

Universitatea Babeș-Bolyai
Facultatea de Chimie și Inginerie Chimică

Rezumatul tezei de doctorat

***ACTIVAREA AZOTULUI MOLECULAR PE CENTRI
(BIO)ANORGANICI***

Student doctorand:

Rami A. Doukeh

Coordonator științific:

Prof. Dr. Radu-Lucian Silaghi-Dumitrescu

Cluj-Napoca, 2026

Cuprinsul tezei de doctorat

1	INTRODUCERE	1
1.1.	Rolul fierului în activarea N ₂ : perspective din sistemele enzimaticice și model	1
1.2.	Explorarea rolului metalelor de tranziție non-biologice în fixarea azotului	4
	Chimie	
1.3.	Inovații în materiale pentru fixarea fotocatalitică a N ₂	6
1.4.	Obiectivele, domeniul de aplicare și contribuțiile originale ale prezentei teze	8
2	MODELAREA COMPUTAȚIONALĂ A ACTIVĂRII DINITROGENULUI PE CENTRI DE METALE DE TRANZIȚIE	11
2.1.	Efectul mediului de coordonare asupra capacității fierului de a lega/activa N ₂ : un studiu teoretic relevant pentru mecanismul nitrogenazei	12
2.1.1.	Configurația computațională pentru modele Fe–N ₂ cu medii de coordonare ajustabile	12
2.1.2.	Proprietăți energetice și geometrice ale modelelor Fe–N ₂ octaedrice	14
2.1.2.1.	Energetica modelelor Fe–N ₂ octaedrice	14
2.1.2.2.	Geometriile modelelor Fe–N ₂ octaedrice	16
2.1.3.	Analiza orbitalilor moleculari ai modelelor Fe–N ₂ octaedrice	21
2.1.4.	Energiile de legare ale N ₂ în modelele Fe–N ₂ octaedrice	23
2.1.5.	Modele Fe–N ₂ tetraedrice ca mimici ale nitrogenazei	25
2.1.6.	Calcul de dinamică	27
2.2.	O nitrogenază fără fier? Estimare computațională a capacității de a lega/activa N ₂ în complexe de mangan și cobalt	28
2.2.1.	Configurația computațională pentru complexe Mn–N ₂ și Co–N ₂ cu medii de coordonare controlate	28
2.2.2.	Caracteristici energetice și structurale ale modelelor Co și Mn–N ₂	30
2.2.3.	Activarea legăturii N–N și interacțiuni orbitale în modelele Mn și Co	34
2.2.4.	Descompunerea energiei și efecte ligandice: perspective din ETS-NOCV și EDA-SBL	40
2.3.	Concluzii	43
3	ACTIVAREA CATALITICĂ A AZOTULUI MOLECULAR PRIN CATALIZATORI METAL–ORGANICI INSPIRAȚI DE ENZIME	45
3.1.	Materiale și metode	46
3.1.1.	Materiale	46
3.1.2.	Prepararea fotocatalizatorilor Fe/Co/Ru în stare de valență zero susținuți pe CNT și g-C ₃ N ₄	47
3.1.3.	Prepararea electrozilor și măsurători electrochimice	48
3.1.4.	Măsurători fotocatalitice NRR	48
3.2.	Caracterizarea fotocatalizatorilor	52
3.3.	Rezultate și discuții	53
3.3.1.	Difracție de raze X (XRD)	53
3.3.2.	Analiză SEM–EDS	57

3.3.3.	Analiză TGA–DTG	62
3.3.4.	Izoterme de adsorbție–desorbție a N ₂	63
3.3.5.	Spectre UV–Vis de reflectanță difuză (DRS)	65
3.3.6.	Spectroscopie fotoelectronică de raze X (XPS)	67
3.3.7.	Rezonanță paramagnetică electronică (EPR)	69
3.3.8.	Experimente electrochimice	71
3.3.9.	Eficiența fotocatalitică a reacției de reducere a azotului (NRR)	75
3.3.9.1.	Performanța NRR fotocatalitică a catalizatorilor pe bază de Fe și Co	75
3.3.9.2.	Raționalizarea DFT a diferențelor experimentale de activitate între catalizatorii pe bază de Fe și Co	81
3.3.9.3.	Performanța NRR fotocatalitică a catalizatorilor pe bază de Ru	87
3.3.9.4.	Raționalizarea DFT a reactivității catalizatorilor pe bază de Ru	92
3.4.	Concluzii	102
4	Concluzii generale	103
5	Lista contribuțiilor științifice	105
5.1.	Articole pe baza cărora este elaborată teza	105
5.2.	Articole legate de tema tezei	105
5.3.	Contribuții la conferințe științifice	105
6	Referințe	106
7	Anexe	119

1. INTRODUCERE

Activarea azotului molecular (N_2) rămâne o provocare fundamentală din cauza stabilității excepționale a legăturii $N\equiv N$ [1,2]. Această transformare este esențială pentru producerea amoniacului, un compus-cheie atât în industria chimică, cât și în sistemele energetice sustenabile emergente. În natură, enzimele nitrogenaze realizează acest proces în condiții blânde, prin intermediul clusterelor fier-sulf care oferă medii electronice unice pentru coordonarea și reducerea N_2 (Figura 1) [3-6], inspirând dezvoltarea sistemelor catalitice sintetice.

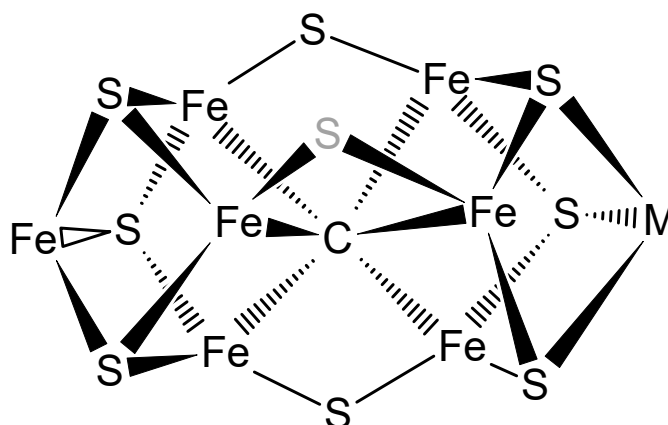


Figura 1. Modele structurale ale cofactorilor nitrogenazei [4]. „M” desemnează Mo, V sau Fe. Sulful reprezentat cu gri poate fi înlocuit de alți liganzi, cum ar fi carbonatul.

O problemă centrală în fixarea azotului este înțelegerea rolului metalelor tranziționale, în special fierul, în activarea N_2 . În timp ce complexii sintetici sugerează că centrii metalici cu stare de oxidare joasă favorizează legarea N_2 prin mecanisme de retrodonare π , nitrogenazele biologice funcționează adesea la stări de oxidare mai ridicate. Această discrepanță ridică întrebări mecanistice importante privind faptul dacă sistemele enzimatică urmează căi similare modelelor sintetice sau se bazează pe structuri electronice fundamental diferite. Implicarea speciilor hidrură și acumularea multi-electronică de protoni complică suplimentar mecanismul reacției [4,7].

S-au înregistrat progrese semnificative în proiectarea complexelor de metale de tranziție capabile să activeze dinitrogenul, inclusiv sisteme bazate pe Fe, Mo, Co, Ru și Mn. Deși aceste sisteme oferă informații valoroase despre interacțiunile metal-azot, eficiența lor catalitică rămâne limitată în comparație cu sistemele biologice. Acest fapt evidențiază necesitatea unei înțelegeri mai profunde a relației dintre starea de oxidare a metalului, mediul ligand și procesele de transfer electronic.

În paralel, abordările fotocatalitice eterogene au apărut ca alternative promițătoare pentru sinteza sustenabilă a amoniacului. Materiale precum oxizii metalici, semiconductorii dopanți și suporturile pe bază de carbon (de exemplu, g-C₃N₄ și nanotuburile de carbon) prezintă proprietăți electronice reglabile și capacități îmbunătățite de transfer de sarcină. Cu toate acestea, performanța lor este adesea limitată de eficiența cuantică scăzută, adsorbția slabă a N₂ și recombinarea rapidă a sarcinilor. Strategii precum doparea heteroatomică, ingineria defectelor și formarea de heterojoncțiuni au fost propuse pentru a depăși aceste limitări.

În ciuda acestor progrese, principiile fundamentale care guvernează activarea azotului rămân doar parțial înțelese, în special în ceea ce privește interacțiunea dintre structura electronică și activitatea catalitică. Abordarea acestor provocări este esențială pentru proiectarea rațională a catalizatorilor eficienți.

Prezenta teză abordează aceste aspecte printr-o abordare combinată computațională și experimentală. Calculațiile bazate pe teoria funcționalelor de densitate (DFT) sunt utilizate pentru a investiga capacitatea metalelor de tranziție (Fe, Mn, Co, Ru) de a activa N₂, evidențiind importanța stărilor de valență joasă și a mediilor electronice bogate în electroni. Pe baza acestor rezultate, au fost sintetizați catalizatori nanostructurați susținuți pe materiale carbonice, precum nanotuburile de carbon și g-C₃N₄, și au fost evaluați ca fotocatalizatori sub lumină vizibilă.

Un accent deosebit este pus pe sistemele bazate pe Fe, Co și Ru susținute pe materiale carbonice, abordând un gol existent în cercetarea actuală. În ansamblu, această lucrare contribuie la identificarea factorilor electronici cheie care guvernează activarea N₂ și la dezvoltarea unor sisteme catalitice eficiente, realizând o punte între înțelegerea teoretică și validarea experimentală.

2. MODELAREA COMPUTAȚIONALĂ A ACTIVĂRII DINITROGENULUI PE CENTRI DE METALE DE TRANZIȚIE

Acest capitol prezintă o investigație computațională a activării azotului molecular (N₂) pe centri de metale tranziționale, cu un accent principal asupra sistemelor pe bază de fier relevante pentru chimia nitrogenazei. Activarea N₂ în condiții blânde rămâne o provocare majoră din cauza stabilității legăturii N≡N, iar înțelegerea rolului centrilor metalici, a stărilor de oxidare și a modulării de către liganzi este esențială pentru elucidarea acestui proces.

A fost utilizată o abordare bazată pe DFT pentru a examina capacitatea intrinsecă a metalelor de tranziție de a lega și activa dinitrogenul. Fierul a fost selectat ca sistem principal

de studiu datorită rolului său central în enzimele nitrogenaze, în timp ce manganul și cobaltul au fost, de asemenea, luate în considerare pentru comparație. Au fost utilizate complexe mononucleare simplificate pentru a permite variația sistematică a parametrilor structurali și electronici, inclusiv starea de oxidare, multiplicitatea de spin și natura ligandului.

2.1. Efectul sferei de coordonare asupra capacității fierului de a lega/activa N_2 : studiu teoretic relevant pentru mecanismul nitrogenazei

Modelele au fost bazate pe complexe de forma generală $Fe(H_2O)_4(R)(N_2)$, în care ligandul R a fost variat pentru a reprezenta diferite medii electronice. Geometria de coordonare a fost definită astfel încât N_2 să ocupe o poziție trans față de ligandul R, permițând evaluarea efectelor ligandului fără interacțiune directă între R și N_2 (Figura 2) [8].

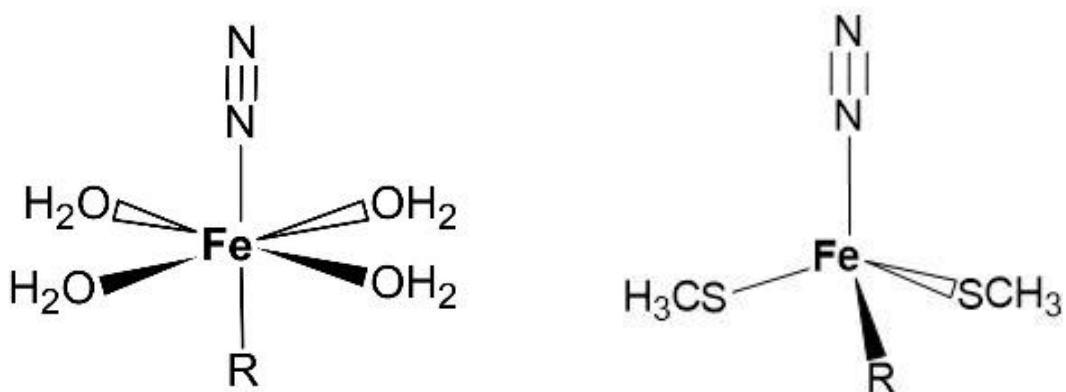


Figura 2. Structurile modelelor octaedrice $Fe(H_2O)_4RN_2$ și tetraedrice $Fe(SCH_3)_2RN_2$ ($R = H_2O, HO^-, CH_3^-, CH_2^{2-}, H_2S, H^-$) utilizate în studiul de față.

Setul de liganzi include H_2O ca referință neutră, OH^- pentru a reprezenta liganzi deprotonați, H_2S ca ligand donor mai slab și CH_3^- și CH_2^{2-} ca liganzi pe bază de carbon puternic donori de electroni. Acești liganzi au fost selectați pentru a reprezenta o gamă de medii de coordonare, de la donori biologic relevanți pe bază de oxigen și sulf până la sisteme foarte bogate în electroni care aproximează influența liganzilor de tip carbură din situsurile active ale nitrogenazei.

Configurația computațională a implicat variația stării formale de oxidare a fierului de la 0 la +3, cu luarea în considerare a mai multor stări de spin pentru fiecare configurație. Aceasta a permis o explorare sistematică a factorilor electronici care guvernează legarea N_2 în diferite condiții redox și de spin. Utilizarea complexelor mononucleare simplificate a permis comparația directă între sisteme și a facilitat identificarea tendințelor legate de structura electronică și mediul de coordonare.

Pe lângă sistemele octaedrice, a fost investigat și un set selectat de modele tetraedrice pentru a evalua efectul reducerii numărului de coordonare și al modificării geometriei asupra legării dinitrogenului. Aceste modele oferă informații suplimentare despre modul în care variațiile structurale influențează interacțiunile metal–ligand și contribuie la capacitatea generală a centrului metalic de a interacționa cu N_2 .

În ansamblu, acest studiu stabilește un cadru computațional pentru evaluarea rolului sferei de coordonare în activarea dinitrogenului. Prin varierea sistematică a identității ligandului, a stării de oxidare și a geometriei de coordonare, studiul oferă o bază structurată pentru înțelegerea modului în care diferiți factori electronici și structurali influențează interacțiunea dintre centrii metalici de tranziție și azotul molecular.

Acest capitol prezintă un rezumat sistematic al proprietăților energetice și structurale ale complexelor $Fe-N_2$, concentrându-se atât pe medii de coordonare octaedrice, cât și tetraedrice. Studiul evaluează modul în care starea de oxidare, configurația de spin și tipul de ligand influențează interacțiunea dintre centrii metalici și azotul molecular.

Pentru sistemele $Fe-N_2$ octaedrice, energiile relative calculate indică faptul că starea de spin joacă un rol crucial în stabilizarea complexilor. Configurațiile cu spin scăzut sunt, în general, preferate pentru sistemele $Fe(0)$ cu liganzi anionici, în timp ce stările de spin mai ridicate devin din ce în ce mai relevante pentru speciile $Fe(I)$ și $Fe(II)$. Identitatea liganzilor influențează, de asemenea, stabilitatea, liganzii cu caracter puternic donator de electroni contribuind la configurații energetice mai favorabile.

Din perspectivă geometrică, distanțele de legătură $Fe-N$ și $N-N$ oferă informații asupra gradului de activare a dinitrogenului. Distanțele $Fe-N$ se încadrează, de regulă, într-un interval îngust, indicând o coordonare stabilă, în timp ce variațiile lungimii legăturii $N-N$ reflectă diferite grade de activare. În special, o ușoară alungire a legăturii $N-N$ în comparație cu N_2 liber sugerează o slăbire parțială a legăturii triple la coordonarea la centrul metalic.

Tendențele structurale sunt susținute suplimentar de considerații privind orbitalii moleculari. Așa cum este ilustrat în Figura 3, interacțiunea dintre orbitalii d ai fierului și orbitalii π^* ai azotului guvernează mecanismul de legare. Diagramele evidențiază rolul donării σ de la N_2 către metal și al retrodonării π de la metal către orbitalii de antilegătură ai N_2 , care contribuie colectiv la activare.

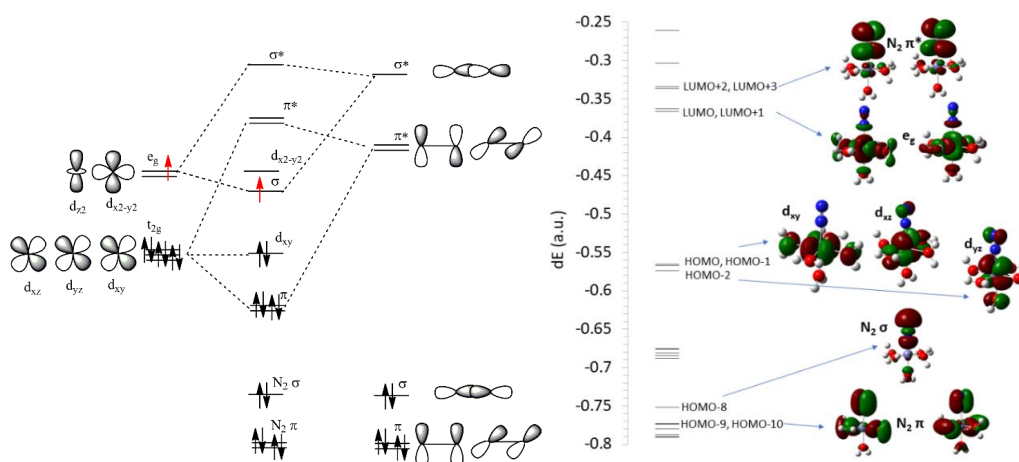


Figura 3. Stânga: diagrama de orbitali moleculari pentru interacțiunea N_2 cu $Fe(II)$ octaedric în starea de spin $S = 0$. Electronul suplimentar care ar fi adăugat în urma reducerii la $Fe(I)$ cu $S = 1/2$ este evidențiat cu roșu. Dreapta: orbitalii de frontieră ai sistemului $S = 0$ $[Fe(OH_2)_5N_2]^{2+}$ (B3LYP/6-311+G**).

În sistemele $Fe(I)$, interacțiunea este mai pronunțată, conducând la o legare metal–ligand mai puternică și la o activare mai accentuată a moleculei de N_2 . În schimb, sistemele $Fe(II)$ prezintă interacțiuni mai slabe, în special în absența liganzilor puternic donori. Aceste diferențe sunt reflectate atât în distanțele de legătură, cât și în tendințele generale de stabilitate.

Analiza energetică a legării N_2 confirmă aceste observații. Energiile de interacțiune variază în funcție de starea de spin și tipul de ligand, cu legări mai favorabile observate pentru sistemele bogate în electroni. Rezultatele indică faptul că complexii $Fe(0)$ și $Fe(I)$ sunt mai eficienși în stabilizarea N_2 coordonat, în timp ce sistemele $Fe(II)$ necesită sfere de coordinare specifice pentru a obține interacțiuni comparabile.

Comportamentul dinamic al unor sisteme selectate a fost, de asemenea, investigat pentru a evalua stabilitatea acestora dincolo de geometriile optimizate. Așa cum este ilustrat în Figura 4, simulările de dinamică moleculară indică faptul că anumite complexe pot suferi modificări structurale în condiții de neechilibru, inclusiv alungirea sau disocierea legăturii $Fe-N_2$. Aceste rezultate sugerează că, deși unele configurații sunt stabile la temperaturi scăzute, stabilitatea lor în condiții realiste poate fi limitată.

În ansamblu, datele energetice și geometrice combinate oferă o descriere coerentă a interacțiunii $Fe-N_2$ în diferite medii de coordonare. Rezultatele evidențiază importanța structurii electronice, a efectelor liganzilor și a stării de spin în guvernarea legării și activării azotului molecular.

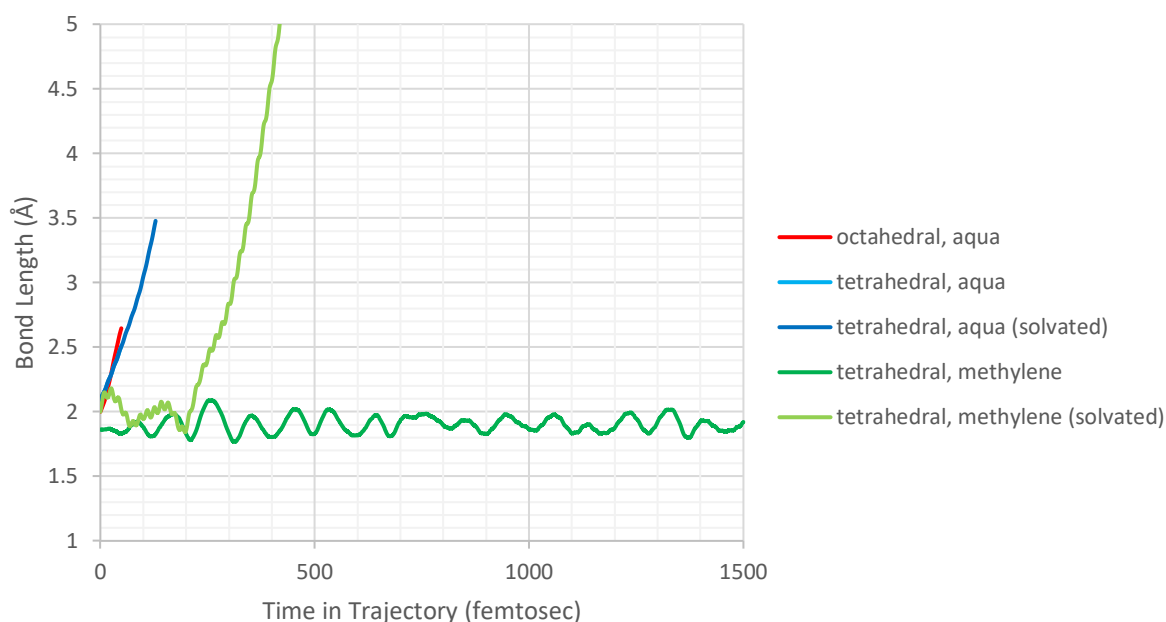


Figura 4. Dinamica legăturii Fe–N₂ în sisteme cu apă sau CH₂²⁻ ca ligand (aqua octaedric: Fe(H₂O)₅N₂; aqua tetraedric: Fe(SCH₃)₂(H₂O)N₂; metilen tetraedric: Fe(SCH₃)₂(CH₂)N₂), obținute din calcule ADMP la nivelul B3LYP/6-311G(d,p).

2.2. O nitrogenază fără fier? Estimare computațională a capacității complexelor de mangan și cobalt de a lega/activa N₂

Această secțiune prezintă o evaluare computațională cuprinzătoare a potențialului complexelor de mangan (Mn) și cobalt (Co) de a lega și activa azotul molecular, în comparație cu sistemele pe bază de fier care sunt cunoscute ca fiind centrale în fixarea biologică a azotului. Studiul își propune să determine dacă metalele de tranziție alternative pot reproduce condiții structurale și electronice similare necesare pentru activarea N₂ în medii asemănătoare nitrogenazei.

Pentru a asigura comparabilitatea directă, au fost construite complecși octaedrici de forma generală M(H₂O)₄(R)(N₂), unde M = Mn sau Co, utilizând aceeași strategie de modelare aplicată sistemelor pe bază de fier. Cadrul de coordonare izolează efectele electronice ale ligandului axial și ale moleculei de N₂, permițând evaluarea sistematică a modului în care identitatea ligandului, starea de oxidare și multiplicitatea de spin influențează interacțiunea metal–azot. Aranjamentul structural reprezentativ al acestor modele este prezentat în Figura 5, evidențiind mediul de coordonare octaedric, cu patru liganzi de apă în poziții ecuatoriale și poziționarea axială atât a ligandului R, cât și a N₂ [9].

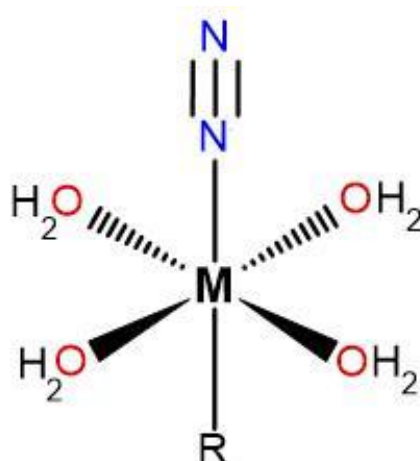


Figura 5. Structurile modelelor octaedrice $M(\text{H}_2\text{O})_4\text{RN}_2$ utilizate în studiul de față ($M = \text{Co}, \text{Mn}$; $R = \text{H}_2\text{O}, \text{HO}^-, \text{CH}_2^{2-}, \text{H}_2\text{S}$).

A fost utilizat un set divers de liganzi, incluzând donori neutri (H_2O) și anionici (OH^- , H_2S), precum și liganzi pe bază de carbon puternic donori de electroni (CH_3^- și CH_2^{2-}). Această selecție reflectă atât medii de coordonare relevante din punct de vedere biologic, cât și situații electronice extreme concepute pentru a testa limitele activării N_2 . Stările de oxidare investigate variază de la 0 la +3, iar multiple configurații de spin au fost luate în considerare pentru a surprinde întreaga gamă de structuri electronice accesibile pentru centrii Mn și Co .

Datele energetice și structurale calculate arată că complexii de cobalt prezintă, în general, condiții nefavorabile pentru legarea N_2 . Distanțele $\text{Co}-\text{N}_2$ sunt de obicei mai mari decât valorile așteptate pentru o coordonare stabilă, indicând interacțiuni slabe sau chiar absența unei legări eficiente. Acest comportament este consecvent pentru diferite stări de spin și diferiți liganzi, sugerând că cobaltul nu dispune de structura electronică necesară pentru a participa eficient la retrodonarea π către orbitalii de antilegătură ai N_2 . În majoritatea cazurilor, interacțiunea este dominată de contribuții electrostatice slabe, mai degrabă decât de o suprapunere orbitală semnificativă.

În contrast, sistemele pe bază de mangan prezintă un comportament ușor îmbunătățit, deși rămân inferioare analogilor pe bază de fier. Parametrii structurali și energetici sugerează că interacțiunile $\text{Mn}-\text{N}_2$ pot apărea în anumite condiții, în special în prezența liganzilor puternic donori și a stărilor de spin favorabile. În aceste cazuri, se observă o alungire moderată a legăturii $\text{N}-\text{N}$, sugerând o activare parțială a dinitrogenului. Cu toate acestea, acest efect nu este consecvent pentru toate configurațiile și rămâne sensibil atât la starea de oxidare, cât și la mediul ligandic.

Analiza geometrică arată că, deși distanțele $\text{Mn}-\text{N}_2$ pot intra într-un interval rezonabil de coordonare, alungirea corespunzătoare a legăturii $\text{N}-\text{N}$ este, în general, limitată,

indicând că activarea este incompletă. Pentru sistemele pe bază de cobalt, atât distanțele metal–azot, cât și lipsa unei alungiri semnificative a legăturii N–N confirmă faptul că activarea eficientă este improbabilă în condițiile studiate.

Informații suplimentare privind natura interacțiunii metal–azot sunt obținute prin analiza orbitalilor frontieră. Reprezentările orbitalilor prezentate în Figurile 6 și 7 ilustrează interacțiunea dintre orbitalii d ai metalului și orbitalii π^* ai N_2 . În comparație cu sistemele pe bază de fier, complexe Mn și Co prezintă o suprapunere orbitală redusă, în special în regiunile de antilegătură ale N_2 . Această retrodonare π limitată explică activarea mai slabă și incapacitatea acestor metale de a slăbi semnificativ legătura triplă $N\equiv N$.

Analiza structurii electronice sugerează că activarea eficientă a N_2 necesită nu doar densitate electronică suficientă la centrul metalic, ci și o simetrie orbitală și o potrivire energetică adecvată. În sistemele Mn și Co, aceste condiții sunt doar parțial îndeplinite. În timp ce manganul poate, în anumite configurații, să asigure o retrodonare moderată, sistemele pe bază de cobalt sunt, în general, mai puțin capabile din cauza configurației lor electronice și a interacțiunii mai slabe cu orbitalii N_2 .

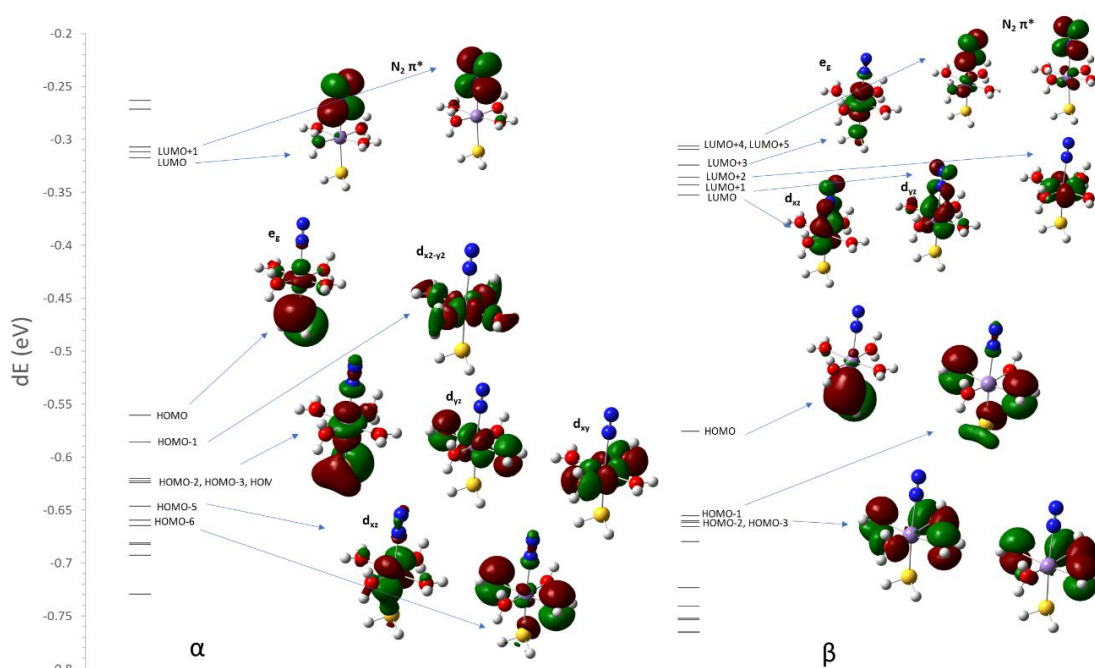


Figura 6. Orbitalii de frontieră ai sistemului $S = 5/2$ $[Mn(OH_2)_4(H_2S)N_2]^{2+}$ (B3LYP/6-311+G**).

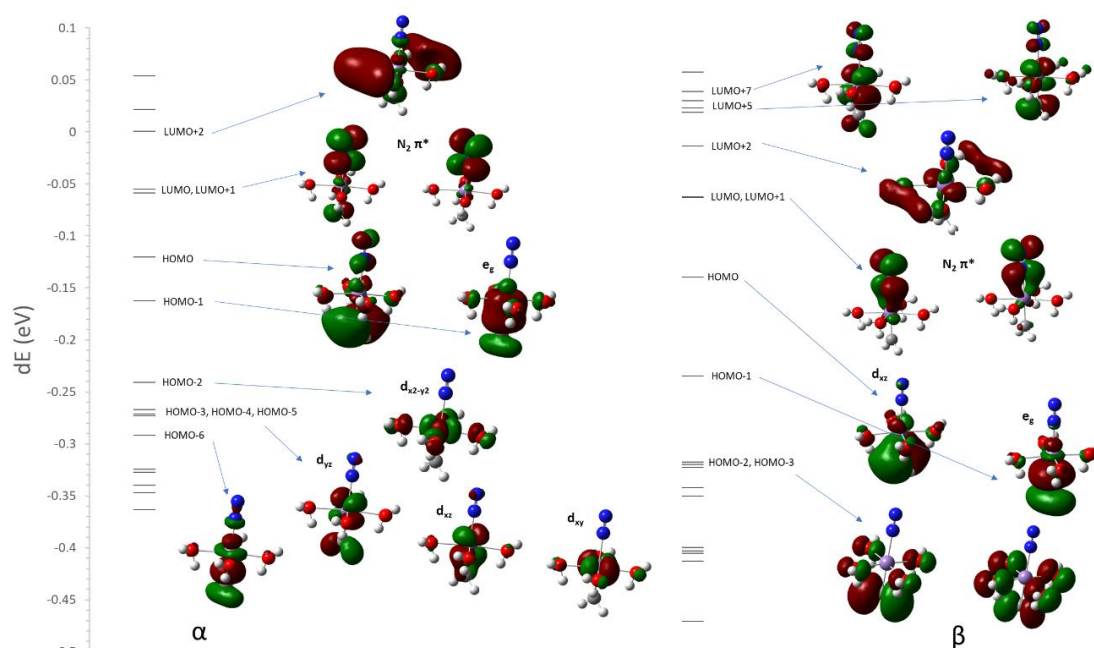


Figura 7. Orbitalii de frontieră ai sistemului $S = 5/2$ $[\text{Mn}(\text{OH}_2)_4(\text{CH}_2)\text{N}_2]^0$ (B3LYP/6-311+G**).

Analiza descompunerii energetice clarifică suplimentar contribuțiile la interacțiunea metal– N_2 . Rezultatele sugerează că componentele electrostatice și sterice variază semnificativ în funcție de liganzi. Liganzii pe bază de carbon intensifică componenta de interacțiune orbitală, conducând la energii de legare îmbunătățite în anumite sisteme Mn. Cu toate acestea, chiar și în aceste cazuri optimizate, stabilizarea globală rămâne mai scăzută decât cea observată pentru complexele de fier, confirmând eficiența superioară a fierului în facilitarea activării N_2 .

În ansamblu, rezultatele demonstrează că, deși complexii de mangan și cobalt pot prezenta o interacțiune limitată cu azotul molecular, capacitatea lor de a lega și activa eficient N_2 este semnificativ redusă comparativ cu sistemele pe bază de fier. Manganul prezintă un potențial parțial în condiții electronice și de coordonare specifice, în timp ce cobaltul pare în mare parte ineficient în promovarea activării dinitrogenului. Aceste constatări consolidează rolul unic al fierului în fixarea biologică a azotului și sugerează că metalele alternative ar necesita medii extrem de specializate pentru a atinge o reactivitate comparabilă.

3. ACTIVAREA CATALITICĂ A AZOTULUI MOLECULAR PRIN CATALIZATORI METAL-ORGANICI INSPIRAȚI DE ENZIME

Acest capitol prezintă extensia experimentală a rezultatelor teoretice, concentrându-se pe sinteza, caracterizarea și evaluarea catalitică a materialelor nanostructurate proiectate pentru activarea și reducerea azotului molecular în condiții blânde. Studiul se bazează pe premisa că proprietățile electronice ale centrilor metalelor de tranziție și natura suportului joacă un rol decisiv în facilitarea activării N_2 .

3.1. Prepararea și caracterizarea fotocatalizatorilor Fe/Co/Ru în stare de valență zero, susținuți pe CNT-uri și g- C_3N_4

În acest scop, specii de fier, cobalt și ruteniu au fost depuse pe suporturi pe bază de carbon, și anume nanotuburi de carbon multi-perete (CNT) și nitrură de carbon grafitică (g- C_3N_4). Aceste materiale au fost selectate datorită suprafeței lor specifice ridicate, conductivității și capacității de a promova procesele de transfer de sarcină. Prepararea catalizatorilor a implicat o procedură în două etape, constând în impregnarea precursorilor metalici urmată de tratament termic în atmosferă de hidrogen, conducând la formarea de nanoparticule metalice în stare de valență zero, ancorate puternic pe suport [10].

Electrozii au fost preparați prin imobilizarea catalizatorilor pe suprafețe de carbon sticlos utilizând un liant pe bază de chitosan. Caracterizarea electrochimică a fost realizată într-un sistem standard cu trei electrozi, permițând evaluarea comportamentului de transfer de sarcină și a răspunsului catalitic în condiții controlate.

Experimentele de reducere fotocatalitică a azotului au fost efectuate într-un reactor de cuarț, sub iradiere cu lumină vizibilă. Parametrii reacției, inclusiv pH-ul, timpul de iradiere și încărcarea catalizatorului, au fost controlați, iar sistemul a fost purjat cu gaz inert înainte de iradiere pentru a elimina oxigenul. Aceste condiții permit evaluarea consistentă a performanței catalitice în direcția reducerii azotului.

Cuantificarea produselor de reacție a fost realizată utilizând metode spectrofotometrice. Amoniacul a fost determinat prin metoda albastru de indofenol, hidrazina prin metoda Watt-Chrisp, iar nitratul și nitritul prin reacția Griess [11-15].

Performanța catalitică a fost evaluată utilizând expresii analitice standard bazate pe concentrațiile măsurate, volumul soluției și masa catalizatorului, oferind o bază consistentă pentru comparația între sisteme.

Materialele sintetizate au fost caracterizate în mod cuprinzător utilizând multiple tehnici analitice. Proprietățile structurale au fost investigate prin difracție de raze X (XRD),

în timp ce morfologia și compoziția elementară au fost analizate prin microscopie electronică de baleiaj (SEM) cuplat cu EDS. Stabilitatea termică a fost evaluată prin analiză termogravimetrică (TGA-DTG), iar proprietățile texturale au fost determinate prin măsurători de adsorbție–desorbție a azotului (metodele BET și BJH).

Caracterizarea suplimentară a inclus spectroscopia de reflectanță difuză în UV–Vis (DRS) pentru proprietățile optice, spectroscopia fotoelectronică de raze X (XPS) pentru chimia suprafeței și spectroscopia de rezonanță paramagnetică electronică (EPR) pentru analiza structurii electronice. Aceste tehnici oferă o descriere completă a caracteristicilor structurale și electronice ale catalizatorilor relevante pentru reducerea azotului.

În ansamblu, acest capitol stabilește un cadru experimental integrat, combinând sinteza controlată, evaluarea electrochimică și fotocatalitică, analiza cantitativă a produselor și caracterizarea avansată, permițând investigarea sistematică a catalizatorilor nanostructurați pentru activarea azotului molecular.

3.2. Rezultate și discuții

Această secțiune prezintă o evaluare cuprinzătoare a proprietăților structurale, morfologice, compoziționale, optice și electrochimice ale fotocatalizatorilor sintetizați, oferind o înțelegere coerentă a comportamentului acestora în aplicațiile de reducere a azotului.

Proprietățile structurale ale materialelor preparate au fost examinate prin analiză de difracție de raze X. Modelele de difracție, prezentate în Figura 8, confirmă formarea cu succes a suporturilor pe bază de carbon și încorporarea speciilor metalice de tranziție. Reflexiile caracteristice corespunzătoare CNT și g-C₃N₄ au fost clar identificate [16-20], în timp ce vârfurile suplimentare indică prezența fazelor metalice asociate cu fier, cobalt și ruteniu. Modelele observate demonstrează că procesele de sinteză și reducere termică au condus la formarea unor structuri cristaline bine definite, confirmând prepararea cu succes a catalizatorilor.

Dimensiunea cristalitelor și distanțarea interplanară au fost evaluate suplimentar utilizând metode standard bazate pe difracție, evidențiind influența încorporării metalelor asupra organizării structurale a materialelor. Rezultatele indică faptul că prezența nanoparticulelor metalice induce modificări în caracteristicile cristalografice ale suporturilor CNT și g-C₃N₄, reflectând interacțiuni puternice metal–suport.

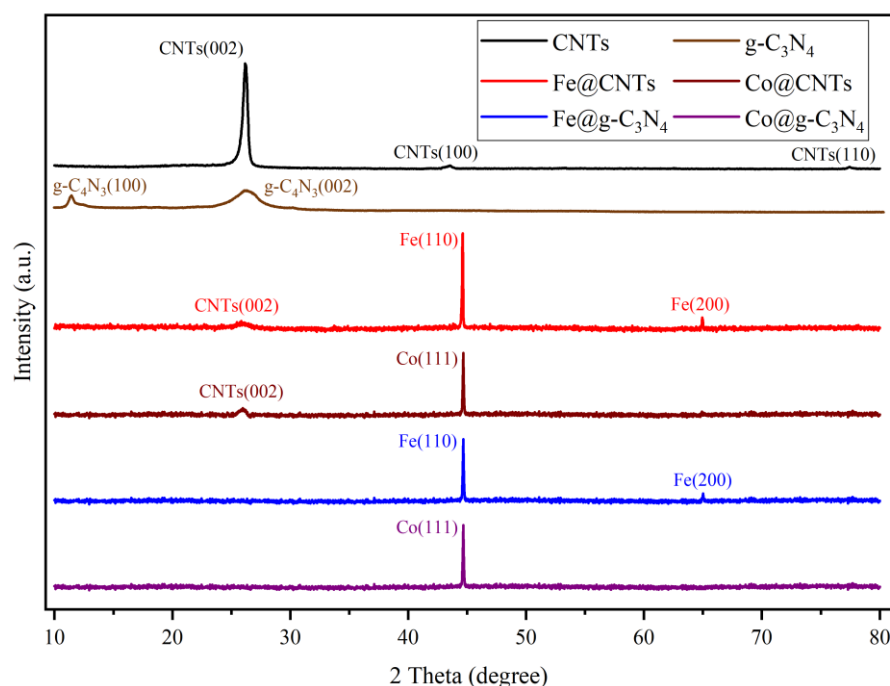


Figura 8. Difractogramele XRD ale CNT-urilor, g-C₃N₄, Fe@CNTs, Co@CNTs, Fe@g-C₃N₄ și Co@g-C₃N₄.

Analiza morfologică realizată prin microscopie electronică de baleiaj a evidențiat caracteristici structurale distincte în funcție de tipul de suport. Catalizatorii pe bază de nanotuburi de carbon prezintă o structură tridimensională interconectată, în timp ce materialele g-C₃N₄ afișează morfologii stratificate, de tip grafitic. Prezența nanoparticulelor sferice distribuite pe suprafața suportului confirmă ancorarea cu succes a speciilor metalice. Această morfologie contribuie la creșterea accesibilității suprafeței și facilitează difuzia reactanților.

Compoziția elementară și distribuția au fost investigate utilizând spectroscopia de raze X cu dispersie în energie (EDS), confirmând prezența fierului, cobaltului și ruteniului în catalizatori. Rezultatele de cartografiere demonstrează că metalele sunt distribuite în întreaga matrice a suportului, indicând o încorporare eficientă în timpul sintezei. Diferențele în distribuția elementară între sistemele CNT și g-C₃N₄ sugerează variații în dispersia metalelor și în interacțiunea acestora cu suportul.

Stabilitatea termică a fost evaluată prin analiză termogravimetrică, evidențiind comportamente de descompunere distincte pentru catalizatorii pe bază de CNT și g-C₃N₄. Profilurile de pierdere de masă observate indică faptul că catalizatorii susținuți pe nanotuburi de carbon prezintă o rezistență termică mai ridicată, în timp ce sistemele g-C₃N₄ suferă transformări structurale la temperaturi mai ridicate. Aceste rezultate subliniază rolul suportului în determinarea comportamentului termic al catalizatorilor.

Proprietățile texturale au fost analizate prin măsurători de adsorbție–desorbție a azotului. Izotermele obținute, prezentate în Figura 9, indică prezența structurilor mezoporoase, caracterizate prin bucle de histerezis tipice. Distribuțiile dimensiunii porilor confirmă faptul că materialele posedă o mezoporozitate bine definită [21-24], esențială pentru îmbunătățirea transferului de masă și pentru furnizarea de situri active accesibile. Aria specifică și volumul porilor sunt influențate semnificativ atât de tipul suportului, cât și de încorporarea nanoparticulelor metalice.

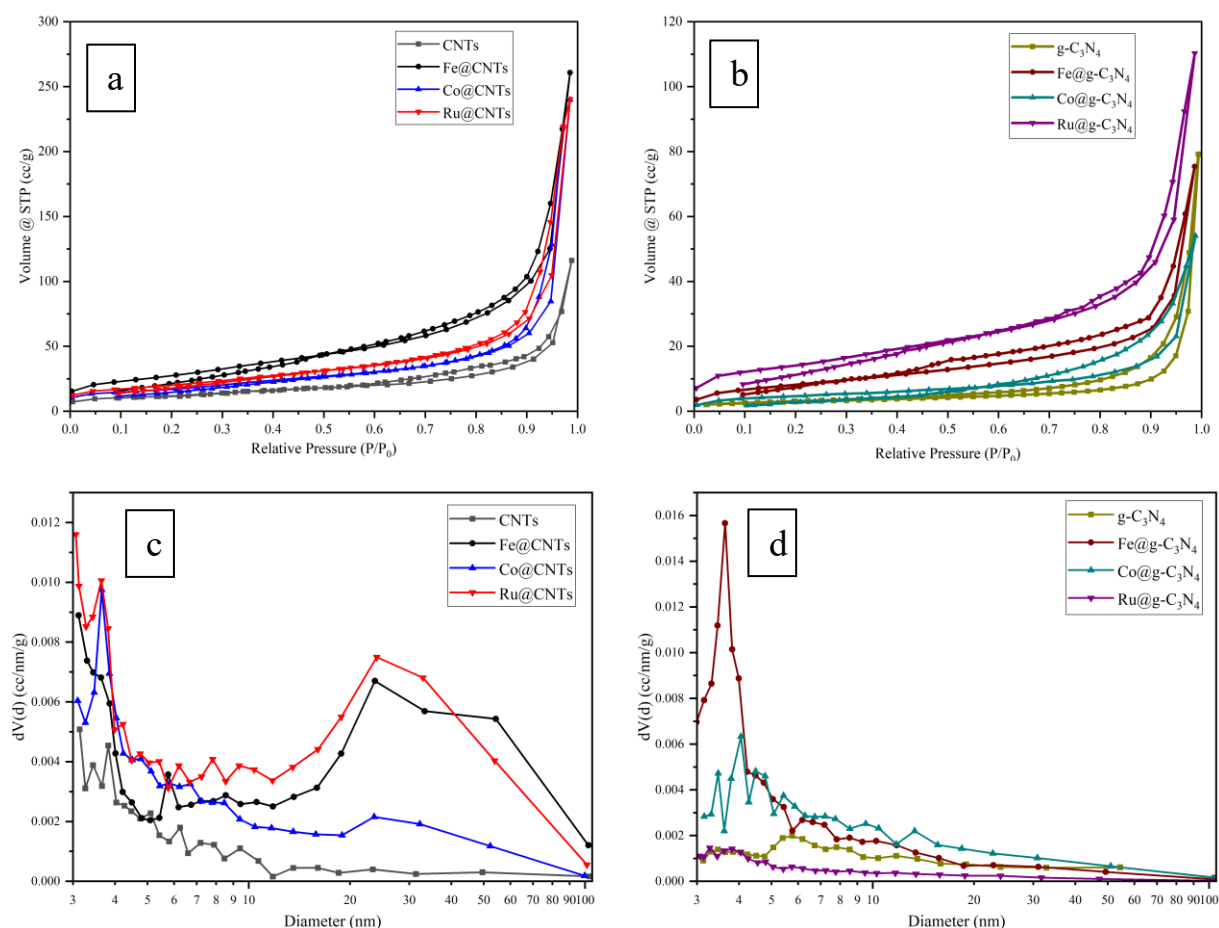


Figura 9. (a, b) izoterme de adsorbție–desorbție de N₂ și (c, d) curbe de distribuție a dimensiunii porilor..

Proprietățile optice ale catalizatorilor au fost investigate utilizând spectroscopia de reflectanță difuză UV–Vis. Rezultatele arată că catalizatorii pe bază de CNT prezintă o absorbție mai largă a luminii în regiunile UV, vizibil și infraroșu apropiat, în timp ce materialele g-C₃N₄ prezintă o absorbție puternică în regiunea UV, dar o extindere limitată în domeniul vizibil. Aceste diferențe sunt atribuite structurii electronice a suporturilor și interacțiunii acestora cu nanoparticulele metalice, influențând performanța fotocatalitică.

Stările chimice de suprafață și structurile electronice au fost analizate utilizând spectroscopia fotoelectronică de raze X. Spectrele prezentate în Figura 10 confirmă prezența speciilor metalice în stare de valență zero, indicând reducerea eficientă a precursorilor metalici în timpul sintezei. În plus, semnalele corespunzătoare speciilor de carbon, azot și oxigen oferă informații suplimentare privind integritatea structurală a suporturilor și interacțiunea dintre nanoparticulele metalice și matricea suportului [25-30].

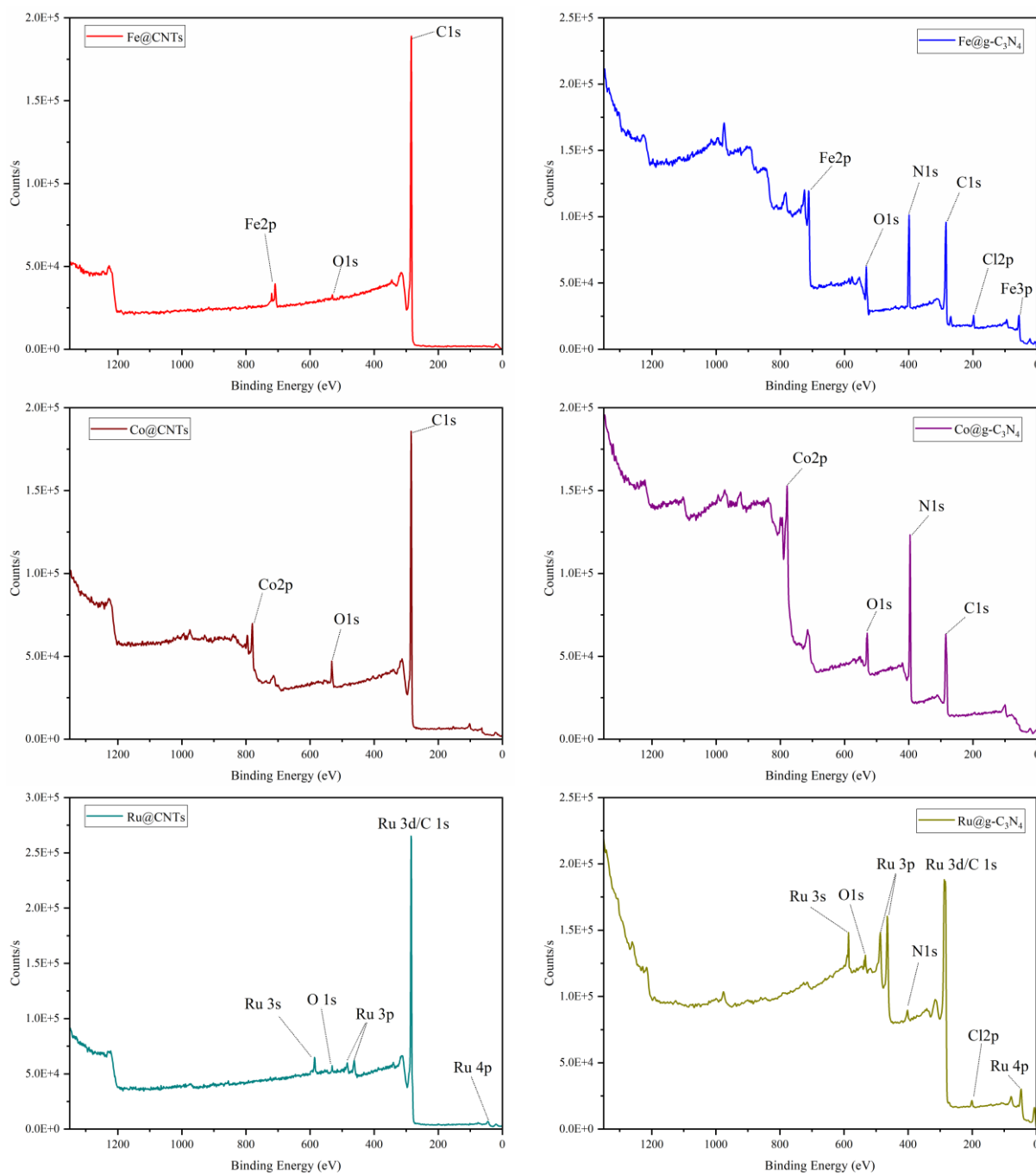


Figura 10. Spectre XPS (scan de tip survey) pentru fotocatalizatori.

Analiza prin rezonanță paramagnetică electronică a oferit informații suplimentare asupra mediului electronic al catalizatorilor. Semnalele observate sugerează prezența speciilor paramagnetice și evidențiază diferențe în structura electronică între sistemele pe bază de fier, cobalt și ruteniu. Aceste rezultate susțin concluziile obținute din analiza XPS privind proprietățile electronice ale catalizatorilor.

Performanța electrochimică a catalizatorilor în direcția reducerii azotului a fost evaluată utilizând voltametria liniară de scanare în condiții controlate. Rezultatele indică faptul că condițiile saturate cu azot conduc la un răspuns de curent îmbunătățit comparativ cu condițiile inerte, confirmând activitatea catalitică a materialelor în direcția reducerii azotului.

În plus, comparația comportamentului electrochimic între diferiți catalizatori evidențiază influența atât a tipului de metal, cât și a structurii suportului asupra performanței catalitice. Modelele observate indică faptul că interacțiunea dintre nanoparticulele metalice și suporturile conductoare joacă un rol crucial în facilitarea proceselor de transfer de electroni și în promovarea activării azotului.

În ansamblu, rezultatele prezentate în această secțiune demonstrează că catalizatorii sintetizați prezintă proprietăți structurale, morfologice și electronice bine definite, care contribuie colectiv la performanța lor în reducerea azotului. Combinația dintre suprafața specifică ridicată, porozitatea controlată, absorbția eficientă a luminii și structurile electronice favorabile stabilește aceste materiale ca fiind candidați promițători pentru activarea catalitică a azotului în condiții blânde.

3.3. Reducerea fotocatalitică a azotului (NRR): performanța catalizatorilor pe bază de Fe și Co

Performanța în reducerea fotocatalitică a azotului a catalizatorilor sintetizați a fost evaluată sistematic în condiții controlate de iradiere, evidențiind diferențe semnificative între sistemele pe bază de Fe și cele pe bază de Co. Rezultatele demonstrează că activitatea catalitică este puternic dependentă atât de natura centrului metalic, cât și de structura suportului.

În condiții standard de reacție (pH = 5,5; iradiere timp de 4 h), catalizatorii pe bază de Fe au prezentat o producție de amoniac semnificativ mai mare comparativ cu sistemele pe bază de Co. Așa cum este ilustrat în Figura 11, Fe@CNTs a atins un randament de amoniac de aproximativ 660,31 $\mu\text{mol g}^{-1}$, crescând la 721,11 $\mu\text{mol g}^{-1}$ în condiții optimizate, în timp ce Fe@g-C₃N₄ a atins 258,27 $\mu\text{mol g}^{-1}$. În contrast, Co@CNTs a prezentat o activitate

substanțial mai redusă, cu randamente de amoniac de ordinul 21,33–165 $\mu\text{mol g}^{-1}$, în timp ce $\text{Co@g-C}_3\text{N}_4$ a prezentat o producție neglijabilă de amoniac, favorizând în schimb formarea de nitrați.

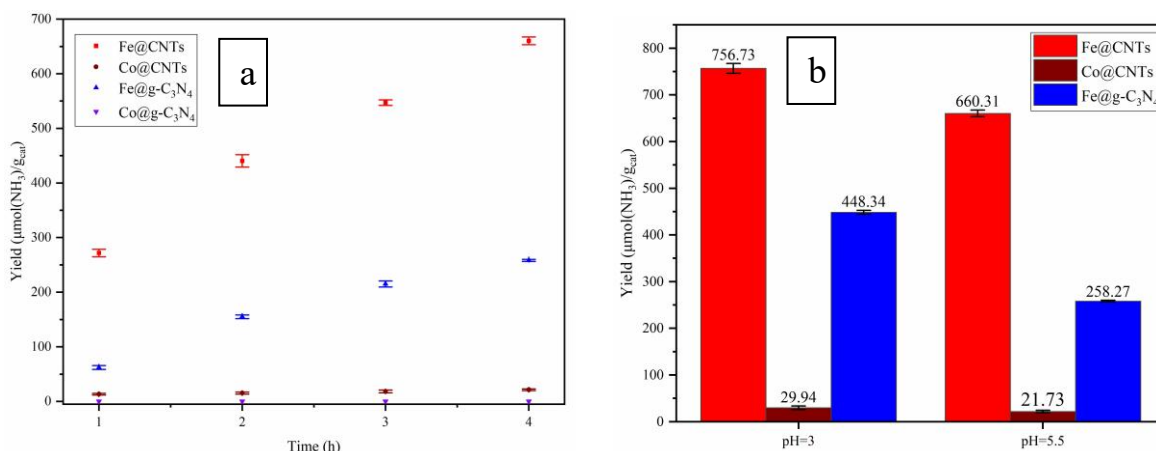


Figura 11. (a) Randamentul de amoniac în funcție de timp la pH 5,5; (b) randamentul de amoniac în funcție de pH după 4 h, pentru $\text{Fe}^0\text{@CNTs}$ și $\text{Fe}^0\text{@g-C}_3\text{N}_4$.

Efectul pH-ului a confirmat suplimentar superioritatea catalizatorilor pe bază de Fe. La pH = 3, randamentul de producere a amoniacului a crescut cu aproximativ 14,6% pentru Fe@CNTs și 4,5% pentru $\text{Fe@g-C}_3\text{N}_4$, indicând faptul că condițiile acide sporesc disponibilitatea protonilor și facilitează calea de reducere a azotului. Catalizatorii pe bază de Co au prezentat, de asemenea, o anumită îmbunătățire în condiții acide; cu toate acestea, activitatea lor globală a rămas semnificativ mai scăzută din cauza reacțiilor competitive de evoluție a hidrogenului (HER).

Hidrazina (N_2H_4) a fost identificată ca intermediar în calea de reacție, cu randamente cuprinse între 3,25 și 46,45 $\mu\text{mol g}^{-1}$, în funcție de catalizator și suport. Concentrația relativ scăzută de hidrazină comparativ cu amoniacul sugerează conversia sa rapidă, susținând un mecanism de reacție care implică hidrogenarea etapizată a N_2 . Testele suplimentare de reciclabilitate au demonstrat că Fe@CNTs a menținut o activitate relativ ridicată pe parcursul mai multor cicluri, deși s-a observat o scădere graduală a randamentului de amoniac (până la ~37–44%), indicând o dezactivare parțială.

Pentru a raționaliza aceste observații experimentale, au fost utilizate calcule DFT, concentrându-se asupra diferențelor intrinseci dintre centrii activi Fe și Co. Modelele computaționale, reprezentate schematic în Figura 12, explorează interacțiunea N_2 și a intermediarilor hidrogenați cu centrele metalelor de tranziție în diferite medii de coordonare.

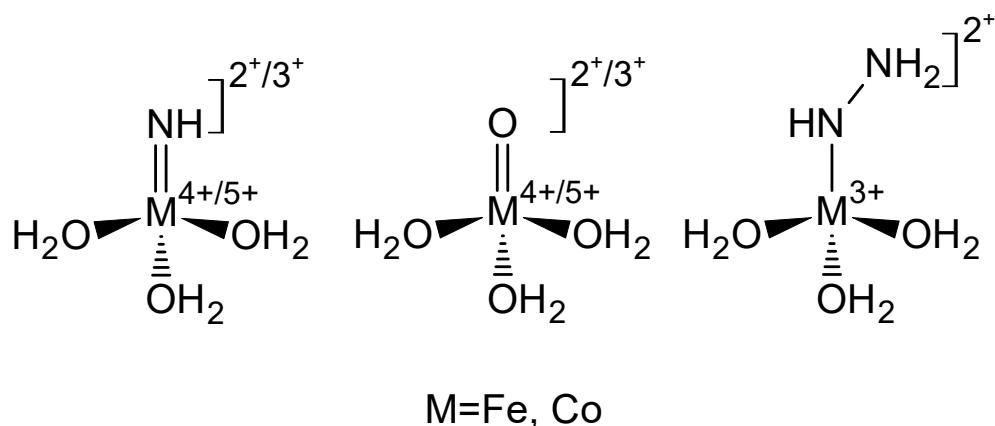


Figura 12. Structuri supuse optimizărilor geometrice DFT.

Rezultatele DFT arată că centrul de fier prezintă o capacitate mai mare de a facilita activarea N_2 , datorită configurației lor electronice și ocupării favorabile a orbitalilor d. În special, siturile Fe promovează donarea eficientă de electroni în orbitalii de antilegătură ai legăturii N–N, slăbind legătura triplă și reducând bariera de activare pentru etapele ulterioare de hidrogenare. Acest comportament este în concordanță cu activitatea catalitică mai ridicată observată experimental.

În contrast, sistemele pe bază de cobalt prezintă o structură electronică mai puțin favorabilă pentru activarea N_2 . Așa cum este rezumat în Tabelul 1, analiza populațiilor electronice indică o densitate electronică mai scăzută transferată către azotul coordonat în sistemele pe bază de Co comparativ cu analogii pe bază de Fe. Acest transfer electronic redus limitează slăbirea legăturii $\text{N}\equiv\text{N}$ și favorizează căi alternative, cum ar fi formarea de nitrați, în locul sintezei de amoniac.

În plus, calculele DFT sugerează că procesul de clivaj al legăturii N–N este mai accesibil energetic în intermediarii pe bază de Fe, în special în speciile de tip hidrazină. Profilele energetice indică faptul că alungirea și eventuala rupere a legăturii N–N necesită energii mai mici în sistemele pe bază de Fe comparativ cu cele pe bază de Co, susținând o cale de reducere mai eficientă către amoniac. În schimb, sistemele pe bază de Co tind să stabilizeze intermediari cu caracter de oxidare parțială, ceea ce poate devia reacția către produse secundare.

Tabelul 1. Populațiile orbitalilor d ai metalului și ale orbitalilor p ai azotului, determinate din analizele Mulliken ale geometriilor optimizate DFT în modelele $[\text{Fe/Co}4^+-\text{NH}_2^-]^{2+}$.
Orbitalii formal goi sunt evidențiați cu **bold**.

Element	orbital	Fe(IV)=NH S=1		Co(IV)=NH S=3/2	
		α	β	α	β
Fe/Co	11D0+12D0+13D0	0.98	0.09	0.84	0.50
	11D+1+12D+1+13D+1	0.99	0.77	0.98	0.23
	11D-1+12D-1+13D-1	0.97	0.10	0.99	0.86
	11D+2+12D+2+13D+2	0.99	0.11	0.99	0.65
	11D-2+12D-2+13D-2	0.95	0.24	0.71	0.45
N	6PX+7PX+8PX	0.07	0.96	0.86	0.26
	6PY+7PY+8PY	0.57	0.68	0.69	0.31
	6PZ+7PZ+8PY	0.07	0.94	0.62	0.54
		Fe(IV)=NH S=2		Co(IV)=NH S=5/2	
		α	β	α	β
Fe/Co	11D0+12D0+13D0	0.97	0.15	1.00	0.11
	11D+1+12D+1+13D+1	1.01	0.41	1.00	0.79
	11D-1+12D-1+13D-1	0.99	0.15	1.00	0.80
	11D+2+12D+2+13D+2	0.99	0.13	1.00	0.24
	11D-2+12D-2+13D-2	1.00	0.24	1.00	0.24
N	6PX+7PX+8PX	0.96	0.40	0.98	0.04
	6PY+7PY+8PY	0.22	0.76	0.98	0.04
	6PZ+7PZ+8PY	0.45	0.67	0.66	0.58

Analiza stărilor de spin și a mediilor de coordonare susține suplimentar aceste concluzii. Complecși pe bază de fier prezintă configurații electronice care favorizează o interacțiune mai puternică cu orbitalii azotului, în timp ce complecșii pe bază de cobalt prezintă o suprapunere orbitală redusă și o capacitate mai slabă de activare. Aceste diferențe la nivel electronic se reflectă direct în comportamentul catalitic observat.

În ansamblu, rezultatele experimentale și computaționale combinate demonstrează clar că sistemele pe bază de Fe depășesc performanța sistemelor pe bază de Co în reducerea fotocatalitică a azotului. Această performanță îmbunătățită rezultă din structura electronică mai favorabilă a fierului, care permite o activare eficientă a N_2 , bariere energetice mai scăzute pentru transformările intermediare și o cale de reacție care conduce selectiv la formarea amoniacului.

3.4. Reducerea fotocatalitică a azotului (NRR): performanța catalizatorilor pe bază de Ru

Comportamentul în reducerea fotocatalitică a azotului al catalizatorilor pe bază de Ru relevă un mecanism distinct comparativ cu sistemele pe bază de Fe și Co, caracterizat prin producție moderată de amoniac și o tendință mai puternică către reacții de oxidare.

Așa cum este prezentat în Figura 13, formarea amoniacului pe Ru@CNTs crește progresiv odată cu timpul de reacție, atingând o valoare de aproximativ $183,22 \pm 3,74 \mu\text{mol g}^{-1}$ după 4 h. În condiții similare, Ru@g-C₃N₄ prezintă o activitate mai scăzută, cu randamente de amoniac în jur de $150,42 \pm 4,44 \mu\text{mol g}^{-1}$. Performanța îmbunătățită a Ru@CNTs este atribuită suprafeței sale specifice mai mari și proprietăților superioare de absorbție a luminii, care facilitează separarea sarcinilor și cresc disponibilitatea siturilor active.

În ciuda acestei îmbunătățiri, randamentele totale de amoniac rămân semnificativ mai mici decât cele obținute pentru catalizatorii pe bază de Fe, indicând limitări intrinseci ale centrilor de Ru în promovarea unei reduceri eficiente a azotului. Acest comportament este influențat suplimentar de reacția competitivă de evoluție a hidrogenului (HER), în special în sistemele susținute pe g-C₃N₄, unde dinamica protonilor favorizează activarea N₂.

Influența pH-ului confirmă natura dependentă de protoni a reacției. O scădere a pH-ului conduce la o creștere moderată a producției de amoniac, în concordanță cu disponibilitatea crescută de protoni. Cu toate acestea, efectul este mai puțin pronunțat decât în sistemele pe bază de Fe, sugerând că transferul de protoni nu reprezintă etapa limitantă de viteză în NRR catalizată de Ru.

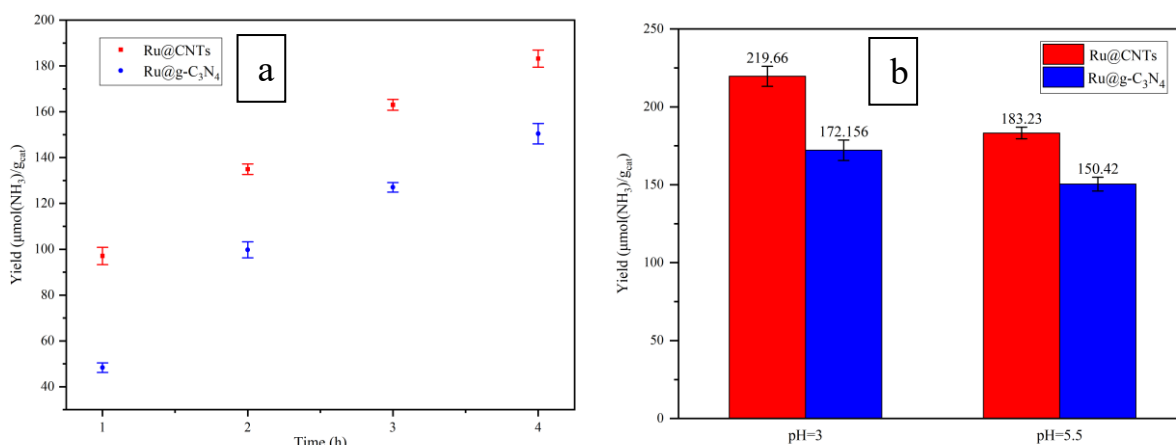


Figura 13. (a) Randamentul de amoniac în funcție de timp la pH 5,5; (b) randamentul de amoniac în funcție de pH după 4 h, pentru Ru⁰@CNTs și Ru⁰@g-C₃N₄.

Pentru a elucida originea acestui comportament, au fost efectuate calcule bazate pe teoria funcționalului densității (DFT) asupra complexelor model Ru–N₂, așa cum este ilustrat

în Figura 14. Aceste modele permit o analiză detaliată a activării N_2 prin descriptorii structurali și electronici.

Parametrii structurali arată că lungimea legăturii N–N în complexe de Ru rămâne apropiată de cea a N_2 liber ($\sim 1,10\text{--}1,16 \text{ \AA}$), cu doar o ușoară alungire observată în funcție de liganzi și starea de oxidare. În mod corespunzător, distanțele de legătură Ru– N_2 ($\sim 2,0\text{--}2,2 \text{ \AA}$) sugerează o coordonare relativ slabă a moleculei de N_2 la centrul metalic. Aceste valori reflectă o activare limitată a legăturii $N\equiv N$, în concordanță cu activitatea catalitică moderată observată experimental.

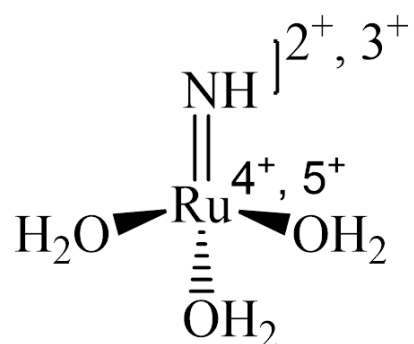


Figura 14. Modele de Ru în stare de oxidare înaltă investigate.

Informații suplimentare sunt obținute din analiza populațiilor Mulliken, prezentată în Tabelul 2, care evidențiază un transfer electronic doar parțial de la orbitalii d ai Ru către orbitalii π^* ai azotului. Populațiile electronice sugerează că ocuparea orbitalilor de antilegătură rămâne insuficientă pentru a induce o slăbire semnificativă a legăturii N–N. Această retrodonare limitată contrastează puternic cu sistemele pe bază de Fe, unde un transfer electronic mai intens facilitează activarea legăturii și etapele ulterioare de hidrogenare.

În plus, analiza contribuțiilor orbitale arată că complexii de Ru mențin predominant o configurație de spin scăzut, rezultând o suprapunere orbitală redusă cu molecula de N_2 . Această structură electronică restricționează capacitatea centrilor de Ru de a destabiliza eficient legătura $N\equiv N$, crescând astfel bariera energetică pentru clivajul legăturii N–N.

Din perspectivă mecanistică, aceste rezultate sugerează că catalizatorii pe bază de Ru favorizează căi asociative, implicând intermediari de tip N_2 slab activați, mai degrabă decât disocierea directă. Ca urmare, reacția evoluează prin etape mai lente de hidrogenare, limitând viteza globală de formare a amoniacului. În același timp, activarea relativ slabă a azotului facilitează căi competitive, inclusiv procese de oxidare și evoluția hidrogenului, care reduc suplimentar selectivitatea către amoniac.

În ansamblu, rezultatele experimentale și teoretice combinate demonstrează că, deși Ru@CNTs prezintă performanțe îmbunătățite comparativ cu Ru@g-C₃N₄ datorită avantajelor structurale și optice, proprietățile electronice intrinseci ale ruteniului limitează eficiența acestuia în reducerea fotocatalitică a azotului. Activarea slabă a N₂, evidențiată prin alungirea minimă a legăturii N–N și transferul electronic limitat, explică randamentele mai scăzute de amoniac și subliniază rolul critic al structurii electronice în determinarea performanței catalitice.

Tabelul 2. Populațiile orbitalilor d ai metalului și ale orbitalilor p ai azotului, determinate din analizele Mulliken ale geometriilor optimizate DFT în modelele $[\text{Ru}^{5+}-\text{NH}_2^-]^{3+}$. Orbitalii formal goi sunt evidențiați cu **bold**.

		Ru(V)=NH S=1/2				Fe(V)=NH S=1/2				Co(V)=NH S=0	
		α	β			α	β			α	β
Ru	7D0+8D0	0.96	0.11	Fe	7D0+8D0	0.99	0.16	Co	7D0+8D0	0.87	0.87
	7D+1+8D+1	1.00	0.99		7D+1+8D+1	1.00	0.24		7D+1+8D+1	0.86	0.86
	7D-1+8D-1	0.75	0.40		7D-1+8D-1	0.98	0.18		7D-1+8D-1	0.64	0.64
	7D+2+8D+2	0.39	0.35		7D+2+8D+2	0.44	0.24		7D+2+8D+2	0.43	0.43
	7D-2+8D-2	0.78	0.40		7D-2+8D-2	1.00	0.96		7D-2+8D-2	0.89	0.89
N	4PX+5PX	0.25	0.73	N	4PX+5PX	0.02	0.98	N	4PX+5PX	0.32	0.32
	4PY+5PY	0.67	0.68		4PY+5PY	0.40	0.80		4PY+5PY	0.54	0.54
	4PZ+5PZ	0.30	0.70		4PZ+5PZ	0.31	0.84		4PZ+5PZ	0.74	0.74
		Ru(V)=NH S=3/2				Fe(V)=NH S=3/2				Co(V)=NH S=1	
		α	β			α	β			α	β
Ru	7D0+8D0	0.96	0.12	Fe	7D0+8D0	1.01	0.19	Co	7D0+8D0	1.01	0.23
	7D+1+8D+1	1.00	0.03		7D+1+8D+1	1.00	0.19		7D+1+8D+1	1.00	0.89
	7D-1+8D-1	1.01	0.70		7D-1+8D-1	1.00	0.19		7D-1+8D-1	1.00	0.23
	7D+2+8D+2	0.44	0.36		7D+2+8D+2	1.01	0.18		7D+2+8D+2	1.01	0.38
	7D-2+8D-2	0.84	0.53		7D-2+8D-2	1.01	0.19		7D-2+8D-2	1.00	0.33
N	4PX+5PX	0.19	0.55	N	4PX+5PX	0.01	0.91	N	4PX+5PX	0.01	0.95
	4PY+5PY	0.69	0.67		4PY+5PY	0.01	0.91		4PY+5PY	0.14	0.87
	4PZ+5PZ	0.98	0.34		4PZ+5PZ	0.76	0.75		4PZ+5PZ	0.62	0.76
		Ru(V)=NH S=5/2				Fe(V)=NH S=5/2				Co(V)=NH S=2	
		α	β			α	β			α	β
Ru	7D0+8D0	0.96	0.12		7D-1+8D-1	1.01	0.18	Co	7D0+8D0	1.00	0.29
	7D+1+8D+1	1.00	0.02		7D+2+8D+2	1.01	0.14		7D+1+8D+1	1.01	0.51
	7D-1+8D-1	1.01	0.80		7D-2+8D-2	1.00	0.23		7D-1+8D-1	1.01	0.38
	7D+2+8D+2	0.41	0.36		4PX+5PX	1.01	0.20		7D+2+8D+2	1.01	0.23
	7D-2+8D-2	1.02	0.32		4PY+5PY	1.00	0.18		7D-2+8D-2	1.01	0.65
N	4PX+5PX	0.98	0.04	N	4PZ+5PZ	0.86	0.24	N	4PX+5PX	0.98	0.03
	4PY+5PY	0.69	0.63		4PY+5PY	0.09	0.79		4PY+5PY	0.12	0.77
	4PZ+5PZ	0.98	0.21		4PZ+5PZ	0.62	0.56		4PZ+5PZ	0.67	0.74

3.4. Concluzii generale

Această teză prezintă un studiu integrat computațional–experimental privind activarea azotului utilizând catalizatori inspirați de metaloproteine, având ca scop identificarea factorilor electronici și structurali cheie care guvernează activarea și reducerea N_2 .

Calcululele DFT au demonstrat că eficiența activării N_2 este puternic dependentă de starea de oxidare a metalului și de liganzi. Centrii metalici cu valență joasă, în special $M(0)$ și $M(I)$, au fost identificați ca fiind cei mai eficienți datorită capacității lor de a dona densitate electronică în orbitalii de antilegătură ai N_2 . Dintre metalele investigate (Fe, Mn, Co și Ru), fierul a prezentat cele mai favorabile caracteristici electronice, permițând o activare mai puternică a legăturii $N\equiv N$. În plus, liganzii pe bază de carbon bogați în electroni, în special cei cu caracter de carbanion, s-au dovedit a intensifica semnificativ retrodonarea metal–ligand. Cu toate acestea, chiar și în medii de coordonare optime, interacțiunile $Fe(II)-N_2$ rămân tranzitorii, evidențiind importanța speciilor cu valență joasă în cataliză.

Pe baza acestor rezultate, au fost sintetizați și evaluați catalizatori nanostructurați constând din nanoparticule metalice cu valență joasă susținute pe materiale carbonice (CNT și g- C_3N_4) pentru reducerea fotocatalitică a azotului. Rezultatele experimentale au demonstrat că $Fe@CNTs$ prezintă cea mai ridicată eficiență în producerea amoniacului, datorită suprafeței specifice mari, transferului îmbunătățit de sarcină și interacțiunii puternice cu N_2 .

În contrast, catalizatorii pe bază de cobalt au prezentat o selectivitate mai scăzută către amoniac, favorizând formarea de specii oxigenate de azot. Acest comportament este în concordanță cu rezultatele DFT, care indică o activare mai slabă a N_2 și o susceptibilitate mai mare a intermediarilor azotului la atac nucleofil. În mod similar, sistemele pe bază de Ru au prezentat o activitate moderată, dar o tendință mai mare către căi de oxidare, conducând la formarea crescută de nitrați, susținută de structura lor electronică.

În ansamblu, rezultatele combinate demonstrează că catalizatorii pe bază de fier sunt cei mai eficienți pentru reducerea selectivă a azotului la amoniac. Performanța catalitică este guvernată de accesibilitatea stărilor metalice cu valență joasă, de retro-donația eficientă metal– N_2 și de prezența liganzilor bogați în electroni. Aceste constatări oferă o relație clară structură–activitate și o bază rațională pentru proiectarea catalizatorilor avansați destinați producției sustenabile de amoniac.

4. Referințe

1. Fryzuk, M.D. Activation and functionalization of molecular nitrogen by metal complexes. *The Chemical Record* **2003**, 3, 2-11, doi:<https://doi.org/10.1002/tcr.10044>.
2. Shaver, M.P.; Fryzuk, M.D. Activation of Molecular Nitrogen: Coordination, Cleavage and Functionalization of N₂ Mediated By Metal Complexes. *Advanced Synthesis & Catalysis* **2003**, 345, 1061-1076, doi:<https://doi.org/10.1002/adsc.200303081>.
3. Artz, J.H.; Zadornyy, O.A.; Mulder, D.W.; King, P.W.; Peters, J.W. Chapter Eight - Structural Characterization of Poised States in the Oxygen Sensitive Hydrogenases and Nitrogenases. In *Methods in Enzymology*, David, S.S., Ed.; Academic Press: 2017; Volume 595, pp. 213-259.
4. Harris, D.F.; Lukoyanov, D.A.; Kallas, H.; Trncik, C.; Yang, Z.-Y.; Compton, P.; Kelleher, N.; Einsle, O.; Dean, D.R.; Hoffman, B.M.; et al. Mo-, V-, and Fe-Nitrogenases Use a Universal Eight-Electron Reductive-Elimination Mechanism To Achieve N₂ Reduction. *Biochemistry* **2019**, 58, 3293-3301, doi:10.1021/acs.biochem.9b00468.
5. MacLeod, K.C.; Holland, P.L. Recent developments in the homogeneous reduction of dinitrogen by molybdenum and iron. *Nature Chemistry* **2013**, 5, 559-565, doi:10.1038/nchem.1620.
6. Holland, P.L. Introduction: Reactivity of Nitrogen from the Ground to the Atmosphere. *Chemical Reviews* **2020**, 120, 4919-4920, doi:10.1021/acs.chemrev.0c00361.
7. Harris, D.F.; Lukoyanov, D.A.; Shaw, S.; Compton, P.; Tokmina-Lukaszewska, M.; Bothner, B.; Kelleher, N.; Dean, D.R.; Hoffman, B.M.; Seefeldt, L.C. Mechanism of N₂ Reduction Catalyzed by Fe-Nitrogenase Involves Reductive Elimination of H₂. *Biochemistry* **2018**, 57, 701-710, doi:10.1021/acs.biochem.7b01142.
8. Doukeh, R.; Crăciun, D.; Lupan, A.; Brânzanic, A.M.V.; Silaghi-Dumitrescu, R. Effect of the coordination environment on the ability of iron to bind/activate N₂: A theoretical study with relevance to the nitrogenase mechanism. *Polyhedron* **2023**, 243, 116571, doi:<https://doi.org/10.1016/j.poly.2023.116571>.
9. Doukeh, R.; Craciun, D.; Lehen, M.; Branzanic, A.M.V.; Lupan, A.; Silaghi-Dumitrescu, R. An iron-free nitrogenase? Computational estimation of the ability to bind/activate N₂ in manganese and cobalt complexes. *Journal Of Coordination Chemistry* **2024**, 77, 1597-1606, doi:10.1080/00958972.2024.2372812.
10. Doukeh, R.; Lehen, M.; Zagrean-Tuza, C.; Mot, A.C.; Silaghi-Dumitrescu, R.; Sarosi, C.; Fort, C.I.; Turdean, G.L.; Pandele, M.; Borodi, G.; et al. Catalytic Activation of Molecular Nitrogen by Enzyme-Inspired Metal-Organic Catalysts. *JOURNAL OF PHYSICAL CHEMISTRY C* **2025**, 129, 20517-20533, doi:10.1021/acs.jpcc.5c05271.
11. Qiao, H.; Han, Y.; Hao, R.; Xu, L.; Ma, J.; Wen, B.; Hu, J.; Huang, H. Boosting nitrogen adsorption for photocatalytic ammonia production via tuning electron distribution using zero valent iron as medium. *Separation and Purification Technology* **2024**, 330, 125304, doi:<https://doi.org/10.1016/j.seppur.2023.125304>.
12. Chu, K.; Li, Q.-q.; Cheng, Y.-h.; Liu, Y.-p. Efficient Electrocatalytic Nitrogen Fixation on FeMoO₄ Nanorods. *ACS Applied Materials & Interfaces* **2020**, 12, 11789-11796, doi:10.1021/acsami.0c00860.
13. Tzollas, N.; Zachariadis, G.; Anthemidis, A.; Stratis, J. A new approach to indophenol blue method for determination of ammonium in geothermal waters with high mineral content. *Anal. Chem* **2010**, 90, 115-126, doi:10.1080/03067310902962528.
14. Song, P.; Wang, H.; Kang, L.; Ran, B.; Song, H.; Wang, R. Electrochemical nitrogen reduction to ammonia at ambient conditions on nitrogen and phosphorus co-doped porous carbon. *Chemical Communications* **2019**, 55, 687-690, doi:10.1039/C8CC09256G.
15. Kafle, B.P. Chapter 5 - Application of UV-VIS spectrophotometry for chemical analysis. In *Chemical Analysis and Material Characterization by Spectrophotometry*, Kafle, B.P., Ed.; Elsevier: 2020; pp. 79-145.

16. Soleimani, H.; Baig, M.K.; Yahya, N.; Khodapanah, L.; Sabet, M.; Demiral, B.M.R.; Burda, M. Impact of carbon nanotubes based nanofluid on oil recovery efficiency using core flooding. *Results in Physics* **2018**, *9*, 39-48, doi:<https://doi.org/10.1016/j.rinp.2018.01.072>.
17. Ramoraswi, N.O.; Ndungu, P.G. Photo-Catalytic Properties of TiO₂ Supported on MWCNTs, SBA-15 and Silica-Coated MWCNTs Nanocomposites. *Nanoscale Research Letters* **2015**, *10*, 427, doi:10.1186/s11671-015-1137-3.
18. Sun, J.; Maimaiti, H.; Bao, J.; Feng, L.; Zhao, X. Photoelectrocatalytic degradation of wastewater and simultaneous synthesis of NH₃ on Fe-CNTs-supported octahedral Cu₂O composite nanocatalysts. *International Journal of Hydrogen Energy* **2024**, *51*, 104-118, doi:<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2023.08.069>.
19. Soleimani, H. Synthesis of Carbon Nanotubes for Oil-water Interfacial Tension Reduction. *Oil & Gas Research* **2015**, *1*, doi:10.4172/2472-0518.1000104.
20. Das, R.; Abd Hamid, S.B.; Ali, M.; Yongzhi, W. Carbon Nanotubes Characterization by X-ray Powder Diffraction – A Review. *Current Nanoscience* **2015**, *11*, doi:10.2174/1573413710666140818210043.
21. Thommes, M.; Kaneko, K.; Neimark, A.V.; Olivier, J.P.; Rodriguez-Reinoso, F.; Rouquerol, J.; Sing, K.S.W. Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report). **2015**, *87*, 1051-1069, doi:10.1515/pac-2014-1117.
22. Yang, Y.; Zhang, J.; Xu, L.; Li, P.; Liu, Y.; Dang, W. Pore Structure and Fractal Characteristics of Deep Shale: A Case Study from Permian Shanxi Formation Shale, from the Ordos Basin. *ACS Omega* **2022**, *7*, 9229-9243, doi:10.1021/acsomega.1c05779.
23. Chen, K.; Zhang, T.; Chen, X.; He, Y.; Liang, X. Model construction of micro-pores in shale: A case study of Silurian Longmaxi Formation shale in Dianqianbei area, SW China. *Petroleum Exploration and Development* **2018**, *45*, 412-421, doi:[https://doi.org/10.1016/S1876-3804\(18\)30046-6](https://doi.org/10.1016/S1876-3804(18)30046-6).
24. Asefa, T.; Dubovoy, V. 9.09 - Ordered Mesoporous/Nanoporous Inorganic Materials via Self-Assembly. In *Comprehensive Supramolecular Chemistry II*, Atwood, J.L., Ed.; Elsevier: Oxford, 2017; pp. 157-192.
25. He, X.; Wu, Z.; Xue, Y.; Gao, Z.; Yang, X. Fabrication of interlayer β -CD/g-C₃N₄@MoS₂ for highly enhanced photodegradation of glyphosate under simulated sunlight irradiation. *RSC Advances* **2019**, *9*, 4635-4643, doi:10.1039/C8RA10190F.
26. Dong, F.; Zhao, Z.; Xiong, T.; Ni, Z.; Zhang, W.; Sun, Y.; Ho, W.-K. In Situ Construction of g-C₃N₄/g-C₃N₄ Metal-Free Heterojunction for Enhanced Visible-Light Photocatalysis. *ACS Applied Materials & Interfaces* **2013**, *5*, 11392-11401, doi:10.1021/am403653a.
27. Dong, Q.; Wang, H.; Ji, S.; Wang, X.; Mo, Z.; Linkov, V.; Wang, R. Molten-Salt Media Synthesis of N-Doped Carbon Tubes Containing Encapsulated Co Nanoparticles as a Bifunctional Air Cathode for Zinc-Air Batteries. *Chemistry – A European Journal* **2020**, *26*, 10752-10758, doi:<https://doi.org/10.1002/chem.201905268>.
28. Okpalugo, T.I.T.; Papakonstantinou, P.; Murphy, H.; McLaughlin, J.; Brown, N.M.D. High resolution XPS characterization of chemical functionalised MWCNTs and SWCNTs. *Carbon* **2005**, *43*, 153-161, doi:<https://doi.org/10.1016/j.carbon.2004.08.033>.
29. Sun, M.; Zou, L.; Wang, P.; Fan, X.; Pan, Z.; Liu, Y.; Song, C. Nano valent zero iron (NZVI) immobilized CNTs hollow fiber membrane for flow-through heterogeneous Fenton process. *Journal of Environmental Chemical Engineering* **2022**, *10*, 107806, doi:<https://doi.org/10.1016/j.jece.2022.107806>.
30. Navidfar, A.; Bulut, O.; Baytak, T.; Iskender, H.; Trabzon, L. Boosted viscoelastic and dynamic mechanical behavior of binary nanocarbon based polyurethane hybrid nanocomposite foams. *Journal of Composite Materials* **2022**, *56*, 2907-2920, doi:10.1177/00219983221107964.