4).



Rysunek 2. Mechanizm reakcji uwodornienia alkenu katalizowanej przez $[\text{Pd}(2\text{-pymo})_2]_n$ z homolitycznym rozszczepieniem wodoru

Figure 2. Mechanism of alkene hydrogenation catalyzed by $[\text{Pd}(2\text{-pymo})_2]_n$ with homolytic splitting of H_2 .



Rysunek 3. Mechanizm reakcji uwodornienia alkenu katalizowanej przez $[\text{Pd}(2\text{-pymo})_2]_n$ z heterolitycznym rozszczepieniem wodoru.

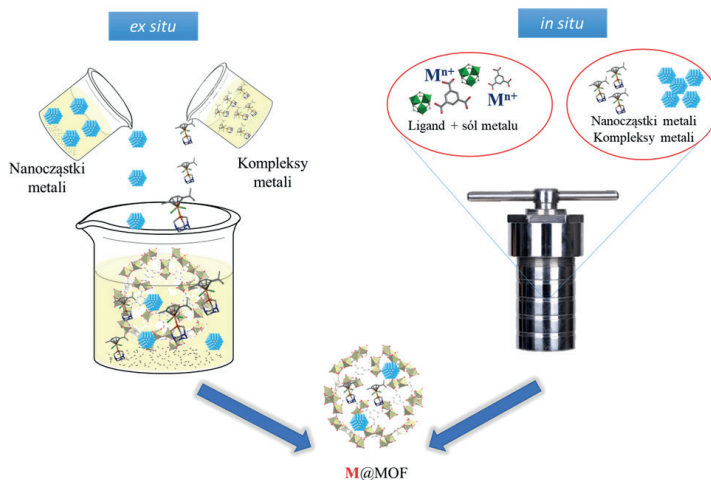
Figure 3. Mechanism of alkene hydrogenation catalyzed by $[\text{Pd}(2\text{-pymo})_2]_n$ with heterolytic splitting of H_2 .

Mechanizm oparty na heterolitycznym rozczepieniu cząsteczki H_2 (Rys. 3) zakłada, że po związaniu cząsteczki H_2 wiązanie H-H zostaje rozerwane w ten sposób, że ligand ulega protonacji i powstaje monowodorkowy kompleks Pd^{2+} (1). Następnie ma miejsce przyłączenie alkeny i migracyjna insercja (2–3). W końcowym etapie katalizator przyłącza drugą cząsteczkę wodoru, następuje usunięcie alkanu ze sfery koordynacyjnej i odtwarza się wodorkowy kompleks Pd^{2+} (4).

W celu uzyskania bardziej szczegółowych danych dotyczących mechanizmu reakcji uwodornienia oraz aktywnej formy palladu przeprowadzono pomiary *in situ* za pomocą rentgenowskiej spektroskopii absorpcyjnej XAS (ang. *X-ray Absorption Spectroscopy*) wspomagane przez pomiary dyfraktometrii proszkowej XRD (ang. *X-ray Powder Diffraction*) oraz spektroskopii w podczerwieni IR (ang. *infrared spectroscopy*). Stwierdzono, że ligand pymo ulega protonowaniu już po 30 min ekspozycji na H_2 . Później, w ciągu 3 h następuje stopniowe uwodornienie pierścienia aromatycznego liganda. Redukcja Pd^{2+} do Pd^0 w węźle $[Pd(2-pymo)_2]_n$ rozpoczyna się po ok. 3–5 h działania H_2 , co może wskazywać na to, że jest ona indukowana uwodornieniem i protonowaniem liganda. Równocześnie ma miejsce zniszczenie struktury związku MOF jednak układ jest nadal aktywny katalitycznie dzięki obecności nanocząstek Pd^0 . Dlatego po dłuższym czasie, 4 h, cyklodeken także ulega uwodornieniu. Tym samym destrukcja struktury $[Pd(2-pymo)_2]_n$ powoduje zanik obserwowanej początkowo selektywności związanej z rozmiarem porów i substratów. Uwodornienie 1-oktenu następuje prawdopodobnie na centrach Pd^{2+} , ponieważ pierwsze formy Pd^0 są identyfikowane dopiero po zakończonej reakcji uwodornienia. Nie udało się jednak zidentyfikować kompleksów wodorkowych Pd^{4+} stosując pomiary XAS, prawdopodobnie ze względu na ich niskie stężenia.

2. SYNTEZA KATALIZATORÓW M@MOF

W literaturze można znaleźć wiele przykładów, w których porowaty materiał typu MOF spełnia rolę nośnika katalizatora metalicznego [17, 18]. Znane są różne metody immobilizacji związków metali na materiałach typu MOF, które pozwalają otrzymać kompozyty M@MOF. Można tu wyróżnić metodę *ex situ* polegającą na impregnacji związków typu MOF kompleksami metali lub nanocząstkami metali. Druga metoda, *in situ*, polega na tworzeniu materiału typu MOF z prekursorów w roztworze, w którym znajduje się katalizator w postaci kompleksu metalu lub nanocząstek. W tym miejscu warto podkreślić, że nanocząstki metalu mogą również powstać *in situ* zarówno w trakcie syntezy kompozytu jak również podczas reakcji katalitycznej.



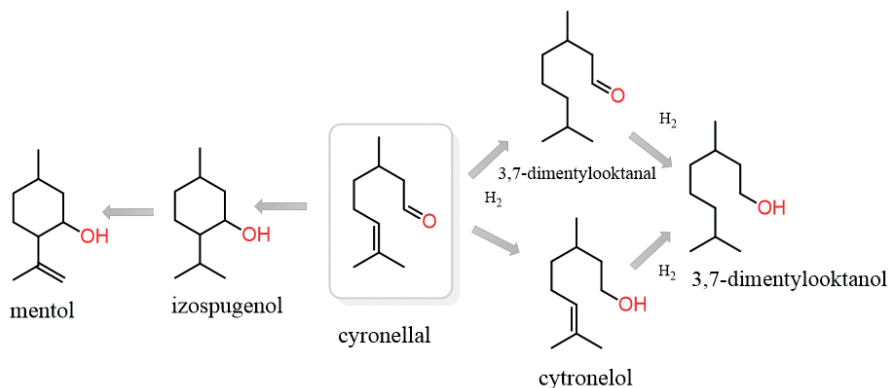
Rysunek 4. Sposoby syntezy materiałów kompozytowych typu M@MOF

Figure 4. Methods of synthesis of M@MOF composites

3. KATALIZATORY DWUFUNKCYJNE

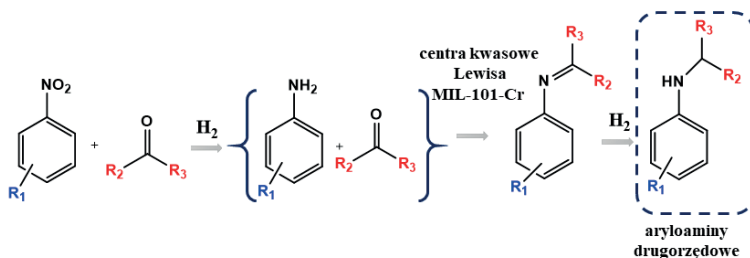
Atrakcyjną cechą katalizatorów immobilizowanych na materiałach typu MOF jest ich potencjalna dwufunkcyjność, która umożliwia równoczesną aktywację dwóch substratów. Przykładem takiego katalizatora jest Pd@MIL-101, zastosowany do syntezy ketonu metylo-izobutyloвого z acetonu i H_2 [19]. Wykonanie syntezy ketonu w jednym etapie było możliwe dzięki połączeniu funkcji kwasu Lewisa, którą pełnił MIL-101 z aktywnością nanocząstek Pd^0 w reakcji uwodornienia.

Zastosowanie dwufunkcyjnego katalizatora Pd@MIL-101 zawierającego nienasycone koordynacyjnie centra o charakterze kwasu Lewisa (Cr^{3+}) oraz nanocząstki Pd^0 umożliwiło opracowanie jednoetapowej transformacji cytronellalu do mentolu (Rys. 5) [20]. Pierwszy etap reakcji prowadzony w atmosferze N_2 , polegał na cyklizacji cytronellalu do izospugenolu i nie wymagał obecności palladu. Materiał typu MOF, Cr^{3+} -MIL-101, umożliwiał wykonanie cyklizacji, chociaż reakcja była wolniejsza niż w obecności kompozytu Pd@MIL-101. Drugi etap wymagał atmosfery H_2 oraz udziału palladu jako katalizatora uwodornienia wiązania $C=C$. Warto zauważyć, że zastosowanie H_2 od początku reakcji powodowało spadek selektywności do mentolu, zamiast którego powstawał głównie 3,7-dimetylooktanol (Rys. 5). Można to wyjaśnić większą szybkością uwodornienia wiązań $C=C$ i $C=O$, podczas gdy izomeryzacja przebiegała w tych warunkach wolniej.



Rysunek 5. Schemat reakcji cyklizacji oraz uwodornienia cytronelalu
 Figure 5. Scheme of the cyclization and hydrogenation reactions of citronellal

Dwufunkcyjny katalizator Pd@MIL-101 użyto w wieloetapowej syntezie tandemowej, w której substratami były związki nitrowe a produktami drugorzędowe aryloaminy (Rys. 6) [21]. Zaletą opracowanej metody było współdziałanie w reakcji uwodornienia kwasowości Lewisa materiału MIL-101 i aktywności katalitycznej nanocząstek Pd⁰. Katalizator dwufunkcyjny okazał się lepszy niż katalizatory palladowe osadzone na nośnikach o znikomej kwasowości, takich jak węgiel aktywny czy Al₂O₃.

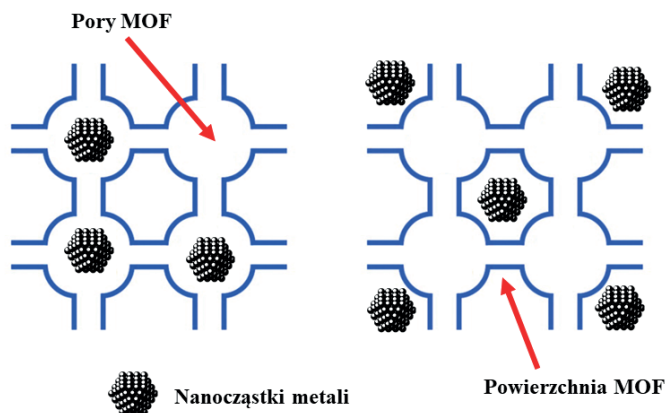


Rysunek 6. Tandemowa synteza aryloamin
 Figure 6. Tandem synthesis of arylamines

4. NANOCZĄSTKI PALLADU IMMOBILIZOWANE W MATERIAŁACH TYPU MOF

Do tej pory dużo zastosowań w katalizie znalazły układy zawierające nanocząstki metali związane z materiałem typu MOF (*nanocząstki metalu@MOF*), które można podzielić na dwie grupy [22]. Pierwszą grupę stanowią kompozyty, w których średnica nanocząstek jest większa niż rozmiar porów materiału typu MOF i są one osadzone na powierzchni polimeru. W drugiej grupie układów wielkość nanocząstek jest dopasowana do rozmiaru

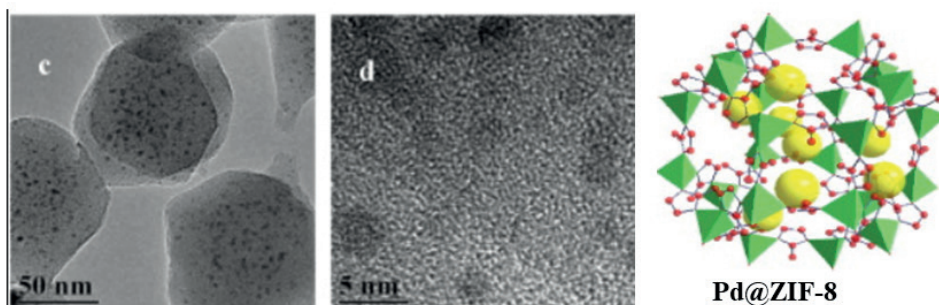
porów materiału typu MOF i znajdują się one wewnątrz porowatej struktury polimeru (Rys. 7).



Rysunek 7. Rodzaje kompozytów typu *nanocząstki metalu@MOF*
 Figure 7. Examples of metal nanoparticles@MOF composites

Na aktywność i selektywność takich układów katalitycznych mogą wpływać różne czynniki, takie jak wielkość, kształt, dyspersja oraz położenie nanocząstek metalu, a także charakter i budowa samego nośnika.

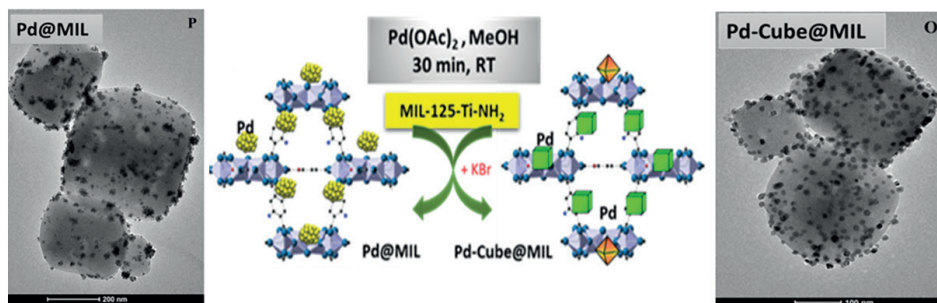
Przykładem katalizatora, w którym nanocząstki Pd są związane wewnątrz porów jest katalizator Pd@ZIF-8 (ang. *Zeolitic imidazolate framework*) [23]. Synteza tego kompozytu przeprowadzona była w roztworze prekursorów materiału typu MOF i wcześniej przygotowanych nanocząstek palladu stabilizowanych PVP. Co ważne, nanocząstki palladu w trakcie syntezy znalazły się wewnątrz porów, co bardzo często jest niemożliwe dla wstępnie przygotowanych nanocząstek ze względu na ich większy rozmiar w stosunku do wielkości porów związku MOF. Pd@ZIF-8 okazał się dobrym katalizatorem reakcji redukcji *p*-nitrofenolu do *p*-aminofenolu co może być związane z bardzo dobrą dyspersją nanocząstek palladu znajdujących się w porach ZIF-8 (Rys. 8).



Rysunek 8. Obrazy TEM nanocząstek palladu immobilizowanych w ZIF-8
 Figure 8. TEM pictures of the Pd nanoparticles immobilized in ZIF-8

Pd@MOF-5 jest przykładem katalizatora, w którym nanocząstki palladu znajdują się na powierzchni związku typu MOF [24]. Aktywność katalityczną tego materiału sprawdzono w reakcji uwodornienia cynamonianu etylu. Interesujące jest to, że badania sorpcji N_2 wykazały utratę porowatości już po pierwszym użyciu katalizatora, który mimo to wykazywał większą aktywność w kolejnych 2 cyklach niż w pierwszym. Można wnioskować, że nanocząstki palladu prawdopodobnie nie znajdują się wewnątrz porów MOF-5, a są związane na jego powierzchni.

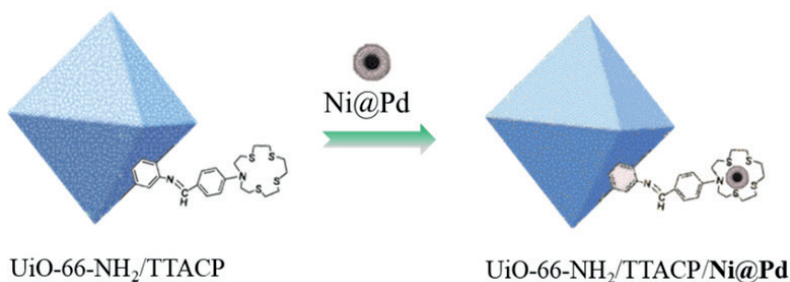
W naszej grupie badawczej opracowano katalizatory oparte na związku MOF tytanu(IV), MIL-125-Ti-NH₂ (MIL= ang. *Material of Institut Lavoisier*) oraz nanocząstkach palladu (Rys. 9) [25].



Rysunek 9. Schemat syntezy i obrazy TEM nanocząstek palladu immobilizowanych w MIL-125-Ti-NH₂
 Figure 9. Scheme of the synthesis and TEM pictures for the Pd nanoparticles immobilized in MIL-125-Ti-NH₂

Syntezę prowadzono w łagodnych warunkach, a dodatek KBr pozwolił otrzymać nanocząstki palladu o regularnych kształtach kubicznych (Rys. 9). Badania aktywności katalitycznej tych związków pokazały, że szybkość reakcji redukcji *p*-nitrofenolu zależy od morfologii nanocząstek palladu. Dla nanocząstek o kształtach kubicznych uzyskano wyższe stałe szybkości niż dla nanocząstek o mniej zdefiniowanych kształtach. Większa aktywność katalizatora zawierającego kubiczne nanocząstki Pd spowodowana jest prawdopodobnie większą powierzchnią aktywną Pd⁰, co zostało potwierdzone eksperymentalnie za pomocą pomiaru chemisorpcji CO. Ważnym rezultatem przedstawionych badań jest stwierdzenie, że katalizatory na bazie MOF zawierające nanocząstki Pd można otrzymać w łagodnych warunkach. Ponadto, stosując odpowiednie czynniki modyfikujące można wpływać na kształt nanocząstek, a w konsekwencji także na ich aktywność katalityczną.

Katalizator bimetaliczny zawierający nanocząstki Pd i Ni otrzymano wykorzystując jako nośnik związek UiO-66-NH₂ (*UiO* = *University of Oslo*) funkcjonalizowany tetratio-azacyklopentadekanem (TTACP) (Rys.10) [26]. Funkcjonalizacja była możliwa dzięki obecności grup N-H na powierzchni nośnika, a cykliczny ligand, znajdujący się na zewnątrz struktury związku MOF posłużył do immobilizacji nanocząstek palladu i niklu o strukturze typu rdzeń-otoczek (ang. *Core-shell*).

Rysunek 10. Schemat syntezy kompozytu UiO-66-NH₂/TTACP/Ni@PdFigure 10. Scheme of UiO-66-NH₂/TTACP/Ni@Pd composite synthesis

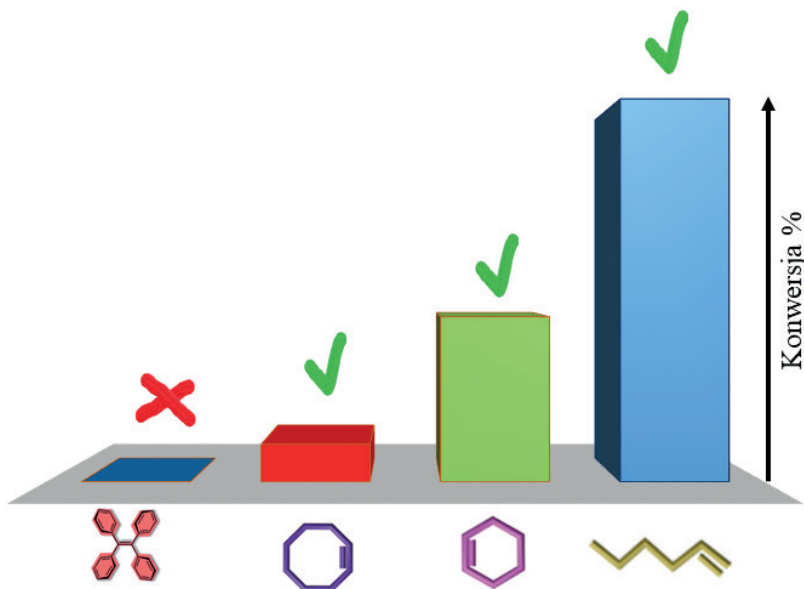
Aktywność katalityczną UiO-66-NH₂/TTACP/Ni@Pd badano w reakcji redukcji 4-nitrofenolu i 2-nitroaniliny do odpowiednich związków aminowych, stosując NaBH₄ jako donor wodoru. Parametry kinetyczne pokazały, że stała szybkości reakcji dla tego katalizatora ($k = 0,0142 \text{ s}^{-1}$) jest większa niż dla większości badanych wcześniej katalizatorów. Dodatkową zaletą są właściwości magnetyczne katalizatora związane z obecnością niklu, które ułatwiają jego wydzielenie z mieszaniny reakcyjnej przy pomocy zwykłego magnesu. Reakcję z tą samą próbką katalizatora powtórzono dziesięciokrotnie, bez znaczącego spadku konwersji. Zgodnie z zaproponowanym schematem aktywacji substratów na powierzchni katalizatora, kluczowym etapem jest adsorpcja BH₄⁻ a następnie rozerwanie wiązania B-H i utworzenie wodorku Pd-H.

Li opisał jednoetapową syntezę katalizatora Pd@UiO-67, zawierającego nanocząstki Pd⁰ enkapsulowane w strukturze MOF [27]. Do syntezy prowadzonej *in situ* użyto ZrCl₄ i kwas 2,2'-bipirydino-5,5'-dikarboksylowy oraz PdCl₂(CH₃CN)₂. Zastosowanie jako łącznika kwasu z fragmentem bipirydynowym zamiast kwasu 4,4'-difenylokarboksylowego stosowanego w syntezie UiO-67 miało ułatwić koordynację palladu. Dalsze modyfikacje warunków syntezy, pokazały, że temperatura wpływa na wielkość nanocząstek Pd⁰ i ich umiejscowienie w strukturze MOF. Otrzymane katalizatory zawierające Pd⁰ były aktywne w uwodornieniu styrenu do etylobenzenu, nawet w temperaturze pokojowej, pod ciśnieniem 1 atm H₂. Ponadto, łatwo można je wydzielić z mieszaniny reakcyjnej i ponownie użyć. Natomiast analogiczne kompozyty z Pd²⁺ nie wykazały żadnej aktywności katalitycznej w zastosowanych warunkach.

Podobny sposób syntezy *in situ* zastosowano z powodzeniem do otrzymania katalizatora bimetalicznego, PdNi-in-UiO-67, w którym nanocząstki metali znajdowały się w porach sieci MOF [28]. Prezentując tę syntezę, autorzy podkreślili ważną rolę liganda 2,2'-bipirydino-5,5'-dikarboksylowego, posiadającego dwa rodzaje grup funkcyjnych w rozumieniu teorii miękkich i twardych kwasów i zasad. Grupy karboksylanowe, o charakterze twardych zasad silnie wiążą się z oksofilnymi kationami Zr⁴⁺ tworzącymi strukturę MOF. Z kolei miękkie grupy bipirydylowe wiążą prekursorzy metali, Pd i Ni. W celu zbadania synergicznego efektu katalitycznego

działania dwóch metali (Pd, Ni) w reakcji uwodornienia nitrobenzenu diwodorem, otrzymano kompozyty różniące się składem. Dla porównania autorzy zbadali również katalizatory mono-metaliczne, jednak katalizator, który zawierał tylko nanocząstki niklu (Ni-in-UiO-67) nie był aktywny w tej reakcji. Natomiast katalizator zawierający nanocząstki palladu (Pd-in-UiO-67) pozwalał osiągnąć całkowitą konwersję nitrobenzenu do aniliny dopiero po 18 godzinach. Katalizatory bimetaliczne były znacznie bardziej aktywne, zapewniając całkowitą konwersję nitrobenzenu w ciągu 1,5–3,5 h w zależności od składu. Autorzy podkreślili korzystne cechy katalizatora i powiązali je z umiejscowieniem nanocząstek wewnątrz sieci MOF. Podkreślono wysoką aktywność, a także trwałość katalizatora w kolejnych cyklach. Obserwowana aktywność katalityczna jest wyższa niż aktywność podobnych katalizatorów, w których aktywne metale znajdują się na powierzchni nośnika typu MOF.

Odpowiedni dobór materiału typu MOF jako nośnika katalizatora może mieć kluczowe znaczenie dla selektywności reakcji katalitycznej. W szczególności, wielkość porów może ograniczać dostęp zbyt dużych substratów do centrów aktywnych i przez to wpływać na selektywność reakcji. Ilustracją tej zależności są wyniki uzyskane w reakcji uwodornienia alkenów katalizowanej przez Pd@ZIF-L, w którym nanocząstki palladu znajdują się wewnątrz porowatej struktury (Rys. 11) [29]. Średnice kinetyczne 1-heksenu, cykloheksenu i cyklooktenu wynoszą odpowiednio 1,7, 4,2 i 5,5 Å i są mniejsze niż wielkość porów ZIF-L (6,64 Å), co umożliwia ich konwersję do produktów uwodornionych. Natomiast brak reakcji tetrafenyloetyleny może być związany z jego większym rozmiarem (6,7 Å).



Rysunek 11. Konwersja różnych alkenów w reakcji uwodornienia katalizowanej przez Pd@ZIF-L

Figure 11. Conversion of different alkenes in hydrogenation catalyzed by Pd@ZIF-L

5. ZASTOSOWANIE KATALIZATORÓW Pd@MOF W PRZEMYSŁOWYCH REAKCJACH UWODNIENIA

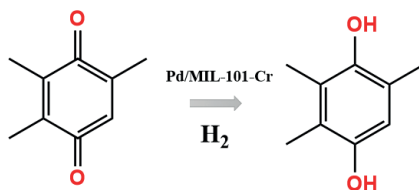
W Tabeli 1 przedstawiono przykłady zastosowań katalizatorów Pd@MOF w reakcjach uwodornienia różnych substratów, także w procesach uwodornienia o znaczeniu technologicznym. Dobre wyniki uzyskane w tym obszarze mogą w przyszłości wpłynąć na zmianę procesu produkcji i wprowadzenie katalizatorów immobilizowanych na materiałach typu MOF do przemysłu.

Tabela 1. Katalizatory Pd@MOF zastosowane w reakcjach uwodornienia
Table 1. Pd@MOF catalyst used in hydrogenation reaction

Katalizator	Substrat
Pd@ZIF-8	<i>p</i> -nitrofenol
Pd@Zn-BDC	<i>p</i> -nitrofenol
Pd@MIL-101-Cr	<i>p</i> -nitrofenol
Pd@MIL-125-Ti-NH ₂	<i>p</i> -nitrofenol
Ni@Pd@MIL-101	nitrobenzen
Ni@Pd@UiO-66-NH ₂	<i>p</i> -nitrofenol
Fe ₃ O ₄ @Pd@MIL-100-Fe	<i>p</i> -nitrofenol
Ni ₃ Pd ₇ @UiO67	nitrobenzen
Pd@UiO-66	acetofenon/benzofenon
Pd@UiO-67	acetofenon/benzofenon
NiPd@MIL-101	3-heptanon
Pd@MIL-101-Al-NH ₂	5-hydroksymetylofurfural
Pd@ZIF-8	alkeny
Pd@ZIF-8	1-heksen
Pd@ZIF-L	1-heksen
Pd@SiO ₂ @ZIF-8	1-heksen
Pd@ZSM-5@ZIF-8	1-heksen
Pd@MSS@ZIF-8	1-heksen
C@Pd@ZIF-8	styren
Pd@MOF-3	styren
Pd@MOF-5	styren
Pd@MIL-101	styren
Pd@UiO-67	styren
Pd@MIL-101-Cr-NH ₂	aldehyd cynamonowy
Pd@ZIF-8	aldehyd cynamonowy

Katalizator	Substrat
Pd-PVP@ZIF-8	1,4-butyndiol
Pd@MIL-101	fenol
Pd@MIL-53	fenol
Pd@MIL-54-Al	fenol

Jedną z reakcji o znaczeniu technologicznym jest uwodornienie 2,3,5-trimetylobenzochinonu do 2,3,5-trimetylohydrobenzochinonu, ważnego substratu do produkcji witaminy E (Rys. 12). Katalizatorami stosowanymi w tym procesie są Ni Raneya lub metale z grupy platynowców, Pd, Ru, Rh, naniesione na nośniki, natomiast Pd/C jest katalizatorem przemysłowym. Jego stosunkowo niska aktywność była inspiracją do poszukiwania innych rozwiązań z wykorzystaniem materiału typu MOF, MIL-101(Cr), jako nośnika dla nanocząstek Pd⁰ [54]. Immobilizowany katalizator otrzymano metodą impregnacji z roztworu kompleksu Pd(acac)₂, a następnie zredukowano pallad w atmosferze H₂ uzyskując wysoką dyspersję metalu w porach nośnika. Zgodnie z przewidywaniem, aktywność katalityczna w reakcji uwodornienia wzrastała ze wzrostem zawartości palladu, a dodatkowo zaobserwowano pozytywny wpływ nośnika na wydajność reakcji. Może on być związany z hydrofobowymi właściwościami materiału MOF, które sprzyjają kondensacji substratu na powierzchni katalizatora. Ponadto, centra kwasowe Lewisa (Cr³⁺) nośnika wspomagają aktywację substratu dzięki oddziaływaniu z fragmentem aromatycznym. Dzięki synergicznemu działaniu nośnika i nanocząstek Pd⁰ otrzymano katalizator o wyższej aktywności i trwałości niż Pd/C.



Rysunek 12. Schemat reakcji uwodornienia 2,3,5-trimetylobenzochinonu
 Figure 12. Scheme of catalytic hydrogenation of 2,3,5-trimethylbenzoquinone

Dalsze badania procesu uwodornienia 2,3,5-trimetylobenzochinonu prowadzono z użyciem materiału NH₂-UiO-66 funkcjonalizowanego grupami aminowymi [55]. Wybór tego nośnika był uzasadniony jego wysoką odpornością termiczną i chemiczną, obecnością dobrze zdefiniowanych trójwymiarowych kanałów oraz silnymi właściwościami koordynacyjnymi grup aminowych. Synteza katalizatora palladowego wykonana w DMF, który był zarówno rozpuszczalnikiem jak i reduktorem palladu, doprowadziła do otrzymania materiału o równomiernym rozmieszczeniu nanocząstek w nanoporach nośnika. Aktywność katalityczna okazała się wyższa niż aktywność komercyjnego Pd/C, a wyjaśnienia tego faktu poszukiwano przy pomocy obliczeń teoretycznych dla modelowych układów zawierających różne klaster Pd

(do 32 atomów). Wykazano, że obecność grup NH_2 wzmacnia wiązanie benzochinonu do katalizatora w porównaniu z niemodyfikowanym nośnikiem UiO-66, co wpływa na wyższą aktywność, która nie zmieniała się w kolejnych 8 cyklach.

Jako nośnik katalizatora palladowego przeznaczonego do uwodornienia 2,3,5-trimetylobenzochinonu zastosowano także materiał UiO-66(Hf), analog stosowanego częściej UiO-66(Zr) [56]. Motywacją do użycia związku hafnu było jego wyższe powinowactwo do tlenu, które ilustruje wyższa energia wiązania Hf-O ($802 \text{ kJ}\cdot\text{m}^{-1}$) niż Zr-O ($776 \text{ kJ}\cdot\text{m}^{-1}$). Zdaniem autorów ta cecha powinna skutkować wzmocnieniem charakteru kwasu Broensteda grup μ_3 -OH w podjednostkach budujących strukturę MOF w porównaniu ze związkiem Zr. Z kolei, jak wykazano wcześniej, obecność centrów kwasowych korzystnie wspomaga adsorpcję i aktywację substratu. Rzeczywiście, kwasowość UiO-66(Hf) okazała się 5-krotnie wyższa niż UiO-66(Zr), a badany katalizator wykazał się aktywnością wyższą niż Ni Raneya, a także inne katalizatory osadzone na materiałach MOF, Pd@MIL-101 i Pd@ NH_2 -UiO-66(Zr).

Uwodornienie fenolu do cykloheksanonu jest ważnym procesem ze względu na zastosowanie cykloheksanonu do produkcji kaprolaktamu i kwasu adypinowego. Ponadto, uwodornienie fenolu może być wykorzystane w procesie produkcji biopaliw, a właściwie do ich oczyszczania. Biopaliwa zawierają znaczne ilości związków aromatycznych z grupami tlenowymi, wśród których ponad 50% stanowią związki fenolowe. Ich obecność zwiększa lepkość paliwa i obniża jego trwałość zwiększając przy tym właściwości korozyjne. Uwodornienie związków fenolowych do ketonów, alkoholi lub węglowodorów podnosi znacząco jakość biopaliwa.

Do reakcji uwodornienia fenolu użyto katalizatory palladowe naniesione metodą impregnacji mokrej na UiO-66 i UiO-66- NH_2 [57]. Reakcję prowadzono w wodzie pod ciśnieniem H_2 0,2 MPa, a w produktach identyfikowano cykloheksanol i cykloheksanon. Przy zastosowaniu Pd@UiO-66 uzyskano całkowitą konwersję fenolu do cykloheksanolu w ciągu 2 h w 120°C , co jest bardzo dobrym wynikiem w porównaniu ze znanymi katalizatorami. Drugi katalizator, Pd/UiO-66- NH_2 okazał się wyraźnie mniej aktywny, zapewniając konwersję fenolu na poziomie ok. 20%, przy czym ilości cykloheksanolu i cykloheksanonu były podobne. Obserwowaną różnicę aktywności autorzy powiązali z obecnością grup NH_2 , które wiązały pallad na powierzchni nośnika, podczas gdy w UiO-66 pallad mógł znajdować się wewnątrz nośnika. W efekcie oddziaływań między Zr i Pd w nośniku UiO-66- NH_2 było słabsze, a sam nośnik ulegał częściowej destrukcji. Różnice strukturalne miały wpływ na selektywność reakcji. Katalizator oparty na UiO-66 wykazywał wysoką selektywność do cykloheksanolu, a osadzony na UiO-66- NH_2 był bardziej selektywny do cykloheksanonu.

W reakcji uwodornienia fenolu testowano serię związków Pd@Al-MIL-53-X, gdzie X= H, OCH_3 , NH_2 , Cl i NO_2 , a przedstawione wyniki ilustrują wpływ liganda tworzącego strukturę MOF na aktywność katalityczną [58]. Do badań wybrano materiały typu Al-MIL, które są nietoksyczne i odporne na hydrolizę i mogą być uznane za

przyjazne dla środowiska, o potencjalnym zastosowaniu przemysłowym. W syntezie użyto pochodne kwasu tereftalowego z różnymi podstawnikami. Wszystkie katalizatory były aktywne w uwodornieniu fenolu do cykloheksanonu w 19°C. Konwersja fenolu w trakcie 24 h mieściła się w zakresie od 8,4 do 36,3%, z selektywnością do cykloheksanonu powyżej 95% we wszystkich przypadkach w kolejności dla odpowiednich podstawników w ligandzie H (36,3%) > OCH₃ (30,4%) > NH₂ (25%) > Cl (11,5%) > NO₂ (8,4%). Ten kierunek zmian okazał się odwrotny do zmian energii aktywacji, która była najwyższa dla liganda podstawionego grupą NO₂. Obecność podstawników zwiększa hydrofobowy charakter powierzchni i powoduje zmniejszenie powierzchni właściwej, co nie jest korzystne dla aktywacji substratu. Warto jednak dodać, że w warunkach wyższej temperatury, 90°C, aktywność katalityczna była znacznie wyższa, a negatywny wpływ podstawników nie był widoczny.

Te same katalizatory zastosowano także do uwodornienia fenyloacetyleny do styrenu [58]. Ta reakcja ma znaczenie praktyczne przy usuwaniu fenyloacetyleny obecnego jako zanieczyszczenie w surowcu styrenowym do procesu polimeryzacji. Istotny jest zatem taki dobór warunków i katalizatora, aby fenyloacetylen ulegał uwodornieniu do styrenu, a nie do etylobenzenu. W serii katalizatorów Pd@Al-MIL-53-X z podstawnikami, H, OCH₃, NH₂ uzyskano znacznie lepszą aktywność katalityczną niż w obecności Cl i NO₂. Katalizator z grupą NH₂ wykazywał najlepszą aktywność katalityczną, z 24,7% konwersją fenyloacetyleny i 98,8% selektywnością do styrenu w ciągu 30 minut. W dłuższym czasie konwersja wzrosła do ponad 99%, a uzyskane wyniki są lepsze niż wyniki z użyciem katalizatora palladowego osadzonego na nieorganicznym tlenku.

Dwa katalizatory hybrydowe, Pd@UiO-66(Hf) i Pd/UiO-66(Hf) zostały użyte do częściowego uwodornienia fenyloacetyleny [59]. Katalizator Pd/UiO-66(Hf) otrzymano przez zmieszanie związku MOF z koloidalnymi nanocząstkami Pd. Kompozyt Pd@UiO-66(Hf) otrzymano w syntezie solwotermalnej, w której do zawiesiny nanocząstek Pd w DMF dodano substraty potrzebne do utworzenia związku MOF, czyli HfCl₄·6H₂O i ligand łącznikowy. W ten sposób wytworzono materiał, w którym związek typu MOF obudował nnanocząstki Pd. Stwierdzono, że ten kompozyt wykazywał wyższą selektywność do styrenu (93,2%) podczas gdy selektywność drugiego katalizatora była niższa, 84,3%. Warto dodać, że uwodornienie prowadzono metodą „przeniesienia wodoru”, a źródłem wodoru był borazan (H₃N·BH₃). Kiedy do reakcji użyto gazowy wodór uzyskano całkowitą konwersję fenyloacetyleny do etylobenzenu.

PODSUMOWANIE

Sieci metaliczno-organiczne MOF to krystaliczne materiały porowate, które charakteryzują się wyjątkowymi właściwościami w porównaniu do takich materiałów jak tlenki metali, węgle aktywne czy zeolity. Chemiczna i strukturalna różnorodność, bardzo dobrze rozwinięta powierzchnia właściwa, zdolność do inkorpora-

cji kompleksów i nanocząstek metali to niewątpliwie główne zalety odróżniające je korzystnie od znanych nośników katalizatorów. W artykule przedstawiono przykład związku MOF, $[Pd(2\text{-pymo})_2]_n$, w którym węzłami są jony Pd(II) wykazujące aktywność katalityczną w reakcji uwodornienia. Dla tego związku zaproponowano dwa schematy aktywacji wodoru, homolityczny i heterolityczny. W tym drugim przypadku grupa NH_2 liganda pymo uczestniczyła w reakcji jako akceptor protonu, co umożliwiło utworzenie aktywnego kompleksu wodorkowego z wiązaniem Pd-H.

Przedstawione w niniejszym przeglądzie przykłady kompozytów Pd@MOF aktywnych w reakcjach uwodornienia stanowią jedynie niewielką część opisanych w literaturze układów katalitycznych tego typu. W artykule omówiono przykłady użycia katalizatorów palladowych immobilizowanych w różnych polimerach typu MOF, zwracając uwagę na reakcje w których widoczne jest synergiczne działanie palladu i nośnika MOF. Najważniejszą korzyścią, którą można uzyskać stosując te katalizatory jest wysoka selektywność reakcji uwodornienia. Może ona wynikać z relacji między rozmiarem substratu a wielkością porów, która limituje dostęp substratu do centrów aktywnych znajdujących się wewnątrz kompozytu. W zależności od budowy, materiały typu MOF mogą wpływać na szybkość dyfuzji substratów, kontrolując w ten sposób szybkość procesu katalitycznego i jego selektywność. Przykładem reakcji, w której oddziaływanie substratu z polimerem typu MOF decyduje o selektywności jest uwodornienie fenyloacetyleny do styrenu, zamiast do etylobenzenu. Dzięki specyficznym oddziaływanom z katalizatorem reakcja zatrzymuje się na etapie styrenu, który nie ulega dalszemu uwodornieniu. Ta reakcja ma znaczenie w przemysłowym procesie oczyszczania surowca do polimeryzacji i selektywnie działające katalizatory są szczególnie poszukiwane. Widać, że kompozyty Pd@MOF mają potencjał w tym obszarze i mogą w przyszłości znaleźć praktyczne zastosowanie.

PODZIĘKOWANIA

Praca była finansowana przez Narodowe Centrum Nauki w ramach grantu OPUS 13 Nr 2017/25/B/ST5/00394.

PIŚMIENNICTWO CYTOWANE

- [1] M. Cieślak-Golonka, J. Starosta, A.M. Trzeciak, *Chemia koordynacyjna w zastosowaniach*, PWN 2017.
- [2] *Podstawy i perspektywy chemii koordynacyjnej*, Z. Stasicka, G. Stochel, (Red.), Wydawnictwo Uniwersytetu Jagiellońskiego, Tom II, 2017.
- [3] D.J. Tranchemontagne, J.L. Mendoza-Cortés, M. O'Keeffe, O.M. Yaghi, *Chem. Soc. Rev.*, 2009, **38**, 1257.
- [4] J.J. Perry, J.A. Perman, M.J. Zaworotko, *Chem. Soc. Rev.*, 2009, **38**, 1400.
- [5] S. Yuan, J.S. Qin, Ch.T. Lollar, H.C. Zhou, *ACS Cent. Sci.*, 2018, **4**, 440.

- [6] W. Lu, Z. Wei, Z.Y. Gu, T.F. Liu, J. Park, J. Park, J. Tian, M. Zhang, Q. Zhang, T. Gentle, M. Bosch, H.C. Zhou, *Chem. Soc. Rev.*, 2014, **43**, 5561.
- [7] H. Furukawa, K.E. Cordova, M. O’Keeffe, O.M. Yaghi, *Science*, 2013, **341**, 1230444.
- [8] J. Albero, H. García, *Metal Organic Frameworks as Catalysts for Organic Reactions*, Elsevier, 2016.
- [9] A. Schneemann, V. Bon, I. Schwedler, I. Senkovska, S. Kaskel, R.A. Fischer, *Chem. Soc. Rev.*, 2014, **43**, 6062.
- [10] R.K. Das, A. Aijaz, M.K. Sharma, P. Lama, P.K. Bharadwaj, *Chem. Eur. J.*, 2012, **18**, 6866.
- [11] W. Chuan-De, L. Wenbin, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2007, **46**, 1075.
- [12] Y. Wena, J. Zhang, Q. Xubc, X.-T. Wua, Q.-L. Zhua, *Coord. Chem. Rev.*, 2018, **376**, 248.
- [13] J.A.R. Navarro, E. Barea, J.M. Salas, N. Masciocchi, S. Galli, A. Sironi, C.O. Ania, J.B. Parra, *Inorg. Chem.*, 2006, **45**, 2397.
- [14] F.X. Llabrés i Xamena, A. Abad, A. Corma, H. Garcia, *J. Catal.*, 2007, **250**, 294.
- [15] S. Opelt, V. Krug, J. Sonntag, M. Hunger, E. Klemm, *Micropor. Mesopor. Mat.*, 2012, **147**, 327.
- [16] S. Schuster, E. Klemm, M. Bauer, *Chem. Eur. J.*, 2012, **18**, 15831.
- [17] W. Xiang, Y. Zhang, H. Lin, Ch.-J. Liu, *Molecules*, 2017, **22**, 2103.
- [18] G. Lu, S. Li, Z. Guo, O.K. Farha, B.G. Hauser, X. Qi, Y. Wang, X. Wang, S. Han, X. Liu, J.S. DuChene, H. Zhang, Q. Zhang, X. Chen, J. Ma, S.Ch.J. Loo, W.D. Wei, Y. Yang, J.T. Hupp, F. Huo, *Nature Chem.*, 2012, **4**, 310.
- [19] Y. Pan, B. Yuan, Y. Li, D. He, *Chem. Comm.*, 2010, **46**, 2280.
- [20] F.G. Cirujano, F.X. Llabrés i Xamena, A. Corma, *Dalton Trans.*, 2012, **41**, 4249.
- [21] F.G. Cirujano, A. Leyva-Pérez, A. Corma, F.X. Llabrés i Xamena, *ChemCatChem.*, 2013, **5**, 538.
- [22] J. Yu, Ch. Mu, B. Yan, X. Qin, Ch. Shen, H. Xue, H. Pang, *Mater. Horiz.*, 2017, **4**, 557.
- [23] Ch. Wang, H. Zhang, Ch. Feng, S. Gao, N. Shang, Z. Wang, *Catal. Commun.*, 2015, **72**, 29.
- [24] S. Opelt, S. Türk, E. Dietzsch, A. Henschel, S. Kaskel, E. Klemm, *Catal. Commun.* 2008, **9**, 1286.
- [25] A.W. Augustyniak, M. Sadakiyo, J.A.R. Navarro, A.M. Trzeciak, *Chem. Select.*, 2018, **3**, 7934.
- [26] S.M. Sadeghzadeh, R. Zhiania, S. Emrania, *New J. Chem.*, 2018, **42**, 988.
- [27] L. Chen, X. Chen, H. Liu, C. Bai, Y. Li, *J. Mater. Chem. A*, 2015, **3**, 15259.
- [28] L.Y. Chen, X.D. Chen, H.L. Liu, Y.W. Li, *Small*, 2015, **11**, 2642.
- [29] S. Xue, H. Jiang, Z. Zhong, Ze-X. Low, R. Chen, W. Xing, *Micropor. Mesopor. Mat.*, 2016, **221**, 220.
- [30] C. Wang, H.Y. Zhang, C. Feng, S.T. Gao, N.Z. Shang, Z. Wang, *Catal. Commun.*, 2015, **72**, 29.
- [31] Y. Zhu, Y.M. Wang, P. Liu, Y.L. Wu, W. Wei, C.K. Xia, J.M. Xie, *New J. Chem.*, 2015, **39**, 2669.
- [32] M. Yadav, A. Aijaz, Q. Xu, *Funct. Mater. Lett.*, 2012, **5**, 1250039.
- [33] S.P. Jian, Y.W. Li, *Chin. J. Catal.*, 2016, **37**, 91.
- [34] H.J. Zhang, S.D. Qi, X.Y. Niu, J. Hu, C.L. Ren, H.L. Chen, X.G. Chen, *Catal. Sci. Technol.*, 2014, **4**, 3013.
- [35] I. Luz, C. Rosler, K. Epp, F.X. Llabrés i Xamena, R.A. Fischer, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2015, 3904.
- [36] J. Hermannsdorfer, M. Friedrich, N. Miyajima, R.Q. Albuquerque, S. Kummel, R. Kempe, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2012, **51**, 11473.
- [37] J.Z. Chen, R.L. Liu, Y.Y. Guo, L.M. Chen, H. Gao, *ACS Catal.*, 2015, **5**, 722.
- [38] S.S. Ding, Q. Yan, H. Jiang, Z.X. Zhong, R.Z. Chen, W.H. Xing, *Chem. Eng. J.*, 2016, **296**, 146.
- [39] F.L. Li, H.X. Li, J.P. Lang, *CrystEngComm*, 2016, **18**, 1760.
- [40] L. Lin, T. Zhang, X.F. Zhang, H.O. Liu, K.L. Yeung, J.S. Qiu, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2014, **53**, 10906.
- [41] T. Zhang, X.F. Zhang, X.J. Yan, L. Lin, H.O. Liu, J.S. Qiu, K.L. Yeung, *Catal. Today*, 2014, **236**, 41.
- [42] T. Zhang, B. Li, X.F. Zhang, J.S. Qiu, W. Han, K.L. Yeung, *Micropor. Mesopor. Mater.*, 2014, **197**, 324.
- [43] W.Q. Zhou, B.H. Zou, W.N. Zhang, D.B. Tian, W. Huang, F.W. Huo, *Nanoscale*, 2015, **7**, 8720.
- [44] B.Gole, U. Sanyal, R. Banerjee, P.S. Mukherjee, *Inorg. Chem.*, 2016, **55**, 2345.
- [45] M. Sabo, A. Henschel, H. Froede, E. Klemm, S. Kaskel, *J. Mater. Chem.*, 2007, **17**, 3827.

- [46] A. Henschel, K. Gedrich, R. Kraehnert, S. Kaskel, *Chem. Commun.*, 2008, 4192.
- [47] L. Chen, X. Chen, H. Liu, C. Bai, Y. Li, *J. Mater. Chem. A*, 2015, **3**, 15259.
- [48] A. Nagendiran, V. Pascanu, A.B. Gomez, G.G. Miera, C.W. Tai, O. Verho, B/ Martín-Matute, J.E. Backvall, *Chem. Eur. J.*, 2016, **22**, 7184.
- [49] Y.A. Zhao, M.M. Liu, B.B. Fan, Y.F. Chen, W.M. Lv, N.Y. Lu, R.F. Li, *Catal. Commun.*, 2014, **57**, 119.
- [50] M.M. Zhang, Y.B. Yang, C. Li, Q. Liu, C.T. Williams, C.H. Liang, *Catal. Sci. Technol.*, 2014, **4**, 329.
- [51] H.L. Liu, Y.W. Li, R. Luque, H.F. Jiang, *Adv. Synth. Catal.*, 2011, **353**, 3107.
- [52] D.M. Zhang, Y.J. Guan, E.J.M. Hensen, L. Chen, Y.M. Wang, *Catal. Commun.*, 2013, **41**, 47.
- [53] D.M. Zhang, Y.J. Guan, E.J.M. Hensen, T. Xue, Y.M. Wang, *Catal. Sci. Technol.*, 2014, **4**, 795.
- [54] X. Zhao, Y. Jin, F. Zhang, Y. Zhong, W. Zhu, *Chem. Eng. J.*, 2014, **239**, 33.
- [55] S. Zheng, P. Yang, F.Zhang, D.-L. Chen, W. Zhu, *Chem. Eng. J.*, 2017, **328**, 977.
- [56] X. Cai, J. Pan, G. Tu, Y. Fu, F. Zhang, W. Zhu, *Catal. Commun.*, 2018, **113**, 23.
- [57] Q. Guan, B. Wang, X. Chai, J. liu, J. Gu, P. Ning, *Fuel*, 2017, **205**, 130.
- [58] D.M. Zhang, Y.J. Guan, E. J. M. Hensen, T. Xue, Y.M. Wang, *Catal. Sci. Technol.*, 2014, **4**, 795.
- [59] V.R. Bakuru, B. Velaga, N.R. Peela, S.B. Kalindi, *Chem. Eur. J.*, 2018, **24**, 15978.

Praca wpłynęła do Redakcji 7 marca 2019 roku

