

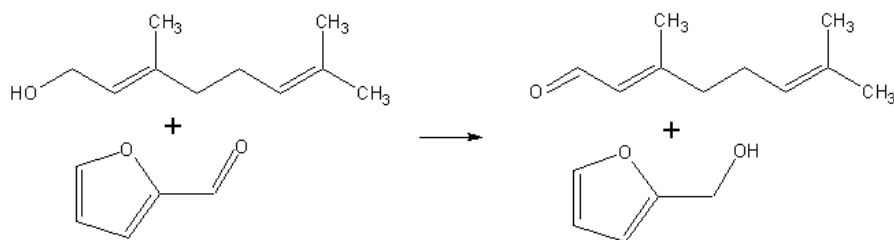
## CHEMISCHE KINETIEK VAN LEWIS ZUURGEKATALYSEERDE REACTIES IN METAAL ORGANISCHE ROOSTERS

*Keywords: Mesoporeuze materialen, chemische kinetiek, katalyse, zure katalyse*

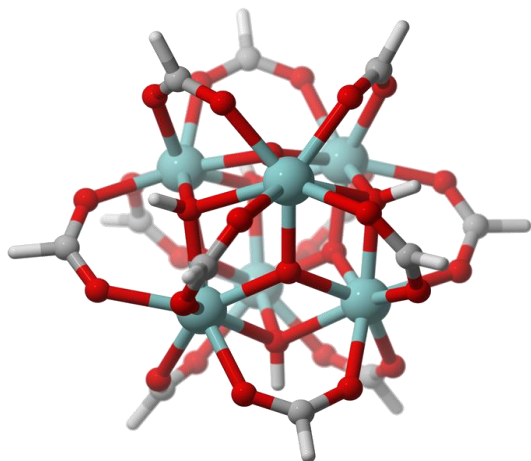
Mesoporeuze materialen zijn nanogestructureerde materialen met poriegrootte variërend tussen 2 en 50 nm. Een belangrijke nieuwe groep materialen binnen deze klasse zijn metaal organische roosters (Metal Organic Frameworks –MOFs) die opgebouwd zijn uit organische bouwstenen verbonden met transitie-metalen. Ze worden gekenmerkt door een groot oppervlak (tot 5000 m<sup>2</sup>/g) en kunnen op een vrij systematische manier worden aangemaakt, met een groot aantal mogelijke combinaties van bouwstenen. Dat maakt hen heel gegeerd voor tal van toepassingen zoals selectieve scheidingen, adsorptie, katalyse. De interesse voor deze beloftevolle nieuwe materialen is gigantisch groot met meer dan 1000 artikelen (waaronder in Science en Nature) op jaarbasis sinds hun eerste ontdekking in 1996. Ondanks het groot aantal nieuw gesynthetiseerde MOFs is slechts een kleine fractie succesvol toegepast voor katalytische applicaties. Een aantal MOFs werden reeds vernoemd met bewezen katalytische activiteit voor verscheidene types reacties, zoals epoxidaties, hydrogenaties, oxidaties, Diels-Alder reacties, esterificatie, etc.

### Doelstelling

Binnen dit thesisonderwerp wordt de accurate voorspelling van het reactiemechanisme en reactiekinetiek van selectieve lewis zuurgekatalyseerde reacties in MOFs beoogd. Eén voorbeeld van de recent gerapporteerde succesvolle reacties over MOFs is Oppenhauer epoxidatie waarbij geraniol en furfural omgezet worden naar geranial en furfurylalcohol (**Figuur 1**). Deze reactie vond plaats op een voorbehandelde MOF namelijk UiO-66, [Cavka 2008] die thermisch, mechanisch en chemisch stabiel blijft tijdens de reactie. Een bouwblok voor deze MOF wordt weergegeven in Figuur 2. De structuur van dit bouwblok wordt gegeven door  $Zr_6O_4(OH)_4(HCOO)_{12}$  bestaande uit een octahedrisch zirconiumoxide ( $Zr_6O_4(OH)_4$ ), en verbonden met twaalf tereftaalzuur moleculen. Zo ontstaat een structuur met octahedrische en tetrahedrische kooien die verbonden zijn door kanalen met met een diameter van 6 Å.



*Figuur 1: Oppenhauer epoxidatie waarbij een interne hydride shift plaatsvindt tussen geraniol and furfural.*



*Figuur 2: Een  $Zr_6O_4(OH)_4(HCOO)_{12}$  bouwblokje, dat kan gebruikt worden tijdens de cluster modellering*

De UiO-66 vertoonde een hogere activiteit indien het eerst geactiveerd werd met temperatuursbehandeling (200 °C) onder vacuüm. Hierdoor verdwijnen interne OH groepen, doordat er dehydratatie optreedt. Dit fenomeen kon al waargenomen worden d.m.v. IR meringen in functie van de temperatuur. Via moleculaire modellering kon reeds aangetoond worden dat tijdens deze behandeling het MOF oppervlak ook niet onaangestast blijft. Aan het oppervlak of zelfs intern verdwijnen ook tereftaalzuren linkers en daar ontstaan dus extra katalytische sites.

Het doel van deze thesis zou zijn om een correct beeld te vormen van de rol van de actieve sites in de UiO-66 katalysator bij de Oppenhauer reacties.

In tweede instantie kan hetzelfde proces worden bestudeerd in een licht gemodificeerde vorm van katalysator, namelijk de UiO-66(NH<sub>2</sub>), waar een amino groep zich op het tereftaalzuur bevindt. Deze MOF werd ook reeds gesynthetiseerd.

De uitwerking van dit thesisonderwerp zal gebeuren door middel van een uitgebreid gamma aan technieken beschikbaar in het Centrum voor Moleculaire Modellering (CMM). Dit onderzoek gebeurt in samenwerking met Prof.Dr.Dirk De Vos van het COK (KULeuven).

[Cavka 2008] J. H. Cavka, et al., *J.Am.Chem.Soc.*, 2008, 130, 13850-13851.

---

**Promotor:** Prof. V. Van Speybroeck - [veronique.vanspeybroeck@ugent.be](mailto:veronique.vanspeybroeck@ugent.be) (09/264.65.58) / **Begeleiding:** ir. Matthias Vandichel – [matthias.vandichel@ugent.be](mailto:matthias.vandichel@ugent.be) (09/264.65.75)  
<http://molmod.ugent.be/student-corner>