



UNIVERSITAT AUTÒNOMA DE BARCELONA
ESCOLA DE DOCTORAT I DE FORMACIÓ CONTINUADA
DEPARTAMENT DE QUÍMICA

**PREPARACIÓ I CARACTERITZACIÓ
D'AEROGELS NANOCOMPOSATS AMB
METALLS.
APLICACIONS EN CATÀLISI.**

SANDRA MARTÍNEZ CRESPIERA

TESI DOCTORAL

Octubre 2006



UNIVERSITAT AUTÒNOMA DE BARCELONA
ESCOLA DE DOCTORAT I DE FORMACIÓ CONTINUADA
DEPARTAMENT DE QUÍMICA

PREPARACIÓ I CARACTERITZACIÓ D'AEROGELS NANOCOMPOSATS AMB METALLS. APLICACIONS EN CATÀLISI.

Memòria presentada a
l'Escola de Postgrau de la
Universitat Autònoma de
Barcelona per optar al grau de
Doctor en Química, menció
“*doctor europeus*”, per:

Revisada per la Directora

Sandra Martínez Crespiera

Dra. Adelina Vallribera Massó

Professora Titular de Química Orgànica

Cerdanyola del Vallès, Octubre de 2006

ÍNDEX

ÍNDEX.....	i
PRÒLEG.....	ix
1.- INTRODUCCIÓ I PRECEDENTS.....	1
1.1.- Tendències actuals en catàlisi.....	1
1.2.- Els aerogels.....	2
1.2.1.- Definició i estructura dels aerogels.....	2
1.2.2.- Propietats físiques dels aerogels.....	4
1.2.3.- Procés d'obtenció dels aerogels.....	5
1.2.3.1.- Formació del gel. El procés sol-gel.....	5
1.2.3.1.1.- El procés sol-gel per aerogels de sílice.....	6
1.2.3.2.- Assecat del gel per a l'obtenció de l'aerogel.....	9
1.2.3.2.1.- Assecat en condicions supercrítiques.....	10
1.2.3.2.2.- Assecat per congelació.....	11
1.2.3.2.3.- Assecat a pressió i temperatura ambient.....	12
1.2.4.- Tipus d'aerogels.....	13
1.2.4.1.- Els aerogels inorgànics.....	13
1.2.4.2.- Els aerogels híbrids orgànic-inorgànics.....	15
1.2.4.3.- Els aerogels orgànics.....	16
1.2.4.4.- Els aerogels de carboni.....	16
1.2.5.- Aplicacions dels aerogels.....	17
1.2.5.1.- Aplicacions espacials.....	17
1.2.5.1.1.- Aerogels com a detectors Çerenkov.....	17
1.2.5.1.2.- Aerogels com a col·lectors de pols còsmica.....	18
1.2.5.2.- Aplicacions tèrmiques.....	18
1.2.5.3.- Aplicacions acústiques.....	19
1.2.5.4.- Aerogels com a medi de purificació de líquids o gasos.....	19
1.2.5.5.- Aplicacions elèctriques.....	20
1.2.5.6.- Aplicacions com a catalitzadors.....	20
1.2.6.- Breu història dels aerogels.....	23
1.2.7.- Caracterització dels aerogels.....	26
1.2.7.1.- Mesures d'adsorció-desorció de nitrogen, mètode BET.....	26

1.2.7.2.- La difracció de raigs X en pols.....	28
1.2.7.3.- La Microscopia Electrònica de Transmissió	29
1.3.- La reacció de Mizoroki-Heck.....	31
1.3.1.- Introducció.....	31
1.3.2.- Mecanisme de la reacció de Mizoroki-Heck.....	32
1.3.3.- La reacció de Mizoroki-Heck heterogènia.....	33
1.3.3.1.- Pd suportat sobre carbó.....	34
1.3.3.2.- Pd suportat sobre carboni mesoporós.....	35
1.3.3.3.- Pd suportat en òxids metàl·lics.....	35
1.3.3.4.- Pd suportat en nanotubs.....	37
1.3.3.5.- Pd suportat en zeolites.....	37
1.3.3.6.- Mecanisme.....	37
1.3.4.- Catàlisi homogènia vs catàlisi heterogènia.....	40
1.3.5.- El Ni en reaccions de Mizoroki-Heck.....	41
1.4.- La reacció de Michael.....	42
1.4.1.- Introducció.....	42
1.4.2.- Mecanisme de la reacció de Michael catalitzada per metalls.....	45
2.- OBJECTIUS.....	47
3.- RESULTATS.....	49
3.1.- Aerogels nanocomposats amb metalls.....	49
3.1.1.- Aerogels nanocomposats amb ferro.....	50
3.1.1.1.- Preparació d'aerogels de sílice nanocomposats amb ferro:	
SiO ₂ -C-Fe(NO ₃) ₃ , SiO ₂ -I-Fe(OAc) ₂ -M1 i SiO ₂ -I-Fe(acac) ₂	50
3.1.1.1.1.- Preparació de l'aerogel SiO ₂ -C-Fe(NO ₃) ₃	50
3.1.1.1.2.- Preparació de l'aerogel SiO ₂ -I-Fe(OAc) ₂ -M1.....	53
3.1.1.1.3.- Preparació de l'aerogel SiO ₂ -I-Fe(acac) ₂	54
3.1.1.2.- Caracterització dels aerogels nanocomposats amb ferro.....	54
3.1.1.2.1.- Mesures d'adsorció/desorció de N ₂ . Mètode BET.....	55
3.1.1.2.2.- La densitat.....	55
3.1.1.2.3.- La Difracció de Raig X en pols.....	55
3.1.1.2.4.- La Microscopia Electrònica de Transmissió (TEM).....	59
3.1.1.2.5.- Les anàlisis elementals.....	59

3.1.1.3.- Assaig dels aerogels amb Fe com a catalitzadors en addicions de Michael.....	61
3.1.2.- Aerogels nanocomposats amb níquel o pal·ladi.....	66
3.1.2.1.- Preparació d'aerogels de sílice nanocomposats amb níquel o pal·ladi: $\text{SiO}_2\text{-I-Pd}(\text{acac})_2$ i $\text{SiO}_2\text{-I-Ni}(\text{acac})_2$, $\text{SiO}_2\text{-I-PdCl}_2$ i $\text{SiO}_2\text{-I-NiCl}_2$	66
3.1.2.2.-Caracterització dels aerogels de sílice nanocomposats amb níquel o pal·ladi.....	68
3.1.2.2.1.- Mesures d'adsorció/desorció de N_2 . Mètode BET.....	68
3.1.2.2.2.- La densitat.....	70
3.1.2.2.3.- La Difracció de raigs X en pols.....	70
3.1.2.2.4.- La Microscopia Electrònica de Transmissió.....	72
3.1.2.2.5.- Anàlisis elementals.....	73
3.1.2.2.6.- L'espectroscòpia d'infrarroig.....	73
3.1.2.3.- Preparació d'aerogels de sílice nanocomposats amb níquel o pal·ladi: $\text{SiO}_2\text{-I-Pd}(\text{acac})_2\text{-bis}$ i $\text{SiO}_2\text{-I-Ni}(\text{acac})_2\text{-bis}$	74
3.1.2.4.- Preparació d'aerogels de sílice nanocomposats amb manganès o coure: $\text{SiO}_2\text{-I-Mn}(\text{acac})_2$ i $\text{SiO}_2\text{-I-Cu}(\text{acac})_2$	76
3.1.2.5.- Assaig de l'aerogel $\text{SiO}_2\text{-I-Ni}(\text{acac})_2$ en addicions de Michael i altres reaccions.....	77
3.1.2.6.- Preparació d'aerogels orgànics i de carbó nanocomposats amb níquel o pal·ladi: Carbó-I- $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$, Orgànic-I- $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ i Carbó-I- $\text{Pd}(\text{OAc})_2$	78
3.1.2.7.- Caracterització dels aerogels Carbó-I- $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$, Orgànic-I- $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ i Carbó-I- $\text{Pd}(\text{OAc})_2$	83
3.1.2.7.1.- Mesures d'adsorció/desorció de N_2	84
3.1.2.7.2.- La densitat.....	84
3.1.2.7.3.- Mesures de difracció de raigs X en pols.....	85
3.1.2.7.4.- Microscopia Electrònica de Transmissió, TEM.....	86
3.1.2.7.5.- Anàlisi elemental.....	93
3.1.2.7.6.- Espectroscòpia d'Infrarroig.....	95
3.1.2.8.- Assaig dels aerogels de sílice, orgànics i de carbó nanocomposats amb Ni o Pd en reaccions d'acoblament de Mizoroki-Heck.....	95

3.1.2.9.- Preparació d'aerogels híbrids orgànic-inorgànics nanocomposats amb Ni o Pd: $\text{SiO}_2\text{-C-Pd(OAc)}_2\text{-(a)}$, $\text{SiO}_2\text{-C-Pd(OAc)}_2\text{-(a)R}$, $\text{SiO}_2\text{-C-Pd(OAc)}_2\text{-(a)OR}$, $\text{SiO}_2\text{-C-Pd(OAc)}_2\text{-(b)}$, $\text{SiO}_2\text{-C-Pd(OAc)}_2\text{-(b)R}$, $\text{SiO}_2\text{-C-Pd(OAc)}_2\text{-(b)OR}$, $\text{SiO}_2\text{-C-Ni(OAc)}_2\text{-(a)}$, $\text{SiO}_2\text{-C-Ni(OAc)}_2\text{-(a)R}$, $\text{SiO}_2\text{-C-Ni(OAc)}_2\text{-(a)OR}$, $\text{SiO}_2\text{-C-Ni(OAc)}_2\text{-(b)}$, $\text{SiO}_2\text{-C-Ni(OAc)}_2\text{-(b)R}$, $\text{SiO}_2\text{-C-Ni(OAc)}_2\text{-(b)OR}$	104
3.1.2.10.- Caracterització dels aerogels híbrids orgànic-inorgànics nanocomposats amb Pd o Ni.....	110
3.1.2.10.1.- Mesures d'adsorció/desorció de nitrogen. Mètode BET.....	111
3.1.2.10.2.- La densitat.....	113
3.1.2.10.3.- Difracció de raig X en pols.....	113
3.1.2.10.4.- Microscopia Electrònica de Transmissió (TEM).....	114
3.1.2.10.5.- Anàlisi elemental.....	115
3.1.2.10.6.- Espectroscòpia d'infrarroig (IR).....	119
3.1.2.11.- Assaig dels aerogels híbrids orgànic-inorgànics nanocomposats amb Ni o Pd en reaccions de Mizoroki-Heck.....	119
3.1.3.- Aerogels nanocomposats amb europi.....	125
3.1.3.1.- Preparació de gels orgànics i aerogels orgànics i de carbó nanocomposats amb europi: Gel-I-Eu(OTf) ₃ , Orgànic-I-Eu(OTf) ₃ i Carbó-I-Eu(OTf) ₃	125
3.1.3.2.- Caracterització dels gels Gel-I-Eu(OTf) ₃ i dels aerogels Orgànic-I-Eu(OTf) ₃ i Carbó-I-Eu(OTf) ₃	125
3.1.3.2.1.- Mesures adsorció-desorció de N ₂	126
3.1.3.2.2.- La densitat.....	126
3.1.3.2.3.- Mesures de difracció de raigs X en pols.....	127
3.1.3.2.4.- Microscopia Electrònica de Transmissió (TEM).....	128
3.1.3.2.5.- Anàlisis químics.....	128
3.1.3.3.- Assaig dels gels i aerogels orgànics i de carbó nanocomposats amb Eu en reaccions d'addició de Michael.....	131
3.1.3.4.- Preparació d'aerogels híbrids orgànic-inorgànics nanocomposats amb europi: $\text{SiO}_2\text{-C-Eu(NO}_3)_3\text{-(a)}$, $\text{SiO}_2\text{-C-Eu(NO}_3)_3\text{-(a)R}$, $\text{SiO}_2\text{-C-Eu(NO}_3)_3\text{-(a)OR}$, $\text{SiO}_2\text{-C-Eu(acac)}_3\text{-(a)}$, $\text{SiO}_2\text{-C-Eu(acac)}_3\text{-(a)R}$ i $\text{SiO}_2\text{-C-Eu(acac)}_3\text{-(a)OR}$	134

3.1.3.4.1.- Preparació dels aerogels $\text{SiO}_2\text{-C-Eu}(\text{NO}_3)_3\text{-(a)}$, $\text{SiO}_2\text{-C-Eu}(\text{NO}_3)_3\text{-(a)OR}$ i $\text{SiO}_2\text{-C-Eu}(\text{NO}_3)_3\text{-(a)R}$	135
3.1.3.4.1.1.- Obtenció del complex d'Eu amb el lligand AEAPTS.....	135
3.1.3.4.1.2.- Obtenció dels aerogels $\text{SiO}_2\text{-C-Eu}(\text{NO}_3)_3\text{-(a)}$, $\text{SiO}_2\text{-C-Eu}(\text{NO}_3)_3\text{-(a)R}$ i $\text{SiO}_2\text{-C-Eu}(\text{NO}_3)_3\text{-(a)OR}$	138
3.1.3.4.2.- Preparació dels aerogels $\text{SiO}_2\text{-C-Eu}(\text{acac})_3\text{-(a)}$, $\text{SiO}_2\text{-C-Eu}(\text{acac})_3\text{-(a)OR}$ i $\text{SiO}_2\text{-C-Eu}(\text{acac})_3\text{-(a)R}$	139
3.1.3.4.2.1.- Obtenció del complex d'Eu amb el lligand AEAPTS.....	139
3.1.3.4.2.2.- Obtenció dels aerogels $\text{SiO}_2\text{-C-Eu}(\text{acac})_3\text{-(a)}$, $\text{SiO}_2\text{-C-Eu}(\text{acac})_3\text{-(a)OR}$ i $\text{SiO}_2\text{-C-Eu}(\text{acac})_3\text{-(a)R}$	140
3.1.3.5.- Caracterització dels aerogels híbrids orgànic-inorgànics nanocomposats amb Eu: $\text{SiO}_2\text{-C-Eu}(\text{NO}_3)_3\text{-(a)}$, $\text{SiO}_2\text{-C-Eu}(\text{NO}_3)_3\text{-(a)R}$, $\text{SiO}_2\text{-C-Eu}(\text{NO}_3)_3\text{-(a)OR}$, $\text{SiO}_2\text{-C-Eu}(\text{acac})_3\text{-(a)}$, $\text{SiO}_2\text{-C-Eu}(\text{acac})_3\text{-(a)R}$, $\text{SiO}_2\text{-C-Eu}(\text{acac})_3\text{-(a)OR}$	141
3.1.3.5.1.- Mesures d'adsorció-desorció de N_2	142
3.1.3.5.2.- La densitat.....	142
3.1.3.5.3.- Difracció de raigs X en pols.....	143
3.1.3.5.4.- Microscopia Electrònica de Transmissió d'Alta Resolució.....	144
3.1.3.6.- Assaig de l'aerogel híbrid $\text{SiO}_2\text{-C-Eu}(\text{NO}_3)_3\text{-(a)}$ en addicions de Michael.....	147
3.1.3.7.- Proves de luminiscència amb l'aerogel $\text{SiO}_2\text{-C-Eu}(\text{NO}_3)_3\text{-(a)}$	147
3.2.- Aerogels fluorats hidrofòbics.....	151
3.2.1.- Preparació dels aerogels de sílice fluorats $\text{SiO}_2\text{-F}_{\text{t.amb}}$ i $\text{SiO}_2\text{-F}_{\text{s.c.}}$	151
3.2.2.- Caracterització dels aerogels de sílice fluorats $\text{SiO}_2\text{-F}_{\text{t.amb}}$ i $\text{SiO}_2\text{-F}_{\text{s.c.}}$	154
3.2.3.- Estudi de la capacitat hidrofòbica de l'aerogel $\text{SiO}_2\text{-F}_{\text{s.c.}}$	156
4.- RESUM I CONCLUSIONS.....	161
5.- DESCRIPCIÓ EXPERIMENTAL.....	167
5.1.- Preparació dels aerogels nanocomposats.....	167
5.1.1.- Preparació dels aerogels nanocomposats amb ferro.....	167
5.1.1.1.- Aerogel $\text{SiO}_2\text{-C-Fe}(\text{NO}_3)_3$	167
5.1.1.2.- Aerogel $\text{SiO}_2\text{-I-Fe}(\text{OAc})_2\text{-M1}$	167
5.1.1.3.- Aerogel $\text{SiO}_2\text{-I-Fe}(\text{acac})_2$	168
5.1.2.- Preparació dels aerogels nanocomposats amb níquel o pal·ladi.....	169

5.1.2.1.- AEROGELS DE SÍLICE.....	169
5.1.2.1.1.- Aerogel SiO ₂ -I-Ni(acac) ₂	169
5.1.2.1.2.- Aerogel SiO ₂ -I-Pd(acac) ₂	169
5.1.2.1.3.- Aerogel SiO ₂ -I-NiCl ₂	170
5.1.2.1.4.- Aerogel SiO ₂ -I-PdCl ₂	170
5.1.2.2.- AEROGELS HÍBRIDS.....	170
5.1.2.2.1.- Aerogels híbrids SiO ₂ -C-Pd(OAc) ₂ -(a) i SiO ₂ -C-Pd(OAc) ₂ -(b)...	170
5.1.2.2.2.- Aerogels híbrids SiO ₂ -C-Pd(OAc) ₂ -(a)OR i SiO ₂ -C-Pd(OAc) ₂ -(b)OR.....	171
5.1.2.2.3.- Aerogels híbrids SiO ₂ -C-Pd(OAc) ₂ -(a)R i SiO ₂ -C-Pd(OAc) ₂ -(b)R.....	171
5.1.2.2.4.- Aerogels híbrids SiO ₂ -C-Ni(OAc) ₂ -(a) i SiO ₂ -C-Ni(OAc) ₂ -(b)....	172
5.1.2.2.5.- Aerogels híbrids SiO ₂ -C-Ni(OAc) ₂ -(a)OR i SiO ₂ -C-Ni(OAc) ₂ -(b)OR.....	172
5.1.2.2.6.- Aerogels híbrids SiO ₂ -C-Ni(OAc) ₂ -(a)R i SiO ₂ -C-Ni(OAc) ₂ -(b)R.....	173
5.1.2.3.- AEROGELS ORGÀNICS I DE CARBÓ.....	173
5.1.2.3.1.- Aerogel de carbó Carbó-I-Ni(NO ₃) ₂	173
5.1.2.3.2.- Aerogel de carbó Carbó-I-Pd(OAc) ₂	174
5.1.2.3.3.- Aerogel orgànic Orgànic-I-Pd(OAc) ₂	174
5.1.3.- Preparació del aerogels nanocomposats amb Mn o Cu.....	175
5.1.3.1.- Aerogel SiO ₂ -I-Mn(acac) ₂	175
5.1.3.2.- Aerogel SiO ₂ -I-Cu(acac) ₂	175
5.1.4.- Preparació dels aerogels nanocomposats amb Eu.....	176
5.1.4.1.- AEROGELS HÍBRIDS.....	176
5.1.4.1.1.- Aerogel híbrid SiO ₂ -C-Eu(NO ₃) ₃ -(a).....	176
5.1.4.1.1.1.- Deshidratació del complex Eu(NO ₃) ₃ ·6H ₂ O.....	176
5.1.4.1.1.2.- Preparació del complex d'Eu(NO ₃) ₃ amb el l·ligand AEAPTS.....	177
5.1.4.1.1.3.- Aerogel SiO ₂ -C-Eu(NO ₃) ₃ -(a).....	177
5.1.4.1.1.4.- Aerogel SiO ₂ -C-Eu(NO ₃) ₃ -(a)OR.....	178
5.1.4.1.1.5.- Aerogel SiO ₂ -C-Eu(NO ₃) ₃ -(a)R.....	178
5.1.4.1.2.- Aerogel híbrid SiO ₂ -C-Eu(acac) ₃ -(a).....	178

5.1.4.1.2.1.- Deshidratació del complex $\text{Eu}(\text{acac})_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	178
5.1.4.1.2.2.- Preparació del complex d'Eu(acac) ₃ amb el lligand AEAPTS.....	179
5.1.4.1.2.3.- Aerogel $\text{SiO}_2\text{-C-Eu}(\text{acac})_3\text{-(a)}$	179
5.1.4.1.2.4.- Aerogel $\text{SiO}_2\text{-C-Eu}(\text{acac})_3\text{-(a)OR}$	179
5.1.4.1.2.5.- Aerogel $\text{SiO}_2\text{-C-Eu}(\text{acac})_3\text{-(a)R}$	180
5.1.4.2.- AEROGELS ORGÀNICS I DE CARBÓ.....	180
5.1.4.2.1.- Aerogel de carbó Carbó-I-Eu(OTf) ₃	180
5.1.4.2.2.- Aerogel orgànic Orgànic-I-Eu(OTf) ₃	180
5.1.4.2.3.- Gel orgànic Gel-I-Eu(OTf) ₃	181
5.2.- ASSAIGS CATALÍTICS.....	182
5.2.1.- Reacció d'addició de Michael.....	182
5.2.1.1.- Obtenció de la 3-[N, N'-bis(etoxicarbonil)hidrazino]-2,4-pentandiona.....	182
5.2.1.1.1.- Assaig de l'aerogel $\text{SiO}_2\text{-C-Fe}(\text{NO}_3)_3$ com a catalitzador.....	182
5.2.1.1.2.- Assaig de l'aerogel $\text{SiO}_2\text{-I-Fe}(\text{OAc})_2\text{-M1}$ com a catalitzador.....	182
5.2.1.1.3.- Assaig de l'aerogel $\text{SiO}_2\text{-I-Ni}(\text{acac})_2$ com a catalitzador.....	183
5.2.1.2.- Obtenció de 2-etoxicarbonil-2-(3-oxobutil)ciclopentanona.....	184
5.2.1.2.1.- Assaig del gel Gel-I-Eu(OTf) ₃ (1) com a catalitzador.....	184
5.2.1.2.2.- Assaig de l'aerogel Orgànic-I-Eu(OTf) ₃ (1) com a catalitzador....	184
5.2.1.2.3.- Assaig de l'aerogel $\text{SiO}_2\text{-C-Eu}(\text{NO}_3)_3$ com a catalitzador.....	185
5.2.1.3.- Obtenció de 2-etoxicarbonil-2-(3-oxociclopentil)ciclopentanona.....	185
5.2.1.3.1.- Assaig del gel Gel-I-Eu(OTf) ₃ (1) com a catalitzador.....	185
5.2.2.- Reacció de Mizoroki-Heck.....	186
5.2.2.1.- Obtenció del <i>trans</i> -cinemat d'etil.....	186
5.2.2.1.1.- Assaig de l'aerogel Carbó- I-Pd(OAc) ₂ (1) com a catalitzador.....	186
5.2.2.1.2.- Assaig de l'aerogel $\text{SiO}_2\text{-I-Pd}(\text{acac})_2$ com a catalitzador	186
5.2.2.1.3.- Assaig de l'aerogel Carbó- I-Pd(OAc) ₂ (2) com a catalitzador.....	187
5.2.2.1.4.- Assaig de l'aerogel Orgànic-I-Pd(OAc) ₂ (3) com a catalitzador..	187
5.2.2.1.5.- Assaig de l'aerogel $\text{SiO}_2\text{-C-Pd}(\text{OAc})_2\text{-(a)}$ com a catalitzador.....	187
5.2.2.1.6.- Assaig de l'aerogel $\text{SiO}_2\text{-C-Pd}(\text{OAc})_2\text{-(a)R}$ com a catalitzador...	187
5.2.2.1.7.- Assaig de l'aerogel $\text{SiO}_2\text{-C-Pd}(\text{OAc})_2\text{-(a)OR}$ com a catalitzador.	187
5.2.2.1.8.- Assaig de l'aerogel $\text{SiO}_2\text{-C-Pd}(\text{OAc})_2\text{-(b)}$ com a catalitzador.....	187

5.2.2.1.9.- Assaig de l'aerogel $\text{SiO}_2\text{-C-Pd(OAc)}_2\text{-(b)R}$ com a catalitzador...	188
5.2.2.1.10.- Assaig de l'aerogel $\text{SiO}_2\text{-C-Pd(OAc)}_2\text{-(b)OR}$ com a catalitzador.....	188
5.2.2.1.11.- Assaig de l'aerogel $\text{SiO}_2\text{-C-Ni(OAc)}_2\text{-(a)OR}$ com a catalitzador.....	188
5.2.2.2.- Obtenció del <i>trans</i> -difeniletil·lè.....	188
5.2.2.2.1.- Assaig de l'aerogel Carbó-I- Pd(OAc)_2 (2) com a catalitzador....	188
5.2.2.2.2.- Assaig de l'aerogel Carbó-I- Pd(OAc)_2 (1) com a catalitzador....	189
5.2.2.2.3.- Assaig de l'aerogel Orgànic-I- Pd(OAc)_2 (3) com a catalitzador..	189
5.2.2.2.4.- Assaig de l'aerogel $\text{SiO}_2\text{-C-Pd(OAc)}_2\text{-(a)}$ com a catalitzador....	189
5.2.2.2.5.- Assaig de l'aerogel $\text{SiO}_2\text{-C-Pd(OAc)}_2\text{-(a)R}$ com a catalitzador...	189
5.2.2.2.6.- Assaig de l'aerogel $\text{SiO}_2\text{-C-Pd(OAc)}_2\text{-(a)OR}$ com a catalitzador	189
5.2.2.2.7.- Assaig de l'aerogel $\text{SiO}_2\text{-C-Pd(OAc)}_2\text{-(b)OR}$ com a catalitzador	189
5.2.2.3.- Obtenció del <i>trans</i> -4-fenil-3-buten-2-ona.....	190
5.2.2.3.1.- Assaig de l'aerogel Carbó-I- Pd(OAc)_2 (2) com a catalitzador....	190
5.2.2.3.2.- Assaig de l'aerogel Orgànic-I- Pd(OAc)_2 (3) com a catalitzador..	190
5.2.2.3.3.- Assaig de l'aerogel $\text{SiO}_2\text{-C-Pd(OAc)}_2\text{-(a)}$ com a catalitzador....	190
5.2.2.3.4.- Assaig de l'aerogel $\text{SiO}_2\text{-C-Pd(OAc)}_2\text{-(a)R}$ com a catalitzador...	191
5.2.2.3.5.- Assaig de l'aerogel $\text{SiO}_2\text{-C-Pd(OAc)}_2\text{-(a)OR}$ com a catalitzador	191
5.2.2.3.6.- Assaig de l'aerogel $\text{SiO}_2\text{-C-Pd(OAc)}_2\text{-(b)OR}$ com a catalitzador	191
5.3.- PREPARACIÓ DELS AEROGELS FLUORATS.....	191
5.3.1.- Preparació de l'aerogel de sílice fluorat $\text{SiO}_2\text{-F}_{\text{s.c.}}$	191
COL·LECCIÓ D'ESPECTRES.....	193

AGRAÏMENTS

La present tesi doctoral ha estat realitzada en els laboratoris de la Unitat de Química Orgànica del Departament de Química de la Universitat Autònoma de Barcelona sota la direcció del Prof. Marcial Moreno-Mañas i la Dra. Adelina Vallribera Massó. Haig d'agrair a ells per haver-me ensenyat molt més que química.

Marcial encara que ens hagi deixat el teu record és per sempre.

Molt especialment haig d'agrair al grup de Cristal·lografia i Difracció de Raigs X dirigit per el Dr. Elies Molins i la Dra. Anna Roig de l'Institut de Ciència dels Materials de Barcelona (ICMAB-CSIC) ja que sense ells aquesta tesi no hagués estat possible.

Gràcies també al grup de Química dels Materials dirigit pel Prof. Ulrich Schubert de la Universitat Tècnica de Viena (TU-Wien) per haver-me acollit tan bé durant la meva estada a Viena. Mai us oblidaré.

M'agradaria fer constar també ens aquests agraïments a totes les persones que de manera indirecte han participat també en aquesta tesi com són el personal del Servei de Ressonància Magnètica Nuclear, del Servei d'Anàlisi Química de la UAB, dels Serveis Científicotècnics de la UB, del Servei de Raigs X de l'ICMAB, del Servei de Microscopia de la UAB.

I per suposat haig d'agrair a tots aquells que han estat amb mi durant aquests quatre anys, tant al laboratori com a fora del laboratori, en el moments bons com els dolents. Sempre us recordaré.

I per últim dedicar aquesta tesi a la meva mare i a la meva germana. Merci per aguantarme tots aquests anys.

Sigues feliç un instant; aquest instant és la teva vida. Anònim

PUBLICACIONS

La present Tesi Doctoral juntament amb el Treball de Recerca en el que s'obtingueren resultats que no es presenten en aquest manuscrit ha donat lloc a les següents publicacions:

Silica aerogel-iron oxide nanocomposites: recoverable catalysts in conjugate additions and in Biginelli reaction.

Sandra Martínez, Miriam Meseguer, Lluís Casas, Elisenda Rodríguez, Elies Molins, Marcial Moreno-Mañas, Anna Roig, Rosa M. Sebastián i Adelina Vallribera. *Tetrahedron*. **2003**, 59, 1553-1556.

Superhydrophobic silica aerogels by fluorination at the gel stage.

Anna Roig, Elies Molins, Elisenda Rodríguez, Sandra Martínez, Marcial Moreno-Mañas i Adelina Vallribera.

Chemical Communications. **2004**, 2316-2317.

Nanosized metallic particles embedded in silica and carbon aerogels as catalysts in the Mizoroki-Heck coupling reactions.

Sandra Martínez, Adelina Vallribera, Cosmin L. Cotet, Mihaela Popovici, Laura Martín, Anna Roig, Marcial Moreno-Mañas i Elies Molins.

New Journal of Chemistry. **2005**, 29, 1342-1345.

Europium-containing organic gels and organic and carbon aerogels. Preparation and initial applications in catalysis.

Sandra Martínez, Laura Martín, Elies Molins, Marcial Moreno-Mañas, Anna Roig i Adelina Vallribera.

Monatshefte für Chemie. **2006**, 137, 627-633.

Highly dispersed nickel and palladium aerogels: sol-gel processing of tethered metal complexes and application as catalysts in the Mizoroki-Heck reaction.

Sandra Martínez, Marcial Moreno-Mañas, Adelina Vallribera, Ulrich Schubert, Anna Roig i Elies Molins.

New Journal of Chemistry. **2006**, 30, 1093-1097.

Nitrogen-nitrogen bond cleavage catalyzed by ruthenium complexes.

Sandra Martínez, Elisenda Trepà, Marcial Moreno-Mañas, Rosa María Sebastián,
Adelina Vallribera, Ignasi Mata, Elies Molins.

Arkivoc. En premsa.

ABREVIATURES

ν	Freqüència (a l'IR).
δ (a RMN)	Desplaçament químic.
\varnothing	Diàmetre.
λ	Longitud d'ona.
ρ	Densitat.
(a)	Aerogel híbrid amb AEAPTS.
Å	Amstrong.
acac	Acetilacetona.
AEAPTS	<i>N</i> -[(aminoetil)aminopropil]trimetoxisilà.
(b)	Aerogel híbrid amb TRIAMIN.
BET	Brauner, Emmet i Teller.
C	Cogelificació.
CDCl ₃	Cloroform.
CG	Cromatografia de Gasos.
CH ₃ CN	Acetonitril.
¹³ CRMN	Ressonància Magnètica Nuclear de Carboni.
d	Distància interplanar (a XRD).
DE	Difracció d'Electrons.
DMF	Dimetilformamida.
DMSO	Dimetilsulfòxid.
DSC	Differential Scanning Calorimetry.
EtOH	Etanol.
Et ₃ N	Trietilamina.
fcc	Face centered cubic.
FFT	Transformada de Fourier.
Fm	Fórmula molecular.
h	Hores.
¹ HRMN	Ressonància Magnètica Nuclear de Protó.
HRTEM	High Resolution Transmission Electron Microscopy.
I	Intensitat.
ICP	Inductively Coupled Plasma.

IR	Espectroscopia d'Infrarroig.
J	Constant d'acoplament en Hz (per ressonància de protó).
JCPDS-ICDD	Joint Comittee for Powder Diffraction Standard – International Center for Diffraction Data.
M	Molar.
m	Multiplet (a RMN).
M1	Matriu sintetitzada amb un pas.
Me	Metil.
MeOH	Metanol.
MF	Melamina-Formaldehid.
Mm	Massa molecular.
mmols	Milimols.
N_A	Número d'Avogadro.
NH_3	Amoníac.
nm	Nanometres.
OAc	Anió acetat.
OEt	Etoxi.
OMe	Metoxi.
OR	Aerogel oxidat i reduït.
P	Pressió.
Pc	Pressió crítica
P.f.	Punt de fusió.
Ph	Fenil.
P.M.	Pes Molecular.
p-XRD	Powder X-Ray Diffraction.
q	Quadroplet (a RMN).
R	Aerogel reduït.
r	Radi.
RMN	Ressonància Magnètica Nuclear.
RX	Raigs X.
s	Singlet (a RMN).
s.c.	Supercritical.
SCF	Supercritical Fluid
T	Temperatura.

t	Triplet (a RMN).
t. amb.	Temperatura ambient.
Tc	Temperatura crítica.
TEM	Transmission Electron Microscopy.
TEOS	Tetraetoxiortosilicat.
TGA	Thermo Gravimetric Analysis.
TMOS	Tetrametoxiortosilicat.
TRIAMIN	[<i>N</i> ((<i>N</i> -aminoetil)aminoetil)aminopropil]trimetoxisilà.
u.a.	Unitats arbitràries.
UV-Vis	Espectroscòpia d'UltraViolat-Visible
V	Volum de porus.
XRD	X-Ray Diffraction.

CONSIDERACIONS GENERALS

CROMATOGRAFIA

Cromatografia de gasos: les anàlisi per cromatografia de gasos (CG) s'han realitzat en un cromatògraf model HEWLETT-PACKARD 5890A acoblat a un integrador HEWLETT-PACKARD 3396A, amb una columna capil·lar HP ultra 1 (cross-linked de dimetilsilicona) de 12m x 0.2mm x 0.33µm. El programa utilitzat és: T^a injector 210°C, T^a detector 240°C, T^a inicial del forn 70°C, temps inicial 1 min., gradient 15°C/min, T^a final del forn 240°C.

Cromatografia de capa fina: s'han realitzat en cromatofolis SCHARLAU Alugram Sil G/UV₂₅₄ de 0.25 mm de gruix.

Cromatografia en columna: s'han realitzat sota pressió amb gel de sílice CROMOGEL de SDS amb mida de gra de 37-70 µm i mida de porus de 60 Å.

ESPECTROSCÒPIA

Espectroscòpia de Ressonància Magnètica Nuclear: els espectres s'ha enregistrat al Servei de RMN de la Universitat Autònoma de Barcelona en l'espectròmetre de la firma BRUCKER model AC250 (250MHz per a ¹H RMN, 62.5 MHz per a ¹³C RMN). Les referència interna utilitzada en el cas dels espectres de protó i carboni-13 és el TMS (tetrametilsilil).

Espectroscòpia d'infrarroig: pels espectres d'IR en film i en pastilla de KBr s'ha utilitzat un espectrofotòmetre PERKIN-ELMER 1720X amb Transformada de Fourier. Els espectres d'infrarroig "neat" han estat enregistrats en un espectrofotòmetre BRUKER Tensor 27, d'una sola reflectància, amb ATR ("Attenuated Total Reflectance") "Golden Gate" i punta de diamant.

Espectroscòpia UV-VIS: espectres enregistrats en un espectrofotòmetre UV-VIS HEWLETT-PACKARD 8453 amb matriu de diodes.

ANÀLISIS ELEMENTAL

Les anàlisis de Fe s'han realitzat al Servei d'Anàlisi Química de la Universitat Autònoma de Barcelona per espectrofotometria d'absorció atòmica de flama.

Les anàlisis de Ni s'han realitzat al Servei d'Anàlisi Química de la Universitat Autònoma de Barcelona per espectrofotometria d'absorció atòmica de flama (aire-acetil·lè). Es digereix la mostra amb HNO₃ concentrat en un forn de microones.

Les anàlisis de Pd s'ha realitzat als Serveis Científicotècnics de la Universitat de Barcelona amb la tècnica de plasma d'inducció acoblat (ICP) en un aparell multicanal "Perkin Elmer" model Optima 3200 RL, en condicions estàndard. Calibrat amb cinc patrons preparats amb HCl 1%. Mostres digerides analitzades diluïdes amb HCl 1%. En el cas dels aerogels híbrids es digereix la mostra amb 0.5 ml HF i 2 ml d'aigua règia en reactors tancats de tefló, escalfant 12 hores en una estufa a 60 °C. La solució d'atac es trasllada quantitativament a un matràs aforat de 100 ml. S'afegeixen 2 ml d'aigua règia als reactors i s'escalfen durant 2 hores a 60 °C per assegurar l'atac total del Pd. La solució d'aquest atac s'ajunta amb la de l'atac anterior i s'arrasa a volum amb HCl 1%.

En el cas dels aerogels orgànics i de carbó la mostra es digereix amb HNO₃ i HClO₄ en tubs de pyrex de 250 ml amb condensadors a 220 °C. La mostra digerida s'evapora fins a un volum de 2 ml, s'addicionen 2 ml d'aigua règia i s'arrasa a 50 ml amb HCl 1 %.

La mostra pels aerogels de sílice es digereix amb aigua règia i HF en reactors de tefló escalfats durant tota la nit a 60 °C. La mostra digerida s'arrasa en aforats de plàstic de 100 ml amb HCl 1%.

En tots els casos les mostres es digereixen per triplicat amb tres blancs portats en paral·lel.

Les anàlisis de Cu i Mn s'han realitzat en el Servei d'Anàlisi Química de la Universitat Autònoma de Barcelona per espectrofotometria d'absorció atòmica de flama (aire-acetil·lè). La mostra es digereix amb HNO₃ concentrat en un forn microones.

Les anàlisis d'Eu s'han realitzat als Serveis Científicotècnics de la Universitat de Barcelona per la tècnica de plasma d'inducció acoblat amb espectrometria de masses (ICP-MS) en un aparell "Perkin Elmer ELAN 6000", en condicions estàndard. Calibrat

amb cinc patrons preparats amb HNO_3 1%, utilitzant rodi com a patró intern. Mostra diluïda amb HNO_3 1% i rodi, a partir de la mostra digerida. En el cas dels aerogels híbrids la mostra s'ha digerit amb HNO_3 i HF en un reactor tancat de tefló, escalfant a 90 °C durant tota la nit dins d'una estufa. S'addiciona HClO_4 i s'evapora en un bany de sorra fins que queda pastós; es torna a afegir HClO_4 i s'evapora a sequetat. Redissolució amb HNO_3 , a reflux, i enràs de la solució a 100ml amb HNO_3 1%. Els gels/aerogels orgànics s'han digerit amb HNO_3 en reactors de tefló d'alta pressió, en forn de microones "Milestone Ethos Plus" a 220 °C. La mostra digerida es dilueix amb 20 ml d'aigua desionitzada, qualitat Milli-Q. Per preparar la mostra en el cas dels aerogels de carbó es fusionen 6-10 mg amb 1.5 g de Na_2O_2 en un gresol de zirconi dins la mufla a 450 °C. S'extreu la massa fosa amb aigua calenta, s'addicionen 10 ml de HNO_3 i es porta la solució a ebullició; després de refredar s'enrasa a 100 ml amb aigua desionitzada en un matràs aforat.

En tots els casos la mostra és atacada per duplicat amb tres blancs portats en paral·lel.

MICROSCOPIA ELECTRÒNICA DE TRANSMISSIÓ (TEM)

Ha estat realitzada al servei de Microscòpia de la Universitat Autònoma de Barcelona en un microscopi electrònic model HITACHI H-7000 (tensió d'acceleració: 100 kV) o bé, un JEOL JEM-2010 (200 kV) per a la modalitat a alta resolució (HRTEM) i per la Difracció d'Electrons (DE). Els valors teòrics de d_{hkl} del Fe, Ni, Pd i Eu han estat obtinguts de la base de dades JCPDS del "International Center for Diffraction Data" (ICDD) utilitzant el programa *Pcpdwin v. 2.00*.

Les mostres han estat preparades disposant una gota d'una suspensió de les nanopartícules en etanol sobre una reixeta de microscòpia de coure recoberta d'un film de carbó de 4-6 nm, i deixant-les evaporar lentament.

TRACTAMENT DE LES IMATGES

Per mesurar el diàmetre de les nanopartícules s'utilitza el programa *Metamorph 5.0* per Windows. Les dades obtingudes s'expressen en forma d'histograma utilitzant el programa estadístic *SPSS 11.0* per Windows.

DIFRACCIÓ DE RAIGS X

La difracció de raigs X en pols (p-XRD) ha estat realitzada en un difractòmetre de pols SIEMENS D5000 al Laboratori de Cristal·lografia i Raigs X de l'Institut de Ciència dels Materials (ICMAB-CSIC). Els experiments es van mesurar seguint la geometria θ - 2θ Bragg-Bretano, amb una radiació incident de $\text{Cu}_{\text{K}\alpha}$ ($\lambda = 1.5405 \text{ \AA}$) i un monocromador de grafit, des de 2° fins a 90° amb un *step size* de 0.1° i una *scanning rate* de 10 s/step .

ANÀLISIS TÈRMICS

Les anàlisis tèrmogravimètriques TGA s'han realitzat amb un equip Netzsch TG209c en aire i la calorimetria DSC en un equip Shimadzu DSC-50.

MESURES D'ADSORCIÓ-DESORCIÓ DE NITROGEN. MÈTODE BET

Les mesures d'adsorció i desorció de nitrogen s'han realitzat a l'Institut de Ciència dels Materials amb el mètode BET (Brunauer Emmet i Teller) amb un analitzador d'àrea superficial ASAP-2000 (Micromeritics Instruments Corporation).

UTILLATGE DEL LABORATORI

- Els punts de fusió s'han determinat en un bloc Kofler de la marca REICHERT i no han estat corregits.
- Els calefactors-agitadors utilitzats són de la firma SELECTA i de la firma HEIDOLPH.
- Les evaporacions dels dissolvents han estat fetes a pressió reduïda en rotavapors de la casa BÜCHI i de la casa HEIDOLPH.
- Els dissolvents han estat utilitzats directament o purificats i/o anhidritzats mitjançant procediments estàndard.

1.- INTRODUCCIÓ I PRECEDENTS

1.1.- TENDÈNCIES ACTUALS EN CATÀLISI.

Dins del món de la química, la catàlisi per metalls de transició, ha estat i continua sent objecte d'investigació de molts grups de recerca.

Podem distingir entre catàlisi homogènia i catàlisi heterogènia, ambdós tipus de catàlisi presenten característiques diferents però complementàries.¹ La catàlisi homogènia permet la caracterització química i espectroscòpica del catalitzador. D'aquesta manera, es pot arribar a conèixer estructuralment el centre actiu i, per tant, es poden entendre els aspectes mecanístics del cicle catalític. Per altra banda aquesta catàlisi pot arribar a donar reaccions amb selectivitat elevada i, a més a més no presenta problemes de difusió ja que el catalitzador està molecularment dispers a la “mateixa fase” que els reactius millorant, per tant, l'accessibilitat d'aquests al catalitzador. En canvi, la gran avantatge de la catàlisi heterogènia és que permet una fàcil recuperació i reutilització del catalitzador. És per això que aquest tipus de catàlisi domina en el món industrial.²

Aquesta tesi tracta de la preparació i utilització d'aerogels nanocomposats amb metalls, és a dir, d'aerogels amb nanopartícules metàl·liques al seu interior, com a catalitzadors heterogenis de reaccions orgàniques. Aquests aerogels han estat preparats a partir de la deposició de compostos metàl·lics a l'interior de l'estructura de l'aerogel, el qual representa un suport ideal per aquests catalitzadors ja que a part d'oferir una elevada estabilitat tant química com física, presenta una elevada porositat, permetent una major accessibilitat dels reactius pel centre actiu. Per altra banda aquest suport també crea l'entorn adequat per a la formació de nanopartícules, ja que permet l'estabilització d'aquestes per atrapament, evitant d'aquesta manera la seva aglomeració. Com és ben conegut les nanopartícules metàl·liques presenten una gran activitat catalítica degut principalment a la seva gran àrea superficial i a l'elevat nombre d'àtoms metàl·lics que presenten a la superfície.

Amb tots aquests factors s'espera obtenir uns materials amb una activitat catalítica important.

¹ Herrmann, W.A.; Cornils, B. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 1048.

² Hagen, J. *Industrial Catalysis. A Practical Approach*. Wiley-VCH: Weinheim. **1990**.

1.2.- ELS AEROGELS

1.2.1.- Definició i estructura dels aerogels.

Els aerogels són materials sòlids molt lleugers i amb una elevada porositat (el 95% del seu volum pot està ocupat per aire). Els aerogels de sílice són a més a més molt transparents³ tal i com pot apreciar-se en la **Figura 1**. Aquesta estructura tant peculiar els hi dóna unes propietats molt especials i és per això que des dels seus orígens fins avui en dia han estat objecte d'investigació en camps molt diversos.⁴

S'anomenen aerogels als materials obtinguts a partir de l'assecat d'un gel humit en el que s'aconsegueix mantenir l'estructura porosa d'aquest gel. Per tal d'aconseguir això és necessari realitzar l'assecat del gel humit en les condicions supercrítiques del dissolvent, condicions en les quals el dissolvent passa a ser un fluid supercrític. També s'ha aconseguit mantenir la porositat assecant el gel a temperatura ambient després de modificar la seva estructura i més recentment utilitzant líquids iònics.

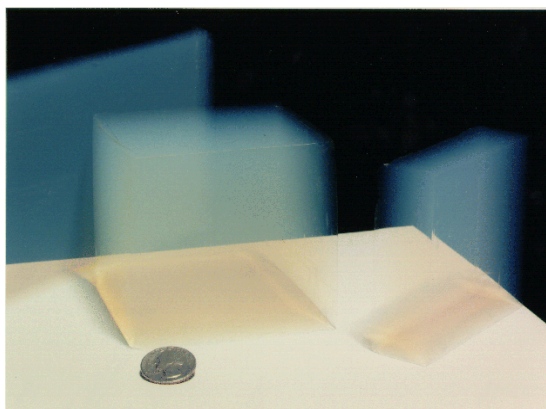


Figura 1: Aspecte físic que presenten els aerogels de sílice.

³ Pajonk, G.M. *J. Non-Cryst. Solids* **1998**, 225, 307.

⁴ Revisions sobre els aerogels: (a) Hüsing, N.; Schubert, U. *Angew. Chem. Int. Rev.* **1998**, 37, 22. (b) Pierre, A.C.; Panjonk, G.M. *Chem. Rev.* **2002**, 102, 4243. (c) Gesser, H.D.; Goswami, P.C. *Chem Rev.* **1989**, 89, 765. (d) Fricke, J.; Tillotson, T. *Thin Solid Films.* **1997**, 297, 212.

La seva microestructura es basa en un esquelet sòlid format per cadenes de partícules nanomètriques d'uns 5 nm que dona lloc a la formació d'una estructura porosa. En general, els aerogels acostumen a ser materials mesoporosos amb una mida de diàmetre de porus de 20 a 50 nm. A la **Figura 2** es mostra l'estructura que presenten els aerogels de sílice.

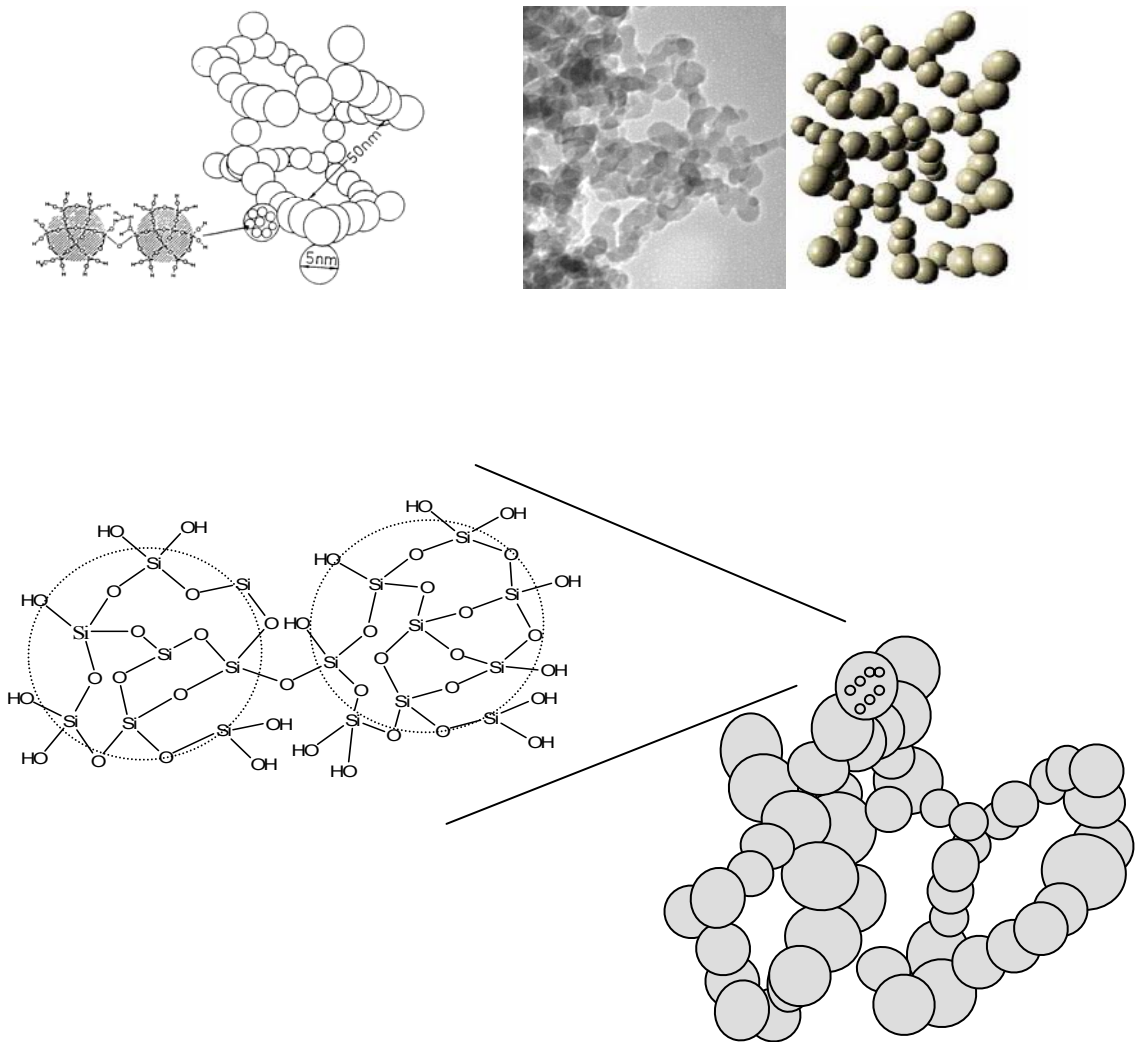


Figura 2: Estructura dels aerogels de sílice.

1.2.2.- Propietats físiques dels aerogels.

D'aquesta peculiar estructura se'n deriven unes propietats físiques molt especials. Presenten una baixa densitat; s'han arribat a preparar aerogels que presenten una densitat de 0.003 g/cm^3 , corresponent a tant sols tres vegades la densitat de l'aire. Aquesta baixa densitat deriva cap a una baixa conductivitat tèrmica i una elevada àrea superficial. A la **Taula 1** es troben resumides les propietats estructurals més importants que presenten per exemple els aerogels de sílice.

Taula 1: Propietats més destacades dels aerogels de sílice.

PROPIETAT	VALOR	VALOR TÍPIC
Densitat	0,003 - 0,5 g/cm^3	0,1 g/cm^3
Àrea superficial interna	100 - 1600 m^2/g	600 m^2/g
Porositat	80 - 99,8 %	95%
Diàmetre de porus	20 - 150 nm	20-50 nm (materials mesoporosos)
Diàmetre de partícules primàries	2 - 5 nm	
Índex de refracció	1,007-1,24	1,02
Conductivitat tèrmica (en aire, 300K)	0,017 - 0,021 W/mK	
Mòdul d'elasticitat	0,002-100 MPa	1 MPa
Velocitat del sò	20 – 800 m/s	100 m/s

1.2.3.- Procés d'obtenció dels aerogels.

Els aerogels s'obtenen per un procés dividit en dues fases. En la primera fase s'obté l'anomenat gel humit mitjançant el procés sol-gel⁵ i en la segona fase s'aseca aquest gel i s'obté l'aerogel. A continuació es comentaran aquestes dues fases, explicant detalladament la formació de gels de sílice.

1.2.3.1.- Formació del gel. El procés sol-gel.

El procés sol-gel es defineix com el procés de síntesi de materials sòlids que té lloc en fase líquida i a baixa temperatura (normalment $T < 100^{\circ}\text{C}$). Tal i com es mostra a la **Figura 3**, en una primera etapa d'aquest procés es forma l'anomenat *sol*, constituït per partícules col·loïdals amb diàmetres de l'ordre de 1 a 1000 nm que es troben disperses en un líquid. La unió d'aquestes partícules col·loïdals mitjançant enllaços covalents, ponts d'hidrogen, forces de van der Waals, forces dipolars o interaccions electrostàtiques porta a la formació d'una xarxa sòlida, esponjosa i tridimensional amb porus plens del líquid, corresponent a l'anomenat *gel humit*.

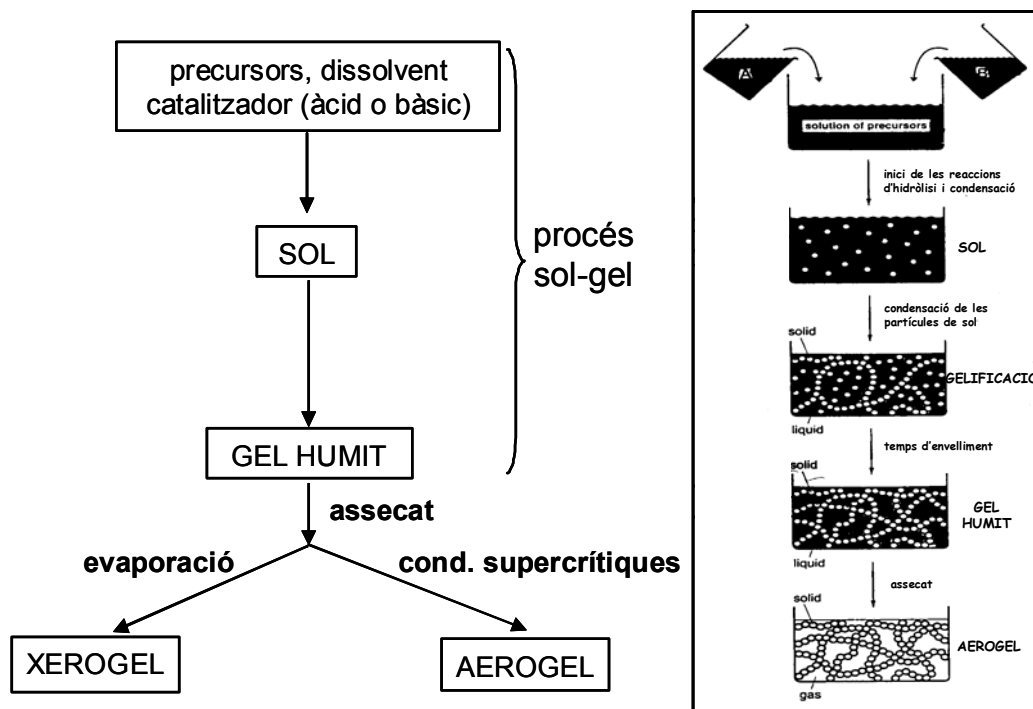


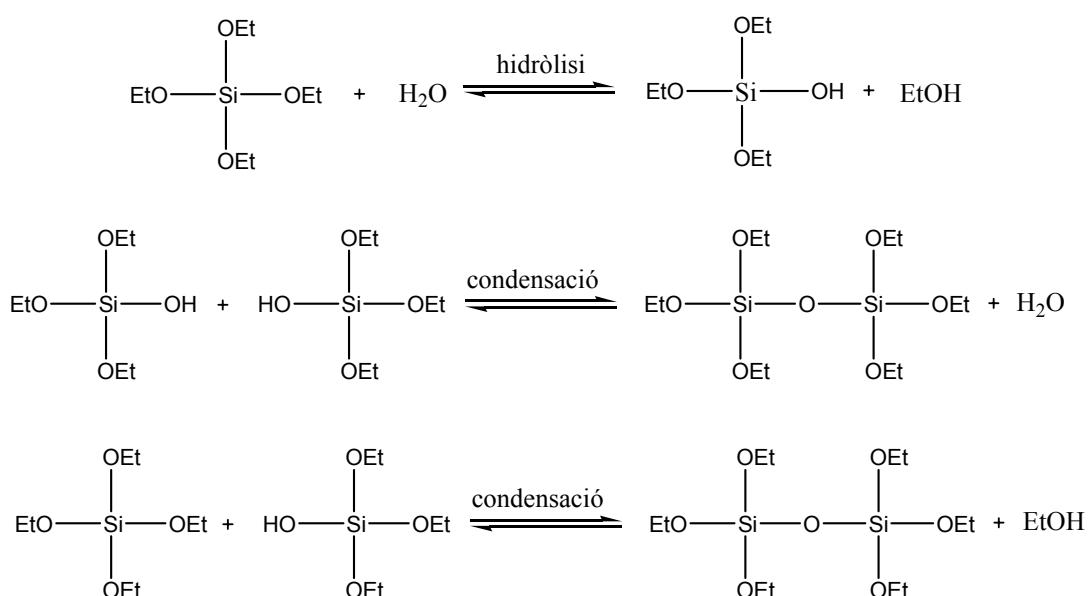
Figura 3: Esquema sobre el procés d'obtenció d'una aerogel.

⁵ Brinker, J.C.; Scherrer, G.W. *Sol-Gel Science: The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing*, Academic Press, San Diego, 1990.

1.2.3.1.1.- El procés sol-gel per gels de sílice.

De tots els aerogels, els de sílice han estat els més estudiats. És per això que a continuació s'explica el procés d'obtenció per aquests gels. Els precursors més comuns són els alcòxids de sílice, concretament, el tetrametoxiortosilicat (TMOS) i el tetraetoxiortosilicat (TEOS), sent l'últim menys tòxic i, per tant, més utilitzat. En funció de quin dels dos s'utilitza s'obtenen gels amb unes característiques diferents.

En aquest procés tenen lloc reaccions d'hidròlisi i condensació tal i com es mostra a l'**Esquema 1**, en el cas de TEOS com a precursor.



Esquema 1: Reaccions que tenen lloc durant el procés sol-gel d'un gel de sílice.

En la primera d'elles, l'aigua reacciona amb l'alcòxid, en aquest cas el TEOS, mitjançant una reacció d'hidròlisi. Aquest tipus de reacció correspon a una substitució tipus S_N2 en la que es forma un estat de transició amb un número de coordinació de cinc. D'aquesta manera com més gran és el substituent del Si més desafavorida està la reacció i, per tant, més lenta és. Això explica perquè el TMOS reacciona molt més ràpidament que el TEOS. En aquesta etapa és on es forma el *sol*.

En la segona i tercera reacció es donen les reaccions de condensació entre els grups hidroxil o alcoxi del substrat i es formen enllaços Si-O-Si (ponts oxo). El *sol* gelifica i s'obté l'*alcogel*. S'utilitza aquest nom perquè el gel es troba dispers amb l'alcohol que s'utilitza com a dissolvent.

És necessari mencionar que aquestes reaccions, a la pràctica, es donen de manera incompleta, i, per tant, al final acabem tenint una espècie del tipus $\text{SiO}_x(\text{OH})_y(\text{OR})_z$, en la que ens han quedat grups sense hidrolitzar-se i/o sense condensar-se.

Tant en la reacció d'hidròlisi com en les reaccions de condensació és necessària la presència d'un alcohol com a dissolvent, perquè el TEOS i l'aigua són immiscibles. Normalment s'escull com a dissolvent l'alcohol amb el grup alquil que coincideix amb el grup alquil de l'alcoxi del precursor, perquè durant el procés es poden produir reaccions de transesterificació entre aquests dos substituents (**Esquema 2**). Així amb el TMOS com a precursor s'utilitza el metanol com a dissolvent i amb el TEOS l'etanol. No obstant, aquestes reaccions tampoc influeixen de manera dràstica al desenvolupament de l'estructura final del gel.



Esquema 2: Reacció de transesterificació que té lloc durant el procés sol-gel.

El dissolvent és un component clau en la formació dels gels perquè a part d'homogeneïtzar els precursors, la seva polaritat i la seva viscositat repercuteixen en l'estructura final del gel.

Per altra banda, i com que els alcòxids de silici són poc reactius en front de l'aigua, és a dir, poc electròfils, és necessària l'addició d'un catalitzador àcid o bàsic. Els més comunament utilitzats han estat àcids minerals, l'amoníac, hidròxids de metalls alcalins i anions fluorur. En funció del catalitzador emprat s'obtenen aerogels més polimèrics o més col·loïdals, perquè la velocitat de les reaccions d'hidròlisi i condensació depenen del pH, tal i com es mostra a la **Figura 4**.

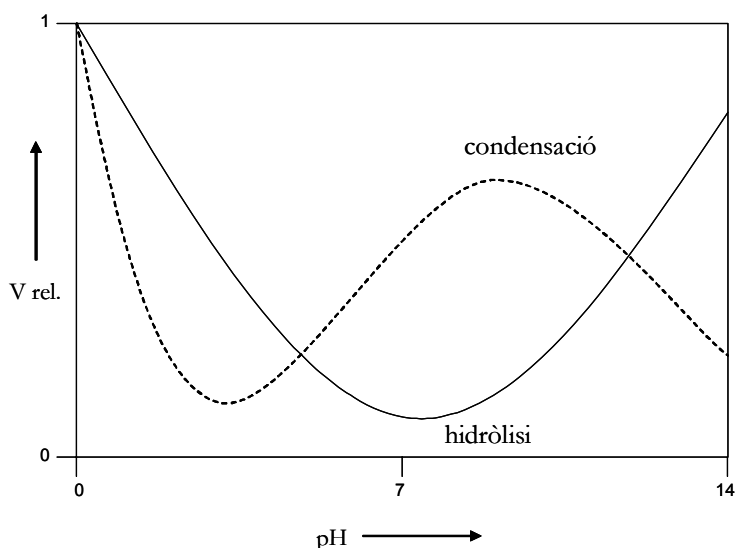


Figura 4: Relació del pH amb la velocitat de les reaccions d'hidròlisi i condensació.

S'observa que a pH àcid (pH de 0 a 5) la reacció d'hidròlisi està afavorida. Així es formen monòmers o oligòmers petits que no condensen i formen cadenes polimèriques, ja que els àtoms de Si terminals són més reactius. Com a resultat s'obtenen gels polimèrics. Al contrari, a pH bàsic (pH de 7 a 11) les reaccions de condensació estan afavorides i llavors els monòmers tenen tendència a condensar ràpidament entre ells formant-se partícules grans. S'obtenen gels col·loïdals. Els gels polimèrics presenten uns porus més petits i, per tant, el procés de difusió del dissolvent dels porus durant l'assecat és més difícil i porta a un major trencament de l'estructura. Per aquesta raó la catàlisi bàsica s'utilitza més freqüentment que l'àcida, i normalment amb amoníac com a catalitzador. També existeix el procés en dos passos⁶ mitjançant el qual s'obtenen gels polimèrics amb una estructura més estable i controlada. En el primer pas es prehidrolitza el precursor amb una quantitat subestequiomètrica d'aigua i sota catàlisi àcida. En aquest pas es defineix l'estructura que presentarà la xarxa el gel, que serà per tant, polimèrica. En el segon pas s'addiciona una solució aquosa àcida o bàsica, que acabarà d'hidrolitzar aquest precursor. Els aerogels obtinguts a partir d'un gel sintetitzat utilitzant aquest procés en dos passos són més transparents, més monolítics i presenten una elevada àrea superficial.⁷

⁶ (a) Tillston, T.M.; Hrubesh, L.W. *J. Non-Cryst. Solids* **1995**, *186*, 209. (b) Boonstra, A.H.; Bernards, T.N.M. *J. Non-Cryst. Solids* **1988**, *105*, 207. (c) Tillston, T.M.; Hrubesh, L.W. *J. Non-Cryst. Solids* **1992**, *145*, 44.

⁷ Magda Moner, *Tesi Doctoral*, Universitat Autònoma de Barcelona i Institut de Ciència dels Materials de Barcelona (ICMAB), Bellaterra, **2002**.

1.2.3.2.- Assecat del gel per a l'obtenció de l'aerogel.

Abans però de dur a terme l'assecat del *gel* és necessari realitzar rentats amb el mateix dissolvent utilitzat en la síntesi per tal d'eliminar els reactius que no hagin reaccionat així com l'aigua residual. Si no s'elimina, aquesta aigua s'evaporarà durant el procés d'assecat supercrític i produirà el colapsament dels porus. També és necessari deixar reposar el gel perquè finalitzin les reaccions de condensació i hidròlisi. És el que s'anomena temps d'envelliment, i com més llarg és aquest més consistència i homogeneïtat adquireix el gel.

En la segona fase es porta a terme l'assecat d'aquest gel per tal d'obtenir l'aerogel. Aquest assecat constitueix el procés clau per a la obtenció dels aerogels ja que és necessària la substitució del dissolvent contingut en el porus del gel per aire sense que es destrueixi la seva estructura porosa. Si es realitza a través de l'evaporació del dissolvent s'obté un material anomenat *xerogel*, el qual presenta una porositat molt inferior a la del aerogel i en molts casos no és monolític. Aquesta contracció de l'estructura és deguda a la presència de tensions capil·lars en els porus del gel com a resultat de la tensió superficial creada pel líquid en la interfase líquid-vapor. A la **Figura 5** es mostra com aquesta tensió superficial pot observar-se a través de la formació del menisc en la interfase líquid-vapor.

La pressió capil·lar es relaciona amb el radi del porus i l'angle creat pel menisc a través de la fórmula:

$$\Delta p = \frac{2 \cdot \gamma \cdot \cos \theta}{r}$$

on γ és la tensió superficial del líquid, r és el radi del porus i θ és l'angle que forma el menisc amb la paret del porus.

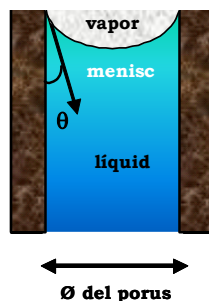


Figura 5: Representació del menisc que apareix a la interfase líquid-vapor.

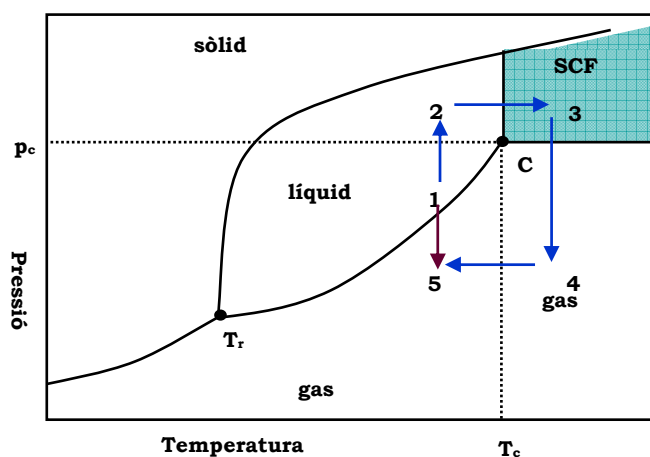
Per tal d'evitar aquest fenomen es realitzen els següents tipus d'assecat.

1.2.3.2.1.- Assecat en condicions supercrítiques.

Es basa en portar el dissolvent per sobre del seu punt crític ($P > P_c$, $T > T_c$), i d'aquesta manera, poc a poc, aquest es va expandint passant a un líquid cada cop menys dens fins que finalment es transforma en un fluid supercrític. El tret important en aquest procés és l'existència en tot moment d'una sola fase que evita l'aparició de tensions superficials en els porus i així s'aconsegueix mantenir l'estructura porosa del gel.

Un fluid supercrític⁸ és una substància que es troba en un estat tal que no hi ha distinció entre els estats líquid i gas. Té una densitat més gran que un gas però més petita que un líquid. Vindria a ser un "gas dens". Les condicions en les que s'obté un fluid supercrític varien en funció del fluid. A la **Taula 2** es mostren els punts crítics dels dissolvents més emprats.

Solvent	P_c (atm)	T_c (°C)
H ₂ O	216	374
CO ₂	70	31
Etanol	62	243
Metanol	77	240
Acetona	46	235



Taula 2: Punts crítics de varis dissolvents.

Figura 6: Diagrama de fases on es representa el procés d'assecat. C es el punt crític.

A la **Figura 6** es representa com es porta a terme aquest assecat, seguint els passos $1 \rightarrow 2 \rightarrow 3 \rightarrow 4$. El procés s'inicia amb un augment de la pressió fins arribar a una pressió superior a la pressió crítica de dissolvent. A continuació s'escalfa poc a poc el sistema fins arribar a una temperatura superior a la temperatura crítica. Es deixa el sistema sota aquestes condicions supercrítiques (SCF en la **Figura 6**) durant una estona, temps durant el qual es produeix l'assecat. Llavors es despressuritza fins arribar a la pressió atmosfèrica i finalment es refreda fins a temperatura ambient. El pas de $1 \rightarrow 5$ correspon a l'assecat per evaporació del dissolvent, en el que s'obté un xerogel.

Dins d'aquest tipus d'assecat existeixen dos variants:

⁸ Clifford, T. *Fundamentals of Supercritical Fluids* Oxford University Press, 1998.

- *Assecat a alta temperatura.* Aquest té lloc quan el dissolvent emprat és de tipus orgànic com el metanol, l'etanol o l'acetona i, per tant, són necessàries temperatures molt elevades per arribar a les condicions supercrítiques.

Amb aquest assecat s'obtenen aerogels amb una àrea superficial una mica més baixa que la dels gels corresponents, amb uns porus més petits i una xarxa més tensionada. Aquestes modificacions són degudes, en el cas dels aerogels de sílice, a les reaccions de reesterificació⁵ que tenen lloc a la superfície del gel a aquestes temperatures. Els grups Si-OH de la superfície que no han condensat es converteixen en grups Si-OR i passen a ocupar els porus. Els aerogels inorgànics obtinguts amb aquest tipus d'assecat són més hidrofòbics per aquesta mateixa explicació.

Cal anar en compte durant aquest procés ja que aquestes aquests dissolvents són força inflamables. Al 1984 a Suècia va explotar una planta pilot que es dedicava a la producció de blocs d'aerogel, com a conseqüència de l'acumulació de vapors de metanol.

Per això moltes vegades es substitueix per un assecat a baixa temperatura.

- *Assecat a baixa temperatura.* Aquest assecat té lloc quan utilitzem el CO₂.⁹ Com les condicions supercrítiques del CO₂ són més suaus és un tipus d'assecat més assequible i no tant perillós. No obstant, té també els seus inconvenients ja que és necessari un procés d'intercanvi del dissolvent per CO₂ abans de portar a terme l'assecat. Aquest intercanvi és més lent com més gran sigui l'aerogel i requereix que el dissolvent sigui miscible amb el CO₂ líquid. Si no ho és cal realitzar un altre canvi de dissolvent per acetona, etanol o metanol que sí són miscibles en CO₂ líquid. Els aerogels obtinguts amb aquest tipus d'assecat són més hidrofílics.

L'assecat supercrític és el més communtment emprat en l'obtenció d'aerogels. No obstant però s'han assajat moltes estratègies per tal d'evitar-lo, considerant els elevats costos econòmics que suposa.

1.2.3.2.2.- Assecat per congelació.

És una altra possibilitat per tal d'evitar la interfase líquid-vapor i es basa en congelar el líquid contingut en els porus i després sublimar-lo al buit. El material obtingut en aquestes condicions s'anomena criogel.

⁹ Bommel, M.J.; Haan, A.B. *J. Non-Cryst. Solids* **1995**, 186, 78.

Requereix temps d'envelliment més llargs per tal d'estabilitzar l'estructura del gel, el dissolvent ha de tenir un coeficient d'expansió baix i és necessària l'addició de sals per augmentar la pressió de sublimació i disminuir la temperatura de congelació. A més la xarxa pot ser destruïda per la cristallització del dissolvent en els porus. Així els criogels s'obtenen només com a pols.

1.2.3.2.3.- Assecat a pressió i temperatura ambient.

És l'assecat ideal que han plantejat i estudiat molts investigadors per tal de suprimir l'assecat supercrític. Smith i Brinker¹⁵⁹ a l'any 1992 van obtenir els primers aerogels assecats per evaporació del dissolvent a temperatura ambient. Per aconseguir-ho van modificar la superfície del gel per tal de vèncer la pressió capil·lar creada en els porus. Per això van sil·lilar els grups Si-OH de la superfície amb clorur de timetilsilil i així, durant la contracció que es crea mentre s'evapora el líquid s'evita la formació de ponts oxo Si-O-Si i es pot recuperar l'estructura original del gel un cop superades aquestes tensions.

Aquest tipus d'assecat ha permès una comercialització més econòmica dels aerogels.

Una altra estratègia utilitzada és la obtenció d'aerogels utilitzant líquids iònics com a dissolvents. A part de ser bons dissolvents per el procés sol-gel, l'absència de pressió de vapor que presenten els líquids iònics permet un temps d'envelliment més elevat i la seva força iònica elevada un augment en la velocitat d'agregació de les partícules. D'aquesta manera s'aconsegueix que les reaccions d'hidròlisi i condensació siguin completes i s'obtenen gels molt estables que mantenen més o menys la seva estructura porosa després d'eliminar el líquid iònic a reflux d'acetonitril.¹⁰

Al final de l'apartat 3.2.3. dels Resultats es comentaran amb més detall les diverses estratègies que apareixen a la literatura.

Fins aquí, s'ha vist el procés a partir del qual s'obté un aerogel i s'ha comprovat com aquest depèn de molts factors com per exemple: el tipus de precursor emprat i la seva concentració, la proporció d'aigua, el tipus de dissolvent emprat i la seva concentració, el tipus de catalitzador, el pH, la T, el temps d'envelliment, els rentats posteriors a la formació del gel, el tipus d'assecat,... Molts d'aquests factors es poden controlar per tal d'obtenir un aerogel amb unes determinades característiques, però n'hi ha que són difícils de controlar i per això a vegades es fa difícil reproduir un mateix aerogel.

¹⁰ Dai, S.; Ju, H.Y.; Gao, H.J.; Liu, J.S.; Pennycook, S.J.; Barnes, C.E. *Chem. Commun.* **2000**, 243-244.

1.2.4.- Tipus d'aerogels.

Existeixen varis tipus d'aerogels en funció de les espècies químiques que formen la seva estructura. Així els aerogels es poden classificar en: inorgànics, híbrids orgànic-inorgànics, orgànics i de carboni.

1.2.4.1.- Els aerogels inorgànics.

Els aerogels inorgànics tenen una estructura basada en òxids metàl·lics o semimetàl·lics.

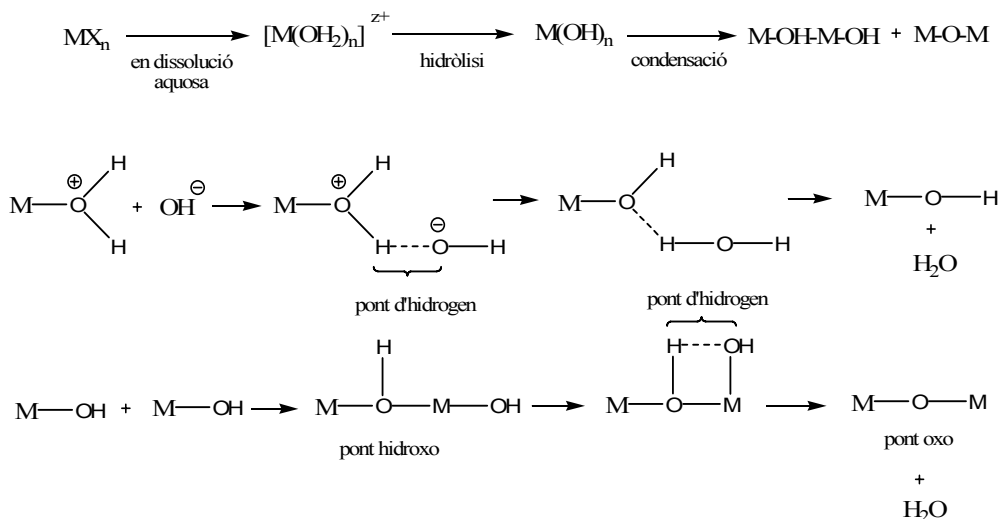
A la bibliografia s'esmenta que gairebé tots els òxid metàl·lics o semimetàl·lics poden formar gels i molts fins i tot aerogels. Per exemple, s'han obtingut aerogels d'òxid de zirconi, de titani, d'estany, d'alumini, de vanadi, de crom, de ferro, de molibdè, de niobi, etc. No obstant, els aerogels de sílice (basats en diòxid de silici) han estat fins ara els més estudiats. L'explicació d'aquest fet rau en les característiques tant de la seva estructura com de la seva reactivitat.

El diòxid de silici, com a conseqüència de que el Si és una mica més electronegatiu que els altres metalls, presenta un enllaç Si-O amb un 50% de caràcter covalent superior al caràcter covalent dels altres enllaços M-O. Això fa que pugui formar cadenes contínues de siloxà. En canvi, en els altres metalls l'enllaç es produeix entre partícules col·loïdals denses i grans, dificultant així el procés de gelificació.

Per altra banda, la reactivitat dels alcòxids metàl·lics (Ti(OR)_4 , Zr(OR)_4 , Al(OR)_4 ,...), que són els precursors més utilitzats per a l'obtenció d'aerogel, en front de l'aigua és superior a la dels alcòxids del silici. Això es deu a que la seva densitat de càrrega positiva és superior, i, per tant, són més electròfils. A més poden augmentar el seu número de coordinació fins a 6, 7 o 8 segons el metall. D'aquesta manera quan reaccionen amb l'aigua, en comptes de formar-se gels es formen, immediatament, precipitats. Per tal d'evitar això moltes vegades s'addiciona àcid acètic o acetilacetona, i en substituir part dels grups alcoxi per acetat o acetilacetona passen a ser menys reactius. També s'hi poden addicionar lligands quelants. En canvi, en el cas dels alcòxids de silici és necessària l'addició d'un catalitzador perquè es donin les reaccions d'hidròlisi i condensació.

El primers precursors que van ser utilitzats per a la síntesi d'aerogels inorgànics van ser les sals metàl·liques MX_n . Aquestes es dissocien en presència de l'aigua que

solvata els cations metàl·lics i s'acaben formant els ponts oxo que donen lloc a la formació del gel (**Esquema 3**).



Esquema 3: Mecanisme proposat per a la formació del gel.

En el cas dels gels de sílice el primer precursor utilitzat va ser el silicat sòdic, amb el que Kistler va sintetitzar el primer aerogel.¹¹ (**Esquema 4**)



Esquema 4: Reacció de formació de gels de sílice a partir del silicat sòdic.

No obstant, amb aquest precursor era necessari rentar bé els gels per tal d'eliminar les sals que es formaven i després fer el canvi de dissolvent d'aigua a l'alcohol. Per tal d'evitar aquest procés que requeria força temps, a l'any 1970 Teichner i col·laboradors van trobar un substitut per aquest precursor: el TMOS, fet que va suposar un dels avenços més importants en la història dels aerogels. Les reaccions que tenen lloc en la formació dels gels són les descrites anteriorment en l'**Esquema 1**.

¹¹ (a) Kistler, S.S. *Nature* **1931**, 127, 741. (b) Kistler, S.S. *J. Phys. Chem.* **1932**, 36, 52.

1.2.4.2.- Els aerogels híbrids orgànic-inorgànics.

Els aerogels híbrids orgànic-inorgànics¹² presenten una estructura basada en òxids metàl·lics funcionalitzats mitjançant la unió a una cadena orgànica. La introducció d'aquests grups orgànics es porta a terme durant el procés sol-gel i només els grups orgànics capaços de formar ponts d'hidrogen o enllaços covalents són els que es mantenen després de l'assecat supercrític. Si els grups orgànics no estan enllaçats aquests es perden durant els rentats o l'assecat. Els precursors de tipus $R'Si(OR)_3$ on R' és una molècula orgànica són els més utilitzats. Aquests incorporen la part orgànica a través d'un enllaç Si-C i s'uneixen a l'òxid metàl·lic mitjançant la formació d'un enllaç Si-O. Per metalls diferents al silici l'enllaç M-C és molt inestable i llavors s'utilitzen lligands bidentats per tal d'introduir els grups orgànics. Amb aquesta modificació no s'altera de manera important les característiques estructurals del gel i s'amplia el rang de propietats dels aerogels. Així, per exemple, amb la introducció de grups orgànics es pot augmentar la hidrofobicitat i la elasticitat de l'aerogel (**Figura 7**).

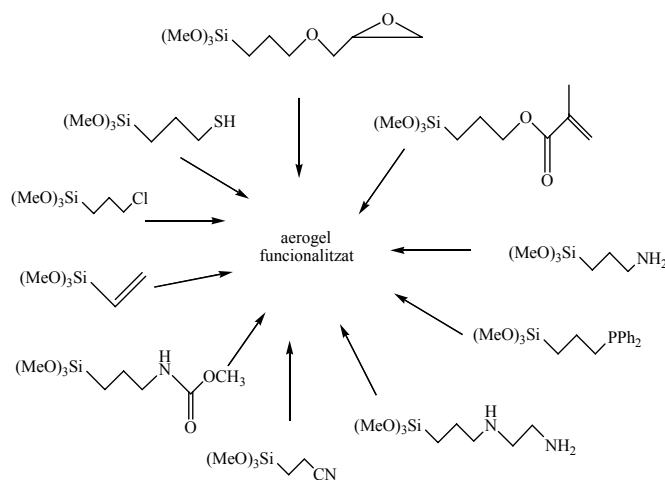
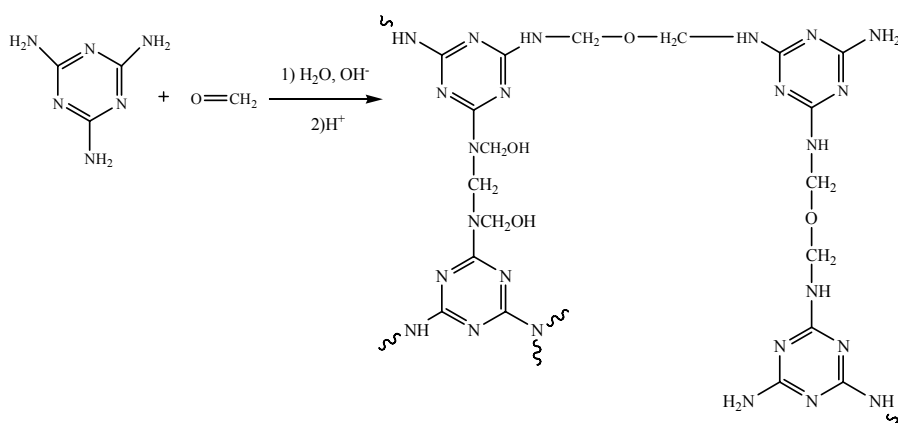


Figura 7: Organosilans amb grups funcionals utilitzats per la síntesi d'aerogels inorgànic- orgànics.

¹² Hüsing, N.; Schubert, U. *Chem Mater.* **1998**, *10*, 3024.

1.2.4.3.- Els aerogels orgànics.

Els aerogels orgànics van ser preparats per primera vegada l'any 1987 per Pekala i col·laboradors¹³ i van significar una nova àrea d'investigació dins del món dels aerogels. S'obtenen a partir de la polimerització de monòmers orgànics multifuncionals en solució diluïda i un posterior assecat supercrític. A la literatura es decriuen, per exemple, els aerogels RF, que s'obtenen per policondensació del resorcinol amb el formaldehid, o els aerogels MF que s'obtenen per policondensació de la melamina amb el formaldehid¹⁴ (**Esquema 5**).



Esquema 5: Reaccions de polimerització entre la melamina i el formaldehid que es donen en la formació d'aerogels MF.

Aquest tipus d'aerogels presenten una àrea superficial de 400 a 1000 m²/g, un diàmetre de porus igual o menor a 50 nm i una matriu sòlida formada per partícules col·loïdals connectades entre sí o cadenes polimèriques d'uns 10 nm de diàmetre.

1.2.4.4.- Els aerogels de carboni.

Els aerogels de carboni s'obtenen per piròlisi en atmosfera inerta dels aerogels orgànics que dona lloc a aerogels amb una matriu formada per carbó. Són els únics aerogels no aïllants que condueixen l'electricitat. La piròlisi es realitza a temperatures superiors a 500°C, però sempre inferiors a 2100°C ja que en aquestes condicions es perden les característiques estructurals dels aerogels. Tot i que aquesta piròlisi en aquest rang de temperatures produeix una contracció de l'aerogel, es manté l'elevada àrea superficial.

¹³ (a) Pekala, R.W. US Patent 4873218, 1989. (b) Pekala, R.W.; Alviso, C.T.; Kong, F.M.; Hulsey, S.S. *J. Non-Cryst. Solids*. **1992**, *145*, 90.

¹⁴ Al-Mutaseb, S.A.; Ritter, J.A. *Adv. Mater.* **2003**, *15*, 101.

1.2.5.- Aplicacions del aerogels.

D'entre els diversos tipus d'aerogels comentats, els de sílice són els que presenten més aplicacions. No només perquè han estat els més estudiats fins ara sinó perquè són els més econòmics de sintetitzar. A continuació es comenten algunes d'aquestes aplicacions.¹⁵

Cal afegir que els aerogels són inerts, no inflamables i no contaminen, factors importants pel desenvolupament de nous materials.

1.2.5.1.- Aplicacions espacials.

1.2.5.1.1.- Aerogels com a detectors Çerenkov.

Va ser una de les primeres aplicacions que se'ls hi va donar. Fins llavors havien estat més aviat uns materials curiosos, com a conseqüència del seu elevat cost de producció i llarg procés de d'obtenció. Als anys 80, quan es va aconseguir reduir el temps necessari per la seva obtenció, van proposar-se com a medi per la identificació de partícules espacials carregades elèctricament mitjançant la detecció de la radiació Çerenkov que aquestes emetien en el seu pas a través de l'aerogel. Una partícula carregada emet radiació Çerenkov quan la seva velocitat al passar a través d'un medi amb un determinat índex de refracció és superior a la velocitat amb la que hi passa la llum. Fins llavors s'havien utilitzat gasos comprimits o líquids criogènics difícils de manipular. La utilització dels aerogels va permetre treballar amb sòlids i amb un índex de refracció del medi de 1.007 a 1.24 diferent als dels medis utilitzats fins al moment. Els primers aerogels a l'espai es van enviar a bord del HEAO-3 l'any 1979. Actualment és molt freqüent utilitzar-los en missions espacials (**Figura 8**).



Figura 8: Imatge de la radiació Çerenkov emesa per una partícula espacial en el seu pas per un aerogel.

¹⁵ (a) Lerner, E.J. *The Industrial Physicist*. **2004**, 28. (b) Akimov, Y.K. *Instruments and Experimental Techniques* **2003**, 46, 287. (c) Schmidt, M.; Schwertfeger, F. *J. Non-Cryst. Solids*. **1998**, 225, 364. (d) Hrubesch, L.W. *J. Non-Cryst. Solids*. **1998**, 225, 335.

1.2.5.1.2.- Aerogels com a col·lectors de pols còsmica.

A principis de la dècada dels 90 i després de la disminució en els costos de la seva producció, la NASA va proposar-los com a captadors de partícules còsmiques d'alta velocitat. Aquestes partícules amb un mida de 100 nm a 10 µm i viatjant a una velocitat de 0,5 a 10 km/h, passen fàcilment a través dels gasos però vaporitzen quan impacten amb líquids o sòlids convencionals. En canvi, en el seu pas a través d'aerogels les partícules queden retingudes al seu interior sense modificar-se les seves propietats físiques. Això és degut a les propietats que presenten els aerogels tals com: una elevada àrea superficial, una bona transparència, un baix coeficient de conductivitat tèrmica, una resistència a cicles tèrmics ràpids de 200 a -100 °C, una estabilitat a la radiació UV i magnètica i una baixa massa. El 2 de gener de 2004 el *Stardust* de la Nasa va passar pel costat del cometa *Wild 2* i es van recollir les partícules emeses per aquest cometa. Aquestes mostres proporcionen nous coneixements en l'origen del sistema solar, ja que aquestes partícules contenen material responsable de la seva creació. Futurs avenços podrien portar a la identificació de partícules interestel·lars responsables de la formació d'estels, les quals van a una velocitat superior de 60 km/h.

1.2.5.2.- Aplicacions tèrmiques.

Els aerogels són els materials sòlids amb més baixa conductivitat tèrmica (**Figura 9**). Representen els millors materials aïllants del calor que actualment estan disponibles. Així s'utilitzen en el desenvolupament d'automòbils elèctrics equipats amb bateries que assoleixen altes temperatures i, per tant necessiten aïllament tèrmic, i també com a aïllant en aplicacions arquitectòniques. Una capa d'aerogel transparent permet la penetració de la radiació solar però no permet que s'escapi la calor generada, és el que s'anomena utilització passiva de l'energia solar. Així s'utilitzen com a material per cobrir les parets de les cases o els col·lectors d'energia solar. També s'utilitzen en finestres però la impossibilitat de produir panells d'aerogel grans limita aquesta aplicació i només poden utilitzar-se en la producció de finestres no transparents (com per exemple en quartos de bany, sostres...) en les que s'addiciona l'aerogel en forma de grànuls no transparents. L'empresa Cabot Corporation comercialitza aquest grànuls d'aerogels que s'anomenen Nanogels. Altres empreses com Okalux han construït vidres aïllants amb aquest Nanogel a l'interior que proporciona un aïllament superior al del millor vidre aïllant que hi havia fins el moment en el mercat.



Figura 9: A la esquerra, imatge on es mostra la capacitat aïllant dels aerogels. Tot i la presència de la flama la rosa es manté intacte. A la dreta, finestra que conté aerogel.

1.2.5.3.- Aplicacions acústiques.

La velocitat del so a través d'un aerogel de sílice és de l'ordre de 100 a 300 m/s, més petita que la velocitat del so a través de l'aire que és de 343 m/s. Són els únics materials inorgànics que presenten aquests valors tant petits. Aquesta propietat juntament amb la baixa densitat que presenten fa que siguin els materials sòlids amb més baixa impedància ($Z = \rho c$). Això ha portat a la seva utilització com a adaptador d'impedància de transductors piezoelèctrics amb l'aire. D'aquesta manera s'aconsegueix augmentar la intensitat de l'ultrasò, ja que el canvi en impedància d'un medi a l'altre (de l'aire al transductor piezoelèctric) a través de l'aerogel es produeix de manera més suau.

1.2.5.4.- Aerogels com a medi de purificació de líquids o gasos.

Els aerogels de sílice poden absorbir impureses de l'aire i de l'aigua amb més eficàcia que el comuntment utilitzat GAC (granulated activated carbon). Així, compostos orgànics dissolts en aigua poden ser absorbits a través dels porus d'un aerogel hidrofòbic a la vegada que l'aigua és fortament excluida. També s'utilitzen com a medis per purificar els gasos emergents en el tub d'escapament d'un cotxe. En aquest cas s'addicionen òxids d'alumini, coure o vanadi per tal d'actuar com a catalitzadors heterogenis i reduir la concentració de NO_x en els gasos emesos.

1.2.5.5.- Aplicacions elèctriques.

Tot i que els aerogels de sílice són aïllants elèctrics amb una constant dielèctrica molt baixa, quan se'ls hi introdueix òxid de ferro a l'interior dels seus porus passen a ser materials magnètics amb una elevada resistència elèctrica (**Figura 10**).



Figura 10: Aerogel nanocomposat amb Fe, que mostra propietats magnètiques.

Per altra banda, els aerogels de carbó presenten una elevada conductivitat elèctrica que permet la seva utilització en materials supercapacitoris. Aquest tipus d'aerogels no han estat tant estudiats com els de sílice, però les propietats que presenten són molt importants en el camp de l'enginyeria elèctrica.

1.2.5.6.- Aplicacions com a catalitzador.

En la present tesi s'han utilitzat els aerogels com a suport de determinades espècies metàl·liques per poder assajar-los com a catalitzadors heterogenis en determinades reaccions orgàniques. Actualment, la utilització de catalitzadors heterogenis a la indústria ha proliferat de manera important degut a la seva possible recuperació i reutilització, que representa un estalvi econòmic important.

En aquest treball s'intenta millorar les propietats dels catalitzadors heterogenis ja coneguts amb la síntesi d'aquest aerogels nanocomposats que presenten una elevada àrea superficial i un volum de porus també elevat i accessible amb els que es pot, per tant, disminuir els problemes de difusió presents en els catalitzadors heterogenis convencionals. A més són materials no tòxics, no contaminen i presenten una gran estabilitat tèrmica que fa possible la seva utilització en moltes reaccions tant en fase gas com en fase líquida. També presenten una certa estabilitat química i si no són manipulats en condicions molt extremes (ja siguin bàsiques o àcides) mantenen la seva composició.

A la literatura es menciona la preparació de molts tipus d'aerogels que s'han utilitzat en catàlisi, des dels formats per un òxid metàl·lic, per una mescla d'òxids o els aerogels composts, aquests últims formats per partícules metàl·liques confinades a l'interior d'una matriu constituïda per un o varis òxids o per carbó. Si aquest metall s'hi troba en forma de nanopartícules el material rep el nom d'aerogel nanocomposat. En aquest cas la matriu actua com a suport de l'espècie catalíticament activa i seria el cas emprat en aquesta tesi.

Els aerogels composts o nanocomposats poden preparar-se mitjançant dos mètodes diferents: per cogelificació o per impregnació. En el primer, el compost metàl·lic s'introdueix a la vegada que es porta a terme el procés sol-gel i en el segon primer s'obté el gel i després s'impregna amb el compost metàl·lic. Esquemàticament a la **Figura 11** es compara els dos mètodes.

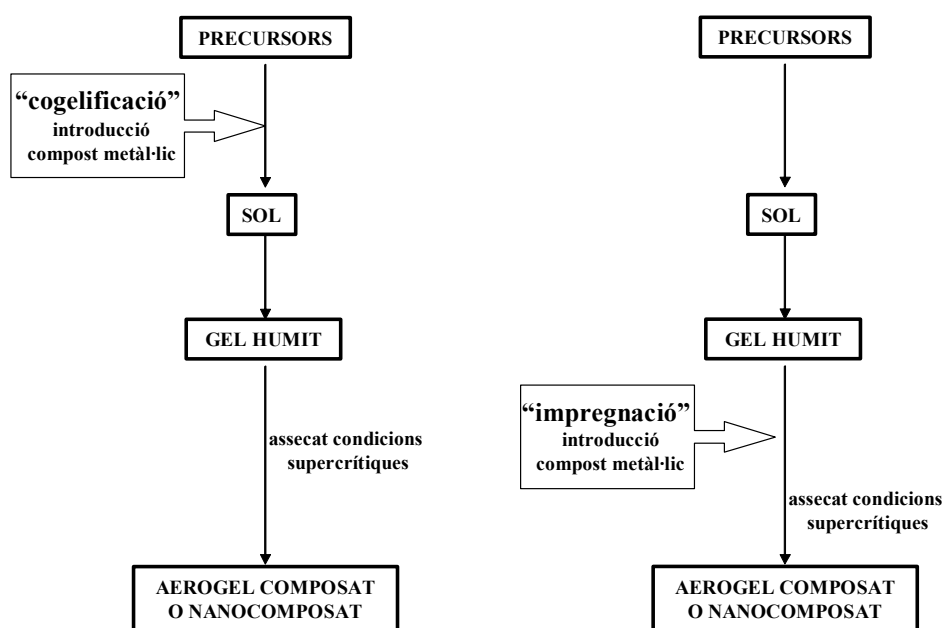


Figura 11: Cogelificació versus impregnació.

La utilització dels aerogels com a catalitzadors¹⁶ va iniciar-se l'any 1974. A partir d'aquesta data les publicacions han augmentat dràsticament cada any. Com a tall

¹⁶ (a) Pakhomov, N.A.; Buyanov, R.A. *Kinetics and Catalysis*. **2005**, *46*, 669. (b) Pajonk, G.M. *Catal. Today*. **1999**, *52*, 3. (c) Pajonk, G.M. *Catal. Today* **1997**, *35*, 319. (d) Schneider, M.; Baiker, A. *Catal. Rev.- Sci. Eng.* **1995**, *37*, 515. (e) Moreno-Castilla, C.; Maldonado-Hódar, F.J. *Carbon* **2005**, *43*, 455. (f) Baumann, T.F.; Satcher, J.H. *Chem. Mater.* **2003**, *15*, 3745. (g) Baumann, T.F.; Fox, G.A.; Satcher, J.H. *Langmuir* **2002**, *18*, 7073. (h) Maldonado-Hódar, F.J.; Moreno-Castilla, C.; Pérez-Cadenas, E.F. *Microporous Mesoporous Mater.* **2004**, *69*, 119.

d'exemple, a continuació s'anomenen algunes de les reaccions assajades amb diversos tipus d'aerogels: nitrooxidació d'hidrocarburs a nitrils (NiO/Al₃O₃/ aerogel SiO₂ i MgO, PdO/aerogel ZrO₂), hidrogenació del nitrobenzè a anilina (Ni/aerogel SiO₂, Pd/aerogel Al₂O₃), isomeritzacions (aerogel Nb₂O₅, Nb₂O₅/aerogel SiO₂, Cr₂O₃/aerogel C, MoO₂/aerogel C, WO₂/ aerogel C)¹⁷, síntesi de Fischer-Tropsch (Fe₂O₃/aerogel Al₂O₃, Fe₂O₃/aerogel SiO₂), polimerització de l'etè o propè (TiCl₄/aerogel Al₂O₃), catàlisis per la combustió dels gasos emesos pels cotxes (Pd/aerogel Al₂O₃, Pt/aerogel Al₂O₃, Pd/Al₂O₃/aerogel SiO₂), fluoracions (aerogel Cr₂O₃), biocatàlisis (enzims/aerogel SiO₂), obtenció nanotubs (Co/ aerogel C)¹⁸, obtenció d'èters (heteropoliàcids tipus-Keggin / aerogel C)¹⁹, combustió del toluè (Pt / aerogel C)²⁰, en membranes intercanviadores de protons PEMFC (Pt / aerogels C)²¹, ... En la majoria dels casos estudiats la catàlisi és en fase sòlid-gas.

Totes aquestes aplicacions són el resultat de la suma de les diverses propietats que presenten. Aquestes propietats depenen de la seva estructura que a la vegada depèn de les característiques del pocés a partir del qual s'han obtingut. Aquestes característiques inclouen els diversos paràmetres que cal tenir en compte durant el procés sol-gel i el tipus d'assecat que s'ha portat a terme. Així doncs i com a conclusió, si arribéssim a controlar tots els paràmetres que intervenen en el procés d'obtenció d'un aerogel i sapiguéssim com influenciem en les propietats finals, podríem dissenyar un aerogel per unes determinades aplicacions (**Figura 12**). No obstant, estem molt lluny d'aquest "disseny" i és necessari investigar molt més. A més cal afegir-hi el seu elevat cost de producció, en especial quan requereixen un assecat supercrític. Si s'aconsegüís reduir el seu cost de producció passaria de ser un material exòtic a un material comú.

¹⁷ Moreno-Castilla, C.; Maldonado-Hódar, F.J.; Rivera-Utrilla, J.; Rodríguez-Castellón, E. *Appl. Catal.* **1999**, *183*, 345.

¹⁸ Fu, R.; Dresselhaus, M.S.; Dresselhaus, G.; Zheng, B.; Liu, J.; Satcher, J.H. et al. *J. Non-Crystal. Solids.* **2003**, *318*, 223.

¹⁹ Mukai, S.R.; Sugiyama, T.; Tamon, H. *Appl. Catal. A.* **2003**, *256*, 99.

²⁰ Maldonado-Hódar, F.J.; Moreno-Castilla, C.; Pérez-Cadenas, A.F. *Appl. Catal. B.* **2004**, *54*, 217.

²¹ Smirnova, A.; Dong, X.; Hara, H.; Vasiliev, A.; Sammes, N. *Int. J. Hydrogen Energy* (Science Direct On line).

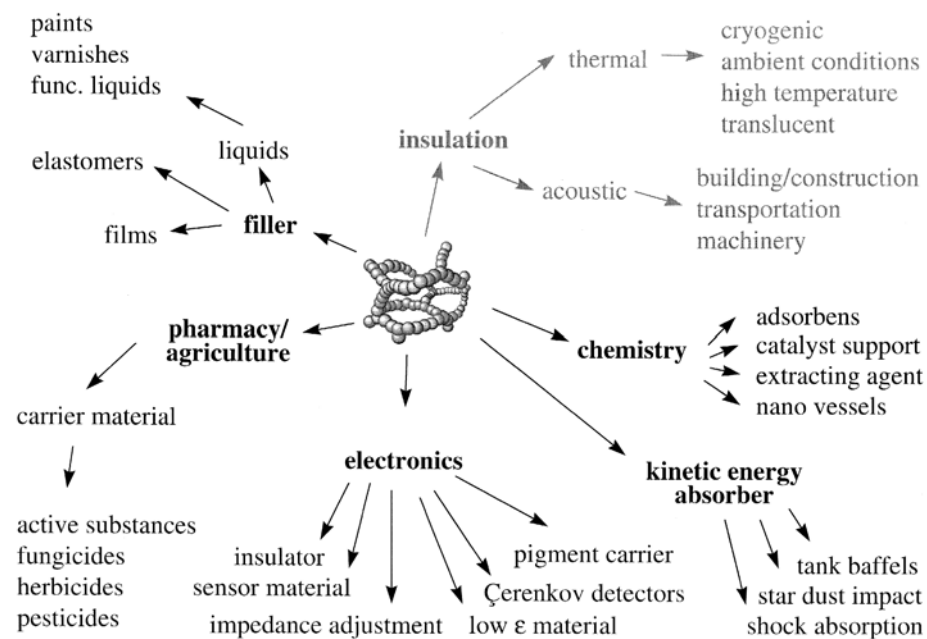


Figura 12: Resum sobre les possibles aplicacions dels aerogels.²²

1.2.6.- Breu resum de l'història dels aerogels.

El primer aerogel va ser sintetitzat per Steven S. Kistler del College of the Pacific de Stockton (Califòrnia) a l'any 1931¹¹ quan va determinar que la fase sòlida i líquida d'un gel eren independents i que, per tant, es podia eliminar la fase líquida sense modificar la fase sòlida. No obstant, si el gel s'assecava a temperatura ambient aquest s'encongia i es trencava. Així és com va suposar que el component sòlid del gel era microporós, i que el punt de contacte entre el líquid i el vapor del líquid en evaporació generava forces de tensió superficial que colapsaven l'estructura del porus. Kistler llavors va descobrir l'aspecte fonamental en la producció d'aerogels: "Obviament, per produir un aerogel, s'ha de substituir d'alguna manera el líquid per aire sense permetre que la superfície del líquid es perdi per l'interior del gel. Si mantenim el líquid sota una pressió sempre superior a la pressió del vapor i augmentem la temperatura, el líquid es transformarà, al arribar a la temperatura crítica, en un gas sense que es donin dues fases de manera simultània".²³

Els primers gels que va sintetitzar van obtenir-se a partir de les condensacions àcides del silicat de sodi aquós. En aquestes condicions però, l'aigua supercrítica redissolia l'aerogel i al eliminar-la precipitava el material. Llavors Kistler va decidir substituir

²² Schmidt, M.; Schwertfeger, F. *J. Non-Crystal. Solids* **1998**, 225, 364–368.

²³ Kistler, S.S. *J. Phys. Chem.* **1932**, 34, 52.

l'aigua per alcohol i assecar els aerogels en les condicions supercrítiques de l'alcohol. Així es com va obtenir-se el primer aerogel amb les propietats que presenten els aerogels d'avui en dia; una baixa densitat i una elevada transparència i porositat. Kistler, a continuació va caracteritzar les seves propietats i va preparar aerogels a partir d'altres materials: alumina, òxid de tungstè, òxid de ferro, òxid d'estany, tartrat de níquel, cel·lulosa, nitrat de cel·lulosa, gelatina, agar, albúmina d'ou i cautxú.

Uns anys més tard Kistler va començar a treballar per l'empresa Monsanto Coop. que van iniciar la comercialització d'uns materials granulars de sílice anomenats "aerogels" que s'obtenien a partir del procés descrit per Kistler. S'utilitzaven com a additius en cremes o pastes de dents. Malauradament l'empresa va haver de tancar la seva producció després de l'aparició al mercat d'una sílica "fumada" més barata obtinguda a partir del tetraclorur de silici.

A l'any 1977 el govern francès, interessat en trobar un mètode per emmagatzemar oxígen i carburants de missils en materials porosos, va establir contactes amb Stanislaus Teichner de la "Universite Claud Bernard" de Lyon. En aquest període va tenir lloc un dels avenços més importants en la química dels aerogels. Es va substituir el silicat de sodi per un alcòxid de silici, el tetrametoxiortosilicat (TMOS). D'aquesta manera s'eliminaven dos inconvenients del procés descrit per Kistler; el procés d'intercanvi de l'aigua per etanol i la presència de sals inorgàniques en el gel.

A partir d'aquest descobriment van apareixer molts avenços en la química dels aerogels com a resultat del gran interès que va despertar entre molts científics. Els més importants van ser:

- A l'any 1980 uns físics investigadors de partícules van proposar-los com a medis ideals per produir i detectar radiacions Çerenkov. Van fabricar-se dos grans detectors al "Deutsches Elektronen Synchrotron" (DESY) de Hamburg i a la "University of Lund" de Suecia.
- L'aparició de la primera planta pilot per la producció de blocs d'aerogels de sílice a partir del TMOS establerta per membres del grup Lund de Sjobo de Suecia. Encara que va explotar al 1984, com a conseqüència d'una acumulació de vapors de metanol, va reconstruir-se i actualment està dirigida per Airglass Cooperation.
- La substitució al 1983 del TMOS per un material menys tòxic, el TEOS (tetraetoxiortosilicat) que va realitzar Arlon Hunt i el "Microstructured Materials Group" de Berkeley Lab.

- La substitució de l'alcohol per CO₂ líquid que presenta unes condicions supercrítiques molt més suaus que les dels alcohols i a més no és explosiu.
- La comercialització dels "Basogels" per part de l'empresa BASF fins l'any 1996. Eren perles d'aerogels obtingudes a partir de silicat de sodi i d'un assecat en les condicions supercrítiques del CO₂.
- L'aparició de les conferències *International Symposium on Aerogels* (ISA). El Prof. Jochen Fricke va organitzar la primera d'elles l'any 1985 a Wurzburg, Alemanya. Les següents van ser l'any 1988 a Montpellier, França, el 1991 a Wurzburg, el 1994 a Berkeley, Califòrnia, el 1997 a Montpellier, el 2000 a Albuquerque, New Mexico i la última el 2003 a Washington.
- L'obtenció l'any 1980 de l'aerogel de sílice menys dens del món sintetitzat per el Lawrence Livermore National Laboratory (LLNL) liderat per Larry Hrubesh. L'aerogel presentava una densitat de 0.003 g/cm³, tant sols tres vegades la de l'aire.
- La preparació d'aerogels orgànics i de carbó duta a terme l'any 1987 per Rick Pekala del LLNL a partir de la polimerització del resorcinol amb el formaldehid o de la melamina amb el formaldehid.
- La comercialització per part de l'empresa Thermalux, L.P., fundada el 1989 per Arlon Hunt a Califòrnia, d'aerogels de sílice obtinguts a partir de TEOS i assecats en CO₂. No obstant va tancar el 1992.
- La seva utilització en missions del Space Shuttle com a col·lector de mostres de pols còsmica d'alta velocitat dut a terme pel Jet Propulsion Laboratory de la Nasa.
- La substitució de l'assecat en condicions supercrítiques per un assecat a temperatura ambient realitzat per C. Jeff Brinker i Doug Smith de la University of New Mexico a través de la modificació de la seva superfície abans de l'assecat. Aquest descobriment va portar a l'aparició dels aerogels comercials "Nanopore" comercialitzats per Cabot Corporation.
- La comercialització d'aerogels granulars de baix cost iniciada l'any 1992 per part de l'empresa Hoechst Corp. a Frankfurt.
- La comercialització d'aerogels de sílice, orgànics i de carbó obtinguts a partir de l'assecat en CO₂ iniciada l'any 1994 per part de l'empresa Aerojet Corp., Berkeley Lab. de Califòrnia i altres. No obstant va abandonar-se al 1996.

1.2.7.- Caracterització dels aerogels.

1.2.7.1.- Mesures d'adsorció-desorció de nitrogen, mètode BET (Brunauer, Emmet i Teller).

A partir d'aquestes mesures es determina la textura dels aerogels, és a dir, la seva àrea superficial específica, el volum de porus i el diàmetre de porus.

Aquesta tècnica es basa en mesurar el volum de gas adsorbit, en aquest cas N_2 , per un sòlid a una determinada pressió parcial. Gràcies a l'estructura de porus oberts dels aerogels, el N_2 pot entrar a l'interior dels aerogels i recobrir la seva superfície mitjançant capes monoatòmiques o mononuclears. La quantitat de N_2 adsorbit per l'aerogel depèn de la mida dels porus i de la pressió parcial del gas.

Mitjançant aquest mètode s'obtenen isoterms d'adsorció que representen la quantitat de N_2 adsorbit en funció de la pressió relativa a una temperatura constant de 77 K, en el nostre cas. En funció de la forma d'aquestes isoterms podem determinar si el material és macroporós ($\varnothing_{\text{porus}} > 50 \text{ nm}$), mesoporós ($\varnothing_{\text{porus}}$ de 2 a 50 nm), microporós ($\varnothing_{\text{porus}} < 2 \text{ nm}$) o no porós (**Figura 13**).

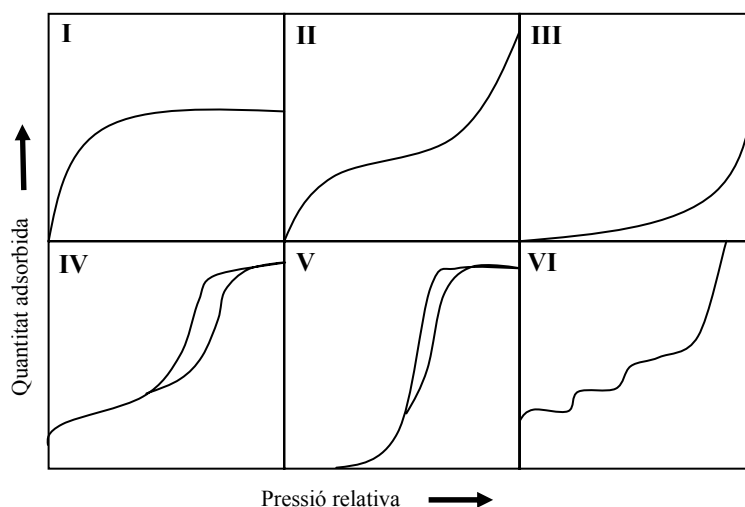


Figura 13: Tipus d'isoterms d'adsorció/desorció que poden obtenir-se segons el material sigui; I: microporós, II: no porós o macroporós, III: no porós amb poca interacció gas adsorbit-adsorbent, IV: mesoporós, V: mesoporós amb poca interacció gas adsorbit-adsorbent, VI: adsorció multicapa esgalonada en material no porós.

En general els aerogels presenten una superfície heterogènia amb un diàmetre de porus dins del rang dels mesoporus i per tant, presenten una corba tipus IV. En aquesta corba es representen la isoterma d'adsorció i de desorció i s'observa que són diferents. És el que s'anomena histèresis i s'atribueix a fenòmens de compactació en el procés d'adsorció-desorció de manera que l'anàlisi es limita a la isoterma d'adsorció.

Per altra banda aquest mètode també ens permet calcular l'àrea superficial. Aquesta es relaciona amb el nombre de mols de N_2 adsorbits que completen una monocapa a la superfície del material porós en mol/g (n) a partir de la fórmula:

$$A_s = n \cdot N_A \cdot a_m / m$$

on N_A és el número d'Avogadro, a_m és l'àrea que ocupa una molècula de N_2 i m és la massa de l'aerogel.

El diàmetre de porus s'obté a partir de l'àrea superficial i el volum de porus, a partir de la fórmula:

$$\phi_{\text{porus}} = 4 \cdot V_{\text{porus}} / \text{àrea superficial}$$

La porositat es correspon a:

$$\text{Porositat} = \rho_{\text{SiO}_2} - \rho_{\text{aerogel}} / \rho_{\text{SiO}_2} \quad \text{on} \quad \rho_{\text{SiO}_2} = 2.2 \text{ g/ml.}$$

No obstant, cal mencionar que aquesta tècnica no permet mesurar els macroporus o microporus que pot presentar un material. Així si un aerogel presenta aquest tipus de porus amb una proporció important, els resultats obtinguts a partir d'aquesta tècnica no seran els reals. Una manera per determinar la veracitat de les mesures obtingudes per BET és comparar el volum de porus obtingut amb aquesta tècnica amb el volum de porus real que es calcula mitjançant la fórmula:

$$V_{\text{porus}} = 1 / \rho_{\text{aerogel}} - 1 / \rho_{\text{SiO}_2}$$

Si els valors no concorden vol dir que l'aerogel presenta macroporus i/o microporus que la tècnica no pot mesurar.

1.2.7.2.- La Difracció de Raig X en pols.

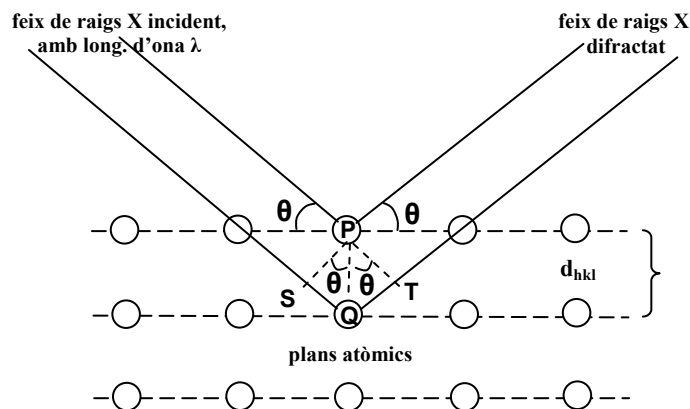
Ens permet determinar si el material és amorf o cristal·lí i en els casos en els que és cristal·lí podem determinar la distància interplanar que ens permetrà saber la naturalesa amb la que es troba el metall (en forma metàl·lica o d'òxid, i si és òxid quin tipus,...).

És una variant de la difracció de raigs X en la que s'irradia amb radiació monocromàtica la mostra en forma de pols i per tant, amb cristalls d'escala micromètrica.

La difracció de raigs X²⁴ és un mètode d'anàlisi de l'estructura cristal·lina dels sòlids.

Quan els raig X interaccionen amb la matèria, és a dir amb els seus electrons, aquests reemetten la radiació. És el que es coneix amb el nom de dispersió o difusió elàstica. Ara bé, quan els àtoms d'aquest material estan ben ordenats en l'espai, en aquesta dispersió es produeixen interferències constructives que porten al que es coneix com a difracció, amb una intensitat superior a la dels feixos purament dispersats.

La llei de Bragg ens relaciona matemàticament l'estructura ordenada d'un sòlid cristal·lí (paràmetre d) amb la naturalesa del raig incident (paràmetres λ i θ). Aquesta llei ens diu que es produirà difracció quan la diferència de recorregut entre dos raigs del feix de raigs X amb una longitud d'ona λ , equivalgui a un número sencer, n, de la longitud d'ona λ (**Esquema 6**).



$$n\lambda = \overline{SQ} + \overline{QT}$$

$$n\lambda = d_{hkl} \sin\theta + d_{hkl} \sin\theta = 2 \cdot d_{hkl} \sin\theta$$

λ = longitud d'ona dels raig incident

d_{hkl} = distància entre els plans

θ = angle entre raig incident i pla atòmics

Esquema 6: Representació esquemàtica de la llei de Bragg.

²⁴ Gallego, M.R. *La Difracción de los Rayos X*. Alhambra, Madrid, 1982.

Per tal de determinar l'estructura cristal·lina per una mostra determinada s'irradia amb raig X amb una λ determinada i es fa un escanament d'angle 2θ . S'obté un gràfic anomenat *pattern* de difracció, en el que es representen la intensitat de la radiació emesa en funció de l'angle 2θ . Quan hi ha difracció la intensitat de la radiació és molt gran i es representa amb l'aparició d'un pic a l'espectre. En aquest angle determinat es compleix, per tant, la llei de Bragg a partir de la qual podem determinar la distància entre els plans d_{hkl} d'una mateixa família. A partir de la base de dades creada pel Joint Committee for Powder Diffraction Standard (JCPDS) en cooperació amb el International Center for Diffraction Data (ICDD) i sabent les possibles espècies presents a la mostra es determina a quina estructura cristal·lina pertanyen els plans i, per tant, la naturalesa del metall present.

No obstant, aquesta tècnica també presenta les seves limitacions, i en els casos en els que les partícules metàl·liques són molt petites la intensitat del senyal és molt baixa i no apareixen al *pattern* de difracció.

A partir d'aquest difractograma i l'equació de Scherrer també es pot determinar la mida de les partícules cristal·lines.

1.2.7.3.- La Microscopia Electrònica de Transmissió (TEM).

S'utilitza per determinar la morfologia, estructura, forma i mida de les partícules que formen l'aerogel.²⁵ En el nostre cas s'ha utilitzat per contemplar la distribució del metall a l'interior de l'aerogel, i en els casos en els que s'ha observat que es troba en forma de nanopartícules, s'ha mesurat la mida d'aquestes nanopartícules.

És un tipus de microscopia²⁶ en la que la mostra és irradiada amb un feix uniforme d'electrons d'una certa energia. La imatge que s'obté es visualitza en una pantalla fluorescent i correspon a la distribució d'aquests electrons quan travessen una capa fina de la mostra. Si la mostra presenta zones amb alta densitat electrònica, degut a la presència de metalls, aquestes zones donen un alt contrast i, per tant, són sensibles a l'anàlisi per TEM. Una variant d'aquesta tècnica és la Microscopia Electrònica de Transmissió d'Alta Resolució (HRTEM). Es diferencia perquè l'obertura del diafragma del microscopi és més gran i la imatge que s'obté és el resultat de la interferència dels feixos d'electrons transmesos amb un o més feixos d'electrons difractats per la mostra.

²⁵ Stroud, M.R.; Long, W.J.; Pietron, J.J.; Rolison, D.R. *J. Non-Cryst. Solids* **2004**, 350, 277.

²⁶ Chescocoe, D.; Goodhew, P.J. *The Operation of the Transmission Electron Microscope*. Oxford University Press. Royal Microscopical Society, New York, **1984**.

El resultat és que s'obtenen imatges amb més bona resolució podent-se mesurar partícules més petites que en la microscopia electrònica convencional. A més ens aporta informació precisa sobre l'ordenació atòmica del metall dins de la partícula i ens permet identificar estructures cristal·lines.

Una altra tècnica relacionada amb aquestes és la Difracció d'Electrons²⁷ (ED) que ens permet obtenir l'estructura cristal·lina, els espaiats cristal·lins i a vegades la composició exacte del material (ja que els espaiats cristal·lins d_{hkl} de molts elements i minerals estan tabulats a la base de dades JCPDS-ICDD). La difracció d'electrons consisteix en que un feix d'electrons passa a través de la mostra i alguns dels electrons són desviats del feix principal en diferents direccions i angles, segons els plans atòmics amb que es troben, enregistrant-se en el pla focal de darrera de les lents de l'objectiu del microscopi. Per mostres amorfes, els *patterns* de difracció són molt difosos perquè els àtoms o molècules es situen a l'atzar, sense seguir cap estructura. Per mostres cristal·lines, els àtoms, molècules o clústers estan organitzats d'una manera repetitiva a l'espai, en dues o tres dimensions, i el *pattern* de difracció consisteix en punts separats regularment formant anells concèntrics si la mostra és policristal·lina (**Figura 14**).

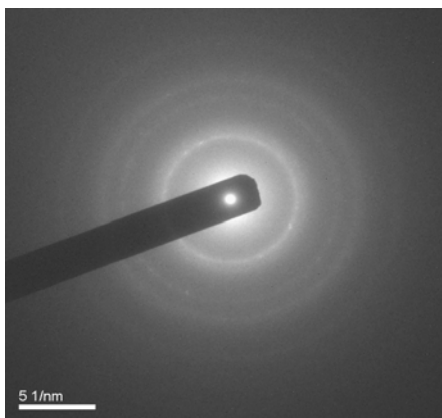


Figura 14: *Pattern* de difracció d'una mostra cristal·lina on es poden observar els anells concèntrics. La distància entre el punt mig i els anells concèntrics es correspon a les distàncies interplanars que formen els àtoms de la mostra.

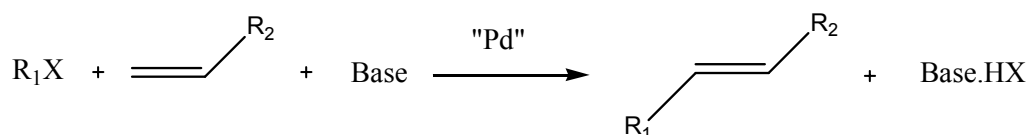
²⁷ Beeston, B.E.P.; Horne, R.W.; Markham, R. *Electron Diffraction and Optical Diffraction Techniques*. En *Practical Methods in Electron Microscopy*. Ed. Glauert, A.N., North Holland, Amsterdam, 1972.

1.3.- LA REACCIÓ DE MIZOROKI-HECK.

1.3.1.- Introducció.

La reacció de Mizoroki-Heck²⁸ és una de les reaccions més importants en la formació d'enllaços C-C en síntesi orgànica. Va ser descoberta, independentment, per Heck²⁹ i Mizoroki³⁰ a principis dels anys 70 i avui en dia es coneix com la reacció de Heck.

Es basa en l'aril·lació o vinil·lació d'alquens amb halurs o pseudohalurs d'aril o vinil, tal i com es mostra a l'**Esquema 7**.



R₁ = aril, alquenil

X = I, Br, Cl, OTf, OTs, N₂⁺, COCl, ... Base = NR₃, MOAc (M = metall alcalí), M₂CO₃, K₃PO₄,...

R₂ = Ph, OR, COOR, CONR, CN, ...

Esquema 7: La reacció de Mizoroki-Heck.

Aquesta reacció és catalitzada, generalment, en fase homogènia per espècies de Pd generades a partir de compostos de Pd(0) com [Pd(PPh₃)₄] i [Pd₂(dba)₃] o sals de Pd(II) com Pd(OAc)₂ i PdCl₂, en presència d'una base (orgànica o inorgànica) per neutralitzar l'àcid HX que es forma. L'addició de lligands, com per exemple derivats de la 1,10-fenantrolina, carbens, fosfines mono o bidentades (PPh₃ o P(o-tolil)₃) o pal·ladocicles basats en lligands amb N, ajuden a estabilitzar el sistema catalític, afavorint la reacció i per tant, reduïnt la formació de Pd negre inactiu. D'aquesta manera pot aconseguir-se una elevada selectivitat i activitat.

Recentment ha aparegut un article de revisió del Prof. Jones i col·laboradors³¹ on es dóna una extensa visió dels catalitzadors de Pd més importants i les possibles espècies actives que es generen durant la catàlisi.

²⁸ Whitcombe, N.J.; Hii, K.K.; Gibson, S.E. *Tetrahedron*, **2001**, *57*, 7449.

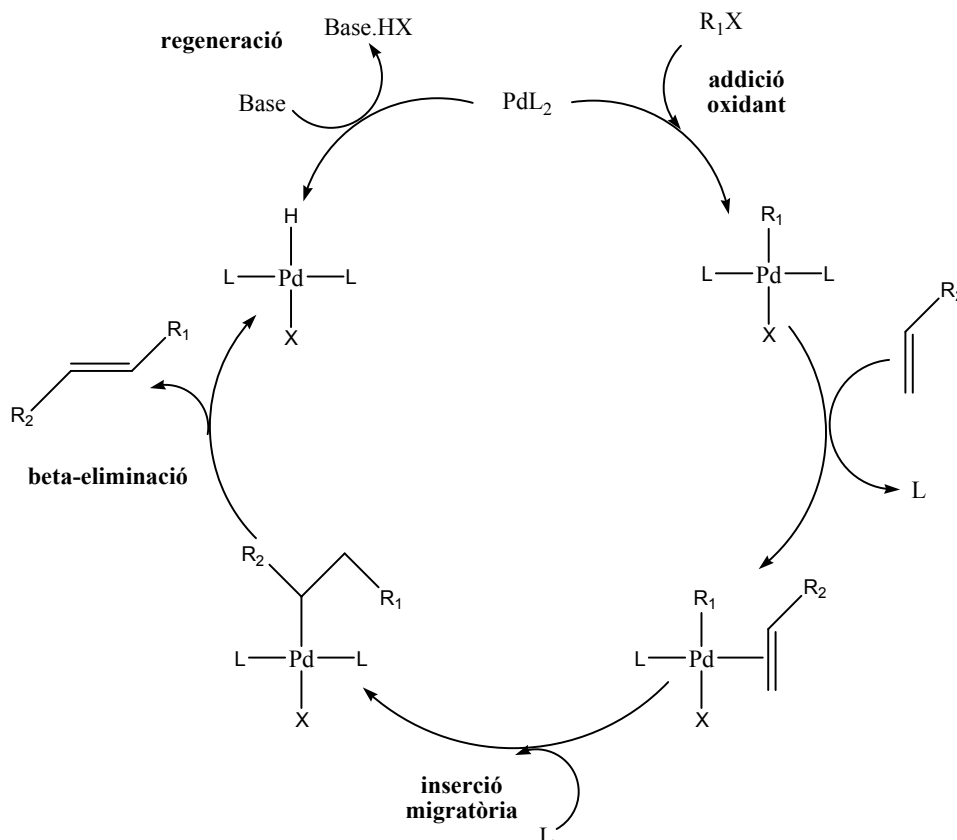
²⁹ Heck, R.F.; *Acc. Chem. Res.* **1979**, *12*, 146.

³⁰ Mizoroki, T.; Mori, K.; Ozaki, A. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1971**, *44*, 581.

³¹ Phan, N.T.S.; Van der Sluys, M.; Jones, C.W. *Adv. Synth. Catal.* **2006**, *348*, 609-679.

1.3.2.- Mecanisme de la reacció de Mizoroki-Heck.

Actualment, el mecanisme “tradicional” més acceptat per la reacció en fase homogènia és el que es mostra a l’**Esquema 8**.



Esquema 8: Mecanisme de la reacció de Mizoroki-Heck en fase homogènia.

Els precursors catalítics de Pd es postulen com a espècies coordinativament insaturades amb 14 electrons.³² Per això pot produir-se l'addició oxidant de l'halur arílic o vínic per formar l'espècie $trans-R_1PdXL_2$, seguit de la pèrdua d'un lligand L que crea una altra vacant perquè pugui entrar l'alquè. La coordinació de l'alquè acaba formant un enllaç σ inestable que mitjançant una β -eliminació dóna el producte dessitjat. Per tal de regenerar el PdL_2 s'addiciona la base que elimina l'HX de la forma inactiva $HPdXL_2$. Un dels problemes que poden presentar-se és la regioselectivitat del producte. Aquest factor està controlat per efectes estèrics de manera que el grup R_1 s'addiciona al C menys substituït del doble enllaç de l'alquè.

No obstant, aquest mecanisme proposat és encara discutit per alguns autors que determinen que el mecanisme real depèn del lligand, de la base i del dissolvent utilitzat

³² Wall, V.M.; Eisenstadt, A.; Ager, D.J.; Laneman, S.A. *Platinum Metals Review*. **1999**, 43, 138.

en la reacció. D'aquesta manera Amatore i col·laboradors³³ proposen les espècies anióniques L_2PdX^- com les espècies actives. Aquest mateix mecanisme també és proposat per Jones i col·laboradors,³¹ els quals consideren que el mecanisme tradicional només és vàlid per arils en els que el grup sortint X és no coordinant, com per exemple el triflat (-OTf). Herrmann, Beller i col·laboradors³⁴ van assajar diversos pal·ladacicles com a catalitzadors i van proposar un cicle catalític basat en espècies de Pd(II) i Pd(IV). Aquest tipus de cicle també va ser proposat per Milstein i col·laboradors³⁵ i per Shaw i col·laboradors.³⁶ Evans i col·laboradors³⁷ proposen $[Pd_2X_6]^{2-}$ com a espècies actives.

Amb tot això, aquesta reacció és considerada una de les eines més útils i versàtils en síntesi orgànica moderna. Permet una elevada selectivitat, és tolerant amb qualsevol grup funcional que presenti el substrat i les condicions de reacció són força suaus.

1.3.3.- La reacció de Mizoroki-Heck heterogènia.

La reacció de Mizoroki-Heck s'utilitza en la síntesi de productes tant importants com l'antibiòtic Naproxè, l'herbicida Prosulfuron, l'agent antiasmàtic Singulair o l'agent anticancerós taxol. No obstant, però, les seves aplicacions industrials són limitades, ja que presenta forces inconvenients des del punt de vista econòmic. En aquest tipus de reacció no és possible la recuperació del Pd ni la seva reutilització. A més en molts casos s'utilitzen fosfines i per tant, és necessari treballar en condicions d'atmosfera inerta. Val la pena destacar els treballs realitzats per Reetz i Vries³⁸ on aconseguen elevades activitats utilitzant quantitats controlades de $PdCl_2$ i sense la presència de lligands. Per altra banda, és difícil la substitució dels iodurs o bromurs per clorurs, que són més barats i més fàcilment assequibles. Per això s'han desenvolupat tot de tècniques en les que s'immobilitza el Pd en un suport sòlid per aconseguir catalitzadors heterogenis fàcilment recuperables i en determinats casos reutilitzables.³⁹

³³ Amatore, C.; Jutand, A. *Acc. Chem. Res.* **2000**, *33*, 314.

³⁴ Herrmann, W.A.; Böhm, V.P.W.; Gstöttmayr, C.W.K.; Grosche, M.; Reisinger, C. P.; Weskamp, T. *J. Org. Chem.* **2001**, *617-618*, 616.

³⁵ Ohff, M.; Ohff, A.; Vanderboom, M.E.; Milstein, D. *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 11687.

³⁶ Shaw, B.L. *New J. Chem.* **1998**, 77.

³⁷ Evans, J.; O'Neil, L.; Kambhampati, V.L.; Rayner, G.; Turin, S.; Genge, A.; Dent, A.J.; Neisius, T. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2002**, 2207.

³⁸ Reetz, M.T.; Vries, J.G. *Chem. Commun.* **2004**, 1559.

³⁹ Article revisió sobre les reaccions de Heck en fase heterogènia: Biffis, A.; Zecca, M.; Basato, M. *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2001**, *173*, 249.

Així s'evita també la utilització de fosfines. Alguns exemples són el Pd sobre carbó actiu, sobre òxids inorgànics, sobre materials polimèrics, sobre zeolites, sobre nanotubs,...

Els primers assajos amb catalitzadors heterogenis van ser realitzats per Julia i col·laboradors⁴⁰ l'any 1973, que van utilitzar Pd sobre carbó en reaccions entre l'estirè i clorurs aromàtics i obtingueren rendiments de fins al 50% en els millors casos. Després d'això pocs estudis es van realitzar en catàlisi heterogenia fins a finals dels anys 80 en que les publicacions van començar a anar en augment. Destaquen els estudis realitzats per Hallberg i col·laboradors, Augustine i O'Leary, Zhuangyu i col·laboradors, Ying i col·laboradors, Arai i col·laboradors i Köhler i col·laboradors. A continuació es comenten alguns d'aquests estudis, encara que no ha estat possible la realització d'un estudi comparatiu degut a la multitud de diferents condicions de reacció.

1.3.3.1.- Pd suportat sobre carbó.

És un dels més estudiats perquè a part de ser un suport força assequible presenta una activitat més o menys comparable a la obtinguda en fase homogènia. Es tracta d'un suport microporós amb una estructura poc definida formada per hidrocarburs aromàtics condensats de diferents mides i composicions connectats a través de ponts metil·lènics, d'oxigen, de nitrogen o sofre. Julia i col·laboradors⁴¹ van ser els primers en utilitzar aquests materials a l'any 1973. Més tard Hallberg i col·laboradors⁴² variant el dissolvent van aconseguir dur a terme la reacció de Heck amb bons rendiments amb clorurs d'aril i amb menys quantitat de catalitzador. Augustine i O'Leary⁴³ van continuar amb la investigació i van millorar els resultats. Beller i Külhein⁴⁴ van utilitzar-lo en la síntesi d'èsters cinàmics comercials, utilitzats per absorbir els raigs UV-B, a partir de sals de diazoni i sense la presència de base. Umani Ronchi i col·laboradors⁴⁵ van substituir el carboni actiu per grafit com a suport pel Pd. No obstant, degut a la baixa dispersió del Pd l'activitat va resultar ser inferior. Jikei i col·laboradors van utilitzar el mateix tipus de catalitzadors per la reacció de policondensació entre un diacrilat i un diiodur. Kakimoto⁴⁶ va preparar Pd sobre grafit i va aconseguir partícules de Pd molt petites.

⁴⁰ Julia, M.; Duteil, M. *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1973**, 2790.

⁴¹ Julia, M.; Duteil, M.; Grad, C.; Kuntz, E. *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1973**, 2791.

⁴² Andersson, C.M.; Hallberg, A. *J. Org. Chem.* **1998**, 235.

⁴³ Augustine, R.L.; O'Leary, S.T. *J. Mol. Catal.* **1992**, 229.

⁴⁴ Beller, M.; Külhein, K. *Synlett.* **1995**, 441.

⁴⁵ Savoia, D.; Trombini, C.; Umani Ronchi, A.; Verardo, G. *Chem. Commun.* **1981**, 541.

⁴⁶ Jikei, M.; Ishida, Y.; Seo, Y.; Kakimoto, A.; Imai, Y. *Macromol.* **1995**, 28, 7924.

Eren més actius que el Pd/C comercial. Djakovitch i col·laboradors⁴⁷ assajaren Pd/C comercial com a catalitzador per síntesi one-pot a multiescala. Perosa i col·laboradors⁴⁸ van utilitzar Pd/C en un sistema trifàsic format per aigua, isooctà i A336 aliquidat. Arai i col·laboradors⁴⁹ utilitzaren Pd/C en reaccions de Heck amb bromurs i clorurs, forçant bastant les condicions, cosa que va fer que obtinguessin molts productes secundaris. Köhler i col·laboradors⁵⁰ van estudiar la relació estructura-activitat per catalitzadors de Pd/C sense reduir i reduïts, i van arribar a la conclusió que és millor utilitzar Pd sense reduir, amb una elevada dispersió del Pd en el carbó i una distribució uniforme d'aquest per el carbó. També van proposar les condicions de reacció ideals per tal de minimitzar el leaching que es produeix durant la reacció.⁵¹ Köhler amb altres autors⁵² van avaluar l'activitat catalítica de diversos tipus de catalitzadors (Pd/SiO₂, Pd/C, Pd/zeolites, Pd/òxids metàl·lics) en la reacció amb bromurs d'aril.

No obstant, en cap d'aquests articles es parla d'una bona reutilització del Pd/C.

1.3.3.2.- Pd suportat sobre carboni mesoporós.

Més recentment, Lu i col·laboradors⁵³ van assajar un catalitzador de Pd/C preparat per ells, a partir de TEOS, H₂O, sucrosa i Pd(NO₃)₃ en etanol, el van carbonitzar i van extreure la sílica amb HF. Van comparar la seva activitat amb la del Pd/C comercial i la milloraren, al obtenir una mida de porus superior, una distribució més homogènia de la mida d'aquests porus i una àrea superficial més elevada respecte al Pd/C comercial.

1.3.3.3.- Pd suportat en òxids metàl·lics.

El primer estudi sobre catalitzadors de Pd suportats en òxids inorgànics va ser publicat per Kaneda i col·laboradors⁵⁴ l'any 1990. Van utilitzar MgO com a suport pel Pd i van atribuir la bona activitat al caràcter bàsic del MgO, que transfereix densitat electrònica al metall afavorint, per tant, l'addició de l'halur. Més tard Augustine i O'Leary⁵⁵ van assajar diversos tipus de catalitzadors: Pd sobre SiO₂, sobre Al₂O₃ i sobre

⁴⁷ Gruber, M.; Chouzier, S.; Köhler, K.; Djakovitch, L. *Appl. Catal. A: Gen.* **2004**, *265*, 161.

⁴⁸ Perosa, A.; Tundo, P.; Selva, M.; Zinovyev, S.; Testa, A. *Org. Biomol. Chem.* **2004**, *2*, 2249.

⁴⁹ Zhao, F.; Arai, M. *React. Kinet. Catal. L.* **2004**, *81*, 281.

⁵⁰ Köhler, K.; Heidenreich, R.G.; Krauter, J.; Pietsch, J. *Chem. Eur. J.* **2002**, *8*, 622.

⁵¹ Heidenreich, R.; Krauter, J.; Pietsch, J.; Köhler, K. *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2002**, *182-182*, 499.

⁵² Köhler, K.; Wagner, M.; Djakovitch, L. *Catal. Today.* **2001**, *66*, 105.

⁵³ Hu, Q.; Pang, J.; Jiang, N.; Hampsey, E.; Lu, Y. *Micropor Mesopor Mater.* **2005**, *81*, 149.

⁵⁴ Kaneda, K.; Higuchi, M.; Imanaka, T. *J. Mol. Catal.* **1990**, *63*, 33.

⁵⁵ Augustine, R.L.; O'Leary, S.T. *J. Mol. Catal. A: Chem.* **1995**, *95*, 277.

MgO. Wali i col·laboradors⁵⁶ també van assajar Pd sobre MgO. Köhler i col·laboradors⁵⁷ van assajar diversos òxids com TiO₂, ZrO₂, MgO, ZnO, SiO₂ i justificaren l'activitat basant-se en l'àrea superficial específica de Pd, és a dir, la dispersió present en cada tipus de catalitzador. Zheng i col·laboradors⁵⁸ van estudiar l'activitat catalítica de catalitzadors de Pd/SiO₂ preparats a partir de sílica, silans que incorporaven una cadena orgànica, etilendiamina, salicilaldehid i PdCl₂ en etanol. Ratnasamy i col·laboradors⁵⁹ van preparar un nou catalitzador de Pd amb silico i aluminofosfats que presenten una elevada reactivitat inclús utilitzant clorurs d'aril. Park i col·laboradors⁶⁰ van preparar Pd/SiO₂ a partir de [Pd(PPh)₃]₄, tetraetilenglicol, TMOS i aigua que assajaren en varies reaccions (Heck, Suzuki, Sonogashira, Stille i hidrogenacions). Schimizu i col·laboradors⁶¹ van comparar l'activitat catalítica de diversos catalitzadors de Pd/SiO₂; amb o sense una estructura ordenada (a través de la incorporació d'un tensioactiu durant el procés de gelificació i la posterior calcinació per tal d'eliminar-lo) i amb o sense el lligand mercaptopropilsiloxà (que actua de nexa d'unió entre el Pd i la matriu de sílice). Van justificar l'activitat en funció del grau d'aglomeració que té lloc entre les partícules el Pd. Van aconseguir reutilitzar el mateix catalitzador fins a 5 vegades i sense perdre activitat. Lu i col·laboradors⁶² van preparar Pd/SiO₂ amb una estructura ordenada i amb lligands de tipus fosfino per tal de coordinar el Pd amb la matriu de sílice i justifiquen la seva activitat en funció de la seva àrea superficial i la mida dels porus. Crudden i col·laboradors⁶³ canvien els lligands fosfino per lligands de tipus mercapto amb grups -SH que introdueixen ja en la síntesi dels gels i aconsegueixen millorar l'activitat. Hell i col·laboradors⁶⁴ van preparar un catalitzador heterogeni format per òxid de Mg, òxid de La i Pd. Justifiquen la seva activitat basant-se en l'elevada proporció de Pd(0) i el fort caràcter bàsic que presenta. Poden reutilitzar bé el catalitzador sense perdre activitat.

⁵⁶ Wali, A.; Pillai, S.M.; Kaushik, V. S.; Satish, S. *Appl. Catal. A: Gen.* **1996**, *135*, 83.

⁵⁷ Wagner, M.; Köhler, K.; Djakovitch, L.; Weinkauff, S.; Hagen, V.; Muhler, M. *Top. Catal.* **2000**, *13*, 319.

⁵⁸ Zhao, S.; Zhou, R.; Yang, Y.; Zheng, X. *React. Kinet. Catal. L.* **2003**, *79*, 333.

⁵⁹ Srivastava, R.; Venkatathri, N.; Srinivas, D.; Ratnasamy, P. *Tetrahedron Lett.* **2003**, *44*, 3649.

⁶⁰ Kim, N.; Kwon, M. S.; Park, C. M.; Park, J. *Tetrahedron Lett.* **2004**, *45*, 7057.

⁶¹ Schimizu, K.; Koizumi, S.; Hatamachi, T.; Yoshida, H.; Komai, S.; Kodama, T.; Kitayama, Y. *J. Catal.* **2004**, *228*, 141.

⁶² Hu, Q.; Hampsey, E.; Jiang, N.; Li, C.; Lu, Y. *Chem. Mater.* **2005**, *17*, 1561.

⁶³ Crudden, C.M.; Sateesh, M.; Lewis, R. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 10045.

⁶⁴ Cwik, A.; Hell, Z.; Figueras, F. *Adv. Synth. Catal.* **2006**, *348*, 523.

1.3.3.4.- Pd suportat en nanotubs.

El grup d'Avelino Corma⁶⁵ va preparar diversos catalitzadors, immobilitzant el Pd a través de la introducció del complex Pd(OAc)₂ o un complex de tipus carbapal·ladacicle amb una oxima en nanotubs. Justifiquen l'activitat catalítica basant-se en la mida dels porus, la dispersió del Pd i la estabilització de les partícules de Pd en front l'aglomeració.

1.3.3.5.- Pd suportat en zeolites.

Es tracta d'un suport de tipus microporós. Djakovitch i Köhler⁶⁶ van estudiar un seguit de catalitzadors obtinguts per intercanvi iònic de Na o H-zeolites amb [Pd(NH₃)₄]Cl₂, calcinació i reducció del material. En un altre article, Köhler i col·laboradors⁶⁷ demostren l'elevada activitat que presenten diversos tipus de catalitzadors heterogenis i d'entre ells el Pd suportat en zeolites és el que presenta més activitat, sent actiu fins i tot utilitzant el clorobenzè. Justifiquen la seva elevada activitat d'acord amb una elevada dispersió i una elevada proporció de Pd(II), com a espècie activa. És el material, d'entre tots els estudis fets, que presenta més activitat.

1.3.3.6.- Mecanisme.

A partir de diversos estudis que s'han fet la hipòtesis més acceptada es basa en un mecanisme de "dissolució- redeposició" del Pd, en el que es proposa que la reacció té lloc en fase homogènia i per dissolució del Pd contingut en el suport sòlid. Al finalitzar la reacció es produeix una redeposició d'aquest Pd que s'ha dissolt de la solució al suport sòlid. Aquest procés s'anomena "efecte Boomerang". D'aquesta manera es pot visualitzar el catalitzador heterogeni com un material que fa de suport d'espècies actives que es generen en les condicions de reacció, tal i com va definir Sheldon.⁶⁸ Per tant, el problema del "leaching" que apareix sempre en catàlisi líquid-sòlid és necessari perquè la reacció tingui lloc.

Mizoroki,⁶⁹ a l'any 1973, ja va adonar-se d'aquest fet al observar com en presència de Pd negre a la dissolució la reacció tenia lloc mitjançant espècies de Pd solubles. Però fins l'any 1992 no es va investigar. Els primers estudis realitzats per Augustine i

⁶⁵ Corma, A.; Garcia, H.; Leyva, A. *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2005**, *230*, 97.

⁶⁶ Djakovitch, L.; Köhler, K. *J. Mol. Catal. A: Chem.* **1999**, *142*, 275.

⁶⁷ Pröckl, S.S.; Kleist, W.; Köhler, K. *Tetrahedron.* **2005**, *61*, 9855.

⁶⁸ Sheldon, R. A.; Wallau, M.; Arends, I.W.C.E.; Schuchardt, U. *Acc. Chem. Res.* **1998**, *31*, 485.

⁶⁹ Mori, K.; Mizoroki, T.; Ozaki, A. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1973**, *46*, 1505.

O'Leary⁷⁰ van determinar que la reacció era heterogènia perquè quan treien el catalitzador sense que la reacció hagués acabat, aquesta no evolucionava. No obstant, més tard Sheldon va afirmar que no era un estudi representatiu ja que el fet de refredar el sistema per treure el catalitzador podia provocar la desactivació de les espècies i per això la reacció no evolucionava. Schmidt i Mametova⁷¹ van realitzar el mateix tipus d'estudi i en treure el catalitzador abans que la reacció hagués acabat van comprovar com aquesta continuava evolucionant de la mateixa manera. Van determinar que la reacció evolucionava gràcies al "leaching" produït durant la reacció i que era promogut pel iodobenzè. És a dir, el iodobenzè promovia la dissolució del Pd a través del seu caràcter oxidant. Djakovitch, Köhler i col·laboradors⁷² també fan estudis sobre el mecanisme i arribaren a la mateixa conclusió. Arai i col·laboradors⁷³ van realitzar un estudi extensiu i van seguir el "leaching" de Pd al llarg de la reacció per diferents tipus de catalitzadors (Pd/C i Pd/SiO₂). Van comprovar com el "leaching" és màxim just quan la velocitat de la reacció és màxima. També van comprovar com es produïa la redeposició del Pd i van determinar que aquesta té lloc quan la concentració de l'halur és mínima i depèn de la base, la temperatura i el suport que s'utilitza en la reacció. Així doncs la combinació de les bases Na₂CO₃ i Et₃N, la utilització de temperatures elevades i d'un suport de carboni augmenten la redeposició del Pd. En un altre estudi realitzat pels mateixos autors, s'utilitzen diferents suports en una mateixa reacció per demostrar la transferència del Pd d'un suport a l'altre i, per tant, es torna a confirmar la dissolució d'aquest durant la reacció i la seva redeposició.⁷⁴

Encara que tots aquests estudis demostren la possibilitat d'aquest mecanisme, a la literatura també apareixen estudis en els que es demostra que la reacció evoluciona heterogèniament. Augustine i col·laboradors⁷⁵ van proposar que l'activitat estava relacionada amb la presència a la superfície d'àtoms de Pd amb baixa coordinació. Aquesta proposta va ser recolzada per Blackmond i col·laboradors⁷⁶ i per Choudary i col·laboradors⁷⁷. Kaneda i col·laboradors⁷⁸ van proposar que l'activació dels halurs

⁷⁰ Augustine, R.L.; O'Leary, S.T. *J. Mol. Catal. A: Chem.* **1995**, *95*, 277.

⁷¹ Schmidt, A.F.; Mametova, L.V. *Kinet. Catal.* **1996**, *37*, 406.

⁷² Djakovitch, L.; Wagner, M.; Hartung, C.G.; Beller, M.; Köhler, K. *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2004**, *219*, 121.

⁷³ Zhao, F.; Bhanage, M.B.; Shirai, M.; Arai, M. *Chem. Eur. J.* **2000**, *6*, 843.

⁷⁴ Zhao, F.; Murakami, K.; Shirai, M.; Arai, M. *J. Catal.* **2000**, *194*, 479.

⁷⁵ Augustine, R.L.; O'Leary, S.T. *J. Mol. Catal. A: Chem.* **1995**, *95*, 277.

⁷⁶ Le Bars, J.; Specht, U.; Bradley, J.S.; Blackmond, D.G. *Langmuir.* **1999**, *15*, 7621.

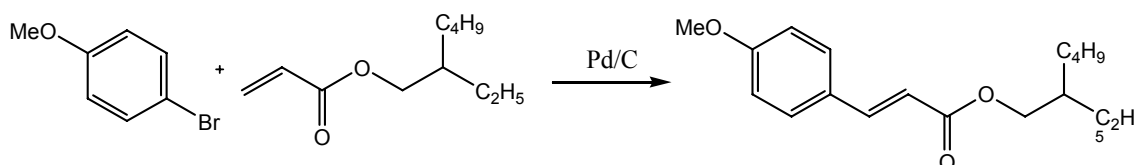
⁷⁷ Choudary, B.M.; Madhi, S.; Chowdari, N.S.; Kantam, M.L.; Sreedhar, B. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 14127.

⁷⁸ Kaneda, K.; Higuchi, M.; Imanaka, T. *J. Mol. Catal.* **1990**, *63*, 33.

d'aril té lloc a partir de la π -adsorció de l'anell aromàtic a través de les partícules de Pd. Després d'aquesta activació de l'enllaç C-X, els halurs d'aril adsorbits formen un complex σ -aril-Pd a la superfície metàl·lica a través de la inserció del Pd. Jacobs i col·laboradors⁷⁹ van demostrar com la reacció amb diversos catalitzadors de Pd-zeolita sense tractar o reduïts és de tipus heterogènia al comprovar com no hi ha "leaching" durant la reacció i que la reacció no evoluciona si es treu el catalitzador en calent. Crudden i col·laboradors⁸⁰ també comproven com, després de fer varies proves, no es produeix la dissolució del Pd en dissolució quan utilitzen un catalitzador de Pd/SiO₂ ordenat i amb lligands amb grups -SH que coordinen amb el Pd. Altres com Hell i col·laboradors⁸¹ comproven com no hi ha "leaching" en la reacció utilitzant un catalitzador bàsic format per òxids de Mg i La amb Pd.

No obstant la gran varietat de catalitzadors heterogenis que s'han desenvolupat, cap d'ells presenta una activitat més elevada que els homogenis i, per tant, és necessari progressar en els estudis per tal de millorar-ne l'activitat.

Una de les aplicacions industrials més conegudes de la reacció de Mizoroki-Heck en fase heterogènia és la síntesi del octilmetoxicinamat, un agent que s'utilitza en plaques solars perquè filtra els raigs UV-B. Aquest s'obté a partir de la reacció del 4-metoxibromobenzè amb acrilat d'octil en Pd/C (**Esquema 9**).



Esquema 9: Formació del octilmetoxicinamat.

⁷⁹ Dams, M.; Drijkoningen, L.; De Vos, D.; Jacobs, P. *Chem. Commun.* **2002**, 1062.

⁸⁰ Crudden, C.M.; Sateesh, M.; Lewis, R. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 10045.

⁸¹ Cwik, A.; Hell, Z.; Figueras, F. *Adv. Synth. Catal.* **2006**, *348*, 523.

1.3.4.- Catàlisi homogènia vs catàlisi heterogènia.

A continuació es mostra una taula comparativa a mode de resum de les característiques de la reacció de Mizoroki-Heck en fase homogènia i en fase heterogènia (**Taula 3**).

Taula 3: Comparació catàlisi homogènia i heterogènia.

Reacció en fase homogènia	Reacció en fase heterogènia
Catalitzadors: Pd(OAc) ₂ , PdCl ₂ , [Pd ₂ (dba) ₃], [Pd(PPh ₃) ₄],...	Catalitzadors: Pd/C, Pd/òxids metàl·lics, Pd/SiO ₂ , Pd/zeolita, Pd/polímer,...
Presència de fosfines habitual. (condicions d'atmosfera inerta)	No fosfines. (no atmosfera inert)
No recuperació del catalitzador.	Recuperació del catalitzador.
No reutilització del catalitzador.	Possible reutilització del catalitzador.
Pèrdua d'activitat per formació de Pd negre inactiu.	Pèrdua d'activitat per: leaching elevat, sintering, deterioració/contaminació suport
Hipòtesis mecanisme: Pd(0)-Pd(II). (Veure pàgina 32)	Hipòtesis mecanisme: Pd(0)-Pd(II), "dissolució-redeposició".
Selectivitat elevada.	Selectivitat no tant elevada.
Activitat elevada (la reacció funciona amb un mínim de 0.0001% molar de Pd respecte al reactiu limitant).	Activitat no tant elevada (la reacció funciona amb un mínim de 0.01 % molar de Pd respecte al reactiu limitant).
No problemes de difusió ni afinitat.	Problemes de difusió i afinitat dels reactius pel suport.

1.3.5.- El Ni en reaccions de Mizoroki-Heck.

Com a conseqüència de l'elevat cost del Pd, el Ni constitueix d'entre els metalls de transició més barats, el més apropiat per substituir-lo. És per això que constitueix un metall molt interessant per utilitzar en reaccions de Mizoroki-Heck. En els primers assajos realitzats amb Ni va utilitzar-se el complex $\text{NiCl}_2(\text{PPh}_3)_2$ en la reacció entre l'acrilat d'etil i halurs d'aril.⁸² Però els resultats no van ser molt bons, a part que era necessària la presència del Zn per regenerar el catalitzador, s'obtingueren molt productes secundaris. Kelkar i col·laboradors⁸³ van utilitzar $\text{NiCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}/\text{PPh}_3$ sense la presència de Zn. Iyer i col·laboradors⁸⁴ van assajar els complexos $\text{Ni}[\text{P}(\text{OPh})_3]_4$ i $\text{Ni}[\text{P}(\text{OEt})_3]_4$ i obtingueren bons resultats, també sense la presència de cap agent reductor. S'ha assajat també l'activitat catalítica de catalitzadors com Ni/zeolita i Ni/ Al_2O_3 .⁸⁵ Arai i col·laboradors⁸⁶ van trobar que el sistema catalític format per Ni/TPPTS (trifenilfosfina trisulfonat) en un film d'etilenglicol suportat sobre una sílica d'elevada àrea superficial era efectiu en la reacció de Mizoroki-Heck. Per últim, Zhao i col·laboradors⁸⁷ comproven l'activitat catalítica del $\text{Ni}(\text{OAc})_2$ en presència de PPh_3 i/o H_2O .

No obstant fins ara l'activitat dels catalitzadors amb Ni ha estat inferior a la dels de Pd.

⁸² (a) Boldrini, G.P.; Savola, D.; Tagliavini, E.; Trombini, C.; Umanironchi, A. *J. Organomet. Chem.* **1986**, *301*, C62. (b) Lebedev, S.A.; Lopatina, V.S.; Petrov, E.S.; Beletskaya, I.P. *J. Organomet. Chem.* **1998**, *344*, 253. (c) Kong, K.C.; Cheng, C.H. *Organometallics*. **1992**, *11*, 1972. (d) Sustmann, S.; Hoop, P.; Holl, P. *Tetrahedron Lett.* **1989**, *30*, 689. (e) Kelkar, T.; Hanoaka, T.; Kubota, T.; Sugi, Y. *Catal. Lett.* **1994**, *29*, 69. (f) Herrmann, W.A.; Cornils, B. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 1048.

⁸³ Kelkar, A.A.; Hanoaka, Y.; Kubota, Y.; Sugi, Y. *Catal Lett.* **1994**, *29*, 69.

⁸⁴ Iyer, S.; Ramesh, C.; Ramani, A. *Tetrahedron Lett.* **1997**, *38*, 8533.

⁸⁵ Iyer, S.; Thakur, V.V. *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2000**, *157*, 275.

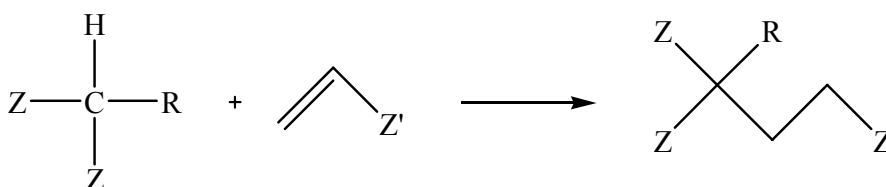
⁸⁶ Bhanage, B.M.; Zhao, M.; Shirai, M.; Arai, M. *Catal. Lett.* **1998**, *54*, 195.

⁸⁷ Songyan, M.; Wang, H.; Gao, K.; Zhao, F. *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2006**, *248*, 17.

1.4.- LA REACCIÓ DE MICHAEL.

1.4.1.- Introducció.

L'addició conjugada-1,4 és un dels mètodes més eficaços a l'hora d'assolir la formació de nous enllaços carboni-carboni o heteroàtom-carboni, i presenta un àmpli interval d'aplicacions en síntesi orgànica. Aquesta reacció es dona entre una olefina empobrida electrònicament i un nucleòfil i quan el nucleòfil és un compost amb un enllaç C-H actiu (compostos β -dicarbonílics i relacionats) la reacció rep el nom d'addició de Michael.⁸⁸ S'utilitza la nomenclatura de: donador de Michael per al nucleòfil, acceptor de Michael per a l'electròfil i adducte de Michael per al producte de reacció (**Esquema 10**).



Z i Z' = CHO, COR, COOR, CONR₂, CN, NO₂, SOR, SO₂R, etc.

Esquema 10: La reacció de Michael.

Tradicionalment, aquesta reacció ha estat catalitzada per bases com hidròxids o alcòxids de metall alcalins. Tot i que la catàlisi és força eficient i produeix bons rendiments, les condicions bàsiques poden provocar l'aparició de subproductes de reacció no desitjats. Aquests subproductes poden aparèixer com a resultat de reaccions com: la solvòlisi de grups èster o amida presents tant en els productes de partida com en els productes de reacció, ciclacions de tipus Claisen que poden donar els intermedis de reacció o el producte final, isomeritzacions, transesterificacions, polimeritzacions i reaccions tipus retro-Claisen que pot donar el producte de Michael.

S'han trobat diverses alternatives catalítiques on es treballa en condicions més suaus, com les bases febles de Brønsted,⁸⁹ les zeolites bàsiques⁹⁰ i l'alúmina⁹¹ entre d'altres.

⁸⁸ Jerry March. *Advanced Organic Chemistry, Reactions, Mechanisms and Structure*, 4th Ed. (Wiley-interscience) **1992**, pp741, 795-796.

⁸⁹ García-Raso, A.; García-Raso, J.; Campaner, B.; Mestres, R.; Sinisterra, J.V. *Synthesis*. **1982**, 1037.

⁹⁰ Sreekuma, R.; Rugmini, P.; Padmakumar, R. *Tetrahedron Lett.* **1997**, 38, 6557.

⁹¹ Ranu, B.C.; Bhar, S. *Tetrahedron*. **1992**, 48, 1327.

No obstant, l'alternativa més valuosa és la que permet treballar en condicions neutres⁹². Per això, els metalls de transició i els lantànids^{93, 94} es presenten com a excel·lents catalitzadors de la reacció de Michael. Aquests ofereixen quimioselectivitats i rendiments superiors als processos catalitzats per base.

La catàlisi per metalls de transició en reaccions de Michael va ser descrita per primera vegada al 1972 per Saegusa i col·laboradors.⁹⁵ Van utilitzar el complex format entre el Cu₂O i l'isonitril de ciclohexil. Més tard, al 1980, Nelson i col·laboradors⁹⁶ i Watanabe i col·laboradors⁹⁷ van publicar simultàniament els primers estudis sistemàtics. Complexos formats per Ni(II) i Co(II)-bipiridina i Ni(acac)₂ van mostrar-se com a catalitzadors de la reacció de Michael. Arran d'aquests treballs inicials, altres autors han estudiat altres tipus de catalitzadors per aquestes reaccions (**Taula 4**).

Taula 4: Autors i sistemes catalítics en la reacció de Michael catalitzada per metalls i lantànids (ordre cronològic).

	Autor	Catalitzador		Autor	Catalitzador
1	Saegusa ⁹⁵	Cu ₂ O/RNC	15	Christoffers ⁹⁸	FeCl ₃ ·6H ₂ O
2	Uehara ⁹⁹	M(acac) ₂	16	Sandhu ¹⁰⁰	BiCl ₃ ó CdI ₂
3	Nelson ⁹⁶	Ni(acac) ₂	17	Kotsuki ¹⁰¹	Yb(OTf) ₃
4	Watanabe ⁹⁷	Co(OAc) ₂ -bipiridil	18	Murahashi ¹⁰²	IrH(CO)L ₃
5	Corain ¹⁰³	Ni(acac) ₂	19	Komiya ¹⁰⁴	Complex de Ru(II)
6	Chan ¹⁰⁵	Ni(acac) ₂ polimèric	20	Dixneuf ¹⁰⁶	[Ru(O ₂ CH)(CO) ₂ (PPh ₃) ₂]

⁹² Moreno-Mañas, M.; Marquet, J.; Vallribera, A. *Tetrahedron*. **1996**, *52*, 3377.

⁹³ Comelles, J.; Moreno-Mañas, M.; Vallribera, A. *Arkivoc* **2005**, 207.

⁹⁴ Christoffers, J. *Eur. J. Org. Chem.* **1998**, 1259.

⁹⁵ Saegusa, T.; Ito, Y.; Tomita, S.; Kinoshita, H. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1972**, *45*, 496.

⁹⁶ (a) Eckberg, R.P.; Nelson, J.H.; Kenney, J.W.; Howells, P.N.; Henry, R.A. *Inorg. Chem.* **1977**, *16*, 3128. (b) Nelson, J.H.; Howells, P.N.; DeLullo, G.C.; Landen, G.L. *J. Org. Chem.* **1980**, *45*, 1246.

⁹⁷ (a) Irie, K.; Miyazu, K.; Watanabe, K. *Chem Lett.* **1980**, 353. (b) Watanabe, K.; Miyazu, K.; Irie, K. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1982**, *55*, 3212.

⁹⁸ Christoffers, J. *Chem. Commun.* **1997**, 943.

⁹⁹ Uehara, K.; Ohashi, Y.; Tanaka, M. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1976**, *49*, 1447.

¹⁰⁰ Baruah, B.; Boruah, A.; Prajapati, P.; Sandhu, J.S. *Tetrahedron Lett.* **1997**, *38*, 1449.

¹⁰¹ Kotsuki, H.; Arimura, K. *Tetrahedron Lett.* **1997**, *38*, 7583.

¹⁰² Takaya, H.; Naota, T.; Murahashi, S.I. *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 4244.

¹⁰³ (a) Corain, B.; Del Para, A.; Filira, F.; Zanotti, G. *Inorg. Chem.* **1979**, *18*, 3523. (b) Corain, B.; Basato, M. *J. Organomet. Chem.* **1982**, *232*, C59. (c) Basato, M.; Corain, B.; Veronese, A.C.; D'Angeli, F.; Valle, G.; Zanotti, G. *J. Org. Chem.* **1984**, *49*, 4696.

¹⁰⁴ Alvarez, S.G.; Hasegawa, S.; Hirano, M.; Komiya, S. *Tetrahedron Lett.* **1998**, *39*, 5209.

7	Desimoni ¹⁰⁷	Cu(OAc) ₂ ·H ₂ O	21	Moreno- Mañas ¹⁰⁸	Ni(sal) ₂ , Cu(sal) ₂
8	Kocovský ¹⁰⁹	Cu(acac) ₂ /BF ₃ ·Et ₂ O	22	Bartoli ¹¹⁰	CeCl ₃ /NaI
9	Murahashi ¹¹¹	RuH ₂ (PPh ₃) ₄	23	Kaneda ¹¹²	Sc(OTf) ₃
10	Laszlo ¹¹³	NiBr ₂ suport sòlid	24	Schimizu ¹¹⁴	Fe ³⁺ - mica
11	Scettri ¹¹⁵	EuCl ₃ ·6H ₂ O	25	Kanemasa ¹¹⁶	Ni(ClO ₄) ₂ ·6H ₂ O / TMP
12	Mikami ¹¹⁷	Eu(dppm) ₃	26	Kaneda ¹¹⁸	Sc-montmorillonita
13	Echavarren ¹¹⁹	RuH ₂ (PPh ₃) ₄	27	Moreno- Mañas ¹²⁰	Cu(5-t-Bu-sal) ₂
14	Feringa ¹²¹	Yb(OTf) ₃			

Els substrats que millor funcionen en la catàlisi de la reacció de Michael per metalls i lantànids són els compostos β-dicarbonílics, usant compostos α,β-insaturats com a acceptors.

Altres ions metàl·lics que també es mostren actius en la reacció de Michael són: Cr(III), Mn(II), La(III), Pd(II), Ag(I), Zn(II), Pb(II) i Sn(II).⁹⁴

¹⁰⁵ Fei, C.P.; Chan, T.H. *Synthesis*. **1982**, 467.

¹⁰⁶ Picquet, M.; Bruneau, C.; Dixneuf, P.H. *Tetrahedron* **1999**, 55, 3937.

¹⁰⁷ Coda, A.C.; Desimoni, G.; Righetti, P.; Tacconi, G. *Gazz. Chim. Ita.* **1984**, 114, 417.

¹⁰⁸ (a) Clariana, J.; Gálvez, N.; Marchi, C.; Moreno-Mañas, M.; Vallribera, A.; Molins, E. *Tetrahedron* **1999**, 55, 7331. (b) Marchi, C.; Trepas, E.; Moreno-Mañas, M.; Vallribera, A.; Molins, E. *Tetrahedron* **2002**, 58, 5699.

¹⁰⁹ (a) Kocovský, P.; Dvórák, D. *Tetrahedron*. **1986**, 27, 5015. (b) Kocovský, P.; Dvórák, D. *Czech. Chem. Commun.* **1988**, 53, 2667.

¹¹⁰ Bartoli, G.; Bosco, M.; Bellucci, M.C.; Marcantoni, E.; Sambri, L.; Torregiani, E. *Eur. J. Org. Chem.* **1999**, 617.

¹¹¹ Naota, T.; Taki, H.; Mizuno, M.; Murahashi, S.I. *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, 111, 5954.

¹¹² Kawabata, T.; Mizugaki, T.; Ebitani, K.; Kaneda, K. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, 125, 10486.

¹¹³ Laszlo, P.; Montaufier, M.T.; Randriamahefa, S.L. *Tetrahedron Lett.* **1990**, 31, 4867.

¹¹⁴ Shimizu, K.; Miyagi, M.; Kan-no, T.; Kodama, T.; Kitayama, Y. *Tetrahedron Lett.* **2003**, 44, 7421.

¹¹⁵ Bonadies, F.; Lattanzi, A.; Orelli, L.R.; Pesci, S.; Scettri, A. *Tetrahedron Lett.* **1993**, 34, 7649.

¹¹⁶ Itoh, K.; Kanemasa, S. *Tetrahedron Lett.* **2003**, 44, 1799

¹¹⁷ Terada, M.; Nakai, T.; Mikami, T. *Inorg. Chim. Acta* **1994**, 222, 377.

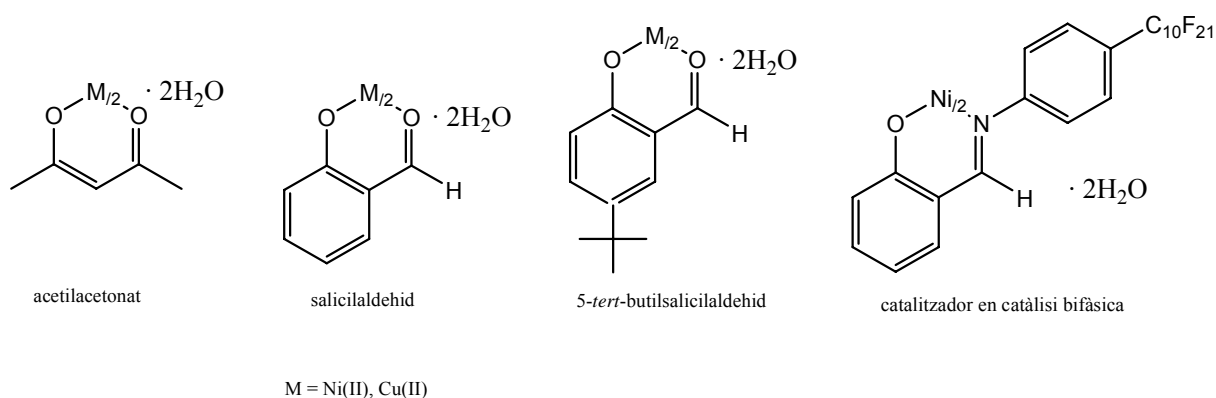
¹¹⁸ Kawabata, T.; Mizugaki, T.; Evitan, K.; Kaneda, K. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, 125, 10486

¹¹⁹ Gomez-Bengoa, E.; Cuerva, J.M.; Mateo, C.; Echevarren, A.M. *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, 118, 8553.

¹²⁰ Comelles, J.; Moreno-Mañas, M.; Pérez, E.; Roglans, A.; Sebastián, R. M.; Vallribera, A. *J. Org. Chem.* **2004**, 69, 6834.

¹²¹ Keller, E.; Feringa, B.L. *Tetrahedron Lett.* **1996**, 37, 1879.

En el nostre grup d'investigació també s'ha preparat complexos metàl·lics amb salicilaldehiats¹²² com a alternativa als generalment usats acetilacetons amb els que es formaven adductes de Michael per addició de l'acetilacetat del catalitzador a l'acceptor. Aquests complexos presenten bona activitat catalítica quan s'utilitzen amb β -dicetones i β -cetoèsters i resulten actius amb acceptors poc actius com l'acrilat d'etil o l'acrilonitril. Amb l'addició d'un grup *tert*-butil a l'anell aromàtic es millora la solubilitat en toluè, un dels dissolvents òptims perque es doni la reacció (**Esquema 11**).



Esquema 11: Aportacions del nostre grup d'investigació.

També s'han desenvolupat sistemes heterogenis per tal de poder recuperar i reutilitzar el catalitzador en aquest tipus de reaccions. S'han preparat catalitzadors metàl·lics suportats sobre sílica,¹⁰¹ sòlids¹¹³ i polímers,¹⁰⁵ i també han estat adaptats a la catàlisi bifàsica fluorada¹²³ que s'ha desenvolupat en el nostre grup (dreta **Esquema 11**).

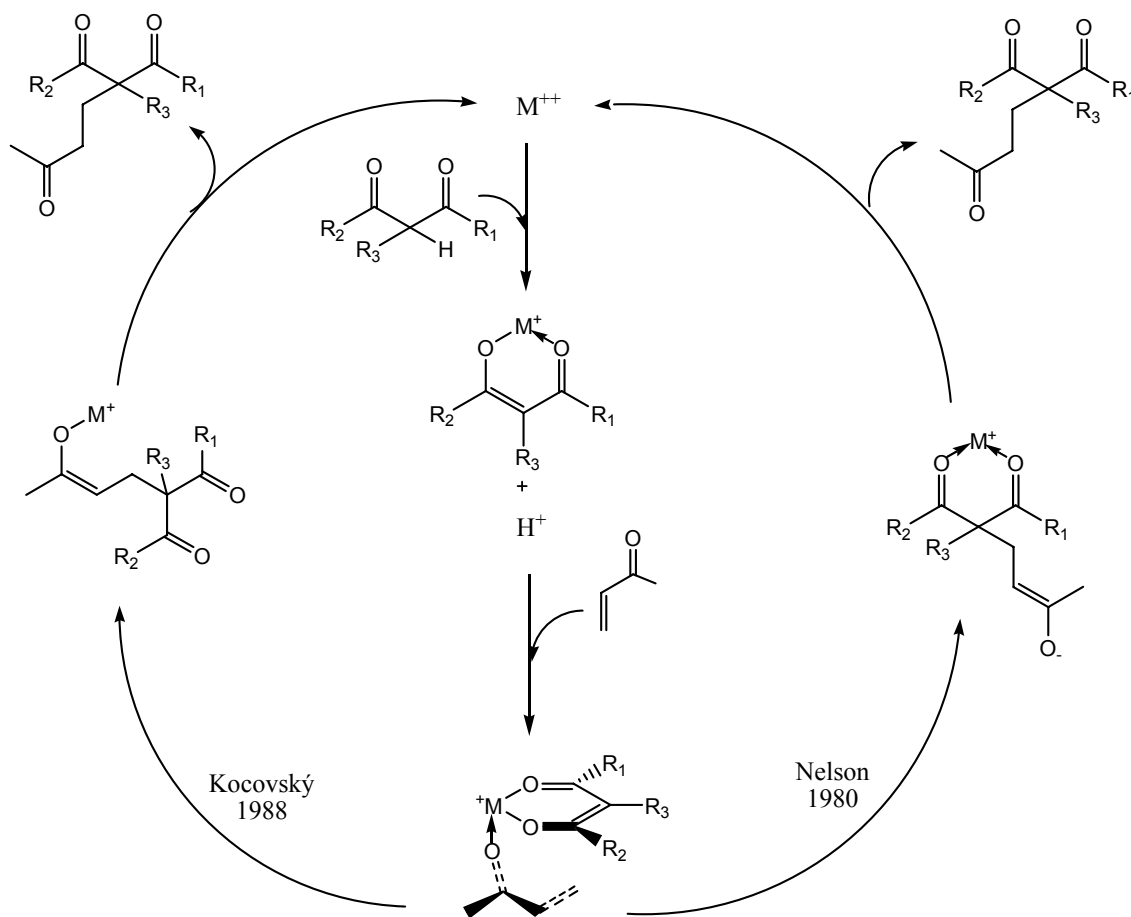
1.4.2.- Mecanisme de la reacció de Michael catalitzada per metalls.

La hipòtesis més acceptada és el mecanisme representat a l'**Esquema 12**, en el que en una primera etapa l'enolat corresponent al compost β -dicarbonílic coordina amb el centre metàl·lic. El següent pas del cicle catalític és on es dona l'addició conjugada a l'acceptor de Michael. Aquesta segona part és menys coneguda i no hi ha gairebé dades mecanístiques que ajudin a la seva comprensió.

¹²² (a) Clariana, J.; Gálvez, N.; Marchi, C.; Moreno-Mañas, M.; Vallribera, A.; Molins, E. *Tetrahedron* **1999**, *55*, 7331. (b) Marchi, C.; Trepal, E.; Moreno-Mañas, M.; Vallribera, A.; Molins, E. *Tetrahedron* **2002**, *58*, 5699. (c) Comelles, J.; Moreno-Mañas, M.; Pérez, E.; Roglans, A.; Sebastián, R.M.; Vallribera, A. *J. Org. Chem.* **2004**, *69*, 6834.

¹²³ Meseguer, M.; Moreno-Mañas, M.; Vallribera, A. *Tetrahedron Lett.* **2000**, *41*, 4093.

L'Esquema 12 mostra els dos camins proposats a la literatura que completen el cicle catalític, per acabar regenerant l'espècie catalíticament activa i donar el producte final de Michael.^{109b),96b)}



Esquema 12: Mecanisme proposat per la reacció de Michael catalitzada per metalls.

2.- OBJECTIVES

With the precedents before presented the initial objectives were:

- 1.- To prepare different types of aerogels doped with iron, nikel, palladium or europium.
- 2.- To characterize the prepared aerogels using the techniques: BET, TEM, XRD, elemental analysis, IR.
- 3.- To assay the metal-doped aerogels as recoverable and reusable catalysts in some important organic reactions in liquid media such as: the Mizoroki-Heck reaction and the Michael addition.

During this work another unexpected objective appeared:

- 4.- To prepare superhydrophobic silica aerogels by fluorination at the gel state.

3.- RESULTATS

3.1.- AEROGELS NANOCOMPOSATS AMB METALLS.

La realització d'aquesta tesi ha estat possible gràcies a la col·laboració amb el grup de Cristal·lografia i Difracció de Raigs X dirigit per el Dr. Elies Molins i la Dra. Anna Roig de l'Institut de Ciència dels Materials de Barcelona (ICMAB-CSIC) i també gràcies a la meva estada al grup de Química dels Materials dirigit pel Prof. Ulrich Schubert de la Universitat Tècnica de Viena (TU-Wien), on s'ha dut a terme la síntesi i part de la caracterització dels aerogels preparats en aquesta tesi.

Els diversos aerogels preparats s'anomenen seguint la següent nomenclatura:

- S'anomena el tipus d'aerogel: **SiO₂**, **Orgànic** o **Carbó** si es tracta d'un aerogel de sílice, orgànic o de carbó respectivament. Els aerogels híbrids en els que s'addicionen els lligands AEAPTS o TRIAMIN s'anomenen amb una **(a)** o **(b)** respectivament i al final. En aquests casos també apareixen els aerogels reduïts, als que se'ls hi afegeix una **R** al final del nom i els aerogels oxidats i reduïts als que se'ls hi afegeix una **OR** al final del nom.
- Amb les lletres **I** o **C** es determina si el metall s'ha introduït per impregnació o per cogel·lificació, respectivament.
- A continuació s'indica el compost metàl·lic que s'ha utilitzat per tal d'introduir el metall a l'aerogel.
- En els casos en els que el metall s'introdueix a través d'un procés d'impregnació i la matriu s'ha preparat mitjançant la síntesi en un pas, a més a més s'anomenen amb **M1**.

Així, per exemple, l'aerogel **SiO₂-C-Pd(OAc)₂-(a)** és un aerogel híbrid orgànic-inorgànic en el que la part orgànica ve donada per la presència del lligand AEAPTS. Conté Pd que s'ha introduït mitjançant un procés de cogelificació a través del Pd(OAc)₂.

S'han preparat diversos tipus d'aerogels nanocomposats amb Fe, Ni, Pd o Eu. A continuació s'explica la seva preparació, caracterització i els seu assaig com a catalitzadors en determinades reaccions orgàniques.

3.1.1.- AEROGELS NANOCOMPOSATS AMB FERRO.

Aprofitant l'experiència del grup de l'Institut de Ciència dels Materials de Barcelona (ICMAB-CSIC) en la preparació d'aerogels dopats amb ferro, es decideix preparar-ne, caracteritzar-los i assajar-los com a catalitzadors en una de les reaccions més importants per la formació de nous enllaços C-C; la reacció d'addició de Michael.

3.1.1.1.- Preparació d'aerogels de sílice nanocomposats amb ferro:



La síntesi dels aerogels $\text{SiO}_2\text{-I-Fe(OAc)}_2\text{-M1}$ i $\text{SiO}_2\text{-I-Fe(acac)}_2$ ha estat realitzada per la Dra. Mihaela Popovici durant la seva estada a l'Institut de Ciència dels Materials de Barcelona (ICMAB-CSIC). S'explica a continuació per tal de comparar tant la síntesi com les característiques amb l'aerogel $\text{SiO}_2\text{-C-Fe(NO}_3)_3$.

3.1.1.1.1.- Preparació de l'aerogel $\text{SiO}_2\text{-C-Fe(NO}_3)_3$.

S'ha obtingut a partir d'un procés de cogelificació en el que el $\text{Fe(NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ es dissol en etanol i a continuació s'hi addiciona el TEOS (tetrametoxiortosilicat). S'ha escollit aquest compost metàl·lic perquè és força assequible i és amb el que el grup de l'ICMAB ha realitzat altres estudis encarats a l'obtenció de nanopartícules magnètiques.¹²⁴ A la literatura també apareixen exemples en els que s'utilitza aquest mateix precursor.¹²⁵ La mescla es deposita en tubs llargs de pyrex que es tapen i es deixa en repòs a 40° C perquè gelifiqui. En aquesta fase tenen lloc les reaccions d'hidròlisis i condensació que s'han comentat en la introducció i que porten a la formació del gel. En aquest cas i com no s'ha utilitzat cap catalitzador àcid o bàsic el gel no es forma fins al cap de 9 dies (**Figura 15**).

¹²⁴ (a) Casas, Ll.; Roig, A.; Rodríguez, E.; Molins, E.; Tejada, J.; Sort, J. *J. Non-Crystal. Solids*. **2001**, 285, 37. (b) Casas, Ll.; Roig, A.; Molins, E.; Grèneche, J.M.; Asenjo, J.; Tejada, J. *Appl. Phys. A*. **2002**, 74, 591.

¹²⁵ Fabrizioli, P.; Bürgi, T.; Burgener, M.; Doorslaer, S.; Baiker, A. *J. Mater. Chem.* **2002**, 12, 619.



Figura 15 : Aspecte físic que presenten els gels $\text{SiO}_2\text{-C-Fe(NO}_3)_3$ abans d'assecar.

A continuació s'assequen els gels obtinguts en les condicions supercrítiques de l'etanol i s'obtenen els aerogels.

L'assecat a alta pressió i temperatura es porta a terme a la planta de fluids supercrítics de l'ICMAB (actualment de MATGAS) sota el control de l'enginyer Raül Solanas (**Figura 16**). La planta d'alta pressió i d'alta temperatura es controla amb un ordinador i presenta les característiques que es mostren a la **Taula 5**.

Per aquest assecat s'utilitza el suport que es mostra a la **Figura 16 c**), en el qual es col·loquen els tubs de pyrex que contenen els gels. Es deposita el suport amb els gels a l'interior de l'autoclau el qual es troba ple d'etanol, es tanca bé i s'inicia el procés amb una pressurització del sistema a temperatura ambient. Quan s'assoleix una pressió superior a la pressió crítica de l'etanol ($P_c^{\text{EtOH}} = 62 \text{ bar}$), en aquest cas s'arriba a una $P = 140 \text{ bar}$, es manté el sistema sota aquesta pressió i s'augmenta la temperatura fins a una temperatura superior a la temperatura crítica de l'etanol ($T_c^{\text{EtOH}} = 243 \text{ °C}$), en aquest cas s'arriba a una $T = 260 \text{ °C}$. Cal anar en compte de no assolir temperatures molt elevades perquè el dissolvent podria descomposar. Per això s'escalfa el sistema a una velocitat de 100 °C per hora . Es deixa el sistema en aquestes condicions durant unes 4 hores perquè tingui lloc el procés d'assecat. El procés finalitza amb una despressurització lenta durant 2 hores fins arribar a la pressió atmosfèrica, i finalment es refreda el sistema fins a temperatura ambient. S'obre l'autoclau i s'obtenen els aerogels $\text{SiO}_2\text{-C-Fe(NO}_3)_3$ que presenten un color marró.

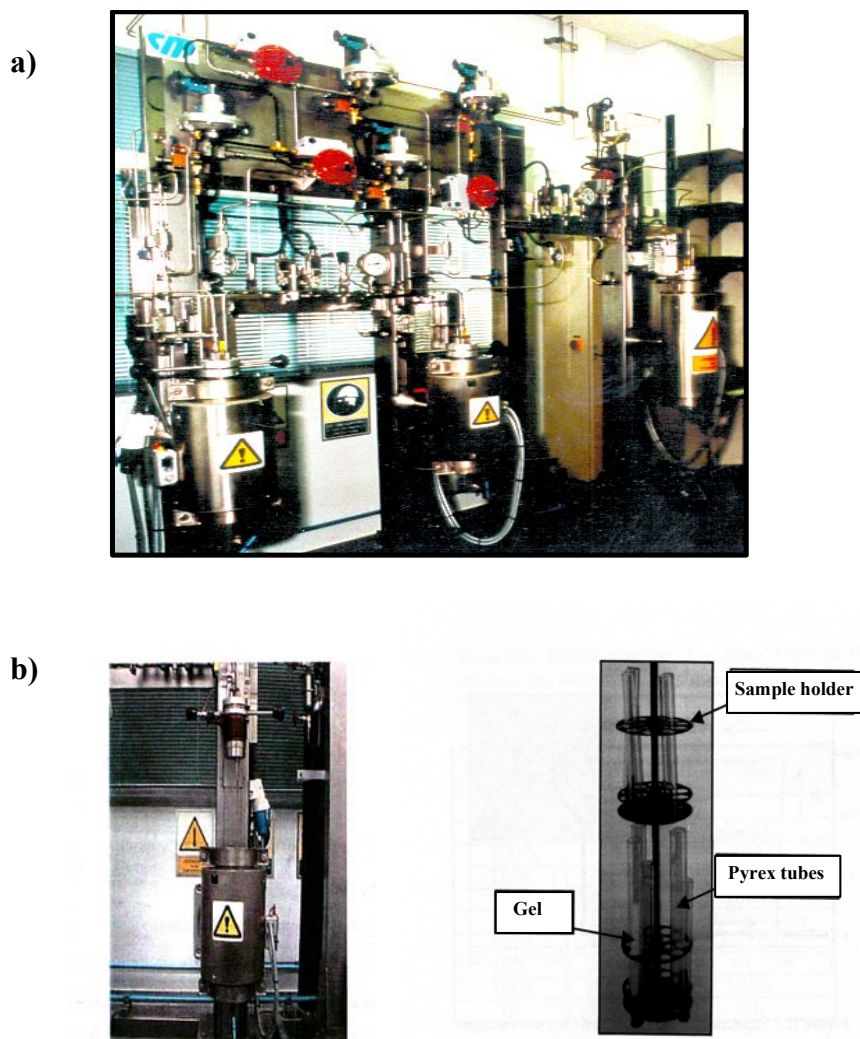


Figura 16: a) La planta d'alta pressió i temperatura de MATGAS b) El reactor utilitzat per l'assecat i c) El suport utilitzat per assecat els aerogels $\text{SiO}_2\text{-C-Fe(NO}_3)_3$.

Taula 5: Característiques de la planta d'alta pressió i alta temperatura.

Pressió màxima	500 bar
Temperatura màxima	400 °C
Número de reactors	3
Volum dels reactors	1-2 litres
Poder de calefacció	14.5 kW (5 calefactores)
Velocitat màxima del flux de CO_2	40 kg/h

3.1.1.1.2.- Preparació de l'aerogel $\text{SiO}_2\text{-I-Fe(OAc)}_2\text{-M1}$.

S'ha obtingut per un procés d'impregnació del gel de sílice amb una solució saturada de Fe(OAc)_2 en etanol, seguint el procediment descrit per Roig, A. i col·laboradors.¹²⁶ En aquest cas s'utilitza l'acetat com a contraió. En la primera etapa es sintetitza el gel mitjançant el procés sol-gel entre el TEOS i l'aigua en el sí d'etanol i sota catalisi àcida amb àcid nítric. En aquest cas el gel s'obté en una pas. Després d'agitar la solució es deposita en caixetes de plàstic rodones de 25 mm de diàmetre i 10 mm d'alçada. La solució gelifica després de 3 dies. Els gels obtinguts es renten amb etanol, s'impregnen amb una solució saturada de Fe(OAc)_2 en etanol durant 3 dies i a continuació s'assequen en les condicions supercrítiques de l'etanol. En aquest cas el suport utilitzat per l'assecat és el que es mostra a la **Figura 17**, format per varis compartiments en els que s'hi deposita un cristal·litzador de pyrex a cada lleixa i 2 gels a cada cristal·litzador. L'assecat es realitza en les mateixes condicions que les descrites en l'assecat de l'aerogel $\text{SiO}_2\text{-C-Fe(NO}_3)_3$ i s'obtenen uns aerogels marrons.



Figura 17: Suport utilitzat per l'assecat dels aerogels $\text{SiO}_2\text{-I-Fe(OAc)}_2\text{-M1}$.

¹²⁶ Popovici, M., Gich, M.; Roig, A.; Casas, Ll.; Molins, E.; Savii, C.; Becherescu, D.; Sort, J.; Suriñach, S.; Muñoz, J.; Baró, D.; Nogués, J. *Langmuir*. **2004**, 20, 1425.

3.1.1.1.3.- Preparació de l'aerogel SiO₂-I-Fe(acac)₂.

En aquest cas s'ha utilitzat el Fe(acac)₂ com a font de ferro, que té un lligand una mica menys làbil que els anteriors. Aquest s'introdueix per un procés d'impregnació mitjançant una solució saturada d'aquest compost en etanol. Per altra banda el gel s'obté a través del procés sol-gel en dos passos que, com ja s'ha comentat a la introducció, permet l'obtenció d'aerogels més soferts.¹²⁷ En aquest procés, en el primer pas el TEOS es fa reaccionar amb una quantitat subestequiomètrica d'aigua en el sí d'etanol, sota catalisi àcida, a reflux i sota agitació. Després d'un mes al congelador s'obté la solució prehidrolitzada. En aquesta etapa té lloc majoritàriament, la reacció d'hidròlisi i la formació de dímers o oligòmers. En la segona etapa s'addiciona a aquesta solució prehidrolitzada una solució aquosa d'amoniac, més etanol i s'agita a temperatura ambient. La solució final es posa en caixetes de plàstic de les mateixes característiques que les comentades anteriorment. En aquesta fase es dona la policondensació i es permet que el dímers i oligòmers s'agregin per tal de formar clústers amb porus grans. S'addiciona més etanol per evitar que condensin de cop i els porus es colapsin. Després de 4 dies es formen els gels que es renten amb etanol i s'impregnen amb la solució saturada de Fe(acac)₂ en etanol durant 3 dies. Finalment s'assequen en les condicions supercrítiques de l'etanol, tal i com s'ha comentat anteriorment.

3.1.1.2.- Caracterització dels aerogels nanocomposats amb Fe.

Els aerogels preparats s'han caracteritzat seguint els mètodes usuals que s'utilitzen per caracteritzar els aerogels: les mesures d'adsorció-desorció de nitrogen per tal de determinar la porositat del gel, la Difracció de Raigs X en pols per tal de determinar la naturalesa que presenta el metall en l'aerogel, la Microscopia Electrònica de Transmissió per tal de determinar si el metall es troba en forma de nanopartícules o agregats, i en el cas que sigui cristal·lí a vegades pot observar-se aquesta cristal·linitat i per últim les anàlisis elementals per determinar el contingut en metall, C, H, etc.

A la **Taula 6** es resumeix aquesta caracterització que es comenta a continuació.

¹²⁷ Tillotson, T.M.; Hrubesh, L.W. *J. Non-Crystal. Solids.* **1992**, *145*, 44.

Taula 6: Característiques dels aerogels amb Fe.

AEROGEL	ÀREA SUPERFICIAL (m ² /g)	DENSITAT (g/cm ³)	FASE EN RX	MIDA PARTÍCULA (nm)	Fe (%)	C (%)	H (%)
SiO ₂ -C-Fe(NO ₃) ₃	511	0.64	Fe ₂ O ₃ · ½ H ₂ O ferrihidrita	3	13	7	1
SiO ₂ -I-Fe(OAc) ₂ -MI	890	0.66	γ-Fe ₂ O ₃ maghemita	6*	12.1	7.6	1.6
SiO ₂ -I-Fe(acac) ₂	817	0.08	Fe ₃ O ₄ magnetita	7*	6	-	-

* La mida de partícula es determina per TEM però en aquest cas s'ha determinat a partir de la difracció de raig X en pols.

3.1.1.2.1.- Mesures d'adsorció/desorció de N₂. Mètode BET (Brunauer, Emmet i Teller).

A partir de les mesures d'adsorció i desorció de nitrogen es determina l'àrea superficial. En el cas de l'aerogel SiO₂-C-Fe(NO₃)₃ aquesta és inferior a la resta (**Taula 6**). Pot explicar-se si es té en compte que durant la síntesi del gel corresponent no s'ha realitzat cap rentat amb etanol i per tant, l'aigua no s'ha pogut eliminar i ha quedat a l'interior del gel. Durant l'assecat supercrític aquesta aigua s'evapora ja que les condicions supercrítiques de l'aigua són més elevades i dóna lloc al colapsament d'alguns porus i, per tant, l'àrea superficial disminueix.

3.1.1.2.2.- La densitat.

La densitat es calcula a partir de la massa i el volum dels aerogel. Per calcular-la s'empren aerogels sencers amb una determinada geometria. En aquest cas s'han utilitzat motlles amb forma cilíndrica i per tant els aerogels tenen forma de cilindre. El volum és:

$$V = \text{àrea base} \cdot \text{alçada} \quad \text{àrea de la base} = \pi \cdot r^2$$

Els aerogels obtinguts a partir d'una matriu preparada en dos passos són molt menys densos que la resta (**Taula 6**) tal i com s'ha comentat a la introducció.¹²⁷

3.1.1.2.3.- La Difracció de Raig X en pols.

A partir de la Difracció de Raig X en pols es determina la presència d'estructures cristal·lines en l'aerogel que s'han format a partir del compost de ferro i el tractament realitzat. Els difractogrames obtinguts per aerogels de sílice mostren sempre un pic

ample a la zona de 23-27°. Això pot explicar-se perquè tot i que els aerogels de sílice són materials amorfs presenten una certa regularitat en aquesta estructura amorfa; les distàncies Si-O són relativament constants i en general es formen partícules de SiO₂ que s'organitzen seguint models caracteritzables. L'aparició de pics més estrets que el que apareix a 23-27° ens confirma l'existència de fases cristal·lines. Després d'identificar els pics i comparar-los amb patrons d'estructures cristal·lines que continguin ferro i oxigen de la base de dades disponible a l'ICMAB (JCPDS-ICDD), es comprova com en els tres casos s'ha format òxid de ferro, però en funció del tipus d'aerogel aquest està en fase maghemita, ferrihidrita o magnetita.

La formació d'aquest òxid, en el cas de l'aerogel SiO₂-C-Fe(NO₃)₃ podria explicar-se a partir del diagrama de la **Figura 18**.

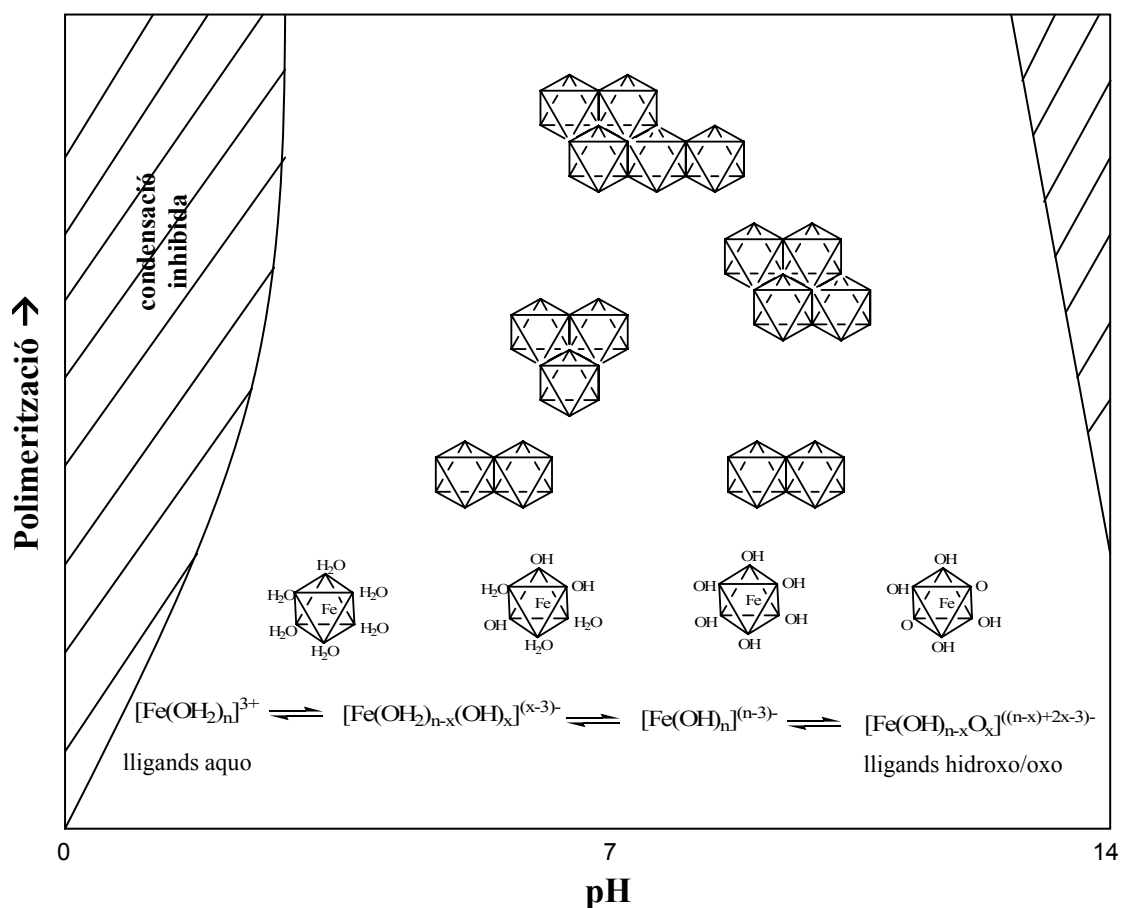


Figura 18: Solvatació dels ions Fe⁺³ per formar complexos i agregats en funció del pH.

La presència d'aigua en la formació del gel SiO₂-C-Fe(NO₃)₃ podria ser la responsable de la formació de la ferrihidrita. Els ions Fe⁺³, que provenen del compost metàl·lic que s'ha afegit a la solució, es solvaten en presència de l'aigua formant complexos

octaèdrics. En funció del pH del sistema aquesta H_2O es substitueix per lligands hidroxó (OH^-) o lligands oxo (O^{2-}), de manera que al final acabem tenint complexos del tipus $[\text{Fe}(\text{OH}_2)_x(\text{OH})_y(\text{O})_z]^{n+}$. Aquests complexos a la vegada s'agreguen entre ells i polimeritzen formant agregats que es situen a l'interior del gel i esdevenen fases cristal·lines durant l'assecat d'aquest gel. Les fases cristal·lines més habituals dels òxids de ferro són la hematita ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$), en la que els oxígens es situen en un apilament hexagonal compacte i el Fe^{+3} ocupa 2/3 dels intersticis octaèdrics, i la magnetita (Fe_3O_4) amb estructura d'espinel·la amb Fe^{+2} i Fe^{+3} ocupant intersticis tetraèdrics i octaèdrics. En el cas de l'aerogel $\text{SiO}_2\text{-C-Fe}(\text{NO}_3)_3$, però, la fase formada és la ferrihidrita ($\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$) tal i com s'observa en el difractograma de raigs X obtingut, amb les 6 línies típiques de la ferrihidrita (**Figura 19**). En aquesta fase els oxígens, els anions hidroxil i les aigües es situen en un apilament hexagonal compacte amb els ions Fe^{+3} ocupant de manera parcial els intersticis octaèdrics. Destacar que a pH rigorosament àcids la formació d'aquests cristalls no pot donar-se.

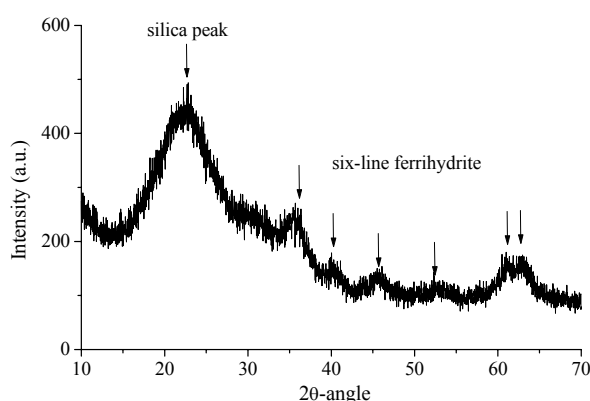


Figura 19: Difractograma obtingut de la difracció de raig X en pols de l'aerogel $\text{SiO}_2\text{-C-Fe}(\text{NO}_3)_3$ en el que s'observen el pic de la sílica i els 6 pics corresponents a la fase ferrihidrita $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$.

Per els altres dos aerogels la formació dels òxids de ferro ha de ser amb un altre mecanisme perquè abans de la introducció dels compostos metàl·lics s'ha realitzat rentats per tal d'eliminar l'aigua. Un possible mecanisme seria el que apareix a la **Figura 20**, en el que el $\text{Fe}(\text{acac})_2$ reacciona amb l'etanol produïnt-se un intercanvi de l'acetilacetonat per un alcòxid. Aquests alcòxids poden reaccionar entre ells i formar ponts oxo que portarien a la formació d'òxids de ferro.

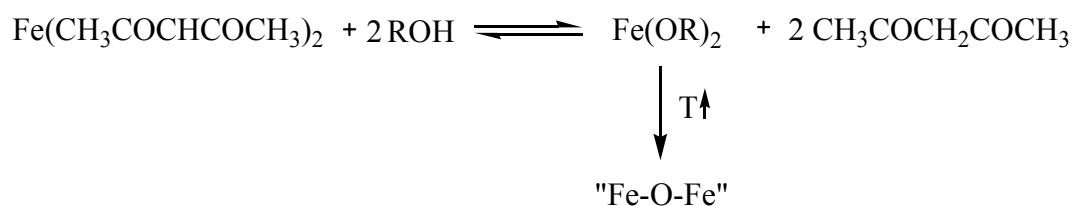


Figura 20: Possible mecanisme per a la formació d'òxids de ferro.

A la literatura també es proposen altres mecanismes per a la formació d'òxids de ferro a partir de compostos metàl·lics on els lligands són menys làbils. Per exemple, Niederberger i col·laboradors¹²⁸ proposen la formació d'un complex entre el $\text{Fe}(\text{acac})_3$ i la benzilamina que porta a la formació d'una imina i de $\text{RFe}(\text{OH})$ que per condensació pot donar òxids de ferro.

En l'aerogel $\text{SiO}_2\text{-I-Fe}(\text{OAc})_2\text{-M1}$ la fase present és la maghemita ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) que s'obté per oxidació de la magnetita (**Figura 21**) i en l'aerogel $\text{SiO}_2\text{-I-Fe}(\text{acac})_2$ la magnetita. En el primer, les condicions en les que s'ha preparat han provocat l'oxidació de tot el Fe^{+2} a Fe^{+3} , que és la forma més estable per aquest metall. En canvi, en el segon aquesta oxidació ha estat parcial i només un part del Fe^{+2} s'ha oxidat a Fe^{+3} . Així doncs s'observa com en funció de les condicions en les que s'ha portat a terme la obtenció de l'aerogel, la naturalesa de l'òxid de ferro és una o una altre.

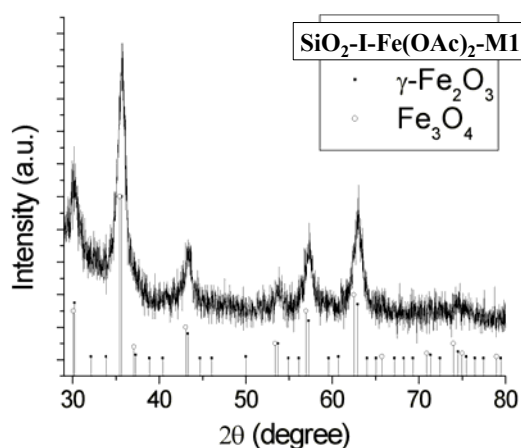


Figura 21: Difractograma obtingut per l'aerogel $\text{SiO}_2\text{-I-Fe}(\text{OAc})_2\text{-M1}$ on s'observa que la fase és maghemita $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$.

¹²⁸ Pinna, N.; Garnweitner, G.; Antonietti, M.; Niederberger, M. *J.Am.Chem.Soc.* **2005**, *127*, 5608.

Per altra banda, a partir de la difracció de raigs X en pols i de l'equació de Scherrer que relaciona l'amplada del pic més intens del difractograma amb la mida de la partícula s'ha determinat la mida de partícula en el cas dels aerogels **SiO₂-I-Fe(OAc)₂-M1** i **SiO₂-I-Fe(acac)₂**. Es comprova com es tracta de nanopartícules força petites (**Taula 6**).

3.1.1.2.4.- La Microscopia Electrònica de Transmissió (TEM).

A partir del TEM s'ha pogut determinar com en el cas de l'aerogel **SiO₂-C-Fe(NO₃)₃** aquests cristalls es troben en forma de nanopartícules amb una mida de 3 nm (**Figura 22**). Aquestes anàlisis s'han realitzat dispersant una mica de pols de l'aerogel en etanol i deixant-ho una estona a l'ultrasons. Una gota d'aquesta solució es deposita en una reixeta de carbó que es deixa assecar, i és el que s'utilitza com a mostra en el TEM.

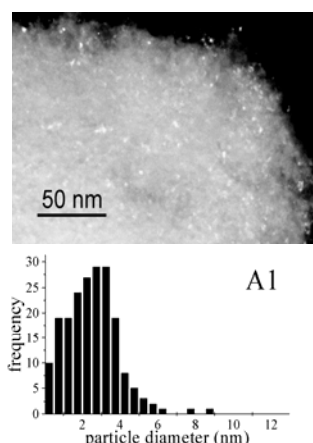


Figura 22: Imatge TEM i distribució de la mida de partícules per l'aerogel **SiO₂-C-Fe(NO₃)₃**

3.1.1.2.5.- Les anàlisis elementals.

Mitjançant l'espectrometria d'absorció atòmica s'ha determinat el contingut en Fe. El càlcul del % en Fe teòric en el cas de l'aerogel **SiO₂-C-Fe(NO₃)₃** es calcula de forma molt aproximada suposant que tot el TEOS s'hidrolitza i es condensa per donar l'estructura formada per cadenes de SiO₂, i que tot el Fe passa a ferrihidrita. Així les espècies presents són: SiO₂ i ferrihidrita que venen del TEOS i del Fe(NO₃)₃ · 9H₂O respectivament.

$$0.09 \text{ mol TEOS} \quad \frac{1 \text{ mol "SiO}_2\text{"}}{1 \text{ mol TEOS}} \quad \frac{60.1 \text{ g}}{1 \text{ mol "SiO}_2\text{"}} = 5.409 \text{ g "SiO}_2\text{"}$$

$$0.018 \text{ mol Fe(NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O} \quad \frac{1 \text{ mol Fe}_2\text{O}_3 \cdot \frac{1}{2} \text{ H}_2\text{O}}{2 \text{ mol}} \quad \frac{168.7 \text{ g}}{1 \text{ mol}} = 1.5183 \text{ g Fe}_2\text{O}_3 \cdot \frac{1}{2} \text{ H}_2\text{O}$$

Pes total = 6.9273 g.

$$0.018 \text{ mol Fe(NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O} \quad \frac{1 \text{ mol Fe}}{1 \text{ mol}} \quad \frac{55.845 \text{ g}}{1 \text{ mol}} = 1 \text{ g Fe}$$

$$\% \text{ Fe} = \frac{1 \text{ g Fe}}{6.9273 \text{ g}} \times 100 = 14.43 \% \text{ Fe}$$

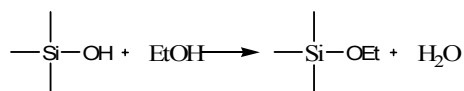
El valor teòric és superior al trobat (13 %, **Taula 6**), però s'hi acosta bastant.

Per als altres dos tipus d'aerogel no s'ha mesurat la quantitat de compost de Fe amb la que s'han impregnat els gels.

La diferència en el contingut de Fe per aquests aerogels obtinguts a partir d'un procés d'impregnació pot venir donada per la diferent solubilitat del complex metàl·lic en etanol. Com més soluble és més Fe podrà depositar-se a l'interior del gel. Això justificaria perquè en el cas del $\text{Fe}(\text{acac})_2$ el valor és inferior.

Per últim també s'ha mesurat el contingut en C i H a través de les anàlisis elementals. En el cas de l'aerogel **SiO₂-I-Fe(acac)₂** aquest no s'ha fet i per això no apareix a la **Taula 6**.

La presència de C i H en els aerogels pot ser deguda a grups etòxid del TEOS que no s'hagin hidrolitzat, o a la reacció de reesterificació⁵ entre grups hidroxil que no han condensat i l'etanol, que té lloc a temperatures elevades, com les que hem utilitzat en l'assecat (**Esquema 13**). Això és una prova de que el valor teòric del % de Fe és molt aproximat.



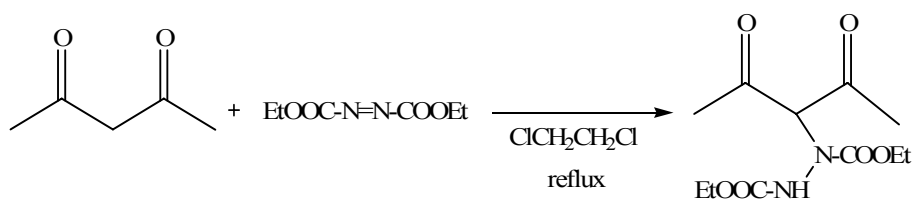
Esquema 13: Reacció de reesterificació que té lloc durant l'assecat.

En cap cas es suposa que aquests elements poden venir dels contraions acetat o acetilacetonat perquè aquests han d'haver descomposat en forma de CO_2 i H_2O durant l'assecat supercrític. A més a més s'observa com en els cas de l'aerogel **SiO₂-I-Fe(OAc)₂-M1** la proporció molar de C respecte H es de 2:5, corresponent a grups etoxi.

3.1.1.3.- Assaig dels aerogels amb Fe com a catalitzadors en addicions de Michael.

S'han assajat els aerogels de sílice nanocomposats amb Fe: **SiO₂-C-Fe(NO₃)₃** i **SiO₂-I-Fe(OAc)₂-M1** en reaccions d'addició de Michael. Aquest tipus de reaccions, com ja s'ha comentat en la introducció, poden ser catalitzades per metalls de transició i, en concret també per sals de Fe (III).

La primera de les reaccions assajades amb l'aerogel **SiO₂-C-Fe(NO₃)₃** és l'addició conjugada entre l'acetilacetona i l'azodicarboxilat de dietil (**Esquema 14**).



Esquema 14: Reacció d'addició conjugada entre l'acetilacetona i l'azodicarboxilat de dietil.

El procediment per dur a terme la reacció s'explica a continuació.

És necessari tallar l'aerogel que es troba en forma de monolit, en trossets petits per tal d'augmentar l'àrea superficial de l'aerogel però a la vegada sense fer-lo pols. Si s'utilitzés l'aerogel en forma de pols la seva recuperació implicaria una filtració de l'aerogel. Aquesta filtració en la que l'aerogel s'asseca a temperatura ambient podria

provocar el colapsament de l'estructura porosa i, per tant, la modificació de la seva estructura. En canvi si l'aerogel està en trossets es pot recuperar per decantació. Si la separació del catalitzador del cru de reacció es porta a terme d'aquesta manera es permet que en tot moment l'aerogel estigui submergit amb el dissolvent i s'evita el seu assecat. Per tal de mantenir aquests trossets ha estat necessari la utilització d'una agitació mecànica.

Per dur a terme la reacció s'introdueixen aquests trossets d'aerogel en la solució formada per acetilacetona i azodicarboxilat de dietil en el sí de dicloroetà, s'escalfa a reflux i s'agita mecànicament. La quantitat introduïda de Fe equival a un 3,7% molar respecte el reactiu limitant, és a dir l'azodicarboxilat de dietil. Després de 72 hores la reacció s'acaba. Es recupera l'aerogel separant-lo del cru de reacció per decantació i es renta unes tres vegades amb el dicloroetà evitant en tot moment que l'aerogel quedi sec del tot. S'ajunten tots els rentats amb el cru de reacció, s'evapora el dissolvent i es recristal·litza el producte amb toluè. S'obté el producte amb un 70 % de rendiment. Es reutilitza el mateix aerogel fins a quatre vegades i s'obtenen uns rendiments del 74, 76, 71 i 80% respectivament després de 72 hores.

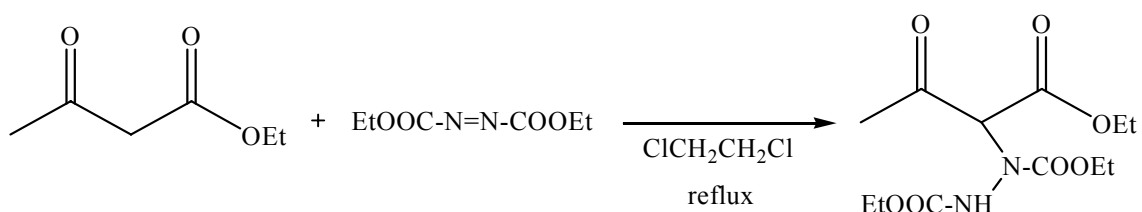
Un paràmetre que cal comentar perquè és molt típic en els catalitzadors immobilitzats sobre un suport sòlid és l'anomenat "leaching". El "leaching" correspon a la migració del metall o espècie metàl·lica de l'interior de l'estructura suport que el manté cap a la dissolució i fa que el material catalític vagi perdent activitat catalítica progressivament i, per tant, cada cop sigui més difícil la seva reutilització. En aquest cas, el "leaching" de l'aerogel en la primera de les reaccions va ser d'un 3%. Això vol dir que un 3% en pes del total de ferro que conté l'aerogel es perd en el cru de reacció. Aquests resultat s'obté després de mesurar el contingut en ferro del cru de reacció mitjançant l'espectroscòpia d'absorció atòmica.

Per altra banda i per comprovar la vertadera activitat catalítica de l'aerogel es realitza la mateixa reacció sense la presència de l'aerogel i es comprova com després de 72 hores s'obté un rendiment de producte final del 20%. Així doncs, la reacció es veu accelerada per la presència de l'aerogel.

Aquesta mateixa reacció s'assaja amb l'aerogel **SiO₂-I-Fe(OAc)₂-M1** obtenint-se rendiments del 74, 83, 78 i 86 % respecte al producte final, després de 20, 20, 15 i 30 hores respectivament i de reutilitzar el mateix aerogel fins a 3 vegades. Per tant, s'ha reduït els temps de reacció i millorat l'activitat de l'aerogel. No obstant, les anàlisis de

“leaching” donen uns valors de 14.6% en Fe en el cru de la primera reacció i 1.16% en el cru de la última reacció. Es perd molt més ferro en la solució amb aquest tipus d'aerogel. L'explicació d'això pot venir donada si tenim en compte el tipus de síntesi que s'ha seguit per obtenir l'aerogel. Mentre que l'aerogel $\text{SiO}_2\text{-C-Fe}(\text{NO}_3)_3$ s'obté per un procés de cogelificació on el ferro s'introdueix dins de la matriu del gel a la vegada que aquest es forma, en l'aerogel $\text{SiO}_2\text{-I-Fe}(\text{OAc})_2\text{-M1}$ el ferro s'introdueix després de la formació del gel. Així en el primer les interaccions metall-matriu es formen en un primer moment i, per tant, el ferro pot quedar més retingut i més estabilitzat dins la matriu.

Després d'aquests resultats es decideix assajar el mateix aerogel $\text{SiO}_2\text{-C-Fe}(\text{NO}_3)_3$ però canviant algun dels dos reactius. Quan es canvia el donador de Michael per l'acetoacetat d'etil (**Esquema 15**), s'obtenen conversions properes al 100% després de 3 dies a reflux i es pot reutilitzar l'aerogel. No obstant, l'adducte de Michael no s'ha pogut aïllar per problemes en la seva purificació. Es comprova també com la reacció sense la presència de l'aerogel (prova del blanc) no evoluciona gens.



Esquema 15: Reacció d'addició de Michael on s'ha canviat el donador de Michael per l'acetoacetat d'etil.

Aquests resultats han donat lloc a la publicació:

[Silica aerogel-iron oxide nanocomposites: recoverable catalysts in conjugate additions and in Biginelli reaction.](#)

Sandra Martínez, Miriam Meseguer, Lluís Casas, Elisenda Rodríguez, Elies Molins, Marcial Moreno-Mañas, Anna Roig, Rosa M. Sebastián i Adelina Vallribera. *Tetrahedron*. **2003**, 59, 1553-1556.

Quan es canvien els acceptors de Michael per l'acrilonitril, la ciclopentenona o la vinilpiridina, en cap dels casos s'observa la formació del producte final.

En el cas de l'addició de Michael entre la 2-etoxicarbonilciclopentenona i la metil vinil cetona s'obté un 50% de rendiment després de 4 dies i a reflux de dicloroetà, condicions en les que la reacció ja té lloc sense la presència de l'aerogel.

Aquests resultats negatius poden explicar-se si es té en compte la naturalesa química que presenta el Fe en aquests aerogels. En tots els casos aquest es troba en forma d'òxid de Fe, mentre que si es mira a la bibliografia l'espècie catalíticament activa per aquests tipus de reaccions és el $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ en la majoria dels casos.

A la literatura apareixen altres catalitzadors heterogenis amb Fe que s'han assajat en aquest tipus de reaccions. A l'any 1982, Fei i Chan¹²⁹ van demostrar com el catalitzador heterogeni format per $\text{Fe}(\text{acac})_3$ ancorat al poliestirè era actiu en les addicions de Michael entre β -dicetones i β -nitroestirens. Van poder reutilitzar el material sense perdre activitat, no obstant els rendiments obtinguts eren moderats. Recentment, Schimizu *et al.*¹³⁰ han preparat un catalitzador heterogeni on el Fe^{+3} està immobilitzat sobre una mica. L'activitat d'aquest catalitzador és superior a la del catalitzador homogeni $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, recuperen el material fins a 4 vegades sense que aquest perdi activitat, però només és actiu quan s'utilitza la metil vinil cetona com a electròfil.

L'aerogel $\text{SiO}_2\text{-C-Fe}(\text{NO}_3)_3$ s'han assajat també en altres reaccions com la diacetil·lació d'aldehids amb anhidrid acètic o la reacció d'acoblament oxidatiu del bromodimetoxibenzè amb sí mateix per donar un derivat bifenílic. Totes dues reaccions apareixen a la bibliografia com a reaccions que poden ser catalitzades per FeCl_3 .¹³¹ No obstant en cap dels casos s'obtenen bons resultats. Mentre que en la reacció d'acoblament oxidatiu no s'observa la formació de producte final, en la reacció de diacetil·lació sí que se n'observa però després de forçar molt les condicions i, per tant, s'abandona aquest estudi. Aquests resultats podrien explicar-se de la mateixa manera que abans, basant-nos en la naturalesa del complex metàl·lic que en el nostre cas sempre és òxid de ferro (III) i no pas FeCl_3 . Altres fenòmens com l'accessibilitat dels substrats pel centre actiu o l'afinitat dels substrats per la sílice poden explicar aquesta no reactivitat.

¹²⁹ Fei, C.P.; Chan, T.H. *Synthesis*. **1982**, 467.

¹³⁰ Schimizu, K.; Miyagi, M.; Kan-no, T.; Kodama, T.; Kitayama, Y. *Tetrahedron Lett.* **2003**, *44*, 7421.

¹³¹ (a) Kochhar, K.S.; Bal, B.S.; Deshpande, R.P.; Rajadhyaksha, S.N.; Pinnick, H.W. *J. Org. Chem.* **1983**, *48*, 1765. (b) Boden, N.; Bushby, R.J.; Lu, Z.; Heeddock, G. *Tetrahedron Lett.* **2000**, *41*, 10117. (c) Bloomer, J.; Zheng, W. *Synth. Commun.* **1998**, *28(11)*, 2087.

Altres reaccions catalitzades per òxids de ferro en aerogels són per exemple la oxidació parcial del metanol descrita per Willey i col·laboradors¹³² o Blanchard i col·laboradors¹³³ assagen també els aerogels d'òxids de ferro en la síntesi de Fischer-Tropsch. Les reaccions estudiades van des de reaccions petroquímiques¹³⁴ fins a aplicacions ambientals com reduccions catalítiques selectives d'òxids de nitrogen.¹³⁵ Totes elles però en fase gas. El nostre treball ha representat un dels primers exemples d'utilització d'aerogels com a catalitzadors recuperables en un medi líquid de reacció.

Per altra banda, tots aquests aerogels de ferro s'ha vist com presenten propietats magnètiques. Per això s'han estudiat com a possibles candidats per l'obtenció d'un material *free-rotor* amb aplicacions com, per exemple, nucli de transformadors. Aquests estudis han estat realitzats a l'Institut de Ciència dels Materials de Barcelona (ICMAB-CSIC).^{124, 126}

¹³² Wang, C.; Willey, R.J. *Catal. Today*. **1999**, *52*, 83.

¹³³ Blanchard, F.; Reymond, J.P.; Pommier, B.; Teichner, S.J. *J. Mol. Catal.* **1982**, *17*, 171.

¹³⁴ Ratnasamy, P.; Kumar, R. *Catal. Today*, **1991**, *9(4)*, 329.

¹³⁵ (a) Seiyama, T.; Arakawa, T.; Matsuda, T.; Takita, Y.; Yamazoe, N. *J. Catal.* **1997**, *48*, 1. (b) Joyner, R.; Stockenhuber, M. *J. Phys. Chem. B.* **1999**, *103*, 5963.

3.1.2.- AEROGELS NANOCOMPOSATS AMB NÍQUEL O PAL·LADI.

AEROGELS DE SÍLICE

3.1.2.1.- Preparació d'aerogels de sílice nanocomposats amb níquel o pal·ladi:



Es decideix preparar aerogels amb Ni o Pd pensant en la gran activitat catalítica que presenten aquests metalls en diversos tipus de reaccions.

S'han preparat els aerogels $\text{SiO}_2\text{-I-Pd(acac)}_2$ i $\text{SiO}_2\text{-I-Ni(acac)}_2$. Els dos aerogels s'obtenen a través d'una impregnació dels gels de sílice, obtinguts per el mètode amb dos passos, amb una solució saturada de Pd(acac)_2 o Ni(acac)_2 en etanol.

S'observa com aquests complexos no són molt solubles en etanol i especialment, en el cas del Pd els gels agafen poca coloració. Per això es decideix provar d'addicionar algun reactiu per tal de millorar la solubilitat i així es com es preparen gels amb Pd seguint el mateix procediment però addicionant el lligand aminoetiltriètoxissilà a la solució de Pd(acac)_2 en etanol. Es comprova com el compost es dissol molt més i els gels queden força més grocs.

S'assequen en les condicions supercrítiques de l'etanol, tal i com s'ha comentat abans, i s'obtenen aerogels negres en els dos casos.

En el cas en el que s'ha addicionat el lligand s'obtenen uns aerogels molt heterogenis, són de color negre però amb capes grises a sobre i, tot i que són monolítics, presenten unes formes molt rares, com si s'haguessin deformat durant l'assecat. Observant aquests resultats pot deduir-se que potser el problema ha estat que el lligand, i potser més ben dit el complex que s'ha format entre el lligand i Pd^{+2} , no ha pogut penetrar a l'interior del gel durant la impregnació, quedant-se a la superfície. Quan s'ha dut a terme l'assecat a aquestes condicions força extremes segurament aquest lligand ha descomposat i per això el gel presenta una capa grisa a sobre i s'ha deformat. Es decideix no analitzar-los ni utilitzar-los.

S'han preparat també els aerogels **SiO₂-I-PdCl₂** i **SiO₂-I-NiCl₂**, a partir dels complexos metàl·lics NiCl₂ i PdCl₂ i seguint el mateix procediment per tal d'avaluar l'efecte del contraí. Primer de tot, es preparen els gels i després s'impregnen amb solucions saturades d'aquests complexos. S'obtenen gels verds en el cas del NiCl₂ i gels marrons en el cas del PdCl₂. La solubilitat d'aquests complexos en etanol continua sent baixa. Després de l'assecat s'obtenen aerogels negres en el cas del Pd i aerogels molt heterogenis per el cas del Ni amb zones blanquinoses i zones grises i, per tant, es decideix no caracteritzar aquests últims.

Després d'observar varies vegades la poca solubilitat dels complexos metàl·lics en etanol es decideix buscar un contraí que augmenti la solubilitat d'aquests. En cap cas es decideix canviar l'etanol per un altre dissolvent, ja que l'estructura dels gels es podria veure fortament modificada; els gels presenten grups -OH que formen ponts d'hidrogen amb l'etanol, i per tant, aquest contribueix a l'estabilització de la seva estructura. Per altra banda si es canvia per metanol, a part que aquest és més tòxic, es produiran moltes reaccions de transesterificació (**Esquema 2**). Per això es planteja dur a terme la preparació dels següents complexos de la **Figura 23**.

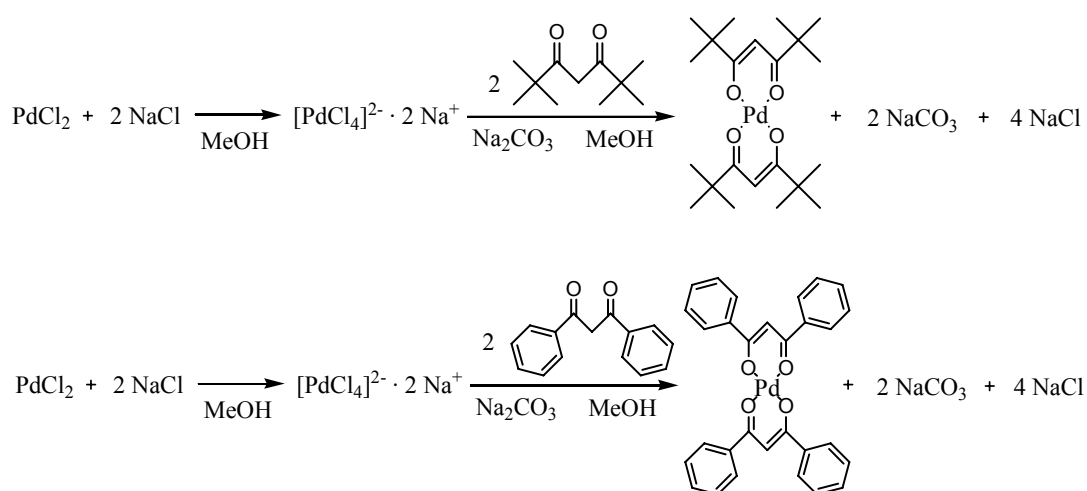


Figura 23: Complexos de Pd (II) preparats.

Amb la presència de cadenes de carboni més llargues es pretén aconseguir augmentar la solubilitat en etanol. No obstant, no va aconseguir-se la síntesi d'aquests complexos, tot

i que en el grup es té força experiència en la preparació de complexos metàl·lics amb compostos β -dicarbonílics.

3.1.2.2.-Caracterització dels aerogels de sílice nanocomposats amb níquel o pal·ladi

Es caracteritzen seguint els mètodes habituals, **Taula 7**.

Taula 7: Propietats dels aerogels de sílice nanocomposats amb Ni o Pd.

AEROGEL	ÀREA SUPERFICIAL (m ² /g)	VOLUM DE PORUS (cm ³ /g)	DENSITAT (g/cm ³)	FASE EN RX	MIDA PARTÍCULA (nm)	METALL (%)	C (%)	H (%)
SiO ₂	890	3.4	0.04	-	-	-	-	-
SiO ₂ -I-Ni(acac) ₂	693	1.6	0.05	fcc-Ni (0)	86 ± 17	6.8	10	2
SiO ₂ -I-Pd(acac) ₂	823	1.6	0.05	fcc-Pd (0)	39 ± 6	3.7	10	2
SiO ₂ -I-PdCl ₂	-	-	0.05	fcc-Pd (0)	-	5.1	-	-

A la **Taula 7** també s'ha inclòs l'aerogel SiO₂. Aquest aerogel s'ha obtingut seguint el mateix procediment que per a la obtenció dels altres, però sense impregnar-se amb metall. S'ha sintetitzat per tal de comparar les seves propietats estructurals amb les dels aerogels impregnats.

3.1.2.2.1.- Mesures d'adsorció/desorció de N₂. Mètode BET.

La forma de les isoterms d'adsorció/desorció de N₂ corresponen a materials principalment mesoporosos, amb corbes de tipus IV (**Figura 24**).

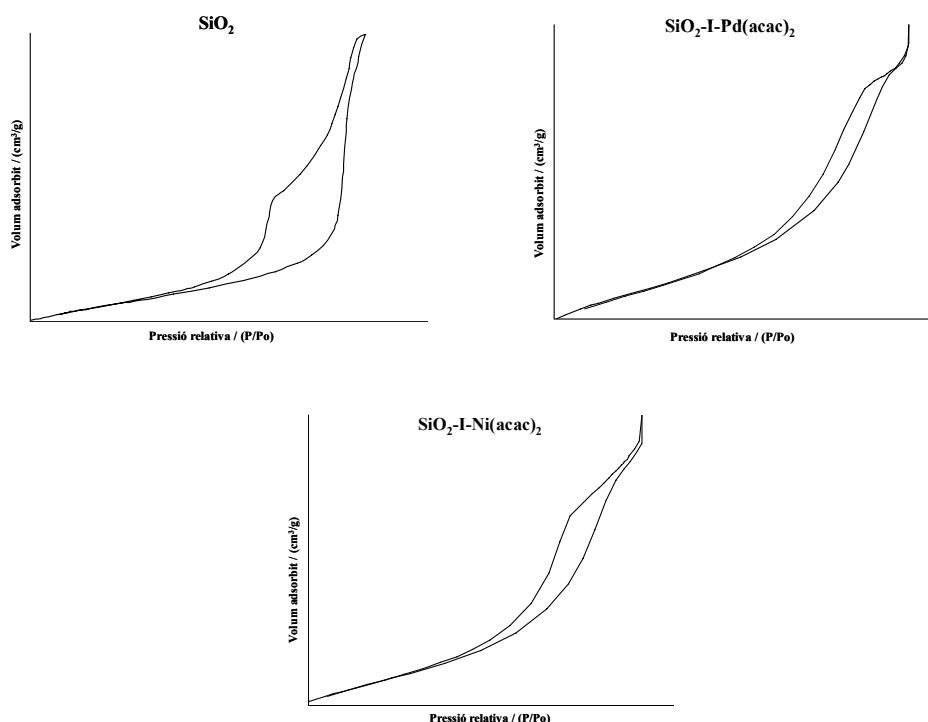


Figura 24: Isothermes d'adsorció/desorció de N₂ dels aerogels **SiO₂**, **SiO₂-I-Ni(acac)₂** i **SiO₂-I-Pd(acac)₂**.

L'àrea superficial és superior per l'aerogel sense metall (**Taula 7**). El fet de despositar un metall a l'interior del gel fa que disminueixi la mida dels porus, ja que el metall passa a ocupar part d'aquests porus i per tant, l'àrea superficial disminueix. En el cas de l'aerogel amb Pd aquesta disminució és menor perquè la quantitat de Pd que s'ha depositat al gel és també inferior. El mateix pot observar-se amb el volum total de porus. Aquest disminueix al depositar-hi el metall. No obstant, tot i depositar-se menys Pd que Ni el volum de porus és el mateix. Aquesta dada està una mica en desacord amb la resta de dades, i és que cal tenir en compte que la tècnica BET utilitzada per obtenir aquestes dades presenta unes certes limitacions. Aquesta tècnica no pot mesurar els microporus o macroporus de l'estructura, i per tant, els valors obtinguts corresponen només a l'estructura mesoporosa de l'aerogel. Una mesura proposada per tal d'avaluar la discordança entre les dades obtingudes i l'estructura real és la que s'obté a partir de la fórmula:

$$V_{\text{porus}} = 1 / \rho_{\text{aerogel}} - 1 / \rho_{\text{SiO}_2}$$

D'aquesta manera s'avalua quin és el volum de porus real, sabent que la $\rho_{\text{SiO}_2} = 2,2 \text{ g/cm}^3$ i mesurant la densitat per un aerogel amb una determinada geometria ben definida. Si el valor del V_{porus} és molt diferent a l'obtingut per la tècnica BET voldrà dir que el material té forces macroporus i/o microporus. No obstant, en aquesta fórmula no es té en compte l'existència de metalls a l'interior de l'aerogel que farà variar més o menys la ρ_{SiO_2} en funció de la seva quantitat i per tant, el valor serà aproximat.

En el cas de l'aerogel **SiO₂-I-Pd(acac)₂** s'ha fet aquest càlcul i s'obté un $V_{\text{porus}}=19 \text{ cm}^3/\text{g}$ que serà el mateix per l'aerogel **SiO₂-I-Ni(acac)₂** ja que tenen la mateixa densitat. Si es compara amb el valor de $1.6 \text{ cm}^3/\text{g}$ obtingut pel mètode BET aquest és força diferent. Per tant, és possible que l'aerogel presenti microporositat i/o macroporositat.

3.1.2.2.2.- La densitat.

S'observa com aquesta és força baixa (**Taula 7**), fet d'esperar si es té en compte que són gels obtinguts a partir d'un procés en dos passos. És igual per tots els aerogels nanocomposats i no gaire més gran que la del l'aerogel sense metall.

3.1.2.2.3.- La Difracció de raigs X en pols.

A partir de la difracció de raigs X en pols es comprova que tant el Ni com el Pd es troben en forma de metall cristal·lí amb una estructura cúbica centrada en les cares (**Figura 25**).

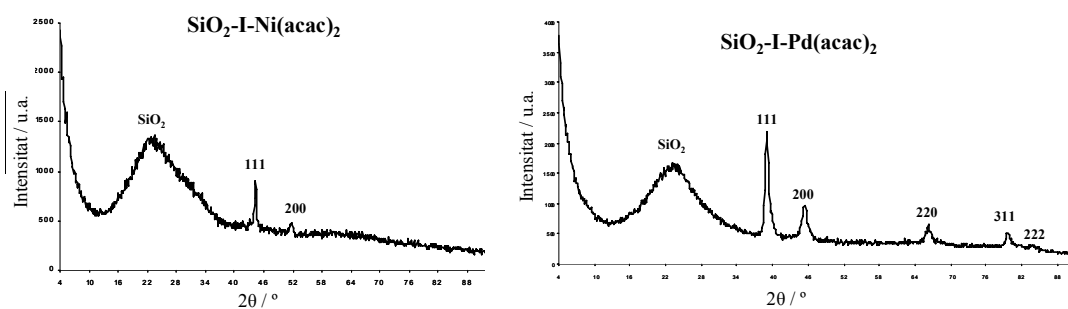
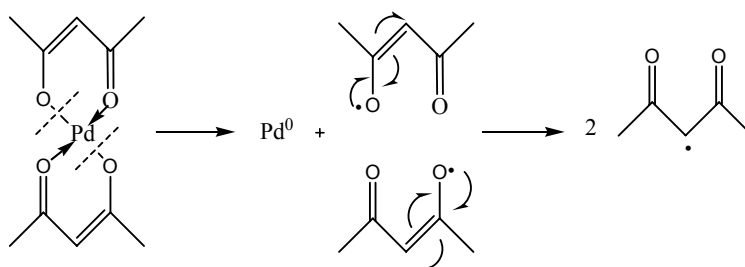


Figura 25: Difractograms obtinguts a partir de la difracció de raigs X en pols.

Per tant, s'ha produït la reducció dels ions M^{+2} a $M(0)$, sense utilitzar cap reductor ni cap procés de reducció. Aquest fenomen és difícil de justificar, sobretot en el cas del Ni, però molts autors donen per vàlid que les condicions en les que té lloc l'assecat supercrític en presència d'etanol són suficientment reductores per produir la reducció d'aquests compostos.¹³⁶ A més en el nostre cas, el contraió acetilacetonat pot actuar com a reductor (**Esquema 16**).



Esquema 16: L'anió acetilacetonat com a reductor del Pd^{+2} .

En el cas de l'aerogel de Pd obtingut a partir del clorur, és a dir l'aerogel $SiO_2-I-PdCl_2$, s'obté un raigs X una mica peculiar (**Figura 26**). S'observen els pics corresponents al Pd(0) cúbic centrat en les cares i per tant, en aquest cas el Pd^{+2} també s'ha reduït sense la presència del contraió acetilacetonat. No obstant aquests pics apareixen desdoblats, fenomen pel que no tenim explicació.

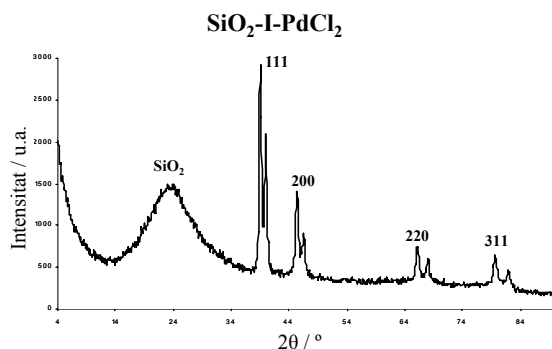


Figura 26: Difractograma de raigs X de l'aerogel $SiO_2-I-PdCl_2$.

Per l'aerogel $SiO_2-I-NiCl_2$ s'ha realitzat el raigs X de la zona blanca més clara i de la zona gris més fosca per separat. S'observa com la zona gris més fosca correspon a Ni(0) cúbic centrat en les cares però per la zona més clara no s'ha pogut determinar a que correspon. No coincideix amb $NiCl_2$, $Ni(acac)_2$, ni cap tipus d'estructura amb Ni(0), NiO, Ni_2O_3 ,... Es comprova com només s'ha reduït una part de l'aerogel, fet d'esperar si

¹³⁶ Heinrichs, B.; Noville, F.; Pirard, J. J. *Catal.* **1997**, *170*, 366.

es té en compte que el Ni^{+2} és més difícil de reduir que el Pd^{+2} i a més en aquest cas no hem utilitzat acetilacetonat com a lligand. Amb aquests resultats es decideix no continuar treballant amb clorurs com a contraions.

3.1.2.2.4.- La Microscopia Electrònica de Transmissió.

Mitjançant la microscopia TEM s'ha pogut determinar que aquests cristalls es troben en forma de nanopartícules amb un diàmetre de 86 ± 17 nm i 39 ± 6 nm per el Ni i el Pd respectivament (**Figura 27**). El Ni forma partícules més grans, per tant amb aquest material hi ha més tendència a que les partícules s'agreguin per formar-ne de més grans.

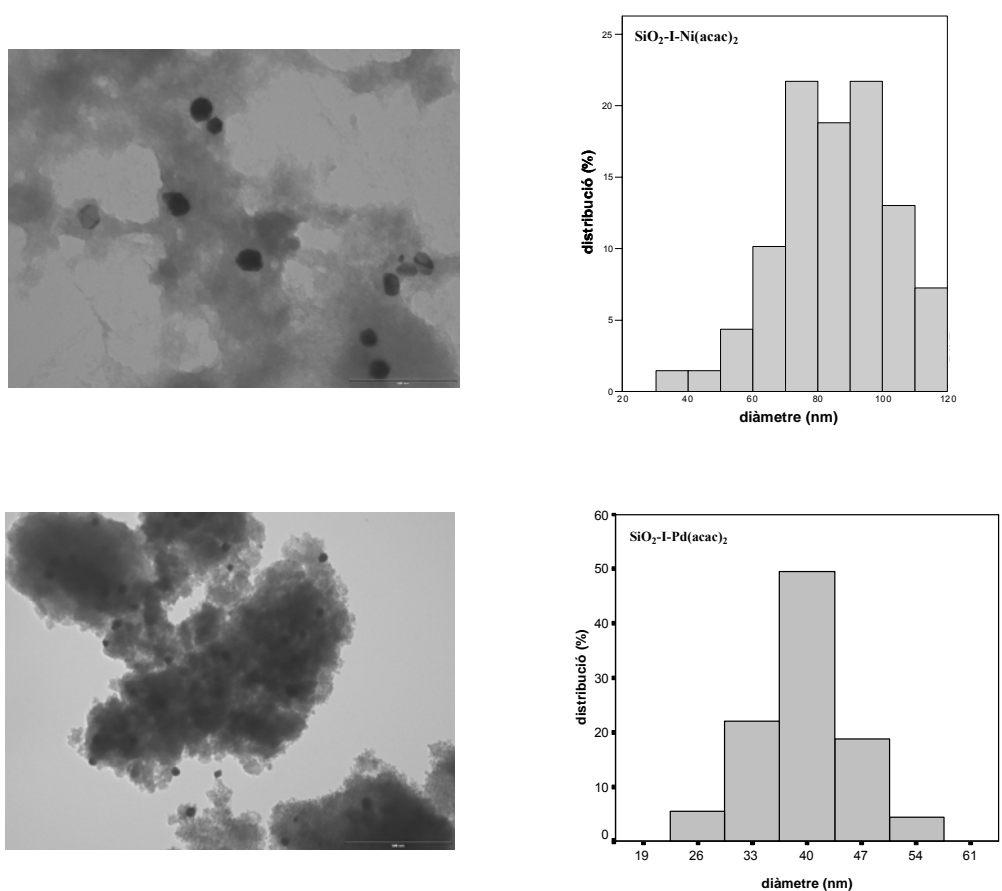


Figura 27: Imatges TEM i distribució de mida de partícules per l'aerogel $\text{SiO}_2\text{-I-Ni(acac)}_2$ (a dalt) i per l'aerogel $\text{SiO}_2\text{-I-Pd(acac)}_2$ (a baix).

Les imatges TEM de l'aerogel $\text{SiO}_2\text{-I-PdCl}_2$ mostra agregats i no nanopartícules metàl·liques (**Figura 28**).

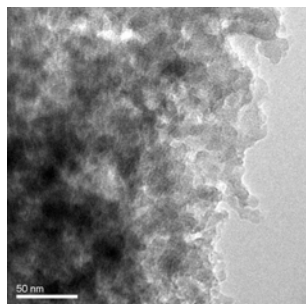


Figura 28: Imatge TEM de l'aerogel $\text{SiO}_2\text{-I-PdCl}_2$.

3.1.2.2.5.- Anàlisis elementals.

El contingut en metall s'ha determinat a través de l'absorció atòmica en el cas del Ni i a partir de la espectroscòpia de plasma d'inducció acoblat (ICP) per el Pd. Es veu com el contingut en metall és més elevat en el cas del Ni, perquè com ja s'ha vist en la preparació dels aerogels era més soluble en etanol. També es comprova la presència de C i H, que concorda bé amb la proporció de C i H que provindria de grups etòxid resultants de la reesterificació durant l'assecat supercrític dels grups hidroxils que no hagin condensat durant l'obtenció del gel.

3.1.2.2.6.- L'espectroscòpia d'infrarroig.

També s'ha realitzat l'espectroscòpia d'infrarroig pels aerogels. En tots els espectres obtinguts pels aerogels de sílice s'observen els pics corresponents als enllaços presents en l'esquelet silícic: Si-O i Si-OH i els pics corresponents als enllaços H-Csp^3 dels grups etoxi (**Taula 8**).

nombre d'ona (cm^{-1})	grup de vibració	modes
3200-3400	Si-OH	estirament (ν)
1200-1000	Si-O-Si	estirament (ν)
950-982	Si-OH	deformació (δ)
780-800	Si-O-Si	deformació (δ)
2850-2990	C-H	estirament (ν)

dels grups -OEt

Taula 8: Bandes a l'IR típiques per als aerogels de sílice.

També s'ha observat com l'aerogel $\text{SiO}_2\text{-I-Ni(acac)}_2$ presenta propietats magnètiques i s'orienta en presència d'un imà.

3.1.2.3.- Preparació d'aerogels de sílice nanocomposats amb níquel o pal·ladi:

$\text{SiO}_2\text{-I-Pd(acac)}_2\text{-bis}$ i $\text{SiO}_2\text{-I-Ni(acac)}_2\text{-bis}$

Per avaluar la reproduïbilitat dels resultats obtinguts per els aerogels $\text{SiO}_2\text{-I-Ni(acac)}_2$ i $\text{SiO}_2\text{-I-Pd(acac)}_2$ s'ha repetit la síntesi seguint exactament els mateixos passos i s'han obtingut uns aerogels que anomenem amb el nom bis darrera, amb les següents característiques (**Taula 9**).

Taula 9: Caracterització dels aerogels.

AEROGEL	DENSITAT (g/cm ³)	FASE EN RX	METALL (%)
$\text{SiO}_2\text{-I-Ni(acac)}_2\text{ bis}$	0.05	fcc-Ni (0), hex-Ni(0) i altres	9.6
$\text{SiO}_2\text{-I-Pd(acac)}_2\text{ bis}$	0.04	fcc-Pd (0)	3.6

Es comprova com, en el cas del Pd els resultats són reproduïbles, mentre que en el cas del Ni no ho són tant. El difractograma de raig X mostra més pics dels corresponents al Ni(0) amb una estructura cúbica centrada en les cares. Una part d'ells s'identifiquen com a Ni(0) amb una estructura hexagonal però hi ha uns quants pics que no es poden identificar amb cap espècie de Ni present a la base de dades JCPDS-ICDD. Pel que fa al contingut de metall aquest ha augmentat.

En el cas de l'aerogel $\text{SiO}_2\text{-I-Pd(acac)}_2\text{ bis}$ s'ha visualitzat la seva superfície mitjançant el Microscopi de Forces Atòmiques (AFM). Amb aquesta tècnica s'evalua la topografia de la superfície. La Microscopia de Forces Atòmiques és un instrument mecànic-òptic capaç de detectar forces de l'ordre de nanonewtons. Està format per una sonda o una punta cristal·lina de forma piramidal a la qual se li acobla un llistó microscòpic d'uns 200 μm de longitud, molt sensible a l'efecte de les forces. La força atòmica pot detectar-se quan la punta està molt propera a la superfície de la mostra. Llavors és possible registrar la petita flexió del llistó mitjançant un raig làser reflexat a la part posterior. Un

sistema auxiliar piezoelectrònic desplaça la mostra tridimensionalment, a la vegada que la punta va passant per la superfície ordenadament. Tots els moviments són controlats per un ordinador. Aquest tipus de microscopia presenta avantatges sobre la Microscopia d'Escombrat Electrònic SEM. Pot detectar materials de fins a 1 nm de mida, proporciona un perfil de la superfície en 3 dimensions i permet treballar sota atmosfera d'aire. En canvi amb la microscopia SEM el límit de detecció són uns 100 nm, les imatges són en 2 dimensions i s'ha de treballar sota buit. No obstant, la microscopia AFM és més lenta i proporciona imatges de μm^2 en comparació a les imatges de mm^2 que proporciona la SEM.

A la **Figura 29** apareixen les imatges obtingudes per AFM, on pot observar-se la porositat del material. En la última figura es representa la profunditat de la cavitat que es mostra a la imatge del costat on la línia verda ens indica el recorregut representat al gràfic en nanometres. Aquesta cavitat té una profunditat d'uns 150 nm.

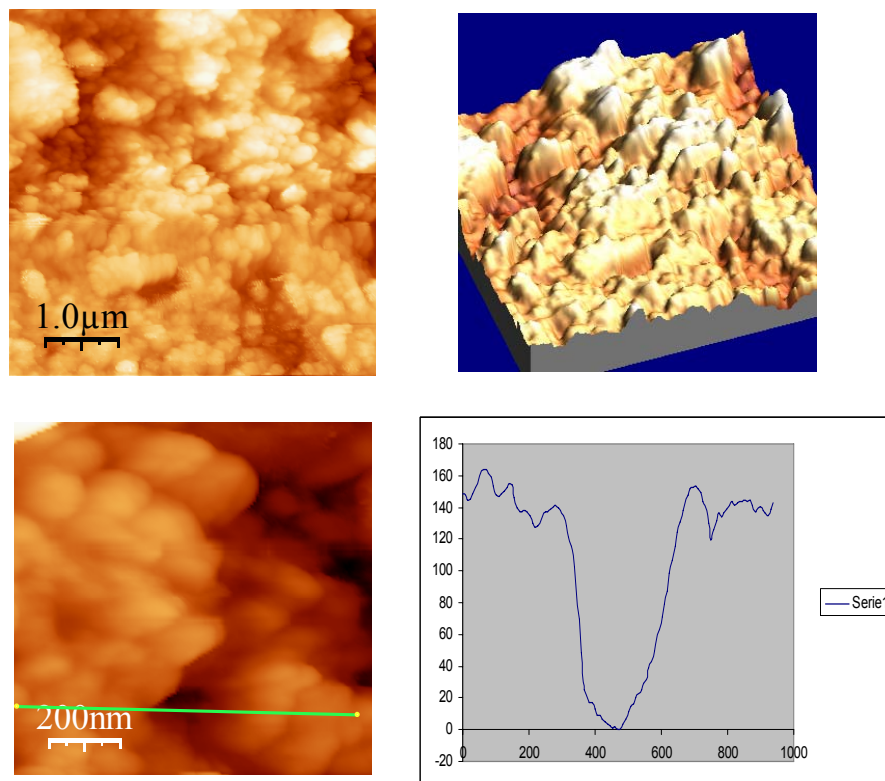


Figura 29: Imatges obtingudes amb el Microscopi de Forces Atòmiques AFM de l'aerogel $\text{SiO}_2\text{-I-Pd(acac)}_2\text{-bis}$.

3.1.2.4.- Preparació d'aerogels de sílice nanocomposats amb manganès o coure:

$\text{SiO}_2\text{-I-Mn}(\text{acac})_2$ i $\text{SiO}_2\text{-I-Cu}(\text{acac})_2$

Paral·lelament a la síntesi d'aerogels de sílice amb Ni i Pd s'ha preparat aerogels amb altres metalls com el Mn i el Cu. No obstant, els resultats no són molt bons (**Taula 10**).

Taula 10: Caracterització dels aerogels amb Mn i Cu

AEROGEL	ÀREA SUPERFICIAL (m ² /g)	VOLUM DE PORUS (cm ³ /g)	DENSITAT (g/cm ³)	FASE EN RX	METALL (%)	C (%)	H (%)
$\text{SiO}_2\text{-I-Mn}(\text{acac})_2$	524	1.3	0.05	?	13.4	10	2
$\text{SiO}_2\text{-I-Cu}(\text{acac})_2$	860	1.9	0.05	Cu ₂ O cúbic (zona taronja)	0.4	9	2

Els aerogels $\text{SiO}_2\text{-I-Cu}(\text{acac})_2$ obtinguts són molt heterogenis; mostren una zona verda i una altra zona taronja-marró majoritària. A través de la difracció de raig X es determina que en les zones taronja-marró aquest Cu es troba en forma de Cu₂O amb una estructura cúbica. Les zones verdes no donen cap pic al difractograma de raigs X. El difractograma de l'aerogel $\text{SiO}_2\text{-I-Mn}(\text{acac})_2$ mostra uns pics que no coincideixen amb cap dels patrons d'espècies amb Mn de la base de dades de l'ICMAB, JCPDS-ICDD.

Les imatges obtingudes per microscopia TEM mostren estructures agregades sense la presència de partícules (**Figura 30**).

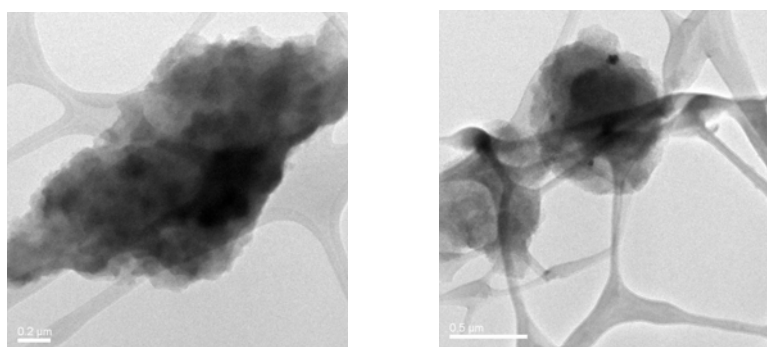


Figura 30: Imatges TEM dels aerogels $\text{SiO}_2\text{-I-Mn}(\text{acac})_2$ (esquerra) i $\text{SiO}_2\text{-I-Cu}(\text{acac})_2$ (dreta) on s'observen agregats.

3.1.2.5.- Assaig de l'aerogel $\text{SiO}_2\text{-I-Ni(acac)}_2$ en addicions de Michael i altres reaccions.

És conegut que els complexos de Ni són bons catalitzadors de la reacció de Michael, tot i que només s'ha estudiat en els cas d'espècies de Ni(II).¹³⁷ Per això es decideix estudiar l'activitat catalítica d'aquests aerogels en aquest tipus de reaccions.

S'assaja la mateixa reacció de Michael que s'ha assajat per als aerogels amb Fe; la reacció entre l'acetilacetona i l'azodicarboxilat d'etil sota les mateixes condicions, a reflux de dicloroetà. S'obtenen uns rendiments del 45%, 54%, 72% i 55% després de 10, 18, 23 i 16 hores respectivament i de reutilitzar el mateix aerogel fins a 3 vegades. En tots els casos s'ha seguit l'evolució de la reacció a través de la ¹HMRN i s'ha parat la reacció quan s'observa la desaparició de tot l'azodicarboxilat de dietil.

L'anàlisi del "leaching" en la primera i última reacció dóna uns valors de 9.7 i 0.76 % respectivament. El "leaching" obtingut en la primera reacció és força elevat i comparable amb l'obtingut per l'aerogel $\text{SiO}_2\text{-I-Fe(OAc)}_2$ que també s'ha preparat a partir d'un procés d'impregnació.

Quan es canvia l'acceptor de Michael per altres com: l'acrilonitril o l'acrilat d'etil, la reacció no evoluciona.

Alguns exemples que apareixen a la literatura de catalitzadors heterogenis en reaccions de Michael amb Ni es comenten a continuació. Laszlo *et al.*¹³⁸ immobilitzen el Ni en montmorillonites i combinant-ho amb FeCl_3 demostren com és un bon sistema catalític. No obstant no parlen de la seva reutilització. En el nostre grup també s'ha assajat l'activitat catalítica del complex format entre el Ni i bases de Schiff perfluorades derivades del salicilaldehid en sistemes bifàsics orgànic-fluorat, tal i com s'ha comentat en la introducció. La solució fluorada pot recuperar-se i reutilitzar-se varies vegades, però s'observa la pèrdua d'activitat.¹³⁹

També s'assaja aquest aerogel en reaccions de Mizoroki-Heck i Suzuki sense observar-se la formació del producte en cap dels casos.

¹³⁷ (a) Christoffers, J. *Eur. J. Org. Chem.* **1998**, 1259. (b) Comelles, J.; Moreno-Mañas, M.; Vallribera, A. *Arkivoc.* **2005**, 207.

¹³⁸ Laszlo, P.; Montaufier, M.; Randriamahefa, S. *Tetrahedron Lett.* **1990**, 31, 4867.

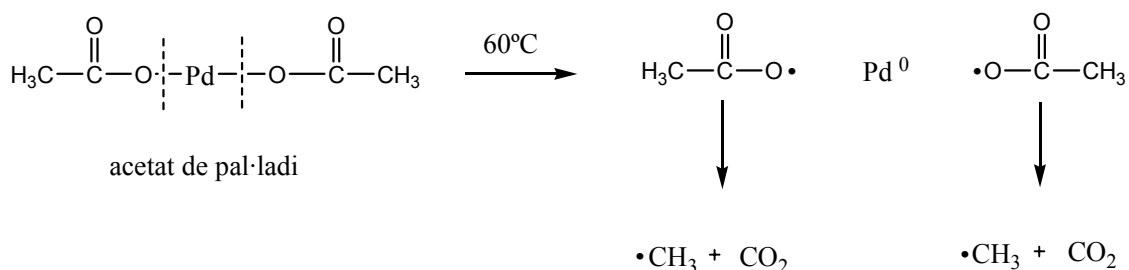
¹³⁹ Meseguer, M.; Moreno-Mañas, M.; Vallribera, A. *Tetrahedron Lett.* **2000**, 41, 4093.

Altres reaccions assajades a la literatura amb aerogels que contenen Ni són per exemple les reaccions d'hidrogenació.¹⁴⁰

AEROGELS ORGÀNICS I DE CARBÓ

3.1.2.6.- Preparació d'aerogels orgànics i de carbó nanocomposats amb níquel o pal·ladi: Carbó-I-Ni(NO₃)₂ , Orgànic-I-Pd(OAc)₂ i Carbó-I-Pd(OAc)₂.

S'obtenen a partir de la impregnació amb una solució de Ni(NO₃)₂·6H₂O o Pd(OAc)₂ en acetona dels gels orgànics obtinguts a partir de la polimerització d'un derivat del resorcinol, l'àcid 2,4-dihidroxibenzoic amb el formaldehid. En aquest cas, pel Ni s'ha utilitzat el nitrat com a contraió seguint el mètode descrit per Baumann i col·laboradors,¹⁴¹ i pel Pd s'ha utilitzat l'acetat de Pd perquè a part de ser una sal comercial, l'anió acetat també presenta propietats reductores, podent reduir el Pd⁺² a Pd(0) (**Esquema 17**).

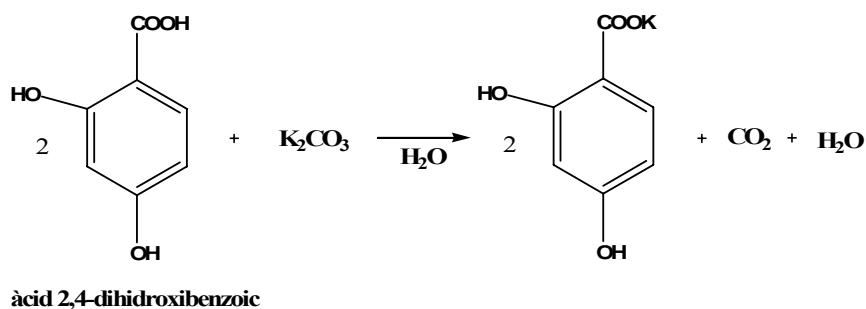


Esquema 17: L'anió acetat com a agent reductor.

En la obtenció d'aquests aerogels el primer pas és la formació de la sal potàssica de l'àcid 2,4-dihidroxibenzoic a través de la reacció amb el carbonat potàssic. S'agita fins que es dissol tot el carbonat, punt en el que el pH passa a ser neutre (**Esquema 18**).

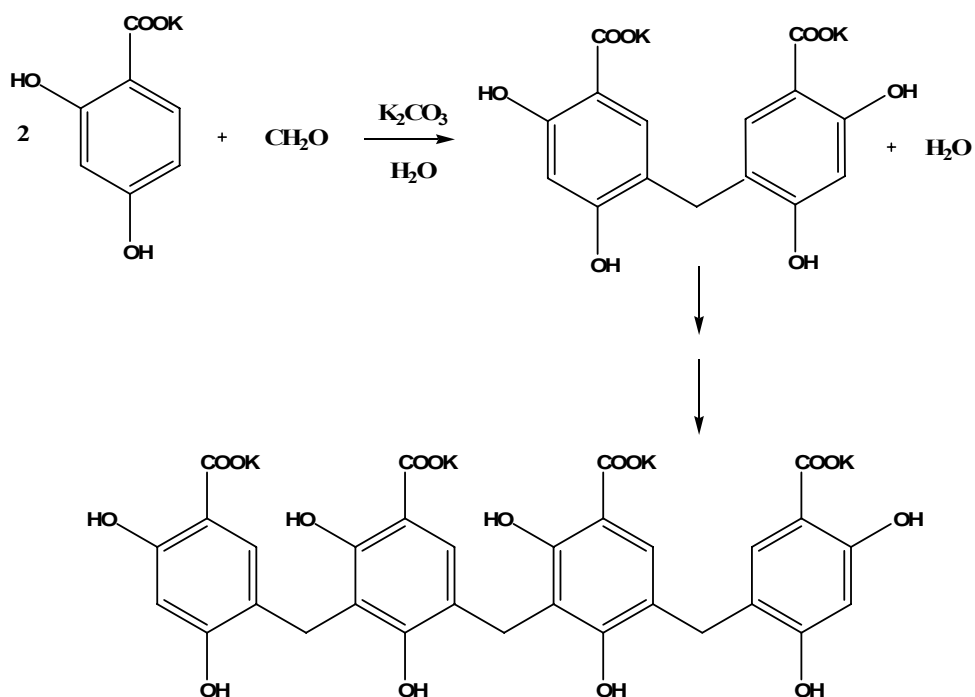
¹⁴⁰ Calvino, J.J.; Cauqui, M.A.; Cifredo, G.; Rodriguez-Izquierdo, J.M.; Vidal, H. *J. Sol-Gel Sci. Techn.* **1994**, 2, 831.

¹⁴¹ Baumann, T. F.; Fox, G.A.; Satcher Jr., J.H. *Langmuir*. **2002**, 18, 7073.



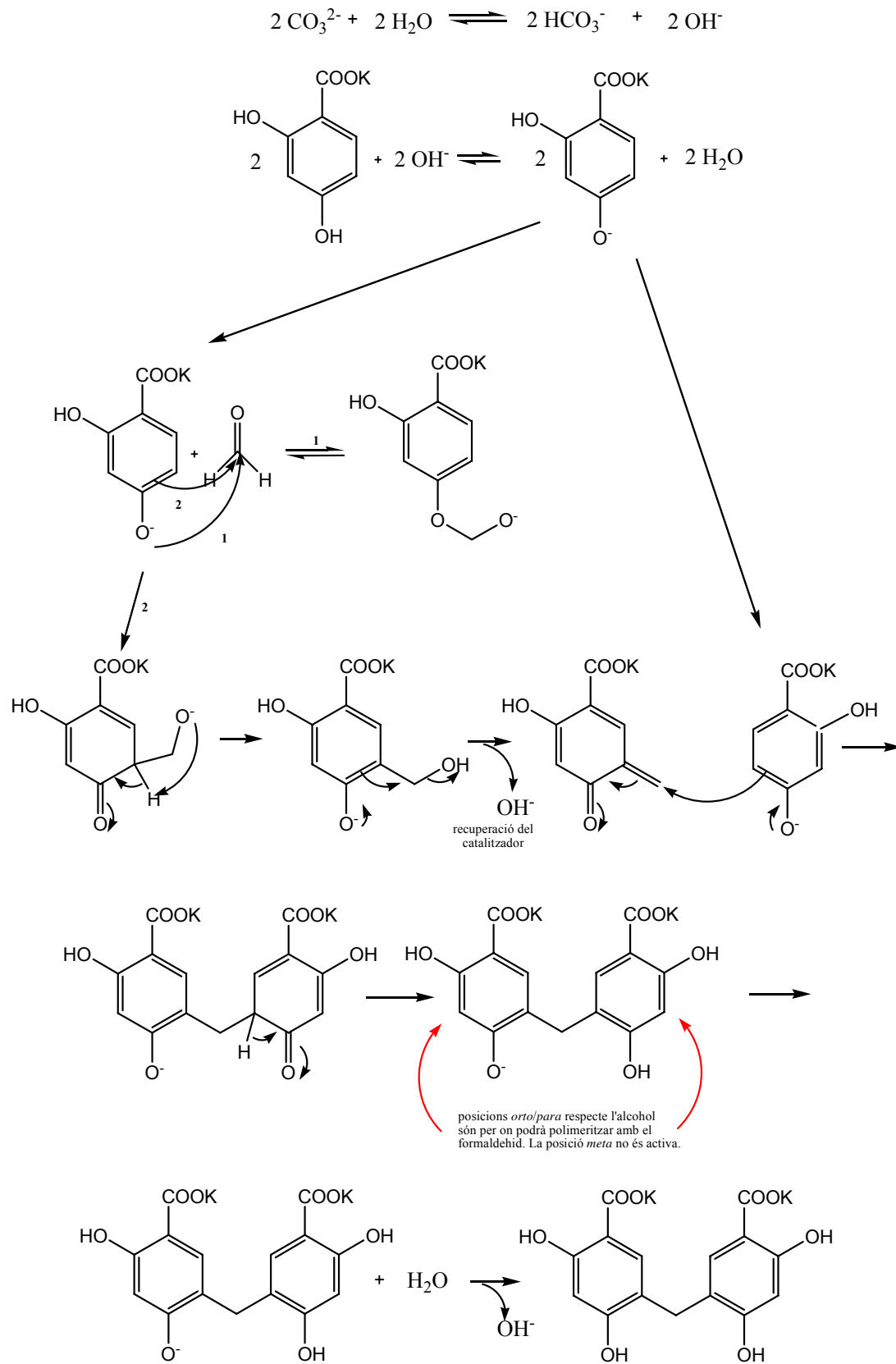
Esquema 18: Formació de la sal potàssica de l'àcid 2,4-dihidroxibenzoic.

D'aquesta manera quan s'introdueixi el compost metàl·lic, el metall podrà intercanviar-se amb el potassi i passarà a estar unit fortament a la matriu, mitjançant un enllaç iònic. A continuació es porta a terme la formació del gel a través de la polimerització del 2,4-dihidroxibenzoat potàssic amb el formaldehid i en presència de carbonat potàssic com a catalitzador (**Esquema 19 i 20**).



Esquema 19: Reaccions de polimerització que tenen lloc en la formació del gel orgànic.

Mecanisme:



Esquema 20: Mecanisme de polimerització

Després d'agitar la solució es deposita en vials de vidre que es tapen i es diexen reposar perquè gelifiquin a temperatura ambient i a 70°C. A continuació i després de treure'ls dels vials i rentar-los amb acetona, s'impregnen amb una solució de $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ o $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ en acetona. S'utilitza l'acetona perquè els compostos metàl·lics són més solubles en acetona. En aquesta fase té lloc l'intercanvi iònic del K^+ per el Ni^{+2} o el Pd^{+2} (**Figura 31**). Així s'aconsegueix que el metall estigui unit a la matriu de l'aerogel i mitjançant un enllaç iònic. A la vegada també s'aconsegueix que aquest metall estigui ben dispers per tota l'estructura, ja que cada unitat del dihidroxibenzoat pot enllaçar-se al metall.

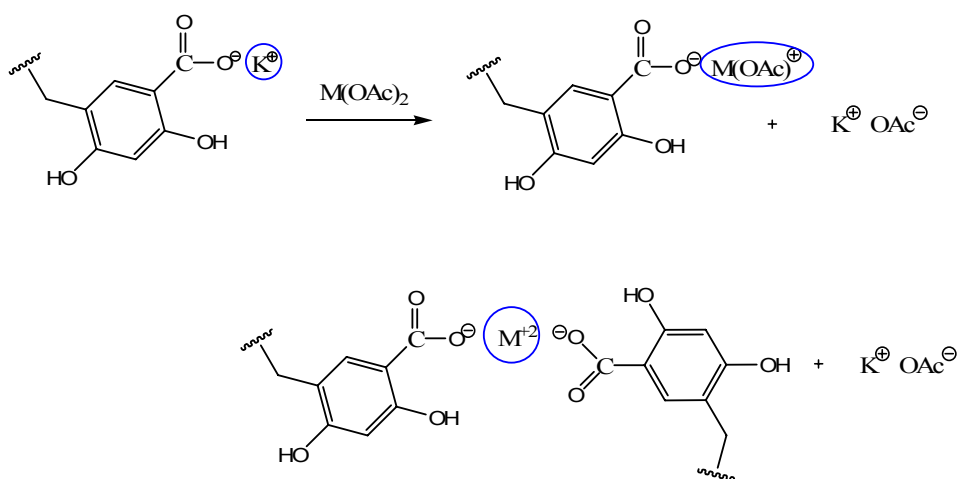


Figura 31: Intercanvi iònic entre el K^+ i el M^{+2} que es dona durant la impregnació.

Els gels es renten amb acetona, per tal d'eliminar les restes de K^+ , NO_3^- o OAc^- que han quedat en el gel després de l'intercanvi, així com la part de compost metàl·lic que no s'hagi unit a la matriu. S'assequen en les condicions supercrítiques del CO_2 . En aquest cas l'assecat dels gels es realitza a baixa temperatura per tal de mantenir la matriu orgànica.

Aquest tipus d'assecat s'ha dut a terme a la planta petita de fluids supercrítics de l'ICMAB controlant en tot moment les diverses variables (**Figura 32**).



Capacitat	300ml
Pressió màxima	227 bar
Temperatura màxima	150 °C
Cabal màxim	2,2 l/h

Figura 32 : Planta petita d'assecat supercrític de MATGAS.

Per realitzar aquest assecat es depositen els aerogels en unes caixetes fetes amb filferros i recobertes amb paper de filtre que es depositen a l'interior de l'autoclaui el qual es troba ple d'acetona i es tanca bé el sistema. A continuació és necessari realitzar un intercanvi de l'acetona per CO₂ líquid, de manera que a l'interior del autoclaui només hi quedi CO₂ líquid i per això és imprescindible que el dissolvent i el CO₂ líquid siguin miscibles, en el nostre cas sí ho són. El procés s'inicia introduint CO₂ i s'augmenta la pressió fins a uns 90 bar. Llavors s'obre la vàlvula de sortida, controlant sempre que la pressió no baixi a través de la vàlvula de control, i s'inicia el procés d'intercanvi durant unes 2 hores, temps necessari perquè es substitueixi tota l'acetona per CO₂. Quan es comprova que ja no surt més acetona s'atura l'intercanvi. Es tanca la vàlvula de sortida i s'augmenta la temperatura fins a una temperatura superior a la crítica del CO₂, en aquest cas T = 45 °C, fet que porta un augment de la pressió fins a aproximadament 130 bar. Es deixa el sistema en aquestes condicions durant 12 hores, temps durant el qual té lloc l'assecat. Per finalitzar el procés es despressuritza el sistema poc a poc i finalment es refreda fins a temperatura ambient. Així és com s'obtenen els aerogels orgànics **Orgànic-I-Pd(OAc)₂** amb un color fosc.

A continuació i per tal d'obtenir els aerogels de carbó, és necessari portar a terme la piròlisi dels aerogels orgànics sota atmosfera inerta, en el nostre cas sota atmosfera de N_2 . És important evitar la presència d' O_2 perquè sinó l'aerogel descomposaria en forma de CO_2 i H_2O i per tant el destruiríem. Per això es depositen uns quants aerogels orgànics en un crisol de quars, es posen en un forn tubular pel qual es fa passar un flux de N_2 i s'escalfen fins a $1050^\circ C$, seguint el programa següent: s'escalfa el forn de $25^\circ C$ a $250^\circ C$ a una velocitat de $200^\circ C$ per hora, es manté a $250^\circ C$ durant 2 hores, s'augmenta la temperatura fins a $1050^\circ C$ a una velocitat de $200^\circ C$ per hora, es deixa a aquesta temperatura durant 3 hores i finalment es disminueix la temperatura fins a temperatura ambient. Així és com s'obtenen els aerogels de carbó **Carbó-I-Ni(NO₃)₂** i **Carbó-I-Pd(OAc)₂**.

3.1.2.7.- Caracterització dels aerogels Carbó-I-Ni(NO₃)₂, Orgànic-I-Pd(OAc)₂ i Carbó-I-Pd(OAc)₂.

Els aerogels es caracteritzen amb les tècniques habituals (**Taula 11**).

Taula 11 : Propietats dels aerogels.

AEROGEL	ÀREA SUPERFICIAL (m ² /g)	VOLUM DE PORUS (cm ³ /g)	DENSITAT (g/cm ³)	FASE EN RX	MIDA PARTÍCULA (nm)	METALL (%)
Orgànic	280	1.3	0.4	amorf	-	-
Carbó	514	1.5	0.4	amorf	-	-
*Carbó-I-Ni(NO ₃) ₂	572	1.1	0.6	fcc-Ni(0), fcc-NiO	agregats	19
*Carbó-I-Pd(OAc) ₂ (1)	408	0.8	0.9	fcc-Pd(0)	27 ± 8	46
Carbó-I-Pd(OAc) ₂ (2)	422	0.9	0.8	fcc-Pd(0)	19 ± 4	35
Orgànic-I-Pd(OAc) ₂ (2)	464	2.0	0.3	amorf	12 ± 7	No avaluat
Orgànic-I-Pd(OAc) ₂ (3)	386	1.4	0.3	amorf	8 ± 2	21

*Aquests aerogels han estat preparats pel Dr. Cosmin Cotet durant la seva estada a l'ICMAB-CSIC. La resta d'aerogels han estat preparats gràcies a la col·laboració amb l'ICMAB i especialment amb la doctoranda Laura Martín Sánchez.

Els números entre parèntesis indiquen que són diferents lots preparats per un materix tipus d'aerogel.

Els aerogels **Orgànic** i **Carbó**, són aerogels que han estat sintetitzats sense metall i per tal de comparar les seves propietats estructurals amb les dels aerogels homòlegs però amb metall.

3.1.2.7.1.- Mesures d'adsorció/desorció de N₂.

S'observa com l'àrea superficial en el cas de l'aerogel **Orgànic** és molt inferior a la resta dels aerogels (**Taula 11**). L'assecat supercrític del gel a partir del qual s'obté, produeix el colapsament d'una part dels porus del gel i en disminueix la seva àrea superficial. En canvi, en els cas dels aerogels **Orgànic-I-Pd(OAc)₂ (2)** i **Orgànic-I-Pd(OAc)₂ (3)**, del 2n i 3r lot respectivament, la presència del Pd és com si hagués reforçat l'estructura del gel de manera que durant l'assecat no es produeix un colapsament tant gran, fet que es tradueix en una àrea superficial major.

L'àrea superficial de l'aerogel **Carbó** és superior a la de l'aerogel **Orgànic (Taula 11)**, perquè la piròlisi a 1050 °C produeix la descomposició parcial de la matèria orgànica, i la xarxa formada per C, H i O passa a estar formada només per C. El C es manté perquè aquesta piròlisi es realitza sota atmosfera de N₂. Això fa que es crein moltes vacants que donen lloc a la formació de nous porus, principalment de l'ordre de microporus, i, per tant, s'augmenta l'àrea superficial. No obstant aquest augment de l'àrea superficial no s'observa en els aerogels nanocomposats en el pas d'aerogel orgànic a aerogel de carbó. Pel que fa al volum de porus en el pas d'aerogel **Orgànic** a aerogel **Carbó** s'observa un petit augment d'aquest, mentre que en els aerogels dopats, es produeix una disminució d'aquest valor. No obstant, aquesta disminució és major si es compara amb la disminució observada en l'àrea superficial. Cal tenir en compte que en el cas de l'àrea superficial es té en compte el radi al quadrat dels porus, mentre que el volum és té en compte el radi dels porus al cub. Així doncs un canvi en el radi del porus afectarà més al volum que a l'àrea superficial.

3.1.2.7.2.- La densitat.

El canvi més notable s'observa quan es compara la densitat dels aerogels nanocomposats amb Pd orgànics amb els de carbó. Aquesta augmenta bastant arribant a valors fora del rang de densitats típiques dels aerogels (**Taula 11**). No obstant es

consideren aerogels perquè provenen d'aerogels. Aquest augment en la densitat ve donat per la contracció durant la piròlisi de l'aerogel orgànic, tal i com s'ha comentat anteriorment.

A la **Figura 33** s'aprecia l'aspecte físic que presenten els aerogels en els diferents estats, podent-se comprovar la contracció que experimenten amb l'assecat supercrític i el tractament tèrmic per pirolitzar-los.

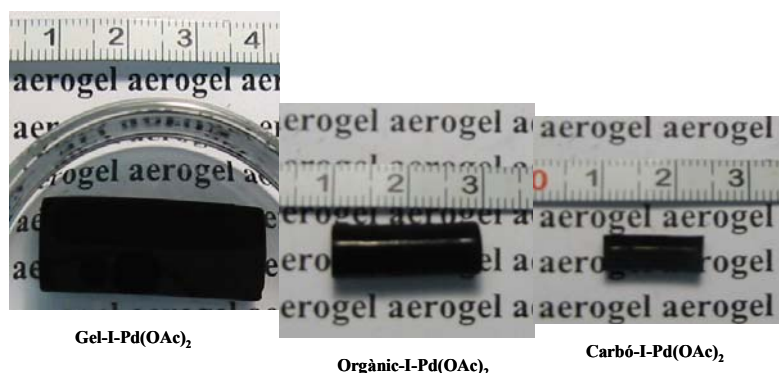


Figura 33: Aspecte físic dels gels-aerogels amb Pd.

3.1.2.7.3.- Mesures de difracció de raigs X en pols.

Mitjançant aquesta tècnica es determina en quina forma es troba el Ni o el Pd en el cas dels aerogels de carbó (**Figura 34**). En l'aerogel **Carbó-I-Ni(NO₃)₂** el Ni es troba en dues formes cristal·lines diferents: en forma de Ni(0) amb una estructura cúbica centrada en les cares i en forma d'òxid de Ni (II) (NiO) amb estructura cúbica centrada en les cares. En els aerogels **Carbó-I-Pd(OAc)₂** el Pd està en forma de Pd(0) en estructura cúbica centrada en les cares. Per tant, en els dos casos el M⁺² s'ha reduït a M(0) i en el cas del Ni aquesta reducció ha estat parcial, fet d'esperar ja que el potencial estàndard de reducció del Ni⁺² és més negatiu que el del Pd⁺² i, per tant, és més difícil reduir-lo. Aquest fenomen es dona durant la piròlisi i ha estat observat per altres autors.¹⁴²

En els altres aerogels els difractograms de raigs X no mostren cap pic. Per això es realitza la microscopia TEM, i així s'assegura la presència o absència de partícules cristal·lines que potser per la seva mida petita no poden ser detectades per la difracció de raigs X.

¹⁴² (a) Baumann, T.F.; Satcher Jr., J.H. *Chem. Mater.* **2003**, *15*, 3745. (b) Fu, R.F.; Baumann, T.F.; Cronin, S.; Dresselhaus, G.; Dresselhaus, M.; Satcher Jr., J.H. *Langmuir*, **2005**, *21*, 2647. (c) Maldonado-Hódar, F.J.; Moreno-Castilla, C.; Pérez-Cádenas, A.F. *Micropor. Mesopor. Mater.* **2004**, *69*, 119.

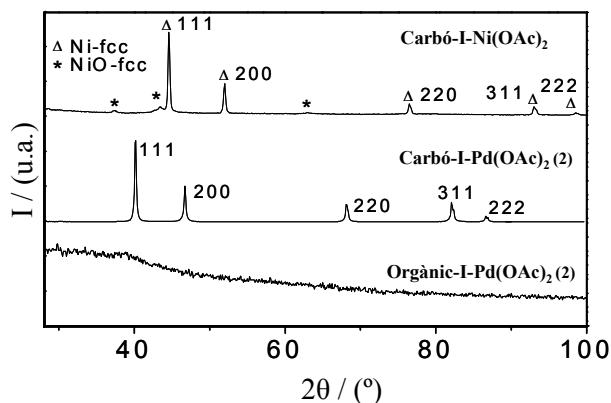


Figura 34: Difractogrames de raigs X dels aerogels.

3.1.2.7.4.- Microscopia Electrònica de Transmissió, TEM.

La microscopia TEM per els aerogels orgànics amb Pd **Orgànic-I-Pd(OAc)₂** ens mostra la presència de nanopartícules amb una mida de 12 ± 7 nm en el cas del 2on lot preparat i de 8 ± 2 nm en el 3er lot preparat. En els dos casos s'observa com aquestes partícules estan molt disperses, fet molt important per aconseguir un material homogeni. A més poden arribar a apreciar-se els plans cristal·lins de la nanopartícula. Quan es fa la difracció d'electrons (DE) les distàncies interplanars que s'obtenen corresponen a Pd(0) fcc (**Figura 35**).

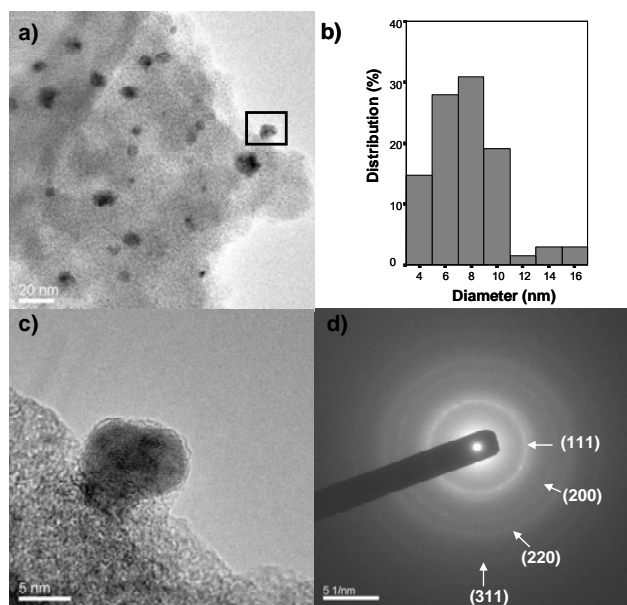


Figura 35: a) imatge TEM de l'aerogel **Orgànic-I-Pd(OAc)₂** (3); b) distribució de la mida de partícules per l'aerogel **Orgànic-I-Pd(OAc)₂** (3) ; c) ampliació de la imatge TEM d'a) ; d) La difracció d'electrons de l'aerogel **Orgànic-I-Pd(OAc)₂** (2) .

S'ha produït doncs la reducció del Pd^{+2} a $\text{Pd}(0)$ durant el procés d'assecat supercrític. Anteriorment s'ha comentat que en el cas dels aerogels $\text{SiO}_2\text{-I-Pd}(\text{acac})_2$ i $\text{SiO}_2\text{-I-Ni}(\text{acac})_2$ això es produïa per l'ambient reductor de l'assecat provocat per la presència de l'etanol i les elevades temperatures. No obstant, en aquest cas l'assecat s'ha realitzat en les condicions supercrítiques del CO_2 i, per tant, en condicions més suaus i sense la presència de l'etanol. Una possible hipòtesis podria ser suposar el contraió acetat com a reductor tal i com s'ha comentat anteriorment (**Esquema 17**).

Però el que és més curiós encara és la observació de nanopartícules metàl·liques en el gel. Quan es realitza la microscopia TEM del **Gel-I-Pd(OAc)₂ (3)**, abans d'assecar-se en les condicions supercrítiques, ja s'observa la presència de $\text{Pd}(0)$ fcc en forma de nanopartícules (**Figura 36**).

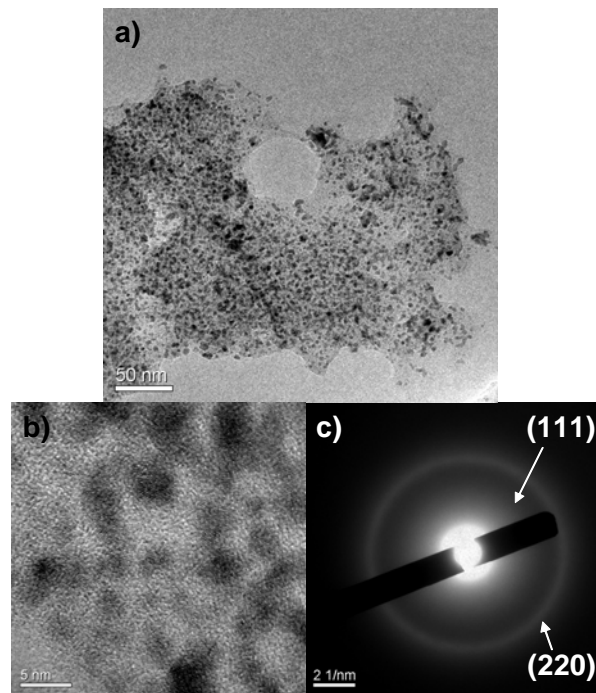
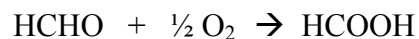


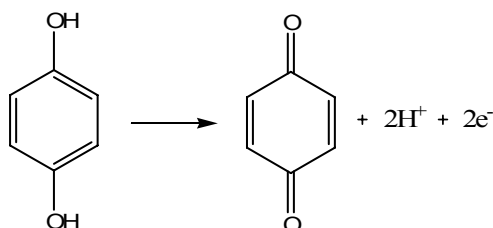
Figura 36: a) Imatge HRTEM del **Gel-I-Pd(OAc)₂ (3)** ; b) ampliació de la imatge on poden apreciar-se els plans en les nanopartícules ; c) la difracció d'electrons que ens mostra que la zona difractada del gel és cristal·lina. No obstant només ens mostra algunes distàncies interplanars.

Així doncs, les condicions en les que es porta a terme l'assecat supercrític no són les úniques responsables de la reducció del Pd. Altres reductors proposats podrien ser:

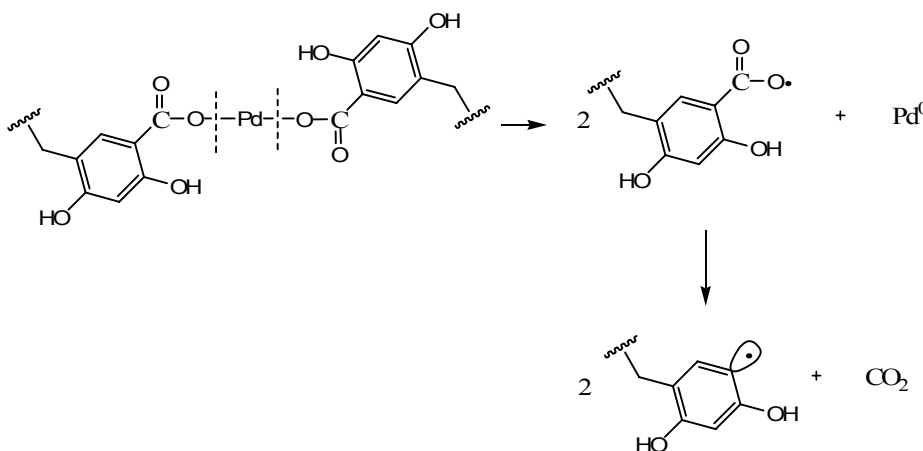
- El formaldehid. S'oxida fàcilment a l'àcid fòrmic i, per tant, pot actuar com a reductor.



- El dihidroxibenzoat que forma la matriu del gel. Aquest podria oxidarse a una quinona de la mateixa manera que la hidroquinona s'oxida a *p*-benzoquinona.



- El trencament homolític del dihidroxibenzoat unit al Pd⁺².



La microscopia TEM dels aerogels **Carbó-I-Pd(OAc)₂** (1) i **Carbó-I-Pd(OAc)₂** (2) permet determinar la mida de les nanopartícules de Pd(0), que és de 27 ± 8 i 19 ± 4 nm respectivament. A través d'aquesta tècnica i la difracció d'electrons acoblada es comprova que les distàncies interplanars obtingudes corresponen a Pd(0) fcc (**Figura 37** i **38**).

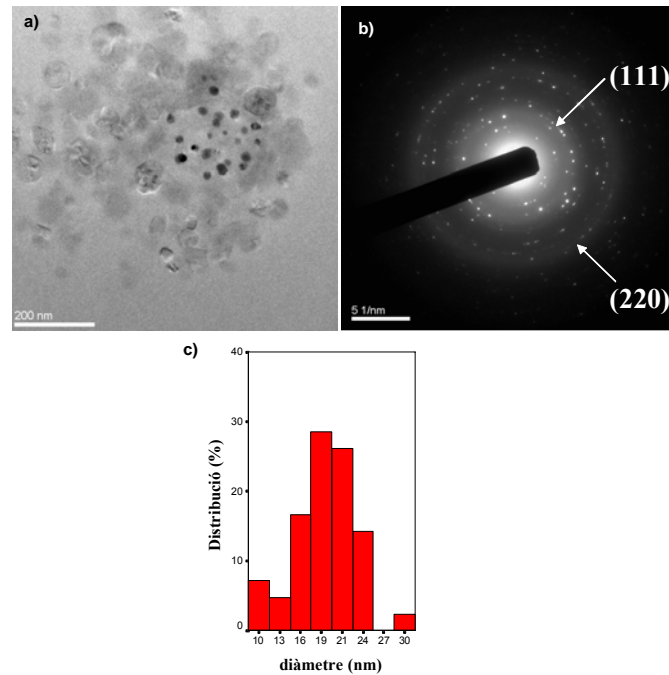


Figura 37: a) Imatge TEM de l'aerogel **Carbó-I-Pd(OAc)₂** (2); b) difracció d'electrons on es mostra per cada distància interplanar el pla que li correspon; c) distribució de mida de partícules pel mateix aerogel.

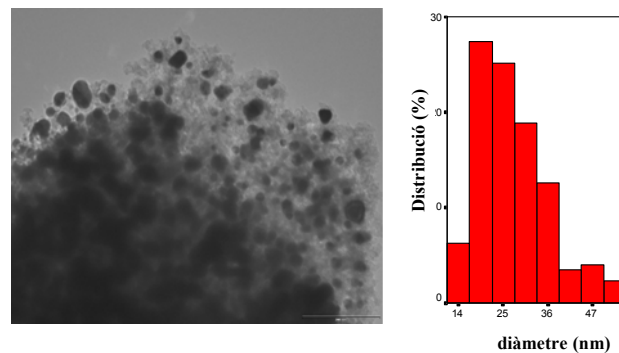


Figura 38: Imatge TEM i distribució de la mida de partícules per l'aerogel **Carbó-I-Pd(OAc)₂** (1).

La microscopia TEM per l'aerogel de carbó amb Ni **Carbó-I-Ni(NO₃)₂** mostra agregats en comptes de nanopartícules, però també s'observen zones cristal·lines amb plans ben definits amb unes distàncies interplanars de 2.5 Å que no es corresponen amb les distàncies interplanars del Ni(0) fcc. No obstant, la difracció d'electrons mostra unes distàncies interplanars corresponents a Ni(0) fcc (**Figura 39**).

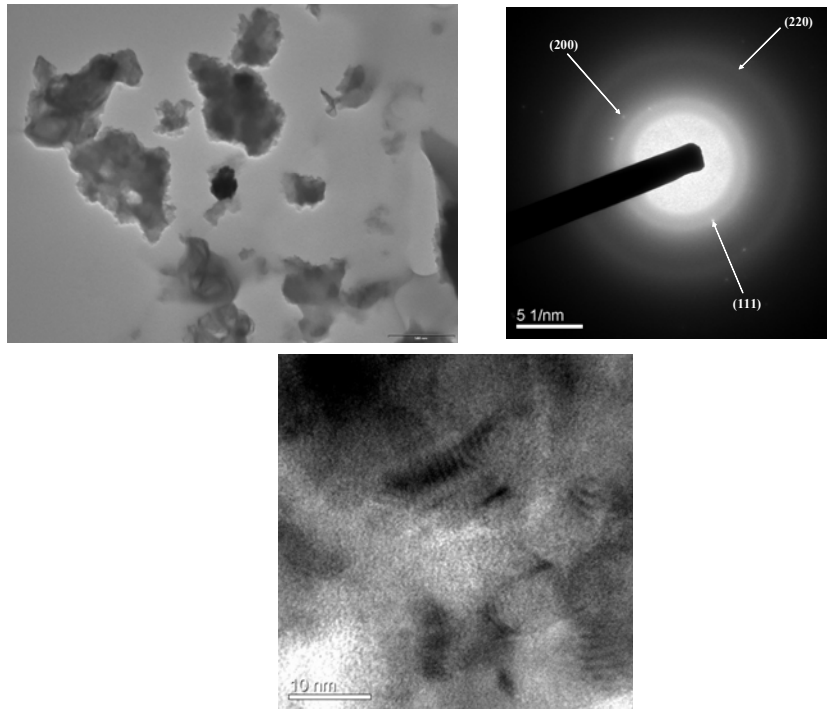
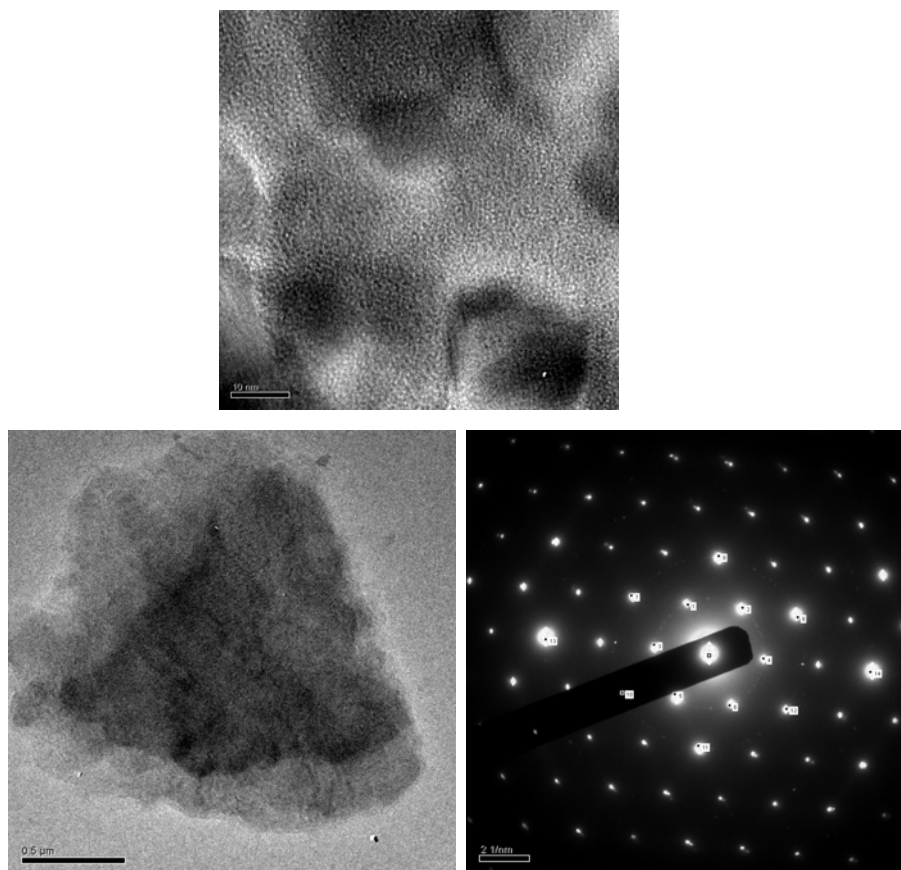


Figura 39: Imatges TEM i DE de l'aerogel **Carbó-I-Ni(NO₃)₂**. La primera imatge mostra com el níquel es troba en forma d'agregats i la segona mostra la DE que correspon a Ni(0) fcc. La imatge de sota mostra les estructures trobades amb plans definits amb $d = 2.5 \text{ \AA}$.

També es realitza la microscopia TEM per els aerogels **Orgànic** i **Carbó**. Curiosament, mentre amb les imatges TEM de l'aerogel **Orgànic** no s'aprecia res, en les del **Carbó** i aplicant la transformada de Fourier pot apreciar-se l'aparició d'estructures cristal·lines amb plans definits amb distàncies interplanars de 2.1, 2.4 i 3.0 Å. La difracció d'electrons mostra un *pattern* de difracció on s'observen punts separats regularment que defineixen anells concèntrics, i per tant, indicatiu que la mostra és cristal·lina. Aquests punts ens determinen unes distàncies interplanars de $d = 4.5, 2.58$ i 1.51 \AA (**Figura 40**).



Punts	1	2	3	4	5	6
d (nm)	0.4514	0.4235	0.4425	0.4509	0.4781	0.4544

Punts	7	8	9	10	11	12	13	14
d (nm)	0.2528	0.2477	0.2553	0.2616	0.2707	0.2615	0.1508	0.1521

Figura 40: Imatges TEM i DE per l'aerogel **Carbó**. La primera imatge mostra les estructures cristal·lines trobades i a sota la DE. A baix, distàncies interplanars (d) determinades a partir de la DE.

En el cas dels aerogels **Carbó-I-Ni(NO₃)₂**, com ja s'ha comentat anteriorment, les imatges TEM també mostren estructures cristal·lines amb plans definits amb una distància interplanar de 2.5 Å, que coincideix amb una de les distàncies interplanars trobades amb la DE de l'aerogel **Carbó** (d = 4.5, 2.58, 1.51 Å). Aquests valors, però, no coincideixen amb cap estructura que pugui formar el carboni segons la base de dades JCPDS-ICDD, com podria ser el carbó grafit. A la bibliografia apareixen articles en els

que s'explica la formació de carbó grafit després de la piròlisi d'aerogels orgànics a temperatures elevades ($T > 1000^\circ\text{C}$) i en presència de metalls.^{142 b), c)} El valor que caldria esperar en el cas de la formació de carboni grafit és de $d = 3.4 \text{ \AA}$.

Per altra banda també es realitza la difracció de raigs X de l'aerogel **Carbó** i en aquesta s'observa com els dos pics amples es podrien correspondre a carboni grafit; $d_{002} = 3.4 \text{ \AA}$ i $d_{101} = 2.08 \text{ \AA}$. (**Figura 41**)

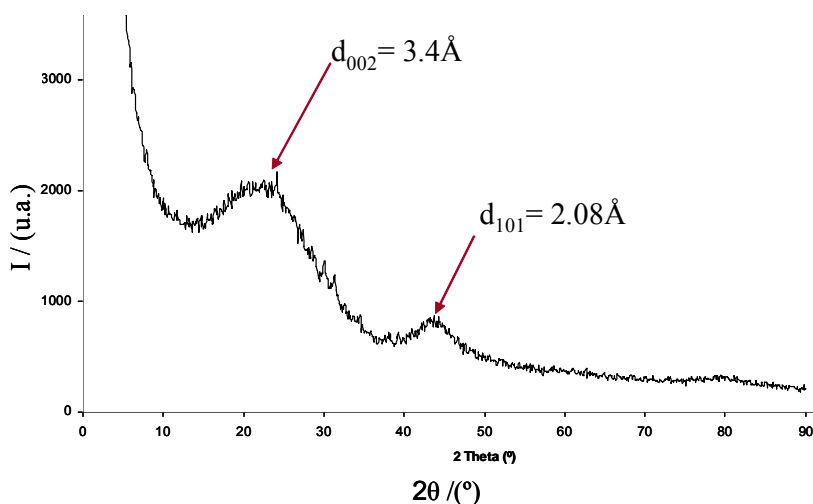


Figura 41: Diffractograma de raigs X de l'aerogel **Carbó**.

L'aparició d'aquests pics també pot apreciar-se en el cas del diffractograma de raigs X del **Carbó-I-Ni(NO₃)₂** on el pic a $d_{101} = 2.09 \text{ \AA}$ queda solapat amb el del pic de difracció corresponent al pla (200) del NiO fcc (**Figura 42**).

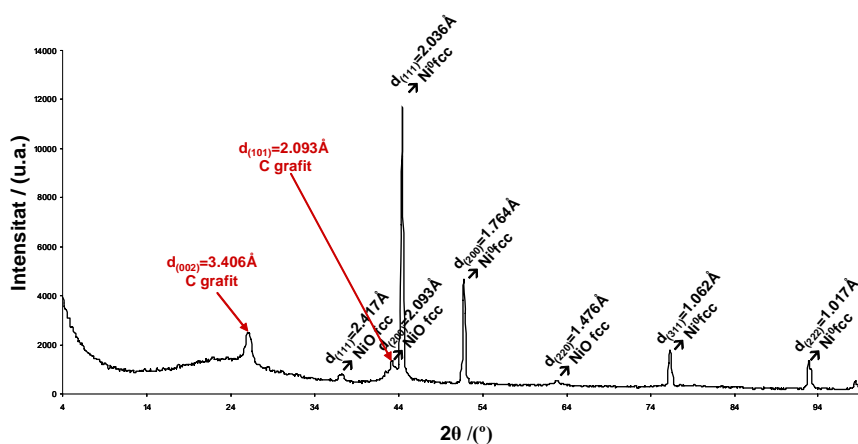


Figura 42: Diffractograma de l'aerogel **Carbó-I-Ni(NO₃)₂**

En el difractograma de l'aerogel **Carbó-I-Pd(OAc)₂** aquests pics no apareixen (**Figura 34**).

Per tant, la informació que ens proporciona la microscopia TEM està en desacord amb la informació proporcionada per la difracció de raigs X. No s'ha trobat cap explicació a aquest fet.

3.1.2.7.5.- Anàlisi elemental.

A través de la espectroscòpia de plasma d'inducció acoblat (ICP) s'ha determinat el contingut en Pd per els aerogels amb Pd. Aquest valor és d'un 21% en el cas de l'aerogel **Orgànic-I-Pd(OAc)₂**. A continuació es proposa un càlcul aproximat sobre el contingut teòric de Pd en els aerogels orgànics. Per això es fan un seguit de suposicions: Es considera que l'aerogel orgànic està format per una estructura basada en el següent polímer (**Figura 43**):

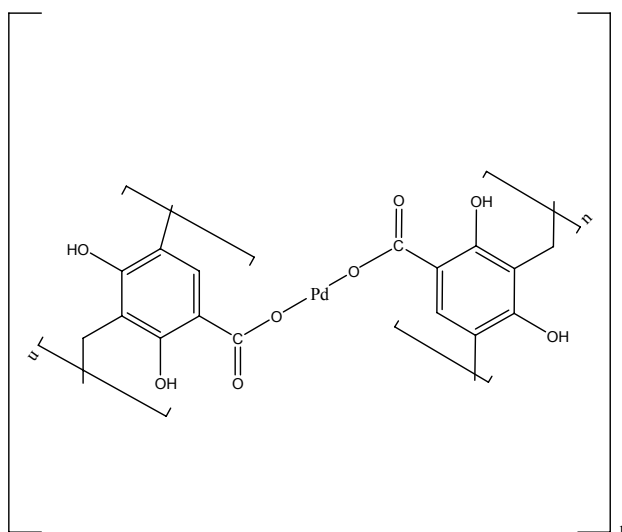


Figura 43: Estructura proposada pels aerogels **Orgànic-I-Pd(OAc)₂**.

Si es calcula la quantitat necessària de Pd per substituir tots els K⁺ aquesta és de:

$$18.8 \text{ mmol K} \frac{1 \text{ mol Pd}}{2 \text{ mol K}} = 9.44 \text{ mmol Pd}$$

La quantitat de Pd utilitzat per impregnar els gels ha estat de 17.77 mmol, perquè s'han realitzat tres impregnacions cada una d'elles amb 1.33 g de Pd(OAc)₂:

$$1.33 \text{ g} \times 3 \text{ Pd(OAc)}_2 \frac{1 \text{ mol Pd}}{224.49 \text{ g}} = 17.77 \text{ mmol Pd}$$

Així doncs hem depositat suficient Pd per substituir tots els ions K⁺ per Pd²⁺. Es suposa doncs que s'han substituït tots, i per tant la quantitat teòrica de Pd a l'aerogel és de:

$$9.44 \text{ mmol Pd} \frac{106.4 \text{ g}}{1 \text{ mol}} = 1 \text{ g Pd}$$

Aquest aerogel orgànic estarà format per grups 2,4-dihidroxibenzoat:

$$18.8 \text{ mmol dihidroxibenzoat} \frac{151 \text{ g}}{1 \text{ mol}} = 2.718 \text{ g dihidroxibenzoat}$$

i per grups "CH₂" que vindran del formaldehid que reacciona:

$$9.44 \text{ mmol formaldehid} \frac{1 \text{ mol "CH}_2\text{"}}{1 \text{ mol formaldehid}} \frac{14 \text{ g}}{1 \text{ mol "CH}_2\text{"}} = 0.13216 \text{ g "CH}_2\text{"}$$

Així el % de Pd teòric serà de:

$$1 \text{ g Pd} + 2.718 \text{ g dihidroxibenzoat} + 0.132 \text{ g "CH}_2\text{"} = 3.85 \text{ g}$$

$$\frac{1 \text{ g Pd}}{3.85 \text{ g totals}} \cdot 100 = 26 \% \text{ Pd}$$

El valor és superior al trobat (21%), segurament perquè durant els rentats i l'assecat supercrític hi ha hagut una mica de "leaching" i se n'ha perdut.

La quantitat de Pd en els aerogels de carbó és lògic que sigui superior perquè s'ha perdut una part de la matèria orgànica (l'H i l'O) i per tant, els elements que formen l'aerogel de carbó són només C i Pd. Pels dos aerogels aquest és diferent, segurament es deu a que els aerogels han estat preparats per persones diferents. En el cas de l'aerogel de carbó amb Ni s'observa com el contingut en Ni és inferior al de Pd, fet d'esperar si es té en compte que el Ni pesa menys que el Pd.

3.1.2.7.6.- Espectroscòpia d'Infrarroig.

L'IR per l'aerogel orgànic mostra els pics corresponents als grups –OH, H-Csp³, C=O i Ph. Per l'aerogel de carbó aquests pics desapareixen (**Figura 44**).

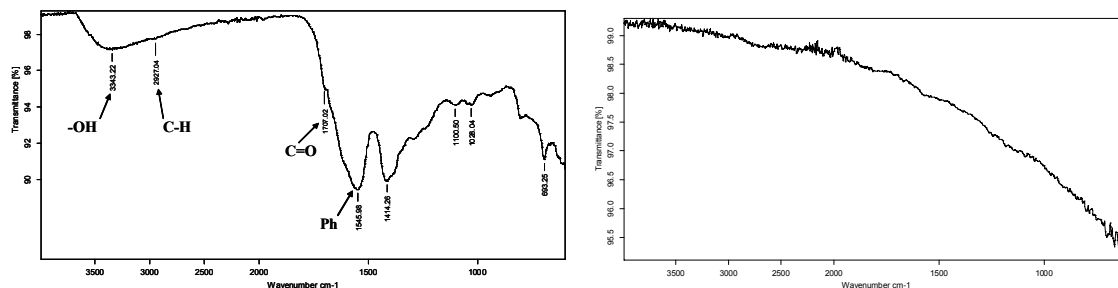


Figura 44: IR dels aerogels **Orgànic-I-Pd(OAc)₂** (esquerra) i **Carbó-I-Pd(OAc)₂** (dreta).

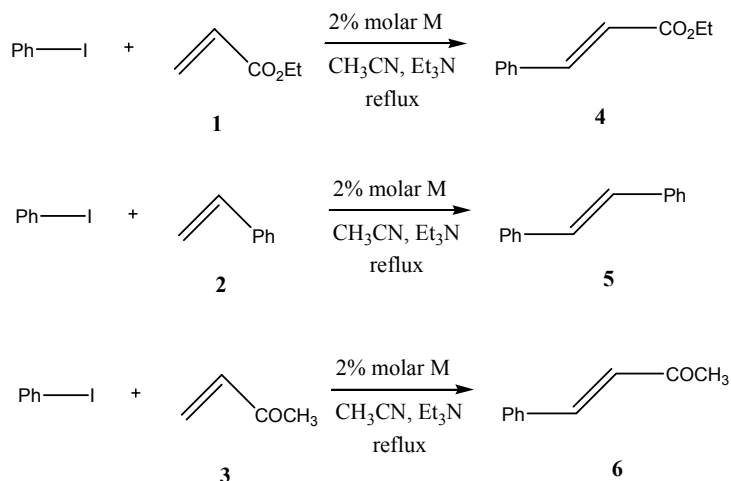
3.1.2.8.- Assaig dels aerogels de sílice, orgànics i de carbó nanocomposats amb Ni o Pd en reaccions d'acoblament de Mizoroki-Heck.

S'han assajat els diferents tipus d'aerogels nanocomposats amb Ni o Pd en reaccions de Mizoroki-Heck.

En tots els casos s'utilitza un 2% molar de Pd o Ni respecte el reactiu limitant. La reacció es porta a terme a reflux d'acetonitril, sota agitació mecànica i s'utilitza la trietilamina com a base. Es fa el seu seguiment per CG i es comprova la seva evolució a partir de la desaparició del iodobenzè, és a dir, del reactiu limitant. Quan es comprova que la reacció ja no evoluciona més es decanta el cru de reacció i es renta l'aerogel 3 vegades amb l'acetonitril, evitant que s'assequi i assegurant-nos que eliminem les restes de cru que puguin haver quedat. Així es com es recupera i es pot reutilitzar per la següent reacció. En els casos en els que s'ha aïllat el producte, es reuneixen el cru amb els rentats, s'evapora, es renta amb una solució aquosa de bicarbonat sòdic i s'extreu amb CH₂Cl₂. A continuació es renta amb aigua amb NaCl. S'ajunten tots els extractes de la fase orgànica, s'assequen i s'evaporen.

En els casos en que no s'ha aïllat el producte la conversió s'obté a partir de l'¹HRMN.

S'assajen les següents reaccions entre el iodobenzè i l'acrilat d'etil, l'estirè o la metil vinil cetona (**Esquema 21**):



Esquema 21: Reaccions de Mizoroki-Heck assajades.

Els aerogels nanocomposats amb Ni van mostrar-se inerts com a catalitzadors en aquestes reaccions. A la literatura es troben pocs exemples de reaccions de Heck catalitzades per Ni, tot i que constitueix un bon substitut per el Pd, com ja s'ha comentat a la introducció.

La **Taula 12** ens mostra els resultats obtinguts amb els aerogels nanocomposats amb Pd.

Taula 12: Catàlisi amb els aerogels amb Pd

Aerogel	Olefina	Temps (hores)	Producte	Rendiment (%)
SiO ₂ -I-Pd(acac) ₂	1	5/4 dies	4	70/64
Carbó-I-Pd(OAc) ₂ (1)	1	47/41/44/18/120	4	90/81/70/99/12
Carbó-I-Pd(OAc) ₂ (2)	1	24/24/25/25/24	4	a
Orgànic-I-Pd(OAc) ₂ (3)	1	9/15/23/>30	4	a
Carbó-I-Pd(OAc) ₂ (1)	2	7 dies	5	79
Carbó-I-Pd(OAc) ₂ (2)	2	3 dies	5	70
Orgànic-I-Pd(OAc) ₂ (3)	2	15/6 dies	5	a
Carbó-I-Pd(OAc) ₂ (2)	3	30/70	6	91/99
Orgànic-I-Pd(OAc) ₂ (3)	3	50 (poc reproducible)	6	a

^a conversió propera al 100% calculada per ¹HMRN.

En tots els casos s'observa només la formació d'un sol producte corresponent al regioisòmer **2**: el *trans*-cinemat d'etil, el *trans*-difeniletè o el *trans*-acetilfeniletè per les tres reaccions, ja que és el més favorable per raons d'impediment estèric. Tampoc no s'ha observat la formació de benzè com a resultat d'una deshalogenació o la formació del difenil com a resultat d'una diarilació (**Figura 45**).

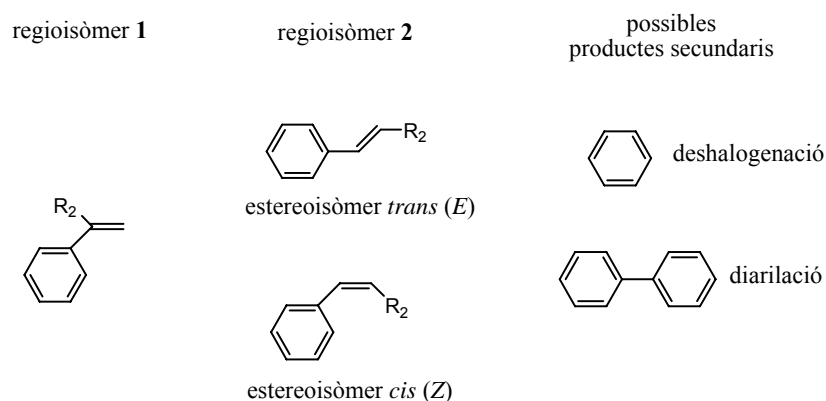


Figura 45: Possibles productes de les reaccions de Heck assajades.

A partir d'aquests resultats i tenint en compte la diferent naturalesa de l'aerogel s'arriba a les següents conclusions.

Els aerogels orgànics o de carbó nanocomposats amb Pd són molt més actius que els aerogels de sílice nanocomposats amb Pd. Quan s'utilitza l'aerogel **SiO₂-I-Pd(acac)₂** com a catalitzador de la reacció entre el iodobenzè i l'acrilat d'etil els temps de reacció són molt superiors als temps de reacció necessaris quan s'utilitzen aerogels de carbó o orgànics. La poca activitat d'aquests aerogels de sílice pot explicar-se si es té en compte el procés de síntesi a partir del qual s'han obtingut. Per tal d'introduir el Pd a l'interior del gel s'ha realitzat una impregnació dels gels de sílice amb una solució saturada etanòlica de Pd(acac)₂. La quantitat de Pd que entra a l'interior del gel és força baixa i al final s'obté un aerogel amb tant sols un 3.7% de Pd a l'interior. Per tant, la quantitat de centres actius per cm³ és molt petita i llavors la reacció és més lenta. En canvi, els aerogels orgànics o de carbó s'obtenen mitjançant un procés en el que també s'introdueix el Pd a través d'una impregnació, però en aquest cas amb Pd(OAc)₂ en acetona. Com que la solubilitat de la sal metàl·lica en acetona és superior pot dissoldre's

més quantitat Pd(OAc)₂ que podrà difondre a l'interior del gel. Per altra banda, aquest Pd quan s'introdueix a l'interior del gel queda més retingut perquè pot establir enllaços iònics amb la matriu orgànica a través de l'intercanvi iònic que pot realitzar amb el K⁺. D'aquesta manera la quantitat de Pd que queda retingut a l'interior de l'aerogel és superior, i per tant, el número de centres actius per cm³ és superior, augmentat la seva capacitat catalítica. A més aquest Pd es troba molt més dispers per tot l'aerogel donant lloc a una material més homogeni.

Quan es compara l'activitat catalítica dels aerogels **Carbó-I-Pd(OAc)₂ (1)** i **Carbó-I-Pd(OAc)₂ (2)**, s'observa com el segon és molt més actiu que el primer. Tot i que aquest dos aerogels s'han sintetitzat seguint el mateix procediment les seves característiques estructurals no són completament iguals, tal i com pot observar-se a la **Taula 12**. Tal i com s'ha comentat en la introducció, en el procés d'obtenció d'un aerogel intervenen molt factors que a vegades són difícils de controlar, com per exemple, les condicions en les que es porta a terme l'assecat supercrític o el tractament tèrmic. A més els dos aerogels han estat preparats per persones diferents, fet que pot contribuir a aquesta variabilitat. Una de les principals diferències entre els dos aerogels és la mida de les partícules de Pd(0), però també el contingut en Pd. En el cas de l'aerogel **Carbó-I-Pd(OAc)₂ (2)** les nanopartícules són més petites, però a la vegada el contingut en Pd és una mica inferior. Així doncs s'ha d'evaluar quin dels dos factors influeix més a l'hora d'aconseguir el màxim nombre d'àtom de Pd a la superfície, si la mida de la nanopartícula o el contingut en metall de l'aerogel. Per una banda, com més petita sigui la nanopartícula, més gran és la seva àrea superficial i, per tant, més elevat és el nombre d'àtoms de Pd a la seva superfície. Així per exemple, una nanopartícula de 10 nm té aproximadament un 10% dels àtoms a la superfície mentre que una nanopartícula d'1 nm té gairebé el 100% dels àtom a la superfície. Per altra banda, com més elevat és el contingut de Pd a l'aerogel, més centres actius per cm³ hi hauran. Per això s'ha dut a terme el següent càlcul aproximat de l'àrea superficial de Pd(0) disponible per cada tipus d'aerogel.

Àrea superficial de Pd(0) total = n° nanopartícules · àrea superficial de cada nanopartícula

Àrea superficial de cada nanopartícula = $4\pi r_{\text{nano}}^2$ → Suposem que són totes rodones

$$\text{n}^\circ \text{ de nanopartícules} = \frac{\text{n}^\circ \text{ àtoms totals de Pd}}{\text{n}^\circ \text{ àtoms Pd per nanopartícula}}$$

$$\text{n}^\circ \text{ àtoms totals de Pd} = \frac{\%Pd \cdot N_{\text{av}}}{P.M._{\text{Pd}} \cdot 100} \quad \rightarrow \text{Es fa el càlcul per 100g.}$$

$$\text{n}^\circ \text{ àtoms Pd per nanopartícula} = \frac{0.74 \cdot 4/3\pi r_{\text{nano}}^3}{4/3\pi r_{\text{Pd}}^3} \quad \rightarrow \text{Perquè el Pd(0) té una estructura fcc on s'ocupa el 74\% del volum total de la cel·la}$$

Per tant, la fórmula general:

$$\text{Àrea superficial de Pd(0) total} = 4\pi r_{\text{nano}}^2 \frac{\frac{\%Pd \cdot N_{\text{av}}}{P.M._{\text{Pd}} \cdot 100}}{\frac{0.74 \cdot 4/3\pi r_{\text{nano}}^3}{4/3\pi r_{\text{Pd}}^3}} = \frac{4\pi \cdot \%Pd \cdot N_{\text{av}} \cdot r_{\text{Pd}}^3}{0.74 \cdot r_{\text{nano}} \cdot P.M._{\text{Pd}} \cdot 100} \quad \rightarrow \text{Calculat per 100 g d'aerogel}$$

Per fer aquest càlcul s'ha suposat que tot el Pd es troba en forma de nanopartícules amb la mateixa forma i mida, i que tot el Pd està en forma de Pd(0) fcc.

Seguint aquest càlcul s'obtenen unes àrees superficials de Pd(0) totals de 8.6 m²/g per l'aerogel **Carbó-I-Pd(OAc)₂** (1) i de 9.3 m²/g per l'aerogel **Carbó-I-Pd(OAc)₂** (2). Per tant, en el segon l'àrea superficial és una mica més gran; així doncs hi ha més àtoms de Pd a la superfície, això pot fer que l'activitat catalítica sigui superior.

L'aerogel **Orgànic-I-Pd(OAc)₂** (3) presenta una activitat catalítica superior a la dels aerogels de carbó. Realitzant el mateix càlcul s'obté una àrea superficial de 13.1 m²/g, superior a la dels aerogels de carbó, per tant, així queda justificada la seva activitat catalítica superior. No obstant, la seva reutilització no és tant bona com en els aerogels de carbó. Perd activitat catalítica a mesura que es va reutilitzant. La matriu d'aquest tipus d'aerogel està formada per un polímer orgànic que s'ha format com a resultat de la polimerització entre el 2,4-dihidroxibenzoat potàssic i el formaldehid. És una matriu

que pot descomposar-se amb la temperatura. Aquestes reaccions es realitzen a reflux d'acetonitril, per tant, a una temperatura de 80°C amb la qual poden descomposar. Això no s'observa en els cas dels aerogels de carbó perquè aquests ja han estat sotmesos a un tractament tèrmic en el que s'ha eliminat tota la matèria orgànica i només ha quedat una matriu formada per carboni, resistent a altes temperatures.

Quan es canvia l'acrilat d'etil per estirè els resultats empitjoren, sobretot pel cas dels aerogels de carbó. Podria ser que la reacció fos tant lenta perquè paral·lelament al acoblament es produeix la polimerització de l'estirè a la matriu de carbó. Amb l'aerogel orgànic **Orgànic-I-Pd(OAc)₂ (3)** s'obté bons resultats en la primera reacció, però la seva reutilització no és possible, perd molta activitat.

Amb la metilvinil cetona es comprova com l'aerogel de carbó és més actiu amb aquest tipus de substrat i fins i tot més que l'aerogel orgànic. No obstant, la reutilització del catalitzador no és possible perquè tant l'aerogel orgànic com el de carbó perden molta activitat. A més també es comprova que es tracta d'una reacció poc reproduïble i quan es repeteix la reacció amb les mateixes condicions i amb aerogel nou els resultats són ben diferents. De la mateixa manera que amb l'estirè, amb la metilvinil cetona també pot donar-se la polimerització a l'interior de l'aerogel, fet que pot modificar la porositat de l'aerogel i pèrdua d'activitat.

Ell "leaching" de Pd d'aquests aerogels durant la primera reacció entre el iodobenzè i l'acrilat d'etil és d'un 2% en pes del total del Pd que conté l'aerogel **Orgànic-I-Pd(OAc)₂ (3)** (es troben 107 ppm de Pd en el cru de reacció) i d'un 3% en pes del total del Pd contingut en l'aerogel **Carbó-I-Pd(OAc)₂ (2)** (es troben 240 ppm de Pd en el cru de reacció). En canvi, per l'aerogel **SiO₂-I-Pd(acac)₂** aquest és d'un 11% en pes. El fet de que en aquest aerogel el Pd no estigui unit a la matriu de sílice podria explicar aquest valor de "leaching" més elevat.

Per veure l'efecte que té aquest "leaching" en l'evolució de la reacció es porta a terme la següent prova: després de 2 hores de reacció i quan la conversió del reactiu és propera al 40% s'elimina l'aerogel **Orgànic-I-Pd(OAc)₂ (3)** del cru de reacció i es deixa evolucionar el sistema en les mateixes condicions però sense la presència de l'aerogel. Per tal d'eliminar tot l'aerogel del cru de reacció es realitza una filtració de la solució.

Es torna a montar la reacció però sense l'aerogel i s'observa com la reacció evoluciona més o menys de la mateixa manera que amb aerogel: després de 12 hores la conversió és propera al 100%. Així es confirma que la quantitat de "leaching" depositat per l'aerogel a la solució durant la reacció és suficient perquè la reacció evolucioni. Es repeteix la mateixa prova però aquesta vegada es deixa que la reacció evolucioni només durant una hora amb l'aerogel. Així doncs s'elimina l'aerogel després d'una hora i quan la conversió del reactiu és propera al 10% i es deixa evolucionar la reacció. S'observa com en aquest cas, tot i que la reacció evoluciona ho fa molt més lentament, i si abans per arribar a una conversió propera al 100% s'han necessitat 12 hores, en aquest cas es necessiten 30 hores. Amb aquests resultats es demostren les hipòtesis proposades per autors com Arai i col·laboradors⁷³ referents als estudis mecanístics i de "leaching" realitzats. Aquests autors observen com el "leaching" varia al llarg de la reacció; sent màxim quan la velocitat de la reacció és màxima i mínim quan la reacció finalitza i la concentració d'halur d'aril és pràcticament zero. Amb aquests estudis i altres⁷⁴ en els que observen com el Pd es transfereix d'un suport a l'altre, és com justifiquen que la reacció té lloc en fase homogènia, és a dir en dissolució, mitjançant la dissolució del Pd del suport a la dissolució. La reutilització del catalitzador heterogeni sense pèrdua d'activitat és possible perquè al finalitzar la reacció es produeix una redeposició del Pd dissolt de la solució al suport, l'anomenat efecte "Boomerang". Amb la prova que hem realitzat s'observa com al cap de 2 hores la velocitat de la reacció ha de ser força elevada, ja que s'ha produït un 40% de conversió del reactiu i, per tant, en aquest moment el "leaching" serà força elevat i suficient per poder finalitzar la reacció sense problemes. No obstant, amb només una hora de reacció la conversió és tant sols d'un 10% i, per tant la velocitat de la reacció en aquest punt no és gaire elevada. El "leaching", segons els estudis d'Arai serà inferior i per això observem que la reacció és més lenta.

Aquests resultats obtinguts amb aquests aerogels han donat lloc a la publicació: [Nanosized metallic particles embedded in silica and carbon aerogels as catalysts in the Mizoroki-Heck coupling reactions.](#)

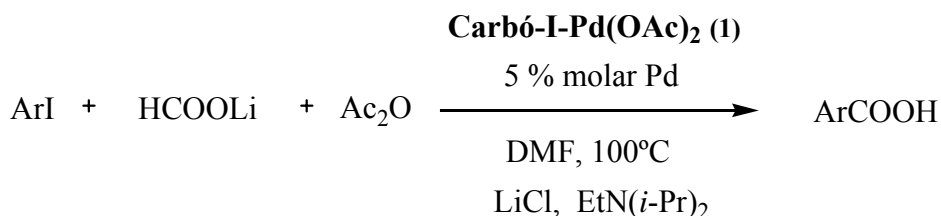
Sandra Martínez, Adelina Vallribera, Cosmin L. Cotet, Mihaela Popovici, Laura Martín, Anna Roig, Marcial Moreno-Mañas i Elies Molins.

New Journal of Chemistry. **2005**, 29, 1342-1345.

S'ha assajat també la reacció canviant el iodobenzè per bromobenzè que tot i ser menys reactiu és més assequible. Malauradament en cap dels casos s'observa la formació del producte final. També es fan proves canviant el dissolvent per N-metilpirrolidina (NMP) i escalfant el sistema a 140°C però continua sense observar-se la formació del producte. Aquest tipus d'halur és menys reactiu perquè l'enllaç C-Br és molt més estable que l'enllaç C-I i, per tant, la reacció és més difícil. No obstant són més assequibles que els iodurs i per això la seva reactivitat és objecte d'investigació en molts estudis.

A continuació es comenten altres reaccions que també han estat assajades amb aquest tipus d'aerogels.

El grup dirigit pel Prof. Sandro Cacchi de la Università degli Studi "La Sapienza" han assajat l'aerogel **Carbó-I-Pd(OAc)₂** (1) com a catalitzador en reaccions d'hidrocarboxilació d'iodurs d'aril on el CO es genera in situ a partir del formiat de liti i l'anhídrid acètic (**Esquema 22**). Han pogut recuperar i reutilitzar l'aerogel fins a 10 vegades sense pèrdua d'activitat. El "leaching" és d'un 0.1 a 0.2 %. Obtenen bons rendiments inclús utilitzant iodurs d'aril rics en electrons com per exemple el iodotoluè. Aquests resultats estan pendents de publicar.



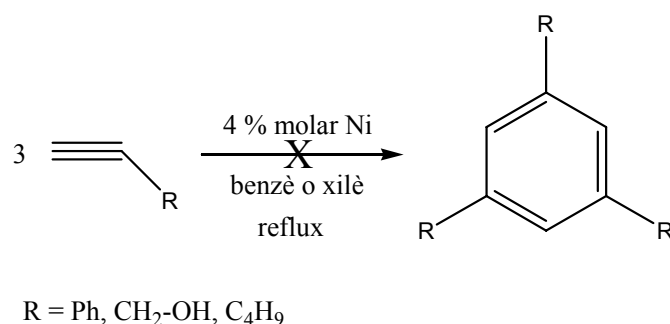
Ar: *p*-Me-Ph, *p*-EtOOC-Ph

Esquema 22: Reacció d'hidroxicarbonilació assajada.

Actualment també s'està assajant l'activitat dels aerogels **Carbó-I-Pd(OAc)₂** en reaccions de Sonogashira.

Per altra banda, nosaltres hem assajat els aerogels amb Ni **Carbó-I-Ni(NO₃)₂** en reaccions de trimerització d'alquins per formar cicles. A la literatura es descriuen aquest

tipus de reaccions catalitzades per diversos tipus de metalls de transició i d'entre ells apareixen també els complexos de Ni(0).¹⁴³ Es va pensar en aquest tipus de reaccions perquè l'absència de subproductes en el cru de reacció disminuiria la possible contaminació de l'aerogel. S'han assajat alquins com el fenilacetil·lè, l'alcohol propergílic o l'1-hexí utilitzant dissolvents com el benzè o el xilè i a temperatures de fins a T = 140 °C (**Esquema 23**). No obstant en cap dels casos s'ha observat la formació del producte final.



Esquema 23: Reaccions de trimerització d'alquins assajades.

¹⁴³ (a) Alphonse, P.; Moyen, F. *J. Organomet. Chem.* **1988**, *345*, 209. (b) Mantovani, A.; Marcomini, A.; Belluco, U. *J. Mol. Catal.* **1985**, *30*, 73. (c) Reinhard, S.; Soba, P.; Rominger, F.; Blümel, J. *Adv. Synth. Catal.* **2003**, *345*, 589.

AEROGELS HÍBRIDS

3.1.2.9.- Preparació d'aerogels híbrids orgànic-inorgànics nanocomposats amb Ni

**o Pd: SiO₂-C-Pd(OAc)₂-(a), SiO₂-C-Pd(OAc)₂-(a)R, SiO₂-C-Pd(OAc)₂-(a)OR
 SiO₂-C-Pd(OAc)₂-(b), SiO₂-C-Pd(OAc)₂-(b)R, SiO₂-C-Pd(OAc)₂-(b)OR
 SiO₂-C-Ni(OAc)₂-(a), SiO₂-C-Ni(OAc)₂-(a)R, SiO₂-C-Ni(OAc)₂-(a)OR
 SiO₂-C-Ni(OAc)₂-(b), SiO₂-C-Ni(OAc)₂-(b)R, SiO₂-C-Ni(OAc)₂-(b)OR**

Aquests aerogels van ser preparats durant la meua estada a Viena amb el grup de Ciència dels Materials de la Universitat Tècnica de Viena dirigit pel Prof. Ulrich Schubert.

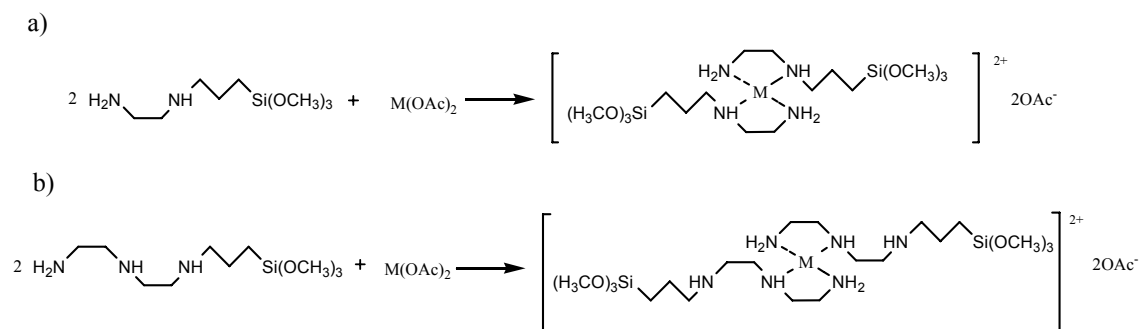
Aquests aerogels s'obtenen introduint el metall per un procés de cogelificació, és a dir, a la vegada que introduïm els reactius per tal de formar el gel. S'ha utilitzat l'acetat com a contraí perquè anteriors síntesis del mateix tipus van donar bons resultats; s'obtenien en aquells casos, però, xerogels, amb partícules metàl·liques molt petites.¹⁴⁴

S'introdueixen doncs els lligands AEAPTS (*N*-[(aminoetil)aminopropil]trimetoxisilà) en el cas dels aerogels de la sèrie **(a)** o TRIAMIN ([*N*((*N*-aminoetil)aminoetil)aminopropil]trimetoxisilà) en els cas dels aerogels de la sèrie **(b)** (**Esquema 24**). L'objectiu d'utilitzar aquests lligands és que per una banda els àtoms de N coordinin amb el Ni o Pd formant un complex, i per altra banda s'enllacin a la matriu de sílice a través d'enllaços Si-O-Si entre l'extrem -Si(OMe)₃ del lligand i el precursor TEOS que és qui forma la matriu de sílice. D'aquesta manera s'aconsegueix que indirectament, el metall estigui unit a la matriu de sílice a través d'aquests lligands. Actuen com si fossin un nexa d'unió entre la matriu i el metall. Així s'aconsegueix que el metall estigui molt dispers per la matriu, característica molt important per aconseguir un material homogeni. Això també dificulta l'agregació del metall i, per tant, s'obtenen nanopartícules metàl·liques més petites. Per altra banda també contribueixen a una major dissolució de l'acetat de Pd o Ni en etanol.

El procés s'inicia amb la formació del complex entre el compost metàl·lic i el lligand en el sí d'etanol. Tot i que el lligand presenta grups -OMe, s'ha utilitzat etanol com a dissolvent perquè es treballa amb TEOS com a precursor. Segurament es donen

¹⁴⁴ Trimmel, G.; Schubert, U. *J. Non-Cryst. Solids* **2001**, 296, 188.

reaccions de transesterificació, però com ja s'ha comentat anteriorment no influeixen en l'estructura final del gel (**Esquema 24**).

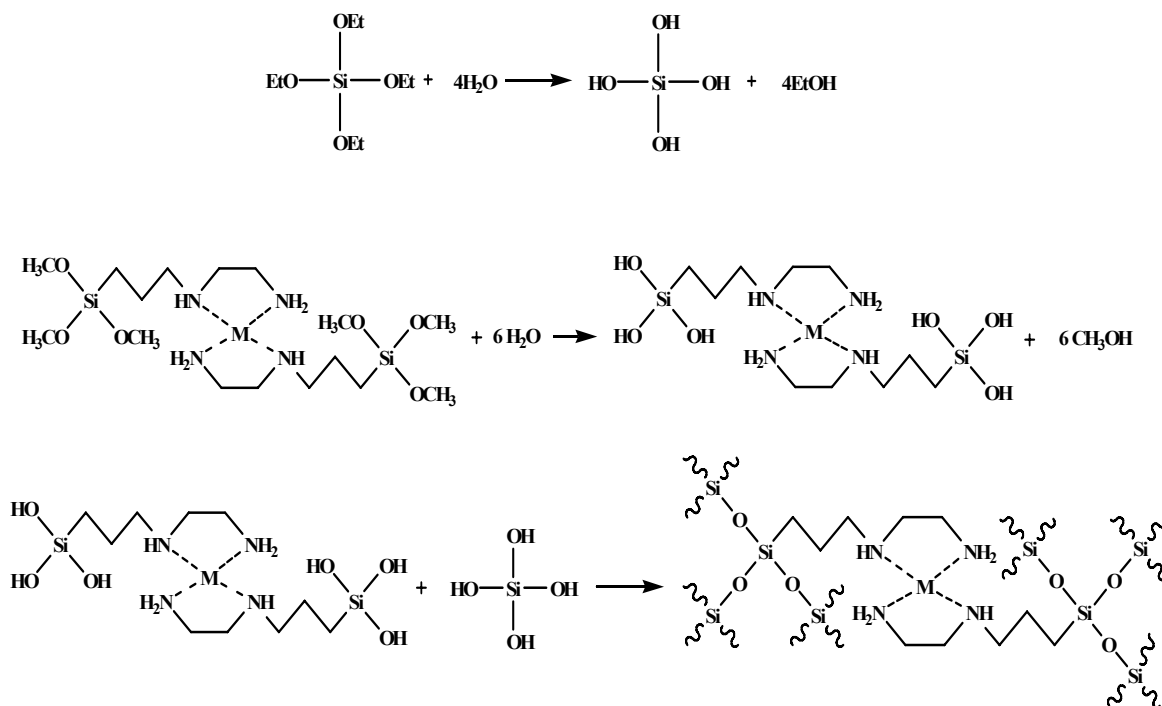


Esquema 24: Formació del complex entre el metall i el lligand AEAPTS a) i TRIAMIN b).

La formació d'aquests complexos es segueix per espectroscòpia UV-Vis. S'observa com després d'afegir el lligand el màxim d'absorció canvia de posició i, per tant, s'ha format una nova espècie química. Es decideix utilitzar dos equivalents de lligand després d'observar-se que amb 1 i 2 equivalents el màxim d'absorció varia una mica, mentre que amb 3 equivalents és exactament igual que amb 2 equivalents.¹⁴⁵ Per altra banda es conegut com tant el Ni com el Pd formen complexos amb número de coordinació 4. També pot justificar-se la coordinació del lligand amb el metall per el canvi de color que s'observa en la solució. En el cas del Ni en el que la solució és inicialment verda, al afegir-hi el lligand AEAPTS es torna blava i al afegir-hi el lligand TRIAMIN es torna lila. En el cas del Pd els canvis de color no són tant apreciats perquè en tots els casos observem una solució marronosa. En el cas del complex format amb el lligand TRIAMIN també podria ser que els N que coordinessin fossin els més propers al silà. En tots els casos però dos N queden lliures i, per tant, poden formar ponts d'H amb la matriu de sílice.

A continuació, després d'agitar la solució i comprovar que el complex s'ha dissolt totalment, s'addiciona el TEOS i una solució aquosa d'amoníac. Es torna a agitar força perquè tinguin lloc les reaccions d'hidròlisi i condensació que porten a la formació de la matriu que a la vegada reacciona amb el complex, quedant el metall unit a la matriu (**Esquema 25**).

¹⁴⁵ Breitscheidel, B.; Zieder, J.; Schubert, U. *Chem. Mater.* **1991**, 3, 559.



Esquema 25: Reaccions d'hidròlisi del TEOS i del complex metàl·lic amb el lligand AEAPTS, i reacció de condensació entre el TEOS i el complex hidrolitzats que tenen lloc durant la formació dels gels.

La solució es deposita en vials que es tanquen hermèticament i es deixa en repòs fins la gelificació, que té lloc al cap de 4 dies. Es treuen del motlle cuidadosament perquè no es trenquin i es renten unes quantes vegades amb etanol per eliminar els reactius que no hagin reaccionat (**Figura 46**).

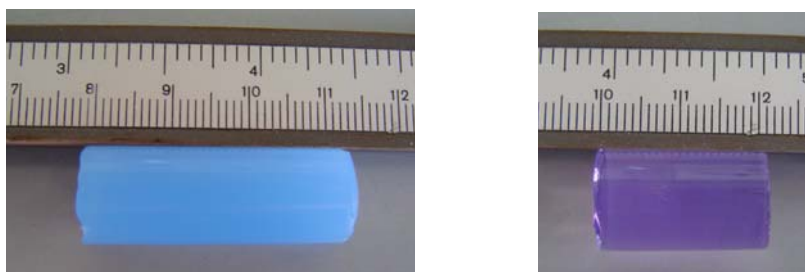


Figura 46: Aspecte físic que presenten els gels de níquel $\text{SiO}_2\text{-C-Ni(OAc)}_2$ -(a) esquerra i $\text{SiO}_2\text{-C-Ni(OAc)}_2$ -(b) dreta.

A continuació s'assequen en les condicions supercrítiques del CO₂.

Aquest assecat s'ha realitzat en un autoclau d'uns 300 ml, equipat amb un manòmetre per controlar la pressió, amb una camisa d'aigua al voltant connectada a un equip de refrigeració-calefacció per tal d'escalfar-lo o refredar-lo, una entrada connectada a una bombona de CO₂ amb una vàlvula reguladora i una sortida connectada a un bombollejador també amb una vàlvula per regular el flux de sortida. En aquest muntatge no es disposa de cap bomba per augmentar la pressió de treball, així es treballa amb la pressió que prové de la bombona de CO₂, que és de $P = 60$ bar, i quan el sistema s'escalfa pot arribar fins a $P = 100$ bar, que és la pressió màxima tolerada pel sistema.

Per dur a terme aquest assecat primer és necessari realitzar l'intercanvi entre l'etanol i el CO₂ líquid, de manera que a l'interior del autoclau només hi quedi CO₂ líquid i a continuació es porta aquest CO₂ a les seves condicions supercrítiques. Per això és necessari que el dissolvent i el CO₂ líquid siguin miscibles i en el nostre cas sí ho són. Així doncs el procés s'inicia introduint CO₂ fins que la pressió és d'uns 60 bar i a una $T = 10$ °C. Llavors s'obre la vàlvula de sortida i s'inicia l'intercanvi. Es recull l'etanol i el CO₂ s'expulsa a l'exterior del laboratori. Es manté aquest intercanvi durant unes 10 hores. Després es tanca la vàlvula de sortida i s'augmenta la temperatura fins a $T = 45$ °C, fet que porta a l'augment de la pressió fins a aproximadament $P = 100$ bar. Es deixa el sistema en aquestes condicions durant 12 hores, temps durant el qual té lloc l'assecat. Per finalitzar el procés es despressuritza el sistema poc a poc i finalment es refreda fins a temperatura ambient. S'obtenen uns aerogels com els de la **Figura 47**.



Figura 47: Aspecte físic dels aerogels **SiO₂-C-Ni(OAc)₂-(b)** (esquerra) i **SiO₂-C-Ni(OAc)₂-(a)** (dreta).

Una part d'aquests aerogels es tracten tèrmicament, calcinant-los per tal d'eliminar la matèria orgànica que podria interferir durant la catàlisi, i després es redueixen per tal de

recuperar el metall amb valència 0. Aquest metall pot ser que ja es redueixi durant l'assecat supercrític, tal i com s'ha vist anteriorment, però la posterior calcinació pot provocar l'oxidació d'aquest i per això és necessari reduir-los. Aquests aerogels són els que s'anomenen amb una **OR** al final del nom. Una altra part d'aquests aerogels es redueixen directament sense calcinar-los. Aquests aerogels s'anomenen amb una **R** al final del nom.

Les anàlisis termogravimètriques (TGA) dels diferents tipus d'aerogels preparats permeten determinar la temperatura a la que descomposa tota la matèria orgànica (**Figura 48**). En aquestes anàlisis es mesura la pèrdua de massa de la mostra en funció de la temperatura i en aquest cas sota atmosfera d'aire. La pèrdua de massa que s'observa a l'inici de l'anàlisi correspon a la pèrdua d'aigua i la següent correspon a la pèrdua de la matèria orgànica en forma de CO₂, N₂, H₂O, etc. No obstant, en el cas de l'aerogel amb Ni de la sèrie b no s'observa la pèrdua d'aigua que apareix habitualment a l'inici. Possiblement la pèrdua de massa degut a la pèrdua d'aigua queda compensada per el guany de massa que experimenta el Ni en oxidar-se. La forma de les corbes és diferent en els aerogel amb Ni i amb Pd al tractar-se de metalls diferents. En el Ni la pèrdua de massa es produeix en un rang de temperatura força ample, experimentant una pèrdua més important al final, així la corba és de tipus exponencial, en canvi, en el Pd aquesta pèrdua de massa es produeix a una temperatura concreta en la que s'observa un salt força brusc. En els cas de l'aerogel **SiO₂-C-Pd(OAc)₂-(a)** aquesta es dona a T = 232 °C i durant tot el procés es perd el 37% de massa total i per l'aerogel **SiO₂-C-Pd(OAc)₂-(b)** aquesta es dona a T = 242 °C, una mica superior, i durant tot el procés es perd més quantitat de matèria, un 51% de massa total, fet d'esperar perquè la proporció de matèria orgànica és superior. Pels aerogels amb Ni la pèrdua total de massa és més o menys la mateixa pels dos tipus d'aerogels; d'un 38% en pes i es dona per completa a T = 365 °C i T = 369 °C en el cas de **SiO₂-C-Ni(OAc)₂-(a)** i **SiO₂-C-Ni(OAc)₂-(b)** respectivament. Possiblement perquè, com ja s'ha comentat, en l'aerogel **SiO₂-C-Ni(OAc)₂-(b)** al formar-se l'òxid experimenta un augment en la massa que compensa la pèrdua en massa com a conseqüència de la pèrdua de la matèria orgànica.

Així doncs es proposa com a temperatura per portar a terme la calcinació T = 550°C, assegurant d'aquesta manera la pèrdua de tota la matèria orgànica.

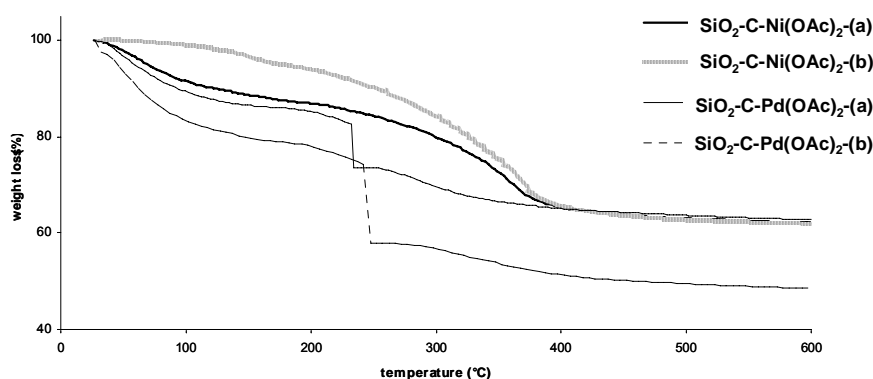


Figura 48: TGAs dels diferents aerogels.

També s'ha realitzat l'anàlisi DSC (Differential Scanning Calorimetry), on es mostra la temperatura a la que les reaccions exotèrmiques de piròlisis i/o termòlisis tenen lloc (Figura 49).

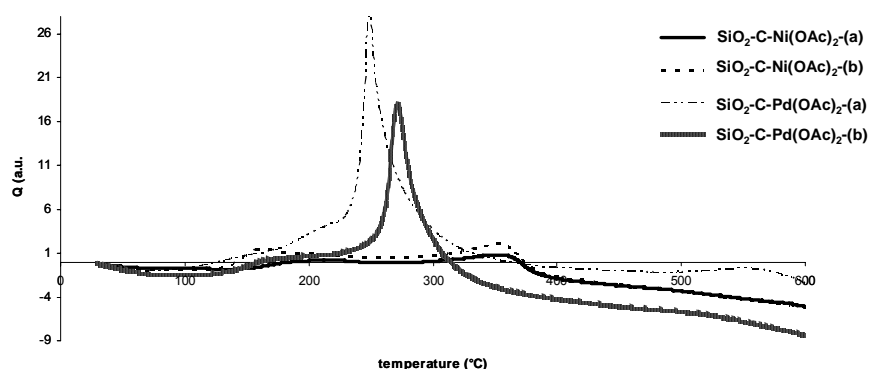


Figura 49: Gràfic dels DSCs dels diferents aerogels.

Els aerogels amb Pd tenen reaccions més exotèrmiques que els de Ni.

A continuació es porta a terme la calcinació dels aerogels. Per això es depositen una part dels aerogels a la mufla i s'escalfen a $T = 550\text{ °C}$ durant 1 hora. Tot seguit es redueixen sota un flux d'hidrogen a una $T = 550\text{ °C}$, durant 90 minuts i a una velocitat de 10 °C / minut . Així s'obtenen els aerogels **SiO₂-C-Ni(OAc)₂-(a)OR**, **SiO₂-C-Ni(OAc)₂-(b)OR**, **SiO₂-C-Pd(OAc)₂-(a)OR** i **SiO₂-C-Pd(OAc)₂-(b)OR**.

Una altra part dels aerogels es redueixen directament en un forn tubular amb un flux d'H₂ seguint les mateixes condicions explicades anteriorment. Així és com s'obtenen els aerogels que anomenem **SiO₂-C-Ni(OAc)₂-(a)R**, **SiO₂-C-Ni(OAc)₂-(b)R**, **SiO₂-C-Pd(OAc)₂-(a)R** i **SiO₂-C-Pd(OAc)₂-(b)R**.

Paral·lelament s'ha realitzat la prova de sintetitzar el mateix tipus de gels però sense l'addició del lligand AEAPTS o TRIAMIN. Així es dissol el compost metàl·lic $\text{Ni}(\text{OAc})_2$ o $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ en etanol. Com no s'acaba de dissoldre s'addiciona la solució aquosa d'amoniac i finalment el TEOS. Després d'agitar força s'acaba de dissoldre tot. En el cas del gels amb Ni s'obté una pasta verda que després de 4 dies no ha gelificat. En el cas del Pd s'obtenen gels com els de la fotografia de la **Figura 50**, on s'observa que tot el complex metàl·lic ha difós cap a la superfície, obtenint-se un gel totalment heterogeni. Així pot concloure's que és imprescindible la presència del lligand, que actua com a nexa d'unió entre la matriu de sílice i el metall, per poder dur a terme la síntesi dels gels i aerogels homogenis.

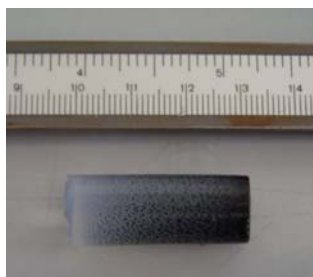


Figura 50: Aspecte físic que presenten els gels preparats amb $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ però sense lligand.

3.1.2.10.- Caracterització dels aerogels híbrids orgànic-inorgànics nanocomposats amb Pd o Ni.

S'han caracteritzat seguint les tècniques habituals (**Taula 13**).

Taula 13: Propietats dels aerogels híbrids preparats.

ENTRADA	AEROGEL	ÀREA SUPERFICIAL (m ² /g)	VOLUM DE PORUS (cm ³ /g)	DENSITAT (g/cm ³)	FASE EN RX	MIDA PARTICULA (nm)	METALL (%)	C (%)	H (%)	N (%)
1	SiO ₂ -C-Ni(OAc) ₂ -(a)	441	1.8	0.1	amorf	-	-	-	-	-
2	SiO ₂ -C-Ni(OAc) ₂ -(a)R	575	3.7	0.1	fcc-Ni(0)	1.7	-	1.9	1.4	>0.05
3	SiO ₂ -C-Ni(OAc) ₂ -(a)OR	393	1.9	0.1	fcc-Ni(0)	12.3	-	-	-	-
4	SiO ₂ -C-Ni(OAc) ₂ -(b)	439	1.3	0.3	amorf	-	-	-	-	-
5	SiO ₂ -C-Ni(OAc) ₂ -(b)R	756	2.8	0.7	fcc-Ni(0)	2.5	-	2.0	1.2	0.1
6	SiO ₂ -C-Ni(OAc) ₂ -(b)OR	515	1.6	0.5	fcc-Ni(0)	2.3	-	-	-	-
7	SiO ₂ -C-Pd(OAc) ₂ -(a)	516	1.7	0.4	amorf	1.3 ± 0.26 ^a	11.4	14.9	4.0	5.9
8	SiO ₂ -C-Pd(OAc) ₂ -(a)R	690	2.0	0.4	fcc-Pd(0)	1.4	16.3	1.7	1.0	0.1
9	SiO ₂ -C-Pd(OAc) ₂ -(a)OR	1020	2.4	0.3	fcc-Pd(0)	8.3	15.8	1.3	0.9	0.05
10	SiO ₂ -C-Pd(OAc) ₂ -(b)	475	1.1	0.4	amorf	-	9.6	-	-	-
11	SiO ₂ -C-Pd(OAc) ₂ -(b)R	530	0.9	0.7	fcc-Pd(0)	1.6	14.0	2.3	1.0	0.15
12	SiO ₂ -C-Pd(OAc) ₂ -(b)OR	642	0.9	0.9	fcc-Pd(0)	5.6	14.6	-	-	-

^a obtingut per TEM.

3.1.2.10.1.- Mesures d'adsorció/desorció de nitrogen. Mètode BET.

A partir de les mesures d'adsorció de nitrogen es determina l'àrea superficial i el volum de porus. En tots els casos s'ha obtingut una isoterma d'adsorció-desorció de tipus IV, corresponent a materials mesoporosos, encara que per als aerogels SiO₂-C-Ni(OAc)₂-(a)R i SiO₂-C-Ni(OAc)₂-(a)OR la isoterma podria confondre's per una de tipus II corresponent a materials macroporosos (**Figura 51**).

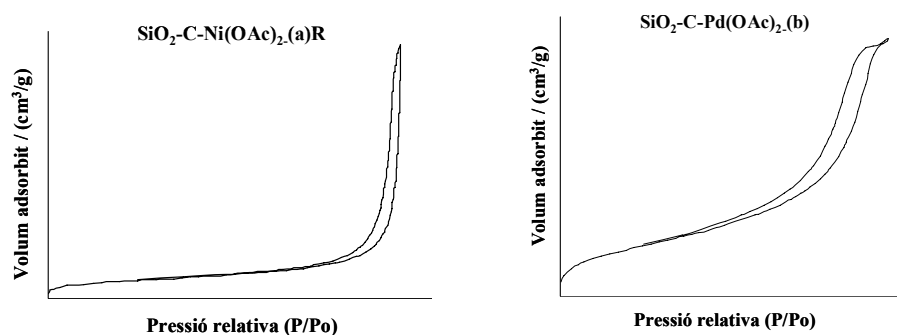


Figura 51: Isothermes d'adsorció-desorció de nitrogen dels aerogels $\text{SiO}_2\text{-C-Ni(OAc)}_2\text{-(a)R}$ i $\text{SiO}_2\text{-C-Pd(OAc)}_2\text{-(b)}$. Pot apreciar-se com en el cas de l'aerogel $\text{SiO}_2\text{-C-Ni(OAc)}_2\text{-(a)R}$ aquesta sembla més de tipus II corresponent a un material de tipus macroporós mentre que la de l'aerogel és de tipus IV, corresponent a un material de tipus mesoporós, que presenten la resta dels aerogels.

Per als aerogels no tractats tèrmicament l'àrea superficial oscil·la entre 439-516 m^2/g . (entrades 1,4,7 i 10 de la **Taula 13**). En general, aquest valor augmenta quan es porta a terme algun dels dos tractaments tèrmics realitzats; tant en el procés de reducció directe com en el procés de calcinació seguit de reducció. Durant el tractament tèrmic, degut a l'elevada temperatura es produeix la pèrdua de la matèria orgànica present a l'aerogel, donada per la descomposició del lligand en CO_2 , H_2O , N_2 , etc. Com a conseqüència, en aquestes zones es produeix l'aparició de microporus que fan augmentar l'àrea superficial de l'aerogel (per exemple entrades 7 i 9 de la **Taula 13**). Si el tractament tèrmic es produeix sota atmosfera d'hidrogen, cas en el que realitzem la reducció directe, aquesta matèria orgànica no descomposarà tant fàcilment per la manca d'oxigen i, per tant, la creació dels microporus serà menor i l'àrea superficial no augmentarà gaire (per exemple entrades 7 i 8 de la **Taula 13**). Aquest comportament és el que pot observar-se en el cas dels aerogels de Pd. No obstant, en els aerogels de Ni calcinats i reduïts no s'aprecia un canvi molt notable pel que fa a l'àrea superficial i en els cas de l'aerogel $\text{SiO}_2\text{-C-Ni(OAc)}_2\text{-(a)OR}$ aquesta és menor (entrades 1 i 3 de la **Taula 13**). Aquests resultats podrien explicar-se si tenim en compte que les mesures d'adsorció-desorció de nitrogen realitzades amb la tècnica BET no són les ideals per mesurar microporus, com ja s'ha comentat anteriorment.

3.1.2.10.2.- La densitat.

Els valors mesurats de densitat són molt variables i és difícil establir una correlació. No obstant, si que es pot destacar com aquests valors són, en general, més grans en el cas dels aerogels de la sèrie (b) amb un lligand de tipus TRIAMIN i tractats tèrmicament. Això s'explica perquè aquest lligand té més part orgànica que l'AEAPTS, i, per tant, al produir-se el tractament tèrmic descomposa més part orgànica quedant l'estructura de l'aerogel més afectada, de manera que aquesta es contrau més. Potser a les zones on abans hi havia mesoporus ara hi ha microporus i per tant, passa a ser més densa.

S'observen valors fora del rang de densitats típiques dels aerogels (entrades 5, 11 i 12 de la **Taula 13**). No obstant es continuen considerant aerogels perquè provenen d'aerogels i presenten una àrea superficial força elevada.

3.1.2.10.3.- Difracció de raig X en pols.

La difracció de raigs X ens determinen la forma cristal·lina en la que es troba el Ni o el Pd, en els casos on l'aerogel s'ha tractat tèrmicament i a través d'un procés de reducció. En aquests casos s'observa com, tant pel Ni com pel Pd, aquests es troben en forma metàl·lica i amb una estructura cúbica centrada en les cares (**Taula 13**). A partir d'aquests difractogrames i utilitzant l'equació de Scherrer s'ha determinat la mida dels cristalls. S'observa, en general, que aquestes partícules són força petites i aquestes presenten una mida superior en els aerogels calcinats i reduïts (comparar entrades 8 i 9 de la **Taula 13**). Al realitzar dos processos tèrmics el fenomen del “*sintering*”, que consisteix en l'agregació de partícules, és major i, per tant, la mida de les partícules augmenta .

En els aerogels no reduïts no apareix cap pic en els difractogrames. Això succeeix perquè, tot i que en general és difícil apreciar l'estructura cristal·lina present en una aerogel degut a l'elevat caràcter amorf dels aerogels de sílice, pot ser que hi hagin partícules cristal·lines però que aquestes siguin d'un mida molt petita, i llavors no poden apreciar-se en el difractograma. Per això es realitza la microscopia TEM.

3.1.2.10.4.- Microscopia Electrònica de Transmissió (TEM).

S'ha realitzat la microscopia TEM, per tal de comprobar si aquests aerogels tenen o no partícules metàl·liques, tot i que no s'hagi dut a terme cap procés de reducció. Així es comprova com l'aerogel $\text{SiO}_2\text{-C-Pd(OAc)}_2\text{-(a)}$ conté nanopartícules de mida $1,3 \pm 0,26$ nm i molt disperses. Mitjançant la difracció d'electrons s'observa com són de Pd(0) fcc (entrada 7 de la **Taula 13**) (**Figura 52**).

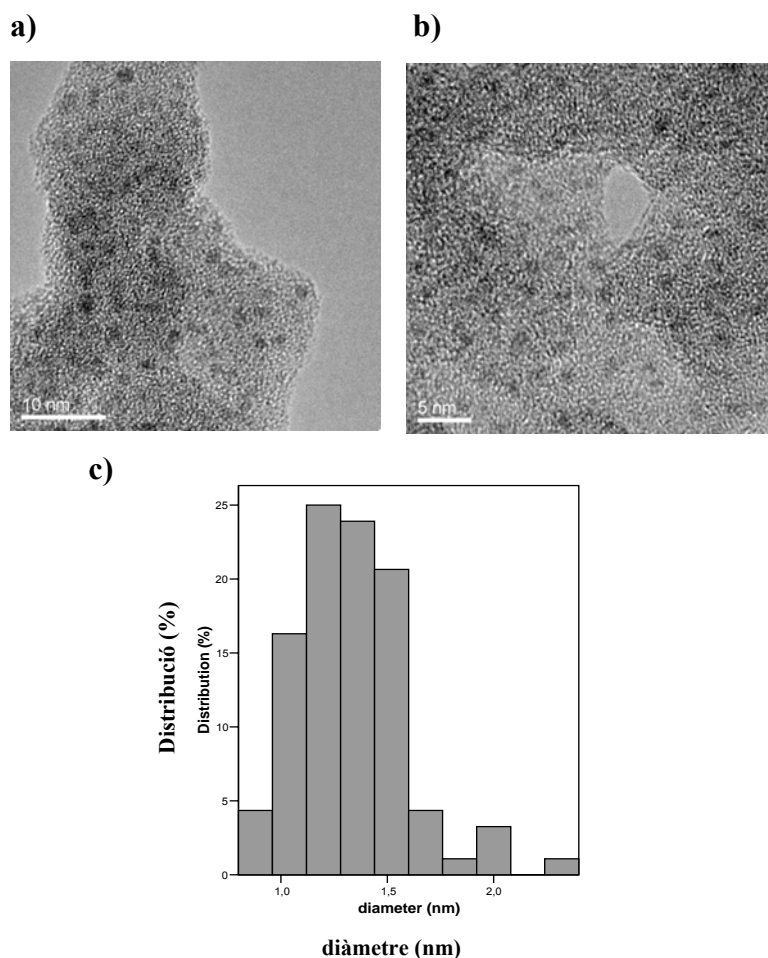


Figura 52: a), b) Imatges TEM de l'aerogel $\text{SiO}_2\text{-C-Pd(OAc)}_2\text{-(a)}$. Pot comprovar-se com les nanopartícules estan molt disperses. c) Histograma on es representa la distribució de la mida de les nanopartícules de Pd(0), pot observar-se com la distribució de mides és força estreta, per tant les nanopartícules són força homogènies.

És important aquesta observació perquè sense la presència de cap reductor el Pd^{+2} s'ha reduït a Pd(0). Com ja s'ha comentat anteriorment, tot i que aquest assecat es porta a terme en condicions suaus i sense la presència d'etanol, les condicions són prou

reductores perquè es doni aquesta reducció. Pot proposar-se en aquest cas també l'anió acetat com a agent reductor, tal i com s'ha descrit anteriorment (**Esquema 17**).

En el cas de l'aerogel **SiO₂-C-Ni(OAc)₂-(a)** les imatges TEM ens mostren agregats i no nanopartícules (**Figura 53**). Tampoc no difracten quan es realitza la difracció d'electrons. En els aerogels de carbó amb Ni també s'obtenen agregats. Sembla doncs que és més difícil obtenir nanopartícules de Ni que de Pd.

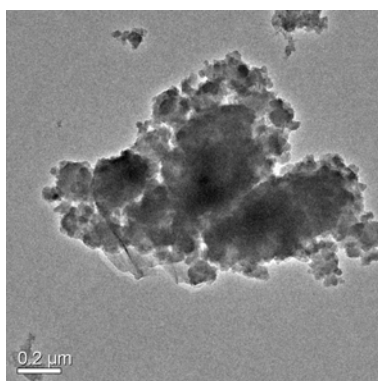


Figura 53: Imatge TEM de l'aerogel **SiO₂-C-Ni(OAc)₂-(a)**.

3.1.2.10.5.- Anàlisi elemental.

S'ha determinat el contingut en metall per els aerogels amb Pd, perquè són amb els qui es durà a terme els estudis catalítics. Aquest varia de 9,6 % a 16,3 % en funció de l'aerogel. Tal i com ens mostren els resultats obtinguts aquest percentatge és superior en el cas dels aerogels tractats tèrmicament, fet d'esperar ja que s'ha perdut materia orgànica.

A continuació s'ha realitzat un càlcul aproximat per comparar els valor trobats a través de l'anàlisi amb els valors teòrics. Per això, no obstant s'han hagut de fer una sèrie d'aproximacions:

- S'hidrolitza i es condensa tot el TEOS que hem afegit per donar l'esquelet "SiO₂".

Per tant, si hem partit de 24 mmols de TEOS, al final la quantitat d'aquest que ens queda és:

$$24 \text{ mmol TEOS} \frac{1 \text{ mol "SiO}_2\text{"}}{1 \text{ mol TEOS}} \frac{60.1 \text{ g}}{1 \text{ mol "SiO}_2\text{"}} = 1.4424 \text{ g "SiO}_2\text{"}$$

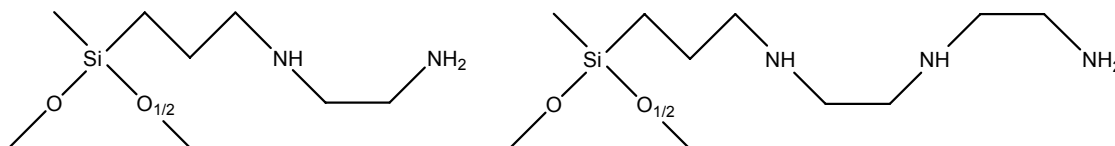
3.Resultats

- S'hidrolitza i es condensa el grup $-\text{Si}(\text{OMe})_3$ del lligand AEAPTS i del lligand TRIAMIN, de tal manera que finalment i de forma molt aproximada per cada Si tenim 1.5 oxígens $-\text{SiO}_{1.5}$. Si partim doncs de 8 mmols de lligand:

$$8 \text{ mmol AEAPTS} \frac{1 \text{ mol "AEAPTS"}}{1 \text{ mol AEAPTS}} \frac{153.1 \text{ g}}{1 \text{ mol "AEAPTS"}} = 1.2248 \text{ g "AEAPTS"}$$

$$8 \text{ mmol TRIAMIN} \frac{1 \text{ mol "TRIAMIN"}}{1 \text{ mol TRIAMIN}} \frac{178.1 \text{ g}}{1 \text{ mol "TRIAMIN"}} = 1.4248 \text{ g "TRIAMIN"}$$

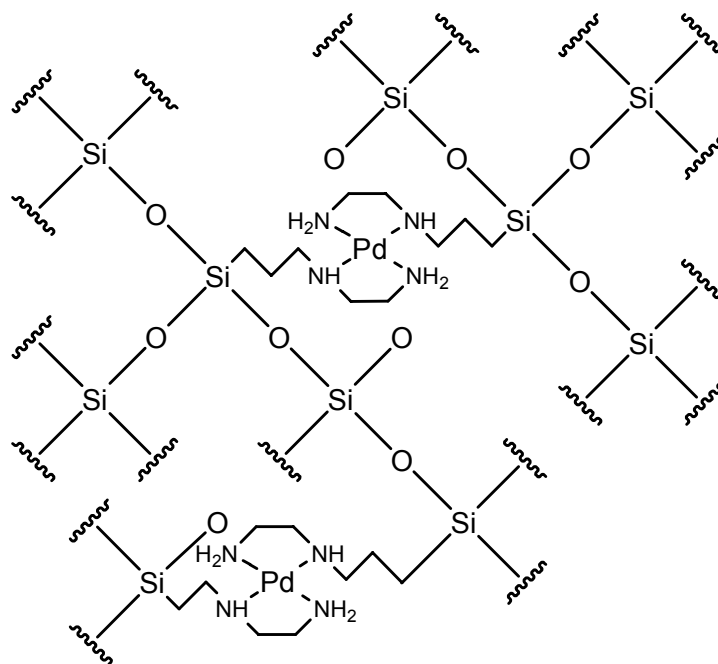
on "AEAPTS" es correspondria a: i "TRIAMIN" a:



- Tot el Pd^{+2} es redueix a Pd^0 durant l'assecat supercrític, de manera que desapareix tot l'aníó acetat. Si partim de 4 mmols de $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ al final tindrem:

$$4 \text{ mmol Pd}(\text{OAc})_2 \frac{1 \text{ mol Pd}}{1 \text{ mol Pd}(\text{OAc})_2} \frac{106.4 \text{ g}}{1 \text{ mol Pd}} = 0.4256 \text{ g Pd}$$

Així es podria considerar que la matriu de l'aerogel estaria formada per una estructura com la que es mostra a l'**Esquema 26**:



Esquema 26: Estructura hipotètica de l'aerogel $\text{SiO}_2\text{-C-Pd(OAc)}_2\text{-(a)}$.

- En els aerogels reduïts, suposarem que s'ha perdut tota la matèria orgànica i per tant, la matriu està formada només per " SiO_2 " i Pd^0 . Així el lligand desapareix i queda només la part $-\text{SiO}_{1.5}$.

$$8 \text{ mmol lligand (AEAPTS o TRIAMIN)} \frac{1 \text{ mol "SiO}_{1.5}\text{"}}{1 \text{ mol lligand}} \frac{60.1 \text{ g}}{1 \text{ mol "SiO}_{1.5}\text{"}} = 0.4808 \text{ g "SiO}_{1.5}\text{"}$$

Amb totes aquestes suposicions els resultats són:

	% Pd teòric	% Pd trobat
$\text{SiO}_2\text{-C-Pd(OAc)}_2\text{-(a)}$	14	11.4
$\text{SiO}_2\text{-C-Pd(OAc)}_2\text{-(b)}$	13	9.6
$\text{SiO}_2\text{-C-Pd(OAc)}_2\text{-(a)R/OR i (b)R/OR}$	18	16.3/15.8 i 14/14.6

Així doncs els valors trobats són inferiors als teòrics, fet d'esperar perquè segurament s'ha produït una mica de "leaching" durant els rentats i l'assecat supercrític. Els valors per l'aerogel de la sèrie b han de ser inferiors als de la sèrie a ja que tenim més part

orgànica i els valors pels aerogels reduïts han de ser superiors, ja que ens desapareix tota la matèria orgànica.

Pel cas dels aerogels amb Pd de la sèrie (a) s'ha determinat el contingut en C, H i N. En el cas del aerogel **SiO₂-C-Pd(OAc)₂-(a)** els valors teòrics s'han calculat de la següent manera:

$$8 \text{ mmol "AEAPTS"} \frac{5 \text{ mol C}}{1 \text{ mol "AEAPTS"}} \frac{12\text{g}}{1 \text{ mol C}} = 0.48 \text{ g C}$$

$$8 \text{ mmol "AEAPTS"} \frac{2 \text{ mol N}}{1 \text{ mol "AEAPTS"}} \frac{14\text{g}}{1 \text{ mol N}} = 0.224 \text{ g N}$$

$$8 \text{ mmol "AEAPTS"} \frac{13 \text{ mol H}}{1 \text{ mol "AEAPTS"}} \frac{1 \text{ g}}{1 \text{ mol H}} = 0.104 \text{ g H}$$

Massa total (calculada abans) = 3.0928 g

Així si comparem el teòric amb el trobat:

Aerogel SiO₂-C-Pd(OAc)₂-(a)	% C	% N	% H
Teòric	15.5	7.2	3.4
Trobat	14.9	5.9	4.0

Es comprova com s'aproxima bastant, tot i les suposicions fetes anteriorment.

Pel que fa als aerogels tractats tèrmicament s'observa com el contingut en C, H i N és molt inferior degut a la pèrdua de la matèria orgànica durant aquest tractament (comparar entrades 7,8 i 9 de la **Taula 13**). En el cas dels aerogels només reduïts s'observa com tot i que no s'ha calcinat, les condicions en les que es porta a terme el procés de reducció són suficients per produir la pèrdua de la matèria orgànica.

Per la resta d'aerogels reduïts també s'ha determinat el contingut en C, N i H. En tots els casos es comprova com la reducció provoca la pèrdua de la matèria orgànica.

3.1.2.10.6.- Espectroscòpia d'infraroig (IR).

La espectroscòpia d'IR ens ha permès determinar la presència o absència del lligand AEAPTS o TRIAMIN, en els diferents aerogels (**Figura 54**). Així es torna a demostrar com en el cas dels aerogels no reduïts, l'IR mostra unes bandes molts petites que corresponen al lligand i, en canvi, quan l'aerogel es redueix, ja sigui amb un procés de calcinació anterior o sense, aquestes bandes desapareixen completament, observant-se només les bandes corresponents als grups Si-O-Si i Si-OH que formen l'estructura dels aerogels.

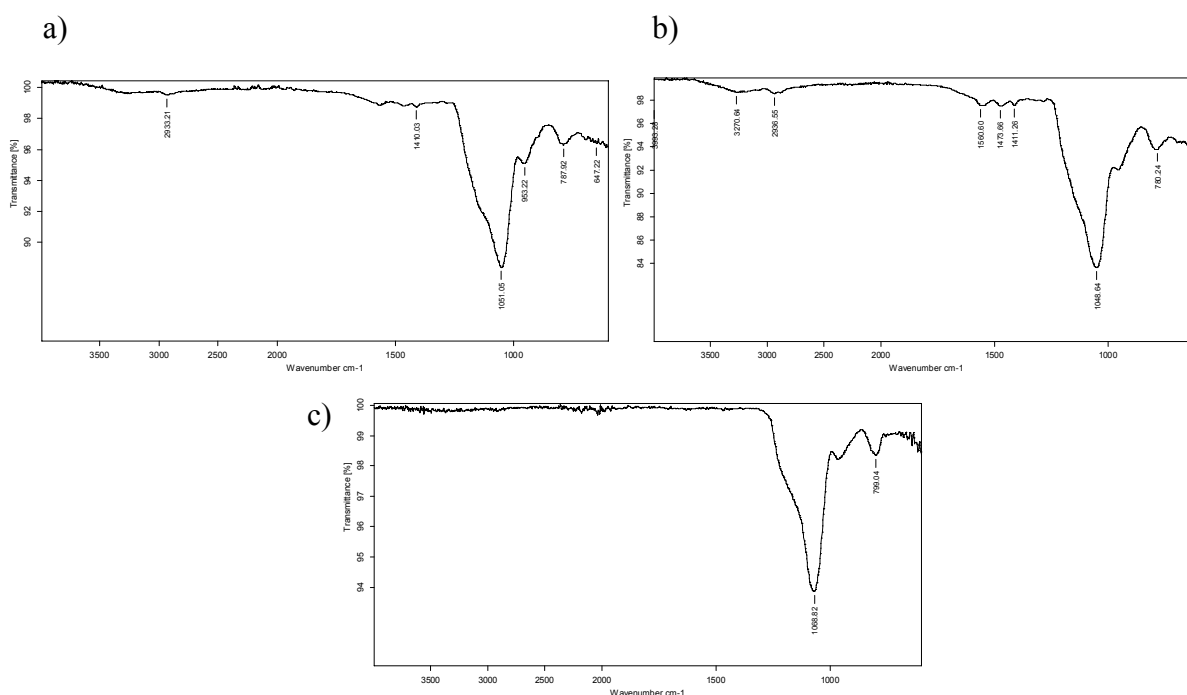
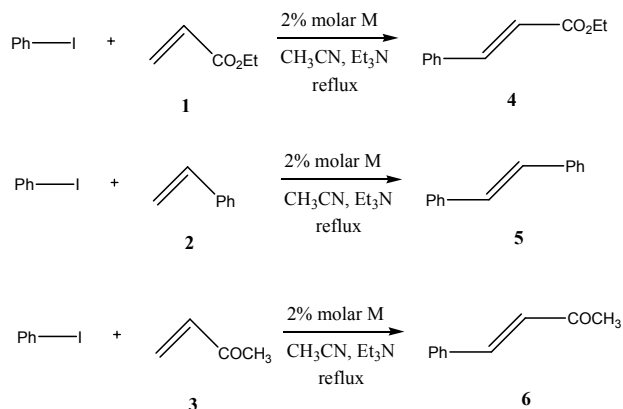


Figura 54: Espectres d'IR de a) l'aerogel SiO₂-C-Ni(OAc)₂-(a) b) l'aerogel SiO₂-C-Ni(OAc)₂-(b) i c) l'aerogel SiO₂-C-Pd(OAc)₂-(a)OR.

3.1.2.11.- Assaig dels aerogels híbrids orgànic-inorgànics nanocomposats amb Ni o Pd en reaccions de Mizoroki-Heck.

S'assagen els aerogels híbrids orgànic-inorgànics preparats en reaccions d'acoblament de Mizoroki-Heck entre el iodobenzè i l'acrilat d'etil, l'estirè o la metilvinil cetona (**Esquema 27**). Es segueixen les mateixes condicions de reacció descrites anteriorment, en el cas dels aerogels orgànics i de carbó. Els resultats obtinguts es mostren a la **Taula 14**.



Esquema 27: Reaccions de Mizoroki-Heck assajades.

Taula 14: Resultats obtinguts en els assaigs catalítics.

ENTRADA	Aerogel	Olefina	Temps (hores)	Producte	Conversió ^a (%)
1	SiO ₂ -C-Pd(OAc) ₂ -(a)	1	24/35/45/40	4	97/90/85/98
2	SiO ₂ -C-Pd(OAc) ₂ -(a)R	1	8/11/13/20	4	99/93/90/83
3	SiO ₂ -C-Pd(OAc) ₂ -(a)OR	1	7/8/9/12	4	94/93/90/93
4	SiO ₂ -C-Pd(OAc) ₂ -(b)	1	72	4	99
5	SiO ₂ -C-Pd(OAc) ₂ -(b)R	1	11/16/18/21	4	98/96/99/99
6	SiO ₂ -C-Pd(OAc) ₂ -(b)OR	1	9/12/15/20/21	4	99/96/99/96/99
7	SiO ₂ -C-Ni(OAc) ₂ -(a)OR	1	18/21	4	99/73
8	SiO ₂ -C-Pd(OAc) ₂ -(a)	2	3 dies	5	82
9	SiO ₂ -C-Pd(OAc) ₂ -(a)R	2	10/25/23/48	5	74/65/56/79
10	SiO ₂ -C-Pd(OAc) ₂ -(a)OR	2	2 dies	5	5
11	SiO ₂ -C-Pd(OAc) ₂ -(b)OR	2	24/2 dies	5	99/99
12	SiO ₂ -C-Pd(OAc) ₂ -(a)	3	3 dies	6	98
13	SiO ₂ -C-Pd(OAc) ₂ -(a)R	3	2 dies	6	99
14	SiO ₂ -C-Pd(OAc) ₂ -(a)OR	3	2 dies	6	99
15	SiO ₂ -C-Pd(OAc) ₂ -(b)OR	3	30/2 dies	6	99/99

^a conversió calculada a partir de ¹HMRN

En aquests casos s'observa també en totes les reaccions la formació d'un únic producte amb configuració *trans*, tal i com s'ha comentat en les catàlisis anteriors.

S'ha assajat la catàlisi pel diversos tipus d'aerogels; els aerogels no tractats tèrmicament (**SiO₂-C-Pd(OAc)₂-(a)** i **SiO₂-C-Pd(OAc)₂-(b)**), els aerogels reduïts (**SiO₂-C-Pd(OAc)₂-(a)R** i **SiO₂-C-Pd(OAc)₂-(b)R**) i els aerogels calcinats i reduïts (**SiO₂-C-Pd(OAc)₂-(a)OR** i **SiO₂-C-Pd(OAc)₂-(b)OR**), per les dues sèries **(a)** amb AEAPTS com a lligand i **(b)** amb TRIAMIN com a lligand.

En general s'observa com els aerogels no tractats tèrmicament són menys actius que els altres. Tot i que en aquests les nanopartícules de Pd(0) són molt més petites, el contingut en Pd(0) ha de ser inferior als altres ja que no s'ha realitzat un procés de reducció, i, per tant, la major part del Pd es troba en forma de Pd⁺² coordinat amb el lligand. Podria dir-se que els catalitzadors amb Pd (0) són més actius que els catalitzadors amb Pd⁺² i això estaria d'acord amb les observacions fetes per Arai i col·laboradors.⁷² Aquest autor diu que és més fàcil que els catalitzadors amb Pd(0) depositin aquest Pd en dissolució que no pas les espècies amb Pd⁺² o calcinades. D'aquesta manera la reacció és més ràpida amb catalitzadors amb Pd(0) que no pas amb Pd oxidat. Per tant, si suposem un mecanisme de tipus homogeni queda justificat que els aerogels reduïts siguin més actius. Per altra banda també cal tenir en compte l'àrea superficial disponible de Pd i si fem el càlcul realitzat prèviament pels aerogels orgànics i de carbó per calcular aquesta àrea s'obtenen els següents valors:

Àrea superficial de Pd

SiO₂-C-Pd(OAc)₂-(a)	1.9 m ² /g
SiO₂-C-Pd(OAc)₂-(a)R	29 m ² /g
SiO₂-C-Pd(OAc)₂-(a)OR	4.8 m ² /g
SiO₂-C-Pd(OAc)₂-(b)R	22 m ² /g
SiO₂-C-Pd(OAc)₂-(b)OR	6.6 m ² /g

A partir d'aquests resultats s'observa com l'aerogel no reduït **SiO₂-C-Pd(OAc)₂-(a)** presenta una àrea superficial de Pd inferior i això pot influir en una menor reactivitat, tal i com s'ha comprovat. L'activitat catalítica de la resta d'aerogels no pot ser justificada a partir d'aquests valors.

Per justificar aquesta activitat catalítica hem utilitzat els valors de l'àrea superficial de l'aerogel (**Taula 13**). Així l'aerogel **SiO₂-C-Pd(OAc)₂-(a)OR** que presenta una elevada

àrea superficial pel que fa a l'estructura porosa de l'aerogel (1020 m²/g) és el que resulta ser més actiu en la reacció amb l'olefina **1**, és a dir amb l'acrilat d'etil. El segueix l'aerogel **SiO₂-C-Pd(OAc)₂-(a)R** amb una àrea superficial de 690 m²/g, després l'aerogel **SiO₂-C-Pd(OAc)₂-(b)OR** amb una àrea superficial de 642 m²/g i per últim l'aerogel **SiO₂-C-Pd(OAc)₂-(b)R** amb una àrea superficial de 530 m²/g.

L'activitat d'aquests tipus d'aerogels híbrids és superior a l'activitat dels aerogels orgànics i de carbó preparats anteriorment. Mentre que els aerogels orgànics perden molta activitat al ser reutilitzats, els de carbó, tot i poder-se reutilitzar bé sense pèrdua d'activitat, requereixen uns temps de reacció de 24 a 25 hores. Amb aquests aerogels els temps de reacció necessaris són inferiors. Això pot explicar-se si es té en compte que en aquests aerogels la mida de les partícules de Pd és inferior, com a conseqüència de que el Pd està molt dispers i per tant, és difícil l'aglomeració d'aquest. Aquesta elevada dispersió s'aconsegueix amb la utilització dels lligands AEAPTS o TRIAMIN que fan que el metall estigui unit a la matriu de sílice.

Els resultats obtinguts amb les olefines **2** i **3**, és a dir, amb l'estirè i la metil vinil cetona respectivament, no són massa bons, tal i com s'observa també pels aerogels orgànics i de carbó. No obstant la reacció amb l'olefina **2** i amb l'aerogel **SiO₂-C-Pd(OAc)₂-(a)R** (entrada 9 de la **Taula 14**) dona més bons resultats que amb els aerogels de carbó i orgànics, encara que la seva reutilització no sigui massa bona.

L'aerogel **SiO₂-C-Pd(OAc)₂-(b)OR** s'observa que és força actiu per aquesta reacció però no pot reutilitzar-se (entrada 11 de la **Taula 14**). Presenta el mateix comportament amb la reacció amb l'olefina **3** (entrada 15 de la **Taula 14**).

També s'han assajat aquests materials utilitzant com a halur d'aril el bromobenzè, però en cap dels casos s'ha observat la formació del producte.

Les anàlisis del "leaching" per la reacció entre el iodobenzè i l'acrilat d'etil s'han realitzat pels diferents tipus d'aerogels un cop finalitzada la primera reacció i a partir del cru de reacció. Els valors obtinguts són:

	(%)” leaching”
SiO₂-C-Pd(OAc)₂-(a)	0.9
SiO₂-C-Pd(OAc)₂-(a)R	3
SiO₂-C-Pd(OAc)₂-(a)OR	21
SiO₂-C-Pd(OAc)₂-(b)	3.5
SiO₂-C-Pd(OAc)₂-(b)R	1.5
SiO₂-C-Pd(OAc)₂-(b)OR	5

Aquests valors estarien més o menys amb acord amb els comentaris realitzats anteriorment, on es deia que les espècies amb més Pd(0) són les que tenen més facilitat per cedir Pd a la dissolució. En aquest cas l'aerogel **SiO₂-C-Pd(OAc)₂-(a)** és el que té menys Pd(0) ja que no s'ha sotmès a cap procés de reducció i, per tant, s'observa com el “leaching” és inferior; no pot cedir gaire Pd a la solució. No obstant el “leaching” en el mateix tipus d'aerogel però de la sèrie b) és superior. Per altra banda l'aerogel **SiO₂-C-Pd(OAc)₂-(a)OR** és el que té un “leaching” més gran. Aquest valor tant elevat, per altra banda, també ens indica que l'anomenat “efecte Boomerang” o la redeposició que té lloc al finalitzar la reacció, si suposem que la reacció té lloc en fase homogènia, és molt baixa. Tot i així l'aerogel pot reutilitzar-se sense perdre gaire activitat. En la sèrie b) el “leaching” és més elevat per l'aerogel oxidat i reduït que sembla que és més actiu, tot i que moderadament.

També s'ha fet una prova, com la feta anteriorment amb els aerogels orgànics, en la que s'elimina l'aerogel quan la reacció encara no ha finalitzat, per veure si el “leaching” és suficient perquè la reacció finalitzi. D'aquesta manera es realitza la reacció utilitzant com a aerogel el **SiO₂-C-Pd(OAc)₂-(a)OR** i després d'una hora i quan la conversió del reactiu és propera al 20%, es filtra l'aerogel i es deixa evolucionar la reacció sense el catalitzador. S'observa com la reacció continua evolucionant i amb la mateixa velocitat. No és d'extranyar que la reacció continui evolucionant si és té en compte el valor de “leaching” observat per aquest aerogel, que és força elevat. Aquesta prova es va realitzar abans de saber el “leaching” de cada tipus d'aerogel. Aquest resultat també confirma que la reacció té lloc en solució, a través de les espècies de Pd dissoltes.

Aquests resultats han donat lloc a la publicació:

Highly dispersed nickel and palladium aerogels: sol-gel processing of tethered metal complexes and application as catalysts in the Mizoroki-Heck reaction.

Sandra Martínez, Marcial Moreno-Mañas, Adelina Vallribera, Ulrich Schubert, Anna Roig i Elies Molins.

New Journal of Chemistry. **2006**, 30, 1093-1097.

També s'ha assajat l'activitat catalítica de l'aerogel híbrid orgànic-inorgànic nanocomposat amb Ni: **SiO₂-C-Ni(OAc)₂-(a)OR** en la reacció de Mizoroki-Heck entre el iodobenzè i l'acrilat d'etil (entrada 7 de la **Taula 14**). En aquest cas però la quantitat de Ni en la reacció no es sap, perquè no s'ha realitzat l'anàlisi elemental. S'han fet els càlculs suposant un 10% de Ni en l'aerogel i s'ha dut a terme la reacció en les mateixes condicions. Es comprova com aquest és actiu encara que una mica menys que els aerogels amb Pd. S'obté una conversió propera al 99% després de 18 hores. Es reutilitza el mateix aerogel i s'observa com aquest perd activitat obtenint-se una conversió del 70% després de 21 hores. No obstant són uns resultats a tenir en compte perquè el Ni presenta força avantatges respecte el Pd: és més assequible que el Pd i, per tant, en seria un bon substitut.

3.1.3.- AEROGELS NANOCOMPOSATS AMB EUROPI.

GELS I AEROGELS ORGÀNICS I DE CARBÓ

3.1.3.1.- Preparació de gels orgànics i aerogels orgànics i de carbó nanocomposats amb europi: **Gel-I-Eu(OTf)₃** , **Orgànic-I-Eu(OTf)₃** i **Carbó-I-Eu(OTf)₃**

La síntesi d'aquests gels i aerogels s'ha realitzat seguint el mateix procediment que el descrit anteriorment a l'apartat 3.1.2.6. per a la síntesi dels aerogels orgànics i de carbó nanocomposats amb Ni o Pd però en aquest cas els gels orgànics s'han impregnat amb una solució de Eu(OTf)₃ en acetona. En una primera fase s'obté el gel **Gel-I-Eu(OTf)₃**. Després de l'assecat en les condicions supercrítiques del CO₂ s'obté l'aerogel **Orgànic-I-Eu(OTf)₃**. La piròlisi d'aquest aerogel a 1050 °C i sota un flux de N₂ porta a la formació de l'aerogel de carbó **Carbó-I-Eu(OTf)₃**.

S'ha decidit utilitzar el Eu(OTf)₃ com a font d'Eu perquè si un cop obtingut el gel o l'aerogel es pot mantenir algun triflat coordinat a l'Eu això augmentaria el seu caràcter àcid de Lewis, i, per tant, la seva capacitat catalítica en les reaccions d'addició de Michael.

3.1.3.2.- Caracterització dels gels **Gel-I-Eu(OTf)₃** i dels aerogels **Orgànic-I-Eu(OTf)₃** i **Carbó-I-Eu(OTf)₃**.

Els gels i aerogels orgànics i de carbó es caracteritzen amb les tècniques habituals (**Taula 15**).

Taula 15: Propietats dels gels i aerogels orgànics i de carbó preparats.

AEROGEL	ÀREA SUPERFICIAL (m ² /g)	VOLUM DE PORUS (cm ³ /g)	DENSITAT (g/cm ³)	FASE EN RX	TEM	Eu (%)	C (%)	H (%)	S (%)
Gel-I-Eu(OTf) ₃ (1)	-	-	0.04	amorf	nanopartícules de varies mides	12	39.5	3.5	2.4
Gel-I-Eu(OTf) ₃ (2)	-	-	0.04	amorf	nanopartícules de varies mides	-	-	-	-
Orgànic-I-Eu(OTf) ₃ (1)	308	1.3	0.3	amorf	agregats i partícules	13.7	40.5	3.5	2.4
Orgànic-I-Eu(OTf) ₃ (2)	306	1.3	0.4	amorf	agregats i partícules	-	-	-	-
Carbó-I-Eu(OTf) ₃ (1)	497	1.2	0.5	Eu ₂ O ₂ S, EuOF, Eu ₂₀ O ₁₃ F ₃₄	agregats i partícules	27.3	56	0.4	1.3
Carbó-I-Eu(OTf) ₃ (2)	551	1.2	0.6	Eu ₂ O ₂ S, EuOF, Eu ₂₀ O ₁₃ F ₃₄	agregats i partícules	-	-	-	-

Els números (1) i (2) indiquen que s'ha repetit la síntesi dues vegades i així (1) és pel primer lot sintetitzat i (2) pel segon lot sintetitzat. En general, s'observa com les propietats mesurades són bastant reproduïbles.

3.1.3.2.1.- Mesures adsorció-desorció de N₂.

Com ja s'ha comentat a partir d'aquesta anàlisi s'obté l'àrea superficial i el volum de porus (**Taula 15**). Pels aerogels de carbó l'àrea superficial és superior que pels aerogels orgànics degut al procés de piròlisi que es porta a terme que provoca un augment de l'àrea superficial de l'aerogel. No obstant el volum de porus no augmenta.

3.1.3.2.2.- La densitat.

La densitat en els cas dels aerogels s'ha calculat com és habitual. En el cas dels gels s'ha considerat com a pes el pes del gel sec.

La densitat augmenta al passar de gel a aerogel orgànic, i d'aerogel orgànic a aerogel de carbó sent per aquest últim però l'augment menor (**Taula 15**). Els diferents tractaments; assecat i piròlisi, provoquen un colapsament en l'estructura tal i com es mostra a la **Figura 55**.

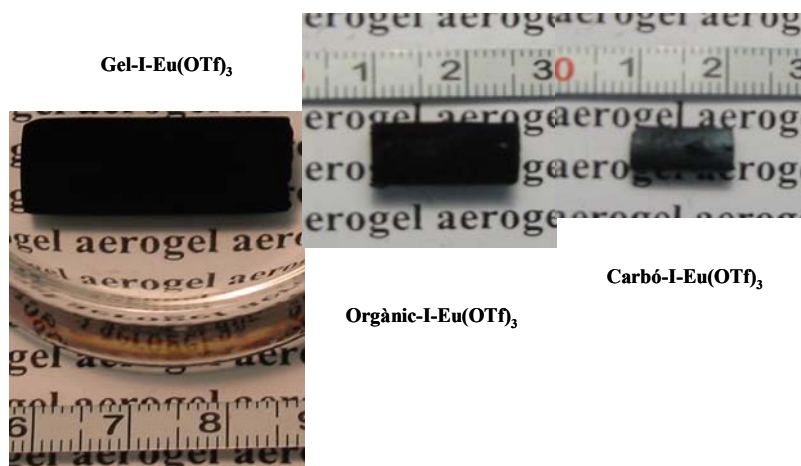


Figura 55 : Aspecte físic dels aerogels amb Eu.

3.1.3.2.3.- Mesures de difracció de raigs X en pols.

El difractograma del gel i de l'aerogel orgànic no mostra cap pic; es tracta de mostres no cristal·lines o si ho són, aquests cristalls són tant petits que la tècnica no els detecta. Per comprovar-ho s'ha realitzat la difracció d'electrons acoblada a la Microscopia de Transmissió Electrònica que es comenta més endavant.

En canvi, en el cas de l'aerogel de carbó l'estudi del difractograma amb la base de dades JCPDS-ICDD ens porta a proposar la presència de les espècies: $\text{Eu}_2\text{O}_2\text{S}$, EuOF , $\text{Eu}_{20}\text{O}_{13}\text{F}_{34}$, que s'hauran format com a resultat de la descomposició del triflat d'Eu (Figura 56).

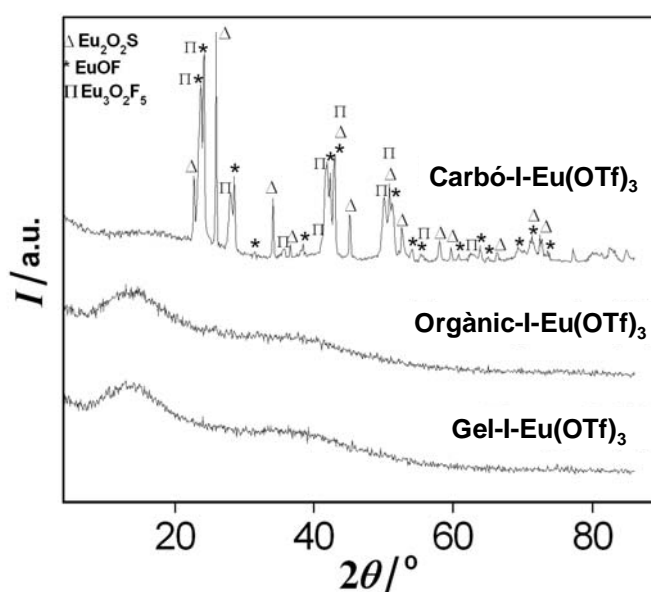


Figura 56: Difractogrames obtinguts en la difracció de raigs X en pols.

3.1.3.2.4.- Microscopia Electrònica de Transmissió (TEM)

Les imatges TEM obtingudes pels diferents gels-aerogels es mostren a la **Figura 57**.

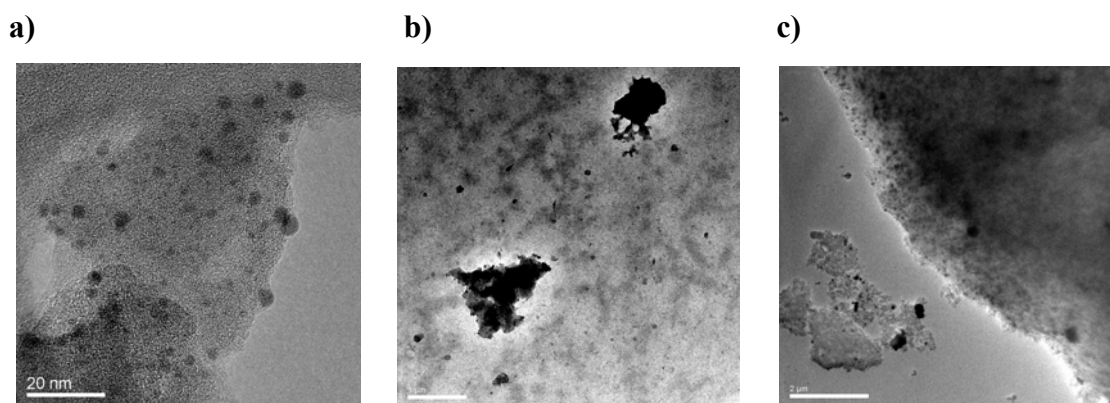


Figura 57 : Imatges TEM de a) **Gel-I-Eu(OTf)₃** b) **Orgànic-I-Eu(OTf)₃** i c) **Carbó-I-Eu(OTf)₃**.

En tots els casos s'observen partícules i en el cas del gel aquestes són molt més petites. Les mostres van difractar-se amb electrons però no van donar cap senyal. Tampoc s'observen els punts corresponents al carbó grafit que apareixien en l'aerogel no dopat **Carbó**. Es conclou, per tant, que en aquest cas, no s'ha format carbó grafit.

3.1.3.2.5.- Anàlisis químics.

L'anàlisi d'Eu determinat per ICP s'ha realitzat pel tres tipus de mostres. Es pot fer una estimació del valor teòric d'Eu i comparar amb l'experimental ja que es sap la quantitat d'Eu que s'hi va posar. Ara bé, per fer aquesta estimació s'ha de suposar que no hi ha anió triflat al gel o aerogel, de manera que tot l'Eu⁺³ està enllaçat amb la matriu orgànica, fet que no és real perquè quan es fa l'anàlisi de S aquest és d'un 2.4% en pes en el gel i aerogel orgànic.

Primer es calcula si amb la quantitat inicial es poden arribar a substituir tots els K⁺ per Eu⁺³. Es parteix de 18.8 mmol de dihidroxibenzoat potàssic, si per cada 3 mols es requereix un d'Eu⁺³ això vol dir que la quantitat d'Eu necessari per substituir tots els K⁺ és de 6 mmol. S'han depositat 0.016 mols, per tant s'haurien de substituir tots els K⁺ per Eu⁺³.

També es suposa que de tot el formaldehid inicial només reacciona una quarta part i per formar el metil·lè que enllaça els dihidroxibenzoats entre si.

Si es calcula el pes total :

$$0.006 \text{ mol Eu}^{+3} \frac{152\text{g}}{1 \text{ mol Eu}^{+3}} = 0.912 \text{ g Eu}^{+3}$$

$$18.8 \text{ mmol dihidroxibenzoat} \frac{151\text{g}}{1 \text{ mol}} = 2.718 \text{ g dihidroxibenzoat}$$

$$9.44 \text{ mmol formaldehid} \frac{1 \text{ mol "CH}_2\text{"}}{1 \text{ mol formaldehid}} \frac{14\text{g}}{1 \text{ mol "CH}_2\text{"}} = 0.13216 \text{ g "CH}_2\text{"}$$

$$0.912 \text{ g Eu} + 2.718 \text{ g dihidroxibenzoat} + 0.132 \text{ g "CH}_2\text{"} = 3.76216 \text{ g totals}$$

$$\frac{0.912 \text{ g Eu}}{3.762 \text{ g totals}} \cdot 100 = 24 \% \text{ Eu}$$

Així s'obté de forma molt aproximada un % Eu teòric = 24% en pes. El valor trobat, tant en el gel com en l'aerogel orgànic és menor, d'un 12% en el gel orgànic i d'un 13.7% en l'aerogel orgànic, per tant doncs, no s'ha substituït tot el K^+ per Eu^{+3} . La relació molar Eu : C experimental en el gel és de 1 : 42 i en l'aerogel de 1 : 37.5, quan la relació teòrica en el cas que s'haguessin substituït tots els ions K^+ hauria de ser de 1 : 23.5.

En l'aerogel de carboni aquest valor és superior ja que s'ha perdut la major part de la matèria orgànica. No obstant, encara s'aprecia una quantitat de S d'un 1.3% en pes.

A partir de les anàlisis elementals d'Eu, C, H i S es pot fer una estimació de la fórmula empírica del gel o aerogel (sense tenir en compte els O, els F, i els K^+) i es pot determinar la relació S/Eu.

Gel-I-Eu(OTf)₃

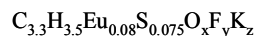
Valors trobats: 12.03 % Eu 3.5 % H 39.5 % C 2.4 % S

$$12.03 \text{ g Eu} \frac{1 \text{ mol}}{152\text{g}} = 0.08 \text{ mol Eu}$$

$$3.5 \text{ g H} \frac{1 \text{ mol}}{1\text{g}} = 3.5 \text{ mol H}$$

$$39.5 \text{ g C} \frac{1 \text{ mol}}{12\text{g}} = 3.3 \text{ mol C}$$

$$2.4 \text{ g S} \frac{1 \text{ mol}}{32\text{g}} = 0.075 \text{ mol S}$$



→ Relació S/Eu = 1

Orgànic-I-Eu(OTf)₃

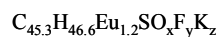
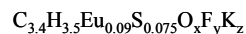
Valors trobats: 13.7 % Eu 3.5 % H 40.5 % C 2.4 % S

$$13.7 \text{ g Eu} \frac{1 \text{ mol}}{152\text{g}} = 0.09 \text{ mol Eu}$$

$$3.5 \text{ g H} \frac{1 \text{ mol}}{1\text{g}} = 3.5 \text{ mol H}$$

$$40.5 \text{ g C} \frac{1 \text{ mol}}{12\text{g}} = 3.4 \text{ mol C}$$

$$2.4 \text{ g S} \frac{1 \text{ mol}}{32\text{g}} = 0.075 \text{ mol S}$$



→ Relació S/Eu = 0.83

Carbó-I-Eu(OTf)₃

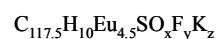
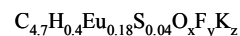
Valors trobats: 27.3 % Eu 0.4 % H 56 % C 1.3 % S

$$27.3 \text{ g Eu} \frac{1 \text{ mol}}{152\text{g}} = 0.18 \text{ mol Eu}$$

$$0.4 \text{ g H} \frac{1 \text{ mol}}{1\text{g}} = 0.4 \text{ mol H}$$

$$56 \text{ g C} \frac{1 \text{ mol}}{12\text{g}} = 4.67 \text{ mol C}$$

$$1.3 \text{ g S} \frac{1 \text{ mol}}{32\text{g}} = 0.04 \text{ mol S}$$



→ Relació S/Eu = 0.22

A partir d'aquests resultats es pot concloure que hi ha hagut un intercanvi incomplet del K^+ per l' Eu^{3+} i que part de l'anió triflat ha quedat com a contranió de l'Eu.

A continuació i només per tenir una idea es proposa una estructura per al **Gel-I-Eu(OTf)₃** tenint en compte la fórmula empírica (**Figura 58**). No obstant, la proporció en H no es correspon. Això tampoc és d'extranyar perquè les possibilitats de polimerització són múltiples.

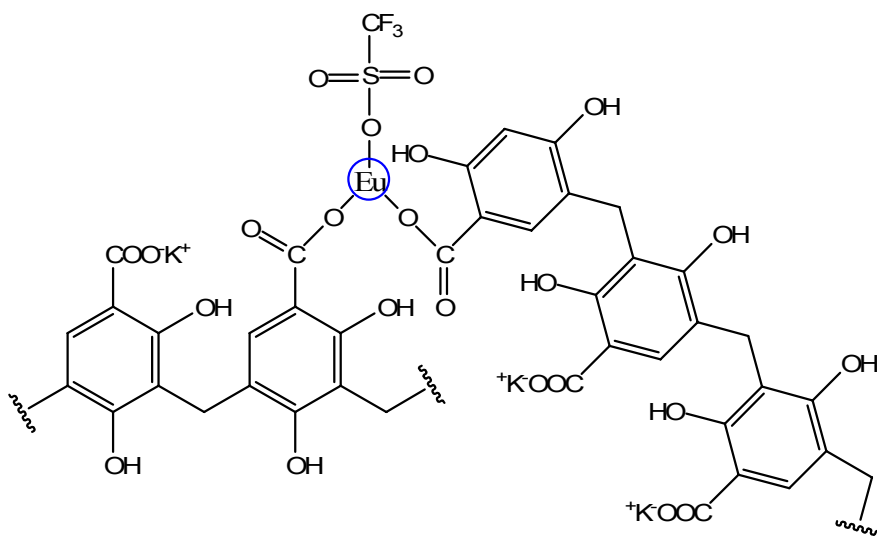


Figura 58 : Estructura proposada pel **Gel-I-Eu(OTf)₃**

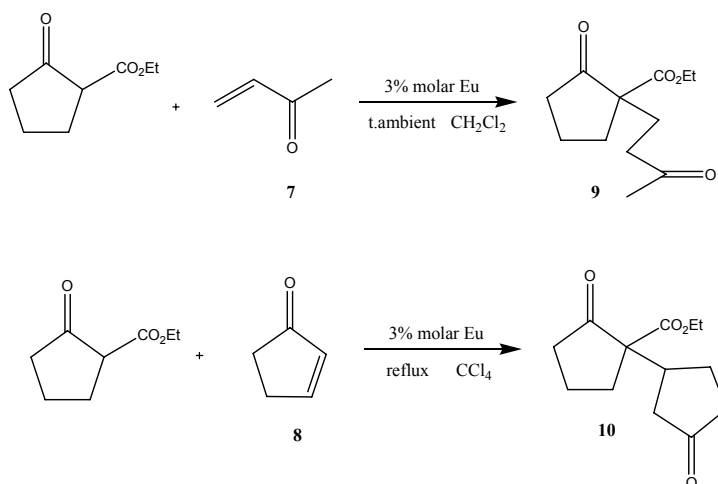
3.1.3.3.- Assaig dels gels i aerogels orgànics i de carbó nanocomposats amb Eu en reaccions d'addició de Michael.

L'objectiu de la síntesi d'aquests aerogels és la seva utilització com a catalitzadors en reaccions d'addició de Michael. Aquest tipus de reaccions, com ja s'ha comentat en la introducció, poden ser catalitzades tant per complexos de metalls de transició com per lantànids. A l'any 1993, Scettri *et al.*¹¹⁵ van ser els primers en utilitzar els lantànids en aquesta reacció. Van comprovar com el $EuCl_3$ era bon catalitzador de l'addició de Michael quan s'utilitzava la metil vinil cetona com a acceptor de Michael. Més tard el mateix autor amb altres col·laboradors¹⁴⁶ milloren la reactivitat amb la utilització de

¹⁴⁶ Soriente, A.; Spinella, A.; Rosa M.; Giordano, M.; Scettri, A. *Tetrahedron Lett.* **1997**, 38(2), 289.

radiació de microones i finalment comproven l'activitat d'aquest catalitzador amb la N-acetoacetil-4-benziloxazolidin-2-ona enantiopura com a donador de Michael, amb la que obtenen diastereoselectivitats moderades.¹⁴⁷

S'han assajat els aerogels d'europi en les reaccions d'addició de Michael entre la 2-etoxicarbonilciclopentanona i la metilvinil cetona o la 2-ciclopentenona (**Esquema 28**).



Esquema 28: Reaccions d'addició de Michael assajades.

Aquestes reaccions es porten a terme en presència d'un 3% molar d'europi respecte el reactiu limitant, és a dir respecte la 2-etoxicarbonilciclopentanona, en el sí de diclorometà a temperatura ambient, per la primera o en el sí de tetraclorur de carboni a reflux per la segona. Els resultats obtinguts es mostren a la **Taula 16**.

Taula 16 : Assaig catalítics amb els gels i aerogels orgànics i de carbó amb Eu.

Aerogel	Olefina	Temps (hores)	Producte	Conversió (%)	Leaching (%)
Gel-I-Eu(OTf)₃(1)	7	4.5/4.5/5/5/6	9	100/99/95/90/90	0.08
Gel-I-Eu(OTf)₃(1)	8	9/10/12/12	10	88/99/98/97	-
Orgànic-I-Eu(OTf)₃(1)	7	8	9	98	-
Carbó-I-Eu(OTf)₃(1)	7	-	No va	-	-

¹⁴⁷ Rosa, M.; Palombi, L.; Acocella, M.R.; Fruilo, M.; Villano, R.; Soriente, A.; Scettri, A. *Chirality*. **2003**, *15*, 579.

Per aquest tipus de reacció també s'han assajat els gels d'europi sense assecar, directament després de la impregnació amb la sal d'europi i dels rentats amb acetona. La manipulació d'aquests gels és una mica més laboriosa ja que s'ha d'anar en compte que no s'assequin i per tant, han d'estar en tot moment sumergits en acetona. Per calcular la quantitat de gel necessària per tenir un 3% molar d'Eu en la reacció s'ha pesat un tros de gel humit, s'ha deixat assecar del tot i s'ha tornat a pesar. Es calcula el % de pes perdut i es calcula la quantitat de gel humit que es necessita per tenir-ne un 3% molar. Per portar a terme la reacció és necessari canviar el dissolvent per dicloroetà o tetraclorur de carboni. Per això es fa un canvi progressiu d'acetona a aquests dissolvents, sumergint el gel en solucions en que cada vegada hi ha més dicloroetà o més tetraclorur de carboni, fins que al final es substitueix tota l'acetona.

S'obtenen bons resultats en la utilització del gel com a catalitzador. Pot reutilitzar-se el gel fins a quatre vegades sense que aquest perdi la seva activitat. S'obtenen unes conversions, calculades per $^1\text{HRMN}$, de 100, 99, 95, 90 i 90% després de 4.5, 4.5, 5, 5 i 6 hores de reacció. L'anàlisi del "leaching" d'europi del cru de reacció en la primera reacció dona un valor de tant sols un 0.08%. La mateixa reacció però utilitzant l'aerogel orgànic dona també bons resultats, encara que la reacció és una mica més lenta. En canvi, amb l'aerogel de carbó, després de 24 hores la reacció no evoluciona gens. En aquest tipus d'aerogels les espècies d'europi presents que s'han observat a través de la difracció de raigs X en pols són $\text{Eu}_2\text{O}_2\text{S}$, EuOF , $\text{Eu}_{20}\text{O}_{13}\text{F}_{34}$ que no catalitzen aquest tipus de reaccions.

S'assaja també la reacció utilitzant com a electròfil la 2-ciclopentenona i s'obtenen bons resultats amb el gel d'europi. S'obtenen conversions, mesurades per $^1\text{HRMN}$, del 88, 99, 98 i 97% després de 9, 10, 12 i 12 hores a reflux i de reutilitzar el gel fins a 3 vegades.

Aquests resultats han donat lloc a la publicació :

Europium-Containing Organic Gels and Organic and Carbon Aerogels. Preparation and Initial Applications in Catalysis.

Sandra Martínez, Laura Martín, Elies Molins, Marcial Moreno-Mañas, Anna Roig i Adelina Vallribera.

Monatshefte für Chemie. **2006**, *137*, 627-633.

Amb l'acrilonitril i l'acrilat d'etil com a acceptors de Michael no s'obtenen bons resultats. En el primer cas no s'observa formació de producte i en el segon la reacció és molt lenta.

A la literatura també apareixen exemples de catalitzadors heterogenis amb lantànids en reaccions de d'addició de Michael. Kotsuki *et al.*¹⁴⁸ immobilitzen el Yb(OTf)₃ en gel de sílice i comproben com és força reactiu. No obstant la seva reutilització no és molt bona com a resultat de la complexació del Yb(OTf)₃ durant el tractament del cru de reacció. Kaneda *et al.*¹⁴⁹ milloren aquests resultats amb la preparació de Sc immobilitzat en montmorillonites. S'obté un catalitzador que és actiu tant en aigua com sense dissolvent i amb diversos acceptors de Michael. S'ha pogut reutilitzar fins a tres vegades sense observar-se pèrdua d'activitat.

AEROGELS HÍBRIDS

3.1.3.4.- Preparació d'aerogels híbrids orgànic-inorgànics nanocomposats amb europi: SiO₂-C-Eu(NO₃)₃-(a) SiO₂-C-Eu(NO₃)₃-(a)R SiO₂-C-Eu(NO₃)₃-(a)OR SiO₂-C-Eu(acac)₃-(a) SiO₂-C-Eu(acac)₃-(a)R i SiO₂-C-Eu(acac)₃-(a)OR.

La síntesi d'aquests aerogels s'ha realitzat durant la meua estada a Viena amb el grup de Ciència dels Materials de la Universitat Tècnica de Viena dirigit pel Prof. Ulrich Schubert.

La preparació d'aquests tipus d'aerogels composts amb Eu pot tenir diverses aplicacions tant en el camp de nous materials com pel que fa a les seves propietats òptiques. En aquest sentit a la bibliografia apareixen exemples d'aerogels dopats amb lantànids que s'utilitzen com a detectors de centelleig (*scintillators*).¹⁵⁰ També s'ha observat que presenten propietats luminescents i poden ser utilitzats com a fòsfors o làsers.¹⁵¹

Aquest tipus d'aerogels s'han sintetitzat seguint el procediment descrit anteriorment pels aerogels híbrids orgànic-inorgànics nanocomposats amb Pd o Ni, amb la diferència que els compostos metàl·lics que s'han utilitzat són el Eu(NO₃)₃ i el Eu(acac)₃. S'ha

¹⁴⁸ Kotsuki, H.; Arimura, K. *Tetrahedron Lett.* **1997**, 38(43), 7583.

¹⁴⁹ Kawabata, T.; Mizugaki, T.; Ebitani, K.; Kaneda, K. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, 125 (35), 10486.

¹⁵⁰ Grandi, S.; Tomasi, C.; Mustarelli, P.; Dossena, A.; Cecchet, G. *Therm. Acta.* **2004**, 418, 117.

¹⁵¹ Eid, J.; Pierre, A. C.; Baret, G. *J. Non-Cryst. Solids.* **2005**, 351, 218.

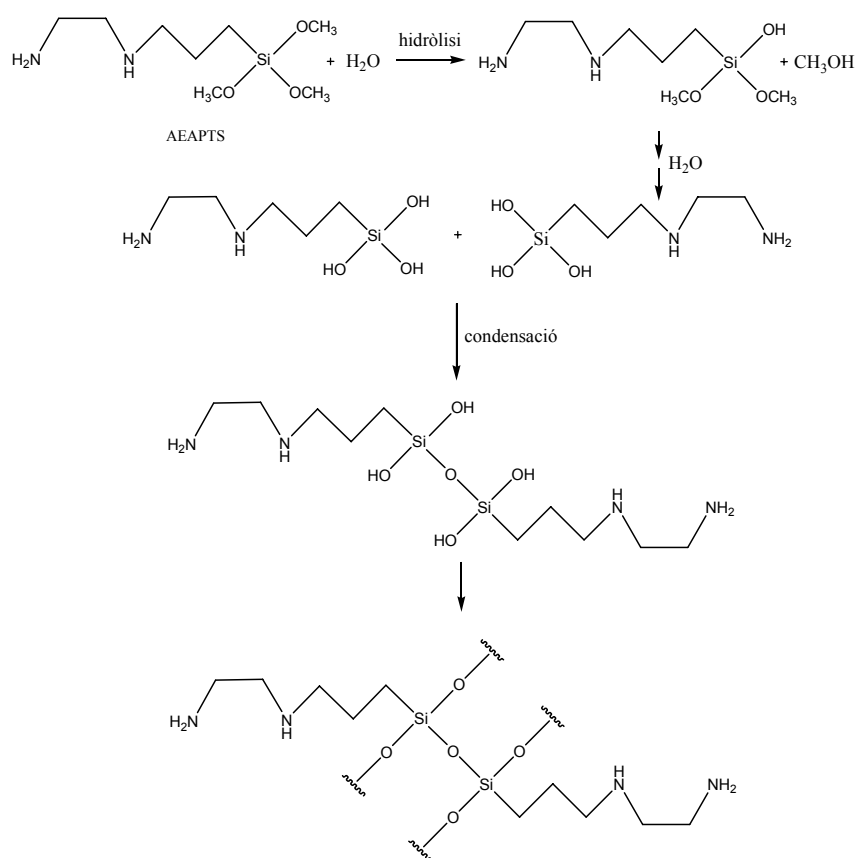
decidit utilitzar aquests compostos com a font d'Eu perquè els seus lligands són fàcils d'eliminar durant el tractament tèrmic.

3.1.3.4.1.- Preparació dels aerogels $\text{SiO}_2\text{-C-Eu}(\text{NO}_3)_3\text{-(a)}$, $\text{SiO}_2\text{-C-Eu}(\text{NO}_3)_3\text{-(a)OR}$ i $\text{SiO}_2\text{-C-Eu}(\text{NO}_3)_3\text{-(a)R}$.

3.1.3.4.1.1.- *Obtenció del complex d'Eu amb el lligand AEAPTS.*

Degut a que no hi ha precedents en el grup del Prof. Ulrich Schubert en la utilització de l'Eu, primer s'ha hagut de preparar els complexos de forma independent per tal d'assegurar que es formen correctament.

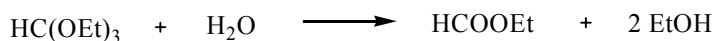
Com que el compost $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ està hidratat, primer s'ha procedit a la seva deshidratació per tal de poder caracteritzar bé el complex que es formarà amb el lligand AEAPTS. En cas contrari, l' H_2O del compost podria hidrolitzar el lligand AEAPTS, fent molt difícil la caracterització del complex (**Esquema 29**).



Esquema 29: Reacció d'hidròlisi de l'AEAPTS i posteriors condensacions que porten a la formació d'una estructura polimèrica.

Per aquesta deshidratació s'assagen diversos processos. El primer d'ells consisteix en assecar el complex a $T = 140\text{ }^{\circ}\text{C}$ i $P = 10^{-5}$ mbar. Però no s'obtenen bons resultats i es continua observant H_2O per l'espectroscòpia d'IR.

El segon mètode assajat¹⁵² utilitza el trietoximetà com agent deshidratant:



D'aquesta manera s'aconsegueix la deshidratació del compost confirmada per espectroscòpia d'infrarroig. Curiosament al realitzar la ¹HRMN en DMSO s'observa clarament la presència dels senyals corresponents a grups –OEt o EtOH. A la literatura s'ha trobat forces exemples on els complexos d'Eu amb grups nitro es preparen en el si d'etanol i aquest queda finalment coordinat a la segona esfera de coordinació del complex. En el nostre cas l'etanol queda descartat degut a que no s'observa el senyal de l'OH a l'infrarroig. La presència d'un grup –OEt implicaria la pèrdua d'un grup nitro. L'anàlisi elemental en aquest cas dona poca informació ja que el complex s'hidrata ràpidament com s'ha pogut comprovar al realitzar un IR deixant el compost a l'atmosfera.

Per tant, tot i que es desconeix l'estructura del compost es porta a terme la seva complexació amb el lligand AEAPTS en el si de metanol i en condicions anhidres.

A través de l'espectroscòpia d'infrarroig i la ¹HRMN del complex obtingut pot apreciar-se la presència del lligand AEAPTS (**Figura 59**). La ¹HRMN mostra bandes poc definides i força amples, cosa d'esperar si es té en compte que el complex d'Eu té un cert caràcter paramagnètic. No obstant s'observa que les bandes corresponents al lligand es desplacen a camps més baixos indicant l'existència de coordinació. També pot observar-se com el senyal a 3.15 ppm integra bastant i, per tant, pot ser degut a que la DMSO coordina amb el complex com ja s'ha vist en altres estudis.¹⁵³

¹⁵² (a) Almansio, M.C.; Arnaud-Neu, F.; Schwing-Weill, M.J. *Helv. Chim. Acta.* **1983**, *66*, 1296. (b) Embert, F.; Mehdi, A.; Reyé, C.; Corriu, R.J.; Khna, A.A.; Iftikhar, K. *Chem. Mater.* **2001**, *13*, 4543.

¹⁵³ (a) Khan, A.; Iftikhar, K. *Polyhedron.* **1994**, *13(23)*, 3199. (b) Hussain, H.A.; Iftikhar, K. *Spectrochimica Acta Part A. Molecular and Biomolecular Spectroscopy.* **2003**, *59*, 1061.

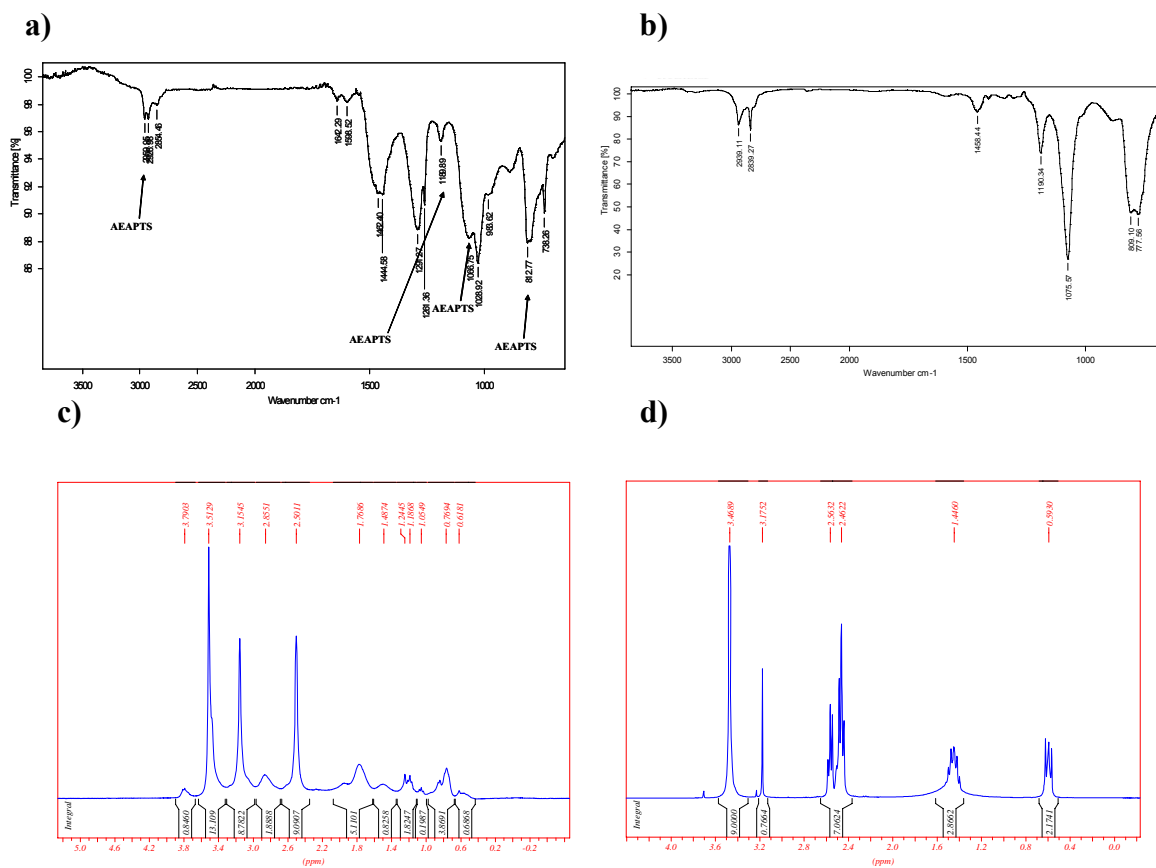


Figura 59: a) Espectroscòpia d'IR del complex, b) Espectroscòpia d'IR del lligand AEAPTS, c) ¹HRMN en DMSO del complex i d) ¹HRMN en CDCl₃ del lligand AEAPTS.

L'espectroscòpia d'UV-Vis dels tres tipus de complexos: Eu(NO₃)₃·6H₂O, el compost anhidre i el complex amb el lligand AEAPTS, malauradament no ens dona cap tipus d'informació perquè en els tres casos s'obté el mateix espectre (**Figura 60**).

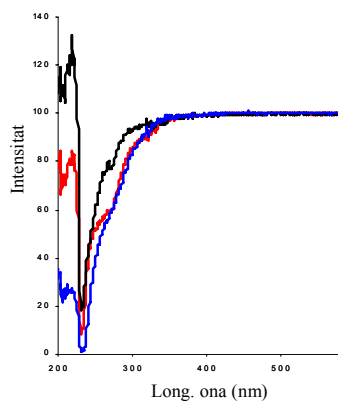


Figura 60: Espectres d'UV-VIS pels tres complexos en MeOH : Eu(NO₃)₃·6H₂O, el compost anhidre i el complex amb el lligand AEAPTS.

3.1.3.4.1.2.- *Obtenció dels aerogels $\text{SiO}_2\text{-C-Eu}(\text{NO}_3)_3\text{-(a)}$, $\text{SiO}_2\text{-C-Eu}(\text{NO}_3)_3\text{-(a)R}$ i $\text{SiO}_2\text{-C-Eu}(\text{NO}_3)_3\text{-(a)OR}$.*

A continuació es procedeix a la síntesi del gel introduint el complex amb el lligand AEAPTS in situ, per un procés de cogelificació i mitjançant el procés sol-gel. S'utilitza la dimetilformamida DMF com a dissolvent¹⁵⁴ perquè el complex és insoluble en etanol. Així doncs es dissol el complex en DMF, s'addiciona el TEOS i una solució aquosa d'amoniac. S'agita observant-se com tot queda dissolt i es deposita la solució en vials petits que es deixen en repòs a temperatura ambient. Després de 3 dies i veure que no gelificaven es decideix posar-los al forn a $T = 30\text{ }^\circ\text{C}$ inicialment i finalment a $T = 80\text{ }^\circ\text{C}$, temperatura a la qual gelifiquen després de 24 hores. Es deixen 3 dies, es treuen del motlle i s'obtenen 14 gels groc-marronosos. Es renten amb DMF varies vegades i després es canvia la DMF per EtOH progressivament, ja que es comprova com la DMF es poc soluble en CO_2 .

S'assequen els gels en les condicions supercrítiques del CO_2 seguint el mateix procediment explicat per l'assecat dels aerogels híbrids orgànic-inorgànics nanocomposats amb Ni o Pd.

S'obtenen uns aerogels blancs, com els de la **Figura 61**.

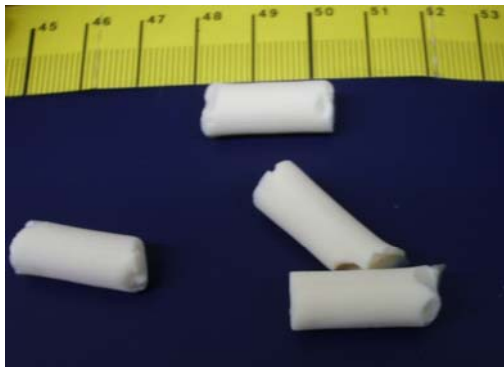


Figura 61 : Aspecte físic que presenten els aerogels $\text{SiO}_2\text{-C-Eu}(\text{NO}_3)_3\text{-(a)}$

Una part d'aquests aerogels obtinguts es tracten tèrmicament. Anàlogament al procés realitzat per obtenir els aerogels híbrids amb Ni(0) i Pd(0), una part es redueixen directament i l'altre part primer es calcinen i després es redueixen. Per l'obtenció del aerogels $\text{SiO}_2\text{-C-Eu}(\text{NO}_3)_3\text{-(a)OR}$, es calcinen una part dels aerogels

¹⁵⁴ (a) Matthews, L.; Knobbe, T.E. *Chem. Mater.* **1993**, *5*, 1698. (b) Adachi, T.; Sakka, S. *J. Mater. Sci.* **1987**, *22*, 4407. (c) Adachi, T.; Sakka, S. *J. Non-Cryst. Solids.* **1988**, *99*, 118. (d) Adachi, T.; Sakka, S. *J. Non-Cryst. Solids* **1988**, *99*, 118.

SiO₂-C-Eu(NO₃)₃-(a) escalfant-los a la mufla a T = 850 °C. Aquesta vegada s'utilitza una temperatura més elevada per dur a terme la calcinació, perquè per IR es comprova com a T=550°C encara resta molta part orgànica. En aquest cas no s'ha pogut utilitzar l'anàlisi termogravimètrica TGA. A continuació i per tal de dur a terme la reducció es depositen els aerogels calcinats a l'interior d'un forn tubular al qual se li fa passar un flux d'hidrogen/argó (5:95) i s'escalfa la mostra a 850 °C durant 4 hores a una velocitat de 660 °C / hora. Per tal d'obtenir els aerogels **SiO₂-C-Eu(NO₃)₃-(a)R** es redueixen directament els aerogels **SiO₂-C-Eu(NO₃)₃-(a)** en les mateixes condicions comentades anteriorment, escalfant a T = 850 °C i durant 4 hores.

S'ha avaluat la influència del TEOS en la formació del gel per tal de comprovar si fora possible la formació dels gels directament a partir només del complex. Es prepara una solució del lligand AEAPTS en etanol i en presència d'una solució d'amoniac al 0.2M sense TEOS. Es deposita aquesta solució en vials petits perquè gelifiqui. Per altra banda es prepara la mateixa solució però en aquesta sí s'hi addiciona TEOS. Es deposita també en vials petits perquè gelifiqui. Després de 3 dies la solució sense TEOS no ha gelificat i en canvi la que sí en té ha gelificat. Es confirma doncs que és imprescindible la presència del TEOS per la formació dels gels.

3.1.3.4.2.- Preparació dels aerogels SiO₂-C-Eu(acac)₃-(a), SiO₂-C-Eu(acac)₃-(a)OR i SiO₂-C-Eu(acac)₃-(a)R.

De la mateixa manera que per l'aerogel **SiO₂-C-Eu(NO₃)₃-(a)** primer de tot s'ha comprovat la formació del complex entre l'Eu(acac)₃ i el lligand AEAPTS.

3.1.3.4.2.1.- *Obtenció del complex d'Eu amb el lligand AEAPTS.*

Com que el complex Eu(acac)₃·3H₂O està hidratat, primer s'ha procedit a la seva deshidratació. En aquest cas la deshidratació del complex mitjançant un assecat escalfant a P = 10⁻⁴ mbar i T = 80 °C porta a la deshidratació completa.¹⁵⁵ El producte es guarda sota atmosfera inerta perquè es comprova com és força hidròfil.

A continuació es complexa amb el lligand. Un cop dissolt el compost anhidre Eu(acac)₃ en MeOH s'addiciona el lligand AEAPTS. S'escalfa, s'agita, s'evapora i s'asseca el producte. Es caracteritza el producte per IR i ¹HRMN comprovant-se la presència del lligand (**Figura 62**).

¹⁵⁵ Liss, I.B.; Bos, W.G. *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1977**, *39*, 443.

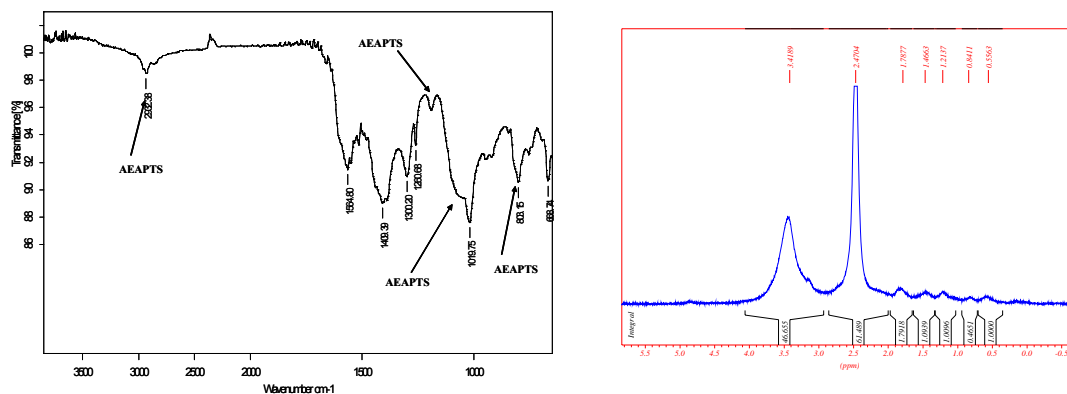


Figura 62 : Espectre d'IR i de ^1H RMN en DMSO del complex amb el lligand.

En la ^1H RMN s'observa, com en el cas anterior, bandes força amples i poc definides que correspondran al lligand coordinat. Per altra banda també s'observa un senyal força ample a 3.42 ppm que pot ser la combinació de diversos senyals: la DMSO que ha coordinat, un H d'un dels grups NH i els grups metoxi del lligand o grups $-\text{OH}$ amb els que s'ha convertit per hidròlisi d'aquests en presència d' H_2O .

3.1.3.4.2.2.- *Obtenció dels aerogels $\text{SiO}_2\text{-C-Eu}(\text{acac})_3\text{-(a)}$, $\text{SiO}_2\text{-C-Eu}(\text{acac})_3\text{-(a)OR}$ i $\text{SiO}_2\text{-C-Eu}(\text{acac})_3\text{-(a)R}$.*

A continuació es procedeix a la síntesi dels gels introduint el complex amb el lligand AEAPTS in situ, per un procés de cogelificació i mitjançant el procés sol-gel. En aquest cas el complex sí és soluble en etanol, així es dissol en etanol, s'addiciona el TEOS i la solució d'amoniac 0.2M. Es deposita la solució en vials petits que es deixen en repòs a temperatura ambient durant 3 dies, però no gelifiquen. Es posen al forn a $T = 30\text{ }^\circ\text{C}$, temperatura a la qual gelifiquen després de 24 hores. Es deixen 3 dies, es treuen del motlle i s'obtenen 14 gels groc-marronosos (**Figura 63**). Es renten amb EtOH varies vegades.

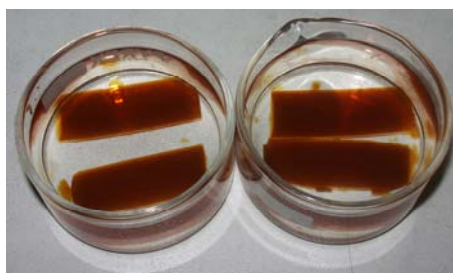


Figura 63: Aspecte físic que presenten els gels $\text{SiO}_2\text{-C-Eu}(\text{acac})_3\text{-(a)}$

S'assequen els gels en la planta d'alta pressió i d'alta temperatura del MATGAS sota el control de l'enginyer Raúl Solanas, en les condicions supercrítiques de l'etanol ($P = 160$ bar, $T = 260$ °C durant 4 hores), després de comprovar com l'assecat en CO_2 supercrític els trenca.

S'obtenen aerogels negres (**Figura 64**) que es caracteritzen amb les tècniques habituals.



Figura 64: Aspecte físic que presenten els aerogels $\text{SiO}_2\text{-C-Eu}(\text{acac})_3\text{-(a)}$

De la mateixa manera que amb els aerogels preparats anteriorment, una part d'aquests aerogels es redueixen amb o sense calcinació. Així és com s'obtenen els aerogels $\text{SiO}_2\text{-C-Eu}(\text{acac})_3\text{-(a)OR}$ a partir de la calcinació a $T = 850$ °C i la reducció sota un flux d'hidrogen/argó (5:95) a $T = 850$ °C i durant 4 hores, seguint el mateix procediment descrit anteriorment. Els aerogels $\text{SiO}_2\text{-C-Eu}(\text{acac})_3\text{-(a)R}$ s'obtenen per reducció directe sota un flux d'hidrogen/argó (5:95) i a $T = 850$ °C.

3.1.3.5.- Caracterització dels aerogels híbrids orgànic-inorgànics nanocomposats amb Eu: $\text{SiO}_2\text{-C-Eu}(\text{NO}_3)_3\text{-(a)}$, $\text{SiO}_2\text{-C-Eu}(\text{NO}_3)_3\text{-(a)R}$, $\text{SiO}_2\text{-C-Eu}(\text{NO}_3)_3\text{-(a)OR}$,
 $\text{SiO}_2\text{-C-Eu}(\text{acac})_3\text{-(a)}$, $\text{SiO}_2\text{-C-Eu}(\text{acac})_3\text{-(a)R}$, $\text{SiO}_2\text{-C-Eu}(\text{acac})_3\text{-(a)OR}$.

Els aerogels s'han caracteritzat seguint les tècniques habituals (**Taula 17**).

Taula 17 : Caracterització dels aerogels híbrids nanocomposats amb Eu.

AEROGEL	ÀREA SUPERFICIAL (m ² /g)	VOLUM PORUS (cm ³ /g)	DENSITAT (g/cm ³)	RAIG X	HRTEM	% Eu	% C	% N	% H
SiO ₂ -C-Eu(NO ₃) ₃ -(a)	431.84	2.25	0.1	carbó grafit + altres	Nanopartícules + zona cristal·lina	25.05	13.88	2.71	4.8
SiO ₂ -C-Eu(NO ₃) ₃ -(a)R	90.74	0.71	trossos ^a	carbó grafit + altres	Agregats + zona cristal·lina	-	-	-	-
SiO ₂ -C-Eu(NO ₃) ₃ -(a)OR	87.42	0.46	trossos ^a	carbó grafit + altres	-	-	-	-	-
SiO ₂ -C-Eu(acac) ₃ -(a)	416.8	2.63	0.1	amorf	Agregats + zona cristal·lina	-	-	-	-
SiO ₂ -C-Eu(acac) ₃ -(a)R	96.79	0.57	3.2	carbó grafit + altres	-	-	-	-	-
SiO ₂ -C-Eu(acac) ₃ -(a)OR	70.2	0.37	trossos ^a	carbó grafit + altres	-	-	-	-	-

*Els llocs buits són anàlisis que no s'han realitzat.

^aAquests aerogels s'han trencat durant el tractament tèrmic i per això no s'ha pogut determinar la densitat.

3.1.3.5.1.- Mesures d'adsorció-desorció de N₂.

S'observa com els aerogels tractats tèrmicament són molt menys porosos que els no tractats, a diferència del que s'observava amb els aerogels híbrids nanocomposats amb Ni o Pd. Per tant, amb aquests tipus d'aerogels es produeix un colapsament de l'estructura porosa durant el tractament tèrmic. No obstant cal considerar que aquests han estat tractats a una temperatura superior als de Ni o Pd. Així es comprova que tant l'àrea superficial com el volum de porus disminueixen (**Taula 17**).

3.1.3.5.2.- La densitat.

Per altra banda la densitat augmenta (**Taula 17**). Això només es pot comprovar en el cas de l'aerogel SiO₂-C-Eu(acac)₃-(a)R, perquè els altres s'han trencat durant el tractament tèrmic fet que explica que es produeix un gran colapsament de l'estructura durant aquest tractament.

3.1.3.5.3.- Difracció de raigs X en pols.

És difícil determinar la naturalesa de l'Eu a partir dels raigs X.

El difractograma de l'aerogel **SiO₂-C-Eu(acac)₃-(a)** no mostra cap pic.

Els difractogrames obtinguts per la resta d'aerogels són similars al difractograma que es mostra a la **Figura 65** en la que s'observa com el pic més intens es podria correspondre a l'òxid d'Eu Eu₃O₄, però la resta de pics que presenta aquest òxid no apareixen. Curiosament, comparant tots els raigs X s'observa com descartant la banda ample corresponent al SiO₂ i el pic més intens, la resta de bandes i/o pics sempre apareixen als mateixos angles. A partir d'aquestes anàlisis i de la Microscopia Electrònica de Transmissió d'Alta Resolució (HRTEM), que es comenta a continuació, s'ha pogut comprovar com aquestes bandes i/o pics podrien correspondre a carbó grafit hexagonal, que presenta els pics de difracció següents: d (Å) (I(u.a.)): 3.4 (999), 2.0 (138), 1.7 (50), 1.16 (48) (**Figura 65**).

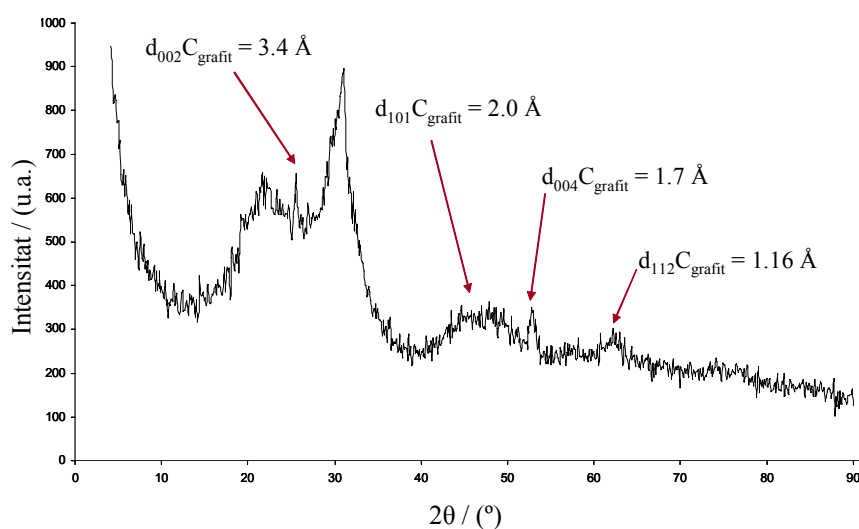


Figura 65: Raigs X de l'aerogel **SiO₂-C-Eu(NO₃)₃-(a)R**, on s'observa la presència del Carbó grafit.

3.1.3.5.4.- Microscopia Electrònica de Transmissió d'Alta Resolució (HRTEM).

S'ha realitzat la HRTEM pels aerogels $\text{SiO}_2\text{-C-Eu}(\text{NO}_3)_3\text{-(a)}$, $\text{SiO}_2\text{-C-Eu}(\text{NO}_3)_3\text{-(a)R}$ i $\text{SiO}_2\text{-C-Eu}(\text{acac})_3\text{-(a)}$. Per això es dispersa una mica de l'aerogel finament dividit en etanol i es deixa a l'ultrasons uns 2 minuts. Es deposita una gota d'aquesta suspensió sobre una malla de carbó, es deixa assecar i es procedeix a la seva observació per TEM. Per l'aerogel $\text{SiO}_2\text{-C-Eu}(\text{NO}_3)_3\text{-(a)}$ s'obtenen unes imatges en les que s'aprecia 3 tipus d'estructures: agregats, zones cristal·lines i en menor proporció nanopartícules. Quan s'enfoca en les zones cristal·lines s'observa tot un seguit de plans separats per una distància $d = 3.4 \text{ \AA}$. Aquesta distància juntament amb el tipus de formes que donen ens fa pensar que potser es tracta de carbó grafit, tal i com s'ha vist abans amb la difracció de raig X. No obstant la mostra no difracta segurament degut a la baixa proporció de carbó cristal·lí (**Figura 66**). Mitjançant l'anàlisi per EDX (*Energy Dispersive X-ray Spectroscopy*) acoblat al TEM es determina que en les zones cristal·lines no hi ha europi. Degut al baix pes atòmic del carboni aquest no pot detectar-se per EDX.

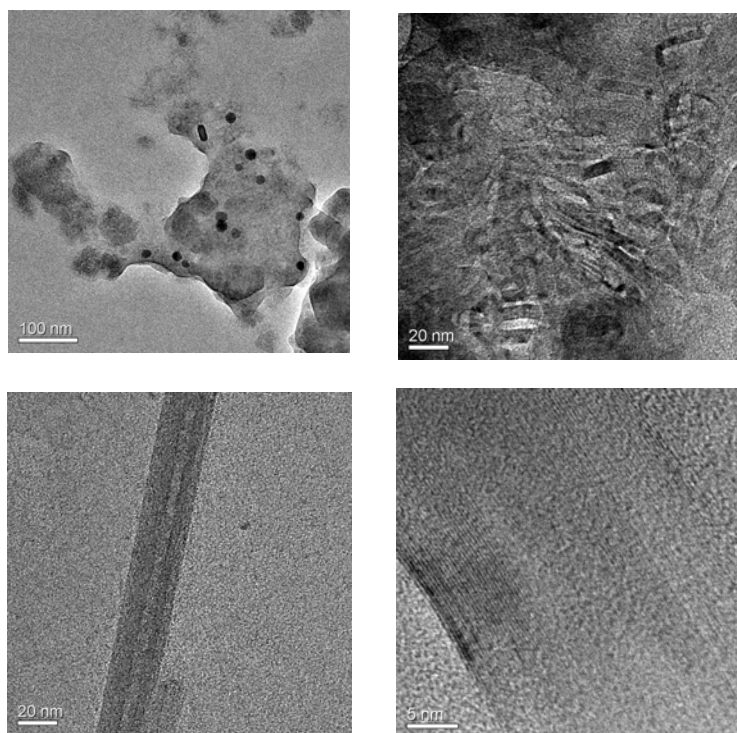


Figura 66: Imatges HRTEM de l'aerogel $\text{SiO}_2\text{-C-Eu}(\text{NO}_3)_3\text{-(a)}$, observant-se les nanopartícules en la primera imatge i en la resta les zones cristal·lines que es correspondrien a carbó grafit amb una distància interplanar $d = 3.4 \text{ \AA}$.

Per l'aerogel $\text{SiO}_2\text{-C-Eu}(\text{NO}_3)_3\text{-(a)R}$ s'obtenen unes imatges en les que s'aprecien clarament zones amorfes i zones cristal·lines que semblen com filaments. En aquest cas

les zones cristal·lines són molt més freqüents (**Figura 67**). La distància entre els plans en les zones cristal·lines és també de $d = 3.4 \text{ \AA}$, i en aquest cas la mostra sí difracta. La difracció d'electrons dona unes distàncies entre plans que es corresponen al carbó grafit: $d_{002} = 3.4 \text{ \AA}$, $d_{101} = 2.0 \text{ \AA}$, $d_{112} = 1.17 \text{ \AA}$ (**Figura 68**). De la mateixa manera que amb l'aerogel sense pirolitzar l'anàlisi per EDX determina que no hi ha europi a les zones cristal·lines.

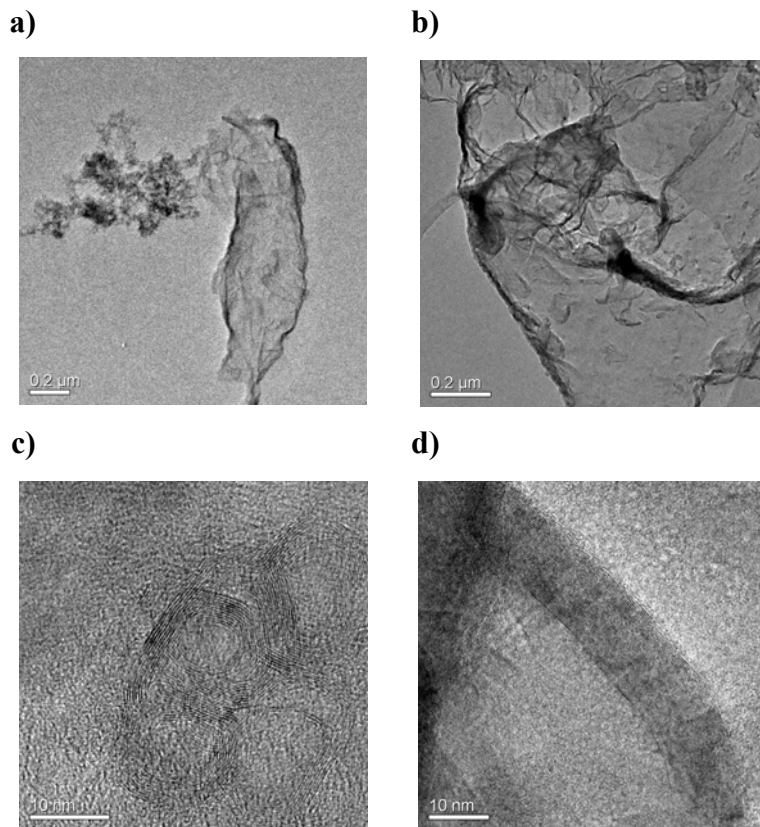


Figura 67: Imatges de la HRTEM de l'aerogel $\text{SiO}_2\text{-C-Eu(NO}_3)_3\text{-(a)R}$. En a) s'observa la presència de dos tipus de zones; agregats i filaments. En b), c) i d) es comprova com aquests filaments tenen una estructura ordenada amb una distància entre plans de 3.4 \AA .

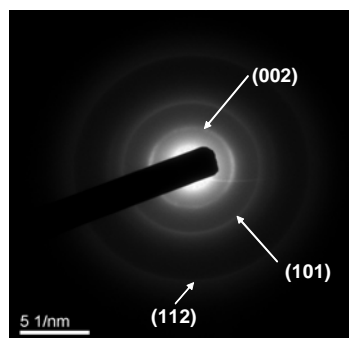


Figura 68: Imatge de la difracció d'electrons on s'observa que les distàncies interplanars es corresponen a carbó grafit amb una estructura hexagonal.

Les nanoestructures que apareixen a la **Figura 67** d) fan pensar en les estructures típiques dels nanotubs de carboni. Un dels mètodes més utilitzats per a la obtenció de nanotubs de carboni és l'anomenada “deposició d'espècies carbonases en fase vapor” o CVD. Aquesta es basa en la descomposició catalítica d'hidrocarburs (acetil·lè, etil·è, benzè, metà, CO,...) a temperatures elevades ($T = 600\text{-}1200\text{ }^{\circ}\text{C}$) sobre suports porosos i amb metalls de transició que actuen com a catalitzadors.¹⁵⁶ Per altra banda a la literatura a l'any 1995 Xiang-Yun Song i col·laboradors¹⁵⁷ descriuen la formació de nanoestructures de carbó en forma de nanotubs o anells per descomposició d'acetil·lè a $550\text{ }^{\circ}\text{C}$ sobre aerogels de sílice i posterior tractament tèrmic sota atmosfera inerta a $T = 670\text{ }^{\circ}\text{C}$ i durant 0.5 hores. Altres autors com J.S. Chen i col·laboradors¹⁵⁸ obtenen nanotubs de carboni a partir de la piròlisi de la tripropilamina en presència de zeolites. En el nostre cas la font de carboni seria el lligand AEAPTS i és prou interessant que es formin filaments o cintes de grafit en unes condicions tan suaus com són a $T = 45\text{ }^{\circ}\text{C}$ i $P = 100$ bars en el cas de l'aerogel **SiO₂-C-Eu(NO₃)₃-(a)**. S'ha volgut comprovar per estudis de Raman la presència d'aquestes nanoestructures però degut a la fluorescència de l'Eu no ha estat possible.

Per l'aerogel **SiO₂-C-Eu(acac)₃-(a)** les imatges mostren una estructura formada bàsicament per agregats però no obstant també s'observa alguna zona cristal·lina, per exemple la de la **Figura 69**, on s'observa una distància entre plans de $d = 2.3\text{ \AA}$.

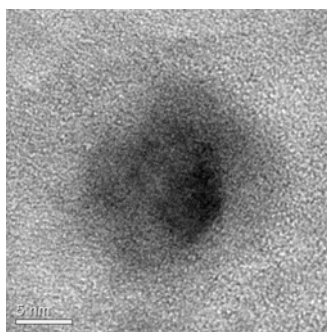


Figura 69: Imatge HRTEM de l'aerogel **SiO₂-C-Eu(acac)₃-(a)** on s'observa una distància entre els plans de 2.3 \AA .

En aquest aerogel no s'observa la formació de nanoestructures de carbó grafit.

¹⁵⁶ Su, M.; Liu, J. *Chem. Phys. Lett.* **2000**, *322*, 321.

¹⁵⁷ Song, X.; Cao, W.; Ayers, M.R.; Hunt, A.J. *J. Mater. Res.* **1995**, *10*, 251.

¹⁵⁸ Wang, N.; Tang, Z.K.; Li, G.D.; Chen, J.S. *Nature*, **2000**, *408*, 50.

3.1.3.5.5.- Anàlisis elementals.

Mitjançant la tècnica d'ICP s'ha determinat que el contingut en Eu en l'aerogel **SiO₂-C-Eu(NO₃)₃-(a)** és de 25.05 %. Amb aquest valor i tenint en compte la quantitat de rentats realitzats després de la formació del gel es pot confirmar que l'Eu ha d'estar unit a la matriu a través del lligand AEAPTS.

L'anàlisi elemental de C, H i N d'aquest mateix aerogel dona uns valor de % N força baix. Això ens indica que l'Eu ha perdut grups NO₃ i s'ha coordinat a altres espècies.

A continuació es comenten els estudis breus fets amb l'aerogel **SiO₂-C-Eu(NO₃)₃-(a)** com a catalitzador i com a material luminescent.

3.1.3.6.- Assaig de l'aerogel híbrid **SiO₂-C-Eu(NO₃)₃-(a)** en addicions de Michael.

S'ha assajat l'aerogel **SiO₂-C-Eu(NO₃)₃-(a)** com a catalitzador de la reacció de Michael entre la 2-etoxicarbonilciclopentanona i la metilvinil cetona. S'ha seguit el mateix procediment que el descrit per als gels o aerogels orgànics o de carbó, utilitzant un 3% molar d'europi i en els sí de diclorometà. Inicialment es realitza a temperatura ambient, però com es comprova que la reacció no evoluciona es decideix escalfar a reflux. La reacció s'acaba després de 2 dies amb un 99% de conversió respecte el cetoèster. Així doncs l'activitat d'aquest tipus d'aerogel és molt inferior a la dels aerogels orgànics.

3.1.3.7.- Proves de luminescència amb l'aerogel **SiO₂-C-Eu(NO₃)₃-(a)**.

S'avalua la capacitat luminescent de l'aerogel **SiO₂-C-Eu(NO₃)₃-(a)** preparat i es compara amb la capacitat que té el complex d'Eu amb el lligand AEAPTS preparat. A la bibliografia apareixen forces exemples de materials preparats a partir d'un procés sol-gel en el que s'introdueixen complexos formats per lantànids, i d'entre ells l'Eu sembla ser un bon candidat.¹⁵⁹ El procés sol-gel, a part de permetre l'obtenció de materials amb una estabilitat òptica, tèrmica i química important, és un procés que es porta a terme a

¹⁵⁹ (a) Ye, Chen.; Xiao, Sun.; Min, Cai.; Ning, Yu.; Dan, Cui. *Mater. Chem. Phys.* **2003**, *80*, 371. (b) Han, Yinhua.; Lin, Hun. *J. Solid State Chem.* **2003**, *171*, 396. (c) Klonkowski, A. et al. *Chem. Mater.* **2003**, *15*, 656. (d) Embert, F.; Mehdi, A.; Reyé, C.; Corriu, R. *Chem. Mater.* **2001**, *13*, 4542. (e) Dong, D.; Jiang, S.; Men, Y.; Ji, X.; Jiang, B. *Adv. Mater.* **2000**, *12*, 646. (f) Franville, A.; Zambon, D.; Mahiou, R. *Chem. Mater.* **2000**, *12*, 428. (g) Zhang, H.J.; Fu, L.S.; Wang, S.B.; Meng, Q.G.; Yang, K.Y.; Ni, J.Z. *Mater. Lett.* **1999**, *38*, 260.

tempratura ambient.^{159g)} Un dels objectius d'aquests materials és el d'augmentar el temps de vida de fluorescència del complex. El fet de tenir el complex a l'interior del material limita la vibració dels lligands, que és moltes vegades una de les causants de la relaxació no radiativa i, per tant, la disminució del temps de vida de fluorescència. És el que alguns autors anomenen "efecte gàbia".^{159a)} No obstant la presència de grups -OH i de clústers formats entre els ions d'Eu⁺³ i el ions O⁻² en aquests materials afavoreix la relaxació no radiativa. Si s'aconsegueix reduir aquestes espècies pot obtenir-se un material amb aplicacions òptiques importants tals com a làsers, fòsfors, etc.

Les mesures de luminiscència de les mostres d'Eu en fase sòlida són dutes a terme pel Dr. Jordi Hernando Campos de la Universitat Autònoma de Barcelona i s'han realitzat en mode de reflectància difusa en un sistema de fotòlisi de flaix (LKS60, Applied Photophysics) equipat amb un detector d'elevada sensibilitat (fotomultiplicador R928, Hamamatsu). En tots els casos, les mostres són sotmeses a excitació polsada a $\lambda = 355$ nm i una potència de 2 mJ/pols, emprant el tercer harmònic provinent d'un làser de Nd-YAG (Spectra Physics, amplada del pols = 9 ns).

Els espectres d'emissió de fluorescència de l'aerogel i del complex d'europi són força similars i poden apreciar-se les bandes típiques de l'Eu⁺³, destacant la més intensa corresponent a la transició $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ o emissió vermella a una $\lambda = 615$ nm en els cas de l'aerogel, que és desplaça una mica respecte del complex d'europi. Per tant, el fet d'introduir el complex a dins la matriu o bé la transformació d'aquest durant el procés d'obtenció de l'aerogel provoca un petit canvi en les propietats luminiscent. També es compara l'espectre d'emissió de fluorescència de l'aerogel dopat amb el de la matriu sense Eu i es comprova com aquesta no emet. L'emissió doncs és deguda a l'Eu (**Figura 70 a**).

Per altra banda s'ha determinat el temps de vida de fluorescència de l'aerogel i del complex d'europi excitant les mostres a una radiació a una $\lambda = 355$ nm i mesurant el temps d'emissió a una $\lambda = 615$ nm. En el cas del complex d'Eu s'obté una corba de decaïment ajustable a una funció monoexponencial amb un temps de vida mitja de 451 microsegons. En canvi, per l'aerogel la corba s'ha d'ajustar a una funció biexponencial i s'obtenen uns temps de vida de 362 i 74 microsegons que representen el 48% i el 52% del decaïment global respectivament. Aquests resultats ens indiquen la presència en l'aerogel de dues espècies luminiscent diferents. Una d'aquestes podria ser el mateix complex d'Eu que pel fet d'estar a l'interior de l'aerogel el temps de vida de la seva

fluorescència ha disminuït de 451 a 362 microsegons. L'altre espècie d'Eu podria ser alguna espècie formada com a resultat de la grafitització del lligand, com per exemple algun òxid d'Eu amb un temps de vida de fluorescència de 74 microsegons (**Figura 70 b**)).

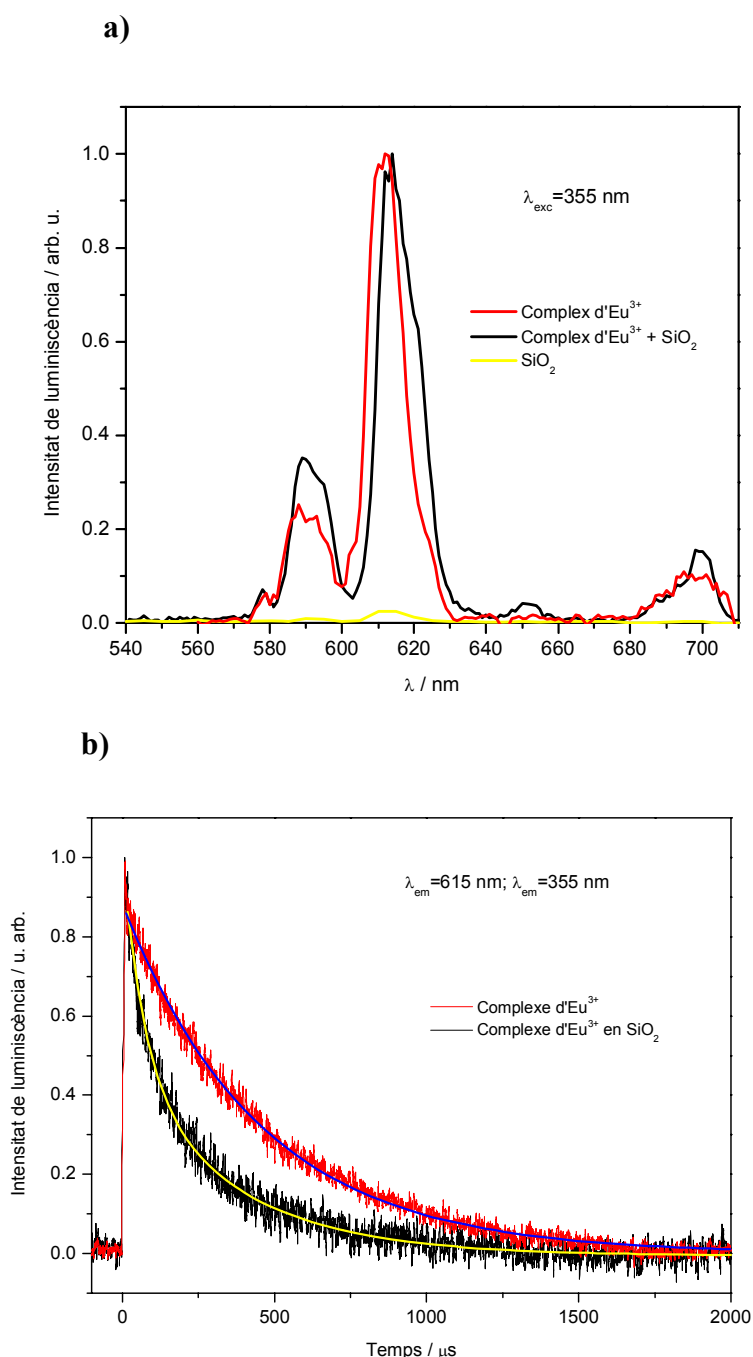


Figura 70: (a) Especte d'emissió de fluorescència de l'aerogel $\text{SiO}_2\text{-C-Eu}(\text{NO}_3)_3\text{(a)}$, del complex d'Eu i de la matriu de sílice. (b) Corba de decaïment de radiant on es determina el temps de vida de fluorescència per l'aerogel $\text{SiO}_2\text{-C-Eu}(\text{NO}_3)_3\text{(a)}$ i pel complex d'Eu.

Així doncs pot concloure's que tot i la incorporació del complex a l'interior de la matriu de sílice no s'ha aconseguit augmentar el temps de vida de fluorescència del complex. Com ja s'ha comentat la presència de grups -OH o la formació de clústers entre els ions Eu^{+3} podria ser la causa d'aquests resultats.

3.2.- AEROGELS FLUORATS HIDROFÒBICS.

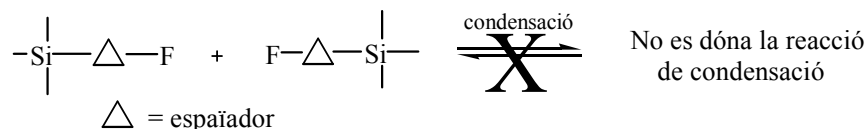
3.2.1.- Preparació dels aerogels de sílice fluorats $\text{SiO}_2\text{-F}_{t,\text{amb}}$ i $\text{SiO}_2\text{-F}_{s,c}$.

Aprofitant que en el nostre grup s'ha treballat amb compostos fluorats¹²³ i considerant que poden modificar-se les propietats dels aerogels mitjançant la introducció de compostos del tipus $\text{R}_n\text{-Si-X}_{4-n}$ s'han preparat nous aerogels fluorats.

Són varis els objectius que ens han portat a preparar aquests aerogels fluorats.

Una primera idea interessant de cara a possibles aplicacions industrials, és la de suprimir l'assecat en les condicions supercrítiques del dissolvent en la preparació dels aerogels. Això es pretén aconseguir amb aquests aerogels fluorats basant-nos en el fet que les forces repulsives entre les cadenes perfluorades terminals i el seu impediment estèric¹⁶⁰ podrien evitar el colapsament que té lloc quan s'asseca l'aerogel a temperatura ambient. Durant l'assecat per evaporació del dissolvent, tal com s'ha comentat en la introducció, es produeixen tensions en els porus com a conseqüència de la tensió superficial que crea el líquid en la interfase líquid-vapor. Això fa que es redueixi la mida dels porus i els grups -OH o -OEt de la superfície dels porus passen a estar més a prop. És llavors quan es poden produir ponts d'hidrogen o reaccions de condensació entre aquests grups donant lloc a nous enllaços Si-O-Si en l'últim cas. Un cop s'ha evaporat tot el dissolvent i desapareixen aquestes tensions, els porus no poden tornar a la seva mida original com a resultat d'aquests nous enllaços formats. És el que s'anomena una reducció irreversible de la mida dels porus durant l'assecat (*irreversible drying shrinkage*). Si en canvi es substitueixen aquests grups per altres com per exemple cadenes perfluorades, per una banda aquests reaccions no poden tenir lloc i per l'altre, els porus no colapsen tant degut a l'elevada repulsió que existeix entre aquestes cadenes perfluorades (**Esquema 30**). Llavors el procés de reducció de la mida dels porus passa a ser reversible (*reversible drying shrinkage*), i quan desapareixen les tensions els porus poden tornar a la seva mida original. D'aquesta manera tot i assecat l'aerogel per evaporació es podria mantenir la seva estructura porosa.

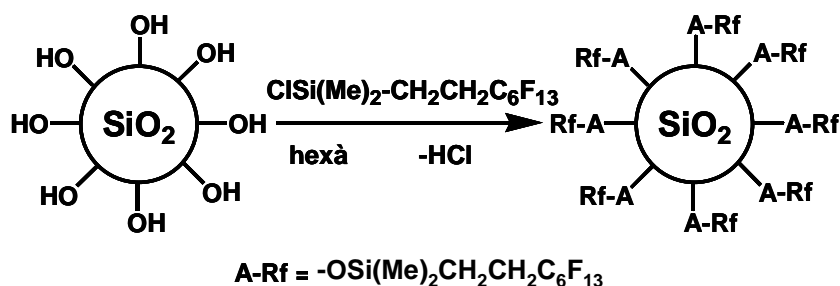
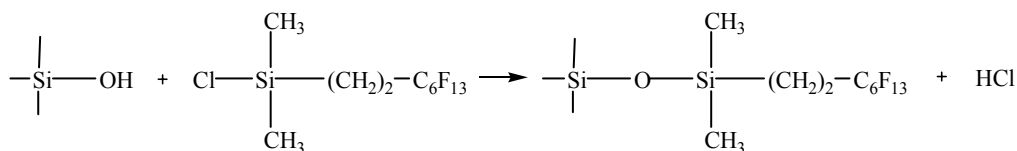
¹⁶⁰ Prakash, S.S.; Brinker, C.J.; Hird, A.J.; Rao, S.M. *Nature* **1995**, 374, 439.



Esquema 30: Com a conseqüència de la no existència de grups OR ó OH terminals no es dóna la reacció de condensació.

Un altre dels objectius de la síntesi d'aquests materials és el d'augmentar les seves propietats hidrofòbiques. Amb l'existència d'aquestes cadenes perfluorades es pretén aconseguir un material que repel·leixi fortament l'aigua. Així podrien utilitzar-se per exemple com a materials que absorbissin dissolvents orgànics que es trobessin mesclats amb aigua o com a materials impermeables. Per altra banda, algunes aplicacions dels aerogels com la obtenció de finestres aïllants transparents o translúcides, de sistemes aïllants tèrmics opacs, etc. requereixen una elevada estabilitat d'aquests a llarg termini. Els aerogels es deterioren amb el temps com a conseqüència del trencament dels enllaços $\equiv \text{Si-O-Si} \equiv$ per l'atac nucleofílic d' OH^- que provenen de la humitat de l'ambient als àtoms de Si. Si l'aerogel és hidrofòbic s'evita aquest procés i passa a ser més estable en medis humits.

El procés de fluoració s'ha aconseguit per reacció del gel humit amb el 1H, 1H, 2H, 2H-perfluorooctildimetilclorosilà. El gel humit en aquest cas s'ha obtingut en el si d'etanol mitjançant el procediment amb dos passos. Com que aquest reactiu fluorat és insoluble en etanol primer cal fer un canvi del dissolvent per hexà. Aquest canvi de dissolvent ha de ser progressiu per evitar un colapsament de l'estructura. Primer es passa el gel per una solució d'etanol/hexà (2:1), i es deixa una estona. Després per una solució d'etanol/hexà (1:1), a continuació per una d'etanol/hexà (1:2) i finalment per hexà. S'addiciona un 134,41% en pes de l'agent fluorant a través d'una solució 0.76M d'aquest en hexà, observant-se com inicialment el gel sura i, poc a poc va submergint-se en la solució tornant-se menys transparent alhora que s'aprecia la formació d'HCl gas. Es deixa un dia en aquesta solució. La reacció que té lloc és la que es mostra a l'**Esquema 31**.



Esquema 31: Reacció que es dona en el procés de fluoració dels gels.

Una part dels gels fluorats es deixen assecat a temperatura ambient ($\text{SiO}_2\text{-F}_{t.\text{amb.}}$) i l'altre part s'assequen a l'autoclau en les condicions supercrítiques del CO_2 ($\text{SiO}_2\text{-F}_{s.c.}$). Abans d'assecat aquests gels a l'autoclau es torna a fer el canvi de dissolvent d'hexà a etanol de manera progressiva com s'ha fet abans. Aquest canvi de dissolvent és necessari perquè l'hexà no és soluble en CO_2 líquid.

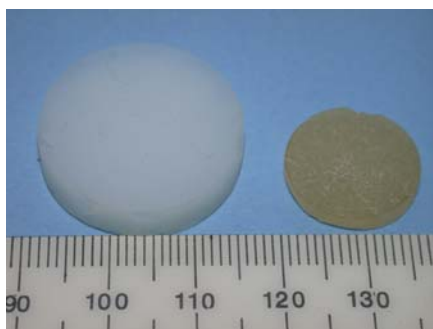


Figura 71: Aspecte físic que presenten els aerogels fluorats $\text{SiO}_2\text{-F}_{s.c.}$ (esquerra) i $\text{SiO}_2\text{-F}_{t.\text{amb.}}$ (dreta).

A la **Figura 71** es pot veure que tot i que l'aerogel de sílice fluorat assecat a temperatura ambient té una mida menor que el mateix aerogel assecat en condicions supercrítiques, aquest ha mantingut en part la seva estructura tridimensional i la seva porositat. Recordem que l'assecat d'un gel a temperatura ambient condueix al trencament del gel per donar un xerogel. Per tant estem en el bon camí. S'ha demostrat

doncs un efecte positiu en el sentit esperat com a contribució de l'impediment estèric així com de les repulsions de les llargues cadenes perfluorades.

3.2.2.- Caracterització dels aerogels de sílice fluorats $\text{SiO}_2\text{-F}_{t.\text{amb}}$ i $\text{SiO}_2\text{-F}_{s.c.}$

Es caracteritzen amb les tècniques habituals (**Taula 18**).

Taula 18: Propietats dels materials preparats.

MATERIAL	ÀREA SUPERFICIAL (m ² /g)	ESTRUCTURA	DENSITAT (g/cm ³)	^a % F	% C	% H
^b SiO ₂	624	Monolític	0.15	-	-	-
SiO ₂ -F _{s.c.}	457	Monolític	0.31	35-37	18	1.8
^c SiO ₂ -F _{t.amb.}	286	Monolític	1.23	42-45	23	2.4

^a La determinació del contingut en fluor es determina mitjançant una anàlisi elemental.

^b S'ha preparat també un aerogel blanc sense fluorar per comparar les propietats.

^c Aquest material s'ha assecat per evaporació del dissolvent a temperatura ambient.

El material assecat a temperatura ambient $\text{SiO}_2\text{-F}_{t.\text{amb}}$ té una àrea superficial no gaire més petita que l'aerogel assecat en condicions supercrítiques. Pel que fa a la densitat aquesta és molt superior en el cas del material $\text{SiO}_2\text{-F}_{t.\text{amb}}$ però en canvi la densitat de l'aerogel $\text{SiO}_2\text{-F}_{s.c.}$ és tant sols el doble respecte l'aerogel no fluorat SiO_2 . Per tant ha de ser un material força porós ja que la densitat de la cadena perfluorada, com a conseqüència de la presència del fluor, ha de ser força elevada. Es comprova com els dos tipus d'aerogels fluorats contenen un percentatge de fluor bastant important; entre un 35 i 37% els assecats en condicions supercrítiques i entre un 42 i 45 % els assecats a temperatura ambient.

Si es fa el càlcul del % de F, C i H teòric tenint en compte les quantitats utilitzades i fent determinades suposicions :

- A partir del TEOS prehidrolitzat s'obté la matriu formada per SiO_2 :

$$5 \text{ mmol Si} \cdot \frac{1 \text{ mol SiO}_2}{1 \text{ mol Si}} \cdot \frac{60.1 \text{ g SiO}_2}{1 \text{ mol SiO}_2} = 0.3 \text{ g SiO}_2$$

- El compost perfluorat que s'introdueix a l'aerogel perd el Cl i per tant:

$$33.15 \text{ mmol compost fluorat} \cdot \frac{1 \text{ mol "compost fluorat sense Cl"}}{1 \text{ mol}} \cdot \frac{405.22 \text{ g}}{1 \text{ mol "compost fluorat sense Cl"}} = 13.4330 \text{ g compost fluorat sense Cl}$$

Així el pes total de mostra és de:

$$0.3 \text{ g SiO}_2 + 13.433 \text{ g compost fluorat sense Cl} = 13.733 \text{ g totals}$$

El càlcul del F, C i H és per tant:

$$33.15 \text{ mmol compost fluorat} \cdot \frac{13 \text{ mol F}}{1 \text{ mol}} \cdot \frac{19 \text{ g}}{1 \text{ mol F}} = 8.188 \text{ g F}$$

$$33.15 \text{ mmol compost fluorat} \cdot \frac{8 \text{ mol C}}{1 \text{ mol}} \cdot \frac{12 \text{ g}}{1 \text{ mol C}} = 3.18 \text{ g C}$$

$$33.15 \text{ mmol compost fluorat} \cdot \frac{10 \text{ mol H}}{1 \text{ mol}} \cdot \frac{1 \text{ g}}{1 \text{ mol H}} = 0.3315 \text{ g H}$$

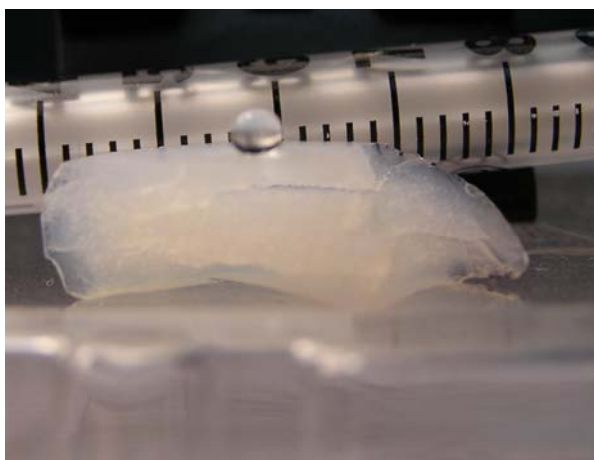
$$\frac{8.188 \text{ g F}}{13.733 \text{ g totals}} \cdot 100 = 60 \% \text{ F} \quad \frac{3.18 \text{ g C}}{13.733 \text{ g totals}} \cdot 100 = 23.15 \% \text{ C} \quad \frac{0.3315 \text{ g H}}{13.733 \text{ g totals}} \cdot 100 = 2.4 \% \text{ H}$$

Els valors pel C i H s'aproximen bastant però en el cas del F aquest és força inferior.

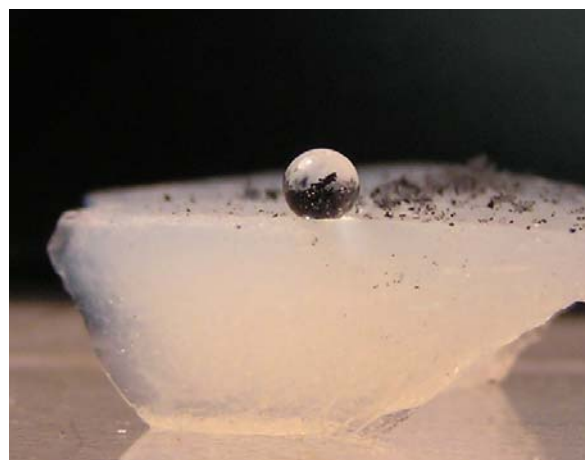
3.2.3.- Estudi de la capacitat hidrofòbica de l'aerogel $\text{SiO}_2\text{-F}_{\text{s.c.}}$

Per tal de determinar la hidrofobicitat de l'aerogel $\text{SiO}_2\text{-F}_{\text{s.c.}}$ s'ha addicionat una gota d'aigua a sobre la superfície de l'aerogel (**Figura 72**). S'observa com aquesta gota d'aigua és manté gairebé totalment esfèrica, cosa que indica que l'aerogel no té cap mena d'afinitat per absorbir la gota, i que per tant, és molt hidrofòbic. A partir de la fotografia d) s'ha estimat que l'angle de contacte és d'aproximadament 150° , el qual es troba dins el rang dels materials considerats hidrofòbics. En les fotografies b) i c) s'ha depositat pols d'aerogel de carbó sobre la superfície. Quan es mou la gota per aquesta pols es comprova com aquesta té més afinitat per la gota d'aigua i per tant, en el tros on s'ha passat la gota d'aigua la superfície de l'aerogel queda totalment neta («self-cleaning»). Per tant s'ha preparat un material que a part de ser hidrofòbic també repel·leix altres substàncies. A la fotografia e) s'ha depositat gotes d'aigua en un aerogel no fluorat SiO_2 i, per tant, com no és hidrofòbic, l'aerogel ha absorbit les gotes d'aigua.

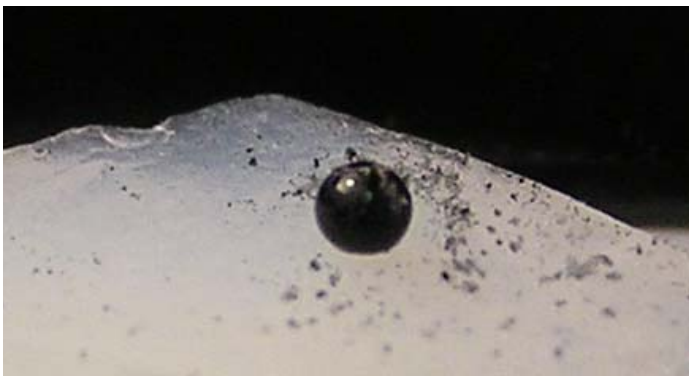
a)



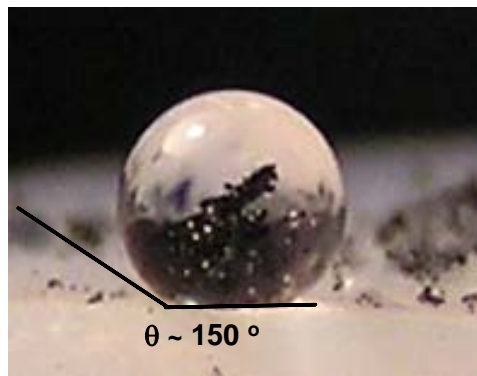
b)



c)



d)



e)



Figura 72 : a) Imatge de l'aerogel $\text{SiO}_2\text{-F}_{\text{s.c.}}$ amb la gota d'aigua, b) amb aerogel de carbó per sobre l'aerogel, c) la gota d'aigua s'emporta el carbó de l'aerogel, d) angle de contacte entre la gota d'aigua i la superfície de l'aerogel, e) aerogel no fluorat SiO_2 al qual se li han depositat gotes d'aigua.

Paral·lelament s'ha realitzat un estudi sobre la diferent capacitat d'absorció dels vapors de diversos dissolvents que presenten els aerogels de sílice polifluorats $\text{SiO}_2\text{-F}_{\text{s.c.}}$ i no fluorats SiO_2 . S'han assajat dissolvents amb característiques diferents: apolars com el CCl_4 i el ciclohexà, polars pròtics com l'etanol i l'aigua, la dimetilformamida com a dissolvent polar apròtic i el perfluorooctà com a dissolvent perfluorat. A la **Figura 73** es representen els gràfics obtinguts després d'exposar els aerogels a una atmosfera saturada del dissolvent en un sistema tancat. Es determina la variació de pes al llarg del temps determinats mitjançant una pesada ràpida després d'obrir el sistema. Per això els valors obtinguts tenen un alt grau d'incertesa. No obstant es poden treure algunes conclusions. Pot observar-se com en general la capacitat d'absorció per part dels aerogels fluorats en termes de mols o nombre de molècules (dreta **Figura 73**) és menor que la dels aerogels no fluorats (esquerra **Figura 73**), independentment de les característiques del dissolvent, per tant aquests aerogels a part de ser hidrofòbics són també lipofòbics. A més la seva absorció és més gran com més volàtil és el dissolvent, fet inherent al mètode utilitzat per fer aquest estudi. Així, per exemple, el CCl_4 , l'etanol o el ciclohexà que tenen punts d'ebullició de 76, 78 i 81°C respectivament, s'absorbeixen més que l'aigua o la dimetilformamida amb punts d'ebullició de 100 i

3.Resultats

153°C respectivament. En el cas del perfluorooctà, aquest s'absorbeix una mica més que l'aigua tot i tenir un p.eb.= 97°C similar al de l'aigua. Per als aerogels no fluorats no es segueix aquesta tendència. En aquest cas s'absorbeixen preferentment els dissolvents polar pròtics, fet d'esperar si és té en compte que aquests poden formar ponts d'hidrogen amb l'aerogel. Així s'observa que la capacitat per absorbir aigua és força més gran que en els aerogels fluorats i, d'aquesta manera es demostra el caràcter hidrofòbic dels aerogels fluorats. Per altra banda el perfluorooctà és el menys absorbit. Ens ha semblat que les mesures en termes de mmols de dissolvent absorbits / gram d'aerogel són més representatives que les presentades en termes de pes final / pes inicial de l'aerogel atès les diferències de pesos moleculars dels dissolvents estudiats. Malgrat tot es presenten els dos tipus de gràfics.

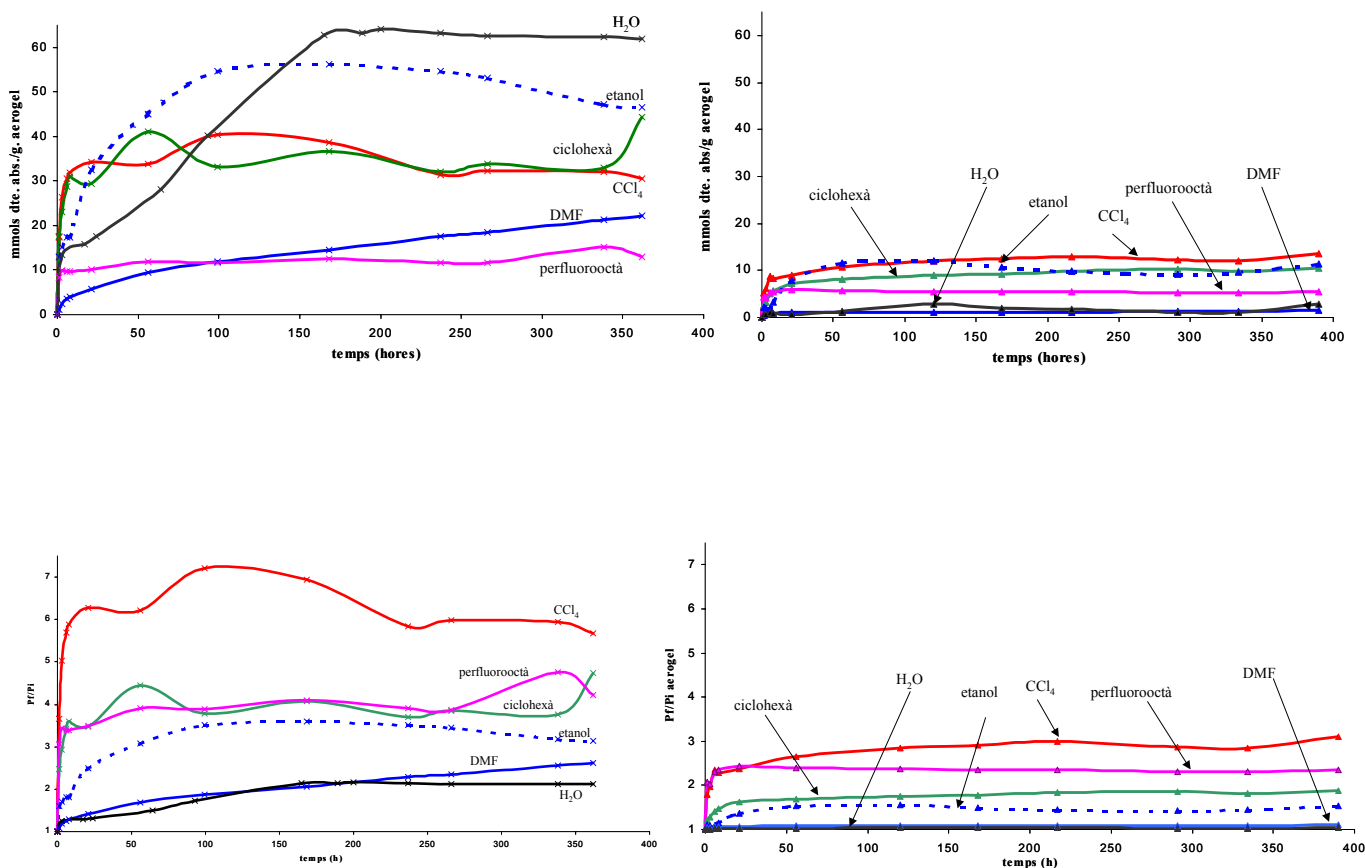


Figura 73: a dalt, gràfics on es representen els mmols absorbits de dissolvent per gram d'aerogel en funció del temps, pels aerogels no fluorats (esquerra) i pels aerogels fluorats (dreta). A baix, gràfics on es representa el pes final de l'aerogel després d'absorbir el dissolvent per pes inicial de l'aerogel en funció del temps pels aerogels no fluorats (esquerra) i pels aerogels fluorats (dreta).

Aquests resultats han donat lloc a la publicació:

Superhydrophobic silica aerogels by fluorination at the gel stage.

Anna Roig, Elies Molins, Elisenda Rodríguez, Sandra Martínez, Marcial Moreno-Mañas i Adelina Vallribera.

Chemical Communications. **2004**, 2316-2317.

A la literatura apareixen també altres estratègies per tal de fer menys hidrofílics els aerogels i també per poder-los assecar a temperatura ambient. Els primers aerogels que van obtenir-se amb un assecat per evaporació del dissolvent¹⁶⁰ van ser preparats a través de la introducció del trimetilclorosilà (TMCS) després de la formació del gel. Així els grups –OH hidrofílics de la superfície i potser també de l’interior dels porus es substituïen per grups –CH₃ hidrofòbics. Després d’això apareixen a la literatura altres estratègies per tal d’hidrofobitzar els aerogels. Una d’elles es basa en la introducció d’un precursor amb un o varis grups orgànics durant el procés sol-gel, com per exemple el metiltrimetoxisilà¹⁶¹, el trimetiletetoxisilà (TMES) o altres.¹⁶² Una altre estratègia és la derivatització de la superfície una vegada format el gel amb el hexametildisilazà¹⁶³ o l’hexametildisilà.¹⁶⁴ Altres són el tractament de l’aerogel amb vapor de metanol¹⁶⁵, etc. Coronado i col·laboradors utilitzen com a co-precursor un alcoxisilà fluorat; el 3,3,3-trifluoropropiltrimetoxisilà (TFPTMOS).¹⁶⁶ Es comprova com els aerogels de sílice dopats amb grups orgànics fluorats són els que exhibeixen un grau més elevat d’hidrofobicitat.

Altres mètodes com la preparació d’aerogels de sílice amb líquids iònics¹⁶⁷ o l’obtenció d’aerogels de sílice compostats amb polímers i utilitzant pentà com a dissolvent¹⁶⁸ permeten també l’assecat dels gels a temperatura ambient.

¹⁶¹ Hüsing, N.; Schwertfeger, F.; Tappert, W.; Schubert, U. *J. Non-Cryst. Solids*. **1995**, 186, 37.

¹⁶² (a) Rao, A.V.; Kulkarni, M.M.; Pajonk, G.M.; Amalnerkar, D.P.; Seth, T. *J. Sol-Gel Sci. Techn.* **2003**, 27, 103.

¹⁶³ Yokogawa, H.; Yokoyama, M. *J. Non-Cryst. Solids*. **1995**, 186, 23.

¹⁶⁴ Rao, A.P.; Rao, A.V.; Pajonk, G.M. *J. Sol-Gel Sci. Techn.* **2005**, 36, 285.

¹⁶⁵ Lee, K.; Kim, S.; Yoo, K. *J. Non-Cryst. Solids*. **1995**, 186, 18.

¹⁶⁶ (a) Tillotson, T. M.; Foster, K.G.; Reynolds, J.G. *J. Non-Cryst. Solids* **2004**, 350, 202. (b) Hrubesh, L.W.; Coronado, P.R.; Satcher Jr., J.H. *J. Non-Cryst. Solids* **2001**, 285, 328.

¹⁶⁷ Dai, S.; Ju, H.Y.; Gao, H.J.; Lin, J.S.; Pennycook, S.J.; Barnes, C.E. *Chem. Commun.* **2000**, 243.

¹⁶⁸ Leventis, N.; Palczar, A.; McCorkle, L.; Zhang, G.; Sotiriou-Leventis, C. *J. Sol-Gel Sci. Techn.* **2005**, 35, 99.

4.- SUMMARY AND CONCLUSIONS

1. Fe, Ni, Pd or Eu doped aerogels with different types of matrix (silica, hybrid organic-inorganic, organic or carbon) have been prepared. The metal has been introduced to the matrix of the gel using two different types of processes: the cogelification or co-synthesis process and the impregnation or post-synthesis process. In order to obtain the aerogel from the gel, two different supercritical drying processes have been applied: low temperature drying (with CO₂) and high temperature drying (with EtOH). Both have been done at high pressures. In some cases a thermal treatment after the supercritical drying has been done.

2. Transmission Electron Microscopy (TEM) coupled with Electron Diffraction (ED), X-Ray Diffraction (XRD), Infrared Spectroscopy (IR), N₂ Adsorption-Desorption Measurements (BET) and Elemental Analysis have been the main techniques used to characterize all the aerogels prepared. The most important features observed in the aerogels are:
 - 2.1. High porosities have been obtained with the aerogels prepared by the two-step method. Densities as low as 0.04 cm³/g and surface areas as high as 823 m²/g have been obtained with the aerogel **SiO₂-I-Pd(acac)₂**.
 - 2.2. Organic and carbon aerogels, where the metal is tethered to the matrix directly with an ionic bond, not only have presented a high content of the metal in the aerogel, but they have also presented a good dispersion of the metal throughout the matrix.
 - 2.3. Hybrid organic-inorganic aerogels, where the metal is tethered to the matrix through an amino ligand (AEAPTS or TRIAMIN), have presented a better dispersion of the metal throughout the matrix and a high homogeneity. In those cases the nanoparticles have a lower size, which is very important in catalysis.

2.4. Different kind of nanoparticles have been obtained inside the aerogels. Iron oxide (Fe_2O_3 , Fe_3O_4), nickel (0), nickel oxide (NiO) and palladium (0) nanoparticles have been identified in the Fe, Ni and Pd doped aerogels respectively.

2.4.1. The size of these nanoparticles is related with the type of doping metal, the type of aerogel and the process followed to synthesize it.

The lower nanoparticle size has been obtained in the aerogels that present a good dispersion of the metal throughout the matrix. In this sense nanoparticles as small as 1.3 nm are present in the **SiO₂-C-Pd(OAc)₂-(a)** aerogel. In contrast, nanoparticles in silica aerogels **SiO₂-I-Ni(acac)₂** and **SiO₂-I-Pd(acac)₂**, where the metal is unhomogeneously distributed, have presented higher sizes.

High temperature thermal treatment of the aerogels increase the size of the nanoparticles. Therefore, carbon aerogels have presented a higher nanoparticle size than organic aerogels and oxidized and reduced hybrid aerogels have also presented a higher nanoparticle size than non reduced hybrid aerogels.

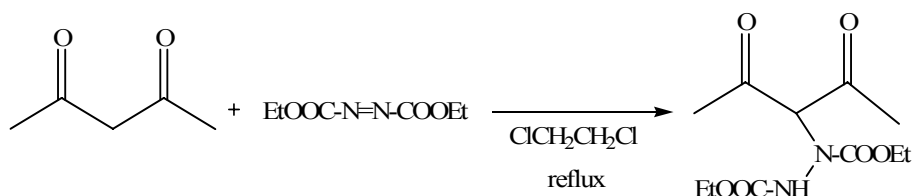
Organic and carbon aerogels, where the content of metal is higher than in hybrid organic-inorganic aerogels, have presented a higher nanoparticle size.

On the other hand, we have seen that Ni tends to aggregate more often than Pd.

2.4.2. The nature of these nanoparticles depends also on the type of doping metal, on the type of aerogel and on the process followed to synthesize it.

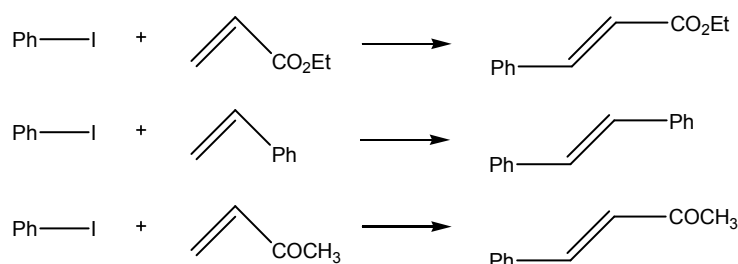
- Iron oxide nanoparticles have been obtained in Fe-doped aerogels. Different types of iron oxides: maghemite ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$), magnetite (Fe_3O_4) and ferrihydrite ($\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$) have been formed depending on the conditions during the preparation of the aerogel.
- Pd(0) nanoparticles have been obtained in Pd-doped aerogels. Pd^{2+} has been reduced to Pd(0) in all the studied cases, due to the easy reducible character of Pd^{2+} ($\epsilon^\circ_{\text{Pd}^{2+}/\text{Pd}} = 0.987\text{V}$). Different reducing agents have been proposed:
 - Formaldehyde or 2,4-dihydroxibenzoate in organic aerogels.
 - The pyrolysis of the organic aerogels in carbon aerogels.
 - The counterions acetate and acetylacetonate.
 - The supercritical drying at high temperatures with ethanol in silica aerogels.

- Ni(0) and NiO nanoparticles have been obtained in Ni-doped aerogels. In this case, due to the less reducible character of Ni ($\epsilon^{\circ}_{\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}} = -0.25\text{V}$), NiO has also been obtained.
 - Europium nanoparticles have not been identified.
3. Fe-doped silica aerogels **SiO₂-C-Fe(NO₃)₃** and **SiO₂-I-Fe(OAc)₂-M1** have been good catalysts for the Michael addition of pentane-2,4-dione to diethyl azodicarboxylate. The aerogels have been recovered and reused several times without losing activity. No reaction has proceeded when other Michael acceptors or donors have been used.



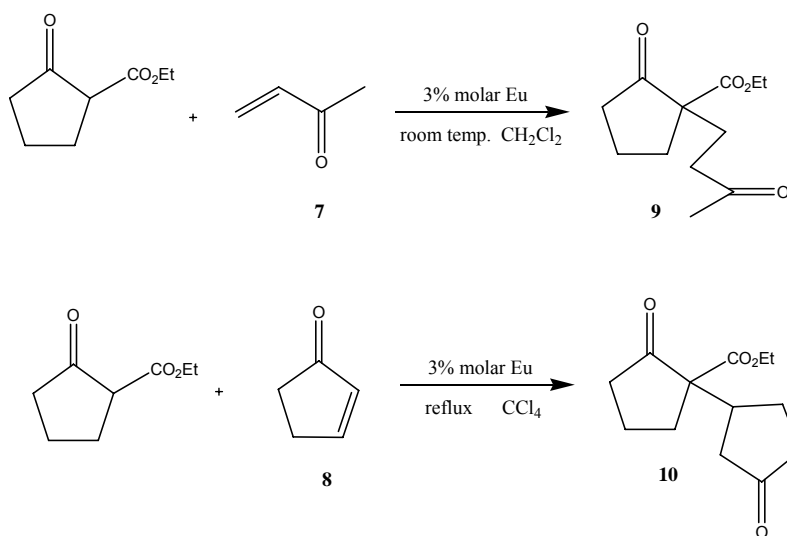
4. The aerogel **SiO₂-C-Fe(NO₃)₃** has failed as catalyst when tested in the aldehyde diacetylation reaction and the oxidative coupling reaction of bromodimethoxybenzene.
5. The Ni-doped silica aerogel **SiO₂-I-Ni(acac)₂** has presented good catalytic activity in the Michael addition of pentane-2,4-dione to diethyl azodicarboxylate. The aerogel has been recovered and reused 3 times without losing activity. However, the reaction has not proceeded when acrylonitrile or ethyl acrylate have been used as Michael acceptors.
6. The **SiO₂-I-Ni(acac)₂** aerogel has not presented catalytic activity in Mizoroki-Heck reactions.
7. The Ni-doped carbon aerogel **Carbó-I-Ni(NO₃)₂** has not presented catalytic activity in Mizoroki-Heck reactions.

8. The Ni-doped hybrid organic-inorganic aerogel **SiO₂-C-Ni(OAc)₂-(a)OR** has presented good catalytic activity in the Mizoroki-Heck reaction between iodobenzene and ethyl acrylate. It represents a good candidate to substitute palladium.
9. Pd-doped organic and carbon aerogels have presented good catalytic activity in the Mizoroki-Heck reactions. Best results have been obtained with **Carbó-I-Pd(OAc)₂ (2)** in the reaction of iodobenzene with ethyl acrylate. The aerogel has been recovered and reused 4 times without losing activity. Negative results have been obtained with methyl vinyl ketone or styrene. **Orgànic-I-Pd(OAc)₂** aerogels have presented good catalytic activity in the first reaction. However it has not been possible to reuse them.

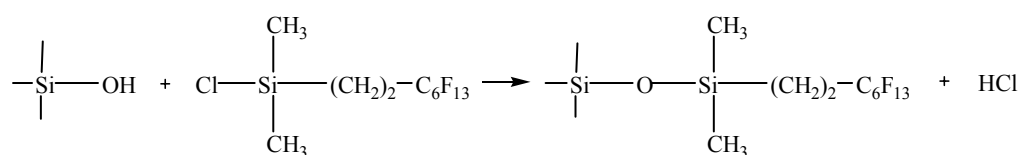


10. Reduced Pd-doped hybrid organic-inorganic aerogels (**SiO₂-C-Pd(OAc)₂-(a)R**, **SiO₂-C-Pd(OAc)₂-(a)OR**, **SiO₂-C-Pd(OAc)₂-(b)R** and **SiO₂-C-Pd(OAc)₂-(b)OR**) have been demonstrated to be better catalysts in the Mizoroki-Heck reaction of iodobenzene with ethylacrylate than Pd-doped carbon aerogels. Aerogels have been recovered and reused several times without losing activities. The corresponding aerogels prepared without the reducing treatment have shown less activity. Negative results have been obtained when methyl vinyl ketone or styrene have been used as reactants. In some cases the aerogel has been active in the first reaction but it has been impossible to reuse it. The aerogel **SiO₂-C-Pd(OAc)₂-(a)R** has shown the best catalytic activity in the reaction between methyl vinyl ketone and iodobenzene. Polymerization of methyl vinyl ketone or styrene inside the aerogel could explain their low activity.
11. Pd-doped silica aerogels **SiO₂-I-Pd(acac)₂** have shown less catalytic activity in Mizoroki-Heck reactions. Some of the reasons could be: a low content of Pd, a high nanoparticles size and a less homogeneous distribution of the nanoparticles.

12. Eu-doped organic gels and aerogels **Gel-I-Eu(OTf)₃** and **Orgànic-I-Eu(OTf)₃** have presented good catalytic activity in the Michael addition of 2-ethoxycarbonylcyclopentanone and methyl vinyl ketone or cyclopentenone. The gel and the aerogel have been recovered and reused several times without losing activity. The same reaction with the Eu-doped carbon aerogel has not proceeded. In this aerogel Eu has been found in the forms: Eu₂O₂S, EuOF, Eu₂₀O₁₃F₃₄, which are non active species for this reactions.



13. Leaching has been measured several times. It has been observed that the leaching is higher for the metal-doped aerogels obtained through an impregnation process where there is no connection between the matrix and the metal.
14. Superhydrophobic aerogels have been obtained by the fluorination of a silica gel with 1H, 1H, 2H, 2H-perfluorooctyldimethylchlorosilane. It has been observed that drying this gel at room temperature creates a material that although it has shown a lower superficial area than the aerogel, it is porous and maintains the monolithic shape of the previous gel.



5.- DESCRIPCIÓ EXPERIMENTAL

5.1.- PREPARACIÓ DELS AEROGELS NANOCOMPOSATS.

5.1.1.- Preparació dels aerogels nanocomposats amb ferro.

5.1.1.1.- Aerogel SiO₂-C-Fe(NO₃)₃.¹⁶⁹

Es dissol el Fe(NO₃)₃·9H₂O (7.3 g , 18 mmol) en etanol (12 ml) i s'addiciona, poc a poc i agitant, el tetrametoxiortosilicat (TEOS) (20 ml, 90 mmol). Després d'agitar durant 20 minuts es deposita la solució en tubs de vidre que es tanquen i es deixa reposar a 40 °C durant 9 dies fins que gelifica. S'assequen els gels en les condicions supercrítiques de l'etanol a P = 140 bars i T = 260 °C durant 4 hores i s'obtenen uns aerogels marronosos. **Àrea superficial (BET):** 511 m²/g. **Densitat:** 0.64 g/cm³. **Anàlisi elemental:** 7% C, 1% H, 13% Fe. **TEM (EtOH):** Nanopartícules de 3 nm.

5.1.1.2.- Aerogel SiO₂-I-Fe(OAc)₂-M1.¹⁷⁰

Una mescla de TEOS (15.25 ml, 68.8 mmol), H₂O (4.6 ml, 0.275 mol), una solució aquosa d'àcid nítric al 60% en pes (0.7 ml, 9.2 mmol) i etanol (40 ml) s'agita a temperatura ambient durant 15 minuts. Es deposita en caixetes de plàstic de 25 mm. de diàmetre i 10 mm. d'alçada. i es deixa reposar durant 3 dies fins que gelifica. Es treuen els gels dels motlles cuidadosament i es depositen en un recipient amb etanol. D'aquesta manera és com s'obtenen els gels humits. Es renten 3 vegades amb etanol i s'impregnen amb una solució saturada de Fe(OAc)₂ en etanol durant 4 dies. S'obtenen uns gels marronosos que s'assequen en les condicions supercrítiques de l'etanol: T = 260 °C, P = 140 bars i durant 4 hores. S'obtenen uns aerogels marronosos. **Àrea superficial (BET):** 890 m²/g. **Densitat:** 0.66 g/cm³. **Anàlisi elemental:** 7.6% C, 1.6% H, 12.1% Fe.

¹⁶⁹ (a) Casas, Ll.; Roig, A.; Rodriguez, E.; Molins, E.; Tejada, J.; Sort, J. *J. Non-Cryst. Solids*, **2001**, 285, 37. (b) Casas, Ll.; Roig, A.; Molins, E.; Grenèche, J.M.; Asenjo, J.; Tejada, J. *Appl. Phys. A*. **2002**, 74, 591.

¹⁷⁰ Popovici, M.; Gich, M.; Roig, A.; Casas, Ll.; Molins, E.; Savii, C.; Becherescu, D.; Sort, J.; Suriñach, S.; Muñoz, J.S.; Baró, M.D.; Nogués, J. *Langmuir*. **2004**, 20, 1425.

5.1.1.3.- Aerogel SiO₂-I-Fe(acac)₂

Una mescla de TEOS (61 ml, 270 mmol), aigua (4.9 ml, 270 mmol), una solució aquosa d'àcid clorhídric 1M (0.2 ml, 0.2 mmol) i etanol (61 ml) s'agita a reflux d'etanol durant 90 minuts. Es refreda i es deixa un mes al congelador a $T = -25\text{ }^{\circ}\text{C}$. Així és com s'obté la solució prehidrolitzada. A continuació aquesta solució prehidrolitzada (10 ml) es mescla amb una solució aquosa d'amoniac 0.05M (15 ml, 0.75 mmol) en el sí d'etanol (44 ml) i s'agita a temperatura ambient durant 10 minuts. La solució obtinguda es deposita en caixetes de plàstic de 25 mm. de diàmetre i 10 mm. d'alçada. i es deixa reposar durant 4 dies fins que gelifica. Es treuen els gels dels motlles cuidadosament i es depositen en un recipient amb etanol. D'aquesta manera és com s'obtenen els gels humits. Es renten 3 vegades amb etanol i s'impregnen amb una solució saturada de Fe(acac)₂ en etanol durant 3 dies. S'obtenen uns gels marronosos que s'assequen en les condicions supercrítiques de l'etanol: $T = 260\text{ }^{\circ}\text{C}$, $P = 140\text{ bars}$ i durant 4 hores. S'obtenen uns aerogels marronosos. **Àrea superficial (BET):** 817 m²/g. **Densitat:** 0.08 g/cm³. **Anàlisi elemental:** 6% Fe

5.1.2.- Preparació dels aerogels nanocomposats amb níquel o pal·ladi.

5.1.2.1.- AEROGELS DE SÍLICE.

5.1.2.1.1.- Aerogel SiO₂-I-Ni(acac)₂.

Una mescla de TEOS (61 ml, 270 mmol), aigua (4.9 ml, 270 mmol), una solució aquosa d'àcid clorhídric 1M (0.2 ml, 0.2 mmol) i etanol (61 ml) s'agita a reflux d'etanol durant 90 minuts. Es refreda i es deixa un mes al congelador a T = -25 °C. Així és com s'obté la solució prehidrolitzada. A continuació aquesta solució prehidrolitzada (10 ml) es mescla amb una solució aquosa d'amoniac 0.05M (15 ml, 0.75 mmol) en el sí d'etanol (44 ml) i s'agita a temperatura ambient durant 10 minuts. La solució obtinguda es deposita en caixetes de plàstic de 25 mm. de diàmetre i 10 mm. d'alçada i es deixa reposar durant 4 dies fins que gelifica. Es treuen els gels dels motlles cuidadosament i es depositen en un recipient amb etanol. D'aquesta manera és com s'obtenen els gels humits. Es renten 3 vegades amb etanol i s'impregnen amb una solució saturada de Ni(acac)₂ en etanol durant 3 dies. S'obtenen uns gels verds que s'assequen en les condicions supercrítiques de l'etanol, a T = 260 °C, P = 140 bars i durant 4 hores. S'obtenen uns aerogels negres. **Àrea superficial (BET):** 693 m²/g. **Densitat:** 0.05 g/cm³. **IR(neat) v (cm⁻¹):** 3250 (Si-OH), 1070 (Si-O), 954 (Si-OH), 795 (Si-O). **Anàlisi elemental:** 10.23% C, 1.9% H, 6.8% Ni. **TEM (EtOH):** Nanopartícules de 86 ± 17 nm. **p-XRD (Cu, 1.54 Å) d (Å) (I (u.a.)):** 3.87 (1363), 2.04 (901), 1.77 (476) (SiO₂ + Ni 0 fcc)

5.1.2.1.2.- Aerogel SiO₂-I-Pd(acac)₂

Es segueix el mateix procediment que el descrit anteriorment però en aquest cas s'utilitza Pd(acac)₂ com a compost metàl·lic. S'obtenen gels grocs que després d'assecar es tornen negres. **Àrea superficial:** 823 m²/g. **Densitat:** 0.05 g/cm³. **IR(neat) v (cm⁻¹):** 3250 (Si-OH), 1070 (Si-O), 960 (Si-OH), 790 (Si-O). **Anàlisi elemental:** 9.93% C, 1.95% H, 3.72% Pd. **TEM (EtOH):** Nanopartícules de 39.4 ± 6.15 nm. **p-XRD (Cu, 1.54 Å) d (Å) (I (u.a.)):** 3.83 (1644), 2.3 (2181), 1.99 (972), 1.41 (652), 1.20 (519), 1.15 (318) (SiO₂ + Pd 0 fcc).

5.1.2.1.3.- Aerogel SiO₂-I-NiCl₂

Es segueix el mateix procediment però els gels s'impregnen amb NiCl₂. S'obtenen uns gels verds que després d'assecar passen a ser heterogenis, de color gris i blanc.

Densitat: 0.05 g/cm³. **p-XRD (Cu, 1.54 Å) d (Å) (I (u.a.)) de la part gris:** 5.73 (1006), 3.78 (1466), 2.04 (3644), 1.77 (1394), 1.25 (642), 1.06 (472), 1.02 (246) (SiO₂ + Ni 0 fcc); **de la part blanca:** 5.72 (1327), 3.91 (1454), 2.72 (878), 1.64 (490).

5.1.2.1.4.- Aerogel SiO₂-I-PdCl₂

Es segueix el mateix procediment però els gels s'impregnen amb PdCl₂. S'obtenen uns gels verd que passen a ser foscos després de l'assecat. **Densitat:** 0.05 g/cm³. **Anàlisi elemental:** 5.11% Pd. **p-XRD (Cu, 1.54 Å) d (Å) (I (u.a.)) :** 3.70 (1497), 2.31 (2919), 2.25 (2088), 1.99 (1405), 1.95 (904), 1.41 (739), 1.37 (597), 1.20 (642), 1.17 (465) (SiO₂ + Pd 0 fcc + altres).

5.1.2.2.- AEROGELS HÍBRIDS.

5.1.2.2.1.- Aerogels híbrids SiO₂-C-Pd(OAc)₂-(a) i SiO₂-C-Pd(OAc)₂-(b).¹⁷¹

Es dissol el Pd(OAc)₂ (0.9 g, 4 mmol) en etanol (50 ml). S'addiciona el N-(aminoetil)aminopropiltrimetoxisilà (AEAPTS) (1.78 g, 8 mmol) per la serie (a) o el [N((N-aminoetil)aminoetil)aminopropil]trimetoxisilà (TRIAMIN) (2.24 g, 8 mmol) per la serie (b) i s'agita una estona fins que es dissol tot. A continuació s'addiciona el TEOS (5 g, 24 mmol) i una solució aquosa d'amoniac 0.2N (16.25 ml). S'agita i es deposita en vials de plàstic que es tanquen i es deixen reposar 4 dies fins que gelifica. S'obtenen uns gels marronosos. Es treuen del motlle cuidadosament i es renten varies vegades amb etanol. Finalment s'assequen en les condicions supercrítiques del CO₂ (T = 45 °C, P = 100 bars), realitzant un intercanvi previ de l'etanol per CO₂ líquid a T = 10°C i P = 60 bars durant 10 hores. S'obtenen aerogels marronosos. Sèrie (a) **Àrea superficial (BET):** 516 m²/g. **Densitat:** 0.4 g/cm³. **IR(neat) v (cm⁻¹):** 3270 (Si-OH i N-H), 2934 (C-H), 1565, 1470, 1410, 1047 (Si-O), 953 (Si-OH), 790 (Si-O). **Anàlisi elemental:**

¹⁷¹ Trimmel, G.; Schubert, U. *J. Non-Cryst. Solids* **2001**, 296, 188.

11.4% Pd, 14.9% C, 4% H, 5.9% N. **TEM (EtOH):** Nanopartícules de 1.3 ± 0.26 nm. **ED (200 kV) d(Å) :** 2.3 (Pd fcc).

Sèrie (b)___ **Àrea superficial (BET):** $475 \text{ m}^2/\text{g}$. **Densitat:** $0.4 \text{ g}/\text{cm}^3$. **IR(neat) v (cm⁻¹):** 3270 (Si-OH i N-H), 2890 (C-H), 1546, 1464, 1410, 1040 (Si-O), 960 (Si-OH), 772 (Si-O). **Anàlisi elemental:** 9.57% Pd.

5.1.2.2.2.- Aerogels híbrids SiO₂-C-Pd(OAc)₂-(a)OR i SiO₂-C-Pd(OAc)₂-(b)OR

Una part dels aerogels preparats anteriorment es transfereixen en un crisol de ceràmica i es pirolitzen en un forn escalfant-los a $T = 550 \text{ }^\circ\text{C}$, amb una velocitat de $10 \text{ }^\circ\text{C}$ per minut i durant 60 minuts. A continuació i per tal de reduir-los es transfereixen en un forn tubular equipat amb un tub de quars i al qual se li fa passar un flux d'hidrogen.

S'escalfen a $550 \text{ }^\circ\text{C}$ a una velocitat de $10 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ i durant dues hores. S'obtenen aerogels negres. Sèrie (a)___ **Àrea superficial (BET):** $1020 \text{ m}^2/\text{g}$. **Densitat:** $0.3 \text{ g}/\text{cm}^3$. **Anàlisi elemental:** 15.8% Pd, 1.3% C, 0.9% H, 0.05% N. **IR(neat) v (cm⁻¹):** 1069 (Si-O), 953 (Si-OH), 799 (Si-O). **p-XRD (Cu, 1.54 Å) d (Å) (I (u.a.)):** 3.7 (205), 2.3 (971), 1.9 (357), 1.4 (241), 1.18 (230), 1.13 (86) (SiO₂ + Pd 0 fcc). A partir de l'equació de Scherrer es determina que el diàmetre de les nanopartícules és de 8.3 nm.

Sèrie (b)___ **Àrea superficial (BET):** $642 \text{ m}^2/\text{g}$. **Densitat:** $0.9 \text{ g}/\text{cm}^3$. **Anàlisi elemental:** 14.6% Pd. **IR(neat) v (cm⁻¹):** 3389 (Si-OH), 1069 (Si-O), 958 (Si-OH), 799 (Si-O). **p-XRD (Cu, 1.54 Å) d (Å) (I (u.a.)):** 3.7 (206), 2.3 (648), 1.9 (257), 1.35 (196), 1.16 (182), 1.13 (81) (SiO₂ + Pd 0 fcc) A partir de l'equació de Scherrer es determina que el diàmetre de les nanopartícules és de 5.6 nm.

5.1.2.2.3.- Aerogels híbrids SiO₂-C-Pd(OAc)₂-(a)R i SiO₂-C-Pd(OAc)₂-(b)R

Una altra part dels aerogels es redueixen directament sense pirolitzar-se. Per això es transfereixen els aerogels a un crisol de ceràmica i es posen en un forn tubular equipat amb un tub de quars i pel qual es fa passar un flux d'hidrogen. S'escalfen fins a $550 \text{ }^\circ\text{C}$ a una velocitat de $10 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ i durant dues hores. S'obtenen aerogels negres. Sèrie (a)___ **Àrea superficial (BET):** $690 \text{ m}^2/\text{g}$. **Densitat:** $0.4 \text{ g}/\text{cm}^3$. **Anàlisi elemental:** 16.3% Pd, 1.7% C, 1% H, 0.1% N. **IR(neat) v (cm⁻¹):** 1069 (Si-O), 954 (Si-OH), 799 (Si-O). **p-XRD (Cu, 1.54 Å) d (Å) (I (u.a.)):** 3.9 (229), 2.3 (216) (SiO₂ + Pd 0 fcc). A partir de l'equació de Scherrer es determina que el diàmetre de les nanopartícules és de 1.4 nm.

Sèrie (b)__ **Àrea superficial (BET):** 530 m²/g. **Densitat:** 0.74 g/cm³. **Anàlisi elemental:** 14% Pd, 2.3% C, 1% H, 0.15% N. **IR(neat) v (cm⁻¹):** 1074 (Si-O), 953 (Si-OH), 797 (Si-O). **p-XRD (Cu, 1.54 Å) d (Å) (I (u.a.)):** 3.7 (254), 2.3 (269) (SiO₂ + Pd 0 fcc). A partir de l'equació de Scherrer es determina que el diàmetre de les nanopartícules és de 1.6 nm.

5.1.2.2.4.- Aerogels híbrids SiO₂-C-Ni(OAc)₂-(a) i SiO₂-C-Ni(OAc)₂-(b)

Es segueix el mateix procediment que el descrit a l'apartat 5.1.2.2.1 però en aquest cas s'utilitza Ni(OAc)₂. S'obtenen uns gels blaus per la sèrie (a) i liles per la sèrie (b) i uns aerogels blau clar per la sèrie (a) i blau fosc per la sèrie (b). Sèrie (a)__ **Àrea superficial (BET):** 441 m²/g. **Densitat:** 0.09 g/cm³. **IR(neat) v (cm⁻¹):** 3285 (Si-OH i N-H), 2933 (C-H), 1564, 1471, 1410, 1051 (Si-O), 954 (Si-OH), 788 (Si-O).

Sèrie (b)__ **Àrea superficial (BET):** 439 m²/g. **Densitat:** 0.27 g/cm³. **IR(neat) v (cm⁻¹):** 3271 (Si-OH i N-H), 2936 (C-H), 1561, 1474, 1412, 1049 (Si-O), 962 (Si-OH), 781 (Si-O).

5.1.2.2.5.- Aerogels híbrids SiO₂-C-Ni(OAc)₂-(a)OR i SiO₂-C-Ni(OAc)₂-(b)OR

Una part dels aerogels preparats anteriorment es transfereixen en un crisol de ceràmica i es pirolitzen en un forn escalfant-los a T = 550 °C, amb una velocitat de 10 °C per minut i durant 60 minuts. A continuació i per tal de reduir-los es transfereixen en un forn tubular equipat amb un tub de quars i al qual se li fa passar un flux d'hidrogen.

S'escalfen a 550 °C a una velocitat de 10 °C/min i durant dues hores. S'obtenen aerogels negres. Sèrie (a)__ **Àrea superficial (BET):** 393 m²/g. **Densitat:** 0.13 g/cm³. **IR(neat) v (cm⁻¹):** 1084 (Si-O), 953 (Si-OH), 793 (Si-O). **p-XRD (Cu, 1.54 Å) d (Å) (I (u.a.)):** 3.2 (214), 2.03 (207), 1.76 (108), 1.25 (57) (SiO₂ + Ni 0 fcc). A partir de l'equació de Scherrer es determina que el diàmetre de les nanopartícules és de 12.3 nm.

Sèrie (b)__ **Àrea superficial (BET):** 515 m²/g. **Densitat:** 0.5 g/cm³. **IR(neat) v (cm⁻¹):** 1070 (Si-O), 963 (Si-OH), 796 (Si-O). **p-XRD (Cu, 1.54 Å) d (Å) (I (u.a.)):** 3.2 (194), 2.03 (101), 1.76 (71) (SiO₂ + Ni 0 fcc). A partir de l'equació de Scherrer es determina que el diàmetre de les nanopartícules és de 2.3 nm.

5.1.2.2.6.- Aerogels híbrids SiO₂-C-Ni(OAc)₂-(a)R i SiO₂-C-Ni(OAc)₂-(b)R

Una altra part dels aerogels es redueixen directament sense pirolitzar-se. Per això es transfereixen a un crisol de ceràmica i es posen en un forn tubular equipat amb un tub de quars i pel qual es fa passar un flux d'hidrogen. S'escalfen fins a 550 °C a una velocitat de 10 °C/min i durant dues hores. S'obtenen aerogels negres. Sèrie (a) __ **Àrea superficial (BET):** 575 m²/g. **Densitat:** 0.1 g/cm³. **IR(neat) v (cm⁻¹):** 1081 (Si-O), 952 (Si-OH), 795 (Si-O). **p-XRD (Cu, 1.54 Å) d (Å) (I (u.a.)):** 3.2 (210), 2.03 (90) (SiO₂ + Ni 0 fcc). A partir de l'equació de Scherrer es determina que el diàmetre de les nanopartícules és de 1.7 nm.

Sèrie (b) __ **Àrea superficial (BET):** 756 m²/g. **Densitat:** 0.7 g/cm³. **IR(neat) v (cm⁻¹):** 3361 (Si-OH), 1066 (Si-O), 953 (Si-OH), 799 (Si-O). **p-XRD (Cu, 1.54 Å) d (Å) (I (u.a.)):** 3.3 (237), 2.03 (129) (SiO₂ + Ni 0 fcc). A partir de l'equació de Scherrer es determina que el diàmetre de les nanopartícules és de 2.5 nm.

5.1.2.3.- AEROGELS ORGÀNICS I DE CARBÓ.

5.1.2.3.1.- Aerogel de carbó Carbó-I-Ni(NO₃)₂.¹⁷²

A una solució d'àcid 2,4-dihidroxibenzoic (2.9 g, 18.8 mmol) en aigua (100 ml) se li addiciona K₂CO₃ (1.3 g, 9.4 mmol) i s'agita fins que es neutralitza i es dissol (t = 0.5 hores). A continuació s'addiciona el formaldehid al 37 % (3.0 g, 37 mmol) i el K₂CO₃ (26 mg, 0.19 mmol). S'agita i es deposita en vials que es tanquen i es deixen 24 hores a temperatura ambient i 96 hores a 70 °C fins a gelificar. S'obtenen uns gels foscos. Es treuen els gels del motlle, es renten amb acetona i s'impregnen amb una solució de Ni(NO₃)₂·6H₂O 0.1 M en acetona durant 24 hores. Es repeteix aquesta operació tres vegades, preparant solució nova cada vegada. Finalment es renten els gels amb acetona, s'assequen en les condicions supercrítiques del CO₂ (T = 43 °C i P = 130 bars), realitzant un previ intercanvi de l'EtOH per CO₂ en les condicions de P = 100 bars i temperatura ambient durant 2 hores i finalment es pirolitzen al forn a T = 1050 °C i sota un flux de nitrogen. S'obtenen uns aerogels negres. **Àrea superficial (BET):** 572 m²/g.

¹⁷² (a) Baumann, T.F.; Satcher, J.H. *Chem. Mater.* **2003**, *15*, 3745. (b) Baumann, T.F.; Fox, G.A.; Satcher, J.H. *Langmuir* **2002**, *18*, 7073.

Densitat: 0.6 g/cm³. **Anàlisi elemental:** 18.91% Ni. **TEM (EtOH):** Agregats i estructures cristal·lines amb $d = 2.5$ nm. **ED (200 kV) $d(\text{Å})$:** 2.1, 1.8, 1.2 (Ni(0) fcc). **p-XRD (Cu, 1.54 Å) $d(\text{Å})$ (I (u.a.)):** 4.04 (1416), 3.4 (2448), 2.42 (642), 2.09 (1198), 2.03 (12056), 1.76 (4685), 1.48 (451), 1.25 (1782), 1.06 (137), 1.01 (383) (Ni 0 fcc + NiO fcc + altres).

5.1.2.3.2.- Aerogel de carbó Carbó-I-Pd(OAc)₂

Es segueix el mateix procediment que el descrit anteriorment però en aquest cas els gels orgànics s'impregnen amb una solució de Pd(OAc)₂ 0.1M en acetona. Es repeteix aquesta síntesi dues vegades, així s'obtenen dos lots diferents. **Àrea superficial (BET):** 408 i 422 m²/g. **Densitat:** 0.9 i 0.8 g/cm³. **Anàlisi elemental:** 46% Pd i 35% Pd. **TEM (EtOH):** Nanopartícules de 27 ± 8 nm i 19 ± 4 nm. **ED (200 kV) $d(\text{Å})$:** 2.3 i 1.9 (Pd 0 fcc). **p-XRD (Cu, 1.54 Å) $d(\text{Å})$ (I (u.a.)):** 2.25 (8473), 1.95 (3216), 1.37 (1368), 1.17 (971), 1.12 (393) i 2.25 (16029), 1.94 (5367), 1.37 (3270), 1.17 (3269), 1.12 (1189) (Pd 0 fcc).

5.1.2.3.3.- Aerogel orgànics Orgànic-I-Pd(OAc)₂

Es segueix el mateix procediment descrit anteriorment, però en aquest cas no es porta a terme la piròlisis dels aerogels orgànics. Es repeteix aquesta síntesi dues vegades, així s'obtenen dos lots diferents. **Àrea superficial (BET):** 464 i 386 m²/g. **Densitat:** 0.3 i 0.3 g/cm³. **Anàlisi elemental:** pel primer no avaluat i pel segon 21% Pd. **TEM (EtOH):** Nanopartícules de 12 ± 7 nm i 8 ± 2 nm. **ED (200 kV) $d(\text{Å})$:** 2.3, 1.9, 1.4, 1.17 (Pd 0 fcc). **IR (neat) ν (cm⁻¹) :** 3343 (-OH), 2927 (C-H), 1707 (C=O), 1546 (Ph), 1414 (C-O).

5.1.3.- Preparació del aerogels nanocomposats amb Mn o Cu.

5.1.3.1.- Aerogel SiO₂-I-Mn(acac)₂

Es segueix el mateix procediment que els descrit a l'apartat 5.1.2.1.1. amb la diferència que s'utilitza Mn(acac)₂ com a compost metàl·lic. **Àrea superficial (BET):** 523.94 m²/g. **Densitat:** 0.05 g/cm³. **Anàlisi elemental:** 10.3% C, 2.25% H, 13.4% Mn. **p-XRD (Cu, 1.54 Å) d (Å) (I (u.a.)) :** 3.71 (952), 2.85 (1285), 2.4 (511), 2.18 (483), 2.0 (448), 1.77 (479), 1.54 (326), 1.38 (316), 1.01 (148).

5.1.3.2.- Aerogel SiO₂-I-Cu(acac)₂

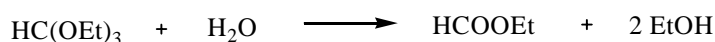
Es segueix el mateix procediment que els descrit a l'apartat 5.1.2.1.1. per a l'obtenció dels aerogels SiO₂-I-Ni(acac)₂ amb la diferència que s'utilitza Cu(acac)₂ com a complex metàl·lic. S'obtenen uns aerogels heterogenis amb zones verdes i zones groc-taronja. **Àrea superficial (BET):** 860.49 m²/g. **Densitat:** 0.05 g/cm³. **Anàlisi elemental:** 9.09% C, 2.3% H, 0.42% Cu. **p-XRD (Cu, 1.54 Å) d (Å) (I (u.a.)) zona verda:** res, **zona groc-taronja:** 3.86 (2119), 2.47 (830), 2.14 (567), 1.51 (480) (SiO₂ + Cu₂O cúbic).

5.1.4.- Preparació dels aerogels nanocomposats amb Eu.

5.1.4.1.- AEROGELS HÍBRIDS.

5.1.4.1.1.- Aerogel híbrid SiO₂-C-Eu(NO₃)₃-(a).

5.1.4.1.1.1.- Deshidratació del complex Eu(NO₃)₃·6H₂O¹⁷³



Es mesclen el Eu(NO₃)₃·6H₂O (0.848 g, 2 mmol) amb HC(OEt)₃ prèviament destil·lat (4.6 ml, 28 mmol) sota atmosfera d'argó i durant 30 minuts a temperatura ambient i després 48 hores a 70-80 °C. S'elimina el producte de reacció, l'EtOH i l'excés de HC(OEt)₃ per evaporació fent el buit, s'obté un oli que s'asseca a la bomba a P = 10⁻⁴ mbars i s'obtenen 0.473 g d'un sòlid beig corresponent al compost anhidre. S'observa com es tracta d'un producte molt hidròfil, per tant, es guarda a la caixa de guants. **IR (neat) v (cm⁻¹):** 2945 (C-H), 1485 (NO₃), 1372 (NO₃), 1259, 1100 (OEt), 1021 (NO₃), 870 (OEt), 800 (NO₃), 749 (NO₃), 706 (NO₃). **¹HRMN (250MHz, DMSO) δ (ppm):** 1.04 (t, J= 7Hz, 3H), 2.48 (DMSO), 3.3 (H₂O del DMSO) 3.4 (d, J=7Hz, 2H), 4.04 (DMSO coordinat).

¹⁷³ Almansio, M.C.; Arnaud-Neu, F.; Schwing-Weill, M.J. *Helv. Chim. Acta.* **1983**, *66*, 1296.

5.1.4.1.1.2.- Preparació del complex d'Eu(NO₃)₃ amb el lligand AEAPTS

Es dissolen 1.712 g del sòlid beig obtingut anteriorment en metanol anhidre (50 ml) i sota atmosfera d'argó. S'addiciona el N-(aminoetil)aminopropiltrimetoxisilà (AEAPTS) (0.88 ml, 4 mmol), s'agita i s'escalfa a T = 70 °C durant 3 hores. S'evapora el metanol i el sòlid obtingut s'asseca a la bomba a una P = 10⁻⁵ mbars i T = 80°C. S'obté 1.79 g d'un sòlid blanquinós sensible a l'aire. **IR (neat) v (cm⁻¹):** 2960 (CH₂ delAEAPTS), 1462 (NO₃), 1292 (NO₃), 1261, 1190 (AEAPTS), 1067 (AEAPTS), 1029 (NO₃), 813 (AEAPTS), 738 (NO₃). **¹HRMN (250MHz, DMSO) δ (ppm):** 0.61 (m), 0.84 (m), 1.07 (m), 1.24 (m), 1.5 (m), 2.51 (DMSO), 3.18 (DMSO coordinat i NH), 3.47 (s).

5.1.4.1.1.3.- Aerogel SiO₂-C-Eu(NO₃)₃-(a)

Es mesclen 1.71 g del sòlid beig obtingut a l'apartat 5.1.4.1.1.1. amb el AEAPTS (0.88 ml, 4 mmol) en 50 ml d'etanol. S'esclafa a T = 60 °C durant 2 hores, observant-se com la solució es torna groga, s'evapora l'etanol i s'hi addicionen 50 ml de DMF. A continuació s'addiciona el TEOS (2.5 g, 12 mmol) i una solució aquosa d'NH₃ 0.2M (16.2 ml). Es deposita la solució en vials petits que es diexen en repòs a temperatura ambient durant 3 dies, però no gelifiquen. Es posen al forn a T = 30°C inicialment i finalment a T = 80°C, temperatura a la qual gelifiquen després de 24 hores. Es diexen 3 dies, es treuen del motlle i s'obtenen 14 gels groc-marronosos. Es renten varies vegades amb DMF i després es canvia la DMF per EtOH progressivament. S'assequen els gels realitzant un intercanvi previ de l'EtOH per CO₂ a T = 10 °C i P = 60 bars durant 8 hores i a continuació s'assequen en les condicions supercrítiques del CO₂, a T = 45 °C i P = 100 bars durant 12 hores. S'obtenen aerogels blanc-beixos que es caracteritzen amb les tècniques habituals. **Àrea superficial:** 431.84 m²/g. **Densitat:** 0.1 g/cm³. **IR(neat) v (cm⁻¹):** 3292 (Si-OH), 2935 (C-H), 1655, 1535 (NO₃), 1440 (AEAPTS), 1390 (NO₃), 1048 (Si-O, AEAPTS), 955 (Si-OH), 779 (Si-O, AEAPTS, NO₃). **Anàlisi elemental:** 25.05% Eu, 13.88% C, 2.71% N, 4.8% H. **TEM (EtOH):** Nanopartícules de mides molt diferents i zones cristal·lines (a partir FFT d = 3.4 Å). **p-XRD (Cu, 1.54 Å) d (Å) (I (u.a.)):** 3.63 (544), 3.09 (835) (SiO₂ + carbó grafit + altres).

5.1.4.1.1.4.- Aerogel SiO₂-C-Eu(NO₃)₃-(a)OR.

Una part dels aerogels preparats anteriorment es transfereixen en un crisol de ceràmica i es pirolitzen en un forn escalfant-los a T = 850 °C, amb una velocitat de 660 °C per hora i durant 60 minuts. A continuació es transfereixen en un forn tubular equipat amb un tub de quars i al qual se li fa passar un flux d'hidrogen amb argó (5:95). S'escalfen a 850 °C a una velocitat de 660 °C/h i durant quatre hores. S'obtenen aerogels negres. **Àrea superficial (BET):** 87.42 m²/g. **IR(neat) v (cm⁻¹):** 1087 (Si-O), 930 (Si-OH), 798 (Si-O). **p-XRD (Cu, 1.54 Å) d (Å) (I (u.a.)):** 3.9 (656), 2,9 (752), 1.7 (291), 1.5(256) (SiO₂ + carbó grafit + altres).

5.1.4.1.1.5.- Aerogel SiO₂-C-Eu(NO₃)₃-(a)R

Una altra part dels aerogels es redueixen directament sense pirolitzar-se. Per això es transfereixen els aerogels a un crisol de ceràmica i es posen en un forn tubular equipat amb un tub de quars i pel qual es fa passar un flux d'hidrogen amb argó (5:95). S'escalfen fins a 850°C a una velocitat de 660°C/h i durant quatre hores. S'obtenen aerogels grisos. **Àrea superficial (BET):** 90.74 m²/g. **IR(neat) v (cm⁻¹):** 1080 (Si-O), 932 (Si-OH), 803 (Si-O). **TEM (EtOH):** Agregats i zones cristal·lines (a partir FFT d=3.4Å). **ED (200 kV) d(Å):** 3.4, 2.0, 1.17 (Carbó grafit hexagonal). **p-XRD (Cu, 1.54 Å) d (Å) (I (u.a.)):** 3.9 (628), 3.5 (657), 2.9 (778), 1.7 (349), 1.5 (302) (SiO₂ + carbó grafit + altres).

5.1.4.1.2.- Aerogel híbrid SiO₂-C-Eu(acac)₃-(a).

5.1.4.1.2.1.- Deshidratació del complex Eu(acac)₃·3H₂O.¹⁷⁴

S'asseca el Eu(acac)₃·3H₂O a la bomba a P = 10⁻⁴ mbars i T = 80 °C. S'obté un sòlid beig corresponent al producte anhidre Eu(acac)₃. S'observa com es tracta d'un producte molt hidròfil, per tant, es guarda a la caixa de guants. **IR (neat) v (cm⁻¹):** 2970 (C-H), 1583, 1527, 1501, 1383, 1290, 1021, 925, 741.

¹⁷⁴ Liss, I.B.; Bos, W.G. *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1977**, *39*, 443.

5.1.4.1.2.2.- Preparació del complex d'Eu(acac)₃ amb el lligand AEAPTS.

Es dissolen 1.797 del sòlid beig obtingut anteriorment en MeOH anhidre (50 ml) i sota atmosfera d'argó. S'addiciona l'AEAPTS (0.88 ml, 4 mmol), s'agita i s'escalfa a T = 80°C durant 3 hores. S'evapora el metanol i s'obté un sòlid groc. **IR (neat) v (cm⁻¹):** 2932 (C-H), 1565 (NO₃), 1409 (NO₃), 1300 (NO₃), 1261, 1020 (NO₃), 803 (AEAPTS). **¹HRMN (250MHz, DMSO) δ (ppm):** 0.56 (m), 0.84 (m), 1.21 (m), 1.47 (m), 1.79 (m), 2.47 (DMSO), 3.42 (DMSO coordinat, NH i altres).

5.1.4.1.2.3.- Aerogel SiO₂-C-Eu(acac)₃-(a)

Es mesclen 1.797 g del sòlid beig obtingut a l'apartat 5.1.4.1.2.1. amb el AEAPTS (0.88 ml, 4 mmol) en etanol (50 ml). S'agita i s'escalfa a T = 70 °C durant 3 hores. A continuació s'addiciona el TEOS (2.5 g, 12 mmol) i una solució aquosa de NH₃ 0.2M (16.2 ml), s'agita bé i la solució resultant es deposita en vials. Es deixen en repòs a temperatura ambient durant 3 dies, però no gelifiquen. Es posen al forn a T = 30 °C, temperatura a la qual gelifiquen després de 24 hores. Es deixen 3 dies, es treuen del motlle i s'obtenen 14 gels groc-marronosos. Es renten amb EtOH varies vegades. S'assequen en les condicions supercrítiques de l'etanol, T = 260 °C i P = 160 bars. S'obtenen aerogels negres que es caracteritzen amb les tècniques habituals. **Àrea superficial:** 416.8 m²/g. **Densitat:** 0.1 g/cm³. **IR(neat) v (cm⁻¹):** 3343 (Si-OH), 2975 (C-H), 2880 (C-H), 1558, 1445, 1056 (Si-O-Si), 793(Si-O-Si). **TEM (EtOH):** Agregats i zones cristal·lines (a partir FFT d=2.3Å). **p-XRD (Cu, 1.54 Å) d (Å) (I (u.a.)):** 3.6 (900) (SiO₂).

5.1.4.1.2.4.- Aerogel SiO₂-C-Eu(acac)₃-(a)OR.

Una part dels aerogels preparats anteriorment es transfereixen en un crisol de ceràmica i es pirolitzen en un forn escalfant-los a T = 850 °C, amb una velocitat de 660 °C per hora i durant 60 minuts. A continuació es transfereixen en un forn tubular equipat amb un tub de quars i al qual se li fa passar un flux d'hidrogen amb argó (5:95). S'escalfen a 850 °C a una velocitat de 660 °C/h i durant quatre hores. S'obtenen aerogels negres. **Àrea superficial (BET):** 70.2 m²/g. **Densitat:** 1g/cm³. **IR(neat) v (cm⁻¹):** 1077 (Si-O), 941 (Si-OH), 807 (Si-O-Si). **p-XRD (Cu, 1.54 Å) d (Å) (I (u.a.)):** 4.0 (685), 2.8(647), 1.96 (304), 1.87(319), 1.8(288), 1.73(251), 1.25 (195) (SiO₂ + carbó grafit + altres).

5.1.4.1.2.5.- Aerogel SiO₂-C-Eu(acac)₃-(a)R

Una altra part dels aerogels es redueixen directament sense pirolitzar-se. Per això es transfereixen els aerogels a un crisol de ceràmica i es posen en un forn tubular equipat amb un tub de quars i pel qual es fa passar un flux d'hidrogen amb argó (5:95). S'escalfen fins a 850 °C a una velocitat de 660 °C/h i durant quatre hores. S'obtenen aerogels grisos. **Àrea superficial (BET):** 96.8 m²/g. **Densitat:** 3.2 g/cm³. **IR(neat) v (cm⁻¹):** 1076 (Si-O), 930 (Si-OH), 800 (Si-O). **p-XRD (Cu, 1.54 Å) d (Å) (I (u.a.)):** 3.18 (622), 2.08 (370), 2.03 (385), 1.21 (229) (SiO₂ + carbó grafit + altres)

5.1.4.2.- AEROGELS ORGÀNICS I DE CARBÓ.

5.1.4.2.1.- Aerogel de carbó Carbó-I-Eu(OTf)₃

Es segueix el mateix procediment que el descrit per la preparació del aerogels Carbó-I-Ni(NO₃)₃ amb la diferència que per aquests els gels s'impregnen amb una solució 0.1M de Eu(OTf)₃ en acetona. S'obtenen uns aerogels negres. Es preparen dos lots (1) i (2). (1) **Àrea superficial (BET):** 497 m²/g. **Densitat:** 0.5 g/cm³. **Anàlisi elemental:** 27.3% Eu, 56.0% C, 0.4% H, 1.3% S. **TEM (EtOH):** agregats i nanopartícules. **p-XRD (Cu, 1.54 Å) d (Å) (I (u.a.)):** 3.46 (489), 3.26 (2249), 3.19 (2071), 2.99 (1180), 2.83 (892), 2.76 (924), 2.64 (253), 2.55 (228), 2.37 (371), 2.22 (217), 2.14 (313), 2.12 (259), 2.1 (290), 2.0 (1086), 1.95 (714), 1.85 (332), 1.72 (482), 1.7 (685), 1.66 (716), 1.63 (358), 1.59 (247), 1.49 (192), 1.46 (191), 1.44 (195), 1.38 (250), 1.34 (170), 1.31 (211), 1.29 (259), 1.26 (362), 1.24 (259), 1.23 (213), 1.18 (169), 1.15 (193), 1.12 (238), 1.1 (200) (Eu₂O₂S, EuOF, Eu₂₀O₁₃F₃₄).

(2) **Àrea superficial (BET):** 551 m²/g. **Densitat:** 0.6 g/cm³.

5.1.4.2.2.- Aerogel orgànic Orgànic-I-Eu(OTf)₃

Es preparen seguint el mateix procediment descrit per a la preparació dels de carbó amb la diferència que aquests no es pirolitzen. Es preparen també dos lots, el (1) i el (2).

(1) **Àrea superficial (BET):** 308 m²/g. **Densitat:** 0.3 g/cm³. **Anàlisi elemental:** 13.7% Eu, 40.5% C, 3.5% H, 2.4% S. **TEM (EtOH):** agregats i nanopartícules. **IR**

(neat) v (cm⁻¹) : 3332 (-OH), 2950 (C-H), 1610 (C=O), 1540 (Ph), 1474 (C-O), 1374, 1239 (CF₃ i SO₂), 1179, 1092, 1029 (-OTf), 639 (-OTf).

(2) __ **Àrea superficial (BET)**: 306 m²/g. **Densitat**: 0.4 g/cm³.

5.1.4.2.3.- Gel orgànic Gel-I-Eu(OTf)₃

Es segueix el mateix procediment que el descrit per la preparació dels aerogels orgànics però no s'assequen. Es preparen també dos lots, (1) i (2).

(1) __ **Densitat**: 0.04 g/cm³. **Anàlisi elemental**: 12% Eu, 39.5% C, 3.5% H, 2.4% S.

TEM (EtOH): nanopartícules de varies mides. **IR (neat) v (cm⁻¹)** : 3225 (-OH), 2956 (C-H), 1607 (C=O), 1540 (Ph), 1366, 1221 (CF₃ i SO₂), 1169, 1028 (-OTf), 637 (-OTf).

(2) __ **Densitat**: 0.04 g/cm³.

5.2.- ASSAIGS CATALÍTICS.

5.2.1.- Reacció d'addició de Michael.

5.2.1.1.- Obtenció de la 3-[N, N'-bis(etoxicarbonil)hidrazino]-2,4-pentandiona.



5.2.1.1.1.- Assaig de l'aerogel SiO₂-C-Fe(NO₃)₃ com a catalitzador.

Una solució de pentan-2,4-diona (1.2 g, 11.6 mmol) i azodicarboxilat de dietil (1 g, 5.7 mmol) en 1,2-dicloroetà (30 ml) es reflueix durant 72 hores sota agitació mecànica en presència de l'aerogel SiO₂-C-Fe(NO₃)₃ (0.1 g, 0.21 mmol de Fe, 3.7% molar). Després la solució es decanta i es renta l'aerogel 3 vegades amb 1,2-dicloroetà sense deixar que l'aerogel s'assequi. L'aerogel recuperat es guarda per les següents reaccions. El cru de reacció s'ajunta amb els rentats de l'aerogel amb 1,2-dicloroetà, s'evapora el dissolvent i es recristal·litza el producte amb toluè. S'obtenen 1.1 g de sòlid blanc corresponent al producte (Rdt. = 70%). Es reutilitza el mateix aerogel fins a quatre vegades i s'obtenen uns rendiments del 74, 76, 71 i 80% respectivament després de 72 hores. El leaching en la primera reacció és d'un 3% de ferro. **Fm:** C₁₁H₁₈N₂O₆. **Mm:** 274 g/mol. **P.f.:** 122-125 °C (lit. 122-125 °C). **IR (KBr) ν (cm⁻¹):** 3263, 2985, 1760, 1698, 1244. **¹HRMN (250MHz, CDCl₃) δ (ppm):** 1.29 (t, J=7.3 Hz, 6H), 2.23 (s, 6H), 4.22 (q, J=7.3Hz, 4H), 6.79 (s, 1H). **¹³CRMN (62.5MHz, CDCl₃) δ (ppm):** 14.4, 14.5, 22.1, 62.3, 63.5, 63.7, 117.9, 155.7, 155.8, 156.3, 191.9.

5.2.1.1.2.- Assaig de l'aerogel SiO₂-I-Fe(OAc)₂-M1 com a catalitzador.

Es segueix el mateix procediment que el descrit anteriorment amb les següents condicions experimentals. Es repeteix la mateixa reacció fins a 4 vegades reutilitzant l'aerogel:

Azodicarboxilat de dietil: 1.46 ml (8.01 mmols)

Acetilacetona: 1.92 ml (18.6 mmols)

Aerogel SiO₂-I-Fe(OAc)₂-M1: 0.077 g (0.167 mmols Fe, 2% molar) en trossos.

Es reutilitza fins a 3 vegades.

1,2-Dicloroetà: 46.6 ml.

Temps de reacció: 20h, 20h, 15h, 30h respectivament

Després de recristal·litzar en toluè s'obté 1.64 g, 1.81 g, 1.70 g, 1.88g, respectivament, d'un sòlid blanc identificat com el producte (74%, 83%, 78%, 86%, respectivament). El "leaching" de l'aerogel en la primera i quarta reacció és de 14.6% i 1.16% de ferro, respectivament.

5.2.1.1.3.- Assaig de l'aerogel SiO₂-I-Ni(acac)₂ com a catalitzador.

Es segueix el procediment descrit a l'apartat 5.2.1.1.1. amb les següents condicions experimentals. Es repeteix la mateixa reacció fins a 4 vegades reutilitzant l'aerogel:

Azodicarboxilat de dietil 2: 0.54 ml (2.96 mmols)

Acetilacetona 1: 0.7 ml (6.7 mmols)

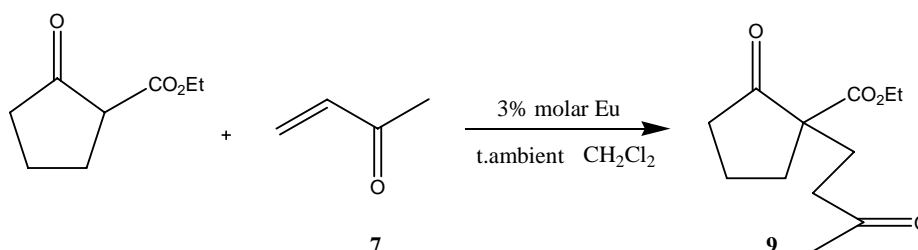
Aerogel SiO₂-I-Ni(acac)₂: 0.06 g (0.041 mmols Ni, 1.4% molar) en trossos

Es reutilitza fins a 4 vegades.

1,2-Dicloroetà: 18 ml.

Temps de reacció: 10h, 18h, 23h, 16h respectivament

Després de recristal·litzar en toluè s'obtenen 0.365 g, 0.44 g, 0.59 g, 0.445 g, respectivament, de producte (45%, 54%, 72%, 55%, rend. respectivament). El "leaching" de l'aerogel en la primera i quarta reacció és: 9.7% i 0.76% de ferro, respectivament.

5.2.1.2.- Obtenció de 2-etoxicarbonil-2-(3-oxobutil)ciclopentanona.¹⁷⁵5.2.1.2.1.- Assaig del gel Gel-I-Eu(OTf)₃(1) com a catalitzador.

La 2-etoxicarbonilciclopentanona (1.2 ml, 7.7 mmol) i la butenona 7 (1.9 ml, 22.6 mmol) es dissolen en 15 ml de diclorometà. S'addiciona el gel **Gel-I-Eu(OTf)₃(1)** (0.3 g, 0.24 mmol, 3% molar d'Eu) i s'agita mecànicament durant 4.5 hores a temperatura ambient. Es decanta la solució i es renta el gel varies vegades amb dicloroetà. S'ajunten els rentats amb el cru de reacció, s'evapora i s'obtenen 1.7 g d'un oli corresponent al producte 9 (Rdt. 100%). El gel recuperat es reutilitza fins a 4 vegades obtenint-se uns rendiments de 99, 95, 90, 90 % després de 4.5, 5, 5 i 6 hores respectivament. El leaching en la primera reacció és del 0.08% en Eu. **Fm:** C₁₂H₁₈O₄. **Mm:** 226. **IR (neat) ν (cm⁻¹):** 2974 (C-H), 1751 (C=O), 1712 (C=O), 1363, 1227, 1150, 1108, 1025. **¹HRMN (250MHz, CDCl₃) δ (ppm):** 1.17 (t, J=7Hz, 3H), 1.7-2 (m, 5H), 2.05 (s, 3H), 2.1-2.4 (m, 4H), 2.5-2.7 (m, 1H), 4.05 (q, J=14 i 7Hz, 2H). **¹³CRMN (62.5MHz, CDCl₃) δ (ppm):** 13.5, 19, 26.4, 29.2, 33.4, 37.3, 38.2, 58.4, 60.7, 170.7, 207, 214.

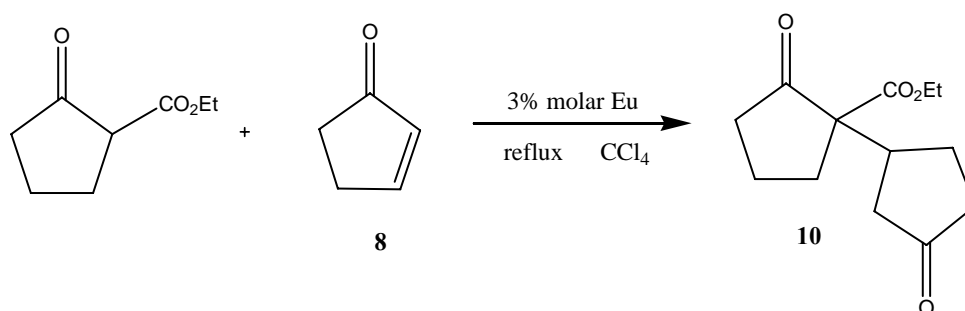
5.2.1.2.2.- Assaig de l'aerogel Orgànic-I-Eu(OTf)₃(1) com a catalitzador.

Es segueix el mateix procediment experimental que el descrit a l'apartat anterior però utilitzant l'aerogel **Orgànic-I-Eu(OTf)₃(1)** com a catalitzador (0.265 g, 0.24 mmol, 3% molar d'Eu). En aquest cas la reacció es deixa evolucionar durant 8 hores a temperatura ambient i sota agitació mecànica i s'obté una conversió propera al 100% respecte al cetoèster.

¹⁷⁵ Comelles, J.; Moreno-Mañas, M.; Pérez, E.; Roglans, A.; Sebastián, R-M.; Vallribera, A. *J. Org. Chem.* **2004**, *69*, 6834.

5.2.1.2.3.- Assaig de l'aerogel SiO₂-C-Eu(NO₃)₃ com a catalitzador.

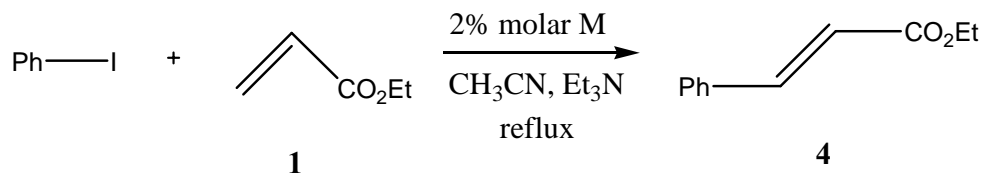
Es segueix el mateix procediment experimental que el descrit a l'apartat anterior però utilitzant l'aerogel SiO₂-C-Eu(NO₃)₃ com a catalitzador (0.146 g, 0.24 mmol, 3% molar d'Eu). En aquest cas la reacció es deixa evolucionar durant 2 dies a reflux i sota agitació mecànica i s'obté una conversió propera al 99% respecte al cetoèster.

5.2.1.3.- Obtenció de 2-etoxicarbonil-2-(3-oxociclopentil)ciclopentanona.**5.2.1.3.1.- Assaig del gel Gel-I-Eu(OTf)₃(1) com a catalitzador.**

La 2-etoxicarbonilciclopentanona (1.2 ml, 7.7 mmol) i la 2-ciclopentenona **8** (1.88 ml, 22.6 mmol) es dissolen en 15 ml de tetraclorometà. S'addiciona el gel **Gel-I-Eu(OTf)₃(1)** (0.3 g, 0.24 mmol, 3% molar d'Eu) i s'agita mecànicament durant 9 hores a reflux. Es decanta la solució i es renta el gel varies vegades amb tetraclorometà. S'ajunten els rentats amb el cru de reacció, s'evapora i s'obtenen 1.6 g d'un oli corresponent al producte **10** (Rdt. 88%). El gel recuperat es reutilitza fins a 3 vegades obtenint-se uns rendiments de 99, 98, 97% després de 10, 12 i 12 hores respectivament. **Fm:** C₁₃H₁₈O₄. **Mm:** 238 g/mol. **IR (neat) v (cm⁻¹):** 2972 (C-H), 2891 (C-H), 1742 (C=O), 1712 (C=O), 1453, 1224, 1143, 1027. **¹HRMN (250MHz, CDCl₃) δ (ppm)** corresponent als 2 diastereoisòmers: 1.14 (m, 6H), 1.4-2.4 (m, 24H), 2.76 (m, 2H), 4.07 (m, 4H). **¹³CRMN (62.5MHz, CDCl₃) δ (ppm):** 13.8, 19.3, 23.9, 24.8, 30.4, 30.6, 37.9, 38.4, 39.7, 40.5, 61.3, 61.5, 170.1, 213.6, 216.9.

5.2.2.- Reacció de Mizoroki-Heck.

5.2.2.1.- Obtenció del *trans*-cinemat d'etil.



5.2.2.1.1.- Assaig de l'aerogel Carbó- I-Pd(OAc)₂(1) com a catalitzador.

L'acrilat d'etil **1** (2 ml, 18 mmol), el iodobenzè (0.7 ml, 6 mmol) i la trietilamina (1.7 ml, 12 mmol) es dissolen en 20 ml d'acetonitril. S'addiciona l'aerogel **Carbó- I-Pd(OAc)₂(1)** (0.028 g, 0.12 mmol, 2% molar Pd), s'escalfa a reflux i s'agita mecànicament durant 47 hores, temps en el que pot apreciar-se que la reacció s'ha acabat a través de la CG. La solució es decanta i es renta l'aerogel 3 vegades amb acetonitril. S'ajunta el cru de reacció amb els rentats, s'evapora el dissolvent, es dissol el cru resultant amb clorur de metil·lè i es renta primer amb una solució aquosa amb NaHCO₃ i després amb una solució aquosa de NaCl. S'asseca, s'evapora la fase orgànica i s'obté 0.586 g d'un oli corresponent al producte **4** (Rdt. 90%). Es reutilitza el mateix aerogel fins a 4 vegades obtenint-se un rendiment del 81, 70, 99, 12% després de 41, 44, 18, 120 hores respectivament. El leaching de Pd en la primera reacció és d'un 3%. **Fm:** C₁₁H₁₂O₂. **Mm:** 176.22 g/mol. **IR (neat) v (cm⁻¹):** 2981 (C-H), 1708 (C=O), 1635 (C=C), 1310, 1167, 1034, 980, 765. **¹HRMN (250MHz, CDCl₃) δ (ppm):** 1.33 (t, J=7Hz, 3H), 4.2 (q, J=7 Hz, 2H), 6.4 (d, J=16Hz, 1H), 7.4 (m, 3H), 7.5 (m, 2H), 7.7 (d, J=16Hz, 1H). **¹³CRMN (62.5MHz, CDCl₃) δ (ppm):** 14.2, 60.4, 118.2, 127.9, 128.8, 130.1, 134.4, 144.5, 166.9.

5.2.2.1.2.- Assaig de l'aerogel SiO₂-I-Pd(acac)₂ com a catalitzador.

Es segueix el mateix procediment però utilitzant l'aerogel **SiO₂-I-Pd(acac)₂** com a catalitzador. Després de 5 dies s'obté un rendiment del 70%. Es renta l'aerogel amb acetonitril i es reutilitza obtenint-se un rendiment del 64% després de 4 dies.

5.2.2.1.3.- Assaig de l'aerogel Carbó- I-Pd(OAc)₂(2) com a catalitzador.

Es segueix el mateix procediment però utilitzant aquest aerogel com a catalitzador i s'obtenen unes conversions properes al 100%, a partir de la ¹HRMN, després de reutilitzar l'aerogel fins a 4 vegades i de 24, 24, 25, 25 i 24 hores respectivament.

5.2.2.1.4.- Assaig de l'aerogel Orgànic-I-Pd(OAc)₂ (3) com a catalitzador.

Es segueix el mateix procediment però amb aquest aerogel com a catalitzador i s'obtenen unes conversions properes al 100%, mesurades a través de la ¹HRMN, després de reutilitzar l'aerogel fins a 3 vegades i de 9, 15, 23 i més de 30 hores respectivament. El "leaching" de Pd en la primera reacció és d'un 2%.

5.2.2.1.5.- Assaig de l'aerogel SiO₂-C-Pd(OAc)₂-(a) com a catalitzador.

Es segueix el mateix procediment però amb aquest aerogel com a catalitzador i s'obtenen unes conversions del 97, 90, 85, 98%, mesurades a través de la ¹HRMN, després de reutilitzar l'aerogel fins a 3 vegades i de 24, 35, 45 i 40 hores respectivament. El leaching és d'un 0.9% en Pd.

5.2.2.1.6.- Assaig de l'aerogel SiO₂-C-Pd(OAc)₂-(a)R com a catalitzador.

Es segueix el mateix procediment però amb aquest aerogel com a catalitzador i s'obtenen unes conversions del 99, 93, 90, 83%, mesurades a través de la ¹HRMN, després de reutilitzar l'aerogel fins a 3 vegades i de 8, 11, 13 i 20 hores respectivament. El leaching és d'un 3% de Pd.

5.2.2.1.7.- Assaig de l'aerogel SiO₂-C-Pd(OAc)₂-(a)OR com a catalitzador.

Es segueix el mateix procediment però amb aquest aerogel com a catalitzador i s'obtenen unes conversions del 94, 93, 90, 94%, mesurades a través de la ¹HRMN, després de reutilitzar l'aerogel fins a 3 vegades i de 7, 8, 9 i 12 hores respectivament. El leaching és d'un 21% de Pd.

5.2.2.1.8.- Assaig de l'aerogel SiO₂-C-Pd(OAc)₂-(b) com a catalitzador.

Es segueix el mateix procediment però amb aquest aerogel com a catalitzador i s'obté una conversió del 99%, mesurada a través de la ¹HRMN, després de 72 hores. El leaching és d'un 3.5% de Pd.

5.2.2.1.9.- Assaig de l'aerogel SiO₂-C-Pd(OAc)₂-(b)R com a catalitzador.

Es segueix el mateix procediment però amb aquest aerogel com a catalitzador i s'obtenen unes conversions del 98, 96, 99, 99%, mesurades a través de la ¹HRMN, després de reutilitzar l'aerogel fins a 3 vegades i de 11, 16, 18 i 21 hores respectivament. El leaching és d'un 1.5% de Pd.

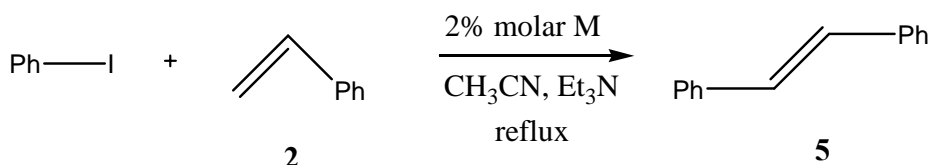
5.2.2.1.10.- Assaig de l'aerogel SiO₂-C-Pd(OAc)₂-(b)OR com a catalitzador.

Es segueix el mateix procediment però amb aquest aerogel com a catalitzador i s'obtenen unes conversions del 99, 96, 99, 96, 99%, mesurades a través de la ¹HRMN, després de reutilitzar l'aerogel fins a 4 vegades i de 9, 12, 15 i 20 i 21 hores respectivament. El leaching és d'un 5% de Pd.

5.2.2.1.11.- Assaig de l'aerogel SiO₂-C-Ni(OAc)₂-(a)OR com a catalitzador.

Es segueix el mateix procediment però amb aquest aerogel com a catalitzador i s'obtenen unes conversions del 99 i del 73%, mesurades a través de la ¹HRMN, després de reutilitzar l'aerogel i de 18 i 21 hores respectivament.

5.2.2.2.- Obtenció del *trans*-difeniletil·lè.



5.2.2.2.1.- Assaig de l'aerogel Carbó-I-Pd(OAc)₂ (2) com a catalitzador.

El iodobenzè (0.7 ml, 6 mmol), l'estirè **2** (2.1 ml, 18 mmol) i la trietilamina (1.7 ml, 12 mmol) es dissolen en acetonitril (20 ml). S'escalfa el sistema a reflux i s'agita mecànicament durant 3 dies, seguint l'evolució de la reacció per CG. Es decanta el cru de reacció i es renta l'aerogel amb acetonitril tres vegades. S'ajunta el cru de reacció i els rentats i s'evapora. Es dissol el cru en clorur de metil·lè i es renta primer amb una solució aquosa de NaHCO₃ i després amb una solució aquosa amb NaCl. S'asseca i s'evapora la fase orgànica i s'obté 0.7382 g d'un sòlid marró corresponent al producte **5** (Rdt. 70%). Es repeteix el mateix procediment reutilitzant el mateix aerogel fins a 2

vegades obtenint-se un rendiment del 86 i 0% després de 3.5 i 3 dies respectivament. **Fm:** C₁₄H₁₂. **Mm:** 180 g/mol. **P.f :** 116-120 °C. **IR (neat) v (cm⁻¹):** 3023 (=C-H), 2964 (C-H), 1946 (Ph), 1879(Ph), 1811(Ph), 1752(Ph), 1600 (Ph), 1490 (Ph), 1447, 958, 758 (Ph), 686 (Ph). **¹HRMN (250MHz, CDCl₃) δ (ppm):** 7.14 (s, 2H), 7.28-7.4 (m, 6H), 7.5 (m, 4H). **¹³CRMN (62.5MHz, CDCl₃) δ (ppm):** 126.3, 127.4, 128.5, 137.1.

5.2.2.2.2.- Assaig de l'aerogel Carbó-I-Pd(OAc)₂ (1) com a catalitzador.

Es segueix el mateix procediment però amb aquest aerogel com a catalitzador i s'obté una conversió del 79%, mesurada a través de la ¹HRMN, després de 7 dies.

5.2.2.2.3.- Assaig de l'aerogel Orgànic-I-Pd(OAc)₂ (3) com a catalitzador.

Es segueix el mateix procediment però amb aquest aerogel com a catalitzador i s'obtenen unes conversions properes al 100%, mesurades a través de la ¹HRMN, després de reutilitzar l'aerogel i de 15 hores i 6 dies respectivament.

5.2.2.2.4.- Assaig de l'aerogel SiO₂-C-Pd(OAc)₂-(a) com a catalitzador.

Es segueix el mateix procediment però amb aquest aerogel com a catalitzador i s'obté una conversió del 82%, mesurada a través de la ¹HRMN, després de 3 dies.

5.2.2.2.5.- Assaig de l'aerogel SiO₂-C-Pd(OAc)₂-(a)R com a catalitzador.

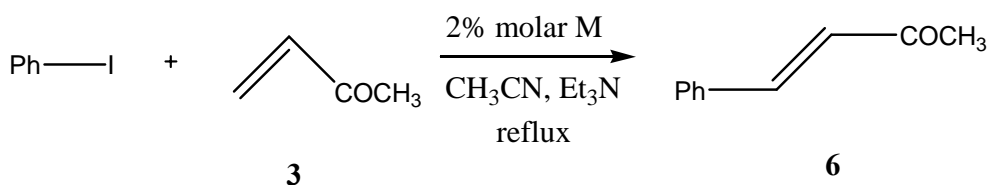
Es segueix el mateix procediment però amb aquest aerogel com a catalitzador i s'obtenen unes conversions del 74, 65, 56, 79%, mesurades a través de la ¹HRMN, després de reutilitzar l'aerogel fins a 3 vegades i de 10, 25, 23 i 48 hores respectivament.

5.2.2.2.6.- Assaig de l'aerogel SiO₂-C-Pd(OAc)₂-(a)OR com a catalitzador.

Es segueix el mateix procediment però amb aquest aerogel com a catalitzador i s'obté una conversió del 5%, mesurada a través de la ¹HRMN, després de 2 dies.

5.2.2.2.7.- Assaig de l'aerogel SiO₂-C-Pd(OAc)₂-(b)OR com a catalitzador.

Es segueix el mateix procediment però amb aquest aerogel com a catalitzador i s'obtenen unes conversions del 99%, mesurades a través de la ¹HRMN, després de reutilitzar l'aerogel i de 24 hores i 2 dies respectivament.

5.2.2.3.- Obtenció del *trans*-4-fenil-3-buten-2-ona.5.2.2.3.1.- Assaig de l'aerogel Carbó-I-Pd(OAc)₂ (2) com a catalitzador.

El iodobenzè (0.7 ml, 6 mmol), la metil vinil cetona **3** (1.5 ml, 18 mmol) i la trietilamina (1.7 ml, 12 mmol) es dissolen en 20 ml d'acetonitril. S'addiciona l'aerogel **Carbó-I-Pd(OAc)₂ (2)** (0.037 g, 0.12 mmol, 2% molar de Pd), s'escalfa a reflux i s'agita magnèticament. Es segueix l'evolució de la reacció per CG i es para després de 30 hores quan no s'observa més iodobenzè. Es decanta el cru de reacció i es renta l'aerogel tres vegades amb acetonitril. S'ajunta el cru de reacció amb els rentats i s'evapora. Es dissol en clorur de metil·lè i es renta amb una solució aquosa de NaHCO₃ primer i després amb una solució aquosa de NaCl. S'asseca i s'evapora la fase orgànica i s'obté 0.7958 g d'un sòlid marró corresponent al producte **6** (Rdt. 91%). Es repeteix el mateix procediment reutilitzant el mateix aerogel i s'obtenen uns rendiments del 99 i 0% després de 70 hores i 3 dies respectivament. **Fm:** C₁₀H₁₀O. **Mm:** 146 g/mol. **P.f:** 35-39 °C. **IR (neat) v (cm⁻¹):** 3059 (=C-H), 2999 (C-H), 1678 (C=O), 1600 (Ph), 1448, 1359, 1168, 976, 749, 690. **¹HRMN (250MHz, CDCl₃) δ (ppm):** 2.36 (s, 3H), 6.7 (d, J=16 Hz, 1H), 7.4 (m, 3H), 7.5 (d, J=16 Hz, 1H), 7.53 (m, 2H). **¹³CRMN (62.5MHz, CDCl₃) δ (ppm):** 27.2, 126.8, 128, 128.7, 130.2, 134.1, 143.1, 198.

5.2.2.3.2.- Assaig de l'aerogel Orgànic-I-Pd(OAc)₂ (3) com a catalitzador.

Es segueix el mateix procediment però amb aquest aerogel com a catalitzador i s'obté una conversió propera al 100%, mesurada a través de la ¹HRMN, després de 50 hores. La reacció és poc reproducible.

5.2.2.3.3.- Assaig de l'aerogel SiO₂-C-Pd(OAc)₂-(a) com a catalitzador.

Es segueix el mateix procediment però amb aquest aerogel com a catalitzador i s'obté una conversió del 98%, mesurada a través de la ¹HRMN, després de 3 dies.

5.2.2.3.4.- Assaig de l'aerogel SiO₂-C-Pd(OAc)₂-(a)R com a catalitzador.

Es segueix el mateix procediment però amb aquest aerogel com a catalitzador i s'obté una conversió del 99%, mesurada a través de la ¹HMRN, després de 2 dies.

5.2.2.3.5.- Assaig de l'aerogel SiO₂-C-Pd(OAc)₂-(a)OR com a catalitzador.

Es segueix el mateix procediment però amb aquest aerogel com a catalitzador i s'obté una conversió del 99%, mesurada a través de la ¹HMRN, després de 2 dies.

5.2.2.3.6.- Assaig de l'aerogel SiO₂-C-Pd(OAc)₂-(b)OR com a catalitzador.

Es segueix el mateix procediment però amb aquest aerogel com a catalitzador i s'obtenen unes conversions del 99%, mesurades a través de la ¹HMRN, després de reutilitzar l'aerogel i de 30 hores i 2 dies respectivament.

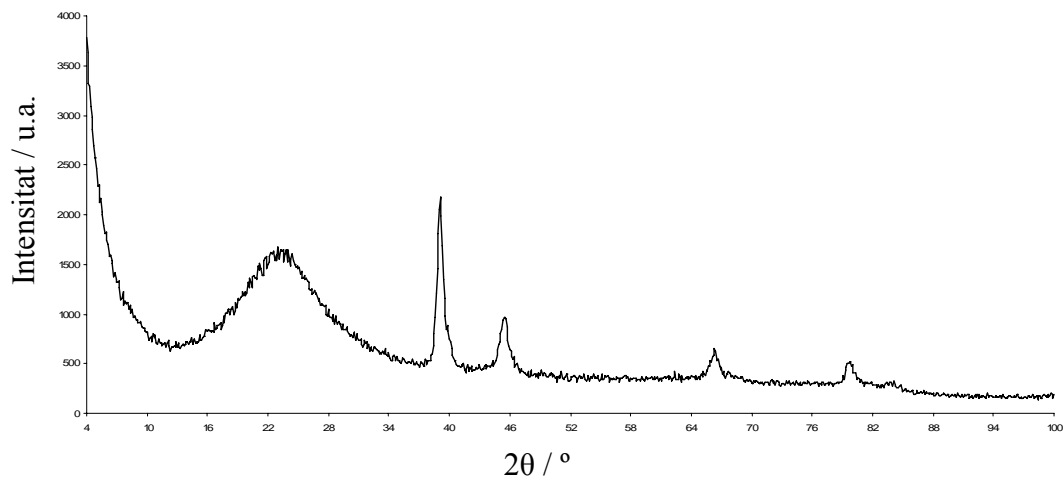
5.3.- PREPARACIÓ DELS AEROGELS FLUORATS.**5.3.1.- Preparació de l'aerogel de sílice fluorat SiO₂-F_{s.c.}**

Una solució d'etanol (14 ml), aigua (14ml) i amoníac concentrat (0.05 ml, 0.847 mmol) s'addiciona sobre una mescla de TEOS prehidrolitzat comercial (14 ml, 5 mmol) i etanol (10 ml). S'agita i la solució resultant es deposita en motlles de plàstic cilíndrics de 2.5 cm. de diàmetre durant 15 minuts fins que gelifica. Es treuen els gels del motlle cuidadosament i es depositen en un recipient amb etanol. Es renten 3 vegades amb etanol i es canvia progressivament l'etanol per hexà fins a substituir-lo per complet. S'addiciona el 1H, 1H, 2H, 2H-perfluorooctildimetilclorosilà (10 ml, 33.15 mmol) en el recipient amb 7 gels en hexà (92 ml). S'observa com els gels van perdent transparència a mesura que es van summergint a la solució i es desprèn HCl. Després d'observar com no s'allibera més HCl es canvia progressivament l'hexà per etanol fins a substituir-lo per complet. Els gels resultants s'assequen en les condicions supercrítiques del CO₂, realitzant prèviament un intercanvi de l'etanol per CO₂ a P = 100 bars durant 5 hores. Després s'escalfa a T = 50°C i té lloc l'assecat. Es despressuritza el sistema lentament, es refreda i s'obtenen uns aerogels blanquinosos. **Àrea superficial (BET):** 457 m²/g. **Densitat:** 0.31 g/cm³. **Anàlisi elemental:** 35-37% F, 18% C, 1.8% H.

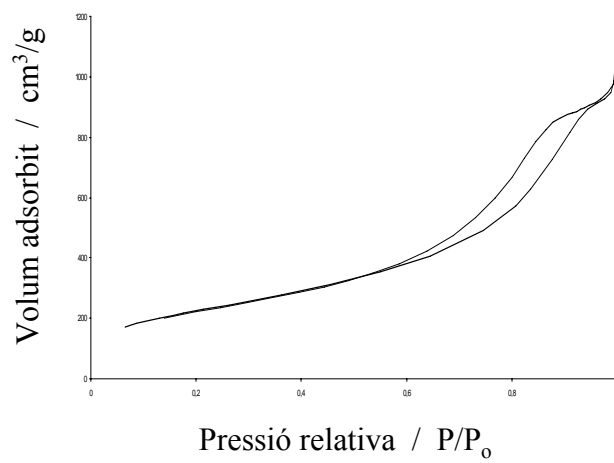
COL·LECCIÓ D'ESPECTRES

Aerogel SiO₂-I-Pd(acac)₂

p- XRD (Cu, 1.54 Å)

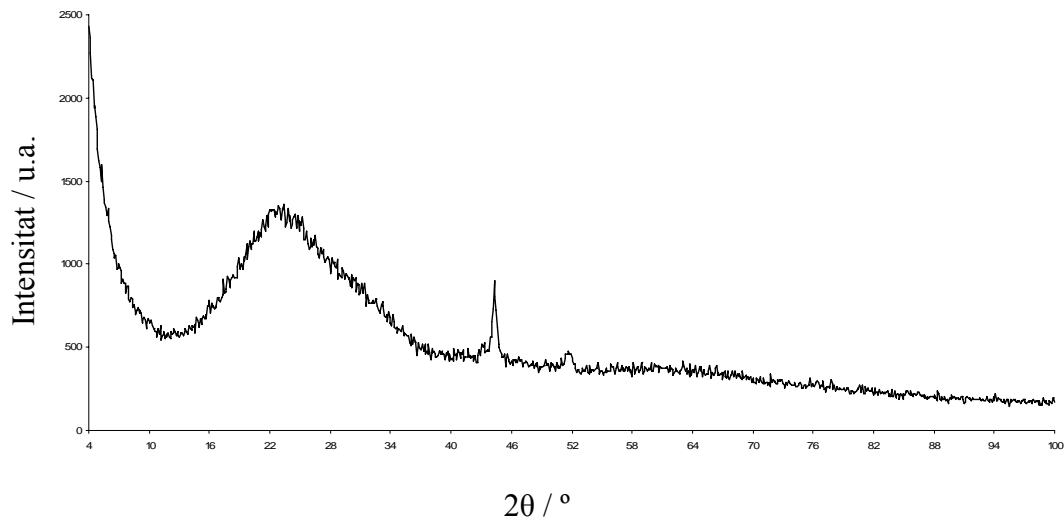


BET

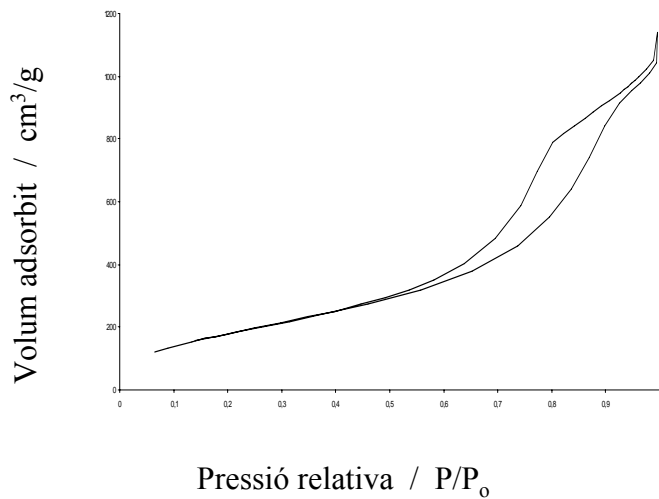


Aerogel SiO_2 -I-Ni(acac)₂

p- XRD (Cu, 1.54 Å)

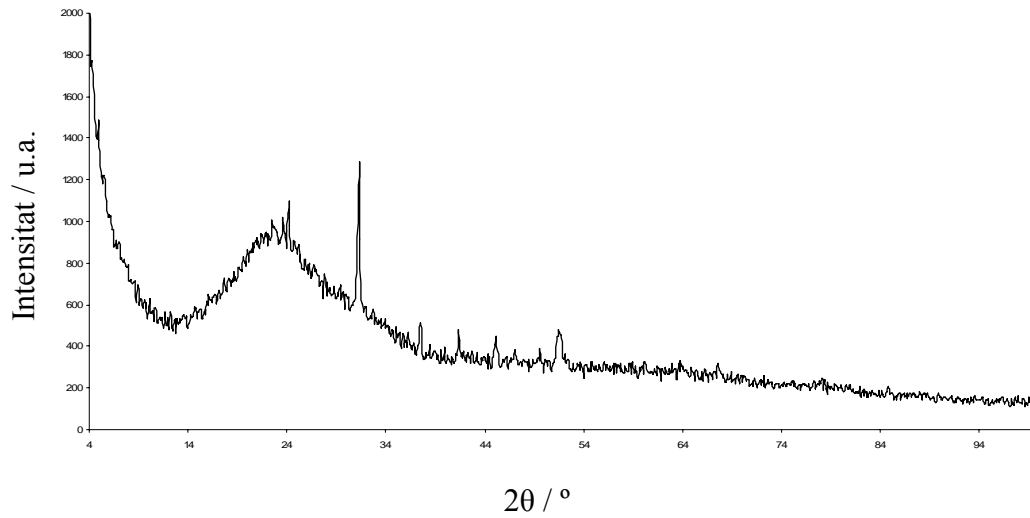


BET



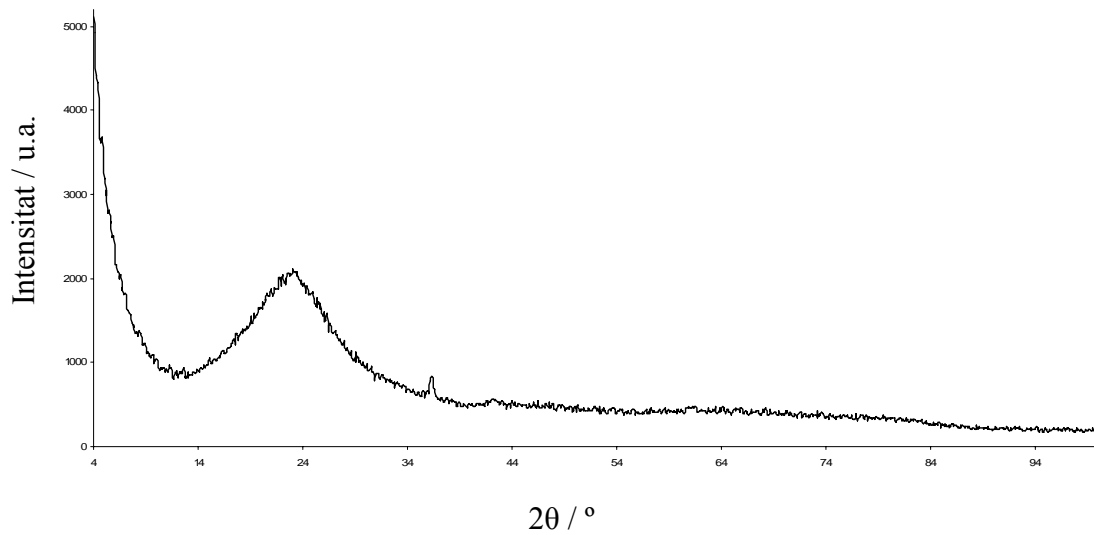
Aerogel SiO₂-I-Mn(acac)₂

p- XRD (Cu, 1.54 Å)



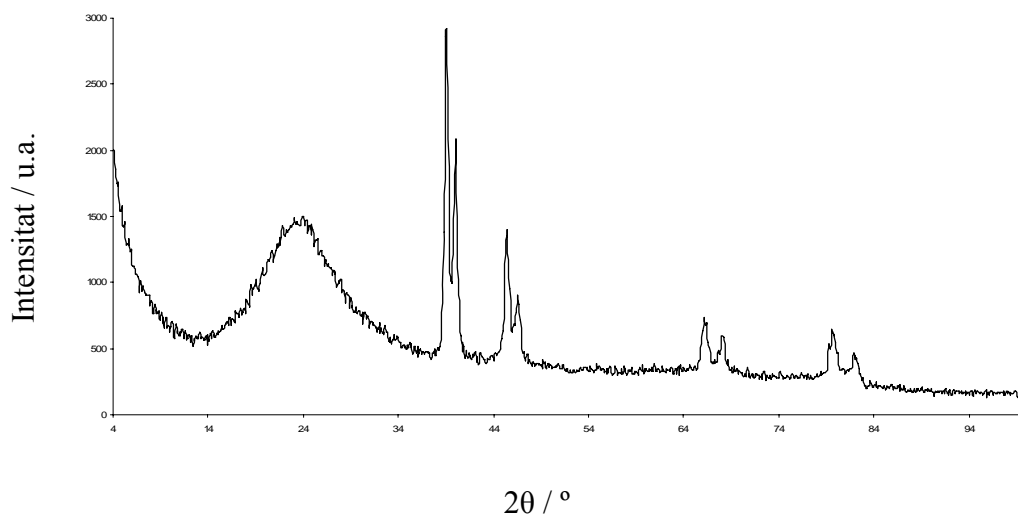
Aerogel SiO₂-I-Cu(acac)₂

p- XRD (Cu, 1.54 Å)



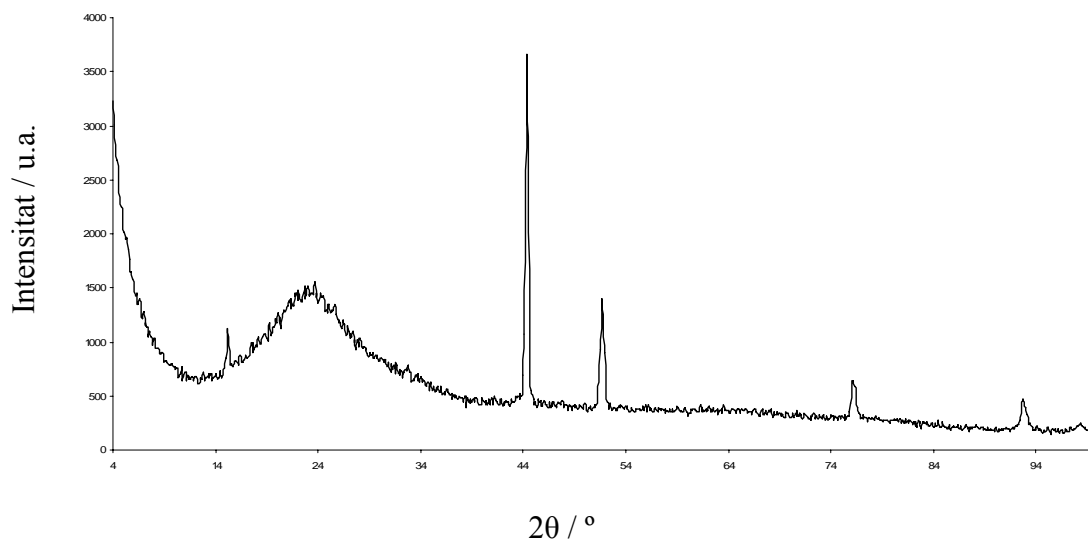
Aerogel SiO₂-I-PdCl₂

p- XRD (Cu, 1.54 Å)



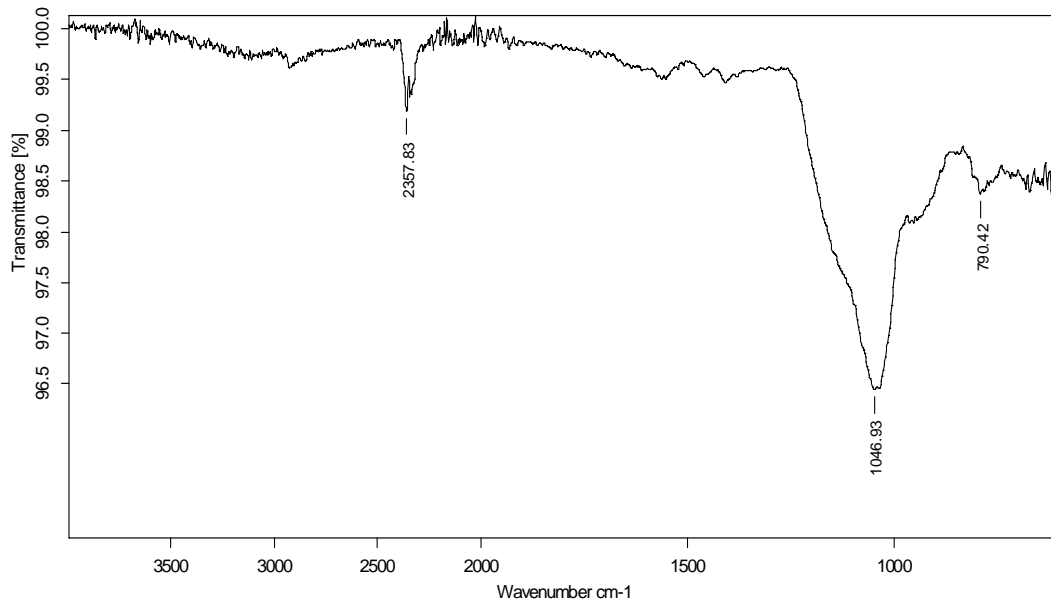
Aerogel SiO₂-I-NiCl₂

p- XRD (Cu, 1.54 Å)

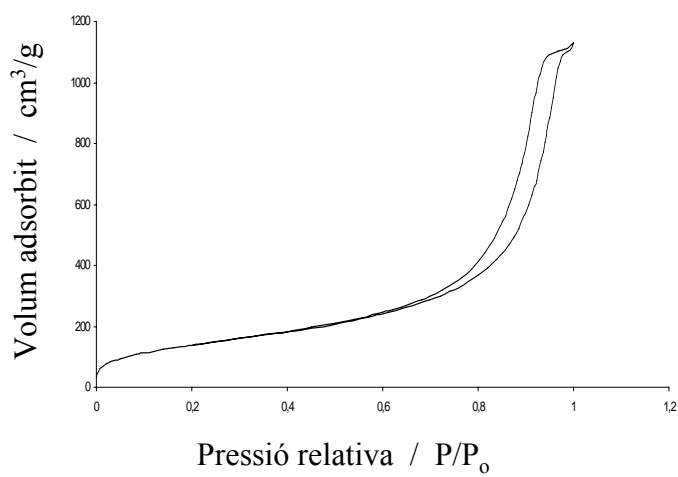


Aerogel SiO₂-C-Pd(OAc)₂- (a)

IR (neat)

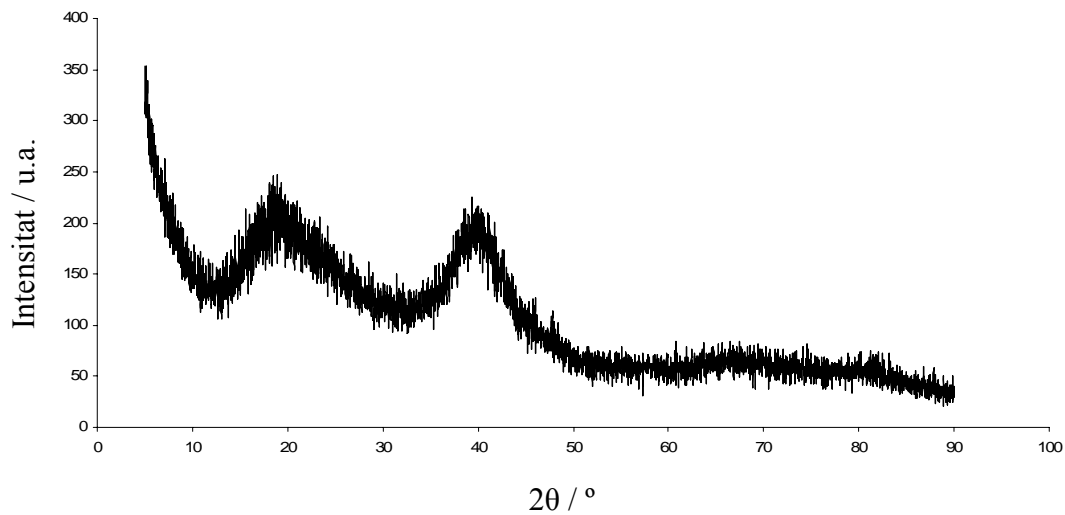


BET

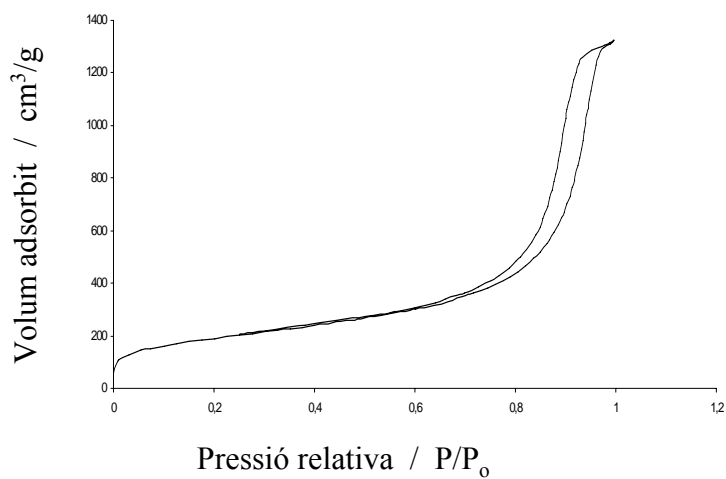


Aerogel SiO₂-C-Pd(OAc)₂- (a)R

p- XRD (Cu, 1.54 Å)

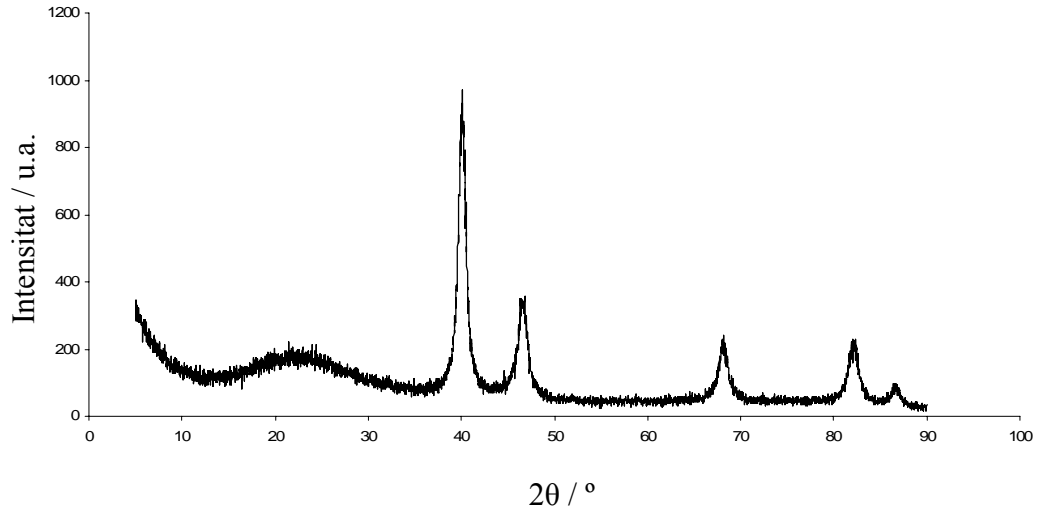


BET

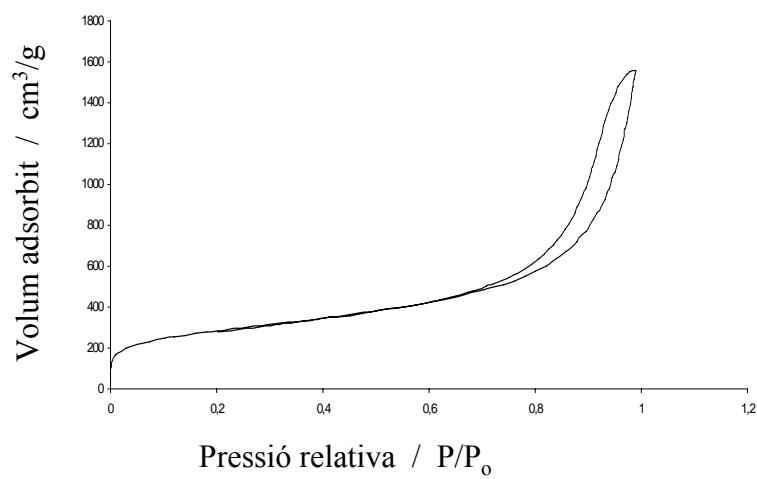


Aerogel SiO₂-C-Pd(OAc)₂- (a)OR

p- XRD (Cu, 1.54 Å)

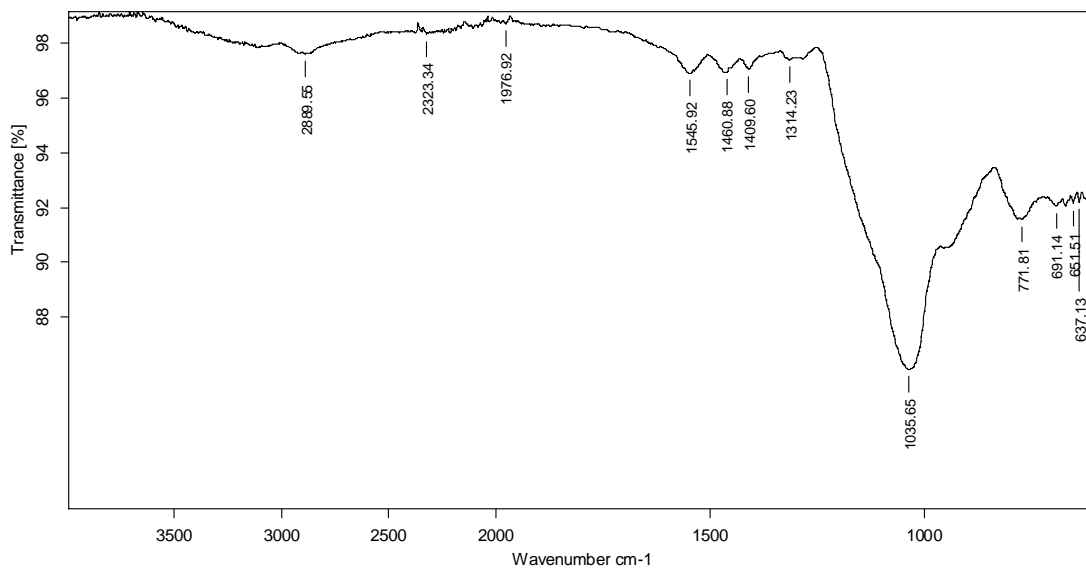


BET

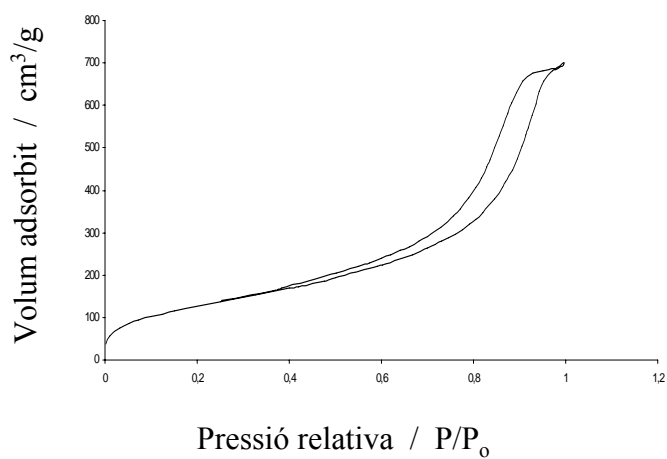


Aerogel SiO₂-C-Pd(OAc)₂- (b)

IR (neat)

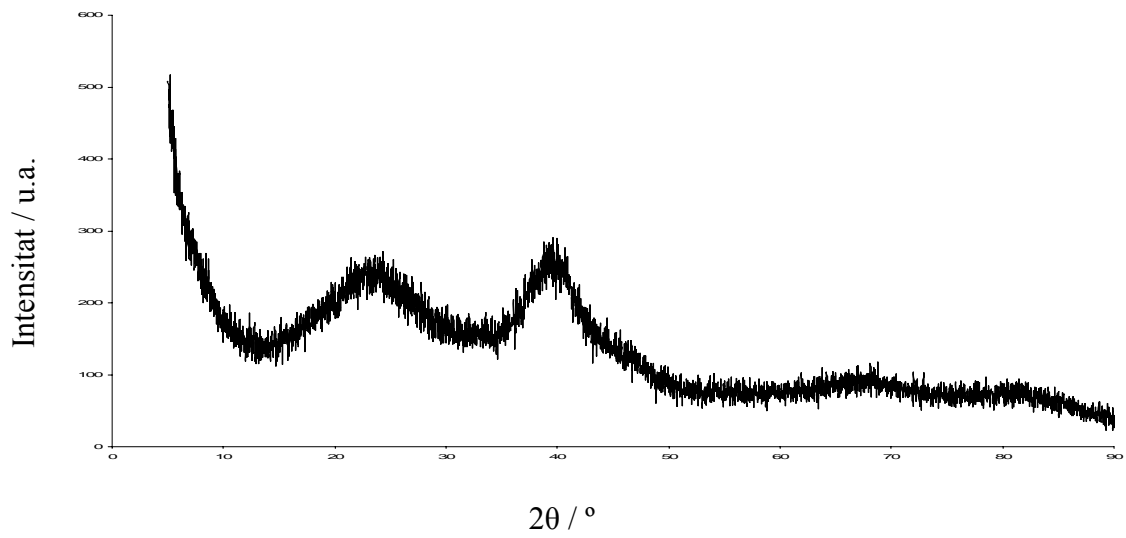


BET

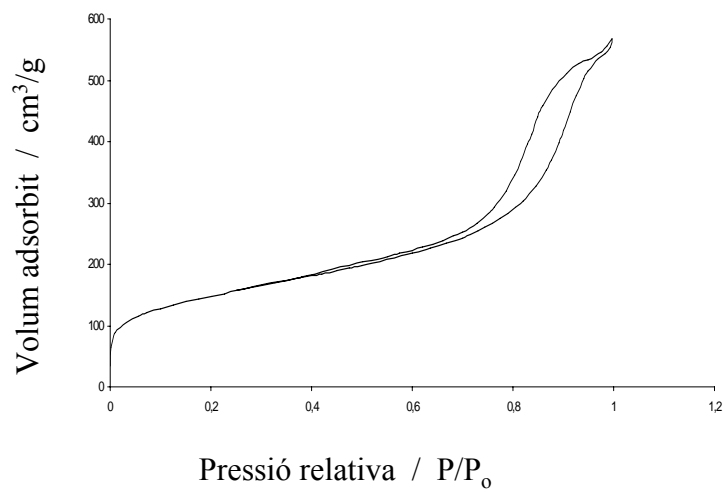


Aerogel SiO₂-C-Pd(OAc)₂- (b)R

p- XRD (Cu, 1.54 Å)

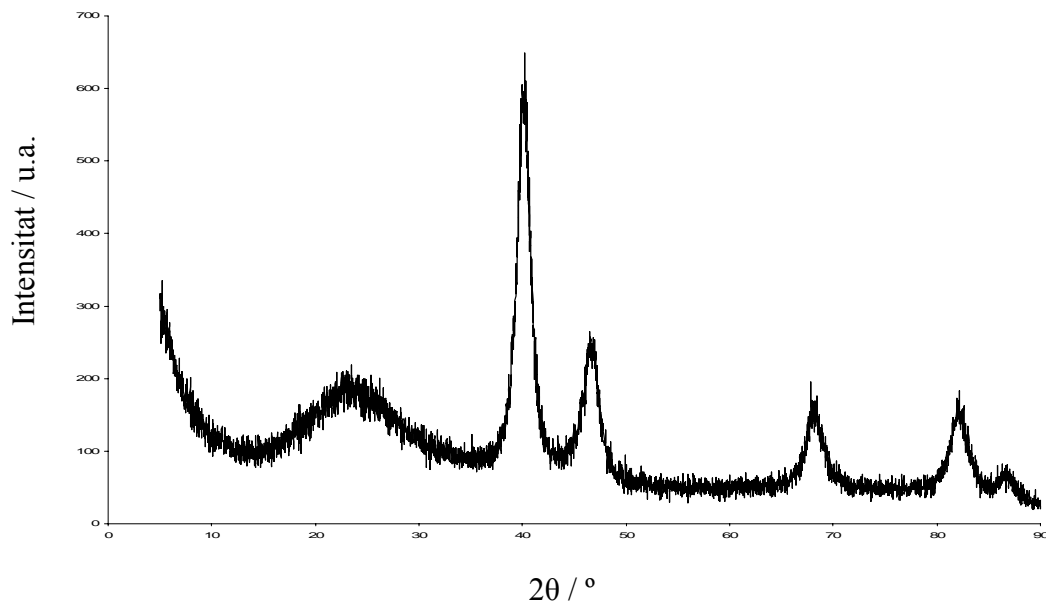


BET

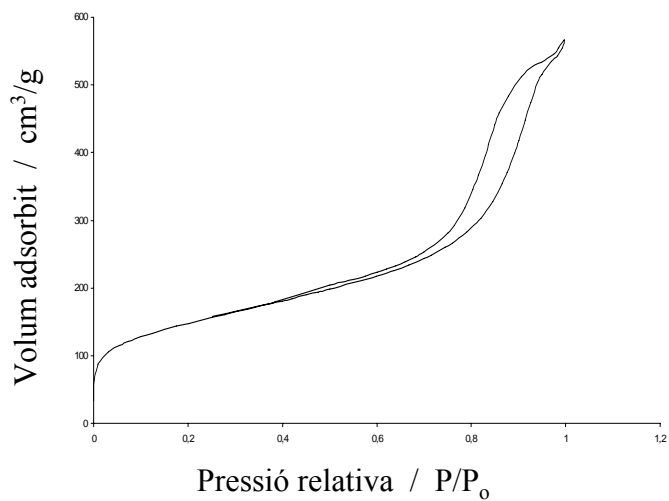


Aerogel $\text{SiO}_2\text{-C-Pd(OAc)}_2\text{- (b)OR}$

p- XRD (Cu, 1.54 Å)

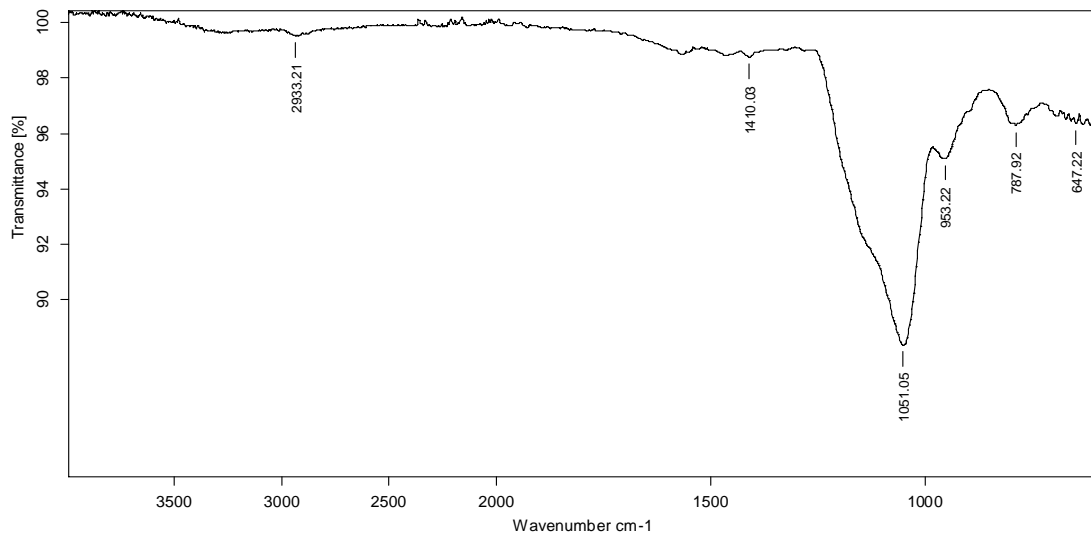


BET

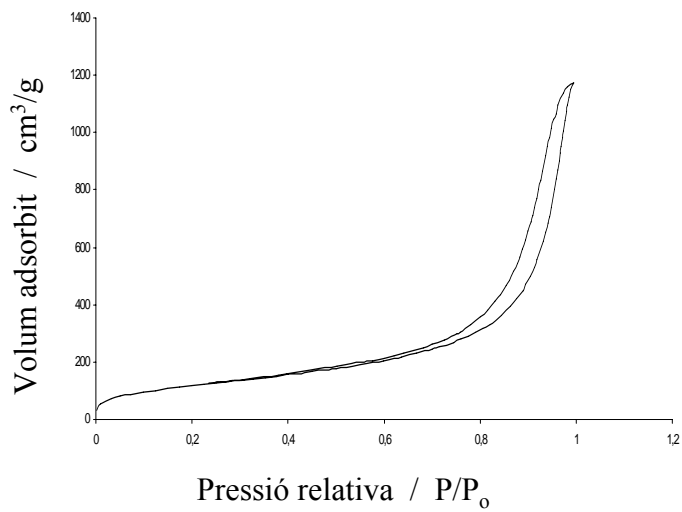


Aerogel SiO₂-C-Ni(OAc)₂- (a)

IR (neat)

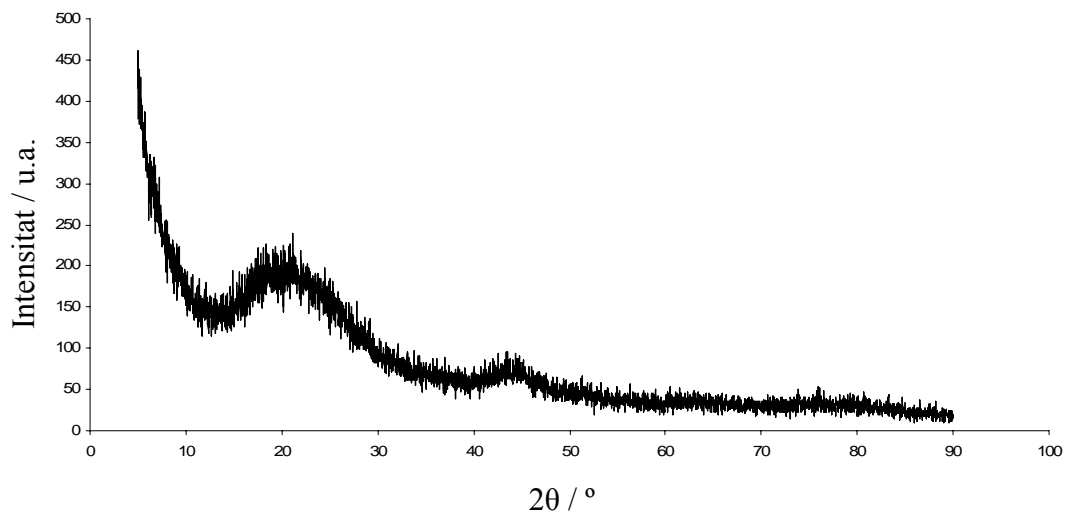


BET

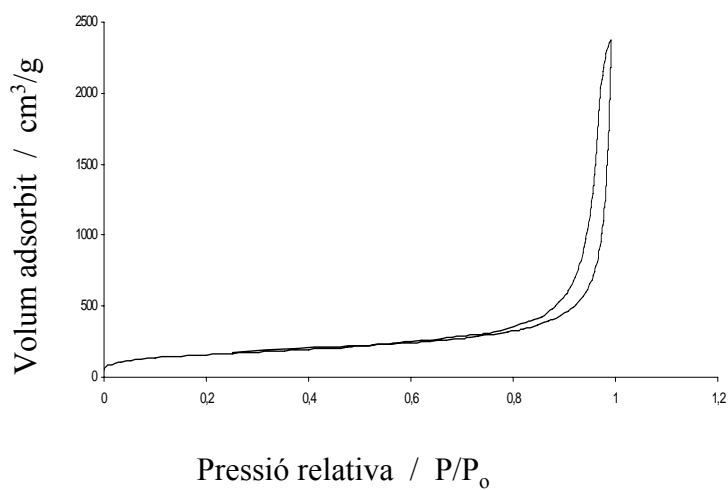


Aerogel SiO₂-C-Ni(OAc)₂- (a)R

p- XRD (Cu, 1.54 Å)

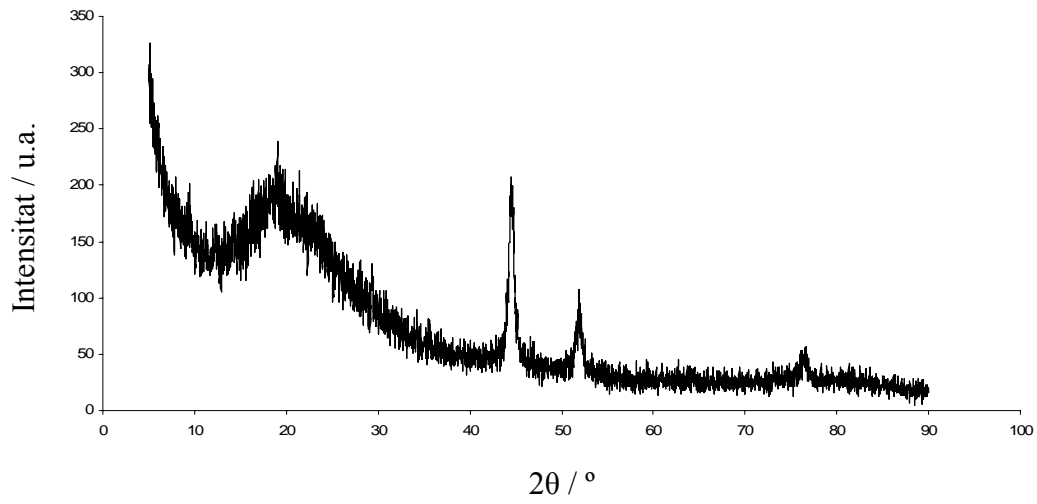


BET

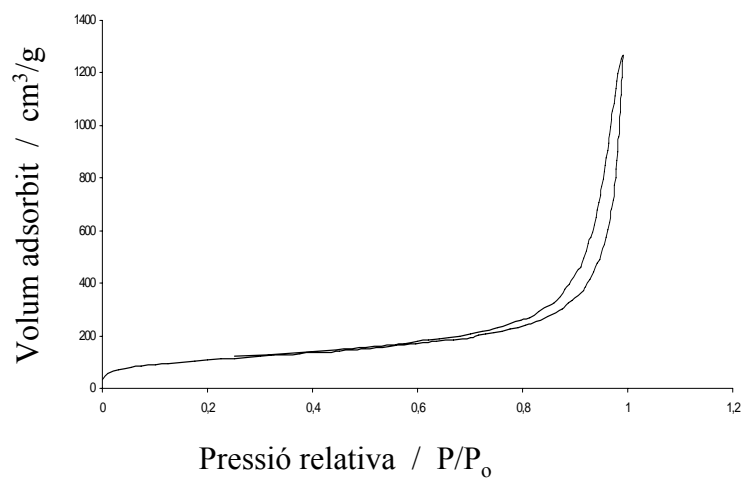


Aerogel SiO₂-C-Ni(OAc)₂- (a)OR

p- XRD (Cu, 1.54 Å)

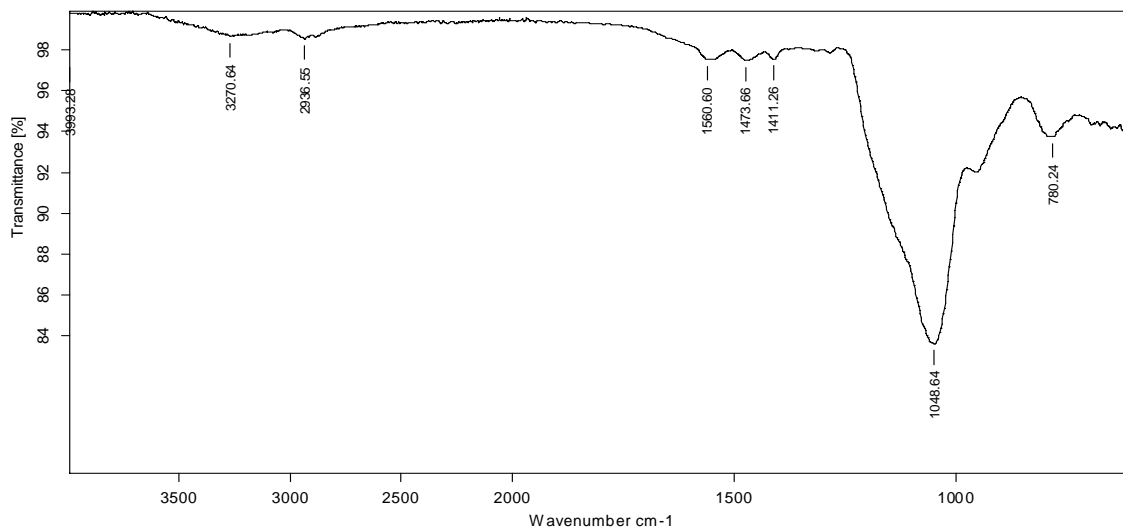


BET

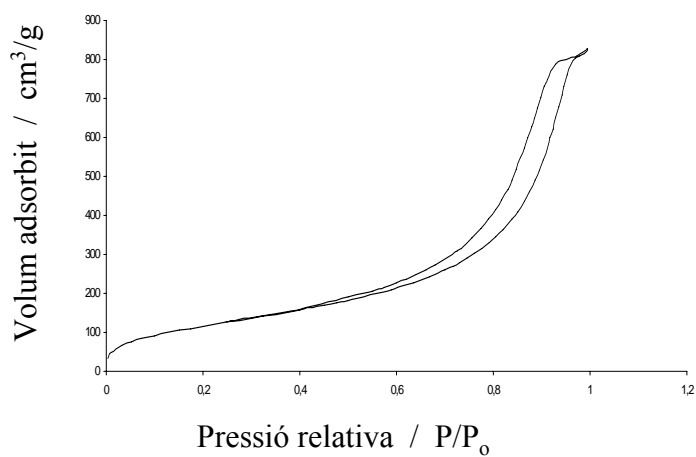


Aerogel SiO₂-C-Ni(OAc)₂- (b)

IR (neat)

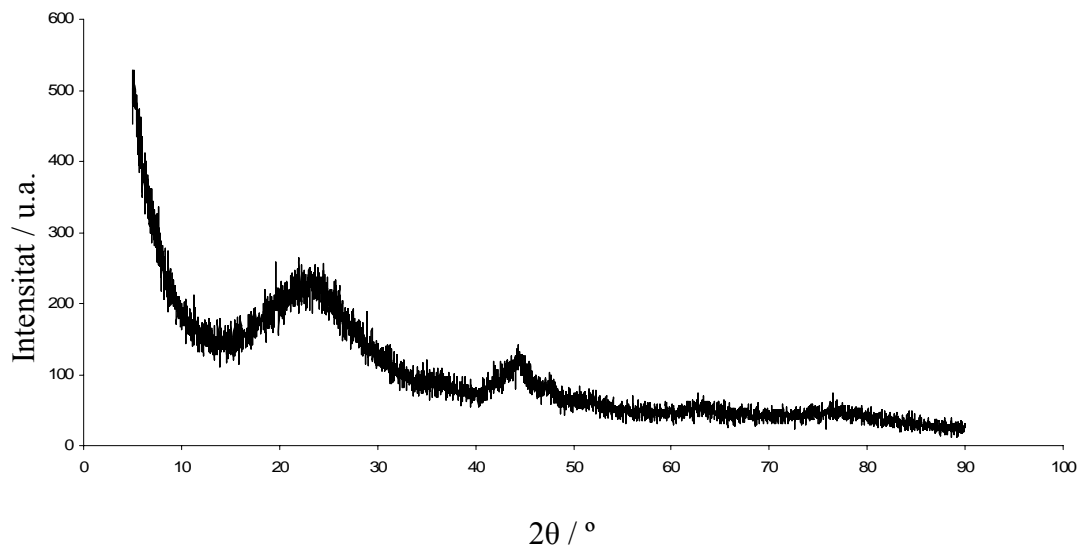


BET

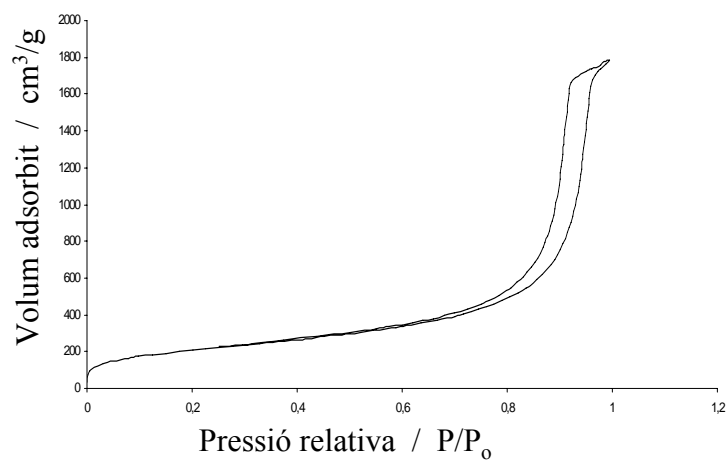


Aerogel $\text{SiO}_2\text{-C-Ni(OAc)}_2\text{- (b)R}$

p- XRD (Cu, 1.54 Å)

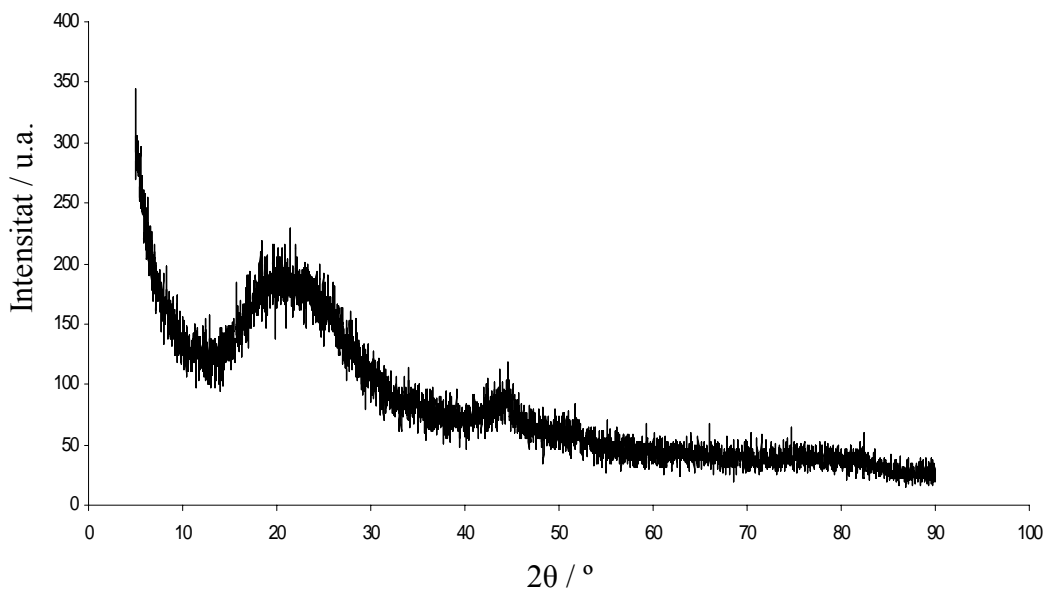


BET

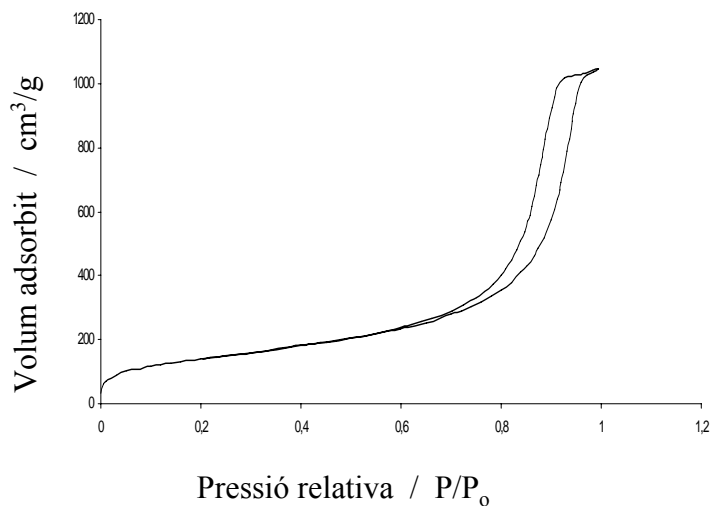


Aerogel SiO₂-C-Ni(OAc)₂- (b)OR

p- XRD (Cu, 1.54 Å)

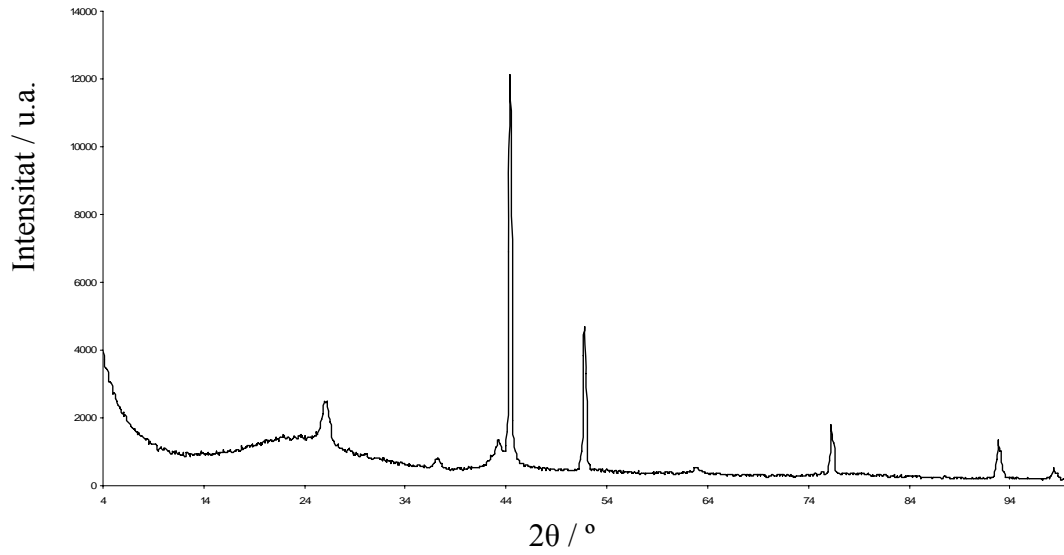


BET



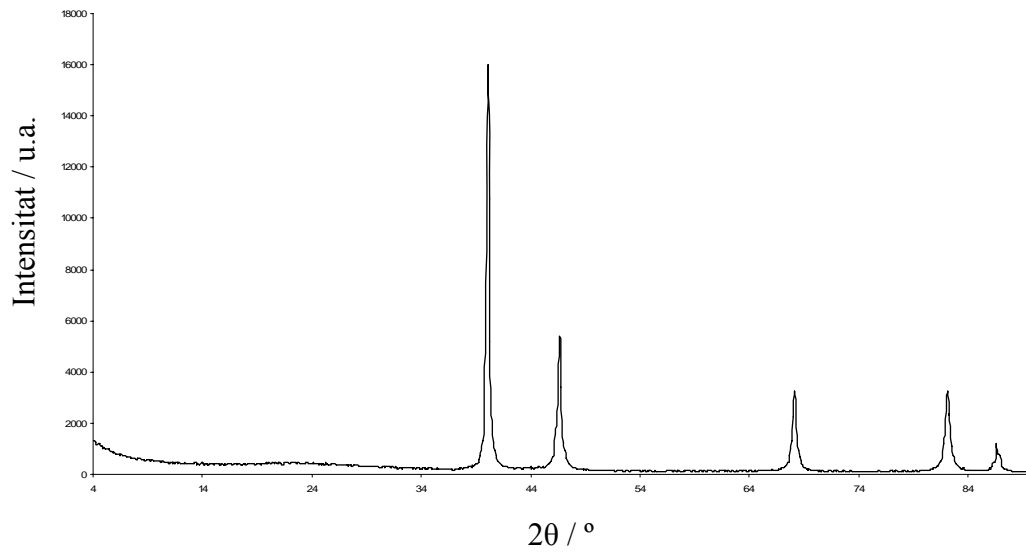
Aerogel Carbó-I-Ni(NO₃)₂

p- XRD (Cu, 1.54 Å)



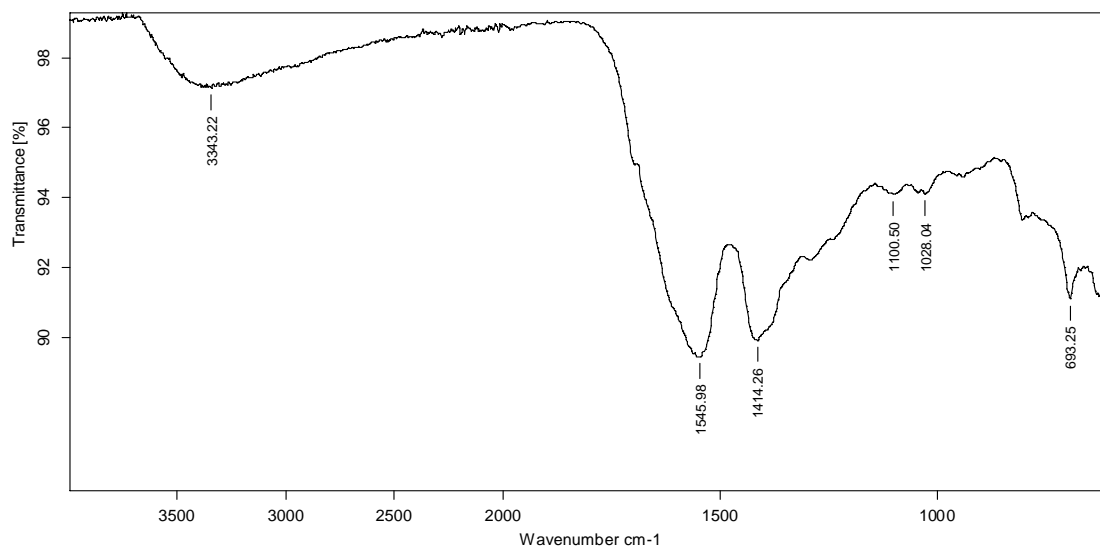
Aerogel Carbó-I-Pd(OAc)₂

p- XRD (Cu, 1.54 Å)



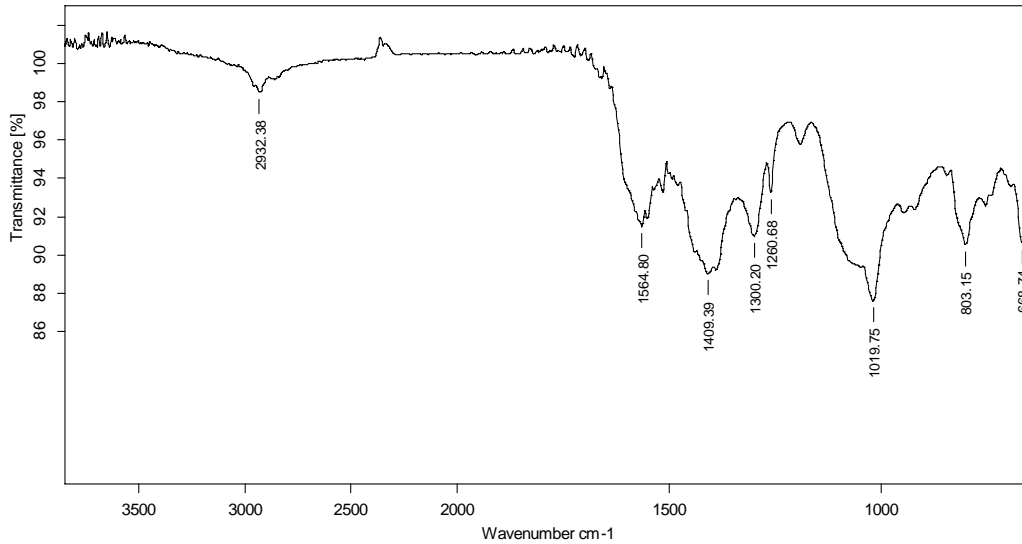
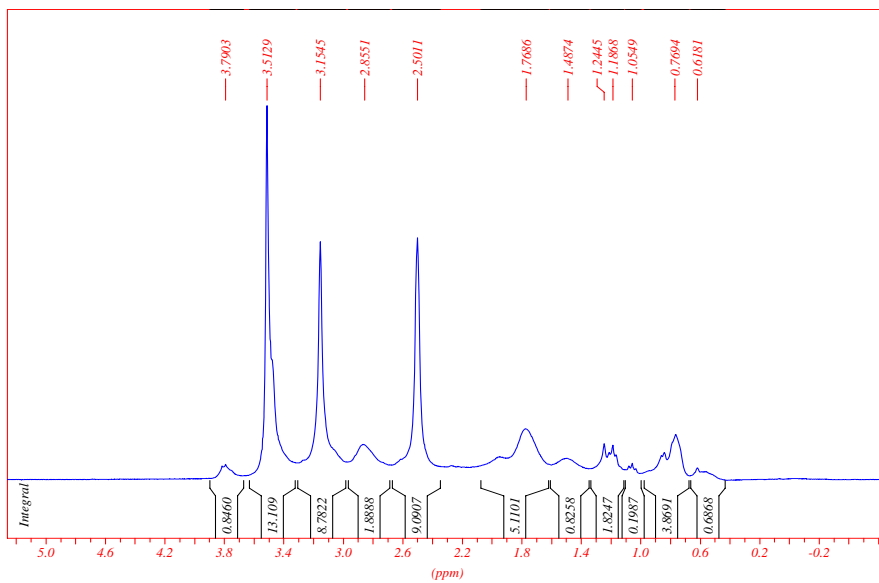
Aerogel Orgànic-I-Pd(OAc)₂

IR (neat)



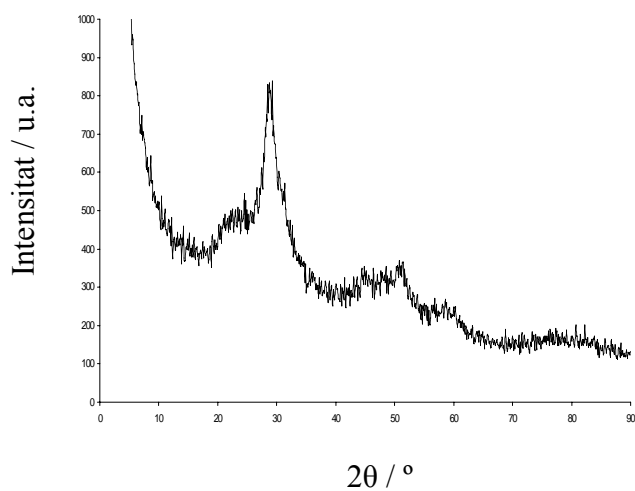
Complex preparat a partir d' $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3 + \text{AEAPTS}$

IR (neat)

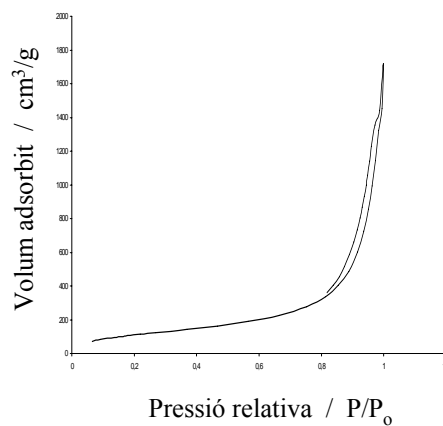
 $^1\text{HMRN}$ (CDCl_3 , 250MHz)

Aerogel SiO₂-C-Eu(NO₃)₃-(a)

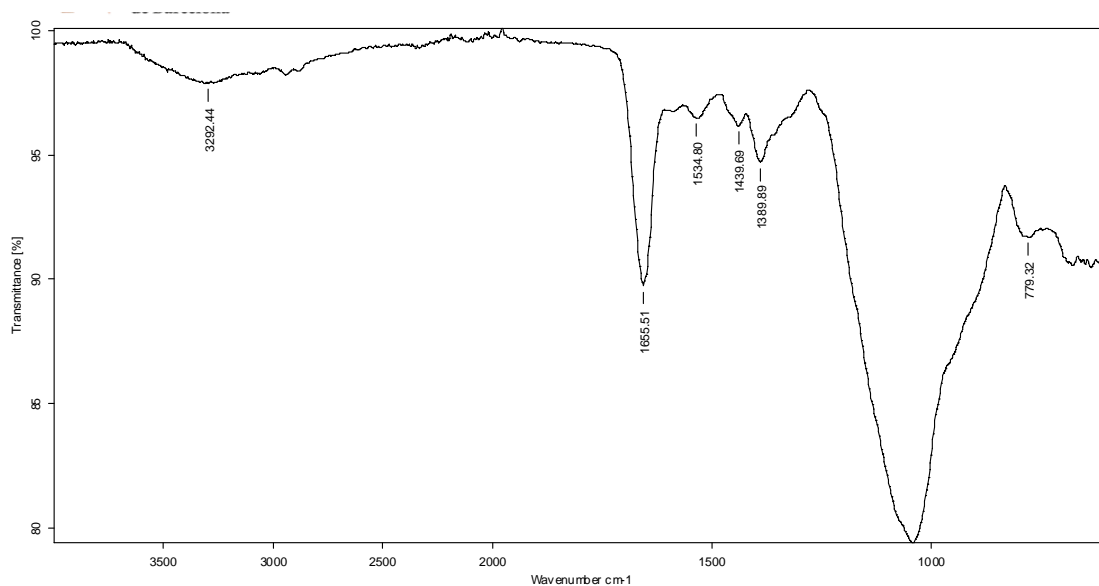
p- XRD (Cu, 1.54 Å)



BET

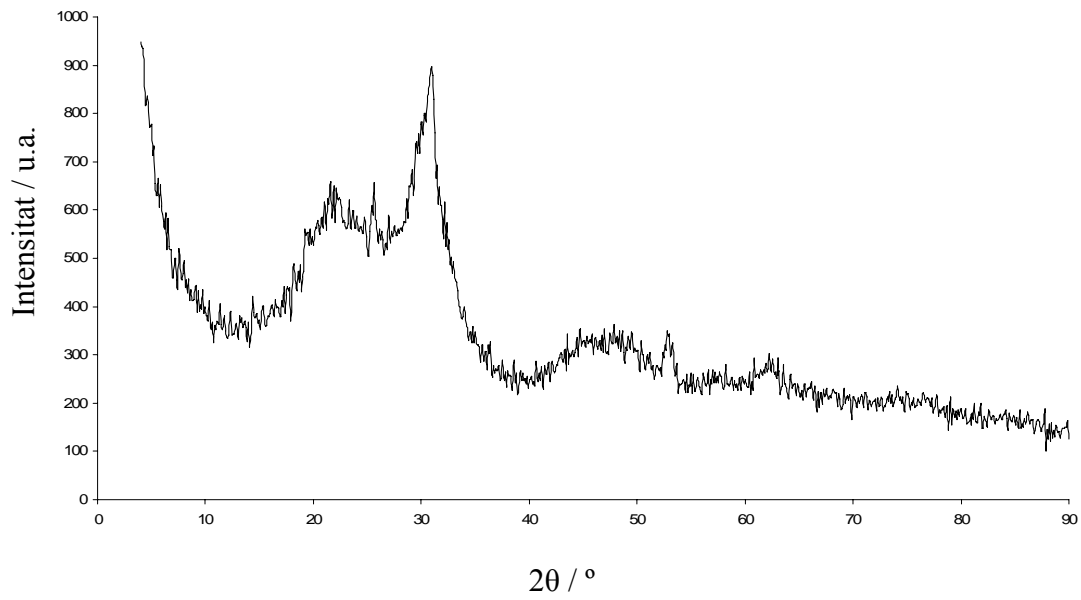


IR (neat)

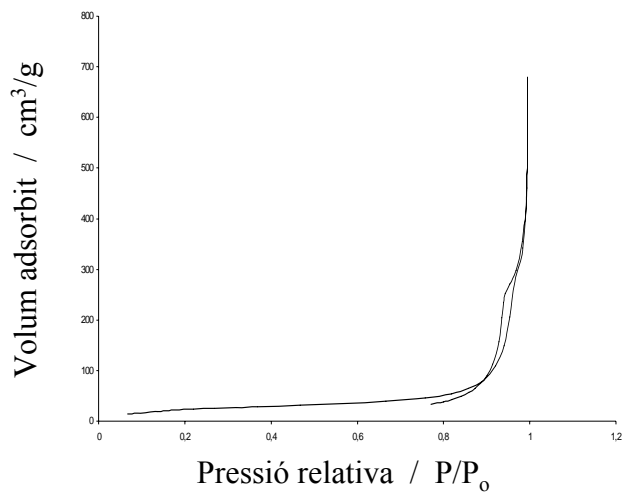


Aerogel SiO₂-C-Eu(NO₃)₃-(a)R

p- XRD (Cu, 1.54 Å)

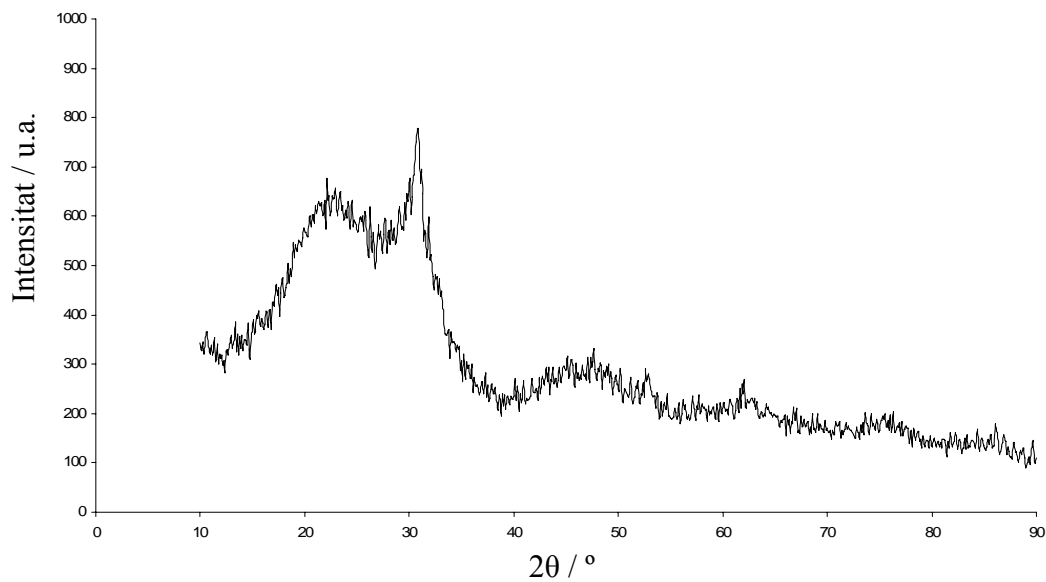


BET

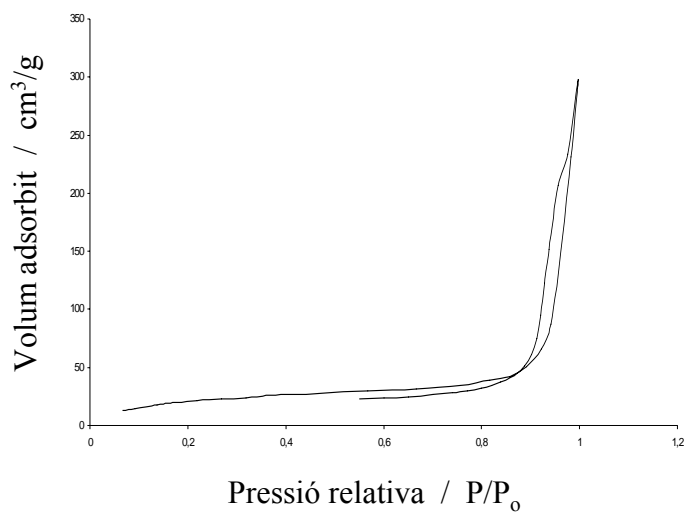


Aerogel $\text{SiO}_2\text{-C-Eu}(\text{NO}_3)_3\text{-(a)OR}$

p- XRD (Cu, 1.54 Å)

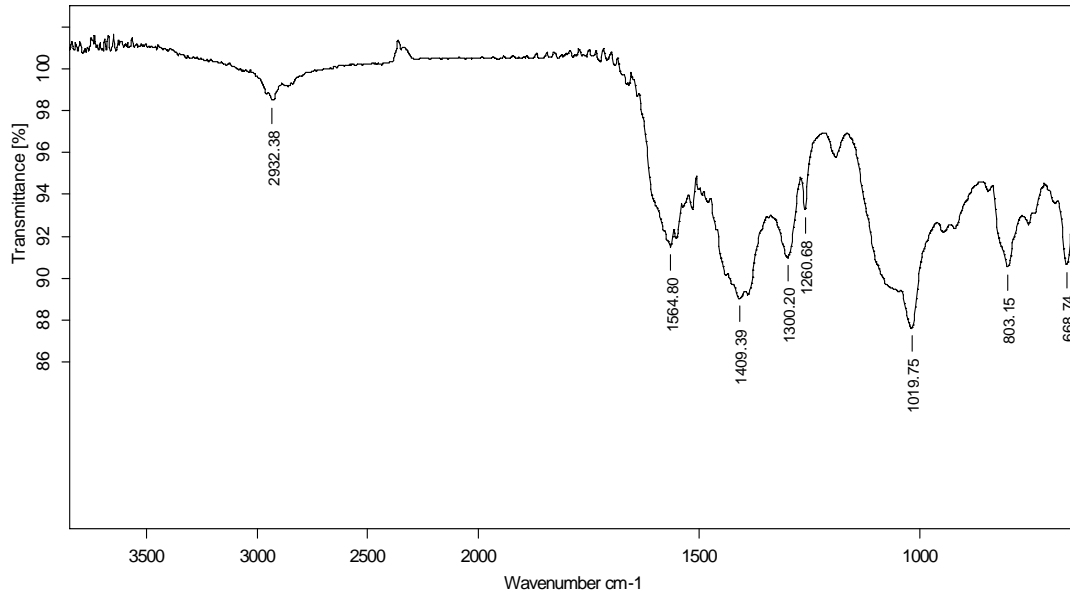
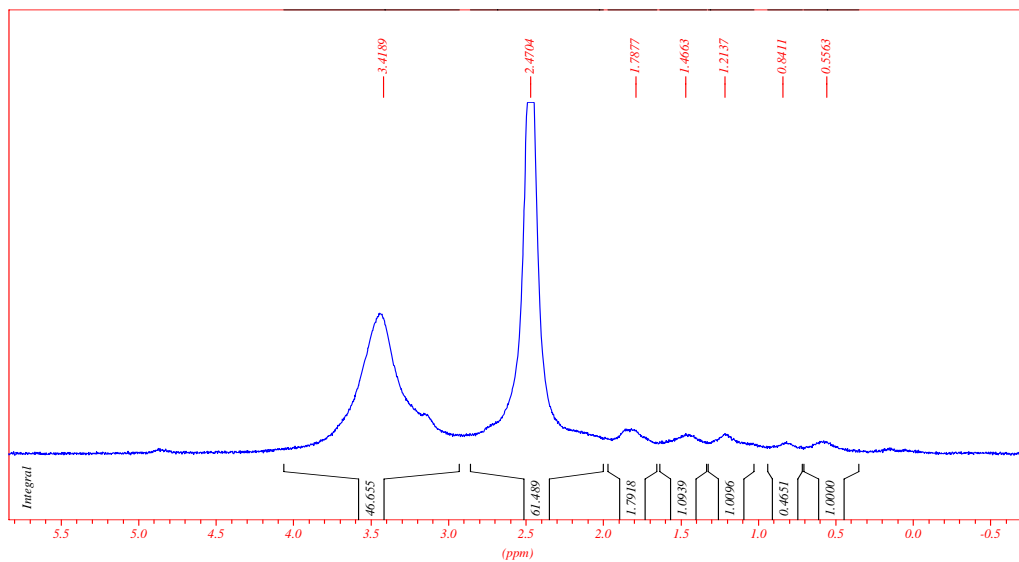


BET



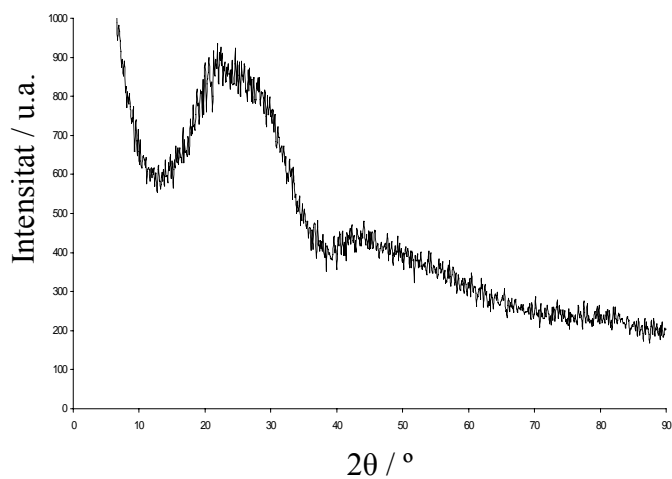
Complex preparat a partir d'Eu(acac)₃ + AEAPTS

IR (neat)

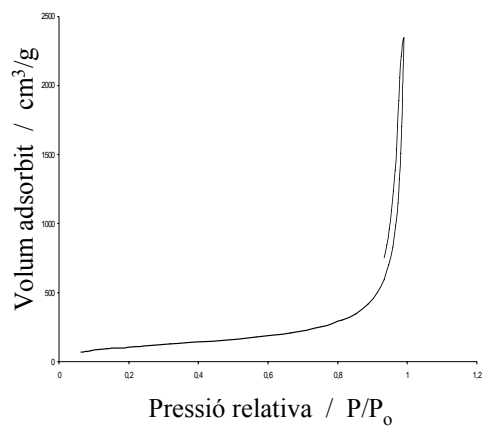
¹H RMN (CDCl₃, 250MHz)

Aerogel SiO₂-C-Eu(acac)₃-(a)

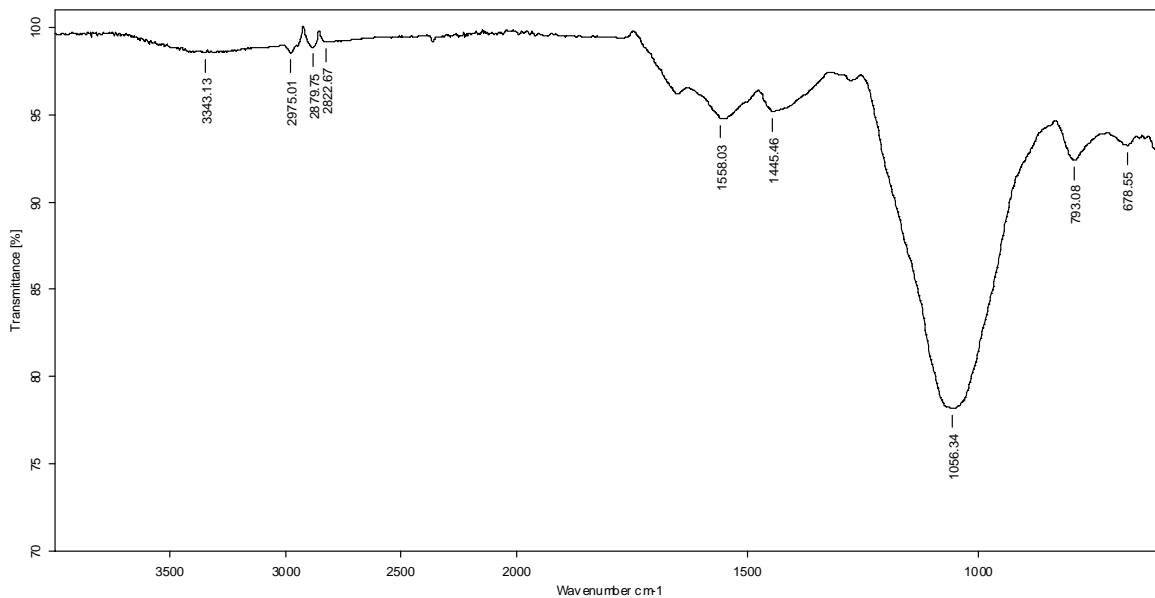
p- XRD (Cu, 1.54 Å)



BET

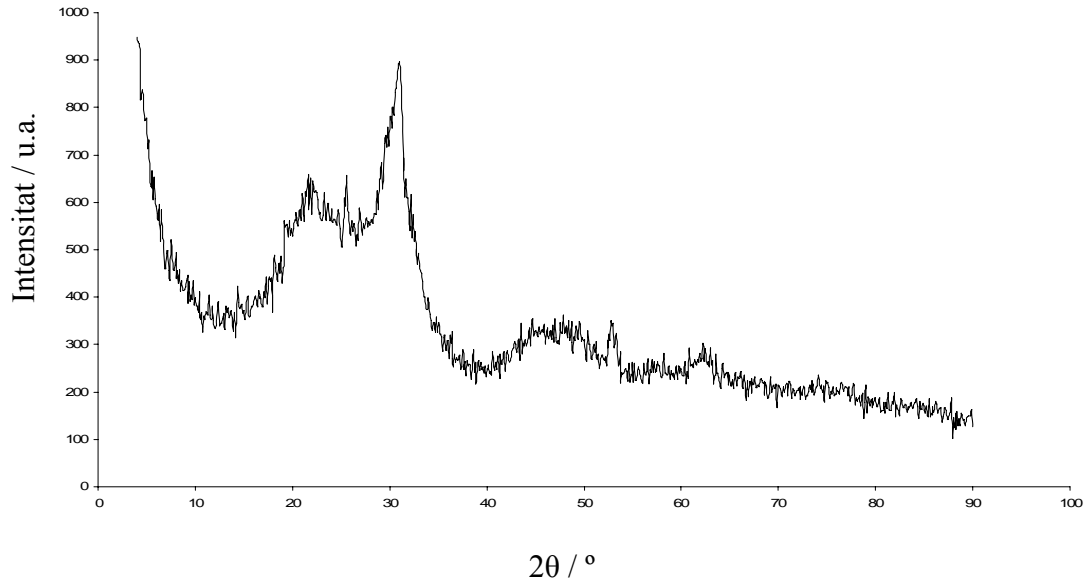


IR (neat)

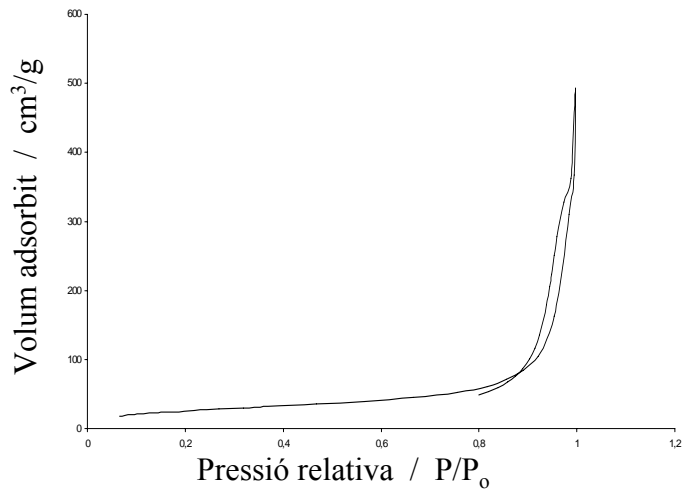


Aerogel SiO₂-C-Eu(acac)₃-(a)R

p- XRD (Cu, 1.54 Å)

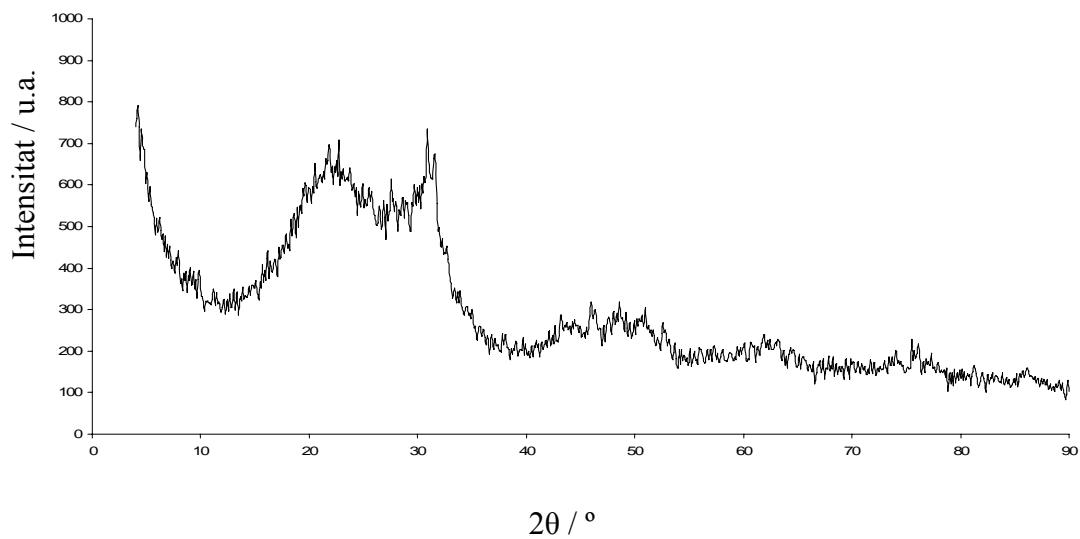


BET

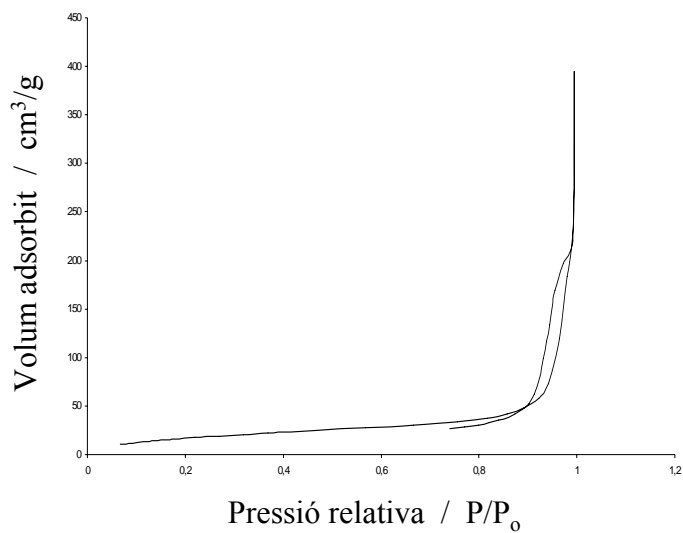


Aerogel SiO₂-C-Eu(acac)₃-(a)OR

p- XRD (Cu, 1.54 Å)

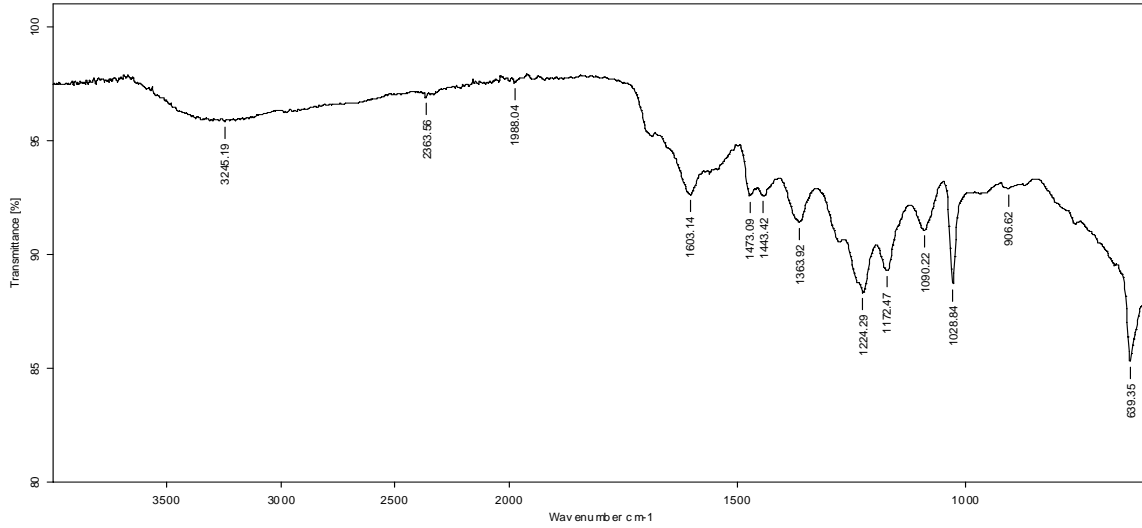


BET



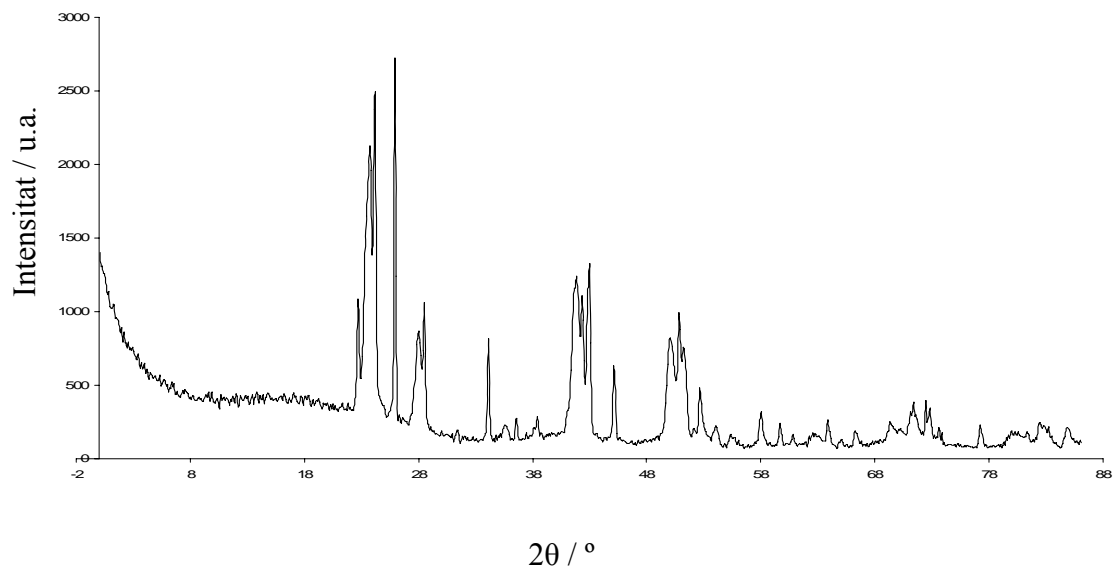
Gel-I-Eu(OTf)₃

IR (neat)



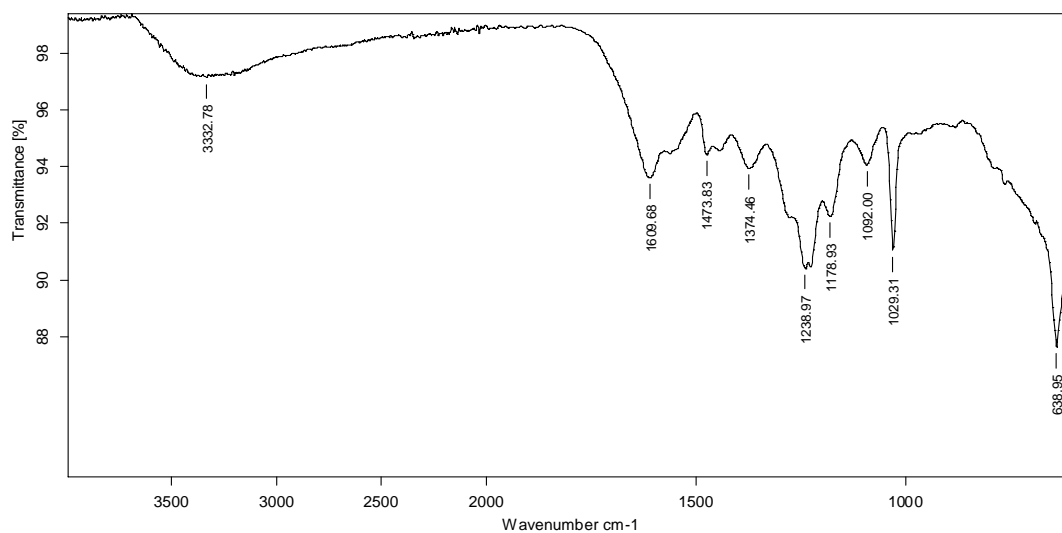
Carbó-I-Eu(OTf)₃

p- XRD (Cu, 1.54 Å)

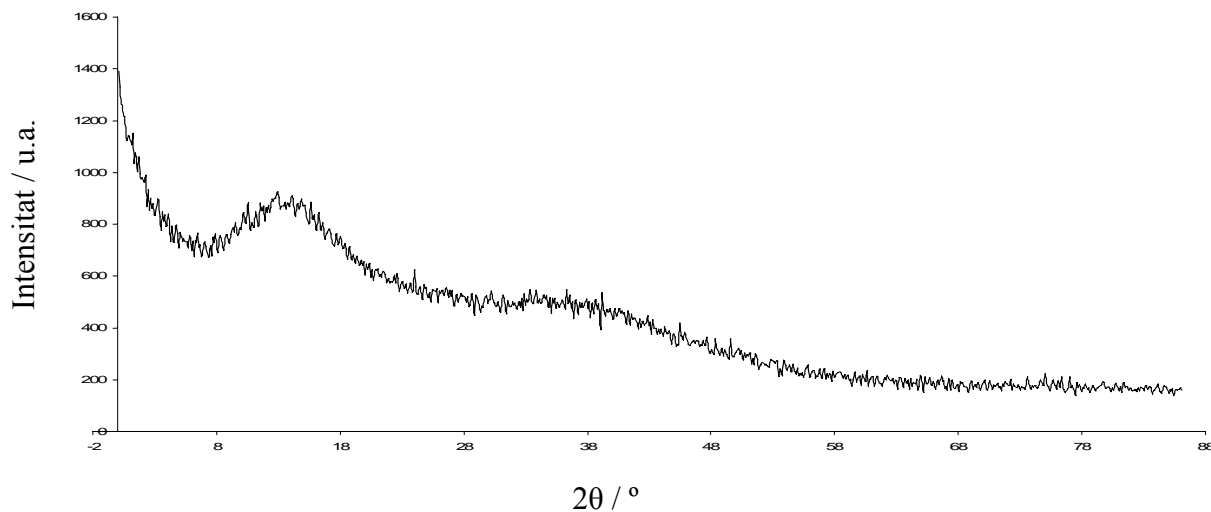


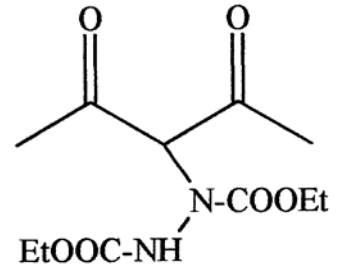
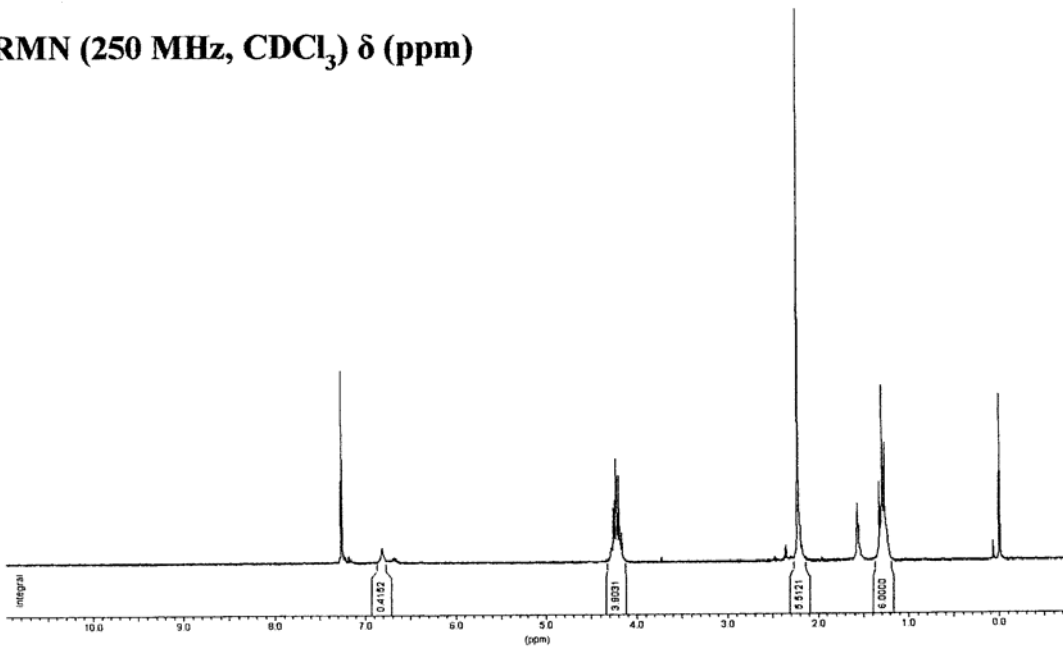
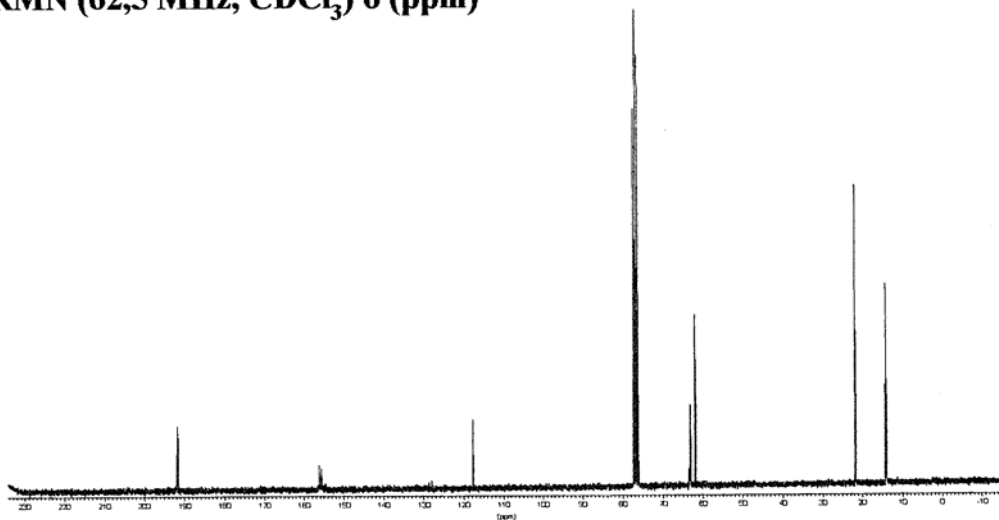
Orgànic-I-Eu(OTf)₃

IR (neat)

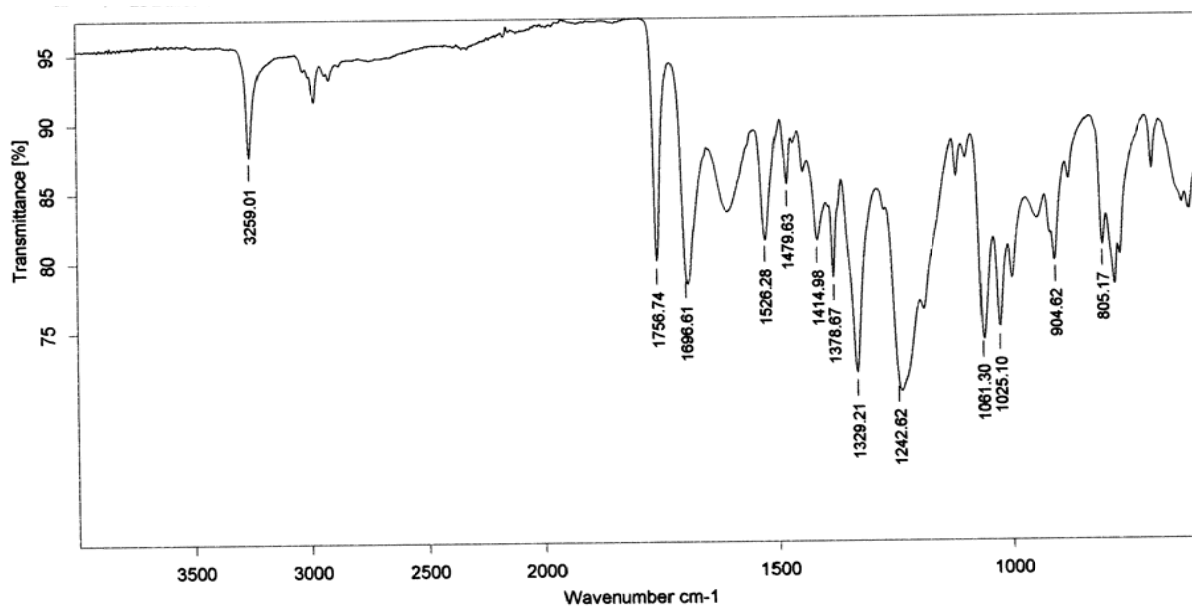


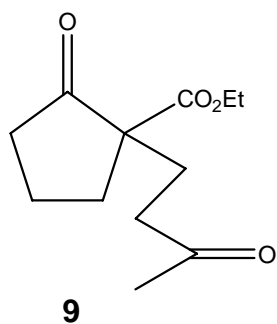
p- XRD (Cu, 1.54 Å)



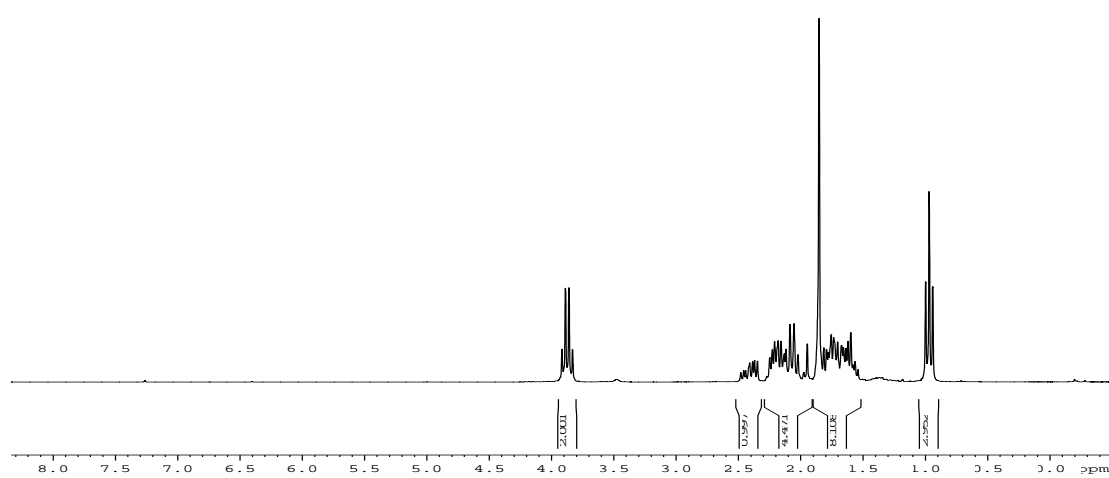
3-(*N,N*-bis(etoxicarbonil)hidrazino)-2,4-pentanodiona, 3 **$^1\text{HRMN}$ (250 MHz, CDCl_3) δ (ppm)** **$^{13}\text{CRMN}$ (62,5 MHz, CDCl_3) δ (ppm)**

IR (neat)

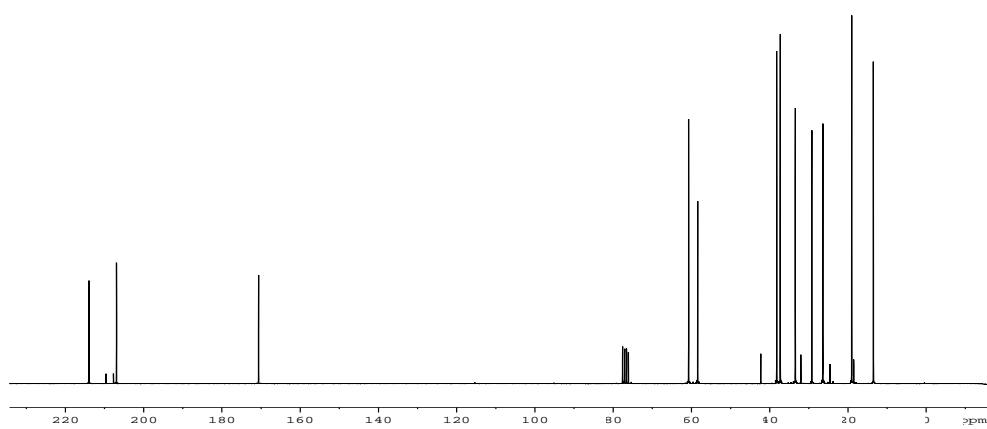




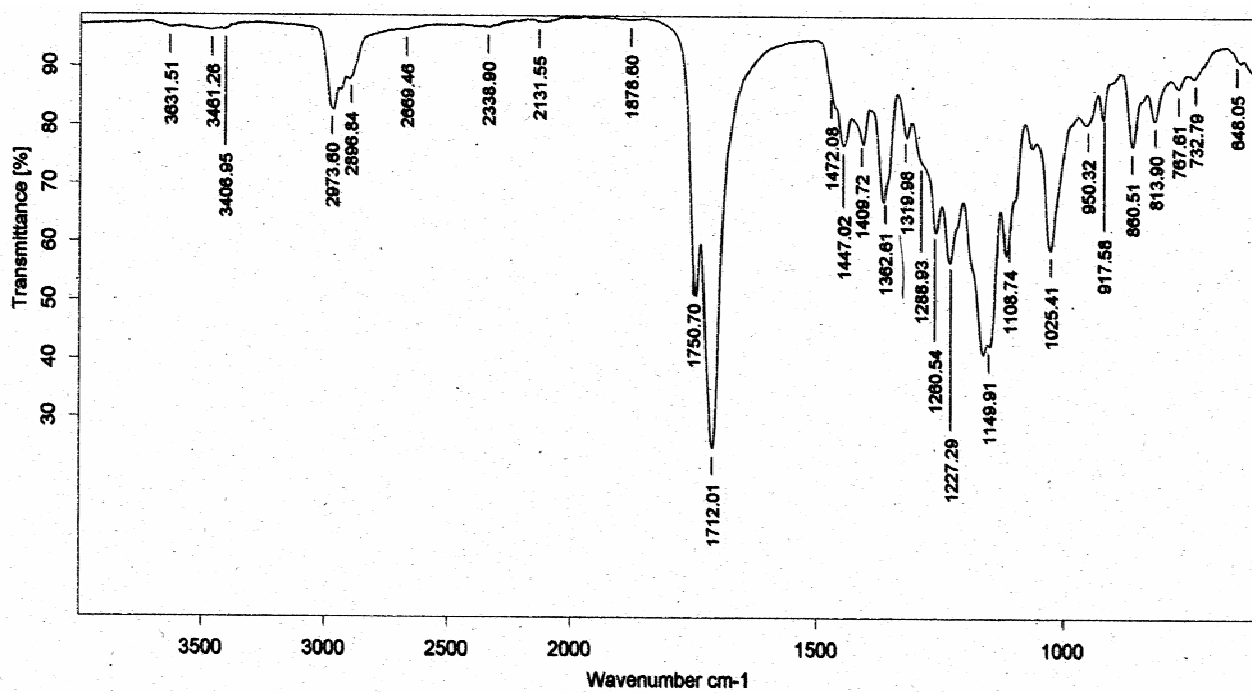
$^1\text{HMRN}$ (CDCl_3 , 250 MHz)

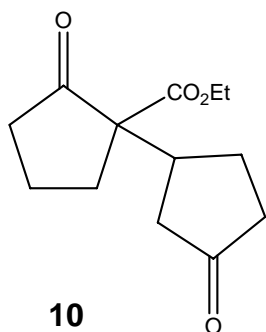


$^{13}\text{CRMN}$ (CDCl_3 , 62.5 MHz)

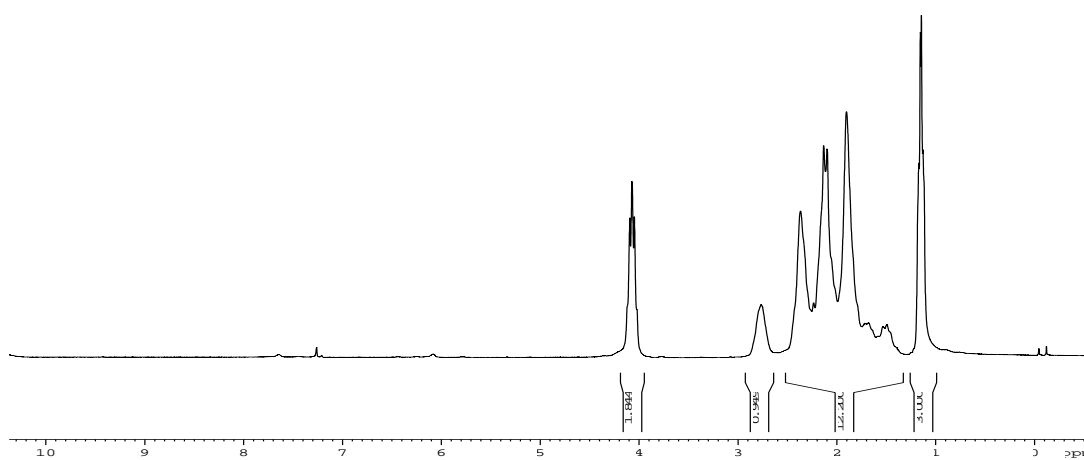


IR (neat)

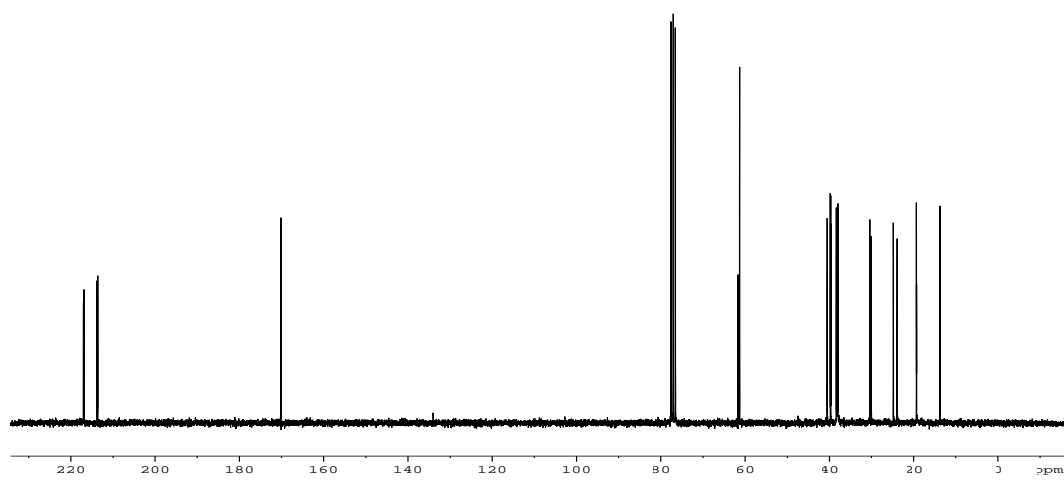




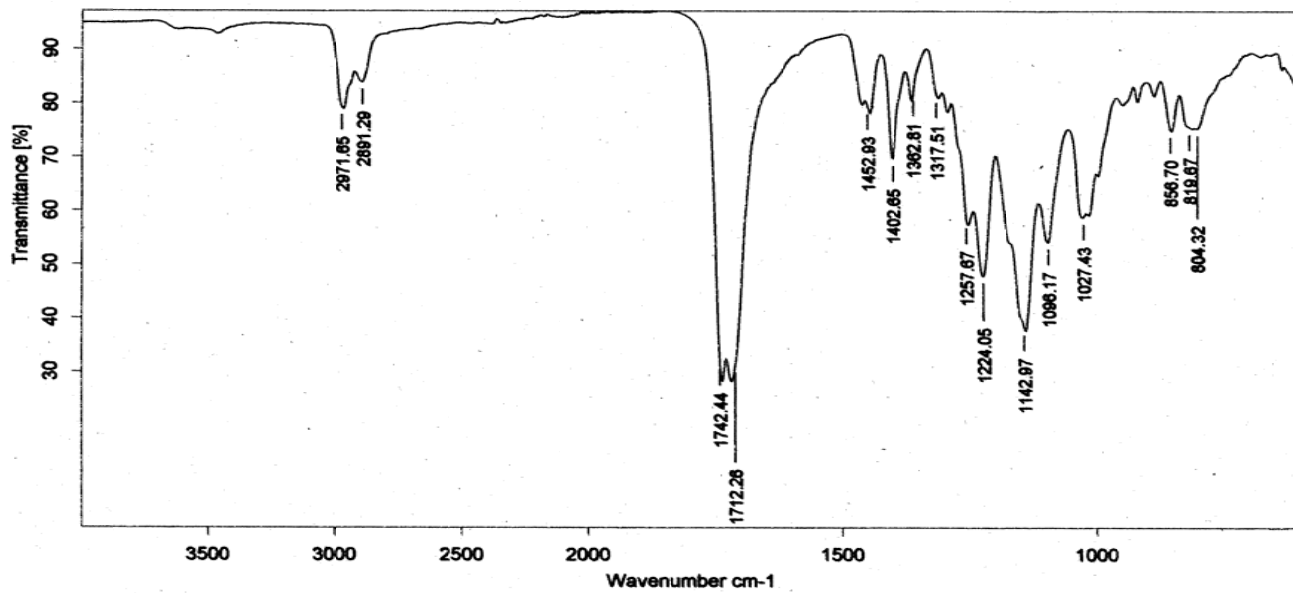
$^1\text{HMRN}$ (CDCl_3 , 250 MHz)

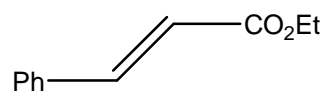


$^{13}\text{CRMN}$ (CDCl_3 , 62.5 MHz)



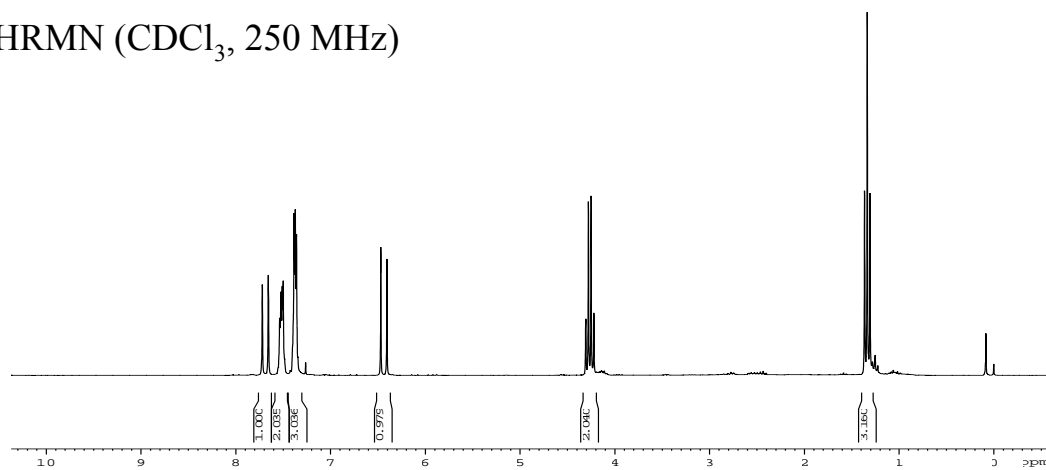
IR (neat)



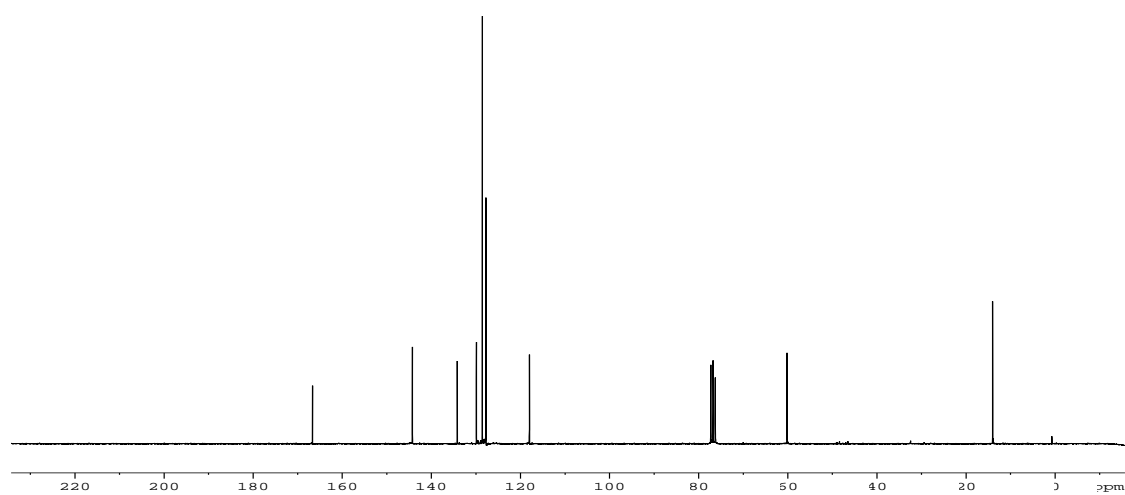


4

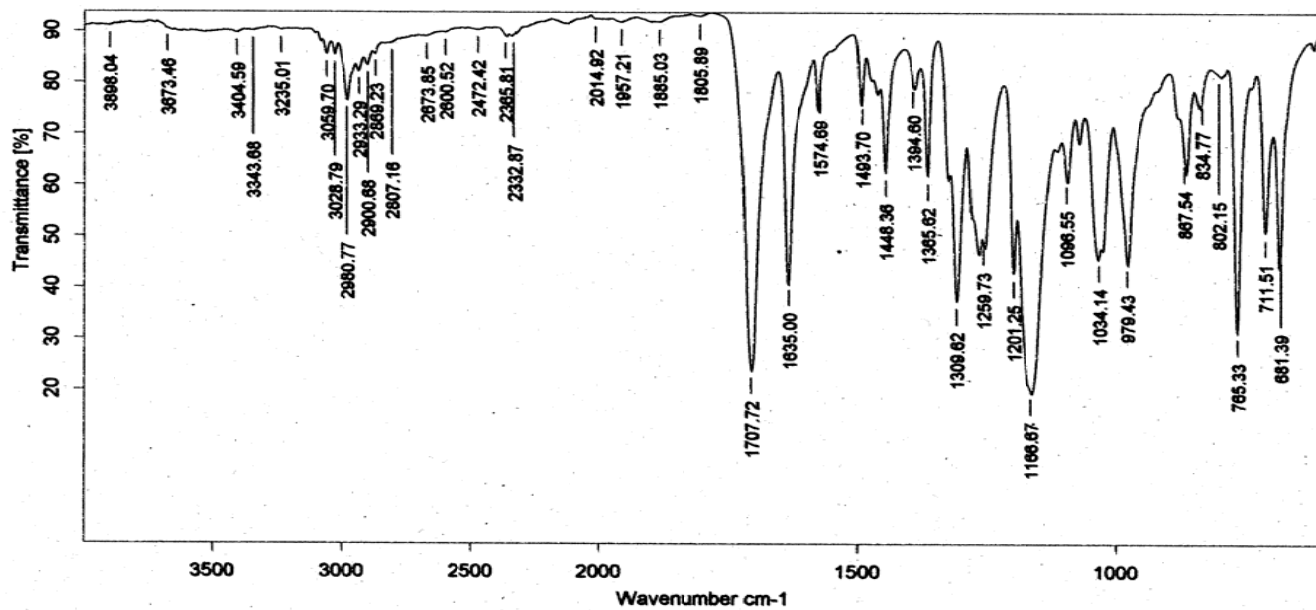
¹H RMN (CDCl₃, 250 MHz)

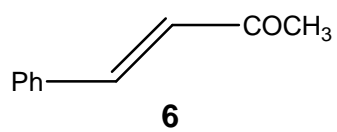


¹³C RMN (CDCl₃, 62.5 MHz)

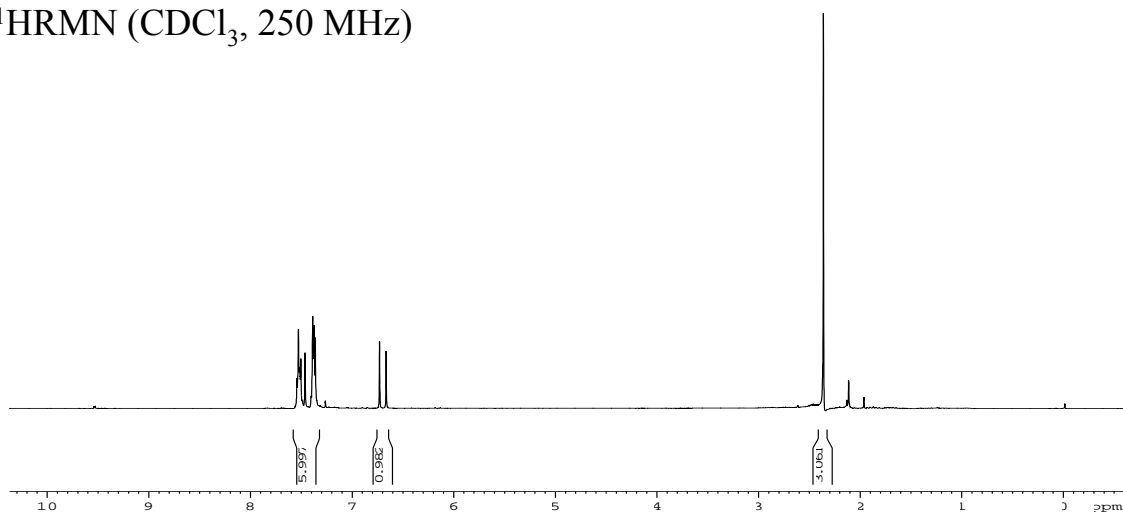


IR (neat)

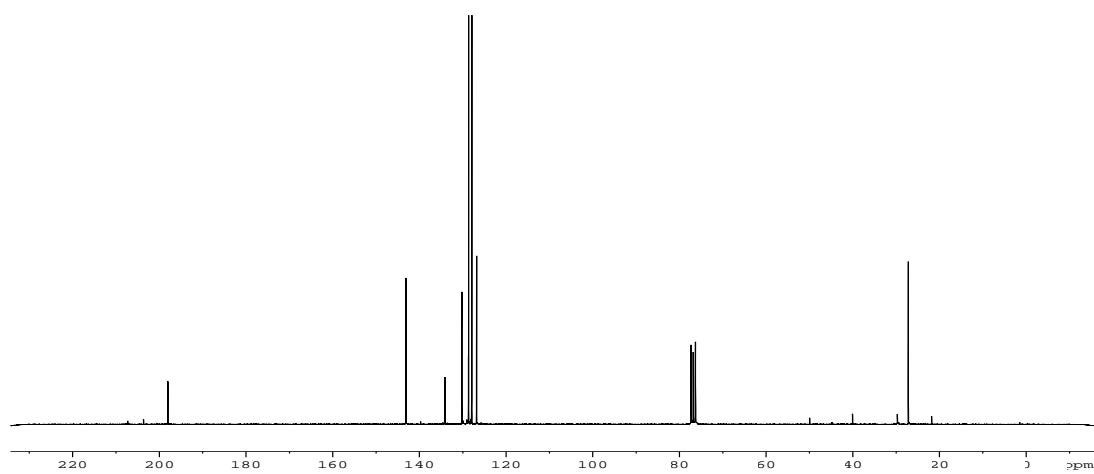




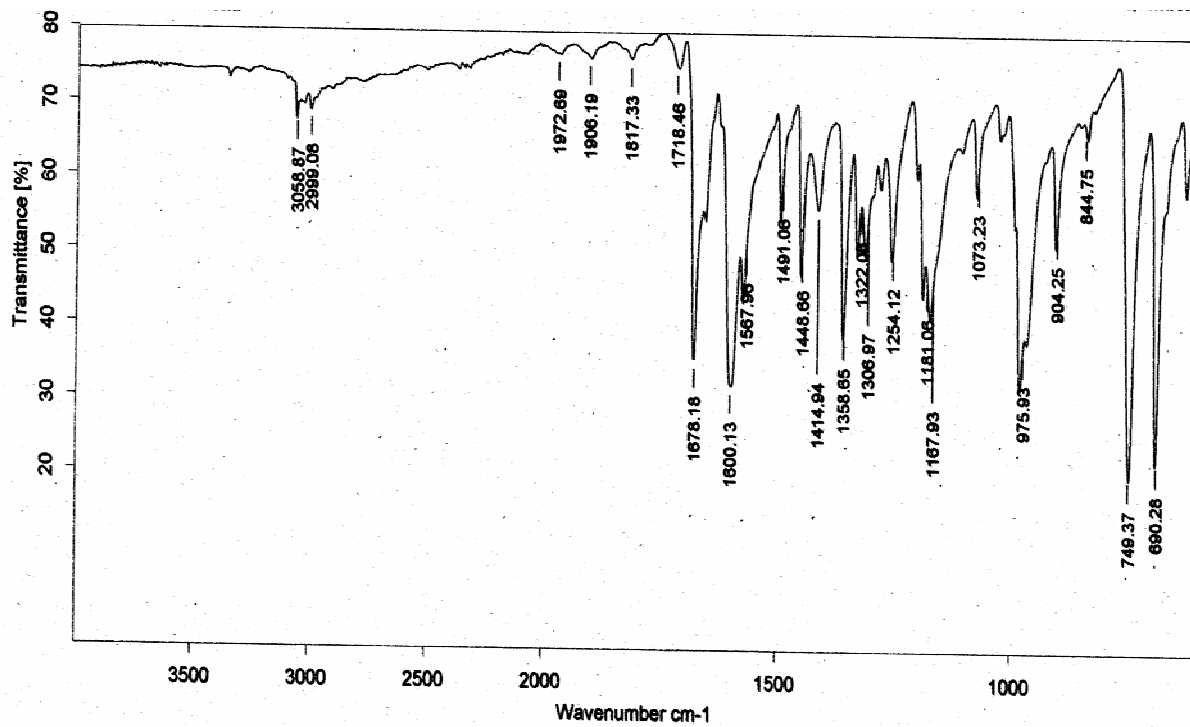
$^1\text{HMRN}$ (CDCl_3 , 250 MHz)

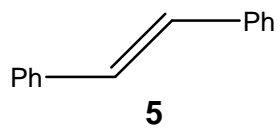


$^{13}\text{CRMN}$ (CDCl_3 , 62.5 MHz)

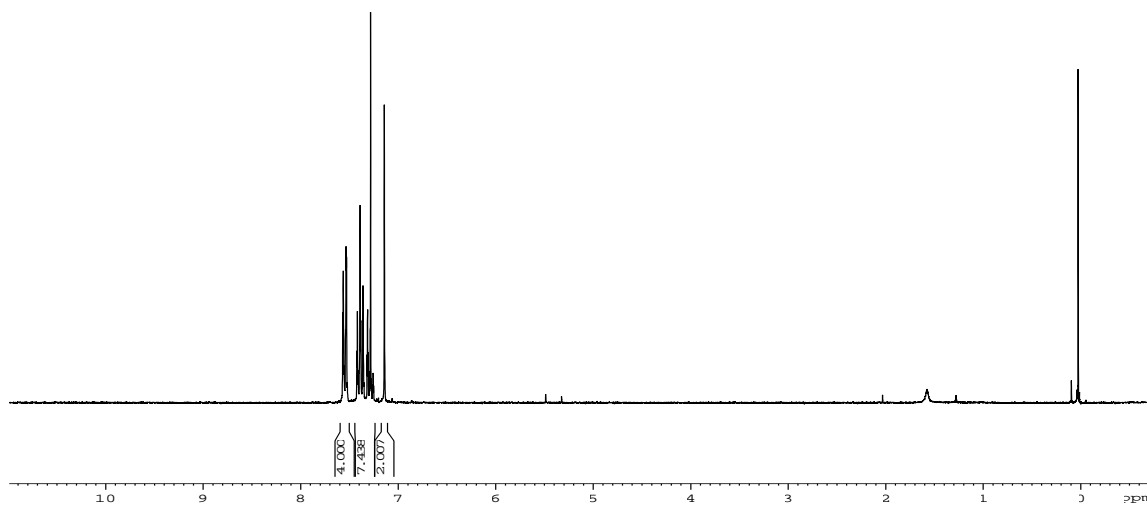


IR (neat)

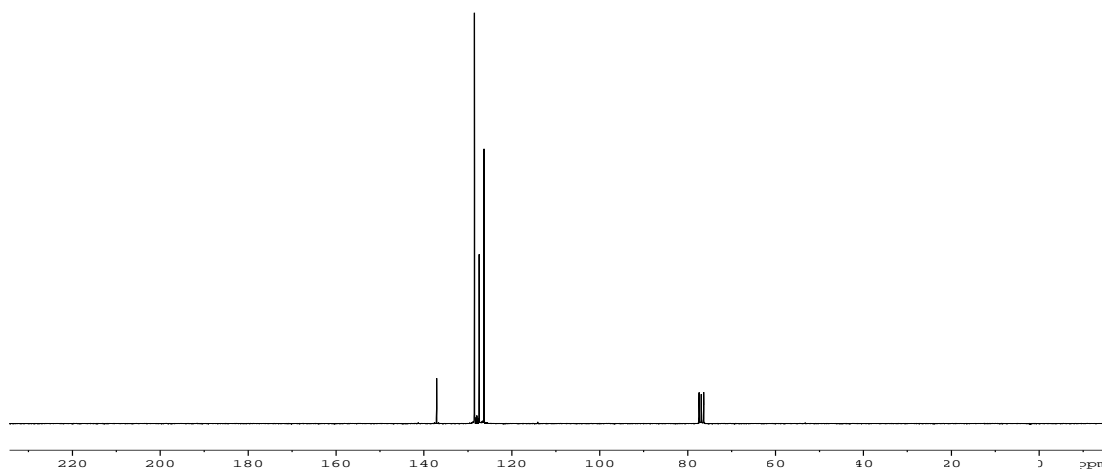




$^1\text{HMRN}$ (CDCl_3 , 250 MHz)



$^{13}\text{CRMN}$ (CDCl_3 , 62.5 MHz)



IR (neat)

