



UNIVERSITAT DE
BARCELONA

Immobilització d'àtoms aïllats i nanopartícules de Pd sobre magnetita. Comportament catalític

Francisco Javier Caparrós Rodríguez

ADVERTIMENT. La consulta d'aquesta tesi queda condicionada a l'acceptació de les següents condicions d'ús: La difusió d'aquesta tesi per mitjà del servei TDX (www.tdx.cat) i a través del Dipòsit Digital de la UB (diposit.ub.edu) ha estat autoritzada pels titulars dels drets de propietat intel·lectual únicament per a usos privats emmarcats en activitats d'investigació i docència. No s'autoritza la seva reproducció amb finalitats de lucre ni la seva difusió i posada a disposició des d'un lloc aliè al servei TDX ni al Dipòsit Digital de la UB. No s'autoritza la presentació del seu contingut en una finestra o marc aliè a TDX o al Dipòsit Digital de la UB (framing). Aquesta reserva de drets afecta tant al resum de presentació de la tesi com als seus continguts. En la utilització o cita de parts de la tesi és obligat indicar el nom de la persona autora.

ADVERTENCIA. La consulta de esta tesis queda condicionada a la aceptación de las siguientes condiciones de uso: La difusión de esta tesis por medio del servicio TDR (www.tdx.cat) y a través del Repositorio Digital de la UB (diposit.ub.edu) ha sido autorizada por los titulares de los derechos de propiedad intelectual únicamente para usos privados enmarcados en actividades de investigación y docencia. No se autoriza su reproducción con finalidades de lucro ni su difusión y puesta a disposición desde un sitio ajeno al servicio TDR o al Repositorio Digital de la UB. No se autoriza la presentación de su contenido en una ventana o marco ajeno a TDR o al Repositorio Digital de la UB (framing). Esta reserva de derechos afecta tanto al resumen de presentación de la tesis como a sus contenidos. En la utilización o cita de partes de la tesis es obligado indicar el nombre de la persona autora.

WARNING. On having consulted this thesis you're accepting the following use conditions: Spreading this thesis by the TDX (www.tdx.cat) service and by the UB Digital Repository (diposit.ub.edu) has been authorized by the titular of the intellectual property rights only for private uses placed in investigation and teaching activities. Reproduction with lucrative aims is not authorized nor its spreading and availability from a site foreign to the TDX service or to the UB Digital Repository. Introducing its content in a window or frame foreign to the TDX service or to the UB Digital Repository is not authorized (framing). Those rights affect to the presentation summary of the thesis as well as to its contents. In the using or citation of parts of the thesis it's obliged to indicate the name of the author.



UNIVERSITAT DE
BARCELONA

FACULTAT DE QUÍMICA

DEPARTAMENT DE QUÍMICA INORGÀNICA I ORGÀNICA

SECCIÓ DE QUÍMICA INORGÀNICA

Programa de Doctorat de Química Orgànica

**Immobilització d'àtoms aïllats i
nanopartícules de Pd sobre Magnetita.**

Comportament catalític

FRANCISCO JAVIER CAPARRÓS RODRÍGUEZ

Directors: Dr. Oriol Rossell Alfonso i Dra. Inmaculada Angurell Purroy,
Departament de Química Inorgànica i Orgànica (Secció de Química Inorgànica) de
la Facultat de Química de la Universitat de Barcelona.

Tutor: Dr. Miguel Àngel Seco García, Departament de Química Inorgànica i
Orgànica (Secció de Química Inorgànica) de la Facultat de Química de la
Universitat de Barcelona.

ORIOl ROSSELL ALFONSO, Catedràtic del Departament de Química Inorgànica i Orgànica (Secció de Química Inorgànica) de la Facultat de Química de la Universitat de Barcelona, i **INMACULADA ANGURELL PURROY**, Professora Agregada Interina del Departament de Química Inorgànica i Orgànica (Secció de Química Inorgànica) de la Facultat de Química de la Universitat de Barcelona,

CERTIFIQUEN: que el treball titulat *Immobilització d'àtoms aïllats i nanopartícules de Pd sobre magnetita. Comportament catalític*, presentat per **Francisco Javier Caparrós Rodríguez** per aspirar al grau de Doctor en Química, s'ha realitzat sota la seva direcció, en el Departament de Química Inorgànica i Orgànica (Secció de Química Inorgànica) de la Facultat de Química de la Universitat de Barcelona.

Barcelona, maig del 2018

Dr. Oriol Rossell Alfonso

Dra. Inmaculada Angurell Purroy

MIGUEL ÀNGEL SECO GARCÍA, Professor
Titular del Departament de Química Inorgànica i
Orgànica (Secció de Química Inorgànica) de la
Facultat de Química de la Universitat de Barcelona,

CERTIFICA: que ha estat la tutor
responsable dels estudis de doctorat de **Francisco
Javier Caparrós Rodríguez** dins del programa de
doctorat de Química Orgànica, impartit pel
Departament de Química Inorgànica i Orgànica
(Secció de Química Inorgànica) de la Facultat de
Química de la Universitat de Barcelona.

Barcelona, maig del 2018

Dr. Miguel Àngel Seco García

Per als meus pares

Agraïments

En primer lloc, el meu més sentit agraïment al Dr. Oriol Rossell per la confiança dipositada en mi i per introduir-me en el món de la recerca. En el mateix sentit, donar les gràcies a la Dra. Inmaculada Angurell. Per obrir-me les portes del seu laboratori i per tot el suport rebut. Mil gràcies a tots dos, em sento orgullós d'haver estat el vostre doctorand.

Vull agrair també a la resta del grup tota l'ajuda rebuda. Al Dr. Miquel Seco per ensenyar-me tot el que calia del funcionament tècnic del laboratori. També agrair a la Dra. Laura Rodríguez tots els bons moments compartits i la oportunitat de treballar al sincrotró.

Al Dr. Jordi Llorca per obrir-me les portes del seu laboratori i per mostrar-me una manera totalment diferent de fer química. En aquest sentit agrair també la inestimable ajuda rebuda per la gent del seu laboratori, en especial al Dr. Albert Casanovas, al Dr. Lluís Soler i a l'Alejandra Castedo el bon ambient i tot el que he après amb vosaltres.

A la Dra. Marta Rossell per la seva gran ajuda amb les imatges de microscòpia electrònica. Agrir també al Dr. Guillermo Muller per guiar-me en temes de catàlisi i cromatografia.

Agrair a tots els companys que han passat pel laboratori pels bons moments. A l'Àlex, al Richard i la Raquel pel bon ambient i totes les hores compartides i a la Noora per un fantàstic any i presentar-nos a la Norpa. Kiitos!! Agrair també als altres doctorands que han passat pel grup. Als dos Ferrans, l'Anderson i a l'Eli, i en especial a l'Andrea per tots els grans moments junts.

Als meus companys que van començar amb mi el màster i encara continuen al meu costat. Al Guillem, la Lidia i la Berta amb qui he compartit tants patiments i alegries. I no oblidar als que ja estaven quan vaig arribar i els que van arribar més tard, la Mariona, el Pau, la Saskia, les dues Roses, la Beltzane, al Raúl, la Júlia, la Vero, l'Albert, l'Elena i la Marta.

Al Dr. Arnald Grabulosa per introduir-me en el món del festival de Sants i de les pel·lícules “dolentes”. Agrair també al Dr. Jaume Granell per totes les oportunitats que m’ha ofert.

Per acabar, les persones a les que estic més agraït, als meus pares, la Mercedes i en Baltasar que sempre han estat al meu costat. Sense vosaltres aquesta tesi no hagués estat possible. Mil gràcies per tot!

Índex

1	Introducció	3
1.1	Nanopartícules: conceptes bàsics.....	3
1.1.1	Introducció.....	3
1.1.2	Antecedents.....	10
1.1.3	Síntesi de nanopartícules.....	13
1.1.4	Tècniques de caracterització.....	16
1.2	Catalitzadors formats per àtoms aïllats	20
1.2.1	Introducció.....	20
1.2.2	Mètodes de síntesi i caracterització	21
1.2.3	Suports.....	25
1.2.4	Estudis catalítics	28
1.3	Nanopartícules de magnetita	31
1.3.1	Introducció.....	31
1.3.2	Propietats magnètiques.....	32
1.3.3	Magnetita en aplicacions catalítiques	36
2	Objectius.....	45
3	Immobilització d'àtoms aïllats i nanopartícules de Pd.....	51
3.1	Nanopartícules de magnetita	51
3.1.1	Síntesi.....	51
3.1.2	Caracterització.....	54
3.2	Lligand dopPPh ₂	59
3.2.1	Introducció.....	59
3.2.2	Síntesi i caracterització del lligand dopPPh ₂	60
3.3	Ancoratge del lligand a la magnetita	62

3.4	Immobilització de pal·ladi al suport de magnetita	66
4	Estudi catalític.....	77
4.1	Reducció del 4-nitrofenol	77
4.1.1	Introducció.....	77
4.1.2	Condicions de reacció.....	79
4.1.3	Assajos catalítics.....	80
4.2	Acoblament creuat de Suzuki-Miyaura	82
4.2.1	Introducció.....	82
4.2.2	Condicions de reacció.....	84
4.2.3	Assajos catalítics.....	87
4.3	Hidrogenació de dobles enllaços	94
4.3.1	Introducció.....	94
4.3.2	Condicions de reacció.....	96
4.3.3	Assajos catalítics amb estiré	97
4.3.4	Assajos catalítics amb altres substrats.....	105
5	Efecte del lligand sobre el comportament catalític de les nanopartícules.....	113
5.1	Introducció	113
5.2	Síntesi i caracterització.....	117
5.3	Assajos catalítics	123
5.3.1	Acoblament creuat de Suzuki-Miyaura	123
5.3.2	Reducció de 4-nitrofenol.....	126
5.3.3	Hidrogenació d'estirè	129
6	Hidrogenació de CO₂.....	137
6.1	Introducció	137
6.2	Condicions de reacció.....	140
6.3	Assajos Catalítics	141

7	Conclusions	155
8	Part experimental.....	159
8.1	Condicions generals de treball	159
8.2	Mètodes i tècniques de caracterització	160
8.3	Procediments sintètics.....	163
8.4	Procediments catalítics.....	167
9	Bibliografia.....	173

Resum

Aquesta Tesi Doctoral s'emmarca en el camp de la nanociència.

Les nanopartícules de metalls nobles han atret l'interès dels investigadors en els últims anys degut a la seva elevada activitat i selectivitat en un gran nombre de reaccions catalítiques. No obstant això, les nanopartícules metàl·liques tenen una gran tendència a aglomerar-se, tant en el procés de la seva síntesi com durant la reacció química. Això fa que sigui absolutament necessari que prèviament s'hagin d'immobilitzar en un suport. Dins d'un gran nombre de suports possibles, els òxids metàl·lics són els més àmpliament estudiats i emprats. Destaca en aquest grup la magnetita (Fe_3O_4) ja que pot ser separada del medi de reacció amb un imant extern, per la qual cosa minimitza la pèrdua de catalitzador i facilita el seu reús.

En aquesta tesi s'ha demostrat que la deposició de pal·ladi sobre la superfície de nanopartícules de magnetita, prèviament funcionalitzades amb un lligand fosfino terminal, facilita la formació de nanopartícules de pal·ladi petites i homogènies. Si la quantitat de pal·ladi afegit durant la síntesi del catalitzador es redueix convenientment es possible dipositar únicament àtoms aïllats de pal·ladi (SACs). Es demostra a la bibliografia que la gran majoria de SACs descrits són excel·lents catalitzadors, atès que tots els àtoms són potencialment capaços d'actuar. Els catalitzadors sintetitzats en aquest treball, nanopartícules de Pd ($\text{Pd}/\text{Fe}_3\text{O}_4$) i Pd SACs, s'han investigat en tres reaccions catalítiques: reducció de 4-nitrofenol, acoblament creuat de Suzuki-Miyaura i hidrogenació d'estirè.

Hem demostrat que tant les nanopartícules com els SACs de pal·ladi són excel·lents catalitzadors. Més concretament, les nanopartícules de Pd de 1 nm dipositades sobre nanopartícules de magnetita són el catalitzador més actiu enregistrat fins al moment per a la reducció de 4-nitrofenol. D'altra banda, en la reacció de Suzuki-Miyaura, els SACs de Pd han donat el valor d'activitat més elevat publicat fins ara en utilitzar 4-bromotoluè i àcid fenilborònic com a reactius. Tot i això, el reciclatge en aquesta reacció ha resultat força pobre.

Pel que fa a la reacció d'hidrogenació d'estirè, s'ha observat com en reduir la grandària de les nanopartícules de pal·ladi, l'activitat catalítica augmenta degut a l'augment de la relació superfície / volum. Un fet realment sorprenent es que els SACs no han mostrat la més mínima activitat en aquesta reacció. Aquest resultat es pot atribuir, en principi, a l'elevada càrrega positiva sobre el Pd.

En aquesta tesi també s'ha estudiat la influència dels lligands en el procés de dipositar nanopartícules de pal·ladi sobre nanopartícules de magnetita. En aquest context es van immobilitzar nanopartícules utilitzant diversos lligands que es caracteritzaven per contenir un grup fosfino o un grup amino terminal. Mitjançant diverses reaccions catalítiques s'ha conclòs que l'ús de lligands fosfino terminals condueix a millors resultats catalítics que les amines, molt més utilitzades en la bibliografia.

Per tal d'ampliar aquest estudi, s'ha assajat per primera vegada el comportament dels SACs en la reacció d'hidrogenació de CO₂. Aquesta és una reacció molt interessant ja que pot convertir un gas contaminant com és el CO₂ en molècules amb major valor econòmic com són el metà o el metanol. Hem observat que els SACs de pal·ladi presenten una elevada selectivitat vers la formació d'alcohols terminals de dos o més carbonis, en especial etanol. En canvi, les nanopartícules de pal·ladi mostren major selectivitat vers la producció de metà i età. No obstant, en realitzar els experiments amb SACs a majors temperatures (350-400 °C), aquests aglomeren formant nanopartícules, i per tant, es perd selectivitat i la formació d'etanol disminueix.

Per completar el nostre estudi, es van sintetitzar SACs de Pd sobre altres suports (CeO₂, Al₂O₃ i ZnO) per observar i comparar el seu comportament en el procés d'hidrogenació de CO₂. En aquests assajos s'ha demostrat que l'activitat i la selectivitat disminueixen fortament si es compara amb els resultats obtinguts amb magnetita. Hem posat, doncs, de manifest l'enorme influència que té el suport en l'activitat catalítica dels SACs. Sembla evident que la forta interacció magnetita-pal·ladi és un factor crucial per a la catàlisi.

Capítol 1.

Introducció

1

Introducció

1.1 Nanopartícules: conceptes bàsics

1.1.1 Introducció

La nanociència consisteix en l'estudi de materials entre 1 i 100 nm. Degut a la seva mida tan petita, presenten una àrea superficial per unitat de volum immensa. Això fa que es manifestin efectes quàntics i que presenti un poder catalític molt elevat. Les propietats d'aquestes nanopartícules no poden ser extrapolades a partir de les propietats del material a escala macroscòpica (*bulk*) convertint-les en uns materials molt nous i amb grans expectatives de futur.^[1] La figura 1.1 permet fer-se una idea del rang de mides que estudia la nanociència.

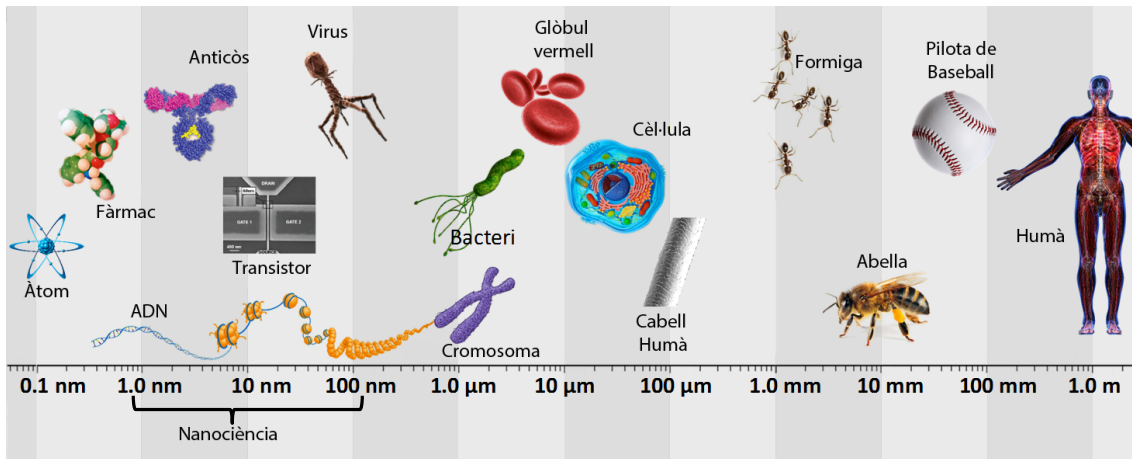


Figura 1.1. Escala comparativa de mides.

Els materials estructurats a aquesta escala s'anomenen nanomaterials i les seves propietats es troben situades entre les dels materials en *bulk* i la química molecular. Aquestes propietats inusuals de la nanociència han captat l'atenció dels investigadors i de les indústries per tot el món.^[2] Actualment ja s'apliquen en diversos camps, i no hi ha dubte que en el futur revolucionaran la tecnologia actual.

Els nanomaterials es poden classificar segons les seves dimensions i segons els seus components. Així doncs, els materials poden ser 0D, 1D, 2D i 3D indicant-se així el nombre de dimensions que superen l'escala nanomètrica (més de 100 nm).^[3] Encara que els materials 3D no s'haurien d'incloure en aquesta classificació ja que superen l'escala nanomètrica en totes les dimensions, es consideren nanomaterials 3D a aquells que consisteixen en l'agrupament de nanoestructures 0D, 1D i 2D de manera ordenada. La figura 1.2 mostra un exemple de cada cas.

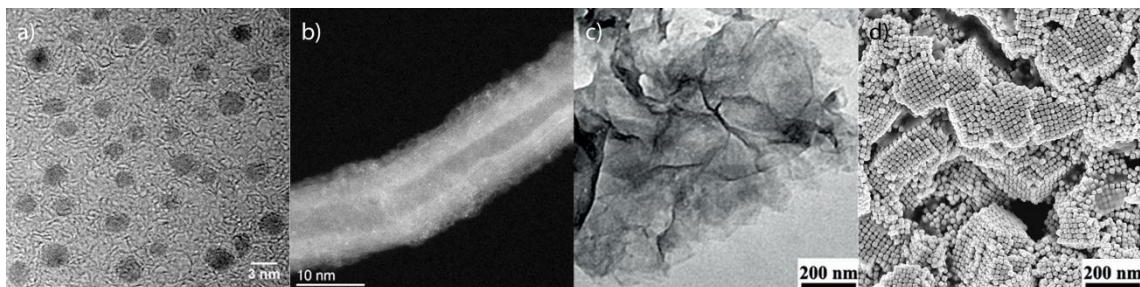


Figura 1.2. Exemples de nanoestructures a) 0D (nanopartícules de Cu^[4]), b) 1D (nanotubs de carboni amb nanopartícules d'or^[5]), c) 2D (làmines de grafè^[6]) i d) 3D (autoensamblatge de nanopartícules d'or^[7]).

Segons els seus components els nanomaterials es poden classificar en aquells basats en el carboni, com ara els ful·lerens o els nanotubs de carboni, i en nanopartícules inorgàniques. En aquest darrer grup s'inclouen les nanopartícules metàl·liques, les d'òxids de metalls i els "quantum dots" com ara els de sulfur de cadmi i els de selenur de cadmi.^[2]

Una característica essencial de les nanopartícules és que les seves propietats depenen de la seva mida. Aquest fet permet que sigui possible modificar les propietats dels nanomaterials, no només canviant la seva composició, sinó també modificant la grandària i la forma de les nanoestructures. Això pot resultar estrany ja que a la nostra vida diària les propietats d'un material no varien amb la grandària.

L'origen de les propietats dependents de la grandària es poden atribuir a dos factors:

- Les limitades dimensions de les nanopartícules (confinament espacial)
- L'elevada fracció d'àtoms a la superfície (alt ràtio superfície/volum)

A continuació s'explicaran breument aquests fenòmens i algunes de les propietats que se'n deriven.

Quan els electrons d'un material es troben limitats a moure's en una regió molt petita de l'espai es diu que es troben confinats. Si aquesta regió es d'una mida comparable a la longitud d'ona associada a l'electró (longitud de De Broglie), llavors es comença a observar el comportament quàntic. Generalment aquests fenòmens s'observen dins de la nanoescala (per sota de 100 nanòmetres).^[8]

El confinament espacial és una conseqüència de la natura de la mecànica quàntica del material. Aquests fenòmens no són observables en els objectes macroscòpics, però són de notable importància en reduir la mida del material a escala nanomètrica.

Un exemple de propietat derivada d'aquest efecte es pot observar a les nanopartícules dels semiconductors. A mesura que la mida de partícula s'aproxima a la longitud d'ona associada a l'electró es produeixen canvis als estats electrònics.

Aquests canvis es manifesten a través d'un augment del "band gap" a mesura que es redueix la mida de les nanopartícules, i es reflecteix clarament en les seves propietats optoelectròniques. Un exemple d'això és la variació de la fluorescència del selenur de cadmi en funció de la mida de partícula, com s'observa a la figura 1.3.^[9-11]

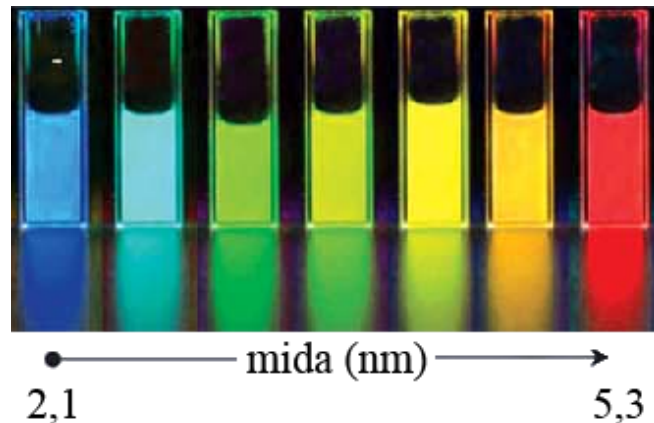


Figura 1.3. Fluorescència de les nanopartícules de CdSe en funció de la mida de partícula.^[12]

En el cas dels metalls aquest confinament espacial es manifesta induint l'oscil·lació col·lectiva dels electrons lliures. Aquests electrons interaccionen amb la radiació electromagnètica produint l'absorció i la dispersió de la llum. A aquest fenomen se l'anomena "plasmó de ressonància". A la majoria de metalls aquesta propietat es manifesta en interaccionar al rang de la llum ultraviolada. En canvi, amb altres metalls com ara l'or, la plata o el coure aquestes apareixen amb radiació de la franja de l'espectre visible, per el que es poden veure a simple vista. Aquests fenòmens depenen tant del material, com de la mida i la geometria de les nanopartícules.^[13] A la figura 1.4 es pot veure com varia el color de les nanopartícules d'or i de plata en variar la seva mida i la seva morfologia.^[14, 15] Aquestes propietats òptiques de les nanopartícules metàl·liques són àmpliament utilitzades en el reconeixement molecular, especialment amb mostres biològiques.^[16-18]

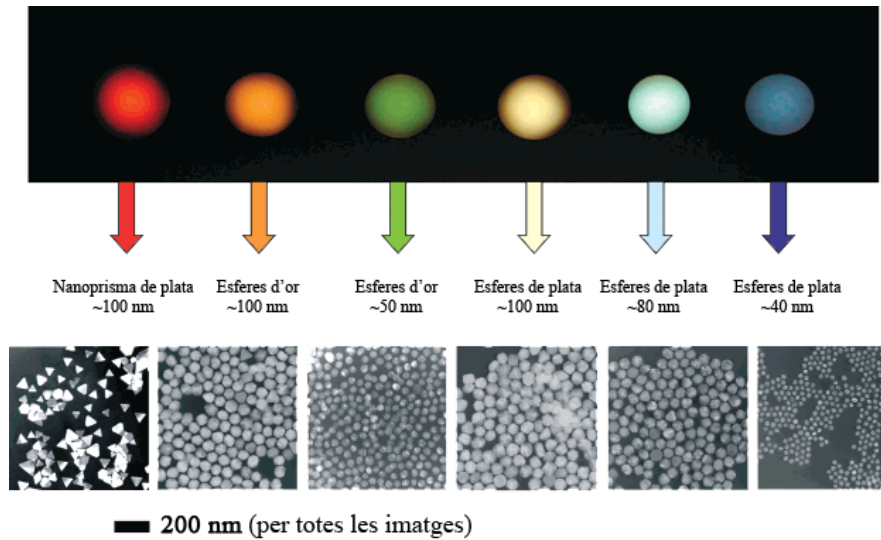


Figura 1.4. Color de les nanopartícules d'or i de plata en funció de la seva mida i geometria.^[19]

En relació a la grandària de les nanopartícules, s'observa que a mesura que la mida de les nanopartícules es redueix, la fracció d'àtoms que es troben a la superfície augmenta (figura 1.5). Aquest increment comporta importants canvis en les propietats del metall. Això és degut a que els àtoms superficials són significativament diferents als de l'interior de la partícula ja que tenen menys àtoms veïns, i per tant, tenen menys enllaços establerts. Com a conseqüència d'aquest fet, els àtoms superficials tenen una major energia lliure, major reactivitat i major mobilitat comparats amb els de l'interior del material. Així doncs, en reduir la mida de partícula la contribució dels àtoms superficials a les propietats de les nanopartícules augmenta causant importants canvis a les propietats del material. Exemples d'aquestes propietats són la disminució de la temperatura de fusió i evaporació i l'augment de la reactivitat, l'elasticitat i la plasticitat dels materials.

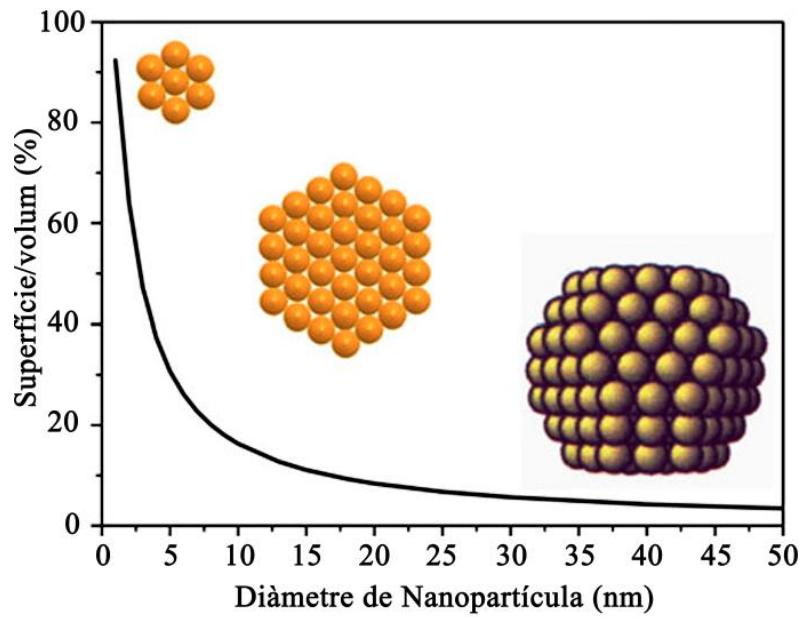


Figura 1.5. Gràfic representatiu de la relació entre la superfície i la mida de nanopartícula.

Concretament, en el camp de la catàlisi heterogènia les nanopartícules juguen, avui en dia, un paper fonamental com veurem més endavant. Tenint present que només els àtoms de la superfície participen en la reacció, en augmentar la fracció d'àtoms superficials del catalitzador també augmentarà l'activitat. Una manera d'augmentar aquests és reduir la mida de partícula (figura 1.6). A més, la reducció de la mida permet que augmenti la fracció d'àtoms que es troben als vèrtexs, a les arestes i a les cares de les nanopartícules (figura 1.7). Els àtoms en aquestes posicions presenten una elevada reactivitat ja que la interacció entre un substrat i la superfície depèn en gran mesura de la seva geometria, i en especial els situats als vèrtexs estaran més exposats a l'acció dels reactius.



Figura 1.6. Representació gràfica de la reducció de l'activitat en augmenta la mida de partícula.^[20]

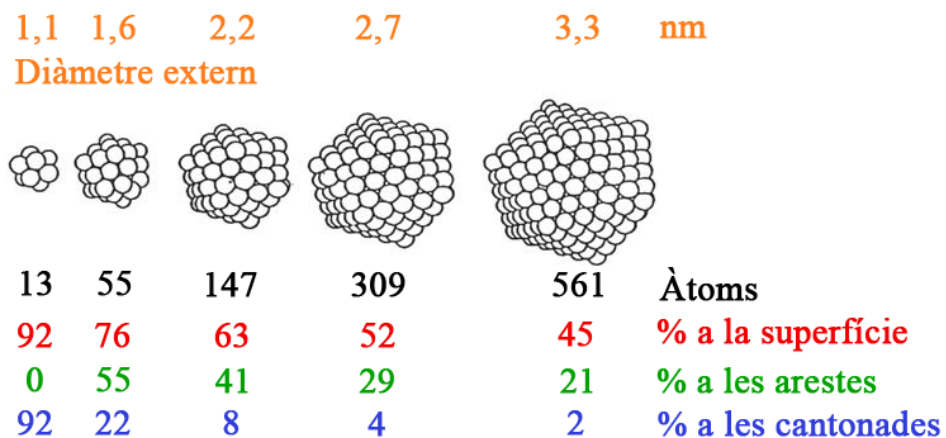


Figura 1.7. Fracció d'àtoms que es troben en la superfície, les arestes i les cantonades en funció del nombre d'àtoms totals.

A part de l'elevada àrea superficial que presenten les nanopartícules, hi ha altres fenòmens que fan variar l'activitat i la selectivitat de les reaccions catalítiques. Entre aquests destaquen els efectes electrònics i els geomètrics derivats de la nanoescala.

Com ja s'ha esmentat, la reducció de la mida de partícula dels metalls condueix a una reducció del nombre de coordinació mitjà dels àtoms respecte al metall en *bulk*. Com a conseqüència d'aquest fet, la densitat electrònica al voltant

del nivell de Fermi disminueix. [21, 22] Un exemple a la bibliografia on s'observa aquest canvi de propietats es troba a l'article de Gan et al^[23] on han observat com varia el caràcter metàl·lic de les partícules de platí dipositat sobre òxid de titani en reduir la mida de partícula. Els autors han pogut veure com en arribar a una mida de partícula de platí de 2 nm aquest ja no presentava el comportament propi dels metalls en termes de càrrega i d'interacció amb altres molècules com el monòxid de carboni.

L'altre factor important a la catàlisi derivat de la nanoescala és la influència de la geometria. La forma que presenta una nanopartícula ve determinada per dos factors. Per una banda, la geometria de la nanopartícula depèn de la minimització de l'energia superficial, per la qual cosa l'esfera és la forma més comuna. D'altra banda, l'estructura de les nanopartícules depèn de la seva interacció amb el suport.^[24] La importància de la geometria es pot observar al treball de Chen et al^[25] on comparen l'activitat de les nanopartícules de pal·ladi en forma de cubs i d'octaedres sent aquests últims significativament més actius en la reacció d'hidrogenació.

1.1.2 Antecedents

No ha estat fins a les últimes dècades quan s'ha desenvolupat la síntesi controlada de nanopartícules i la seva aplicació en la ciència. No obstant això, hi ha constància de l'ús de nanopartícules per a la decoració d'objectes a l'antiguitat. El més famós exemple és la "Copa de Lycurgus" (figura 1.8) la qual data del segle quart a l'antiga Roma i que presenta diferent coloració segons si la llum passa a través de l'objecte o no. Els artesans encarregats d'aquest objecte no sabien que utilitzaven nanopartícules d'or per produir aquest efecte al vidre, però era exactament el que feien en afegir petites quantitats d'or tractat químicament al vidre fos.^[26]



Figura 1.8. Copa Lycurgus il·luminada frontalment (esquerra) o des de darrera (dreta).

Un altre exemple de l'ús de les nanopartícules es troba a les vidrieries de les esglésies. A la figura 1.9 es pot veure una fotografia d'una vidriera de l'església Sainte-Chapelle a París. Gran part del colors que presenta són deguts a la presència de nanopartícules de coure o plata, entre d'altres.^[27] Els artesans de l'època escalfaven i refredaven el vidre de forma controlada canviant la mida de les nanopartícules i en conseqüència el seu color. Per suposat, aquests primers “nanotecnòlegs” no coneixien les bases científiques del procés que duien a terme.

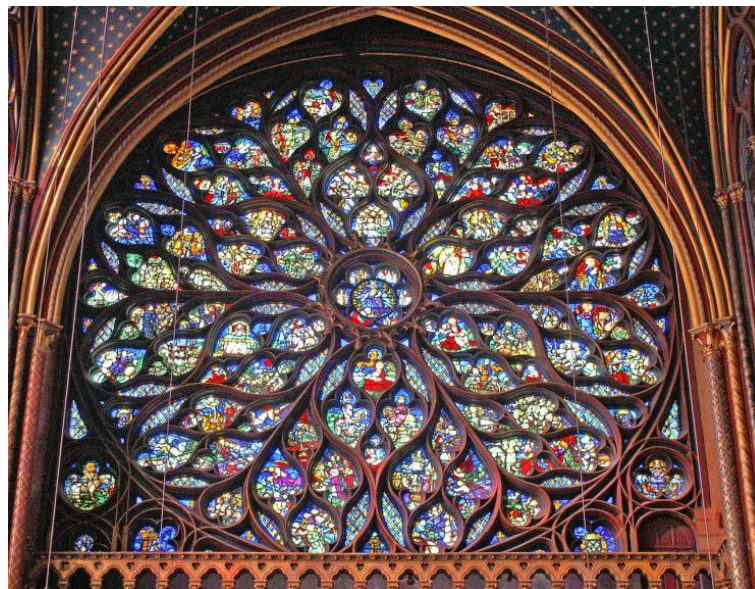


Figura 1.9. Vidriera de Sainte-Chapelle a París on els colors venen donats per nanopartícules de diferents materials i mides.

El primer en sintetitzar una solució col·loïdal estable de nanopartícules d'or va ser Michael Faraday l'any 1857. El procediment que va seguir va ser la reducció de clorur d'or amb fòsfor. A més va poder observar com aquestes presentaven propietats òptiques diferents al metall en *bulk*.^[28] Poc després de la publicació de Faraday, l'any 1861 Thomas Graham va publicar l'estudi sobre el que va batejar com a col·loide i va estudiar la mida dels elements que el formaven.^[29]

Pocs avenços significatius es van produir durant els propers 100 anys. No va ser fins a la intervenció del premi Nobel Richard Feynman a la reunió de l'*American Physical Society* l'any 1959 quan la comunitat científica es va interessar per la nanociència. En aquest discurs titulat "There's plenty of room at the bottom"^[30] (traduït "Hi ha espai de sobra al fons") encoratjava als investigadors a sintetitzar i estudiar la matèria a nanoescala. En aquesta intervenció Feynman assegurava que no hi havia cap motiu físic per el qual no es pogués manipular la matèria "àtom a àtom" i descrivia els futurs reptes als quals els investigadors s'haurien d'enfrontar en aquest camp.

Encara que Feynman va assentar les bases del que seria la nanotecnologia, no es va consolidar fins vint anys més tard gràcies al desenvolupament del microscopi d'efecte túnel (STM). Amb aquest nou microscopi desenvolupat per G. Binnig i H. Rohrer es van poder veure per primer cop àtoms, donant una gran empenta a la recerca en aquest camp.^[31]

Un últim fet a remarcar és el treball fet per Masatake Haruta l'any 1987. Fins a aquesta data l'or es considerava un metall inert i de poc interès per a la química. Aquest fet va canviar quan Haruta va provar d'utilitzar nanopartícules d'or a la reacció catalítica d'oxidació del monòxid de carboni. El que va observar era que el catalitzador presentava molt bona activitat fins i tot a baixa temperatura (200 K).^[32] Aquest estudi demostrava com els metalls nobles es tornaven més reactius en estar nanoestructurats, i obria la porta a la seva aplicació a la catàlisi.

Des de la publicació d'aquests estudis, el nombre d'articles dedicats a la nanociència ha augmentat enormement. A la figura 1.10 es poden veure representats el nombre d'articles publicats amb la paraula "nano" en front de l'any de publicació.

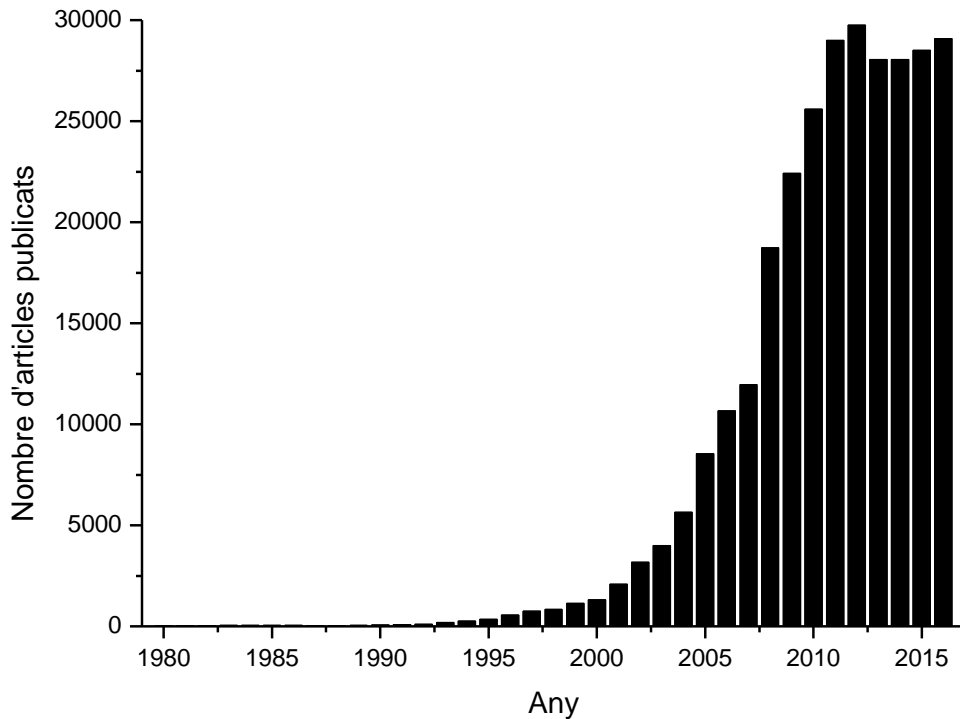


Figura 1.10. Nombre d'articles publicats respecte l'any de publicació en cercar la paraula "nano" (font Scopus).

1.1.3 Síntesi de nanopartícules

La síntesi de nanomaterials es pot dur a terme seguint una gran quantitat de procediments. Aquests es poden classificar en dues categories: processos "top-down" i processos "bottom-up" (figura 1.11).^[33]

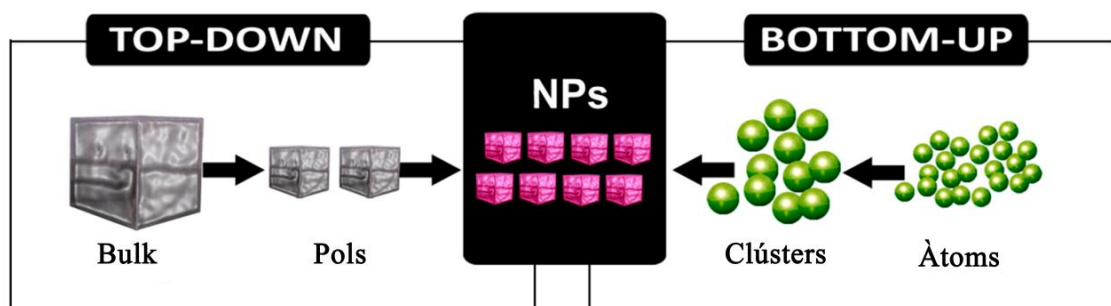


Figura 1.11. Representació esquemàtica dels mètodes químics (bottom-up) i físics (top-down) per a l'obtenció de nanopartícules.

Els processos top-down o mètodes físics consisteixen en la subdivisió dels materials *bulk* fins a l'obtenció de nanopartícules, ja sigui utilitzant processos mecànics o altres tècniques físiques. Aquestes tècniques són les més utilitzades a nivell industrial. Un exemple d'aquests processos és la nanolitografia, la qual és molt utilitzada a la fabricació industrial de circuits integrats miniaturitzats.^[34] El major avantatge d'aquests mètodes és que són fàcilment escalables a nivell industrial. No obstant això, aquestes tècniques permeten molt poc control de la grandària i de l'homogeneïtat.

L'alternativa als processos top-down són els bottom-up o mètodes químics. Aquests consisteixen en l'assemblatge a través de reaccions químiques d'àtoms o molècules fins a formar nanoestructures. En aquests mètodes la producció de nanomaterials és molt més complicada d'escalar a nivell industrial. En canvi, aquestes tècniques permeten major control de la grandària i de la geometria modificant els paràmetres de la reacció, com ara la temperatura o la concentració. Exemples dels processos "bottom-up" més utilitzats són la descomposició tèrmica,^[35] la precipitació en medi bàsic^[36] o la reducció dels precursors amb hidrogen^[37] o hidrazina.^[38]

En estudiar el mecanisme de formació de les nanopartícules als processos bottom-up cal distingir entre dues etapes. Aquestes són la nucleació seguit del creixement dels nuclis fins a formar les nanopartícules definitives.^[39]

La formació de les nanopartícules comença quan la concentració del solut s'incrementa fins a superar la concentració de nucleació. En arribar a aquesta concentració una gran quantitat de nuclis es formen en poc temps. Aquest procés fa baixar la concentració per sota d'aquesta concentració crítica de nucleació. No obstant això, la concentració segueix sent prou elevada com per a que es produeixi el creixement dels nuclis. Aquests creixeran fins a que es consumeixi l'excés de solut.^[40] A la figura 1.12 es pot veure gràficament el procés de nucleació i creixement de les partícules.

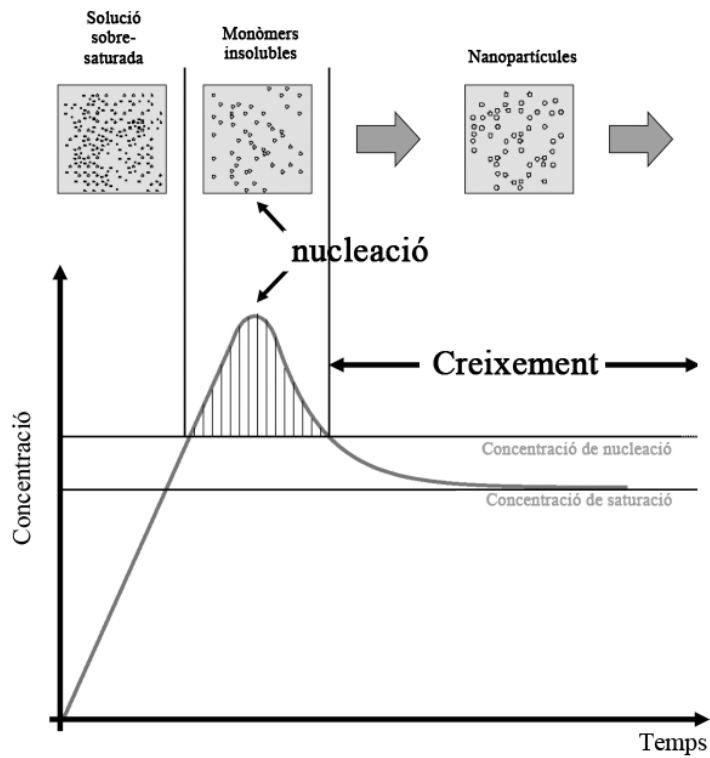


Figura 1.12. Procés de nucleació i creixement en la formació de nanopartícules.^[41]

Per tal d'obtenir les nanopartícules el més homogènies possible s'ha de formar el màxim de nuclis en el mínim temps. D'aquesta manera s'aconsegueix que totes les nanopartícules creixin a la vegada formant nanopartícules més monodisperses. També és important que tots els nuclis formats creixin en un entorn químic i físic similar dins del reactor. Si hi ha variacions s'obtingrà una distribució ample de la mida de les nanopartícules obtingudes.

1.1.4 Tècniques de caracterització

L'objectiu principal de la caracterització de nanopartícules és establir-ne la mida, l'estructura i la composició. La figura 1.13 dóna una visió general de les tècniques més utilitzades per a la caracterització de nanopartícules.^[42]

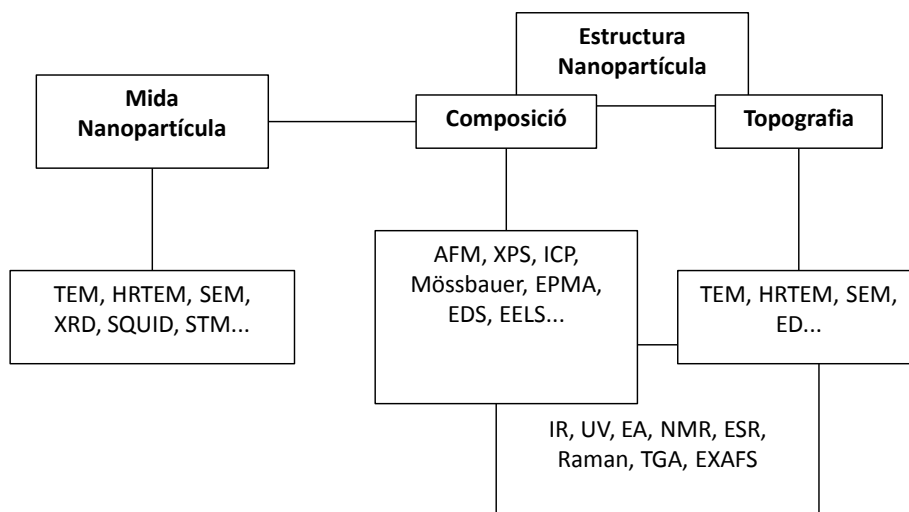


Figura 1.13. Tècniques més habituals en la caracterització de nanopartícules.

La tècnica més utilitzada per a la caracterització de les nanopartícules és la microscòpia electrònica de transmissió (TEM). Aquest tipus de microscòpia proporciona informació visual directa en forma d'imatges en dues dimensions. D'aquestes imatges es pot extreure informació de la mida, la forma, l'homogeneïtat, i la morfologia de les nanopartícules. Altres versions d'aquest tipus de microscòpia són el TEM d'alta resolució (HR-TEM) i el més modern "high angle annular dark field scanning transmission electron microscopy" (HAADF-STEM) que permet obtenir imatges amb resolució atòmica. Un altre tipus de microscòpia electrònica és la de rastreig (SEM) que proporciona imatges en tres dimensions, però la resolució d'aquestes és molt inferior a les obtingudes per transmissió. A la figura 1.14 es pot observar esquemàticament el funcionament així com les diferències entre un microscopi òptic, TEM i SEM.

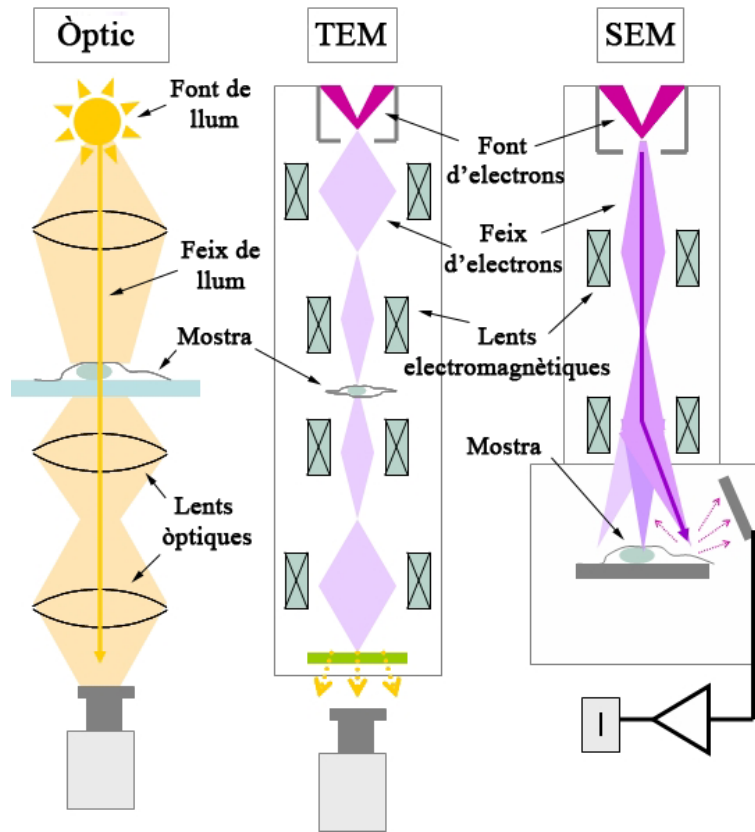


Figura 1.14. Funcionament i diferències entre els microscopis òptic, TEM i SEM.

Tot i ser la tècnica més important per a la caracterització de nanopartícules, la microscòpia electrònica presenta una sèrie de desavantatges. Una d'elles són els canvis que pot produir el feix d'electrons a la mostra. A la bibliografia es troben multitud de casos en els que aquest feix produeix canvis estructurals,^[43] l'agregació de les nanopartícules^[44] o la descomposició de les mostres.^[45] Un altre problema associat a la microscòpia TEM és la limitació que comporta la interpretació d'imatges en dues dimensions de mostres tridimensionals. Un tercer desavantatge és que les imatges mostren un limitat nombre de nanopartícules, el que comporta que aquestes imatges poden no ser representatives de la mostra. Per últim, les mesures de microscòpia electrònica s'han de dur a terme sota condicions d'alt buit, per tant no es possible observar les nanopartícules en solució.

En el cas de voler determinar la mida de nanopartícules inestables al feix d'electrons o recobertes amb lligands orgànics la tècnica més adient és la microscòpia d'efecte túnel (Scanning Tunneling Microscopy, STM) o la microscòpia de forces atòmiques (Atomic Force Microscopy, AFM).

Per tal de determinar l'estructura cristal·lina de les nanopartícules la tècnica més apropiada és la difracció de raigs X en pols (X-Ray Diffraction, XRD). La grandària mínima de cristall detectable és 2-3 nm, la qual cosa fa que es pugui utilitzar en la gran majoria dels casos. D'altra banda, aquesta tècnica permet obtenir tant l'estructura cristal·lina com la perfecció del cristall i el grau de puresa de les nanopartícules. A més, la difracció de raigs X permet obtenir informació de la grandària de les nanopartícules amb força precisió.^[46]

Una altra tècnica útil per a la determinació de l'estructura cristal·lina és la difracció d'electrons. Aquesta tècnica proporciona informació similar a la difracció de raigs X, a més de permetre obtenir aquesta informació per a nanopartícules individuals. A més, té l'avantatge de que els difractogrames es poden obtenir a través de les imatges obtingudes amb el microscopi electrònic de transmissió.

Per a l'anàlisi de la composició de les nanopartícules les tècniques més adients són l'EELS (Electron Energy Loss Spectroscopy) i l'EDX (Energy-Dispersive X-ray spectroscopy). Totes dues tècniques permeten l'obtenció de la composició elemental de les mostres. La principal diferència entre les dues tècniques és que l'EDX s'obté mitjançant un microscopi SEM mentre que l'EELS és una tècnica associada a la microscòpia TEM.

Una altra tècnica relacionada amb l'obtenció de la composició de la mostra és l'espectroscòpia de fotoelectrons emesos per Raigs X (X-ray Photoelectron Spectroscopy, XPS). Aquest tipus d'espectroscòpia permet determinar el percentatge, l'estat d'oxidació i l'estructura electrònica dels àtoms presents a la mostra. Per contra, aquesta té el desavantatge de que és superficial i només permet obtenir informació de fins a 10 nm de la superfície depenent de la densitat de la mostra. Per tant només s'obté informació de les primeres capes d'àtoms i si la nanopartícula està recoberta per una altra substància, com ara un lligand orgànic, les nanopartícules poden no ser detectables. A la figura 1.15 es veu esquematitzat el funcionament d'un equip d'XPS.

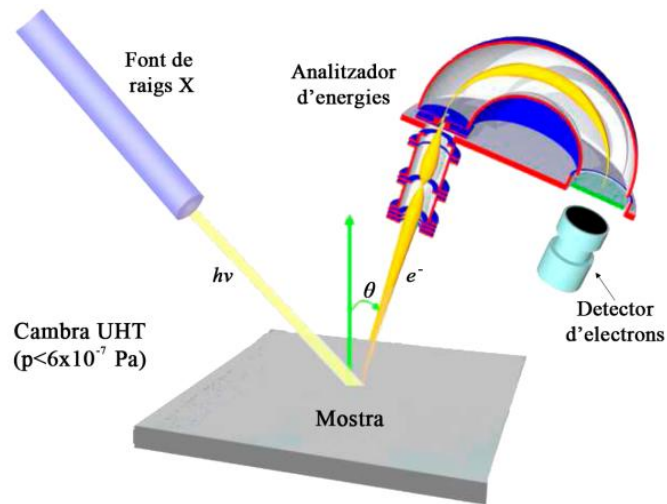


Figura 1.15. Funcionament d'un equip d'XPS.

Les tècniques mencionades donen informació de la composició de la mostra. No obstant això, cap d'aquestes és quantitativa. Per tal d'obtenir valors precisos de la composició elemental de la mostra el més adient és utilitzar l'ICP-oes (Inductively coupled plasma atomic emission spectroscopy). Aquest permet obtenir valors quantitius dels elements que conté una mostra. Tanmateix, per dur a terme l'anàlisi les nanopartícules han de ser completament dissoltes en medi aquós. Un altre desavantatge és que només detecta elements més pesants que el fòsfor, per el que no pot detectar alguns elements ni la matèria orgànica de les mostres. Per tal de detectar carboni, nitrogen, hidrogen i sofre la tècnica més adient és l'anàlisi elemental.

L'espectroscòpia d'Ultraviolat-visible (UV-vis) és especialment efectiva per a la caracterització de nanopartícules de semiconductors i de partícules metàl·liques, sempre que el plasmó de les quals es trobi a aquest rang de longituds d'ona.^[47] Amb aquesta tècnica es pot determinar també la mida de partícula (tant de semiconductors^[48] com de metalls^[49]) i el nivell d'agregació de les mostres.^[50]

1.2 Catalitzadors formats per àtoms aïllats

1.2.1 Introducció

Quan la mida de partícula d'un catalitzador es redueix fins a la nanoescala, la ràtio d'àtoms superficials augmenta notablement. Com a conseqüència, l'activitat del catalitzador es veu incrementada considerablement. El límit on ja no es pot reduir més la grandària i la superfície és la màxima possible és on es troben els catalitzadors formats per àtoms aïllats (single-atom catalyst, SAC).

La reducció de la grandària de les nanopartícules fa augmentar l'energia lliure de la superfície del metall, fent que aquest es torni més actiu a la formació d'enllaços amb altres espècies del medi. En el cas extrem, on es troben els SACs, aquests tenen els electrons de valència molt actius, presenten confinament quàntic i mostren els nivells quàntics separats. L'energia superficial dels àtoms aïllats és extraordinàriament elevada, fet que fa que sigui necessari dipositar-los sobre un suport per tal d'estabilitzar-los. D'aquesta manera s'estableixen interaccions químiques entre els àtoms aïllats i el suport, que fa que els SACs presentin unes propietats catalítiques úniques. La figura 1.16 mostra l'augment de l'energia lliure superficial des del material en *bulk* fins als àtoms aïllats i el paper del suport a la seva estabilització.

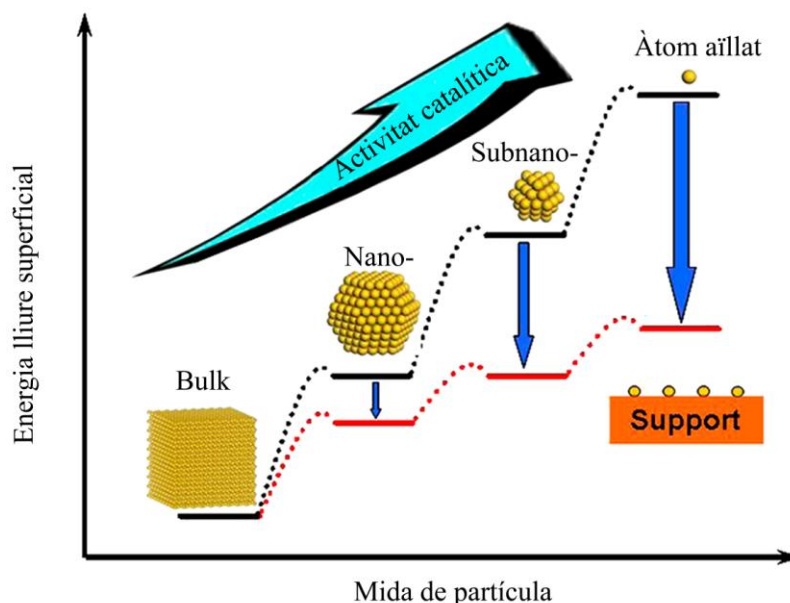


Figura 1.16. Esquema de l'augment de l'energia superficial en funció de la mida de partícula.^[51]

Els SACs ofereixen grans expectatives, ja que suposen una baixada dràstica del preu dels catalitzadors alhora que aquests mostren una elevada activitat i selectivitat. No obstant això, la síntesi d'àtoms aïllats sense la presència d'altres espècies amb una alta concentració per unitat de superfície comporta un gran repte.

1.2.2 Mètodes de síntesi i caracterització

L'estudi de les propietats catalítiques dels SACs requereix dispersar els àtoms a la superfície d'un suport apropiat. Tanmateix, la seva síntesi constitueix un gran repte degut a la tendència d'aquests a agregar-se tant durant la síntesi com en el curs dels tractaments posteriors. A menys que els àtoms tinguin una forta afinitat amb el suport, aquests acabaran formant clústers o nanopartícules. A continuació es citen alguns dels mètodes més utilitzats per a la síntesi de SACs, així com els seus avantatges i desavantatges més importants.

Un primer mètode és el “mass-selected soft-landing”. Aquest consisteix bàsicament en irradiar un metall en “bulk” amb una font d’energia com ara un làser seguit de la selecció de la fracció de la mida adient. Finalment aquests fragments es dipositen sobre el suport seleccionat. A la figura 1.17 es pot veure un esquema del funcionament d’aquest mètode. Aquesta tècnica proporciona excel·lents catalitzadors per a estudis fonamentals a nivell atòmic de la interacció metall-suport i dels efectes de la mida dels clústers en la seva activitat catalítica. Per contra, aquest mètode comporta un cost molt elevat i un rendiment baix. A més, no és apte per al seu ús en suports amb una gran àrea superficial o materials mesoporosos. Aquests fets impedeixen l’ús d’aquesta tècnica a escala industrial.^[52, 53]



Figura 1.17. Funcionament del mètode "mass-selected soft-landing".

Un segon mètode és la síntesi per “leaching” del metall. Aquesta tècnica comença amb la immobilització del metall catalíticament actiu a la superfície del suport. A continuació el catalitzador es tracta amb una solució de cianur de sodi sota corrent d’oxigen en presència d’una base forta per a mantenir el pH alt. Aquest procés és ràpid i selectiu ja que el cianur només reacciona amb les nanopartícules deixant els àtoms aïllats intactes. No obstant, aquest procés només es aplicable a certs suports i metalls, en especial és molt utilitzat per produir SACs d’or. A més, a causa dels aspectes mediambientals no es pot aplicar a gran escala.^[54, 55]

El mètode més viable a escala industrial és la síntesi en fase líquida. Parlant en termes generals, pràcticament qualsevol procediment per dipositar nanopartícules sobre suports a partir de solucions pot ser aplicable per a la síntesi de SACs.^[56] Per contra, els precursors dels catalitzadors poden agregar-se

fàcilment formant nanopartícules durant la síntesi o durant els tractaments posteriors. És per això que en aquests mètodes és especialment important que existeixi una forta interacció metall-suport per evitar l'agregació del metall. Bàsicament, aquests mètodes segueixen la següent seqüència: primer el precursor s'afegeix al suport. A continuació el catalitzador generalment s'asseca i/o es calcina per tal d'incrementar la interacció metall-suport. Finalment, el metall és reduït o activat per a poder ser utilitzat com a catalitzador. Entre els avantatges d'aquests mètodes es troba el fet de que no és necessari l'ús de cap equipament especial i es pot dur a terme en qualsevol laboratori. A continuació s'exposen els procediments més comuns a la síntesi en fase líquida de SACs.

El primer mètode per a la incorporació del metall és la impregnació. En aquest procediment el precursor del catalitzador s'adsorbeix directament a la superfície del suport per el que la interacció precursor-suport resulta crítica. Per tal d'aconseguir una bona dispersió del catalitzador hi ha tres paràmetres a controlar:^[57] el tipus i la concentració del precursor, el pH de la solució i les propietats superficials del suport. Aquesta tècnica té l'avantatge de que és molt simple i s'evita el malbaratament de metalls, però produir SACs uniformement distribuïts i amb quantitats altes de metall és molt complicat.

Un altre tècnica per immobilitzar metall en un suport és la coprecipitació. En aquesta es prepara una solució d'una sal metàl·lica amb el precursor del suport. A continuació s'afegeix una base per tal de precipitar el suport amb el metall en forma d'òxid, hidròxid o carbonat. Aquesta estratègia permet obtenir SACs repartits uniformement per tot el suport que presenten molt poca mobilitat. Aquesta tècnica és molt utilitzada per a formar SACs de metalls nobles sobre òxids metàl·lics.^[58-60] Per contra, presenta l'inconvenient de que una gran part dels àtoms del metall queden a l'interior del suport, no sent accessible pels reactius, i per tant, reduint l'eficiència del catalitzador.

Un tercer procediment és el de deposició-precipitació. Aquest consisteix en dispersar el suport en una solució molt diluïda d'una sal del metall seguit per la precipitació d'aquest mitjançant l'addició d'una base. A la bibliografia s'han trobat molts exemples en els que s'obtenen SACs uniformement distribuïts a la superfície

dels suports,^[61-63] no obstant això, aquest mètode no serveix per aconseguir-los amb una alta càrrega de metall.

La “Strong Electrostatic Adsorption” (SEA) és una tècnica molt utilitzada per a la generació de SACs. Normalment els òxids estan recoberts de grups hidroxils. Dispersant aquests materials en medi aquós podem modificar aquests grups canviant el pH, creant així una certa càrrega electrostàtica superficial. Sota aquestes condicions els ions metàl·lics interaccionen amb la superfície del suport quedant immobilitzats.^[64] Aquest procediment permet aconseguir càrregues relativament elevades de metall, però la distribució dels SACs a la superfície és molt heterogènia.

La immobilització de SACs a la superfície d'un suport també es pot fer mitjançant compostos organometàl·lics. Aquest mètode presenta l'avantatge de que l'estructura d'aquests compostos i el seu comportament són molt coneguts. En aquest mètode els complexos es coordinen a la superfície del suport, normalment als hidroxils, quedant així immobilitzats.^[65, 66] Tot i que amb aquesta tècnica s'aconsegueix un gran control de la síntesi, aquesta aproximació resulta molt difícil d'escalar a nivell industrial.

Es coneixen altres mètodes per a la preparació de SACs,^[67-71] però degut a la seva relativa simplicitat i reproductibilitat els mencionats abans són els més àmpliament emprats.

La caracterització és un dels majors reptes per al desenvolupament dels SACs. Els recents avenços en el camp de la microscòpia han estat claus en el desenvolupament del camp. Actualment algunes tècniques com ara el “Aberration-Corrected Scanning Transmission Electron Microscopy” (AC-STEM) o el “High-Angle Annular Dark-Field STEM” (HAADF-STEM) permeten obtenir imatges directes dels àtoms de la superfície. La informació obtinguda amb aquestes imatges és imprescindible per l'estudi d'aquests catalitzadors.

Com la microscòpia electrònica només permet examinar una petita fracció de la mostra, altres tècniques com ara el “X-ray absorption spectroscopy” (XAS) també poden ser molt útils. No obstant això, aquesta tècnica requereix disposar

d'un sincrotró, cosa que limita el seu ús. D'altra banda, per poder dur-la a terme es requereix d'una concentració de metall més elevada de la que normalment s'obté amb els mètodes de síntesi més comuns.

1.2.3 Suports

Els catalitzadors basats en àtoms aïllats es consideren com la millor manera de treure el màxim profit als escassos i cars metalls nobles. Obtenir dispersions atòmiques sobre un suport és relativament senzill, no obstant això, els factors termodinàmics afavoreixen la seva aglomeració i la formació de nanopartícules. Així doncs la natura de la interacció entre el suport i el catalitzador és crucial ja que, a més de proporcionar estabilitat al catalitzador vers l'aglomeració, també modifica l'estructura electrònica, la càrrega i la coordinació dels SACs. Aquesta interacció metall suport controla d'aquesta manera la dispersió del catalitzador sobre la superfície.

Els àtoms es coordinen amb el suport de forma homogènia sent tots els centres actius idèntics.^[60, 72] La interacció amb el suport provoca propietats electròniques completament diferents a les de les nanopartícules corresponents. Aquesta interacció entre metall i suport és tan crítica que no té sentit parlar de SACs sense mencionar el suport. L'enllaç metall-suport pot ser prou fort com per a que es produeixi una transferència de càrrega que provoqui que els àtoms aïllats tinguin una càrrega positiva.^[54, 73] Els exemples de suports més importants seran exposats a continuació.

Un primer tipus de suport són els metalls. En aquests els àtoms catalitzadors queden envoltat només pels àtoms metàl·lics del suport i completament aïllats entre ells (figura 1.18). A causa de l'efecte sinèrgic entre els dos metalls, aquests SACs presenten geometries i estructures electròniques diferents de les dels SACs ancorats sobre altres suports. Aquest fet fa que aquests catalitzadors presentin activitats i selectivitats diferents de les que s'observen emprant altres suports.^[74] Exemples d'aquests tipus de catalitzadors els trobem per a l'oxidació de la glucosa,^[75] hidrogenació selectiva,^[76-78] i a la reacció d'acoblament d'Ullman.^[79]

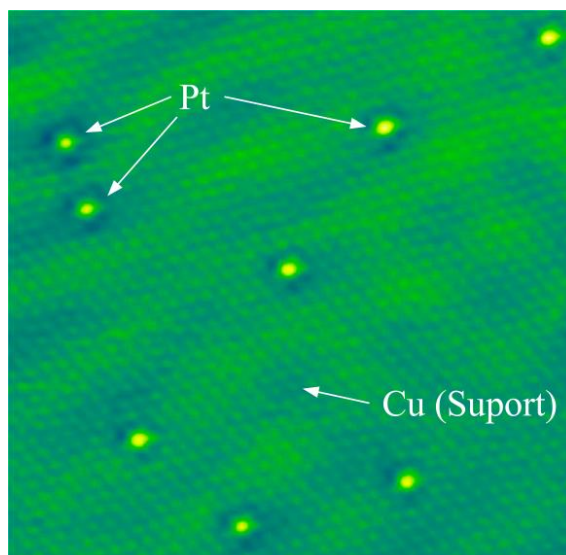


Figura 1.18. Imatge STM d'un catalitzador de SACs de platí sobre coure.^[77]

Un altre tipus de suport molt utilitzat per a la síntesi d'àtoms aïllats són els òxids metàl·lics. Els cristalls d'aquests presenten major diversitat estructural que la que mostren els metalls. Els SACs sobre aquest tipus de suport poden presentar certa càrrega que pot fer variar enormement la seva reactivitat. Un gran rang d'òxids s'han utilitzat com a suport a la bibliografia, la majoria d'ells amb un alt nombre d'estats d'oxidació.

La superfície d'un sòlid es pot considerar com un defecte extens. Els límits del cristall deixen els àtoms de les últimes capes amb esferes de coordinació insaturades. Per aquesta raó, els sòlids tendeixen a adsorbir diferents espècies per tal de compensar, almenys en part, la insaturació a la superfície. En el cas dels òxids metàl·lics, la capa més externa adsorbeixen normalment substàncies provinents de la seva preparació, com ara carbonats o nitrats si bé la substància més comuna a la superfície dels òxids és l'aigua. Aquesta aigua en òxids com la magnetita tendeix a dissociar-se formant grups hidroxils,^[80] els quals permeten coordinar altres espècies com ara alcohols, àcids orgànics o metalls.

Els dos primers catalitzadors basats en SACs suportats sobre òxids van ser de platí i d'or suportat sobre òxid de ceri (CeO_2). Aquests catalitzadors van mostrar una elevada activitat per a la reacció de "Water-Gas-Shift" (WGS). Aquesta inusual activitat va ser atribuïda al caràcter catiònic dels metalls suportats.^[54] Un suport que ha adquirit molta importància en els últims anys és l'òxid de ferro,

especialment des de el 2011.^[60] Això és sobretot degut a les seves interessants propietats magnètiques que s'exposaran més endavant en aquest mateix capítol. Un exemple de l'ús d'aquest suport el trobem a l'article de Lin et al.^[59] en el que suporten àtoms d'iridi sobre aquest òxid. En provar la seva activitat vers la WGS es va veure que la seva activitat era molt superior a la resta de catalitzadors publicats fins al moment. Altres exemples publicats de l'ús d'òxids com a suports són rodi sobre òxid de cobalt (II) per a la hidroformilació de propè,^[81] plata sobre òxid de manganès per a l'oxidació de formaldehid^[82] i el platí sobre òxid d'alumini per a l'oxidació de CO.^[83]

Un grup de suports més recents són els compostos derivats del carboni. Atès que els àtoms metàl·lics sobre els suports de carboni solen ser molt mòbils, cal modificar la superfície per tal de proporcionar punts on s'hi puguin ancorar. El procediment més comú per a obtenir aquests punts és mitjançant el dopatge amb nitrogen, fòsfor, sofre o oxigen, entre d'altres. Un exemple el podem trobar a l'article de Zhang et al.^[84] on han observat que els SACs de platí sobre grafè dopat amb nitrogen oxiden el monòxid de carboni amb una alta activitat catalítica. En aquest grup també es poden incloure els nitrurs de carboni. Aquests presenten una estructura en capes de manera similar al grafit amb molts punts de coordinació periòdicament separats, que donen una alta estabilitat als àtom metàl·lics ancorats. Un exemple son els àtoms de pal·ladi que encaixen als forats de l'estructura i presenten una activitat i una selectivitat elevades en la hidrogenació d'alquins i nitroarens.^[70]

A part d'aquests grups s'han descrit altres suports amb interessants propietats. Un d'ells són les zeolites. En aquests suports els SACs es situen a la superfície ja sigui per atraccions electrostàtiques o coordinats als oxígens de la superfície dels silicats. Les zeolites amb SACs de platí han demostrat ser actius en la ciclació d'aminoalquins.^[85] Altres suports han estat emprats per ancorar SACs, altrament són molt menys comuns a la bibliografia. Alguns exemples són els cianurs de metalls dobles (DMCs)^[86] i els MOFs.^[87, 88]

1.2.4 Estudis catalítics

Un del primers exemples d'estudi de l'activitat catalítica dels SACs es va publicar l'any 2000 per part d'Abbet et al.^[89] En aquest treball els autors van observar que la ciclootrimerització de l'acetilè per a produir benzè era possible amb només un àtom de pal·ladi, en contra del que indicaven els càlculs teòrics. A més, van comprovar que emprant SACs la temperatura necessària per a que es produís la reacció era de 300 K mentre que amb mostres formades per clústers de 7 àtoms la temperatura necessària era de 430 K. Aquests fets es van justificar mitjançant la forta interacció del SAC de pal·ladi amb el suport (òxid de magnesi).

L'any 2005, Böhme i Schwarz^[90] van publicar un review on es recopilaven les reaccions de gasos catalitzades per àtoms i clústers metàl·lics. En aquest treball els autors consideraven els SACs com els millors catalitzadors possibles. Uns anys més tard, al 2011 Thoms et al. van publicar un article on comparaven l'activitat de petits clústers amb la dels SACs veient que aquests últims eren més actius. A més van estudiar l'estabilitat i la mobilitat d'aquests àtoms sobre alguns suports com ara l'òxid de ceri.^[91]

Un últim exemple és el treball realitzat per Zhang i els seus col·laboradors.^[60] En aquest article els autors van estudiar la preparació d'un catalitzador d'àtoms aïllats de platí dipositats sobre òxid de ferro. Aquest catalitzador va mostrar una alta activitat per a l'oxidació de monòxid de carboni. Aquest article cal destacar-lo ja que va introduir formalment el concepte de SAC.

En els darrers anys, s'han publicat molts articles sobre l'activitat catalítica dels SACs. En la majoria de casos aquests catalitzadors, a més d'altres activitats, presenten alta selectivitat i estabilitat degut al fort enllaç dels àtoms metàl·lics amb el suport. A continuació s'exposen alguns exemples que mostren el potencial catalític dels SACs.

Un tipus de reacció catalítica en el que els SACs han mostrat un gran potencial són les reaccions d'oxidació, entre les que destaca l'oxidació preferencial de monòxid de carboni (PROX) en presència d'hidrogen. En aquesta reacció els àtoms aïllats de platí sobre òxid de ferro són entre 2 i 3 vegades més actius que

l'equivalent sub-nanoestructurat.^[60] Un altre exemple és l'oxidació d'alcohols amb pal·ladi sobre alumina on els SACs han resultat ser els més actius en aquesta reacció.^[72] Altres exemples on els SACs han demostrat ser altament actius són l'oxidació de metà,^[92] la del formaldehid^[93] i la del benzè.^[94]

Una altra reacció catalítica on els SACs tenen un paper destacat és en la hidrogenació. Els primers resultats van ser descrits per Xu et al. amb SACs d'or sobre òxid de zirconi. Es va detectar que aquest catalitzador era actiu a la hidrogenació selectiva de 1,3-butadiè i que el seu TOF era diversos ordres de magnitud superior del valor obtingut en treballar amb nanopartícules d'or.^[95] A la bibliografia es poden trobar més exemples d'hidrogenacions, com ara la de nitroarens amb platí sobre òxid de ferro,^[58] la de l'estirè amb pal·ladi sobre coure metàl·lic^[76] i la hidrogenació selectiva de 1-hexí a 1-hexè amb SACs de pal·ladi sobre C_3N_4 (figura 1.19).^[70, 96]

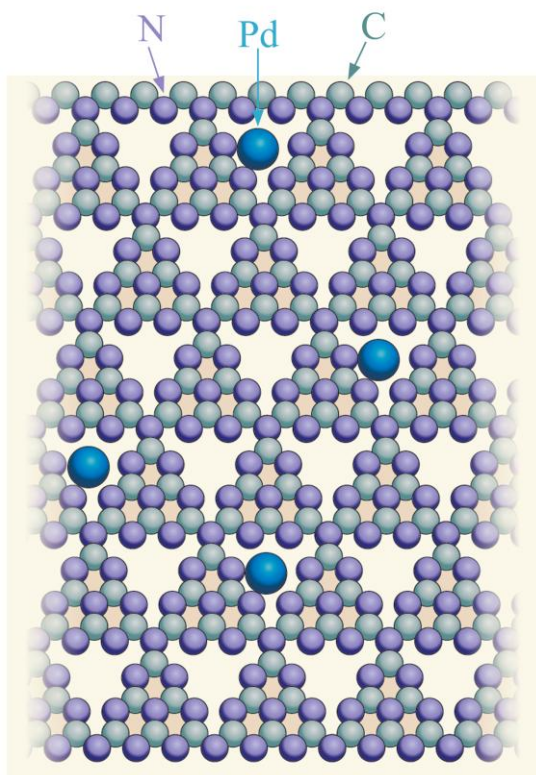


Figura 1.19. Situació dels àtoms de pal·ladi a la xarxa de C_3N_4 .^[96]

En la reacció de "Water-Gas Shift" (WGS) s'ha demostrat que els SACs d'or i platí sobre òxid de silici o òxid de titani, formats mitjançant leaching amb cianur de

sodi són altament actius.^[54, 97] S'observen també bons resultats en la reacció de reformat amb vapor del metanol (methanol steam reformin, MSR). Gu i els seus col·laboradors van aconseguir estabilitzar SACs de platí i d'or sobre la superfície de l'òxid de zinc i varen trobar que l'activitat catalítica a la MSR s'incrementava dràsticament.^[61]

Darrerament s'ha evidenciat que els SACs mostren una activitat notable en reaccions electrocatalítiques. Un exemple és la síntesi electroquímica d'H₂O₂ a partir de l'oxigen gas. Aquesta reacció és de gran interès comercial i depèn directament de la reducció de l'oxigen al càtode. Els SACs de platí permeten dur a terme la reacció amb una alta activitat i selectivitat. Però s'ha de tenir present que, quan dos o més àtoms de platí es troben en contacte la seva selectivitat canvia extraordinàriament. Per exemple, els clústers, a diferència dels SACs, dissocien l'O₂ adsorbit en comptes de formar peròxids, la qual cosa impedeix la formació del producte desitjat.^[98]

Els SACs també s'han utilitzat com a catalitzadors per a trencar electroquímicament els enllaços O-H de l'aigua. Aquesta reacció permet obtenir hidrogen en forma de gas de forma neta pel seu ús com a combustible. El catalitzador més utilitzat és el platí, però resulta molt car i el procés no es rendible. Una alternativa descrita per Fei et al. consisteix en l'ús de SACs de cobalt sobre grafè el qual ha demostrat una elevada activitat catalítica per aquesta reacció.^[99]

Una reacció de gran interès industrial és la reacció de reducció electrocatalítica d'oxigen (oxigen reduction reaction, ORR). Aquesta reacció és de gran importància per a la fabricació de piles de combustible les quals són una alternativa no contaminant als motors de combustió interna. S'han provat múltiples metalls com a catalitzadors per aquesta reacció en forma de SACs com són el cobalt, el ferro i el niobi, tots ells amb bona activitat catalítica.^[100-102]

Altres processos interessants en els que els SACs destaquen per la seva eficiència són la producció fotocatalítica d'hidrogen,^[103] la reacció d'acoblament creuat oxidatiu,^[104] la descomposició d'àcid fòrmic^[105] i la producció de cèl·lules fotovoltaiques^[106] entre moltes altres.

1.3 Nanopartícules de magnetita

1.3.1 Introducció

Uns dels suports més àmpliament emprats per immobilitzar nanopartícules metàl·liques i SACs són les ferrites, entre les quals destaca la magnetita (Fe_3O_4), la qual mostra interessants propietats magnètiques. El seu nom fa referència a una regió de l'antiga Grècia on la seva extracció era molt comuna. Encara que normalment es troba a la natura en forma de petites partícules, també és possible trobar-la en forma de cristalls més grans. Aquests van ser utilitzats des de l'antiguitat per navegants com a brúixola. Petits cristalls d'aquest mineral també es troben en alguns bacteris, així com en el cervell de les abelles i d'alguns ocells, com ara els coloms. Aquests éssers vius utilitzen aquest material per a orientar-se amb el camp magnètic terrestre.^[107]

La magnetita és un dels més de 150 òxids metàl·lics que cristal·litzen en forma d'espinel·la. Aquesta estructura té la fórmula general AB_2O_4 , on A i B són espècies catióniques de diferents metalls o diferents estats d'oxidació del mateix metall. En aquest tipus d'estructures els oxígens formen una estructura de tipus fcc on 1/8 dels forats tetraèdrics i 1/2 dels forats octaèdrics estan ocupats. En una espinel·la normal els cations A^{2+} ocupen els forats tetraèdrics mentre que els B^{3+} ocupen els octaèdrics. No obstant això si els cations A^{2+} tenen una elevada energia d'estabilització del camp cristal·lí, aquest passen a ocupar la meitat dels forats octaèdrics i són substituïts pels cations trivalents (B^{3+}). A aquesta nova estructura se l'anomena "espinel·la inversa" (figura 1.20). La magnetita presenta aquest tipus d'estructura, on la coexistència de Fe^{2+} i Fe^{3+} en els forats octaèdrics és la responsable de les interessants propietats magnètiques del material.^[108]

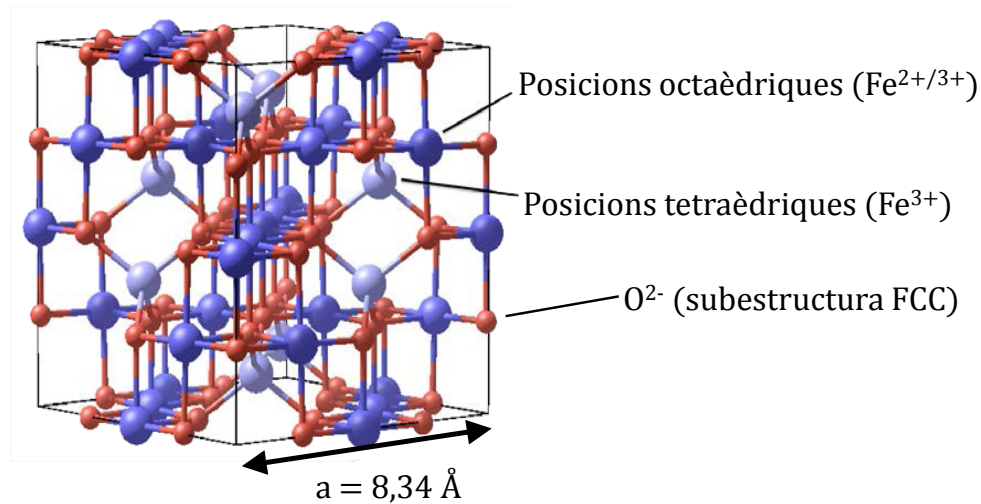


Figura 1.20. Estructura cristal·lina de la magnetita (espinel·la inversa).

1.3.2 Propietats magnètiques

Les propietats magnètiques d'un material depenen dels seus electrons, concretament dels desaparellats que té cada àtom. En funció de la resposta magnètica d'aquests materials es poden classificar en 5 tipus: diamagnètics, paramagnètics, ferromagnètics, ferrimagnètics i antiferromagnètics.

Tots els materials que tenen tots els electrons aparellats presenten una lleugera repulsió al camp magnètic aplicat. A aquest fenomen se l'anomena diamagnetisme. En canvi, quan un àtom té un o més electrons desaparellats i s'aplica un camp extern, el moment magnètic d'aquests electrons s'alineen amb el camp, produint un fenomen anomenat paramagnetisme. Quan el camp magnètic desapareix, els moments magnètics es reorienten a l'atzar desapareixent la resposta magnètica.

La resta de fenòmens es manifesten en acoblar-se els moments magnètics dels electrons desaparellats de diferents àtoms en una molècula o en un cristall. Si l'acoblament es produeix de forma antiparal·lela, el material pot ser ferrimagnètic o antiferromagnètic i presenten respostes magnètiques al camp més febles que els

paramagnets aïllats. En canvi, si s'alineen de forma paral·lela presenten un acoblament de tipus ferromagnètic. Aquest es caracteritza per una resposta magnètica molt més gran que els materials paramagnètics i per la presència d'una magnetització residual un cop eliminat el camp extern, convertint el material en un imant permanent. Un altre valor important per a definir un material ferromagnètic es la seva coercitivitat. Aquest indica la intensitat del camp extern necessari per reduir la magnetització del material a zero.

Un material ferromagnètic en *bulk* com ara el ferro, el cobalt o el níquel tendeixen a minimitzar la seva energia interna dividint-se en dominis magnètics, que són regions en les que els moments magnètics tenen la mateixa direcció i sentit. Aquests dominis estan separats per "domain walls", els quals s'originen al voltant dels defectes presents al material, com ara dislocacions o vacants. Per raons energètiques, a major mida de partícula, major nombre de defectes, i per tant, major nombre de dominis magnètics.

En reduir la mida de partícula, l'estabilitat energètica fa que hi hagin menys defectes, dificultant la formació de nous dominis magnètics. A partir d'una determinada mida (R_{SD}), el material deixa de presentar "domain walls" i passa a estar format per un únic domini magnètic on la mostra es considera uniformement magnetitzada per tot el seu volum.

Si es redueix la mida més enllà del monodomini magnètic s'arriba a una mida crítica (R_{SPM}) per sota de la qual l'energia tèrmica és capaç de fer fluctuar ràpidament l'orientació del sentit de magnetització (figura 1.21). En aquestes condicions es pot parlar de partícules superparamagnètiques. A la taula 1.1 es poden veure valors per al radi crític tant de monodomini (R_{SD}) com superparamagnètic (R_{SPM}) per a diversos materials, així com els seus valors de magnetització de saturació (M_s).

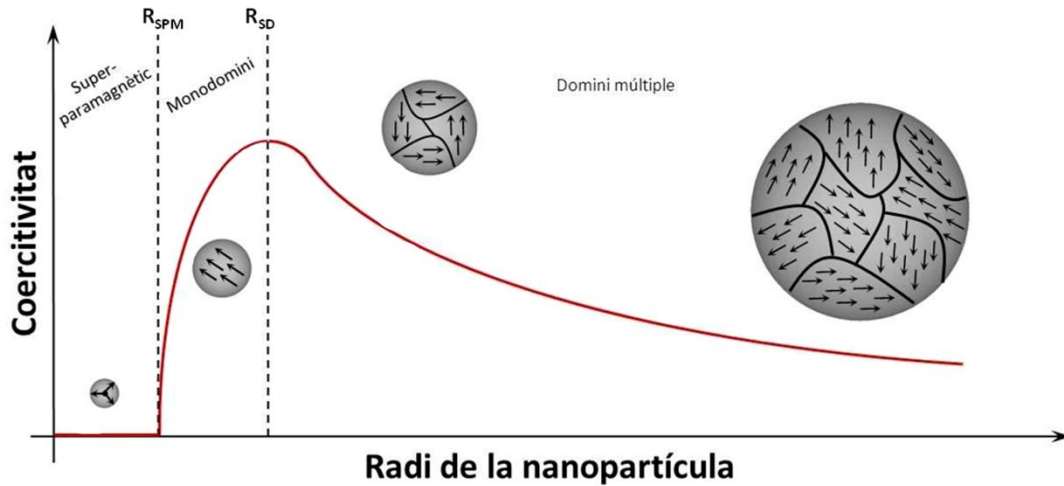


Figura 1.21. Evolució dels dominis magnètics respecte el radi de partícula.

	M_S ($A\ m^{-1}$)	R_{SD} (nm)	R_{SPM} (nm)
Maghemita	$3,8 \times 10^5$	42,5	17,5
Magnetita	$4,8 \times 10^5$	52,7	12,2
Ferro	$1,71 \times 10^6$	8,3	8,0
Cobalt	$1,42 \times 10^6$	56,4	3,8

Taula 1.1. Valors de M_S , R_{SD} i R_{SPM} per a diferents materials.

Observant les corbes d'histeresi (figura 1.22), es pot veure com els elements paramagnètics presenten una magnetització de saturació (M_S) baixa. També s'observa com aquests materials no presenten histeresi i no hi ha magnetització romanent un cop eliminat el camp extern. En el cas dels materials ferromagnètics, les seves propietats magnètiques es manifesten amb una M_S molt més elevada i s'observa la presència d'histeresi i d'una magnetització romanent en eliminar el camp extern. En canvi, els materials superparamagnètics tenen una M_S tan elevada com els materials ferromagnètics i l'absència d'histeresi com en el cas dels materials paramagnètics.

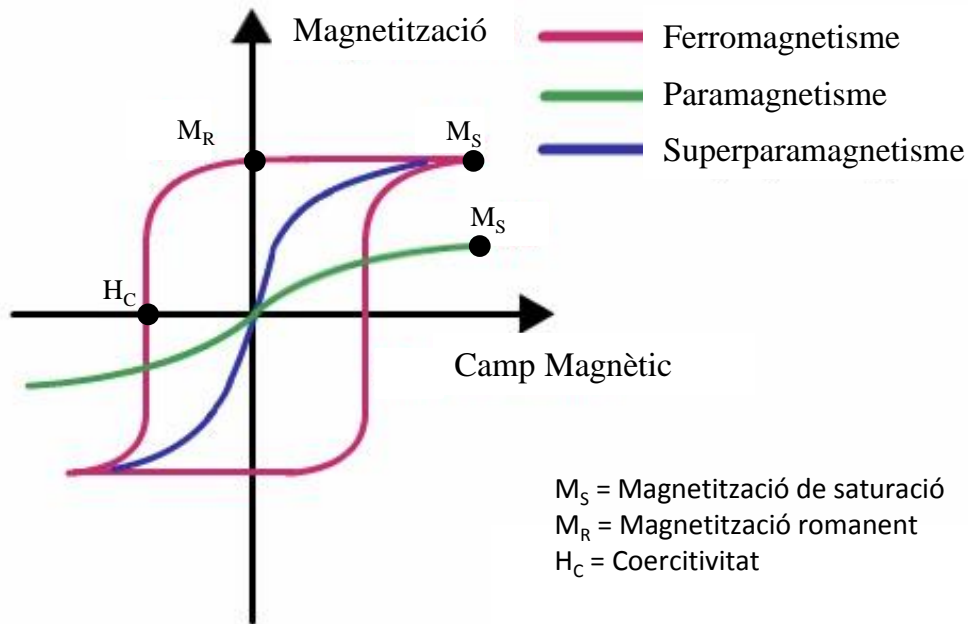


Figura 1.22. Corbes d'histèresi característiques de materials paramagnètics, ferromagnètics i superparamagnètics.

Actualment les nanopartícules superparamagnètiques estan sent molt estudiades per a ser aplicades en múltiples àrees, per exemple com a contrast per a IRM,^[109] administració de fàrmacs,^[110] o tractament per hipertèrmia.^[111]

Una de les àrees on les nanopartícules superparamagnètiques, i en especial la magnetita, tenen major incidència és en la catàlisi, atès que aquests materials es poden utilitzar com a suport de gran quantitat de metalls. Així, una vegada acabada la catàlisi, les nanopartícules es poden separar fàcilment del medi de reacció mitjançant un imant extern (figura 1.23) evitant l'ús de tècniques més laborioses i menys eficients com ara la filtració i la centrifugació.^[112] En eliminar l'imant extern les nanopartícules perden la magnetització ja que aquestes no presenten histèresi evitant així que s'aglomerin i facilitant el reús.^[113] Així doncs no és d'estranyar que aquests materials siguin cada cop més utilitzats per aquesta aplicació.

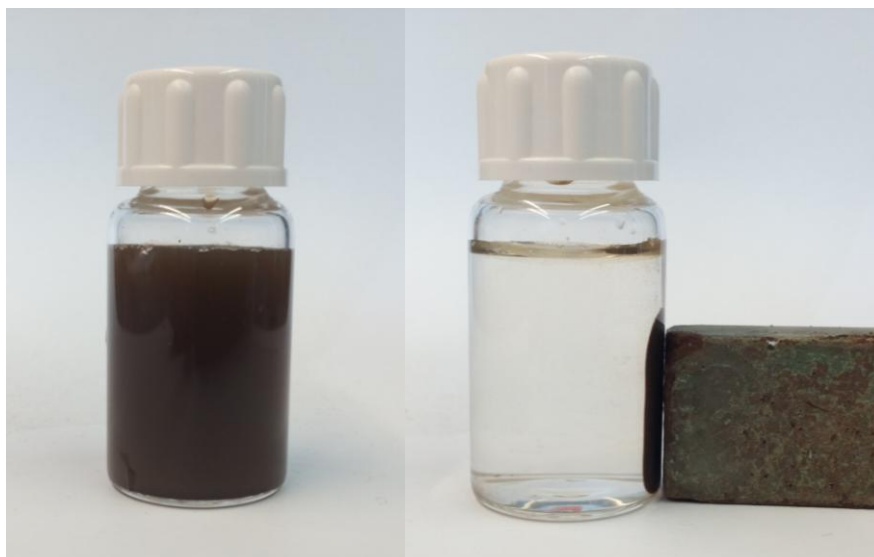


Figura 1.23. Separació de les nanopartícules de magnetita mitjançant un imant extern.

1.3.3 Magnetita en aplicacions catalítiques

Els primers exemples de l'aplicació de sistemes catalítics basats en suports magnètics són de la dècada de 1970. Robinson et al. van publicar un estudi en el que van dipositar els enzims α -quimotripsina i β -galactosidasa sobre òxid de ferro i cel·lulosa. En aquest estudi van veure que l'activitat d'aquests enzims no variava amb la magnetització del suport.^[114]

En l'actualitat es poden trobar molts exemples que utilitzen magnetita com a suport de catalitzadors. Destaquen entre ells aquells on complexos organometàl·lics es coordinen a la superfície de les nanopartícules de Fe_3O_4 . En aquest sentit cal citar el treball realitzat per Gao i el seu equip^[115] on un complex de Pd(II) es coordina a la superfície de la magnetita (figura 1.24 a)) per a dur a terme reaccions d'acoblament de Suzuki-Miyaura, Heck-Mizoroki i Sonogashira obtenint excel·lents rendiments. Jin et al. van dur a terme un estudi similar.^[116] Aquest grup d'investigació va envoltar nanopartícules de magnetita de 20 nm amb una capa de 7 nm d'òxid de silici i sobre aquesta van immobilitzar un complex de pal·ladi (figura 1.24 b)). Aquest autors, van obtenir de nou alts rendiments i alta reciclabilitat per a les mateixes reaccions.

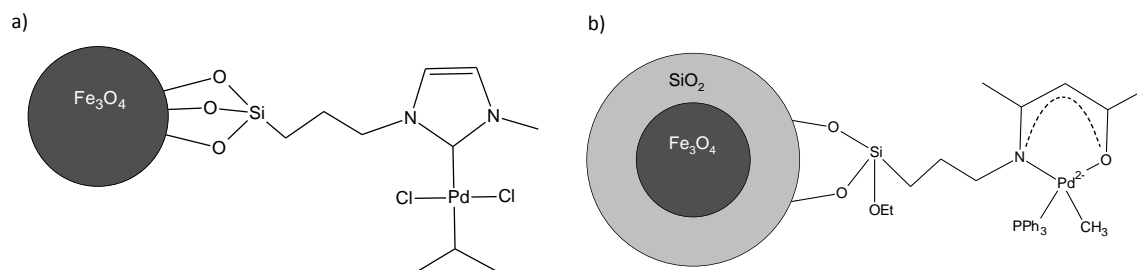


Figura 1.24. Catalitzadors utilitzats per a) Gao^[115] i b) Jin.^[116]

Val la pena també destacar el treball realitzat pel grup de Phan.^[117] En aquest estudi els autors van coordinar cations de pal·ladi a lligands heteroaromàtics immobilitzats prèviament sobre nanopartícules de magnetita d'entre 5 i 10 nm de diàmetre (figura 1.25). En provar aquest catalitzador en la reacció de Sonogashira va resultar ser molt actiu, a més de ser recuperable magnèticament i reutilitzable durant més de 5 cicles sense pèrdua d'activitat.

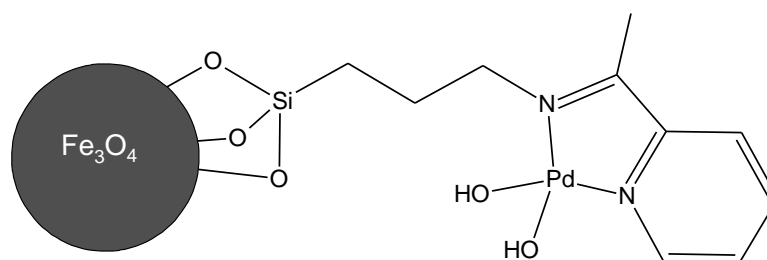


Figura 1.25. Catalitzador utilitzat per Phan i col·laboradors.^[117]

Dos altres estudis importants en el camp són els que van realitzar els grups de Lin i Liu. Aquests investigadors van immobilitzar complexos quirals de ruteni^[118] i de rodi^[119] respectivament (figura 1.26) que van ser utilitzats per a la hidrogenació de cetones aromàtiques. Els dos metalls van mostrar conversions del voltant del 98 % i enantioselectivitats que rondaven el 97 %. Apart d'aquestes altes conversions, els complexos de ruteni van ser reutilitzables durant 15 cicles i els de rodi durant 10 cicles sense pèrdua ni d'activitat ni de selectivitat.

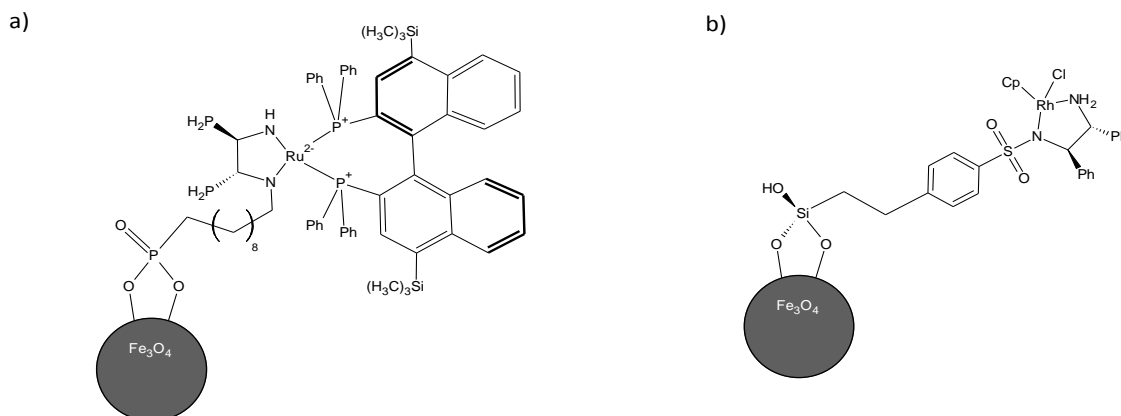


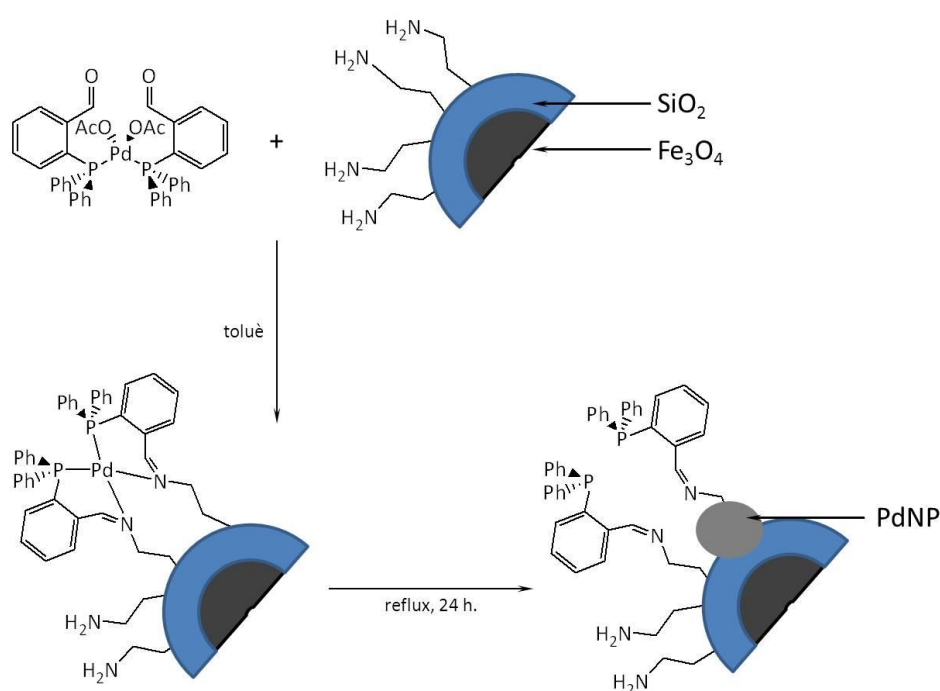
Figura 1.26. Catalitzador utilitzat per a) Lin^[118] i b) Li.^[119]

Deixant de banda els complexos organometàl·lics ancorats a la superfície de la magnetita, es poden trobar un bon nombre d'articles que utilitzen les nanopartícules de magnetita com a suport per a dipositar nanopartícules d'altres metalls.

Per a immobilitzar-los es disposen de dues estratègies. La primera consisteix en la reacció directa entre el precursor metàl·lic (generalment una sal) amb les nanopartícules magnètiques, seguit per a reducció del metall amb tetrahidruroborat de sodi o hidrogen. Aquest mètode és ràpid i senzill, però el control sobre la mida i la morfologia de les nanopartícules metàl·liques obtingudes és molt pobre. Un exemple és el treball publicat pel grup de Glorius et al.^[120] En aquest es descriu la immobilització de nanopartícules de pal·ladi directament sobre la magnetita nua. Posteriorment aquestes nanopartícules metàl·liques han estat modificades amb una molècula quiral. Aquestes nanopartícules van resultar molt actives a la reacció α -arilació asimètrica de cetones amb halurs d'aril amb bons excessos enantiomèrics.

Un segon mètode consisteix en la funcionalització de les nanopartícules de magnetita amb un lligand equipat amb un grup coordinant terminal que permet la coordinació de l'ió metàl·lic, el qual finalment es redueix amb l'ajut d'un agent apropiat. Aquest mètode és el més utilitzat a la bibliografia ja que el control sobre la mida i l'homogeneïtat de les nanopartícules metàl·liques formades és millor.

En aquesta línia destaca el treball de Rossi i col·laboradors.^[121] Els autors descriuen la síntesi de nanopartícules de pal·ladi d'entre 3 i 4 nm sobre la superfície de nanopartícules de magnetita d'uns 10 nm, prèviament recoberta amb òxid de silici. Aquest sistema catalític es va assajar en la reacció d'acoblament creuat de Suzuki. Aquest treball destaca perquè proposen per primera vegada una estratègia per la formació i immobilització de nanopartícules metàl·liques mitjançant un lligand (o "linker") (esquema 1.1). A més, van veure que amb un lligand estabilitzador el catalitzador és reutilitzable durant més cicles, atès que el lligand evita la degradació de les nanopartícules.

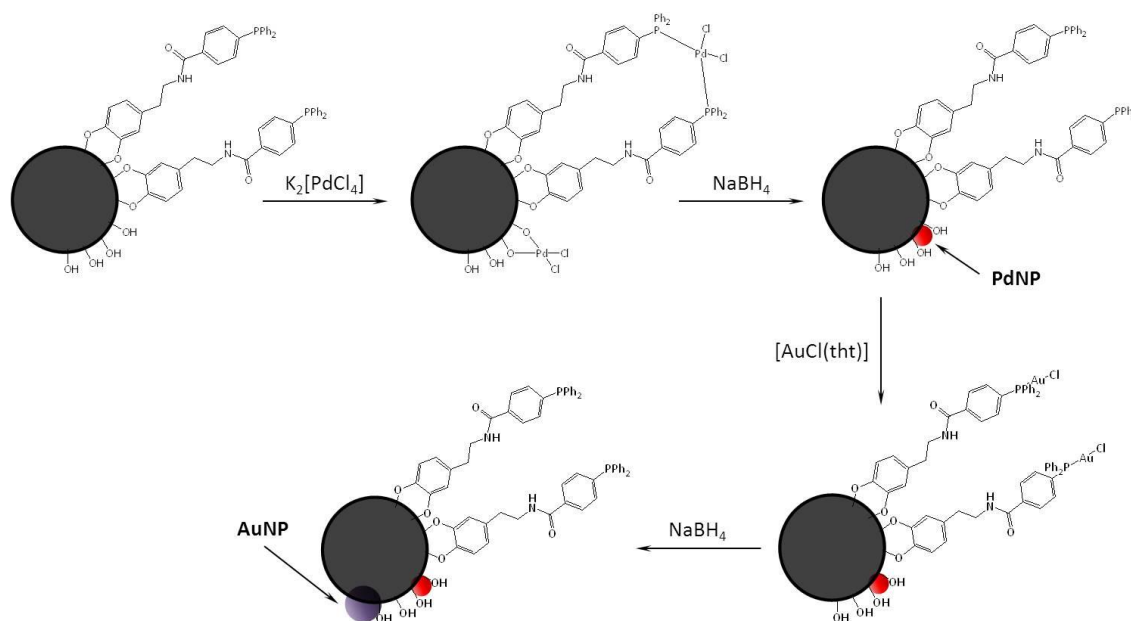


Esquema 1.1. Obtenció del catalitzador descrit per Rossi i col·laboradors

Gairebé al mateix temps, el grup de Li i Ma van immobilitzar pal·ladi en forma de nanopartícules d'uns 9 nm de diàmetre a la superfície de la magnetita. La síntesi d'aquestes nanopartícules es va dur a terme mitjançant un lligand amina amb el que s'havia funcionalitzat el suport d'òxid de ferro. Aquestes nanopartícules es van utilitzar com a catalitzadors en la reacció de Heck-Mizoroki fent ús de diferents bromobenzens substituïts i alquens, i es van obtenir conversions al voltant del 95 % després de més de vuit cicles catalítics.^[122]

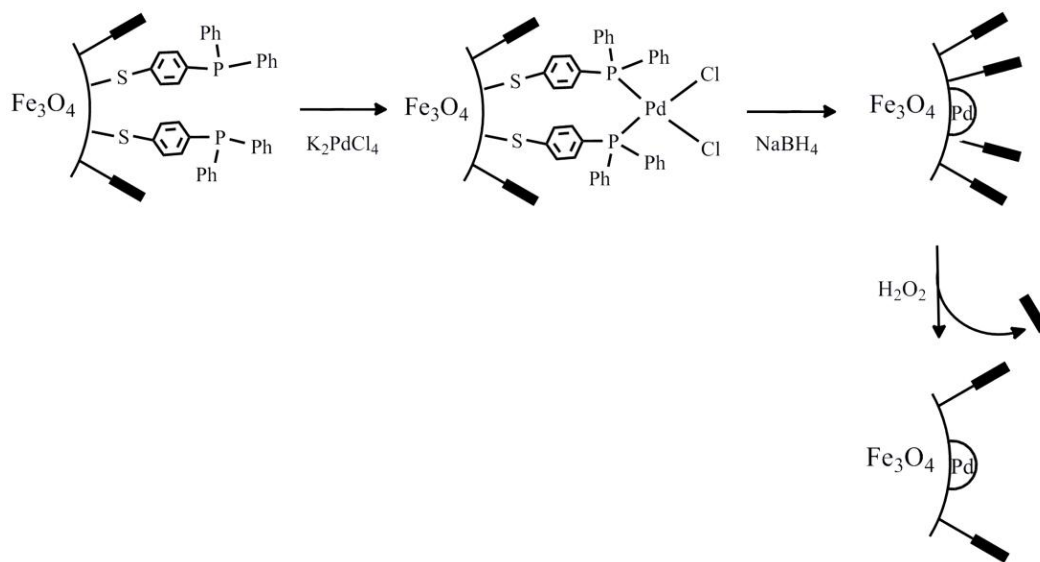
Un altre estudi rellevant és el fet per Varma i col·laboradors.^[123] Aquest equip va publicar un article en el que immobilitzaven nanopartícules de pal·ladi sobre nanoestructures de magnetita i s'empraven com a catalitzadors de reaccions d'acoblament de Heck-Mizoroki, Suzuki-Miyaura i Sonogashira. Poc després els mateixos autors varen publicar un article en el que es dipositava ruteni sobre la magnetita.^[124] L'eficiència del catalitzador es va posar de manifest en les reaccions d'hidrogenació d'alquins i de transferència d'hidrogen a carbonils. Per totes dues reaccions els autors van obtenir unes conversions elevades, les quals es van mantenir per sobre de 3 cicles.

Recentment, el nostre grup de recerca ha desenvolupat diversos catalitzadors utilitzant nanopartícules de magnetita com a suport. En un primer treball González de Rivera^[125] va dipositar nanopartícules de pal·ladi, or i/o rodi sobre la magnetita mitjançant un lligand fosfina terminal (esquema 1.2). En provar les propietats catalítiques d'aquestes nanopartícules en el procés de reducció del 4-nitrofenol i en el d'hidrogenació es va observar que la interacció entre els dos metalls milloraven significativament les propietats catalítiques.



Esquema 1.2. Procediment seguit per González de Rivera per a la preparació dels catalitzador bimetal·lics de Pd i Au sobre magnetita.^[125]

Seguint aquesta línia, el nostre grup va publicar l'estudi elaborat per Guarnizo^[126] en el que es va preparar un catalitzador de pal·ladi dipositat sobre magnetita mitjançant un lligand fosfino terminal ancorat al suport a través d'un grup tiol. Un cop immobilitzat el pal·ladi, el lligand va ser eliminat amb una solució de peròxid d'hidrogen (esquema 1.3). En aquestes condicions, les nanopartícules resultants van mostrar una excel·lent activitat catalítica.



Esquema 1.3. Procés sintètic seguit per Guarnizo.^[126]

A la bibliografia es pot observar com existeix un creixent interès en l'ús de suports magnètics (i especialment magnetita) en catàlisi. A la seva superfície s'han aconseguit suportar tant nanopartícules metàl·liques com complexos de metalls i lligands orgànics catalíticament actius. D'altra banda la seva estabilitat i la facilitat de recuperació del medi de reacció mitjançant un imant extern fa viable l'aplicació d'aquests suports a escala industrial.

Capítol 2.

Objectius

2

Objectius

Aquesta tesi doctoral es va iniciar en el grup de recerca de "*Dendrímers i polígons moleculars*" del departament de Química Inorgànica de la Universitat de Barcelona. Aquest grup disposa de prop d'una dècada d'experiència en el camp de les nanopartícules i en l'estudi de les seves propietats catalítiques. En els últims anys aquesta línia de recerca s'ha centrat en l'estudi de les nanopartícules metàl·liques suportades sobre magnetita degut a la seva facilitat de separació mitjançant un imant extern, facilitant enormement el reciclatge del catalitzador.

En els últims anys ha augmentat significativament l'interès per l'estudi dels catalitzadors formats per àtoms aïllats (SACs). En aquesta tesi s'ha estudiat la síntesi i l'activitat catalítica tant dels SACs com de les nanopartícules de pal·ladi dipositats sobre nanopartícules de magnetita. Per tal de realitzar aquest estudi es van establir els següents objectius:

1. Sintetitzar i caracteritzar nanopartícules de pal·ladi de diferents mides sobre magnetita.
2. Sintetitzar i caracteritzar SACs de pal·ladi sobre magnetita.
3. Estudiar el comportament catalític tant dels SACs com de les nanopartícules en diferents reaccions:
 - Reducció de 4-nitrofenol
 - Acoblament creuat de Suzuki-Miyaura
 - Hidrogenació d'estirè
4. Estudiar la influència de les fosfines i les amines en la immobilització del pal·ladi sobre la magnetita.
5. Estudiar les propietats catalítiques dels SACs de pal·ladi a la reacció d'hidrogenació de CO₂ sobre diferents suports basats en òxids metàl·lics.

Així doncs s'ha estructurat la tesi de la següent manera:

En el capítol 1 s'endinsa al lector en el món de la nanociència i s'introdueix en el concepte de SACs.

En el capítol 3 es recull la síntesi i la caracterització dels diferents catalitzadors amb els que s'ha treballat.

En el capítol 4 s'exposen els assajos catalítics realitzats amb les diferents mostres.

En el capítol 5 es descriu la utilització de diferents fosfines i amines que s'han utilitzat com a intermedis per a la síntesi de nanoestructures de pal·ladi i s'estudia les seves propietats catalítiques.

En el capítol 6 es recullen els resultats obtinguts en utilitzar els SACs de pal·ladi com a catalitzador en la reacció d'hidrogenació de CO₂.

En el capítol 7 s'exposen les conclusions a les que s'ha arribat en aquesta tesi.

Finalment, en el capítol 8 es descriuen detalladament tots els processos experimentals que s'han dut a terme.

Capítol 3.

Immobilització d'àtoms aïllats i
nanopartícules de Pd

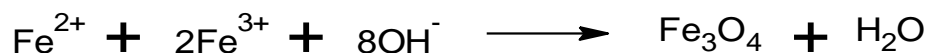
3

Immobilització d'àtoms aïllats i nanopartícules de Pd

3.1 Nanopartícules de magnetita

3.1.1 Síntesi

A la bibliografia es troba una gran varietat de mètodes per la síntesi de nanopartícules de magnetita. Entre aquests destaquen les reaccions hidrotermals^[127], microemulsions^[128], reaccions sonoquímiques^[129], síntesis electroquímiques^[130], hidròlisi i termòlisi de precursors^[131], síntesis per injecció de gasos^[132], síntesis per electrospray^[132] i síntesis sol-gel^[133] entre altres, però el més àmpliament emprat és la coprecipitació de sals de ferro (II) i (III) en medi bàsic. Això és degut a que és un mètode molt ràpid, econòmic, net amb el medi ambient i s'obtenen nanopartícules petites i homogènies. La reacció que es produeix es representa a l'esquema 3.1.



Esquema 3.1. Síntesi de Fe_3O_4 .

Tot i que la síntesi de magnetita per coprecipitació en medi bàsic es coneix des de fa més d'un segle y mig^[134], la primera síntesi controlada per produir nanopartícules la va descriure R. Massart el 1981^[135]. En el seu article, Massart descriu l'obtenció d'aquestes nanopartícules segons el pH, medis de reacció i l'ús de diferents lligands estabilitzadors. En aquesta reacció hi ha dos elements crucials: la proporció entre ions de Fe(III) i Fe(II) i el pH assolit a la reacció. Per aconseguir magnetita, és important disposar d'una proporció de Fe(III)/Fe_{total} de 0,66 ja que és la relació que condueix a la formació del Fe_3O_4 . D'altra banda, el pH és un altre factor important a controlar. Com es veu a la figura 3.1 aquesta fase d'òxid de ferro es forma entre pH 8,5 i 12. També es pot observar a la figura com en canviar aquests dos paràmetres la fase formada és diferent, per tant el control d'aquests paràmetres és crític. La temperatura, en canvi, no és un factor tan decisiu com els altres dos ja esmentats^[136].

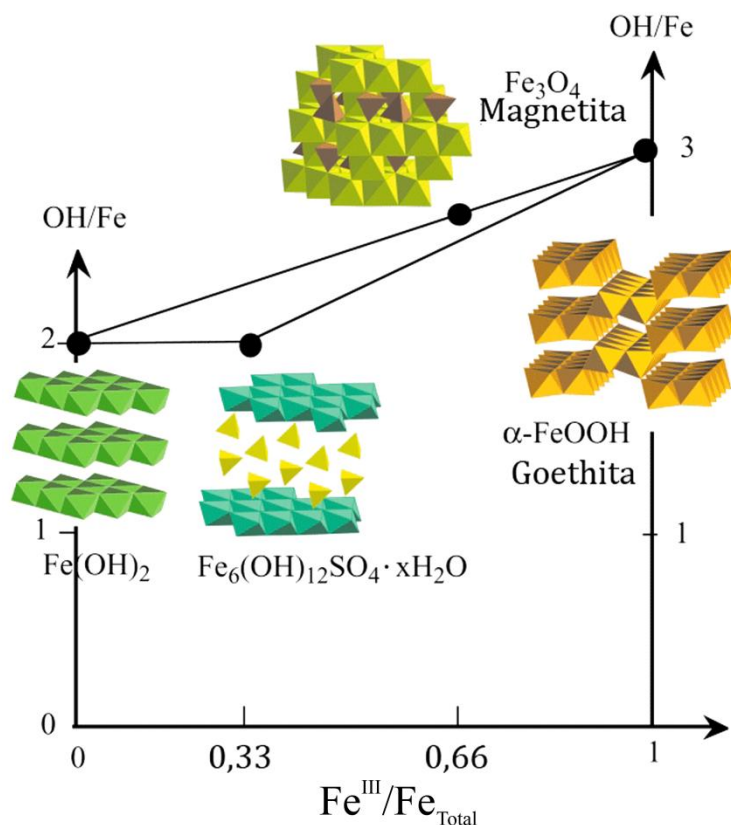


Figura 3.1. Representació de les fases formades en solució en funció de la composició i de fracció de Fe^{+2} en el sistema.

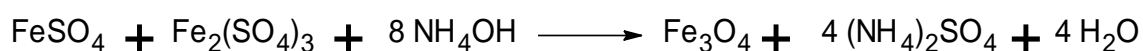
En resum, la síntesi de la magnetita requereix temperatura ambient, una relació $\text{Fe(III)}/\text{Fe}_{\text{total}}$ de 0,66 i un pH de 10.

En sintetitzar les nanopartícules, els ions hidròxid s'adsorbeixen a la superfície donant una càrrega superficial negativa. Sobre aquesta superfície es situa el contraïó de la base, creant repulsions electrostàtiques entre nanopartícules i evitant que s'aglomerin. Així doncs, la base escollida té un paper crític en la síntesi d'aquests compostos. La base més utilitzada a la bibliografia és l'hidròxid d'amoni. L'ús d'aquesta base proporciona nanopartícules d'entre 10 i 15 nm molt estables front l'aglomeració.

Encara que la fase formada és clarament magnetita, aquesta és sensible a l'oxidació formant maghemita (Fe_2O_3). Aquesta tendència a l'oxidació és molt més ràpida a les nanopartícules que al material en *bulk* degut a la gran relació superfície / volum. L'oxidació d'aquestes nanopartícules es pot produir amb

l'oxigen de l'aire o per acció de bases o d'àcids, sent aquests dos últims més ràpids. No obstant això, aquest canvi de fase és força lent i encara més si es conserven les nanopartícules a baixa temperatura i sota nitrogen.

En aquest treball s'ha seguit el procediment descrit per Polshettiwar i Varma el 2009^[137]. Aquest mètode es basa en la precipitació de magnetita a partir de la reacció d'una dissolució de sulfats de ferro (II) i (III) i una solució aquosa d'hidròxid d'amoni (esquema 3.2).



Esquema 3.2. Síntesi de magnetita descrita per Varma i Polshettiwar mitjançant hidròxid d'amoni com a base.

Per preparar les nanopartícules, es dissol $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ i $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ en relació molar per assolir una relació de $\text{Fe(III)}/\text{Fe}_{\text{total}}$ de 0,66. Una vegada dissolts, s'addiciona una solució aquosa d'hidròxid d'amoni al 25 % en pes fins arribar a pH 10 moment en el qual ja es forma la magnetita. A continuació s'escalfa una hora a 50 °C per tal d'homogeneïtzar la mida de les nanopartícules. Posteriorment, es netegen amb aigua mitjançant l'ajut d'un imant extern fins a que la solució assoleix pH 7. Per últim, s'assequen al buit escalfant a 60 °C. Un cop finalitzat el procés, s'obtenen les nanopartícules de magnetita en forma d'una pols negra brillant.

3.1.2 Caracterització

L'espectroscòpia d'infraroig llunyà, també conegut per les sigles FIR (Far InfraRed), és una tècnica senzilla, ràpida i econòmica per a caracteritzar tant la composició com la fase cristal·lina de les nanopartícules d'òxid de ferro. Amb aquest mètode distingir la magnetita de la maghemita és relativament senzill ja que la maghemita presenta un major nombre de bandes (figura 3.2).^[138]

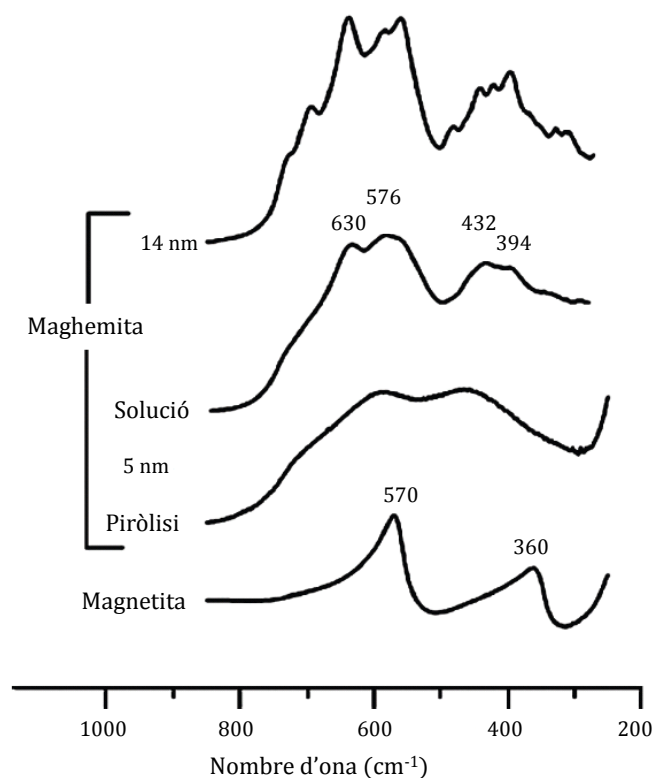


Figura 3.2. Espectres d'infraroig de la magnetita i la maghemita.

Així doncs per caracteritzar les nanopartícules sintetitzades i comprovar l'estabilitat es va enregistrar l'espectre d'infraroig a zones de baixa energia (400-700 cm^{-1}) de les nanopartícules obtingudes. També s'ha enregistrat l'espectre d'una mostra de les mateixes nanopartícules després de ser deixades durant 3 dies a 100 °C a l'aire. Els espectres es poden observar a la figura 3.3.

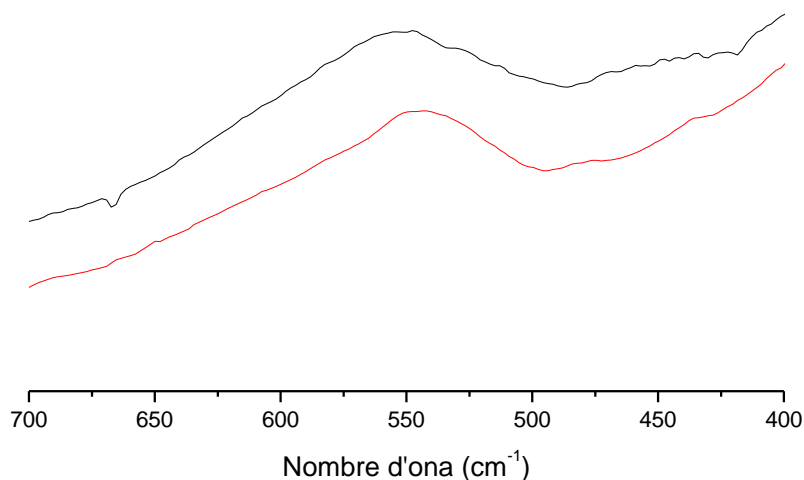


Figura 3.3. Espectre d'infraroig obtingut de la mostra acabada de preparar (en negre) i després de ser sotmesa a 100 °C durant 3 dies (en vermell).

Es pot veure com l'espectre només presenta una banda a la franja de l'infraroig llunya al voltant de 550 cm^{-1} que correspon al "stretching" de l'enllaç Fe-O. La presència d'una única banda ens indica que totes dues mostres estan formades per la mateixa fase. Comparant els espectres amb la informació trobada a la bibliografia (figura 3.2) es pot afirmar que les nanopartícules són de magnetita. D'altra banda el fet que la fase no hagi canviat després de ser sotmeses a 100 °C a l'aire ens indica que les nanopartícules són estables.

La difracció de raigs X és la tècnica més precisa i inequívoca per determinar la fase cristal·lina d'un sòlid. Per corroborar que la fase cristal·lina de les nanopartícules acabades de preparar era magnetita es varen portar dues mostres a analitzar: una de nanopartícules acabades de preparar i l'altre després d'haver estat exposada a l'aire a 100 °C durant 3 dies per comprovar l'estabilitat de les nanopartícules. Els espectres obtinguts es poden veure a la figura 3.4.

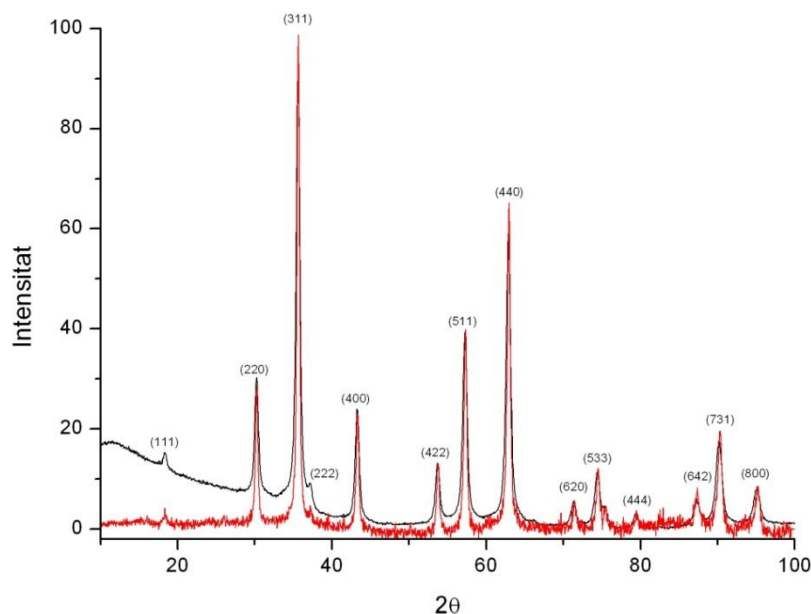


Figura 3.4. Diffractograms de raigs X de les nanopartícules acabades de preparar (negre) i després de ser sotmeses a l'aire i a temperatura (vermell).

A partir dels diffractograms podem confirmar que la fase formada és la magnetita ja que presenta els pics de difracció més intensos a 2θ de $30,077$ (220), $35,426$ (311), $43,054$ (400) i $53,412$ (422) (segons els patrons de la PDF). S'observa també que es manté inalterada després del tractament a 100 °C ja que els diffractograms no han presentat cap canvi significatiu.

La microscòpia electrònica de transmissió és una tècnica bàsica per conèixer la mida, l'homogeneïtat i la morfologia de les nanopartícules. Mitjançant aquesta tècnica, s'ha pogut determinar que el diàmetre de les nostres nanopartícules d'òxid de ferro és de $12,4 \pm 1,0$ nm havent examinat més de 200 nanopartícules. Aquestes xifres indiquen que les nanopartícules són petites i homogènies. Pel que fa a la morfologia, es pot apreciar que les nanopartícules són aproximadament esfèriques. A la figura 3.5 es poden veure dos exemples de les micrografies obtingudes i l'histograma de la mida de les nanopartícules.

A partir de les imatges obtingudes, s'ha pogut obtenir l'espectre de difracció d'electrons, amb el qual s'ha vist que la fase cristal·lina de les nanopartícules és magnetita, coincidint amb les altres tècniques ja esmentades.

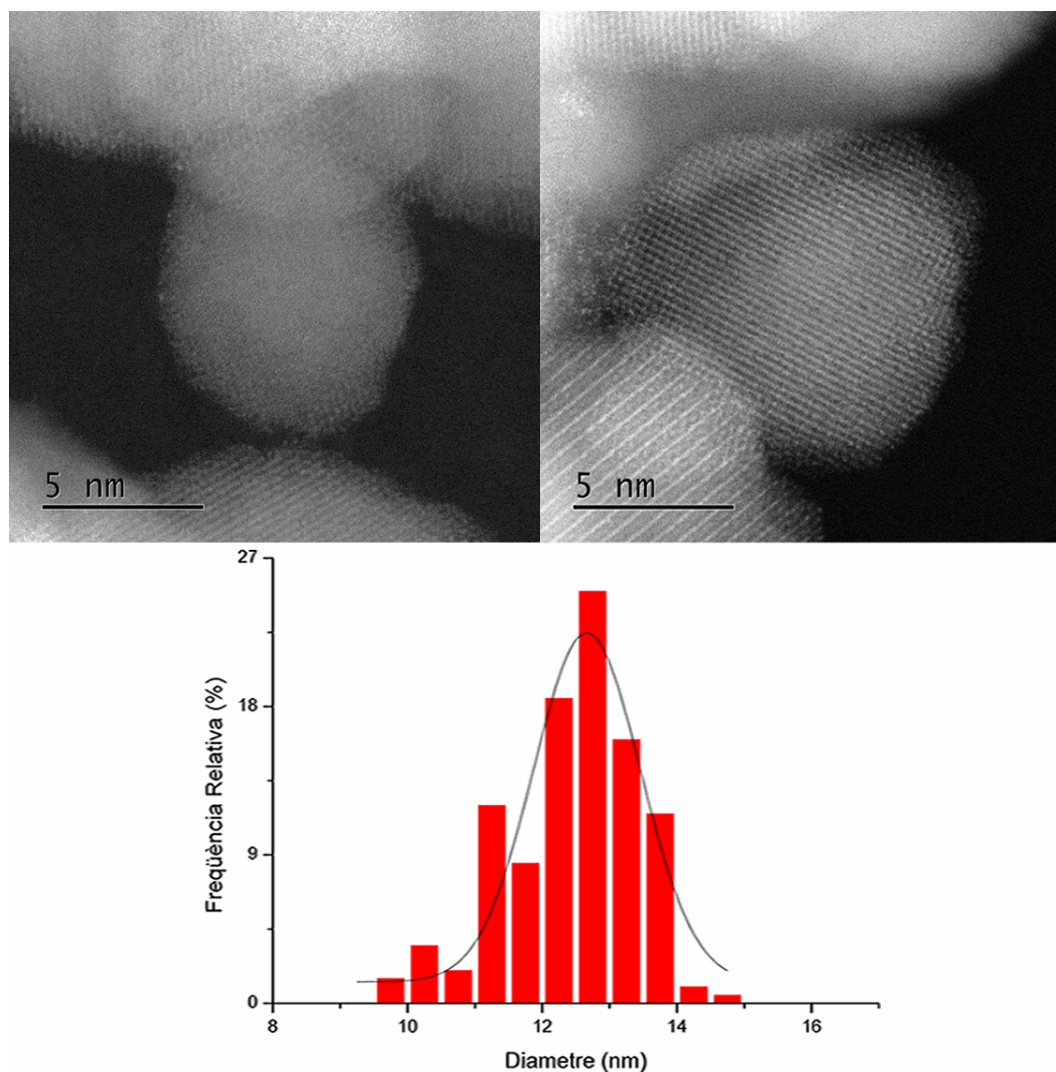


Figura 3.5. A la part superior s'observen dues micrografies representatives de la magnetita. A la part inferior es troba l'histograma de mides de les nanopartícules.

El comportament de les nanopartícules davant d'un camp magnètic és crucial en el procés de recuperació de les nanopartícules del medi de reacció. Per estudiar aquest comportament s'ha enregistrat el cicle d'histèresi de la nostra mostra mitjançant un SQUID (Superconducting Quantum Interference Devices).

Al gràfic obtingut (figura 3.6) es pot observar una alta magnetització davant del camp magnètic. Per un altra banda, es pot veure que no presenta histèresi. Això indica que aquestes nanopartícules són superparamagnètiques. El fet que presenti aquest fenomen permet separar les nanopartícules del medi de reacció mitjançant un imant extern, i en no presentar magnetització romanent, evita que les nanopartícules s'aglomerin un cop retirat l'imant, fent-les aptes per al reciclatge del catalitzador.

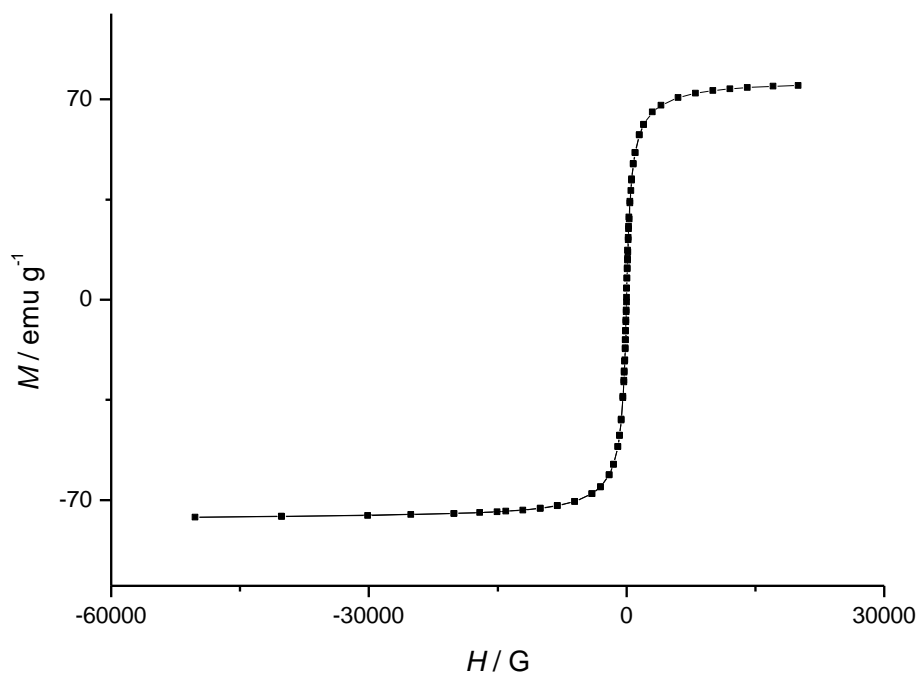
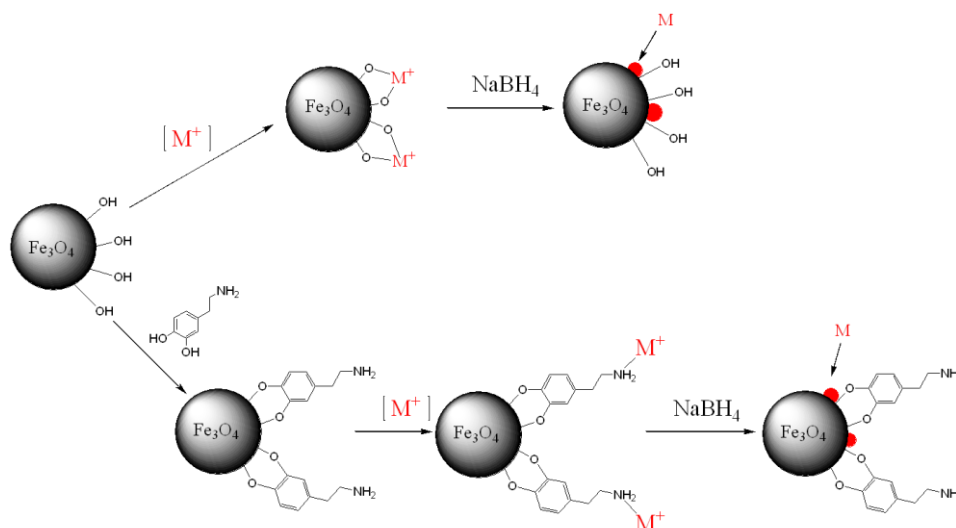


Figura 3.6. Mesura de la magnetització front el camp magnètic aplicat.

3.2 Lligand dopPPh₂

3.2.1 Introducció

Com s'ha esmentat a la introducció, per immobilitzar nanopartícules metàl·liques sobre nanopartícules magnètiques hi ha dos mètodes. El primer consisteix en la reacció directa d'una sal metàl·lica amb les nanopartícules magnètiques, seguit per la reducció del metall. [139-141] El segon implica la modificació de la superfície amb un lligand que contingui un grup terminal coordinant. A continuació es coordina l'ió metàl·lic al lligand, seguit de la reducció del metall per tal de formar nanopartícules a la superfície del suport. En general, mitjançant la mediació d'un lligand les nanopartícules de catalitzador formades són més petites i homogènies. L'ús d'aquests compostos augmenta la interacció metall-suport fent més estable el catalitzador vers l'aglomeració.[142] A més es sospita que el catalitzador està menys exposat al leaching, encara que aquest fet no s'ha pogut comprovar.[143] A l'esquema 3.3 es troben representats els dos mètodes de síntesi esmentats.



Esquema 3.3. Deposició de nanopartícules de metàl·liques de forma directa i mitjançant un linker (dopamina).

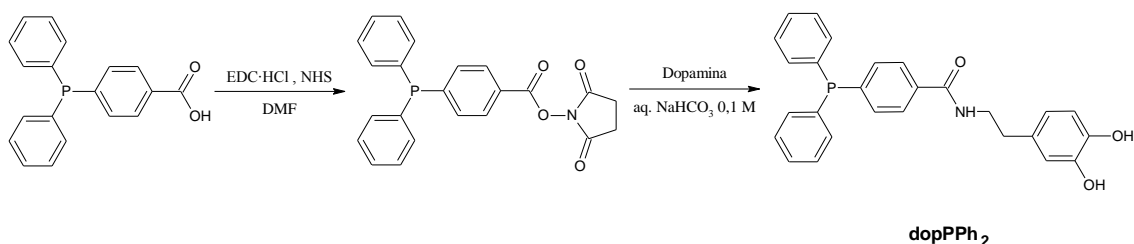
S'observa a la bibliografia que en molts exemples es fa ús de lligands amino terminals ja que permeten establir les nanopartícules en front

l'agregació sense modificar les propietats catalítiques.^[122] En particular la dopamina és el lligand més utilitzat a la bibliografia.^[123, 124, 144] Per contra, els linkers fosfino terminals són molt menys utilitzats en no ser comercials.^[145, 146] Aquest fet sorprèn ja que les fosfines són grups donadors més tous i millors estabilitzadors per als catalitzadors de pal·ladi que no pas les amines.

Així doncs, per al treball desenvolupat en aquesta tesi doctoral s'ha utilitzat un lligand fosfino terminal format a partir de la modificació de la dopamina (dopPPh₂). Tant la seva síntesi com la seva caracterització es descriuran a les següents pàgines.

3.2.2 Síntesi i caracterització del lligand dopPPh₂

La síntesi del lligand (dopPPh₂) s'ha dut a terme fent reaccionar un àcid carboxílic amb una dissolució de EDC·HCl (Hidroclorur de N-(3-Dimetilaminopropil)-N'-etilcarbodiimida) i de NHS (N-hidroxisuccinimida) en DMF (dimetilformamida). A continuació, aquest producte es tracta amb una amina terminal dissolta en una solució d'hidrogencarbonat de sodi.^[147] A l'esquema 3.4 es pot veure l'esquema sintètic del procés.



Esquema 3.4. Reacció de formació de dopPPh₂.

Per tal de caracteritzar el lligand dopPPh₂ s'han emprat un ampli ventall de tècniques. La primera ha estat l'espectroscòpia IR. Mitjançant aquesta tècnica s'ha observat la banda de l'enllaç amida a 1637 cm⁻¹ que correspon a l'stretching N-C=O i confirma la formació de l'enllaç entre la dopamina i la fosfina (figura 3.7).

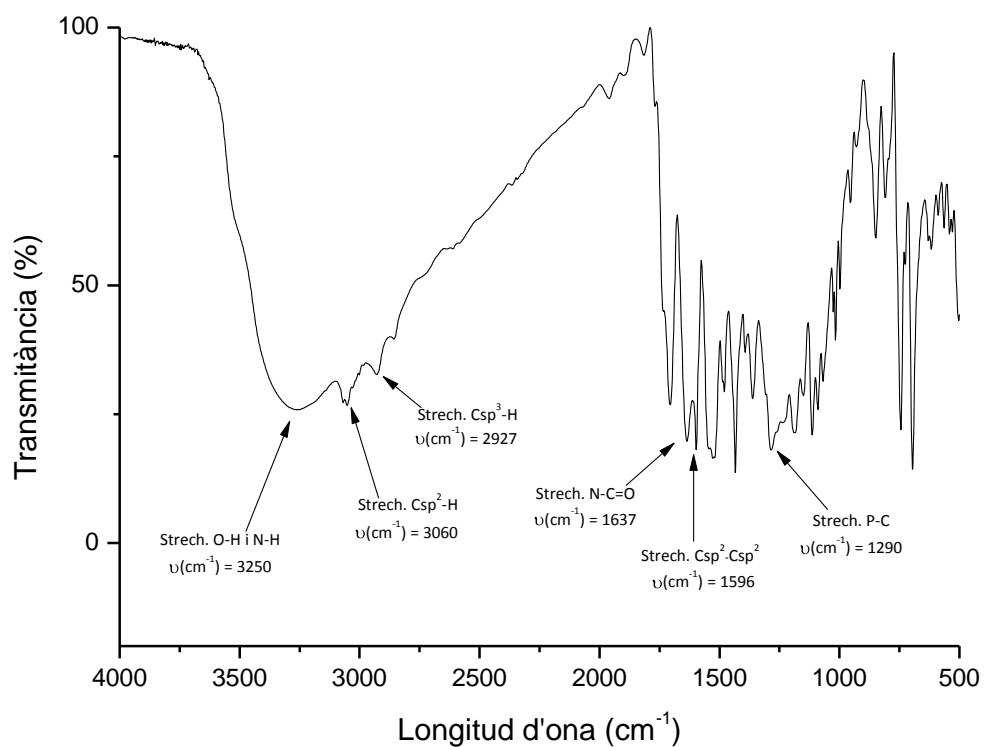


Figura 3.7. Espectre IR de dopPPh₂.

El compost dopPPh₂ es va caracteritzar també mitjançant RMN de ¹H i de ³¹P{¹H}. Els espectres obtinguts es mostren a la figura 3.8.

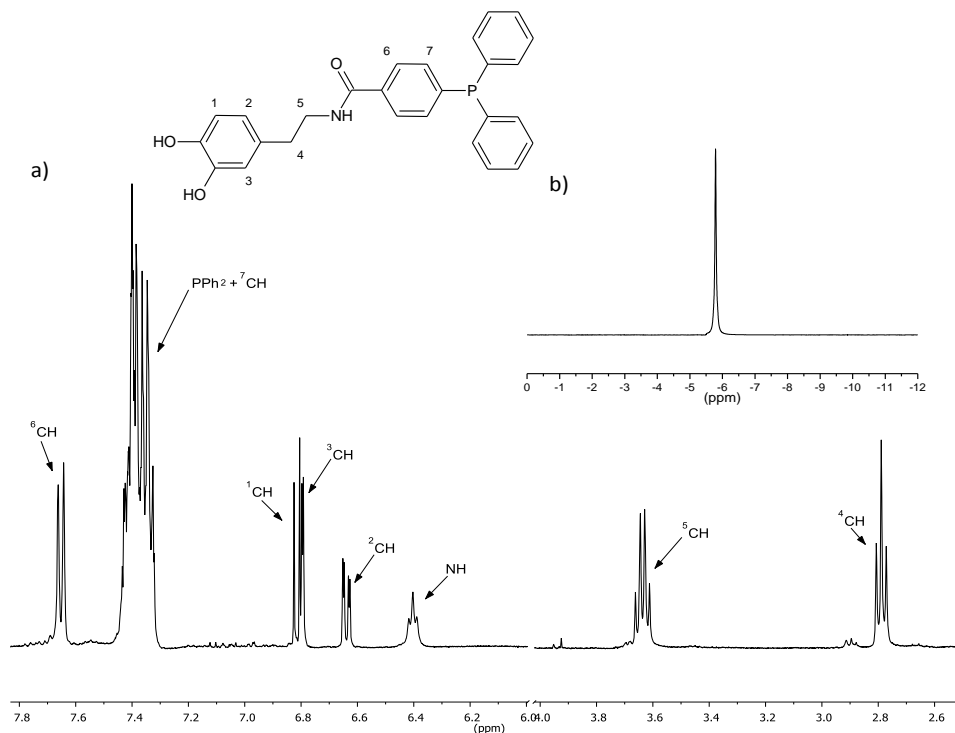


Figura 3.8. Espectres de RMN de a) ¹H i de b) ³¹P{¹H} del lligand dopPPh₂ en acetona deuterada.

Tal i com s'observa a la figura 3.8, l'RMN de fòsfor només presenta un senyal a -5,7 ppm, el que indica la presència de la fosfina. D'altra banda, al RMN de ^1H cal destacar la presència d'un *pseudo*quadruplet a 3,65 ppm (^5CH) que indica la formació de l'enllaç amida entre l'àcid (difenilfosfino)benzoic i la dopamina.

El producte també s'ha caracteritzat per espectrometria de masses ESI (-). En l'espectre es pot identificar el pic molecular $[\text{M-H}]^-$ a 440,4 m/z i el $[\text{2M-H}]^-$ a 881,3 m/z (figura 3.9). Això corrobora la formació del compost dopPPh₂.

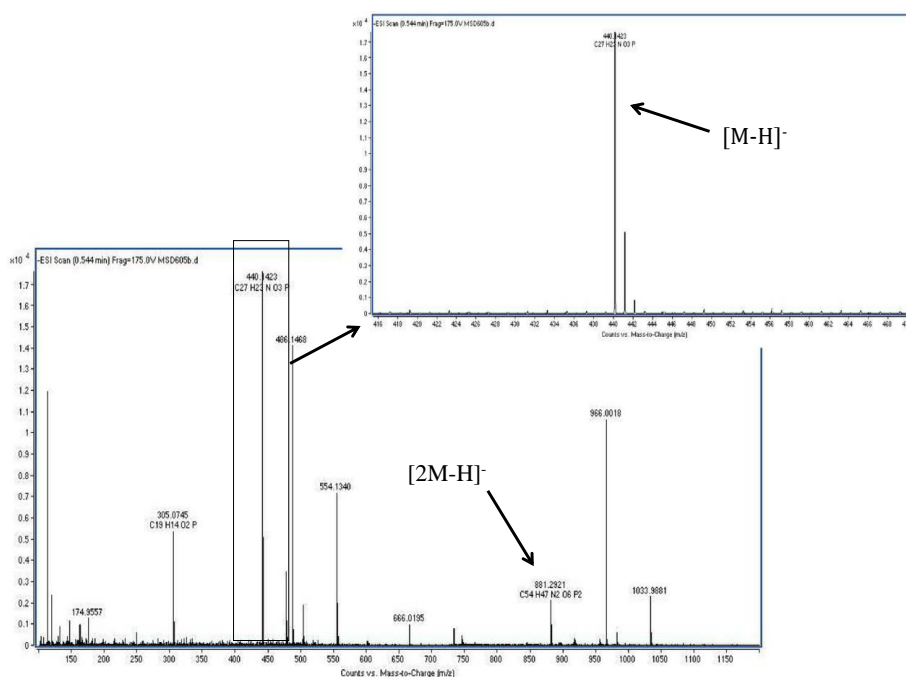
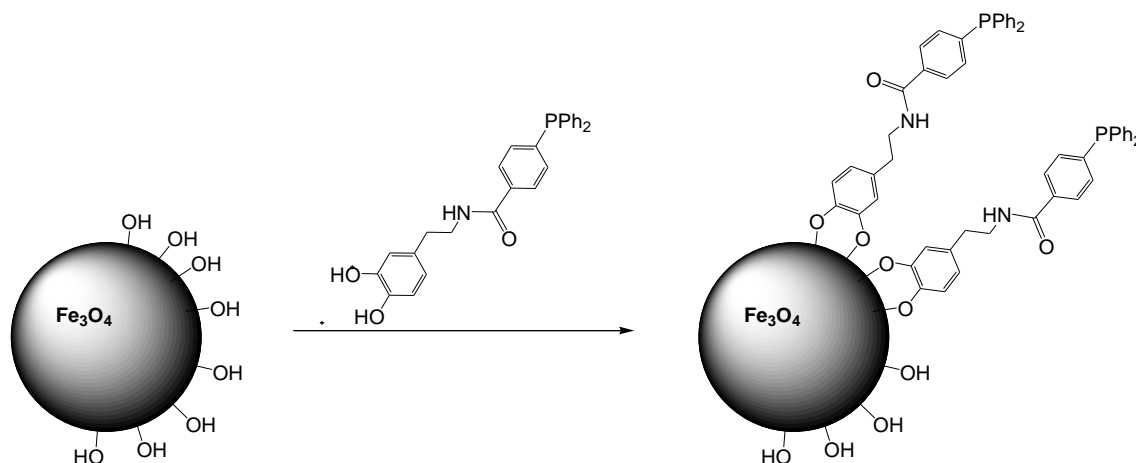


Figura 3.9. Espectre de masses ESI (-) del lligand dopPPh₂

3.3 Ancoratge del lligand a la magnetita

L'ancoratge del lligand dopPPh₂ a les nanopartícules de magnetita s'ha dut a terme mitjançant una deshidratació entre els hidròxids de la superfície de la nanopartícula i els del grup catecol del lligand (esquema 3.5). El procediment consisteix en sonicar les nanopartícules de Fe₃O₄ en metanol durant 30 minuts i a continuació s'afegeix el lligand dissolt en metanol. Les nanopartícules resultants (Fe₃O₄dopPPh₂) es renten amb metanol per tal d'eliminar l'excés de lligand.



Esquema 3.5. Anclatge del lligand per a la formació de les nanopartícules $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{dopPPh}_2$.

Per a caracteritzar el producte format es van emprar diferents tècniques. A l'espectre IR es veu la banda corresponent a la vibració de tensió de l'enllaç ferro-oxigen (573 cm^{-1}). D'altra banda es poden observar els pics més característics del lligand, que són el de l'*stretching* N-C=O a 1635 cm^{-1} i el de l'*stretching* arC-C a 1481 cm^{-1} (figura 3.10).

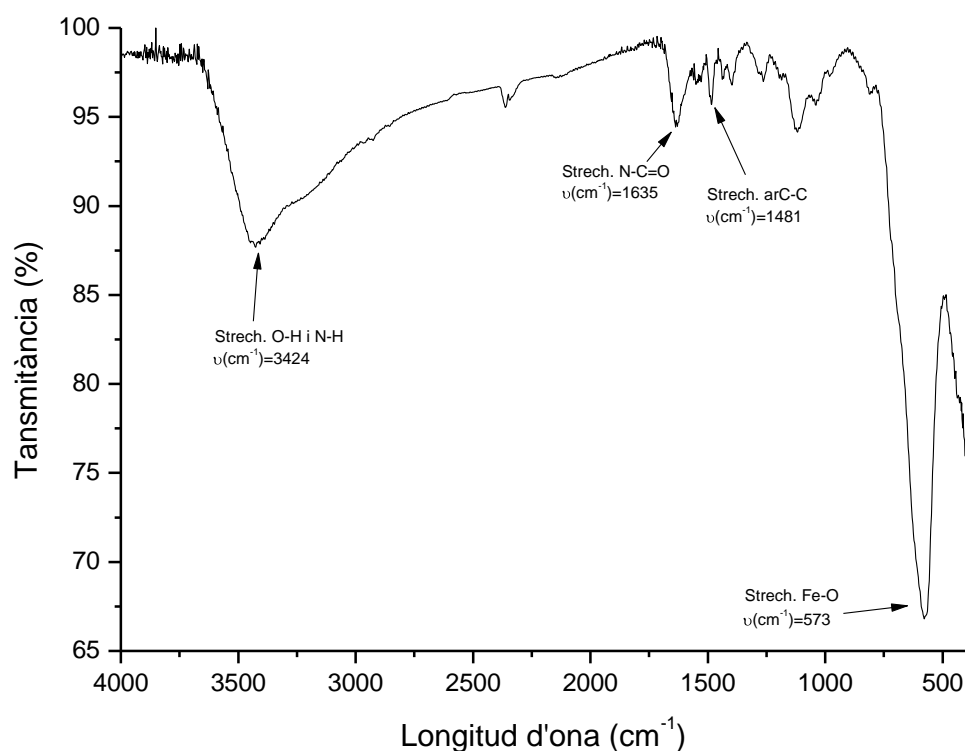


Figura 3.10. Espectre d'infraroig de les nanopartícules $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{dopPPh}_2$.

S'ha enregistrat la mesura de la resposta magnètica per tal de comprovar que les nanopartícules segueixen sent superparamagnètiques i per veure com afecta la presència del lligand orgànic. Com es pot veure al gràfic (figura 3.11), les nanopartícules no presenten magnetització romanent. Considerant la magnetització de saturació, aquesta arriba al mateix valor (74 emu g^{-1}) la qual cosa demostra que la presència del lligand no fa variar les propietats magnètiques de les nanopartícules.

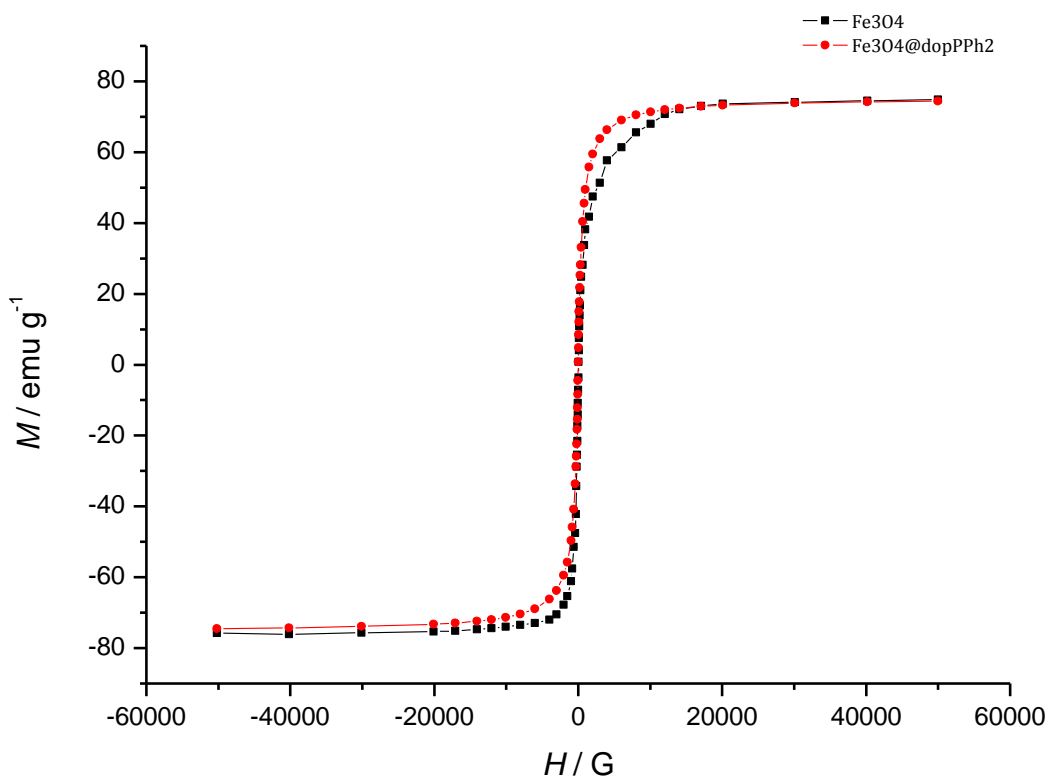


Figura 3.11. Comparació de la resposta magnètica de les nanopartícules de magnetita amb (vermell) i sense (negre) lligand.

Com era d'esperar, el difractograma de raigs X en pols del producte resultant de l'addició de dopPPh_2 és idèntic al de les nanopartícules sense funcionalitzar. Això indica que la fase cristal·lina segueix sent magnetita. A la figura 3.12 es poden veure els dos difractogrames superposats.

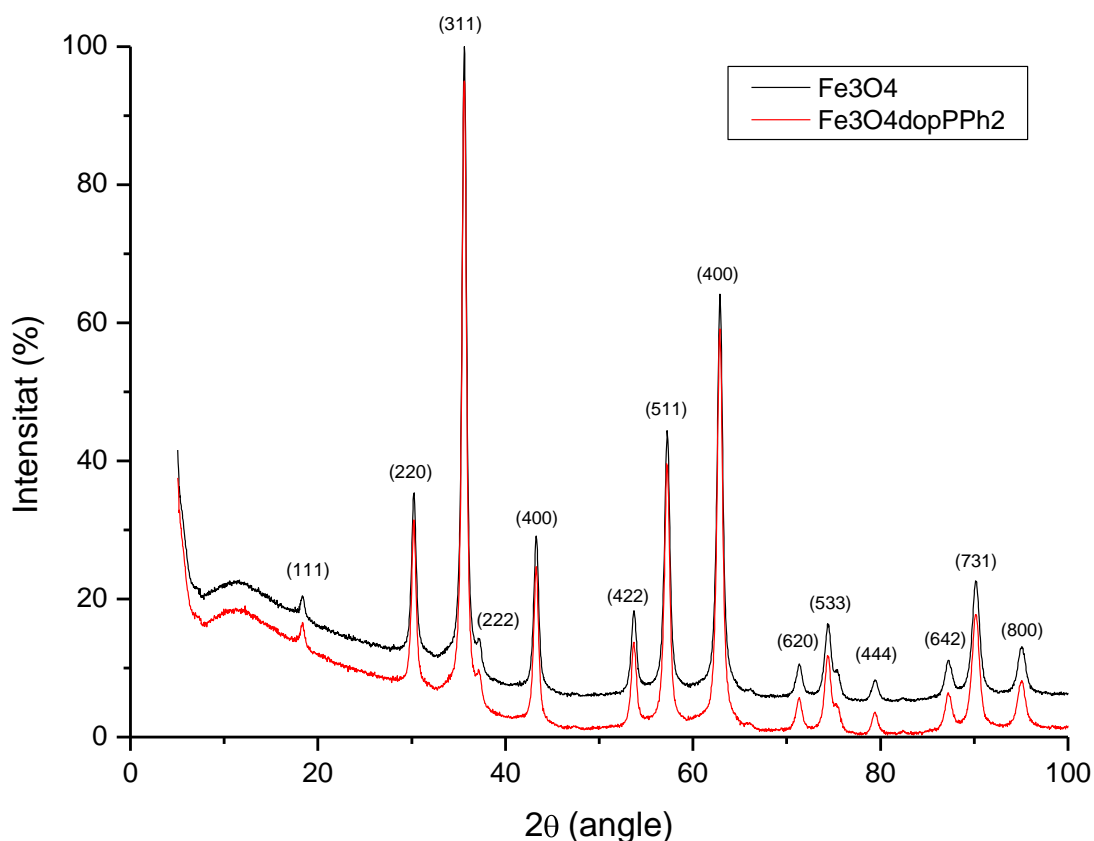


Figura 3.12. Difractogrames superposats de raigs X de les nanopartícules de magnetita amb i sense lligand.

Per comprovar l'estabilitat tèrmica del lligand sobre la magnetita s'ha enregistrat la termogravimetria de les nanopartícules funcionalitzades. Al gràfic es poden veure dues caigudes de pes (figura 3.13). La primera arriba fins a uns 400 °C i correspon a la deshidratació de la superfície de la magnetita. La segona, que comença sobre 450 °C i acaba sobre 700 °C, correspon a la pèrdua del lligand dopPPh₂. A partir de la segona baixada de pes es pot saber que la quantitat de lligand ancorat ha estat un 3,6 %. Aquest valor és molt proper a l'obtingut mitjançant l'ICP de fòsfor (3,9 %).

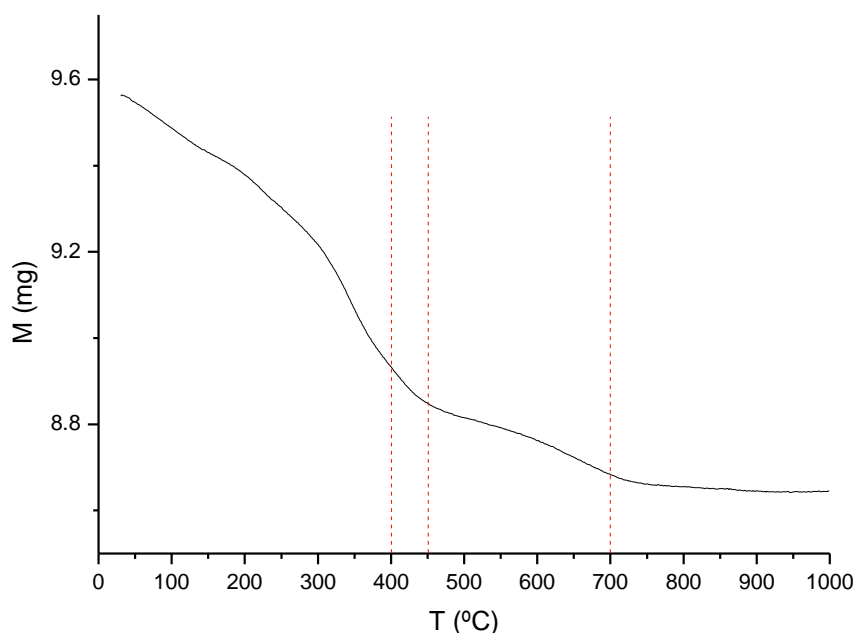


Figura 3.13. Anàlisi termogravimètrica de les nanopartícules de Fe_3O_4 dopPPh₂.

3.4 Immobilització de pal·ladi al suport de magnetita

La càrrega de pal·ladi sobre les nanopartícules de Fe_3O_4 dopPPh₂ s'ha dut a terme en dos passos. El primer consisteix en la coordinació dels cations metàl·lics a la fosfina terminal del dopPPh₂. Aquest pas és crític perquè marca la quantitat de metall que contindrà la nanopartícula al final de la síntesi. A la bibliografia s'han descrit exemples en els que els cations es coordinen tant al lligand com als oxígens de la superfície de les nanopartícules, per tant s'ha pressuposat que la coordinació ocorre per les dues vies.^[125]

El segon pas consisteix en la reducció del metall coordinat a la fosfina mitjançant tetrahidruroborat de sodi. Durant la reducció, els àtoms metàl·lics migren cap a la superfície de la magnetita formant nanopartícules més o menys grans segons la quantitat de pal·ladi present (figura 3.14).

En aquesta tesi s'han modificat les condicions de treball per tal d'obtenir mostres amb cinc continguts diferents de pal·ladi.

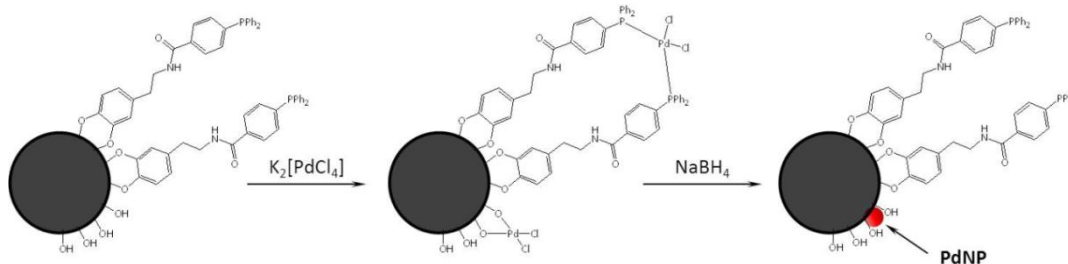


Figura 3.14. Procés de síntesi de nanopartícules de pal·ladi sobre la magnetita.

La quantitat de pal·ladi present a les nanopartícules s'ha determinat mitjançant l'ICPoes. La proporció de metall en les nanopartícules sintetitzades han estat d'un 0,18 %; 0,38 %; 0,63 %; 0,90 % i 3,5 %. Per un altra banda, aquesta tècnica ha permès analitzar el fòsfor de la mostra, i per tant, la quantitat de lligand ancorada a la superfície. Gràcies a això es va trobar que les nanopartícules contenen un 3,9 % de lligand la qual cosa indica que no hi ha pèrdua de lligand durant la càrrega de metall.

S'han pres imatges mitjançant HAADF-STEM. Aquesta tècnica ha estat fonamental ja que permet obtenir imatges de les mostres amb resolució atòmica. Així doncs, amb les imatges obtingudes hem pogut determinar la relació entre la quantitat de metall amb la mida de les nanopartícules fins a escala atòmica. Per tal de que la mesura de les nanopartícules sigui representativa de les mostres s'han mesurat un mínim de 200 nanopartícules de cada un dels casos.

Les imatges preses permeten distingir fàcilment el pal·ladi del suport de magnetita ja que en aquesta tècnica apareixen els àtoms amb més electrons com a més brillants. Per tant, els àtoms de pal·ladi es veuen més clars mentre que el suport es veu més fosc.

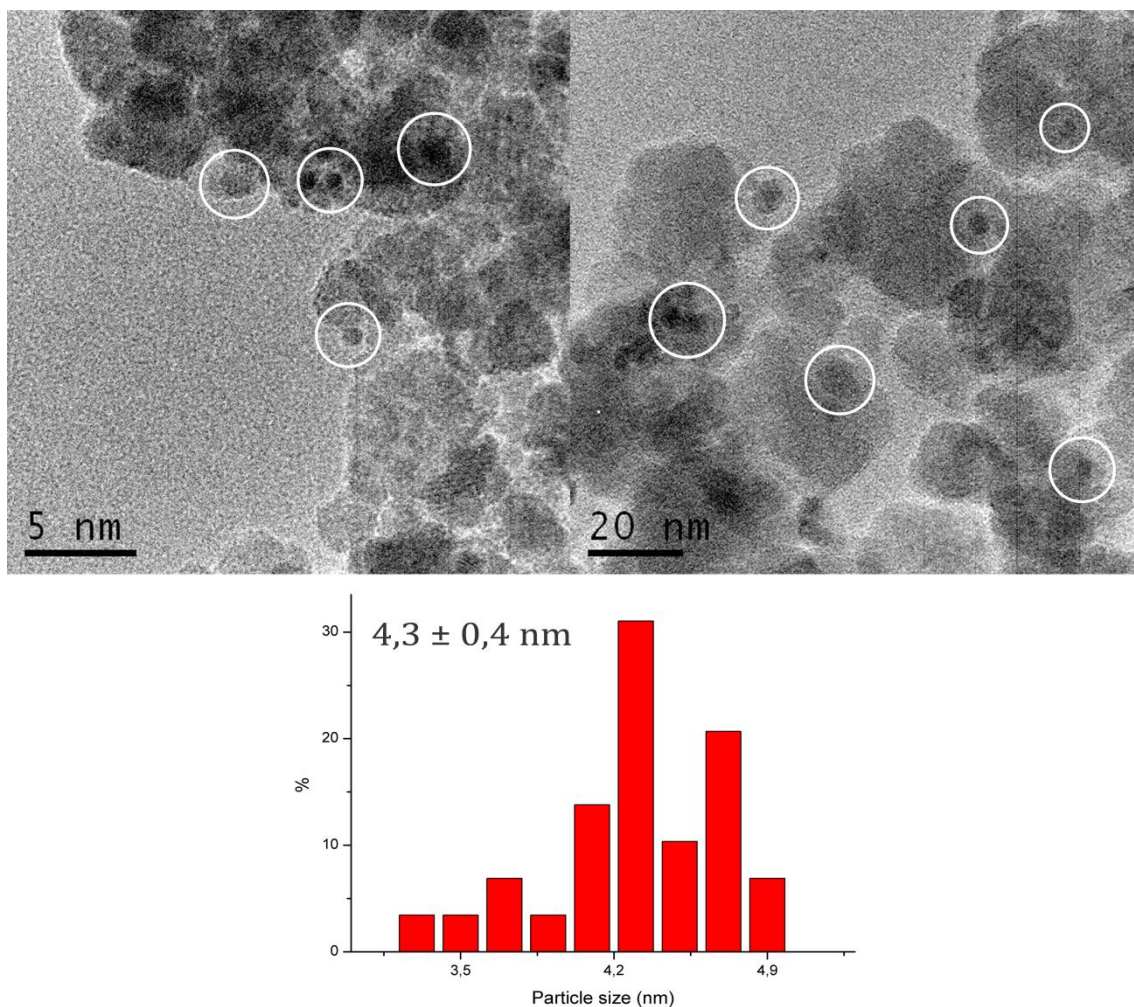


Figura 3.15. Imatges d'STEM junt a l'histograma de les mides per a les nanopartícules amb un 3,5 % Pd.

Les nanopartícules amb més metall que s'han preparat han estat les que contenen un 3,5 % de pal·ladi. A les imatges obtingudes per HAADF-STEM (figura 3.15) es pot veure com les nanopartícules són aproximadament esfèriques. A través de l'histograma obtingut mesurant les nanopartícules metàl·liques sabem que mesuren 4,3 nm amb una dispersió de $\pm 0,4$ nm. Aquestes nanopartícules poden ser considerades petites i homogènies.

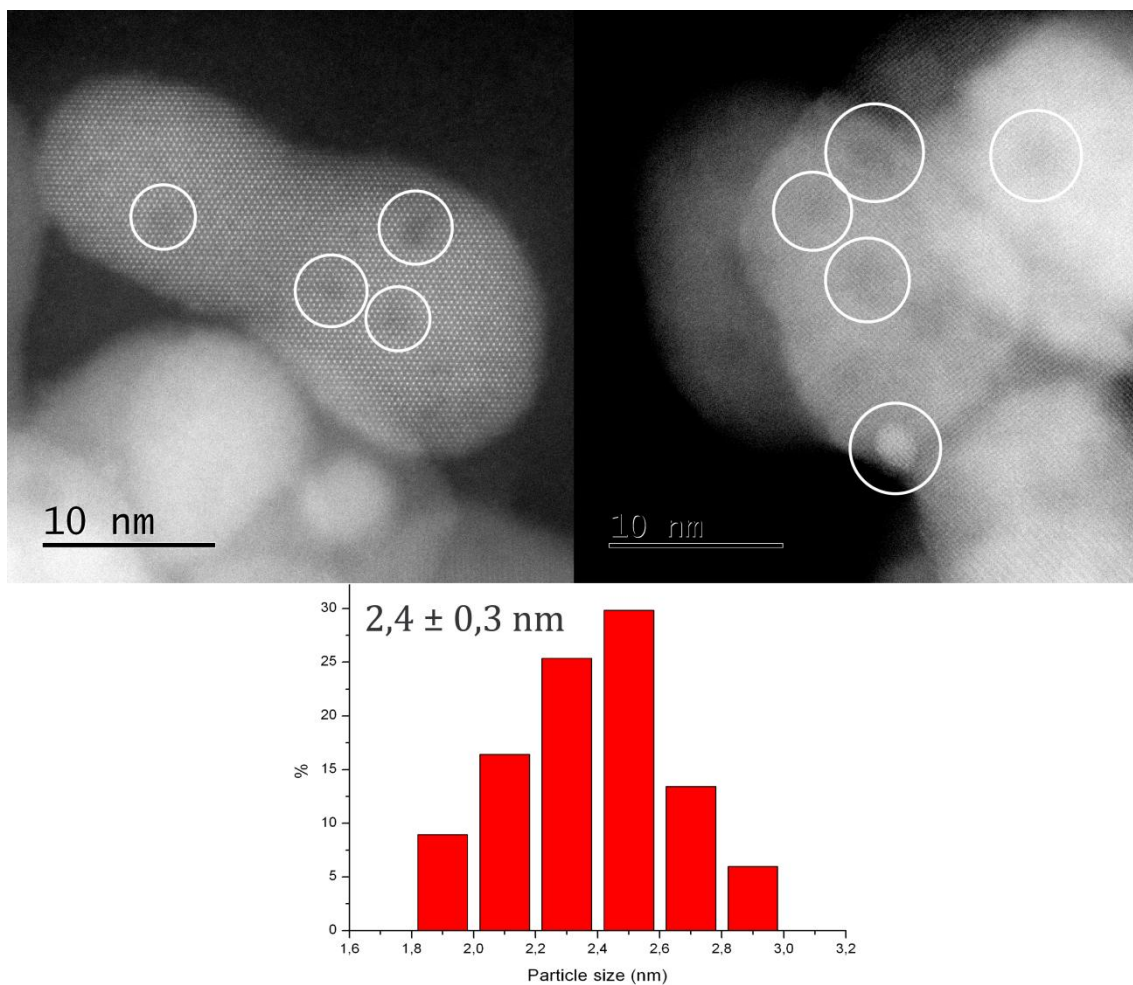


Figura 3.16. Imatges d'STEM junt a l'histograma de les mides per a les nanopartícules amb un 0,64 % Pd.

Les nanopartícules amb un 0,64 % de pal·ladi també han estat observades per microscòpia electrònica i s'ha pogut determinar que les nanopartícules de pal·ladi mesuren $2,4 \pm 0,3$ nm tal i com es pot veure a l'histograma (figura 3.16).

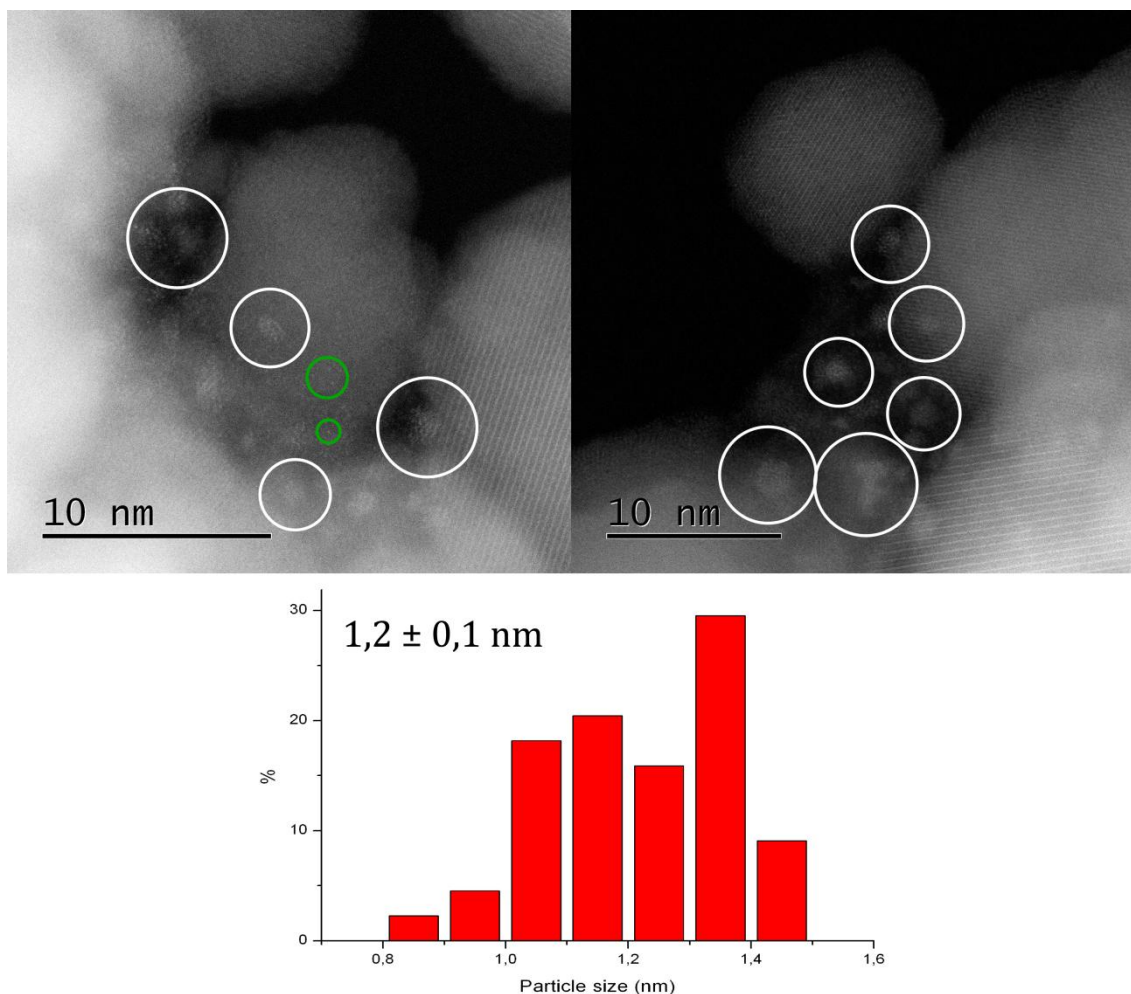


Figura 3.17. Imatges d'STEM junt a l'histograma de les mides per a les nanopartícules amb un 0,38 % Pd.

En reduir la quantitat de pal·ladi fins a 0,38 % s'observen nanopartícules molt petites, abundants i molt repartides sobre la superfície de la magnetita. Aquestes nanopartícules mesuren $1,2 \pm 0,1$ nm, el que significa que aquestes tenen entre 4 i 5 àtoms de diàmetre. També s'observa la presència d'àtoms aïllats (cercles verds), encara que són relativament poc abundants (figura 3.17).

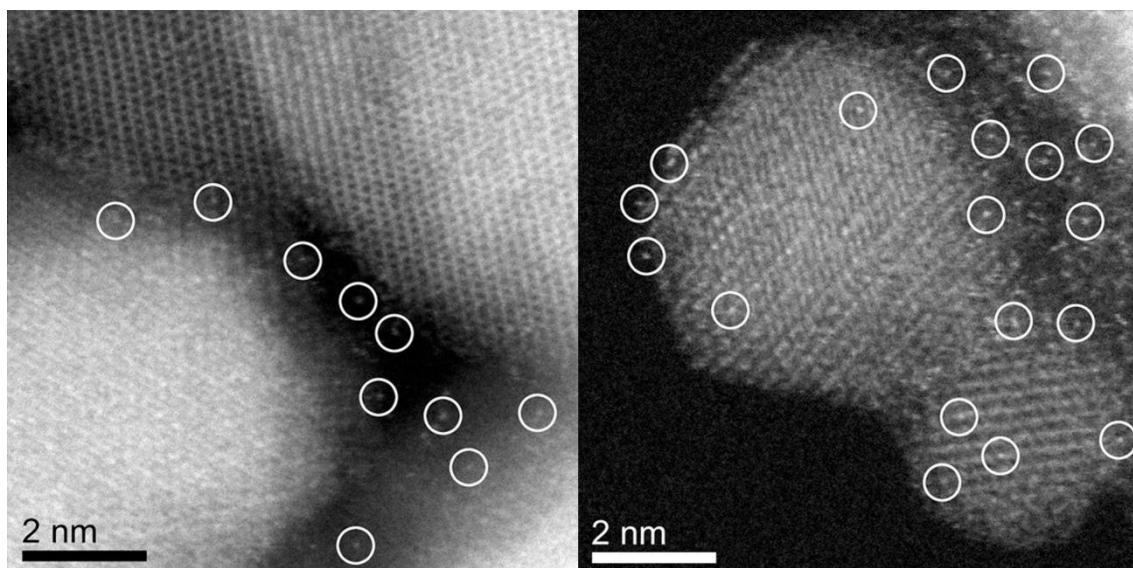


Figura 3.18. Imatges de STEM obtingudes per a les nanopartícules amb un 0,18 % Pd.

La càrrega més petita que s'ha assajat és del 0,18 %. Amb aquesta càrrega de pal·ladi només s'han observat àtoms aïllats. Aquests àtoms són molt abundants i es troben repartits per tota la superfície de l'òxid de ferro (figura 3.18).

Una altra tècnica que s'ha fet servir per la caracterització d'aquestes nanopartícules és l'espectroscòpia de fotoelectrons emesos per Raigs X (XPS). Com ja s'ha mencionat a la introducció, aquesta és una espectroscòpia que habitualment s'utilitza per estimar l'estequiometria i l'estructura electrònica dels elements que hi ha a la superfície d'un material.

La primera informació que s'ha obtingut d'aquesta espectroscòpia és el grau de dispersió. Aquesta s'obté a través de la relació entre el pal·ladi i el ferro del suport. Com aquesta tècnica només analitza la superfície de les nanopartícules es pot establir que quant més gran sigui la fracció Pd/Fe respecte a la quantitat total de metall, major serà la dispersió. Experimentalment, s'ha vist que els valors de la relació atòmica Pd/Fe han estat 0,016, 0,021 i 0,025 per a les nanopartícules amb un 0,38 %, un 0,63 % i un 0,90 % de pal·ladi. Així doncs, en normalitzar aquest valor segons la quantitat de pal·ladi s'observa que augmentant la càrrega de metall disminueix la relació Pd/Fe. Això significa que es va reduint la dispersió del pal·ladi a la magnetita, i per tant es formen nanopartícules cada cop més grans. Aquesta informació recolza l'obtinguda mitjançant la microscòpia STEM.

Una altra informació que ens proporciona l'XPS és la càrrega de les espècies presents a la mostra. A la figura 3.19 es troben els espectres obtinguts a la zona on apareix el pal·ladi (de 355 a 325 eV). En aquests es pot veure com tots 4 espectres presenten dos pics, un correspon al Pd 3d_{5/2} i l'altre al Pd 3d_{3/2} i apareixen a 337,2 i a 342,5 eV respectivament. S'observa com els gràfics a) (0,90 % Pd) i b) (0,68 % Pd) tenen participació tant de pal·ladi (II) (línia blava) com de pal·ladi metàl·lic (línia vermella). També es pot afirmar que el pal·ladi de les nanopartícules amb 0,90 % de metall té un caràcter més metàl·lic que no pas les de 0,68 % de pal·ladi ja que l'àrea sota la línia vermella és major. En els altres dos espectres es pot veure com tant les nanopartícules amb un 0,38 % de metall (c) com les de 0,18 % (d)) només tenen participació de pal·ladi catiònic, per tant podem afirmar que el pal·ladi en aquests dos casos es troba en forma de Pd⁺².

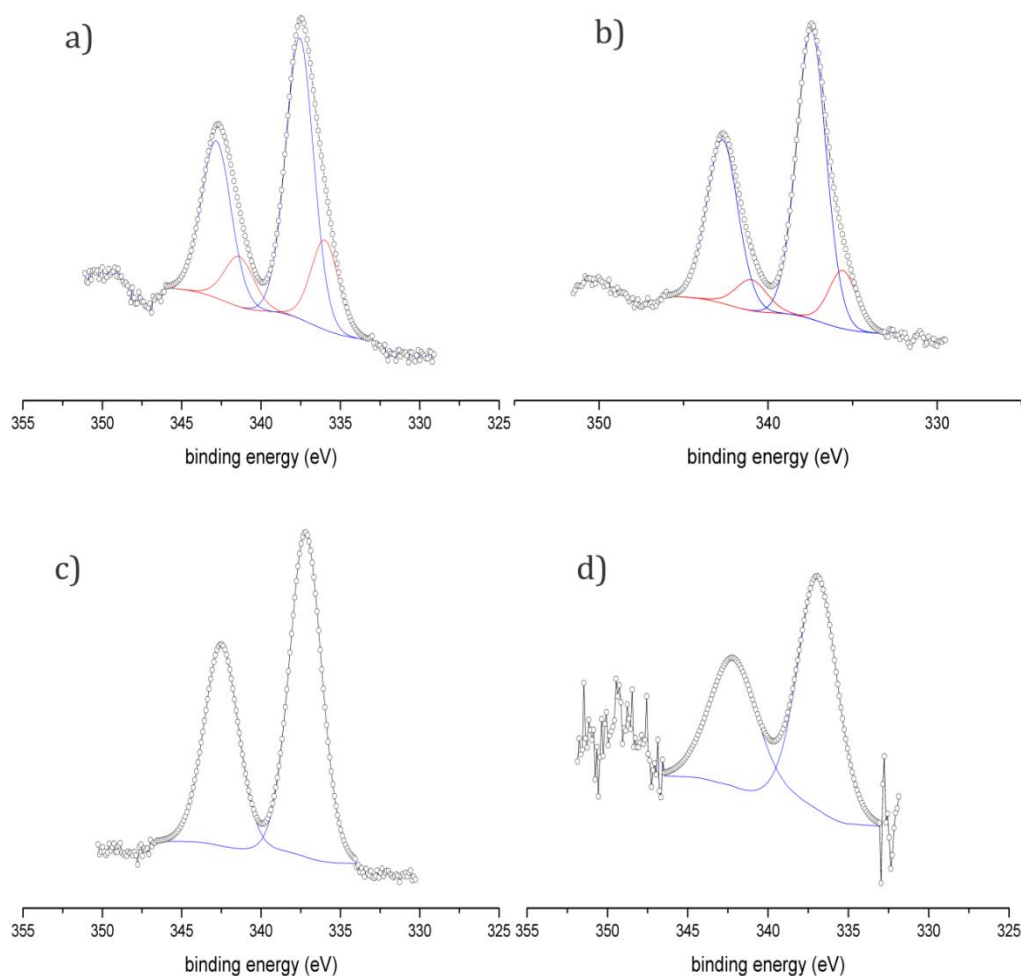


Figura 3.19. Espectres XPS obtinguts de les nanopartícules amb un 0,9 % Pd (a), 0,68 % Pd (b), 0,38 % Pd (c) i 0,18 % Pd (d).

Per estudiar el comportament magnètic a temperatura ambient de les nanopartícules carregades amb pal·ladi s'ha enregistrat la resposta magnètica (M) d'aquestes en funció del camp aplicat (H). Els gràfics obtinguts es poden observar a la figura 3.20. En aquests el primer que es pot veure es que en cap cas presenten histèresi ni magnetització romanent, i per tant, totes les nanopartícules són superparamagnètiques independentment de la càrrega de pal·ladi. L'altre informació que es pot treure d'aquests gràfics és la variació de la magnetització de saturació. Com era d'esperar, aquest valor va baixant a mesura que augmenta la quantitat de metall immobilitzat. Al gràfic es pot veure com amb la mínima quantitat de pal·ladi que hem afegit (0,18 %) la magnetització de saturació es redueix de 75 a 73 $\text{emu}\cdot\text{g}^{-1}$. Aquesta pèrdua es va fent més important fins arribar a 55 $\text{emu}\cdot\text{g}^{-1}$ en arribar a una càrrega de pal·ladi de 3,5 %, la qual és la màxima amb la que s'ha treballat. Tot i la baixada de magnetització, aquestes nanopartícules continuen podent-se separar magnèticament del medi de reacció amb facilitat.

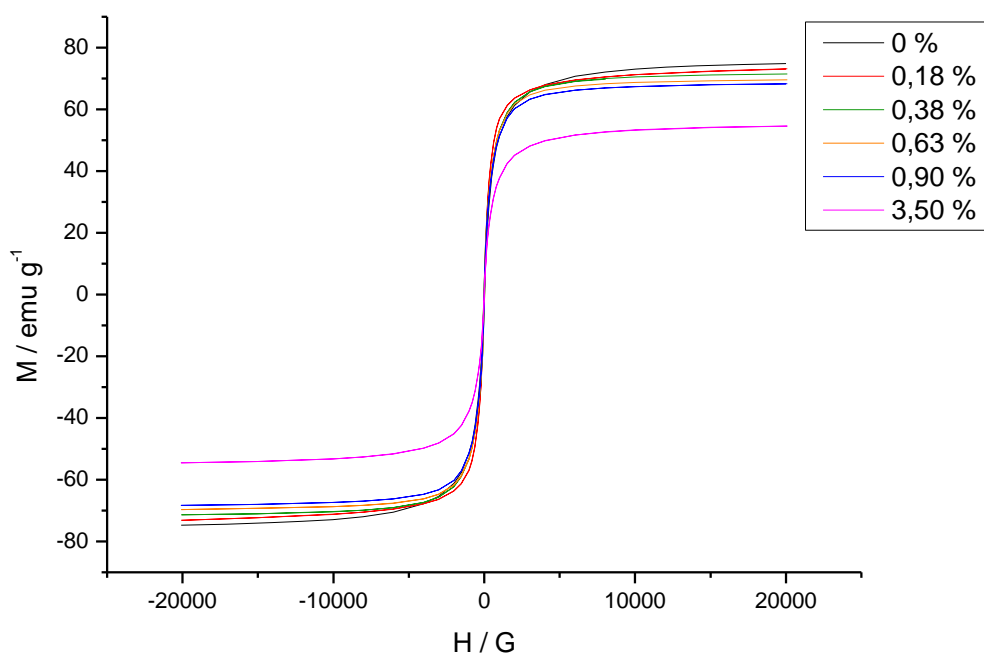


Figura 3.20. Magnetització (M) en funció del camp aplicat (H) de les nanopartícules $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{dopPPh}_2\text{@Pd}$ en funció de la quantitat de pal·ladi dipositat.

Capítol 4.

Estudi catalític

4

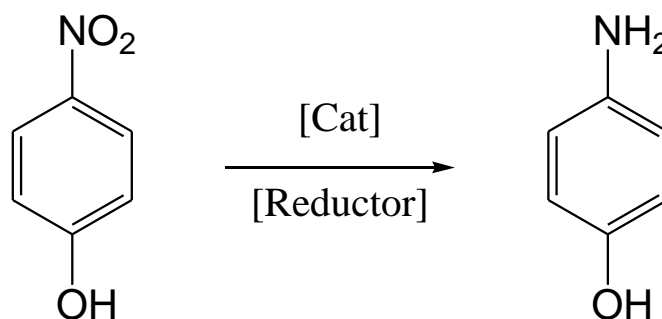
Estudi catalític

4.1 Reducció del 4-nitrofenol

4.1.1 Introducció

La transformació de residus orgànics contaminants a compostos reutilitzables de poca toxicitat és un tema que esta guanyant cada cop més importància a la recerca. En aquesta línia, l'eliminació de nitrofenols, i en especial el 4-nitrofenol, és un àrea d'investigació en auge. El 4-nitrofenol és un dels productes químics més utilitzats a la indústria, en especial a les indústries farmacèutica, de tints i de producció d'explosius.^[148, 149] Tot i això, els nitrofenols són molt contaminants pel medi ambient per la seva alta toxicitat, pel que la seva eliminació és una necessitat urgent.^[150] Entre els mètodes més utilitzats a la bibliografia es troben la degradació microbiana,^[151] degradació fotocatalítica^[152] i la reducció del grup nitro^[153] sent aquest últim el més comú per les seves condicions de reacció suaus, simplicitat de la reacció i pel seu baix impacte mediambiental, a més de produir productes utilitzables per altres reaccions. L'equació química es troba representada a l'esquema 4.1. La reacció requereix d'un

catalitzador que consisteix habitualment en un metall noble.^[154-159] En aquest treball s'ha avaluat l'activitat catalítica dels nostres catalitzadors i s'han comparat amb els obtinguts utilitzant els SACs amb els de les nanopartícules de pal·ladi.



Esquema 4.1. Reacció de reducció del 4-nitrofenol.

El mecanisme de la reacció comença per l'adsorció del reductor (generalment un hidrur) i del 4-nitrofenol a la superfície del metall. A continuació l'hidrur es transfereix al 4-nitrofenol de forma irreversible. Aquesta és l'etapa determinant de la velocitat de reacció. Per últim el producte (4-aminofenol) es desadsorbeix de la superfície metàl·lica. La figura 4.1 mostra esquematitzat aquest mecanisme.^[160]

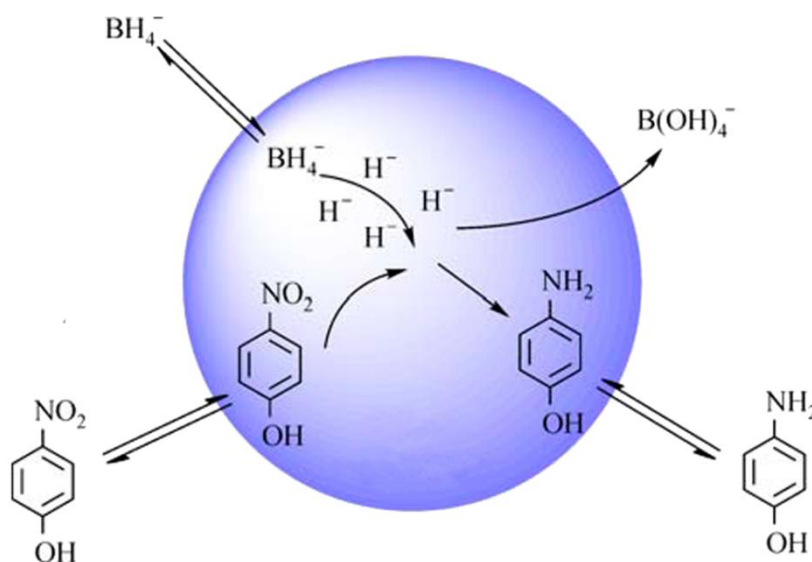


Figura 4.1. Esquema del mecanisme de la reacció de reducció del 4-nitrofenol.^[161]

La reducció catalítica del 4-nitrofenol mitjançant tetrahidruroborat de sodi és especialment interessant pel fet que els reactius són fàcilment detectables per espectroscòpia UV-vis, i que permet condicions de reacció suaus. A més, no s'observa la formació de subproductes.

En aquest treball s'ha utilitzat aquesta reacció per estudiar i comparar l'activitat catalítica de les nanopartícules i dels àtoms aïllats de pal·ladi dipositats sobre nanopartícules de magnetita.

4.1.2 Condicions de reacció

La reacció s'ha dut a terme directament en una cubeta en l'espectrofotòmetre sense agitació. La reacció també s'ha fet amb agitació sense observar-se canvis significatius. El reactiu (4-nitrofenol) en presència d'una base com és el tetrahidruroborat de sodi es desprotona formant 4-nitrofenolat, el qual presenta una banda d'absorció molt intensa a 400 nm. El producte de la reacció (4-aminofenolat) presenta una banda a 300 nm molt menys intensa. Com la banda del reactiu és molt més intensa que la del producte, s'ha seguit la reacció a partir de la pèrdua d'intensitat de la banda del 4-nitrofenolat a 400 nm.

A mode d'exemple, figura 4.2 mostra l'avanç de la reacció quan s'utilitzen les nanopartícules amb un 0,18 % de pal·ladi com a catalitzador.

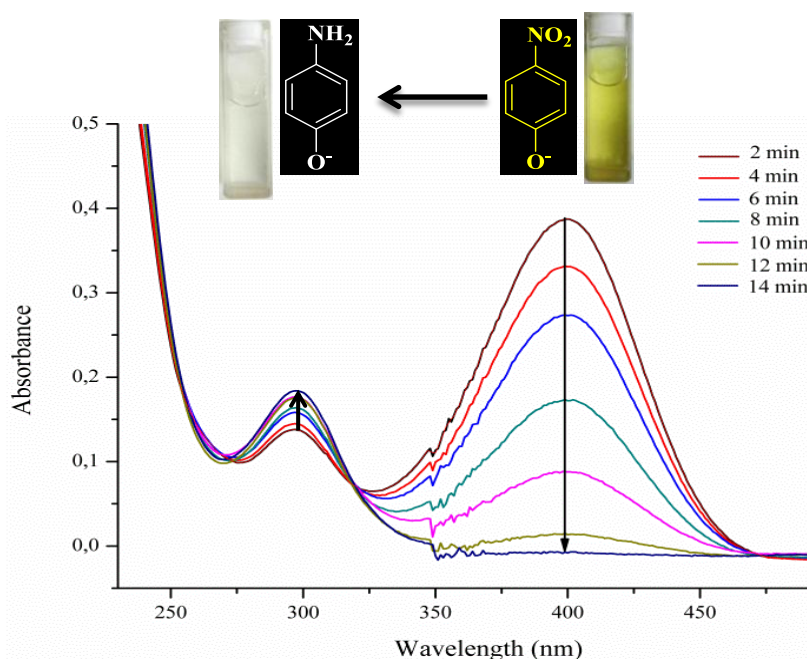


Figura 4.2. Exemple d'espectres d'absorció obtinguts en funció del temps (realitzat amb nanopartícules amb un 0,18 % de Pd).

4.1.3 Assajos catalítics

Per confirmar que aquesta reacció requereix d'un catalitzador, d'acord amb la bibliografia, es va realitzar un blanc. Per fer-ho es va preparar la mescla de reacció sense nanopartícules i es va mantenir a temperatura ambient durant una hora. Passat aquest temps, es va comprovar que la reacció no havia avançat gens. De manera similar es va descartar la participació del suport (nanopartícules de magnetita) en el procés catalític. Per això es va preparar la mescla dels dos reactius i es van afegir nanopartícules de magnetita, aquest cop sense de pal·ladi. Després d'una hora de contacte es va confirmar que la reacció tampoc havia progressat.

Un cop realitzats els blancs es va procedir a realitzar la reacció de reducció del nitrofenol amb NaBH_4 en presència de nanopartícules de Pd suportades sobre magnetita. Es van emprar dos catalitzadors: els que contenen nanopartícules de pal·ladi (0,38 % en pes) i els que contenen només un 0,18 % en pes de Pd, que estan formats únicament per àtoms aïllats, segons hem indicat anteriorment. Addicionalment, l'ús dels dos tipus de catalitzadors ens hauria de permetre comparar el poder catalític de les nanopartícules de pal·ladi suportades enfront dels SACs. Ja avancem que tots dos catalitzadors han mostrat una extraordinària eficàcia catalítica.

Ja que la concentració del reductor (NaBH_4) és molt més alta que la del 4-nitrofenol ($[\text{NaBH}_4]/[4\text{-nitrofenol}] \approx 100$), es pot assumir que la cinètica de reacció és de pseudoprimer ordre. Per tant, amb els espectres UV-vis obtinguts en realitzar els assajos catalítics es poden determinar les relacions lineals entre el $\ln([C]_0/[C]_t)$ i el temps de reacció. D'aquesta manera, la constant de velocitat es pot calcular a partir de l'equació $\ln([C]_0/[C]_t) = k \cdot t$. Per tal de poder comparar les constants, tant entre elles, com amb altres valors publicats a la bibliografia, aquesta constant de velocitat es divideix per la massa de catalitzador ($k' = k/m$).

Els resultats obtinguts per als dos catalitzadors es poden veure en la taula 4.1. El primer que destaca d'aquests resultats és que el valor de k' obtingut en utilitzar nanopartícules amb un 0,38 % de pal·ladi ($131\,014\text{ s}^{-1}\text{g}^{-1}$) és molt més elevat que en utilitzar SACs ($10\,663\text{ s}^{-1}\text{g}^{-1}$). Això pot ser degut al mecanisme ja esmentat. En aquest, primer s'adsorbeixen els dos reactiu i després reaccionen en

la superfície del metall. En el cas dels SACs aquesta superfície és molt limitada i, per tant, és molt poc probable que en aquestes condicions l'esmentat mecanisme sigui operatiu, explicant així aquesta diferència d'activitat.

D'altra banda, també cal destacar els elevats valors obtinguts, en especial amb les nanopartícules amb un 0,38 % de pal·ladi. A la mateixa taula 4.1 es pot comparar aquest valor amb els millors descrits a la bibliografia. Es pot veure com el valor obtingut per aquestes nanopartícules es troba molt proper al valor més elevat publicat fins al moment, i molt per davant del segon.

Catalitzador	k' (s ⁻¹ g ⁻¹)	Ref.
Fe ₃ O ₄ dopPPh ₂ @Pd 0,18 %	10 663	Aquest treball
Fe ₃ O ₄ dopPPh ₂ @Pd 0,38 %	131 014	Aquest treball
rGO/Pd-Fe ₃ O ₄ /PPy	152 153	[6]
Nanofil·ls Pd-Ni	31 390	[157]
Al ₂ O ₃ @Pd	16 781	[162]
SiO ₂ @Pd@TiO ₂	7 763	[163]
Polímer@SnO ₂ @Pd	5 067	[164]
CoFe ₂ O ₄ @grafé@Pd	3 125	[165]
Pd NPs	1 666	[4]
Fe ₃ O ₄ @CeO ₂ /Pd	1 327	[166]

Taula 4.1. Valors de k' per als catalitzadors estudiats (2,3x10⁻⁴ mmol 4-nitrofenol, 1,2x10⁻² mmol NaBH₄, 1 mg catalitzador, 3 ml H₂O, 25 °C), així com alguns dels valors més elevats trobats a la bibliografia

Atès que un dels motius fonamentals de l'ús de nanopartícules de magnetita com a suport és la facilitat de recuperació del catalitzador després de la reacció, hem intentat veure fins a quin punt això és possible en aquest estudi. Per tant, després de la primera catàlisi s'ha separat el catalitzador mitjançant un imant

extern i s'ha emprat novament per un segon cicle. El resultat de la segona reacció posa de manifest que el catalitzador segueix plenament actiu. Aquest procés s'ha repetit fins a set vegades amb resultats satisfactoris: no hi ha hagut pèrdua significativa de l'activitat catalítica.

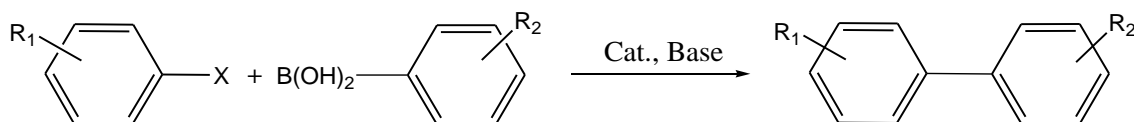
En resum, malgrat que el catalitzador rGO/Pd-Fe₃O₄/PPy^[6] figura com el més actiu de la bibliografia, la facilitat de recuperació i els bons resultats obtinguts en els assajos de reús fan del catalitzador Fe₃O₄dopPPH₂@Pd 0,38 % descrit en aquest memòria és el més adient per dur a terme, a dia d'avui, la reducció del 4-nitrofenol.

4.2 Acoblament creuat de Suzuki-Miyaura

4.2.1 Introducció

La síntesi de nous enllaços carboni-carboni és un tema de gran importància pel que fa a la recerca en el camp de la síntesi orgànica. En aquesta línia destaca la reacció d'acoblament creuat de Suzuki-Miyaura, la qual des de la seva publicació l'any 1979^[167] s'ha anat popularitzant fins a ser la reacció més utilitzada per a la producció de diarils.^[168-170]

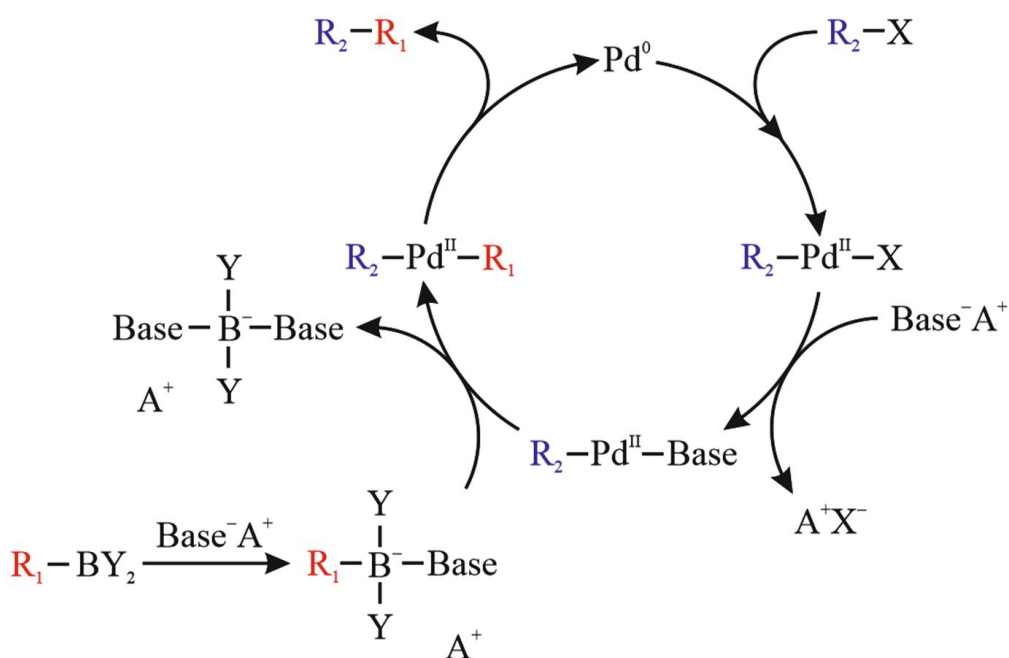
La reacció de Suzuki consisteix en una reacció d'acoblament creuat entre un àcid fenilborònic i un halur d'aril. Aquesta reacció requereix d'un catalitzador de níquel o pal·ladi sent aquest últim molt més comú. El procés també necessita d'una base, sent el carbonat de potassi, l'hidròxid de potassi i el fosfat de potassi les més utilitzades a la bibliografia. La reacció es pot veure representada a l'esquema 4.2.



Esquema 4.2. Reacció d'acoblament creuat de Suzuki Miyaura.

Aquesta reacció presenta diversos avantatges respecte a altres estratègies per a la formació d'enllaços carboni-carboni. Un d'aquests és que permet utilitzar condicions de reacció suaus, i per tant és possible l'ús de molècules amb una gran varietat de grups funcionals com a reactius. Per altra banda, els compostos de bor normalment són estables, comercialment disponibles i presenten una baixa toxicitat. Un últim avantatge important per a la formació d'aquest tipus d'enllaç és que la reacció de Suzuki no requereix de solvents secs abaratint significativament el procés.^[171]

Pel que fa al mecanisme, el primer pas consisteix en l'addició oxidant de l'halur d'aril al pal·ladi. L'intermedi format segueix reaccionant via transmetal·lació amb l'organoborat (format a partir de la reacció de l'àcid borònic amb la base). Finalment, es produeix una eliminació reductora generant el producte final i regenerant el catalitzador. L'esquema del mecanisme de la reacció es pot veure representat a l'esquema 4.3.^[168]



Esquema 4.3. Cicle catalític de la reacció d'acoblament creuat de Suzuki Miyaura.

A la reacció de Suzuki es van emprar en el seu origen catalitzadors homogenis. No obstant, cada cop és més habitual l'ús de nanopartícules com a substituïts d'aquests. Tot i aquesta tendència, no està encara clar el mecanisme a través del qual actuen i l'heterogeneïtat de la reacció és molt discutida. Diversos

autors han proposat mecanismes a través dels quals es podria produir la catàlisi heterogènia a la superfície de la nanopartícula, però ningú no ha pogut provar l'existència d'aquesta via de reacció i cada cop està més acceptat que la reacció es produeix a través d'espècies solubles de pal·ladi produïdes per leaching.^[172] El fet de que petites quantitats de pal·ladi dissolt puguin catalitzar la reacció fa que sigui molt difícil determinar la veritable natura del catalitzador.

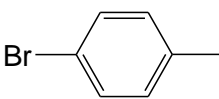
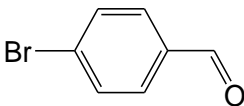
4.2.2 Condicions de reacció

Per tal de dur a terme la reacció de Suzuki cal optimitzar una sèrie de paràmetres bàsics: dissolvent, base i temperatura. A més s'han de fixar paràmetres com la relació de reactius i el temps de reacció.

El primer és la relació halur / àcid fenilborònic / base. En aquest punt pràcticament tots els exemples de la bibliografia coincideixen en utilitzar una relació 1:1,3:3; així doncs, ha estat la que s'ha emprat en aquest treball.

El dissolvent juga un paper crucial en l'activitat i en la selectivitat de la reacció d'acoblament de Suzuki.^[145] A la bibliografia es poden trobar articles que utilitzen dissolvents tant orgànics^[125, 173-175] com aigua^[142, 176-182] com a medi de reacció. L'avantatge principal d'utilitzar un dissolvent orgànic és que els substrats són molt més solubles. No obstant això, les bases tenen més dificultat per dissoldre's en aquests medis, limitant l'activitat de la reacció. En canvi, en utilitzar aigua com a dissolvent les bases es dissolen amb més facilitat i l'ús d'aquest dissolvent resulta molt més respectuós amb el medi ambient. Per contra, els substrats són més insolubles i normalment s'ha d'utilitzar un agent de transferència de fase com ara el bromur de tetrabutilamoní per tal de que la reacció es produeixi a una velocitat apreciable. Per aconseguir solucionar aquests problemes, una de les solucions consisteix en mesclar aigua amb un dissolvent orgànic amb el qual sigui miscible.^[145, 183]

Els dissolvents més utilitzats a la bibliografia són l'etanol^[173, 174] i la mescla aigua/etanol 1:1.^[184-186] Això és així ja que a més de proporcionar bons resultats catalítics són respectuosos amb el medi ambient. Per tant, es van assajar aquests dos dissolvents amb dos substrats diferents (4-bromotoluè i 4-bromobenzaldehyd) durant una hora de reacció. Els resultats obtinguts es mostren a la taula 4.2 on s'observa que els millors resultats s'obtenen emprant etanol/aigua 1:1 per la qual cosa es va decidir treballar amb aquesta mescla de dissolvents.

Substrat	Dissolvent	TOF (h ⁻¹)
	Etanol	8 126
	Etanol/aigua	218 542
	Etanol	8 761
	Etanol/aigua	21 231

Taula 4.2. Resultats obtinguts a la reacció de Suzuki-Miyaura amb etanol i etanol/aigua.

Substrat (9 mmol), àcid fenilborònic (12 mmol), K₂CO₃ (27 mmol), catalitzador (Fe₃O₄dopPPh₂@Pd 0,38 %, 1 mg), 20 ml de dissolvent, 80 °C, 1 h.

El següent paràmetre a definir va ser la temperatura. A la bibliografia s'han descrit reaccions d'acoblament C-C a temperatures molt diverses, des de temperatura ambient fins a 100 °C. Per aquest motiu es va decidir fer assajos a diferents temperatures (T=25, 50 i 80 °C). A la taula 4.3 s'observa com la reacció ja es produeix a temperatura ambient. També es pot veure com a mesura que augmenta la temperatura, la velocitat de la reacció també augmenta. A partir dels resultats mostrats es va decidir treballar a 80 °C que, a més a més, és la temperatura més freqüentment utilitzada a la bibliografia, la qual cosa permet comparar els valors obtinguts amb els publicats.

Temperatura (°C)	TOF (h ⁻¹)
25	7 835
50	14 341
80	21 231

Taula 4.3. Resultats obtinguts a la reacció de Suzuki-Miyaura a diferents temperatures. 4-bromobenzaldehyd (9 mmol), àcid fenilborònic (12 mmol), K₂CO₃ (27 mmol), catalitzador (Fe₃O₄dopPPh₂@Pd 0,38 %, 1 mg), 20 ml EtOH:H₂O (1:1), 1 h.

Pel que fa a la base, se'n troba una gran varietat a la bibliografia, si bé les més comunes són el fosfat de potassi,^[181, 182, 184] l'hidròxid de potassi^[125, 177] i el carbonat de potassi.^[142, 145, 175, 178-180, 183, 185, 186] Així doncs, vàrem realitzar assajos catalítics amb les tres bases. Els resultats obtinguts es recullen a la taula 4.4. S'observa que els millors resultats s'obtenen quan s'empra el carbonat de potassi com a base.

Base	TOF (h ⁻¹)
KOH	4 860
K ₃ PO ₄	17 542
K ₂ CO ₃	21 231

Taula 4.4. Resultats obtinguts a la reacció de Suzuki-Miyaura amb diferents bases. 4-bromobenzaldehyd (9 mmol), àcid fenilborònic (12 mmol), base (27 mmol), catalitzador (Fe₃O₄dopPPh₂@Pd 0,38 %, 1 mg), 20 ml EtOH:H₂O (1:1), 80 °C, 1 h.

Un altre factor a concretar és el temps. Un temps de reacció llarg condueix a un consum major de substrat, mentre que un temps curt condueix a errors experimentals importants. Un bon equilibri s'assoleix amb 1 h de reacció, valor que coincideix amb la majoria d'articles de la bibliografia.

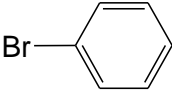
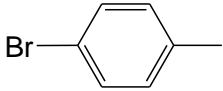
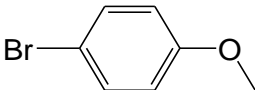

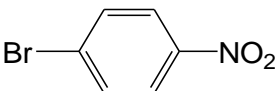


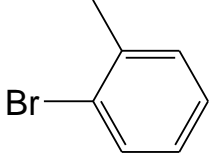
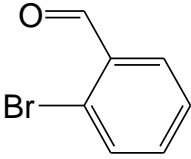
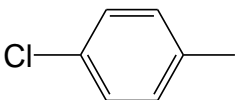
Així doncs, després de realitzar aquests assajos es van establir les següents condicions de reacció: temperatura de 80 °C, K₂CO₃ com a base i etanol/aigua (1:1) com a solvent.

4.2.3 Assajos catalítics

Una vegada establerts aquests paràmetres, es va descartar la possibilitat de que la reacció es pogués produir sense catalitzador. Per fer-ho es van posar en contacte els reactius, es va escalfar i es va agitar durant sis hores. En analitzar el medi de reacció una vegada transcorregut aquest temps no es va observar la formació de cap producte descartant d'aquesta manera que la reacció sigui espontània. Aquest assaig es va repetir afegint el suport (nanopartícules de magnetita) sense pal·ladi per tal de descartar la participació d'aquest a la reacció. Igual que en el cas anterior no es va observar la formació de producte descartant així que el suport de magnetita participi a la reacció.

Vist això, es van realitzar els assajos catalítics per a determinar l'activitat dels catalitzadors, tant de les nanopartícules de $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{dopPPh}_2\text{@Pd}$ amb un 0,38 % de pal·ladi (nanopartícules d'1 nm) com de les carregades amb un 0,18 % de metall (àtoms aïllats, SACs) emprant diferents halurs d'aril. Els resultats obtinguts es presenten a la taula 4.5.

4.Estudi catalític

Entrada	Substrat	TOF (h ⁻¹)	
		0,18 % Pd	0,38 % Pd
1		507 823	222 707
2		596 417	218 542
3		511 897	434 383
4		237 182	21 231
5		145 359	294 955
6		137 368	492 380
7		39 568	155 730
8		40 448	90 263
9		3 388	11 480
10		0	0

Taula 4.5. Resultats obtinguts a la reacció de Suzuki-Miyaura per als dos catalitzadors utilitzats.

Substrat (9 mmol), àcid fenilborònic (12 mmol), K₂CO₃ (27 mmol), catalitzador (Fe₃O₄dopPPh₂@Pd, 1 mg), 20 ml EtOH:H₂O (1:1), 80 °C, 1 h.

El primer substrat en ser assajat va ser el bromobenzè (entrada 1). En aquest cas es veu com és molt major el valor de TOF en utilitzar els catalitzadors formats per àtoms aïllats, la qual cosa resulta raonable ja que conté més àtoms accessibles pel substrat.

A continuació es va assajar la reacció amb bromurs que contenen diferents substituents, tant electroattractors com electrodonadors (entrades 2-7). La bibliografia coincideix en que els halurs amb grups electroattractors afavoreixen la reacció fent que aquests reaccionin més ràpid que amb grups electrodonadors.^[187-189] En els nostres resultat no s'observa aquesta tendència. En la taula es mostra com els substrats que han donat millors resultats d'activitat emprant àtoms aïllats conté grups electrodonadors (entrades 2-3). Pel que fa a les nanopartícules de pal·ladi, els valors de TOF més elevats es donen amb substrats amb grups electrodonadors i electroattractors (entrades 3 i 6). En tots els casos assajats, els productes de la reacció d'homocoupling han estat negligibles.

Si comparem els resultats obtinguts en utilitzar els dos catalitzadors (nanopartícules o àtoms de Pd aïllats) s'observa que alguns substrats reaccionen més ràpid amb el catalitzador format pels àtoms aïllats de pal·ladi (0,18 %) mentre que altres presenten una clara preferència pel que conté nanopartícules (0,38 %). Com a norma general s'observa que els substrats amb grups electrodonadors reaccionen més eficientment amb els àtoms aïllats mentre que els que contenen grups electroattractors presenten preferència per les nanopartícules de pal·ladi. Una possible explicació d'aquesta tendència pot provenir de la càrrega del pal·ladi. En analitzar les nanopartícules per XPS es va observar com en reduir la mida de partícula augmenta la càrrega del pal·ladi (capítol 3). D'altra banda, els substrats amb grups electrodonadors presentaran una càrrega negativa superior sobre l'halogen que no pas els electroattractors, per tant es trobaran més atrets cap als àtoms aïllats que presenten major càrrega que cap a les nanopartícules accelerant així la reacció. Per contra, els substrats amb substituents electroattractors presenten una càrrega més positiva sobre l'halogen disminuint aquesta atracció.

Pel que fa als substrats amb substituents en posició -orto (entrades 8-9), aquests reaccionen més ràpid amb les nanopartícules de pal·ladi (0,38 %). Això

pot ser degut a que els àtoms aïllats es troben més impeditos estèricament per la superfície de la magnetita que no les nanopartícules, facilitant l'aproximació d'aquests substrats.

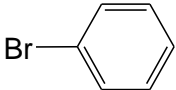
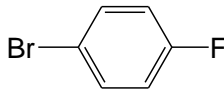
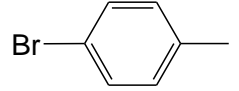
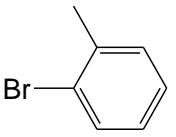

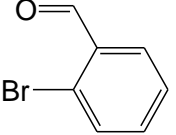
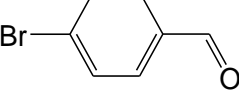
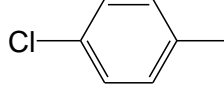
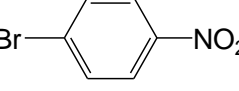
La reacció d'acoblament creuat de Suzuki-Miyaura funciona més ràpidament quant millor grup sortint sigui l'halogen, és a dir, la reacció avança a major velocitat en utilitzar iodurs que bromurs d'aril, i aquests més ràpid que en utilitzar clorurs. Encara que els clorurs d'aril reaccionin amb molta més dificultat, aquests resulten molt més econòmics i més respectuosos amb el medi ambient. És per això que l'ús d'aquests substrats resulta molt interessant des del punt de vista industrial. Per aquesta raó s'ha provat de realitzar la reacció utilitzant 4-clorotoluè com a substrat. En realitzar els assajos catalítics amb aquest substrat no s'ha observat que la reacció avanci amb cap dels dos catalitzadors (entrada 10). Tampoc s'ha observat activitat en augmentar el temps de reacció fins a 24 hores i pujar la temperatura a 100 °C, posant de manifest que aquest catalitzador no és apropiat per a realitzar la reacció amb aquest substrat.

El valor més gran obtingut a la reacció de Suzuki-Miyaura ha estat per al 4-bromotoluè en utilitzar el catalitzador que conté SACs de pal·ladi ($596\ 417\ \text{h}^{-1}$). Aquest valor és, per molt, el més alt enregistrat fins al moment. A la taula 4.6 es pot veure un recull dels valors més elevats trobats a la bibliografia per aquesta reacció.

Catalitzador	Substrat	Solvent	Base	T (°C)	TOF (h ⁻¹)	Ref.
Fe ₃ O ₄ dopPPh ₂ @ Pd 0,18 %	BT	EtOH : H ₂ O	K ₂ CO ₃	80	596 417	Aquest Treball
Grafè-Fe ₃ O ₄ @Pd	BB	EtOH : H ₂ O	K ₂ CO ₃	80 (MW)	111 000	[190]
Grafè@Pd	BB	EtOH : H ₂ O	K ₂ CO ₃	80 (MW)	108 000	[191]
Pd NPs	BN	EtOH : H ₂ O	K ₃ PO ₄	80	45 000	[184]
Polímer@Pd	BA	<i>i</i> -propanol : H ₂ O	K ₂ CO ₃	100	41 666	[192]
Polímer@Pd	BN	<i>i</i> -propanol : H ₂ O	K ₂ CO ₃	100	41 666	[192]
Pd (homogènia)	BA	EtOH : H ₂ O	K ₃ PO ₄	60	14 050	[193]
Polímer@Pd	BA	H ₂ O	K ₂ CO ₃	100	8 083	[194]

Taula 4.6. Recopilació del valors més alts enregistrats a la bibliografia (BT = 4-bromotoluè, BB = bromobenzè, BN = 4-bromonitrobenzè, BA = 4-bromoanisol).

Degut a la tendència actual de desenvolupar mètodes més respectuosos amb el medi ambient, es va realitzar la reacció utilitzant el catalitzador de magnetita amb SACs de pal·ladi i aigua com a dissolvent. Els resultats obtinguts es poden observar a la taula 4.7. Les activitats observades són molt més petites que en utilitzar etanol/aigua com a dissolvent, fins i tot arribant a ser zero per a diversos substrats (entrades 6-9). D'altra banda, s'ha provat de realitzar la reacció a temperatura ambient amb aquest solvent utilitzant com a substrat l'halur que ha donat millor resultat (bromobenzè), mostrant una activitat de zero h⁻¹.

Entrada	Substrat	TOF (h ⁻¹)	Entrada	Substrat	TOF (h ⁻¹)
1		247 797	6		0
2		2 167	7		0
3		4 364	8		0
4		203 148	9		0
5		4 010			

Taula 4.7. Resultats obtinguts a la reacció de Suzuki-Miyaura en aigua en utilitzar SACs com a catalitzador. Substrat (9 mmol), àcid fenilborònic (12 mmol), K₂CO₃ (27 mmol), catalitzador (Fe₃O₄dopPPh₂@Pd 0,18 %, 1 mg), 20 ml H₂O, 80 °C, 1 h.

Ja que el principal avantatge d'utilitzar nanopartícules de magnetita com a suport és que aquestes es poden aïllar mitjançant un imant extern i tornar-les a dispersar per tal de reutilitzar-les, s'han fet assajos de reús del catalitzador. Per comprovar que les nanopartícules són reciclables es va realitzar la reacció com en els altres casos. Passat el temps (1 h) es van separar del medi de reacció mitjançant un imant extern. Finalment el catalitzador es va redispersar en un nou medi de reacció i es va dur a terme la reacció de la forma habitual. En la figura 4.3 es poden veure els resultats obtinguts en realitzar aquest assaig tant amb les nanopartícules carregades amb un 0,38 % de pal·ladi, com amb les que contenen un 0,18 % de metall. En tots dos casos es veu clarament com l'activitat disminueix

significativament en cada cycle successiu, sent totalment inactiu a partir del quart cycle catalític, així doncs aquest catalitzador no presenta bona reciclabilitat.

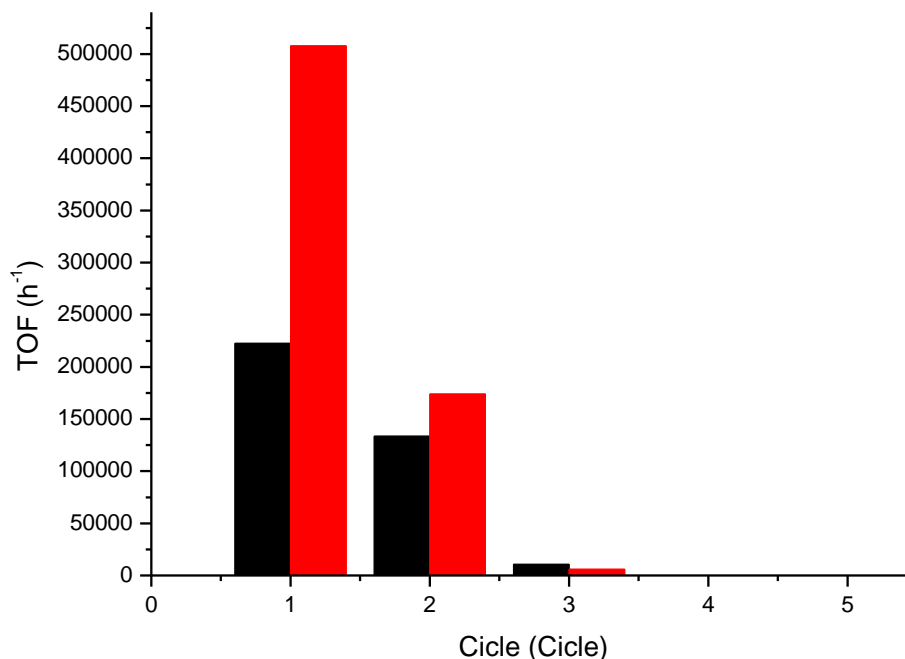


Figura 4.3. Activitats catalítiques per els assajos de reciclatge de la reacció de Suzuki-Miyaura utilitzant catalitzadors amb un 0,38 % de pal·ladi (negre) i amb un 0,18 % de metall (vermell).

Com que el leaching és un dels motius més comuns de la pèrdua d'activitat en el cas de la reacció de Suzuki-Miyaura, es van fer assajos per confirmar la seva presència. El primer que s'ha fet és iniciar la reacció i després de 20 minuts, es divideix el volum de reacció en dues parts: una d'elles es deixa reaccionant en les mateixes condicions mentre que l'altra es deixa reaccionar després de retirar les nanopartícules. S'han anat prenent mostres cada 20 minuts per controlar l'avanç de la reacció. Els resultats obtinguts es poden veure representats a la figura 4.4. S'observa que en les dues fraccions la reacció avança. Aquest fet indica que hi ha leaching atès que en cas contrari en la fracció sense nanopartícules s'hauria detingut la reacció. Un cop acabat l'experiment es van analitzar les nanopartícules i es va veure que la quantitat de metall s'ha reduït de 0,38 % a un 0,10 %, el que indica que es perd una quantitat significativa de metall i corrobora que la pèrdua d'activitat és deguda al leaching.

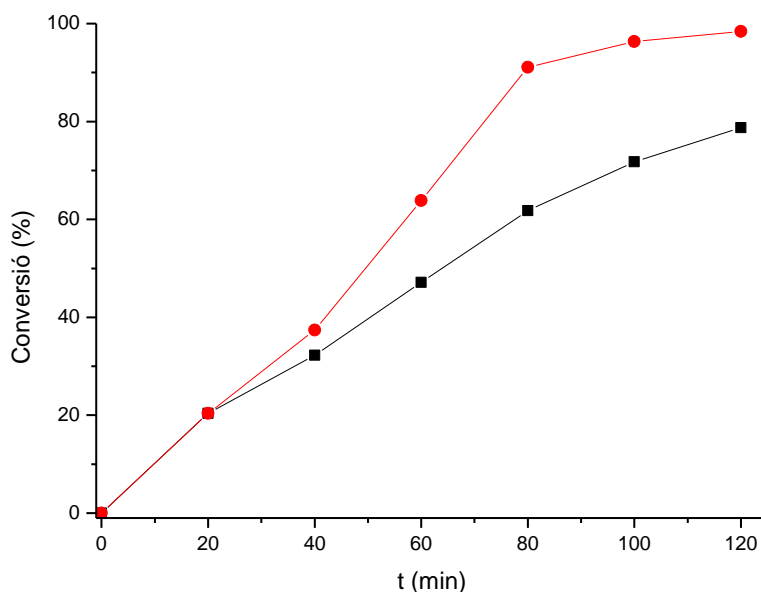


Figura 4.4. Evolució de la reacció després de retirar el catalitzador als 20 min de reacció (negre) i sense retirar-lo (vermell).

4.3 Hidrogenació de dobles enllaços

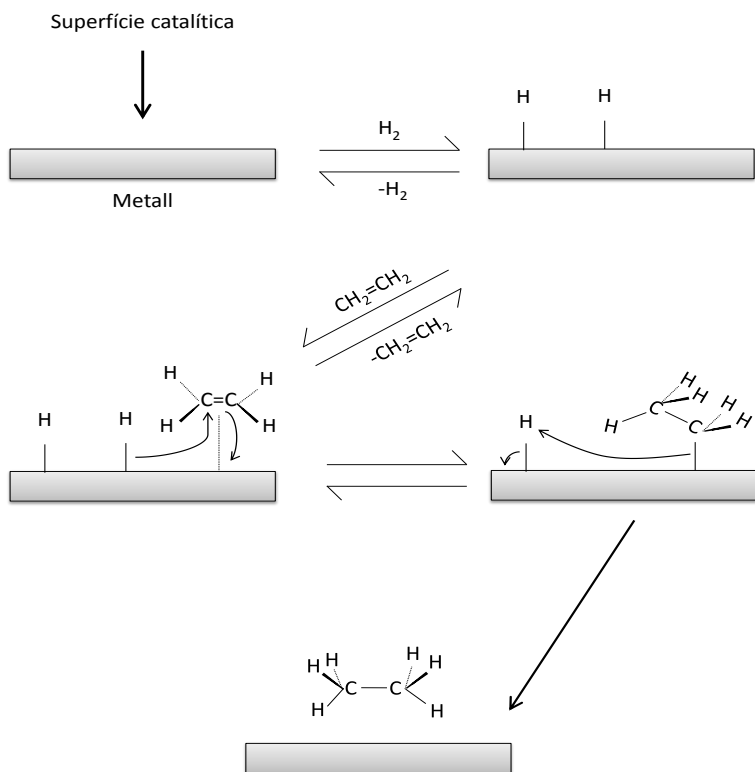
4.3.1 Introducció

La reacció d'hidrogenació de dobles enllaços carboni-carboni és de gran importància per a la indústria petroquímica, farmacèutica i altres basades en química fina.^[195] Amb aquesta reacció es pretén convertir hidrocarburs insaturats en productes amb un alt valor afegit.^[196]

L'addició d'hidrogen a un alquè per a formar el corresponent alcà està molt afavorida termodinàmicament. No obstant això, la velocitat de reacció resulta negligible en condicions suaus de reacció en absència d'un catalitzador.^[197] Cercant a la bibliografia és fàcil adonar-se que el catalitzador més freqüentment utilitzat en la hidrogenació d'enllaços carboni-carboni insaturats és el pal·ladi.^[197-200]

El mecanisme generalment acceptat d'hidrogenació sobre un metall és el proposat per Horiuti i Polanyi. Aquest mecanisme comença amb la dissociació de la molècula d'hidrogen sobre la superfície del metall seguida per la coordinació de

l'olefina. A continuació s'addicionen els dos hidrògens a l'alquè en dues etapes.^[201]
A l'esquema 4.4 es pot veure de forma esquemàtica aquest mecanisme.



Esquema 4.4. Mecanisme d'hidrogenació proposat per Horiuti-Polanyi.

Aquest mecanisme és el proposat per a superfícies metàl·liques. Tanmateix, el comportament del catalitzador en reduir la seva mida al nivell de nanopartícules, i més especialment al nivell d'àtoms aïllats, pot ser radicalment diferent.

La hidrogenació selectiva de l'estirè ha estat escollida com a model per avaluar l'activitat catalítica dels catalitzadors preparats en aquesta memòria. S'ha triat aquesta reacció perquè és de gran importància a la indústria petroquímica atès que l'estirè és un producte derivat del cracking del petroli i el producte de la reacció és l'etilbenzè, molt valorat a la química fina i, que a diferència de l'estirè, pot ser incorporat a la benzina.^[196]

4.3.2 Condicions de reacció

Com ja s'ha esmentat anteriorment, la hidrogenació és un dels processos químics industrials més importants i les condicions de treball varien molt d'una reacció a una altra.

Un factor clau és el dissolvent. A la bibliografia es poden trobar hidrogenacions fetes amb múltiples dissolvents, els quals van des de solvents orgànics com ara l'hexà o el diclorometà fins a altres més respectuosos amb el medi ambient com ara alcohols o, fins i tot, aigua.^[202, 203] A partir dels diferents estudis trobats a la bibliografia se sap que quan s'empren solvents polars s'obtenen pitjors resultats en la hidrogenació.^[204] És per això que la majoria d'articles a la bibliografia utilitzen dissolvents orgànics apolars com ara hidrocarburs lineals o dissolvents halogenats.^[196, 205-211] Per contra, l'ús d'aquests dissolvents comporta un greu problema mediambiental, fet que limita el seu ús a la indústria.

En les hidrogenacions fetes al laboratori hem decidit utilitzar isopropanol com a dissolvent.^[212] Aquest ha estat triat per ser menys polar que l'aigua i el metanol, sent així més adient per a la realització d'hidrogenacions. D'altra banda, l'isopropanol és molt poc perillós per al medi ambient atès que té una toxicitat molt baixa i, fins i tot, es pot utilitzar en la indústria alimentària.

Pel que fa a la temperatura, el més rendible industrialment és fer la reacció a temperatura ambient, així que s'ha decidit treballar a aquesta temperatura. No obstant això, també s'han assajat hidrogenacions a alta temperatura.

Per últim, la pressió a la que s'ha treballat ha estat de 3 bars. Aquesta pressió ha estat escollida per ser relativament baixa i ser còmode per treballar ja que es poden dur a terme les reaccions en un reactor de vidre sense necessitat d'utilitzar un autoclau ni cap altre equipament addicional. Addicionalment també s'han realitzat assajos a altes pressions en un reactor Berghof d'acer inoxidable.

El temps de reacció ha estat d'una hora ja que, a més de ser el més utilitzat a la bibliografia, permet evitar errors experimentals derivats de temps curts de reacció a la vegada que s'evita consumir quantitats molt elevades de reactius.

Així doncs, les condicions de reacció triades per a la reacció són les següents: isopropanol com a dissolvent, temperatura ambient, tres bar de pressió i un hora de reacció.

La figura 4.5 mostra una fotografia de l'equipament utilitzat per a la realització de les reaccions d'hidrogenació.

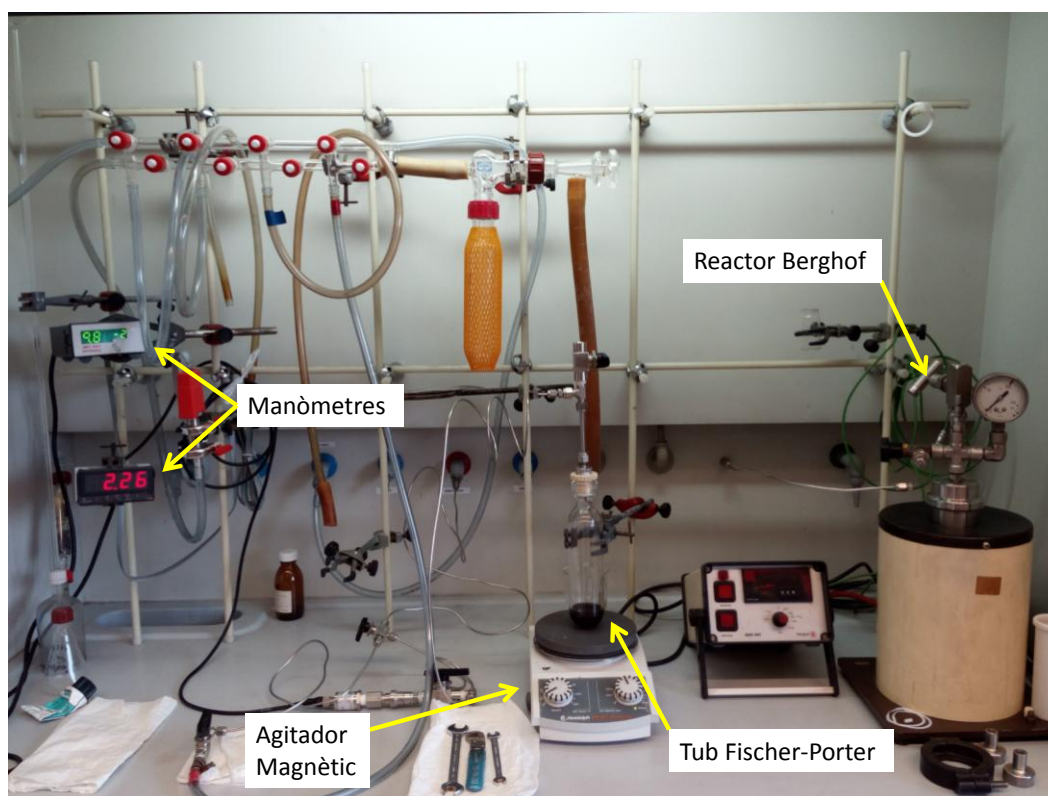
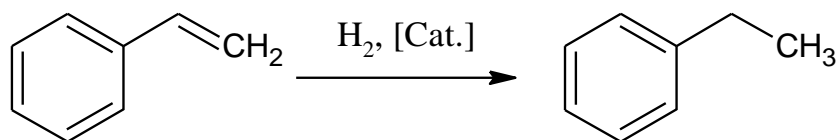


Figura 4.5. Fotografia del l'equipament utilitzat per a dur a terme les reaccions d'hidrogenació.

4.3.3 Assajos catalítics amb estirè

Les reaccions d'hidrogenació s'han dut a terme amb cinc mostres de nanopartícules amb diferent contingut de pal·ladi (0,18 %, 0,38 %, 0,63 %, 0,90 % i 3,48 %). Assajant amb aquestes quantitats de pal·ladi s'ha volgut avaluar l'activitat dels catalitzadors que contenen el metall estructurat des d'àtoms aïllats fins a nanopartícules de 4,3 nm.

S'ha escollit l'estirè com a model ja que és un dels substrats més interessants a la indústria avui dia i, a més, conté un doble enllaç molt poc impedit estèricament, la qual cosa evita que aquest factor influeixi en la velocitat de la reacció (esquema 4.5).



Esquema 4.5. Hidrogenació de l'estirè.

La primera mostra assajada va ser la de més contingut de pal·ladi (3,48 %; 4,3 nm). Aquesta va mostrar un TOF de 2 605 h⁻¹. Aquest resultat es pot considerar alt en les condicions de treball a les que hem realitzat els experiments (pressió i temperatura baixes).

En assajar les altres mostres que contenen nanopartícules de pal·ladi (0,38 %, 0,63 % i 0,90 % de metall) es va poder observar com en disminuir la quantitat de pal·ladi a les mostres, la seva activitat augmentava. De fet, l'activitat de les nanopartícules més petites (0,38 %) és la més alta descrita fins al moment a la bibliografia en condicions de reacció suaus. Els resultats obtinguts es poden consultar a la taula 4.8, i a la taula 4.9 es recullen els millors resultats enregistrats fins al moment.

4. Estudi catalític

Catalitzador	Condicions	TOF (h ⁻¹)	Conversió
Pd/Fe ₃ O ₄ 0,38 %	3 bar, 20 °C	5 891	56
Pd/Fe ₃ O ₄ 0,38 %	30 bar, 20 °C	5 448	52
Pd/Fe ₃ O ₄ 0,38 %	3 bar, 60 °C ^(a)	13 724	65
Pd/Fe ₃ O ₄ 0,63 %	3 bar, 20 °C	4 861	76
Pd/Fe ₃ O ₄ 0,90 %	3 bar, 20 °C	3 687	83
Pd/Fe ₃ O ₄ 3,48 %	3 bar, 20 °C	2 605	75

Taula 4.8. Resultats obtinguts en la hidrogenació de l'estirè. 11 mmol estirè, 25 ml isopropanol, 1h.
a) 22 mmol estirè.

La tendència observada no sorprèn ja que en disminuir la quantitat de pal·ladi també disminueix la mida de les nanopartícules, augmentant la fracció d'àtoms que es troben a la superfície, els quals són els accessibles per els reactius. Per tant, es pot dir que l'activitat puja en baixar la càrrega de metall degut a l'augment de la superfície activa del metall al catalitzador.

Per avaluar l'efecte de la pressió i la temperatura sobre la reacció amb aquests catalitzadors es va procedir a fer assajos en un reactor Berghof. En pujar la temperatura es va poder observar com l'activitat puja ràpidament arribant a un TOF de 13 724 h⁻¹ a 60 °C amb el catalitzador que conté les nanopartícules de pal·ladi de 1 nm (0,38 %). Pel que fa a la pressió, s'ha provat de realitzar la reacció a 30 bar d'hidrogen en comptes dels 3 bar habituals. En realitzar la reacció en aquestes condicions es va observar que l'activitat del catalitzador no variava; és a dir, el catalitzador no és sensible a la pressió.

Per a determinar si és possible hidrogenar l'anell aromàtic de l'estirè amb aquests catalitzadors, es va dur a terme la reacció en condicions més dràstiques: 30 bar, 75 °C i 6 h. En analitzar el producte de reacció es va poder observar que el producte obtingut va ser 100 % etilbenzè, descartant així que aquests siguin actius a la hidrogenació de l'anell.

Catalitzador	Condicions	TOF (h ⁻¹)	Ref.
Pd/Fe ₃ O ₄ 0,38 %	3 bar, 20 °C	5 891	Aquest Treball
Pd/Fe ₃ O ₄ 0,38 %	3 bar, 60 °C	13 724	Aquest Treball
Pd/microgel	10 bar, 25 °C	4 800	[213]
Pd NPs	21 bar, 50 °C	7 704	[214]
Pd/polímer	1 bar, 35 °C	1 449	[215]
Pd(II)/polímer	1 bar, 25 °C	766	[208]
Pd/MOF	1 bar, 35 °C	703	[216]
Pd/PEG	1 bar, 25 °C	660	[217]
Pd/C	1 bar, 25 °C	377	[208]

Taula 4.9. Resultats catalítics més elevats obtinguts per a la hidrogenació de l'estirè juntament amb els millors valors enregistrats en la bibliografia.

Un cop realitzades hidrogenacions amb aquestes nanopartícules, es va procedir a fer un test amb la mostra que contenia únicament àtoms aïllats de pal·ladi (amb un contingut d'un 0,18 % de metall). En analitzar el producte de reacció es va observar que aquestes nanopartícules sorprenentment no catalitzaven la reacció i la seva activitat era, per tant, zero. Aquest assaig es va repetir en condicions d'alta pressió i temperatura (30 bar, 75 °C) sense observar cap canvi en el seu comportament. Els valors corresponents a l'activitat de totes les nanopartícules es pot veure representat a la figura 4.6.

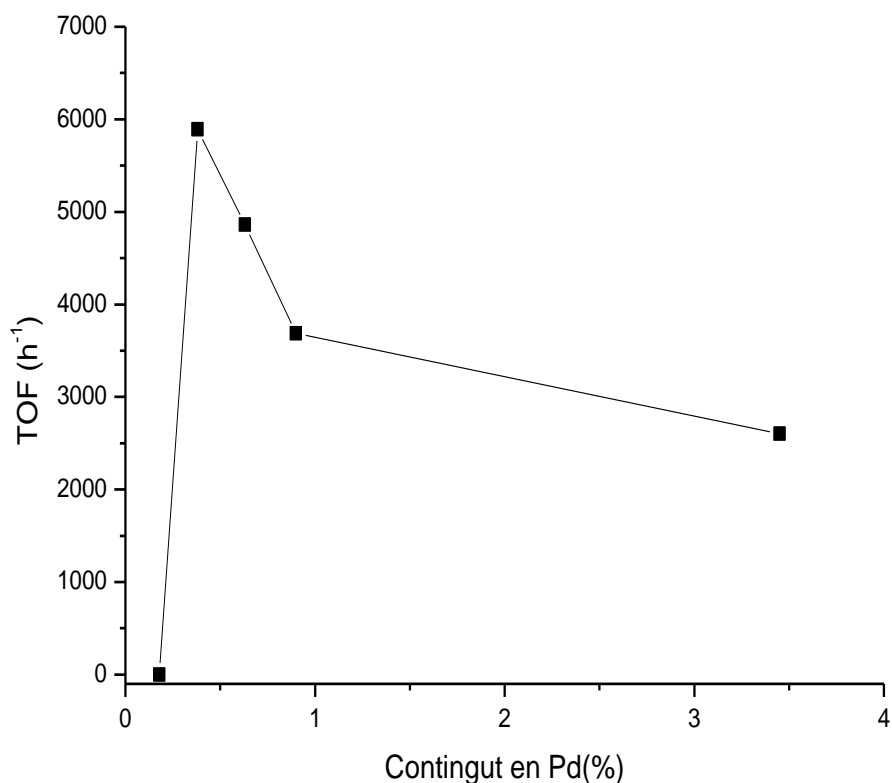


Figura 4.6. Representació de l'activitat a la hidrogenació de l'estirè front a la càrrega en pal·ladi del catalitzador.

Per comprovar que els àtoms aïllats eren realment inactius i no s'havien desactivat per altres motius es van prendre imatges de HAADF-STEM després de sotmetre les nanopartícules a condicions d'alta pressió i temperatura (30 bar, 75 °C) en presència d'estirè i hidrogen (figura 4.7). Tal i com es pot observar a les imatges, el metall es troba exactament en el mateix estat que abans de l'inici de la reacció i no s'observa aglomeració. També es van analitzar les nanopartícules per ICP-oes, obtenint el mateix valor per a la quantitat de metall abans i després de la reacció. Amb aquestes dues proves vam poder descartar la pèrdua de metall per leaching. Una altra possibilitat per la qual es pot desactivar el catalitzador és per la migració del metall cap a l'interior del suport degut a interaccions fortes entre el metall i el suport (Strong Metal-Suport Interaction, SMSI). Aquesta possibilitat va quedar descartada ja que aquest fenomen es produeix a temperatures altes^[218] i a les imatges de HAADF-STEM es veu com el catalitzador no ha canviat i els àtoms de pal·ladi es segueixen trobant a la superfície.

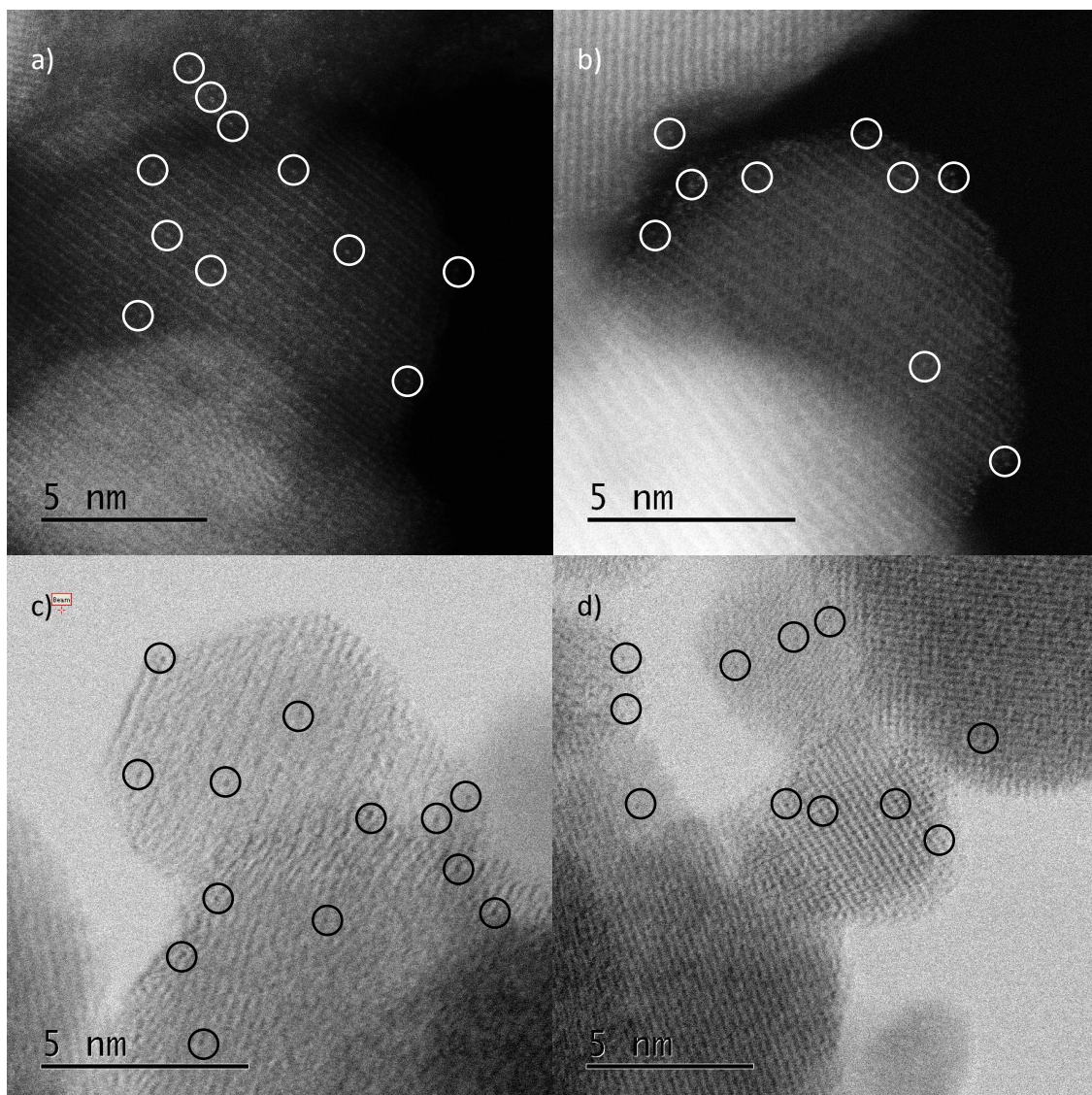


Figura 4.7. Imatges de HAADF-STEM de les nanopartícules amb un 0,18 % de pal·ladi abans (a, c) i després (b, d) de ser utilitzades com a catalitzador.

A dia d'avui, la inactivitat dels SACs ha estat molt poc documentada a la bibliografia. En un article, Ohyama et al. descriuen la hidrogenació d'aldehids i nitrobenzè amb or suportat sobre alúmina.^[219] Els autors varen treballar amb catalitzadors que contenien diferents mides de nanopartícules d'or, des dels àtoms aïllats fins a nanopartícules relativament grans. Els resultats catalítics fan pensar que l'hidrogen interactua amb les cantonades de les nanopartícules, per la qual cosa els SACs no presentarien activitat. No obstant això, els autors no van obtenir un catalitzador format únicament per àtoms aïllats per confirmar-ho.

Un segon exemple a la bibliografia pertany al grup de Hutchings^[220] en el qual presenten catalitzadors d'or sobre òxid de ferro per a l'oxidació catalítica de monòxid de carboni. En aquest treball van veure que petits clústers metàl·lics catalitzaven la reacció amb una activitat molt alta. En canvi, un catalitzador format en la seva majoria per àtoms aïllats presentava una activitat molt baixa, per el que van concloure que els SACs no eren actius. No obstant això, com en el cas anterior els autors no van presentar en aquest article un catalitzador format al 100 % d'àtoms aïllats.

Un últim exemple que es troba a la literatura pertany a Corma et al.^[5] En aquest article els autors van sintetitzar un catalitzador format per SACs i dímers d'or sobre nanotubs de carboni per a la seva utilització a l'oxidació de tiofenol. En estudiar l'activitat d'aquesta reacció van observar com a l'inici de la reacció el catalitzador era pràcticament inactiu, després de 6 minuts presentava una activitat extraordinàriament elevada i al cap d'una hora es desactivava. Els autors van atribuir aquest comportament a que els SACs són inactius, després es formen clústers molt actius, els quals s'aglomeren formant nanopartícules grans molt poc actives. Tot i la solidesa de les proves en les que es basen, els autors no van poder preparar un catalitzador format únicament per àtoms aïllats que es mantinguessin immobilitzats durant la reacció per tal de poder afirmar que els SACs són totalment inactius.

Així doncs, el treball que es presenta en aquesta tesi suposa la primera vegada que s'ha aconseguit sintetitzar un catalitzador format únicament per àtoms aïllats immobilitzats per poder ser observats al microscopi abans i després de la reacció i poder comprovar que no hi han hagut variacions. Basant-nos en aquest fet i que ha presentat activitat nul·la a la hidrogenació, en aquest estudi s'ha pogut afirmar per primera vegada que els SACs de pal·ladi són totalment inactius en la reacció d'hidrogenació de l'estirè.

Un cop vist el comportament dels cinc catalitzadors la reacció d'hidrogenació de l'estirè, es van realitzar diversos assajos per a descartar la possibilitat de leaching durant la reacció. Aquests tests es varen realitzar amb les nanopartícules més actives (0,38 % de pal·ladi). Els experiments van consistir en retirar les

nanopartícules mitjançant un imant extern després d'una hora de reacció escalfant (3 bar, 60 °C). A continuació es va tornar a sotmetre la mescla sense nanopartícules a 3 bar d'hidrogen i es va deixar reaccionar durant una hora més. Transcorregut aquest temps, en analitzar el producte de la reacció es va observar que el procés no havia avançat des de la retirada de les nanopartícules. Així doncs queda descartada la possibilitat de que el mecanisme de reacció funcioni a través d'un procés de leaching.

També es van fer assajos de reciclatge amb les mateixes nanopartícules. Per fer-ho, el catalitzador va ser separat del medi de reacció mitjançant un imant extern després de realitzar la reacció d'hidrogenació i, a continuació, les nanopartícules van ser reutilitzades en un nou sistema de reacció. Aquest procediment es va repetir durant 5 cicles sense pèrdua aparent d'activitat (figura 4.8). Això fa d'aquestes nanopartícules un catalitzador potencialment viable per a ser escalat.

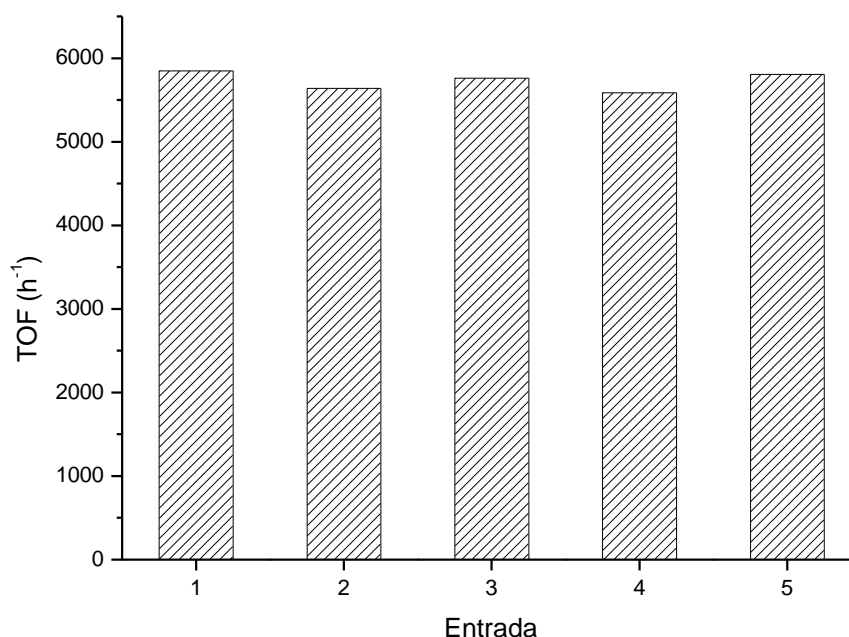


Figura 4.8. Assaig de reciclatge amb les nanopartícules amb un 0,38 % de pal·ladi a la reacció d'hidrogenació d'estirè.

4.3.4 Assajos catalítics amb altres substrats

Un cop assajada la catàlisi amb l'estirè, s'ha procedit a realitzar hidrogenacions amb altres substrats utilitzant com a catalitzador les nanopartícules amb un 0,38 % de Pd, ja que han estat les més actives davant l'estirè. El primer test s'ha fet amb l'1-octè utilitzant les condicions habituals de treball (3 bar, temperatura ambient). En analitzar el producte de reacció per cromatografia de gasos s'ha pogut veure que apareixen quatre pics (figura 4.9). El primer d'ells correspon al reactiu de partida, mentre que els altres tres corresponen a tres productes de reacció diferents, les intensitats relatives dels quals són 13:7:4. El primer, de més intensitat, correspon al producte d'hidrogenació de l'olefina. En canvi, els altres dos pics corresponen a productes d'isomerització, els quals són el cis-2-octè i el trans-2-octè respectivament.

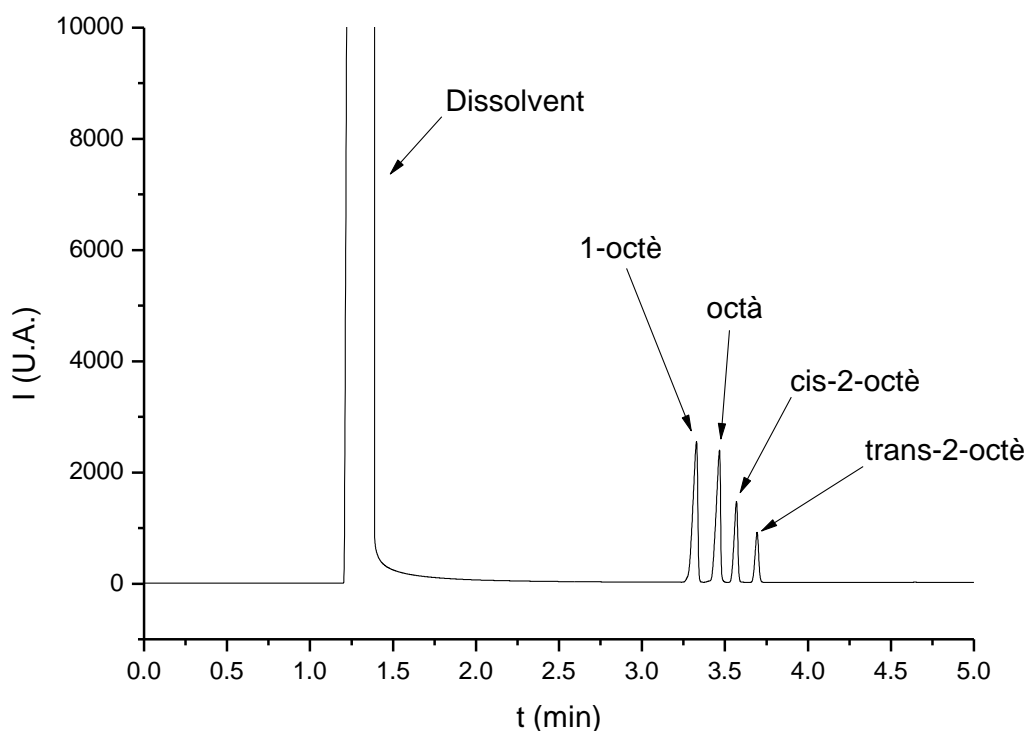


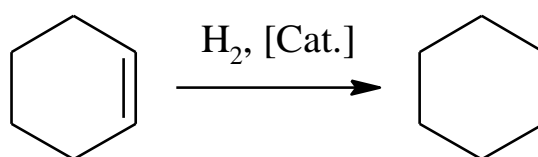
Figura 4.9. Cromatograma corresponent a l'anàlisi del producte d'hidrogenació de l'1-octè.

L'activitat de la hidrogenació de l'1-octè cap a octà ha resultat ser molt elevada. El valor de TOF obtingut és de 2677 h^{-1} , molt elevat en comparació amb els altres catalitzadors heterogenis estudiats a la bibliografia (taula 4.10).

Catalitzador	Condicions	TOF (h ⁻¹)	Ref.
Pd/Fe ₃ O ₄ 0,38 %	3 bar, 20 °C	2 677	Aquest treball
Rh NPs	10 bar, 20 °C	1 475	[221]
Pd (polisacàrid)	1 bar, 30 °C	1 814	[222]
Ru(sobre SiO ₂)	5 bar, 90 °C	327	[203]
Rh(sobre SiO ₂)	5 bar, 90 °C	1 664	[203]
Pd(sobre SiO ₂)	5 bar, 90 °C	1 558	[203]
Pd NPs	14 bar, 50 °C	31,5	[223]

Taula 4.10. Resultats catalítics obtinguts per a la hidrogenació de l'1-octè juntament amb els valors més elevats de la bibliografia.

Per provar si el nostre catalitzador és actiu en la hidrogenació de dobles enllaços no terminals, es va provar d'utilitzar ciclohexè com a substrat (esquema 4.6). En realitzar aquest assaig es va observar que el catalitzador va ser capaç d'hidrogenar el substrat presentant una activitat també molt elevada (286 h⁻¹). Aquest valor supera de molt l'activitat d'altres catalitzadors trobats a la bibliografia (taula 4.11).

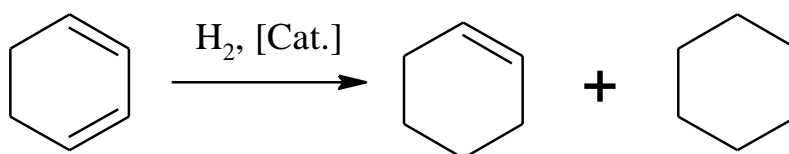


Esquema 4.6. Hidrogenació del ciclohexè.

Catalitzador	Condicions	TOF (h ⁻¹)	Ref.
Pd/Fe ₃ O ₄ 0,38 %	3 bar, 20 °C	286	Aquest treball
Pd (grafè)	1 bar, 25 °C	26	[209]
Pd(SiO ₂)	10 bar, 25 °C	61	[204]
Pd (ZrO ₂)	5 bar, 25 °C	16,4	[224]
Pd (SiO ₂)	1 bar, 25 °C	11,7	[225]

Taula 4.11. Resultats catalítics obtinguts per a la hidrogenació de ciclohexè juntament amb els valors més elevats de la bibliografia.

Per observar el comportament del catalitzador en front a la hidrogenació de dobles enllaços conjugats es va realitzar la reacció amb 1,3-ciclohexadiè com a substrat (esquema 4.7). Els valors de la conversió per a cada producte d'hidrogenació en front del temps es pot veure representat a la figura 4.10. El gràfic mostra una clara preferència del catalitzador per la hidrogenació de dobles enllaços conjugats en front dels dobles enllaços simples.



Esquema 4.7. Hidrogenació del ciclohexadiè.

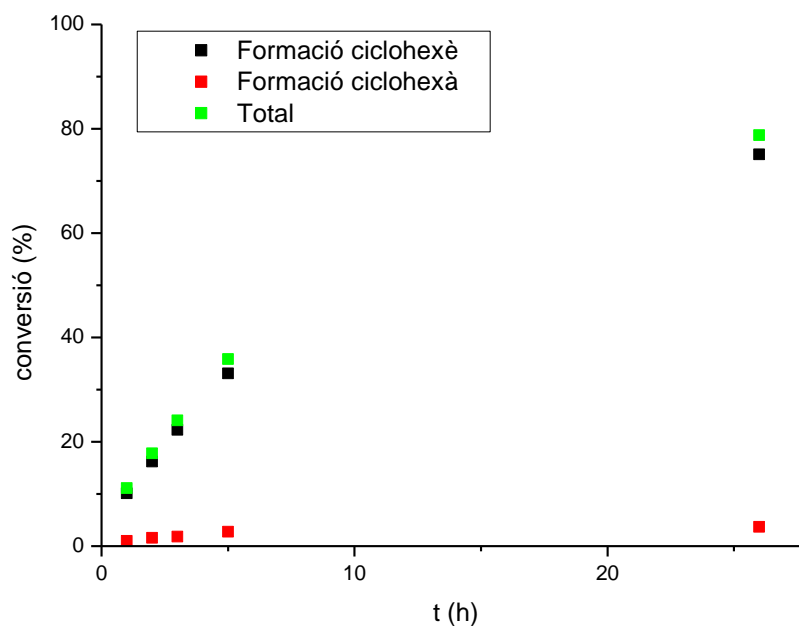
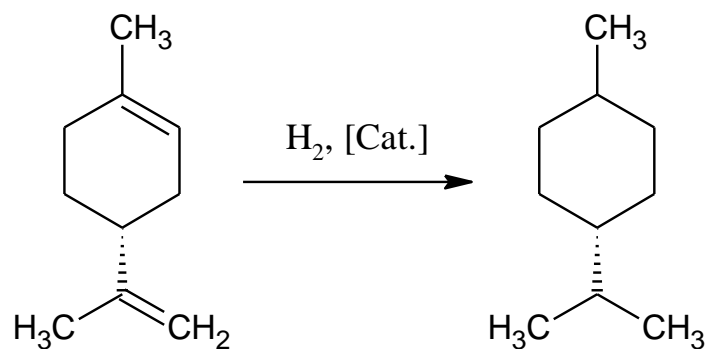


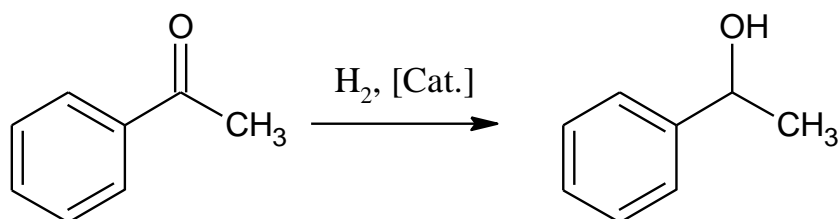
Figura 4.10. Conversió del ciclohexadiè en front del temps de reacció.

L'última olefina tractada amb el nostre catalitzador ha estat el limonè (esquema 4.8). S'ha escollit aquest substrat ja que tots els dobles enllaços estan impeditos estèricament. En aquest cas, però, la conversió ha estat del 0 %, posant de manifest que el nostre catalitzador no és apropiat per a la hidrogenació d'aquest tipus d'olefines.



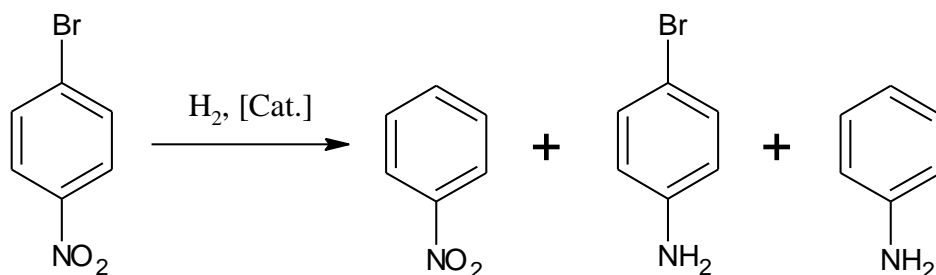
Esquema 4.8. Hidrogenació del limonè.

Un cop estudiat el comportament del catalitzador davant la hidrogenació de dobles enllaços, s'ha ampliat l'estudi de la seva activitat en front la hidrogenació d'altres grups reduïbles. El primer grup analitzat ha estat el grup cetona i el substrat escollit, l'acetofenona (esquema 4.9). No obstant, l'anàlisi del producte de reacció ha posat de manifest la inactivitat del catalitzador per a la reducció d'aquest grup.



Esquema 4.9. Hidrogenació de l'acetofenona.

Altres grups hidrogenables són els halurs i els grups nitro ($-\text{NO}_2$). Per comprovar la viabilitat de l'ús del nostre catalitzador en la hidrogenació d'aquests grups s'ha escollit com a substrat el 1-bromo-4-nitrobenzè (esquema 4.10). Igual que en el cas dels grups cetona, el nostre catalitzador no ha presentat activitat en la reacció d'hidrogenació tant dels grups halur com dels grups nitro.



Esquema 4.10. Hidrogenació del 1-bromo-4-nitrobenzè.

Després d'utilitzar les nanopartícules amb un 0,38 % de pal·ladi amb aquests substrats, es va provar d'hidrogenar aquests amb les nanopartícules que contenen únicament àtoms aïllats (0,18 % Pd). Com en el cas de l'estirè aquestes nanopartícules no han presentat activitat en la hidrogenació de cap dels substrats mencionats en aquest capítol.

Vists aquests resultats es va pensar en la possibilitat de que les nanopartícules amb àtoms aïllats fossin actius en la hidrogenació selectiva de

triples a dobles enllaços carboni-carboni, ja que el catalitzador més utilitzat en aquest procés és el catalitzador de Lindlar, el qual consisteix en pal·ladi metàl·lic enverinat parcialment amb plom, procés que provoca l'aïllament dels àtoms de pal·ladi entre ells.^[226]

El substrat escollit per a provar la hidrogenació d'alquins ha estat l'1-pentí, degut a que és un hidrocarbur lineal que presenta un triple enllaç en un extrem i per tant està menys impedit, eliminant així aquest factor dels resultats. Com era de preveure, les nanopartícules amb un 0,38 % de pal·ladi van hidrogenar totalment el triple enllaç formant l'alcà saturat. Això no sorprèn ja que el triple enllaç és més fàcil d'hidrogenar que el doble i aquestes nanopartícules ja havien mostrat el seu potencial a la hidrogenació d'olefines terminals. En provar de realitzar la hidrogenació amb les nanopartícules que contenen àtoms aïllats es va observar una conversió nul·la després d'una hora de reacció. Així doncs, els àtoms aïllats de pal·ladi no són tampoc actius en la hidrogenació de triples enllaços.

Dels experiments realitzats en aquest capítol, podem concloure que les nanopartícules de pal·ladi dipositades sobre magnetita presenten una activitat molt elevada. També s'ha comprovat (com ja s'esperava) que en reduir la mida de les nanopartícules de pal·ladi augmenta l'activitat catalítica. El valor màxim d'activitat s'ha obtingut amb nanopartícules de 1,2 nm, que correspon a un 0,38 % de pal·ladi, assolint l'activitat més alta enregistrada a la bibliografia fins al moment per a la hidrogenació d'estirè. No obstant, aquestes nanopartícules han resultat inactives per a la hidrogenació de dobles enllaços impeditos i de grups cetona, halur i nitro.

En utilitzar àtoms aïllats de pal·ladi com a catalitzador en els processos d'hidrogenació exposats s'ha vist que l'activitat és zero per a qualsevol substrat, fins i tot en condicions d'alta pressió i temperatura. Aquest catalitzador és el primer descrit en les que els àtoms es mantenen immobilitzats tota la reacció, podent afirmar així que aquests són totalment inactius en la reacció d'hidrogenació.

Capítol 5.

Efecte del lligand sobre el
comportament catalític de
les nanopartícules

5

Efecte del lligand sobre el comportament catalític de les nanopartícules

5.1 Introducció

Les nanopartícules de pal·ladi poden actuar com a catalitzadors en una gran varietat de processos químics com ara la hidrogenació d'olefines o reaccions d'acoblament creuat.^[171, 227-230] El problema d'aquestes nanopartícules és que tenen una gran tendència a aglomerar-se. Per evitar-ho, una solució consisteix en immobilitzar-les en un suport com ara la magnetita, la qual, com ja s'ha mencionat en aquesta tesi, presenta l'avantatge de que és separable del medi de reacció mitjançant un imant extern.

El mètode més senzill per a immobilitzar nanopartícules de pal·ladi a la superfície de la magnetita consisteix en afegir una sal de pal·ladi a una suspensió de nanopartícules de magnetita seguit per la reducció amb hidrogen o NaBH_4 .

Aquesta estratègia dóna lloc a nanopartícules amb un control pobre de la morfologia i la mida de les nanopartícules formades.^[143, 231]

Una estratègia alternativa consisteix en la funcionalització prèvia del suport amb un lligand que contingui un grup terminal (generalment grups amina) capaça de coordinar metalls. Aquests metalls, una vegada reduïts, es dipositen sobre la superfície de la magnetita.^[232] Escollir el lligand apropiat és un pas molt important ja que aquest regularà la nucleació i el creixement de les nanopartícules.^[142] No obstant això el nombre d'articles dedicats a l'estudi de la influència dels lligands en les propietats de les nanopartícules metàl·liques dipositades és molt escàs.

D'aquests, es pot destacar el dut a terme per Rossi et al.^[233] Els autors van dipositar nanopartícules de pal·ladi sobre nanopartícules de magnetita recobertes d'òxid de silici fent ús de lligands amino i etilendiamino terminals prèviament incorporats en el suport. La grandària de les nanopartícules de pal·ladi dipositades va ser de 6 i 1 nm respectivament. Les imatges de les nanopartícules es poden veure a la figura 5.1. D'altra banda, per tal de poder comparar els resultats, els mateixos autors van suportar pal·ladi sense la mediació de cap lligand obtenint nanopartícules d'uns 5 nanòmetres poc homogènies i una gran quantitat d'aglomerats de nanopartícules.

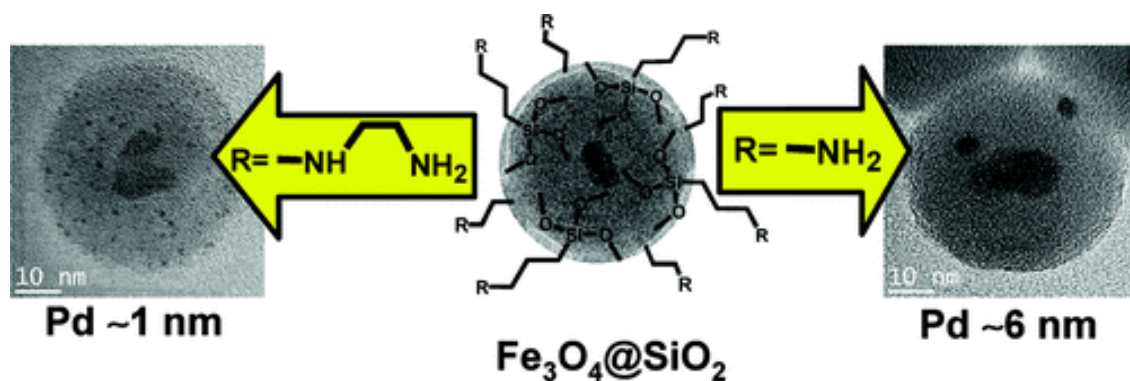
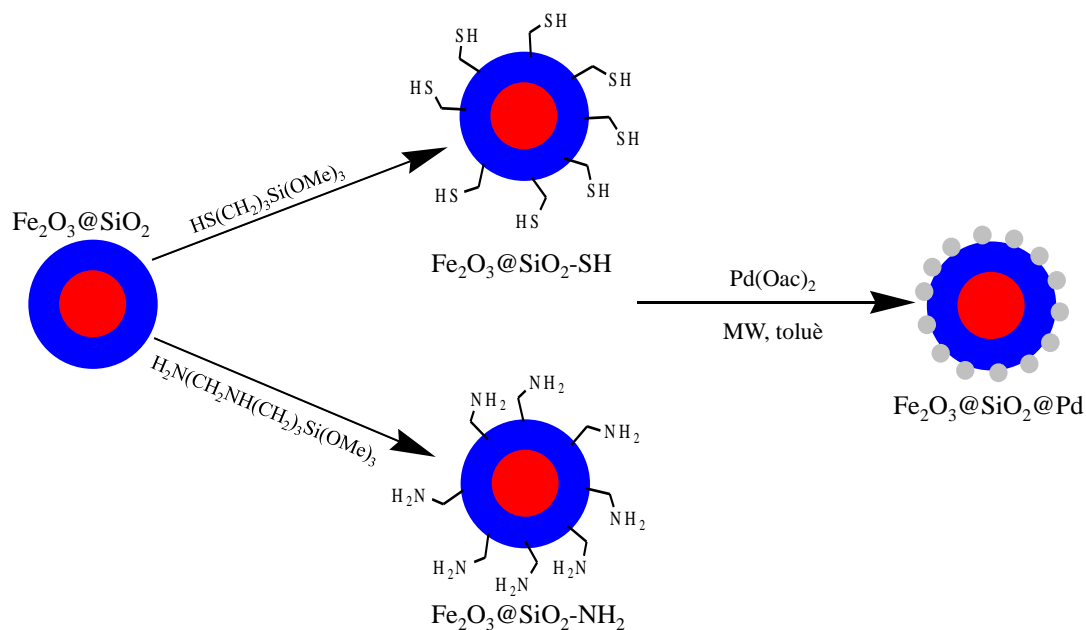


Figura 5.1. Imatges de les nanopartícules formades per Rossi et al. en utilitzar dos lligands diferents.^[233]

Les nanopartícules preparades amb un lligand amino terminal van mostrar una elevada activitat en la reacció d'hidrogenació de ciclohexè. A més, aquest catalitzador va mantenir la seva activitat durant més de 20 cicles catalítics. Pel que fa als catalitzadors preparats fent ús d'un lligand etilendiamino terminal, la seva

activitat va ser molt baixa per a la mateixa reacció. Respecte al reciclatge, aquestes nanopartícules no presenten activitat més enllà del tercer cicle catalític. En estudiar les nanopartícules fabricades sense lligand es va observar que l'activitat era força elevada. Per contra, el reciclatge era molt pobre i el catalitzador perdia activitat després de cada cicle catalític. Aquest article posa de manifest, doncs, l'elevada importància que té el lligand en dipositar metalls tant per la seva morfologia com per les seves propietats catalítiques.

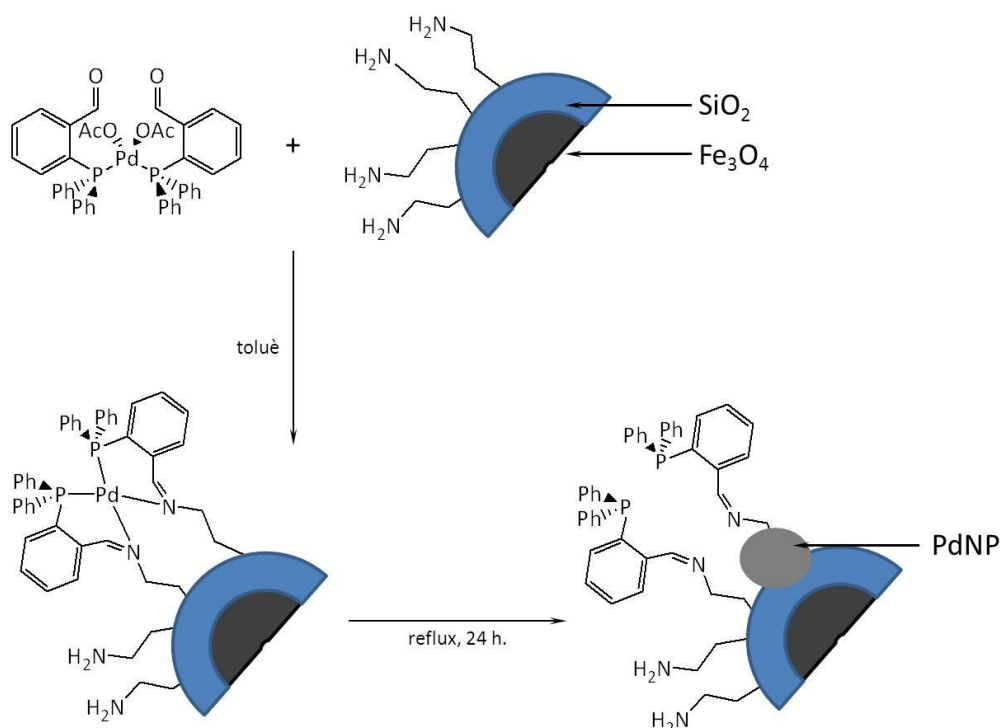
En un altre article Yi et al.^[234] utilitzen dos tipus de lligands, un amino- i un mercapto terminals per tal de funcionalitzar nanopartícules magnètiques i dipositar les nanopartícules de pal·ladi. És interessant observar que les nanopartícules metàl·liques formades utilitzant grups amino eren més petites i homogènies que les obtingudes amb els lligands mercapto terminals ($2,2\pm 0,7$ i $2,9\pm 1,7$ nm respectivament) (esquema 5.1).



Esquema 5.1. Procediment sintètic seguit per Yi et al. per a la síntesi $\text{Fe}_2\text{O}_3@\text{SiO}_2@\text{Pd}$.^[234]

Les nanopartícules formades es van utilitzar per realitzar assajos catalítics d'hidrogenació de nitrofenol. Els resultats indiquen que la mostra que conté lligands amino terminals són molt més actives que les sintetitzades amb grups mercapto. Aquest comportament es pot entendre per la diferent grandària de les nanopartícules. Pel que fa al reciclatge, els autors han obtingut resultats similars en reutilitzar els dos catalitzadors.

L'únic estudi a la bibliografia que compara la influència dels grups amina i fosfina és el publicat per Rossi et al.^[121] En aquest treball els autors van dipositar nanopartícules de pal·ladi sobre magnetita prèviament recoberta amb òxid de silici utilitzant com a assistent de la síntesi una amina i una iminofosfina terminal. Les nanopartícules obtingudes presentaren una grandària de 3,8 i de 2,9 nm respectivament (esquema 5.2).



Esquema 5.2. Procediment sintètic seguit per Rossi et al per a la dipositar nanopartícules de pal·ladi a través d'iminofosfines.^[121]

A continuació es varen comparar els resultats catalítics dels dos catalitzadors en la reacció d'acoblament de Suzuki-Miyaura amb àcid fenilborònic i 4-bromoanisol. Després de fer els assajos corresponents van observar que els catalitzadors funcionalitzats amb fosfines presentaven activitats més elevades, major selectivitat i major estabilitat front al reciclatge que les preparades mitjançant la mediació d'una amina.

Amb aquests treballs es pot concloure que el lligand afecta notablement a la mida del metall dipositat i que les nanopartícules més petites presenten millors propietats catalítiques. No obstant, no sempre s'observa aquest fet. Així, l'activitat

a nanoescala es pot veure afectada per altres factors, com ara factors geomètrics, distorsions de la xarxa cristal·lina i per la interacció amb el suport, entre altres.^[235]

En aquest capítol es descriu la obtenció de dos tipus de nanopartícules: en el primer s'ha dipositat pal·ladi mitjançant la mediació de lligands fosfino terminal i en l'altre s'han emprat lligands que contenen amines terminals. Les nanopartícules obtingudes s'han comparat tant en termes de mida com d'activitat catalítica en diverses reaccions: hidrogenació d'estirè, reducció de 4-nitrofenol i acoblament creuat de Suzuki-Miyaura.

5.2 Síntesi i caracterització

Per tal de comparar l'efecte dels grups amina i fosfina com a intermedis a la síntesi de nanopartícules de pal·ladi a la superfície de magnetita nanoestructurada s'han preparat tres parelles de molècules amb aquestes dues funcions. Les molècules utilitzades es poden veure a la figura 5.2. Per simplificar la nomenclatura que s'utilitzarà durant aquest capítol s'ha emprat la que es veu a la figura, on els números corresponen al grup funcional amb que s'ancoren a la magnetita mentre que les lletres indiquen la funció terminal del lligand, sent "a" per les amines i "b" per les fosfines. La parella 1 es caracteritza per tindre un grup catecol que s'ancora fortament a la magnetita, mentre que la parella 2 ho fa a través d'un grup tiol i la 3 mitjançant un àcid carboxílic.

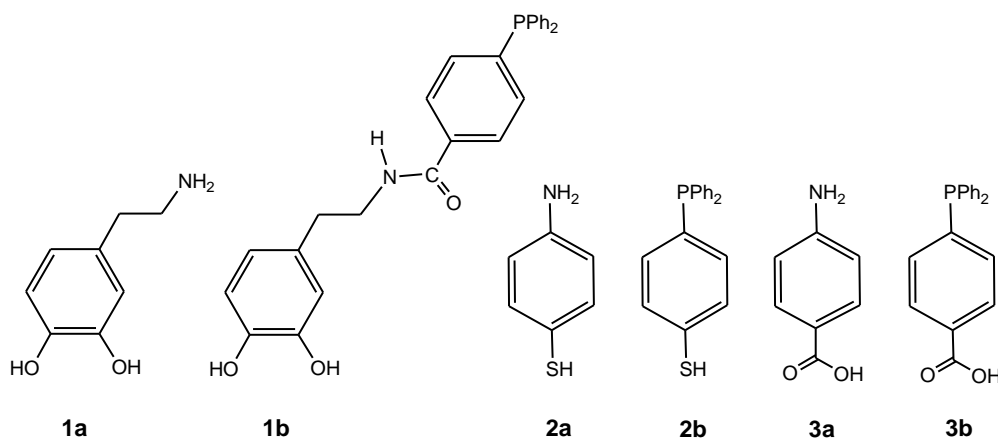
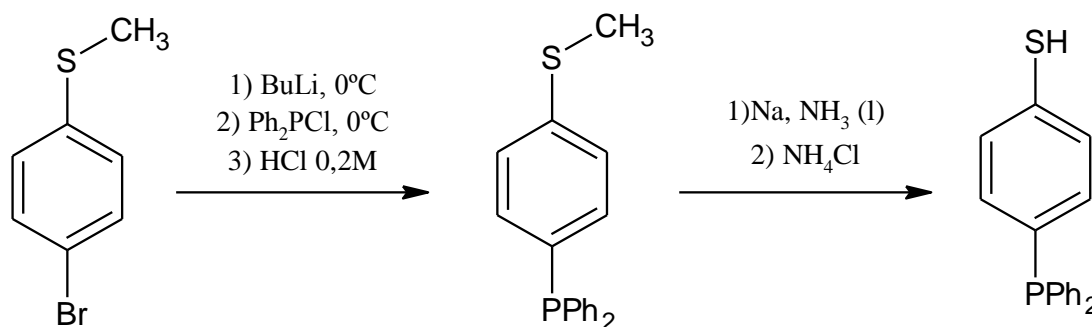


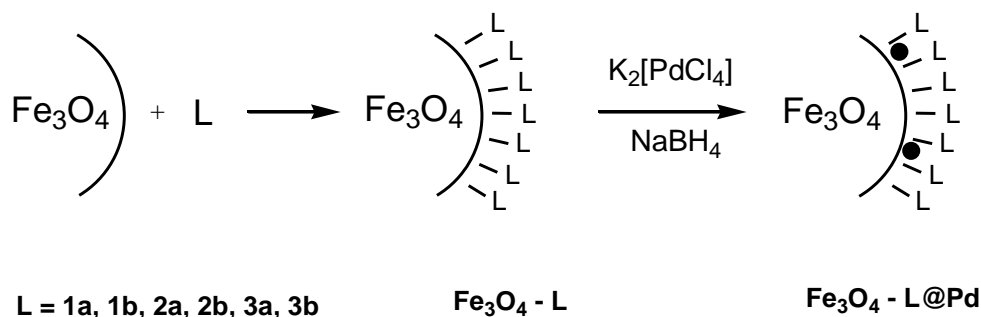
Figura 5.2. Lligands utilitzats per a la síntesi de nanopartícules de pal·ladi.

Tant les molècules **1a**, **2a**, **3a** i **3b** estan disponibles comercialment, mentre que **1b** i **2b** han estat sintetitzats al laboratori. La síntesi del compost **1b** es troba descrita al capítol 3. Per a la síntesi de **2b**^[126] s'ha seguit l'esquema sintètic mostrat a l'esquema 5.3.



Esquema 5.3. Síntesi de **2b**.^[126]

L'ancoratge dels lligands a la superfície de les nanopartícules de magnetita s'ha fet sonicant una barreja de nanopartícules amb un excés de lligand en metanol durant dues hores. La immobilització del pal·ladi s'ha fet en dos passos. En el primer s'han sonicat les nanopartícules amb el lligand ancorat i s'ha afegit una certa quantitat de $K_2[PdCl_4]$ per tal d'assolir una càrrega del 0,5 %. Després d'afegir la sal metàl·lica, les nanopartícules s'han separat mitjançant un imant extern i s'han redispersat en aigua. En un segon pas, el metall s'ha reduït amb $NaBH_4$ i les nanopartícules s'han aïllat, rentat i assecat al buit. L'esquema del procés es pot veure a l'esquema 5.4 mentre que la quantitat de lligand ancorat, així com la quantitat de pal·ladi dipositat (determinat mitjançant ICP-oes) es mostren a la taula 5.1.



Esquema 5.4. Immobilització de nanopartícules de pal·ladi a la superfície del suport.

Catalitzador	Lligand ($\mu\text{mol g}^{-1}$ NPs)	% Pd
Fe ₃ O ₄ - 1a @Pd	94,6	0,48
Fe ₃ O ₄ - 1b @Pd	91,9	0,49
Fe ₃ O ₄ - 2a @Pd	57,1	0,51
Fe ₃ O ₄ - 2b @Pd	52,2	0,51
Fe ₃ O ₄ - 3a @Pd	42,1	0,50
Fe ₃ O ₄ - 3b @Pd	48,2	0,51

Taula 5.1. Contingut de lligand ($\mu\text{mol g}^{-1}$) i pal·ladi (%) per als sis catalitzadors.

Les imatges dels nanocatalitzadors es van obtenir amb resolució atòmica mitjançant un equip HAADF-STEM. A la figura 5.3 es poden veure les imatges obtingudes pels sis catalitzadors. Com a tendència general es pot veure com les nanopartícules sintetitzades mitjançant els lligands fosfino terminals són més homogènies en grandària que les preparades amb les que contenen grups amina.

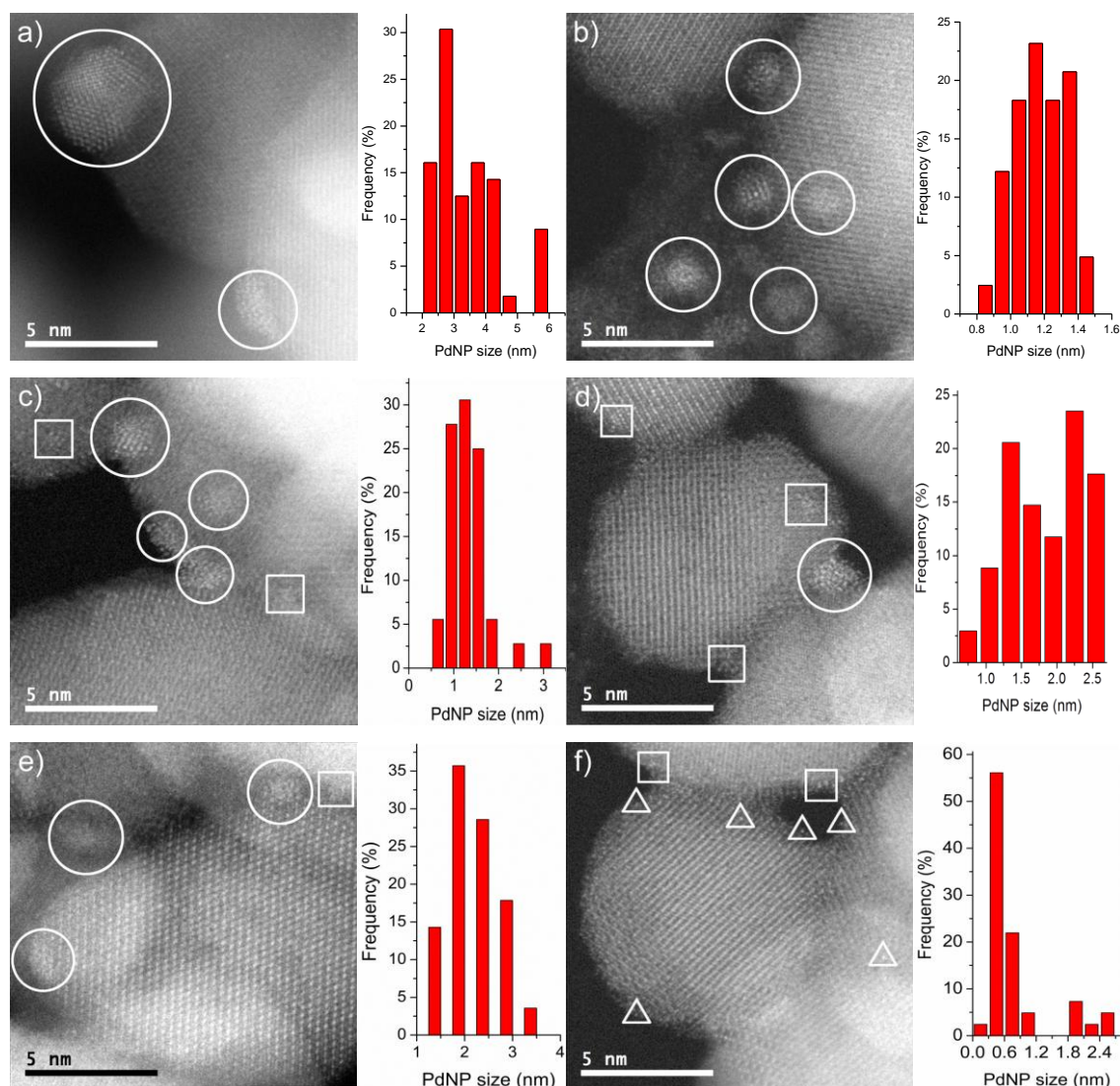


Figura 5.3. Imatges representatives de HAADF-STEM i histogrames dels catalitzadors. Les nanopartícules de pal·ladi, els clústers i es àtoms aïllats es troben marcats per cercles, quadrats i triangles respectivament. a) $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-1a@Pd}$, b) $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-1b@Pd}$, c) $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-2a@Pd}$, d) $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-2b@Pd}$, e) $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-3a@Pd}$, f) $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-3b@Pd}$.

Les nanopartícules de pal·ladi immobilitzades mitjançant el lligand amino terminal **1a** són clarament més grans (3,4 nm) que les presents a les nanopartícules $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-1b@Pd}$ (1,2 nm). En canvi les nanopartícules preparades amb els lligands **2a** i **2b** són molt similars en mida (aproximadament 1,5 nm), tot i que el primer lligand conté algunes nanopartícules de 3 nm.

En el cas d'utilitzar el lligand **3a** s'observa molt poca homogeneïtat en mida, amb nanopartícules que van dels 0,8 als 3,5 nm de diàmetre. En aquests catalitzadors s'observen àrees on els àtoms de pal·ladi s'estenen per la superfície

formant estructures 2D. Aquest fenomen és conegut com a “wetting” i és molt poc comú a la bibliografia. Fent ús del lligand **3b** no s’ha observat “wetting” i, en canvi, s’han trobat clústers de pocs àtoms, àtoms de pal·ladi aïllats i algunes nanopartícules de 5 nm encara que aquestes són molt poc abundants.

Per estudiar la dispersió del pal·ladi, així com el seu estat d’oxidació, es van enregistrar els espectres d’XPS. Els espectres obtinguts es mostren a la figura 5.4. La dispersió del metall sobre la magnetita es determina a través de la ràtio de Pd/Fe de les mostres, la qual es va calcular mitjançant el senyal dels fotoelectrons provinents de Pd 3d i de Fe 2p. En tots els casos els valors es troben en el rang de 0,008-0,009 excepte pel catalitzador sintetitzat mitjançant el lligand **3b** on la ràtio atòmica és de 0,012. Tenint en compte que la quantitat de pal·ladi és la mateixa, el valor més elevat de la ràtio Pd/Fe indica que el pal·ladi es troba més dispers al catalitzador Fe₃O₄-**3b**@Pd que a les altres mostres preparades, la qual cosa concorda amb les imatges obtingudes per HAADF-STEM on s’ha observat que aquest catalitzador esta format principalment per àtoms i clústers de pal·ladi.

Una segona informació que es pot obtenir dels espectres d’XPS són les ràtios Pd⁽⁰⁾/Pd^{ox}. S’ha observat com en les nanopartícules Fe₃O₄-**1b**@Pd i Fe₃O₄-**3b**@Pd on el pal·ladi es troba en forma de clústers o àtoms aïllats, els valors de les ràtios són molt petits (0-0,06) indicant que pràcticament tot el pal·ladi es troba en forma oxidada. D’altra banda, per als catalitzadors amb les nanopartícules de pal·ladi més grans (Fe₃O₄-**1a**@Pd o de Fe₃O₄-**3a**@Pd), el valor de la ràtio arriba fins a 0,22, suggerint que hi ha una quantitat relativa més alta de Pd⁽⁰⁾. Pel que fa als catalitzadors Fe₃O₄-**2a**@Pd i Fe₃O₄-**2b**@Pd, presenten aproximadament la mateixa relació Pd⁽⁰⁾/Pd^{ox}, la qual cosa era d’esperar tenint en compte que les nanopartícules de pal·ladi presenten aproximadament la mateixa grandària. Aquesta relació càrrega/mida està d’acord amb les observacions fetes en aquest sentit al capítol 3.^[230]

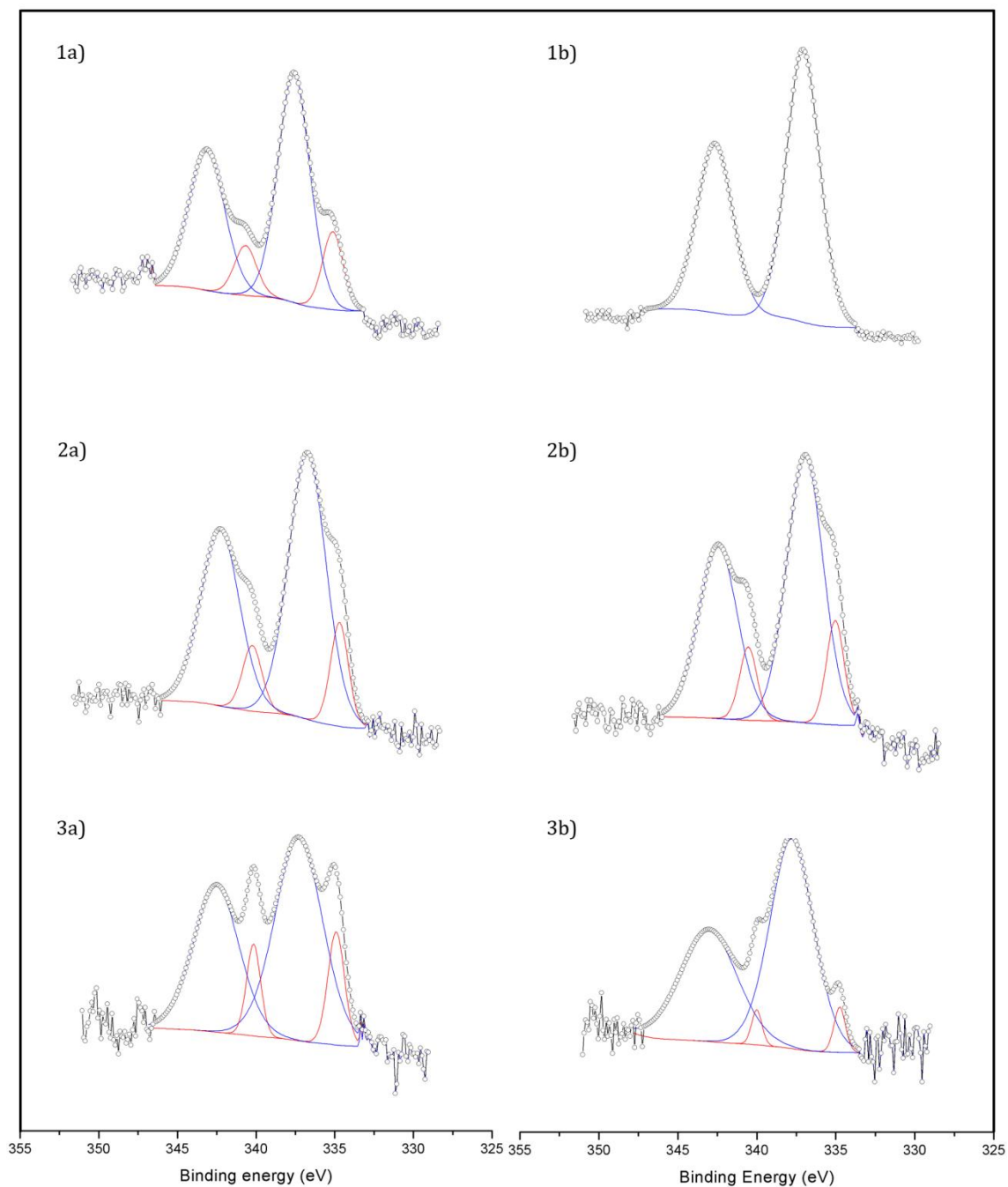


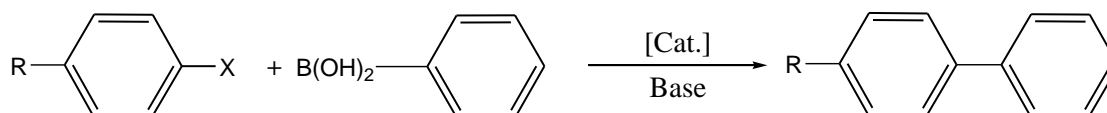
Figura 5.4. Espectres XPS de 1a) $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-1a@Pd}$, 1b) $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-1b@Pd}$, 2a) $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-2a@Pd}$, 2b) $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-2b@Pd}$, 3a) $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-3a@Pd}$, 3b) $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-3b@Pd}$. Els pics de Pd^{+2} es troben en blau i els de Pd^0 en vermell.

5.3 Assajos catalítics

Un cop sintetitzats i caracteritzats els sis catalitzadors es va estudiar el comportament catalític de les nanopartícules. Les reaccions escollides van ser les típiques per a l'estudi de l'activitat del pal·ladi, les quals són la reacció d'acoblament creuat de Suzuki-Miyaura, la reacció de reducció del 4-nitrofenol i la hidrogenació de l'estirè. L'objectiu d'aquest estudi catalític ha estat comparar el comportament de les nanopartícules sintetitzades mitjançant un lligand amino terminal o un fosfino terminal, en termes d'activitat i reciclabilitat. A continuació s'exposen els resultats per a cada una de les tres reaccions.

5.3.1 Acoblament creuat de Suzuki-Miyaura

Com hem comentat al capítol 4.2, la reacció d'acoblament creuat Suzuki-Miyaura catalitzada per pal·ladi és un procés molt conegut per a la producció de diarils a través de la reacció entre un halur d'aril i un àcid fenilborònic (esquema 5.5).^[192]



Esquema 5.5. Reacció d'acoblament creuat de Suzuki-Miyaura.

Les condicions de reacció a utilitzar són les emprades en el capítol 4.2, és a dir, etanol : aigua 1:1 com a solvent, carbonat de potassi com a base, temperatura de 65 °C i 1 hora de temps de reacció.

Per començar l'estudi de l'activitat dels catalitzadors s'han emprat com a reactius l'àcid fenilborònic i el bromobenzè. A la taula 5.2 es mostra l'activitat dels 6 catalitzadors. Tal i com s'observa a la taula, per aquest primer substrat els valors d'activitat són més elevats en utilitzar lligands fosfino terminals (**1b-3b**) que amino terminals (**1a-3a**). Aquests valors tenen sentit ja que els primers

5.Efecte del lligand sobre el comportament catalític de les nanopartícules

catalitzadors contenen nanopartícules de pal·ladi de mida més petita. D'altra banda, s'observa com els catalitzadors que contenen els lligands **2a** i **2b** presenten activitats molt menors, la qual cosa pot ser atribuïda a que el sulfur del lligand actuï com a verí del catalitzador.^[236]

Catalitzador	Substrat (bromoaril)		
	R = H	R = NO ₂	R = OCH ₃
Fe ₃ O ₄ - 1a @Pd	36 979	47 062	6 780
Fe ₃ O ₄ - 1b @Pd	122 085	115 568	86 292
Fe ₃ O ₄ - 2a @Pd	1 130	9 180	1 796
Fe ₃ O ₄ - 2b @Pd	1 750	32 386	3 694
Fe ₃ O ₄ - 3a @Pd	19 820	29 568	3 207
Fe ₃ O ₄ - 3b @Pd	110 000	44 795	6 385

Taula 5.2. Resultats catalítics per a la reacció d'acoblament de Suzuki-Miyaura. Substrat (9 mmol), àcid fenilborònic (12 mmol), K₂CO₃ (27 mmol), catalitzador (1 mg), EtOH : H₂O 1 : 1 (20 ml), 80 °C, 1 h.

A continuació es va procedir a estudiar el comportament de les nanopartícules utilitzant altres substrats. Els triats van ser un bromur amb un substituent electroattractor com és el cas del 4-bromonitrobenzè, i un altre amb un substituent electrodonador com el 4-bromometoxibenzè. Els resultats per aquests substrats també estan inclosos a la taula 5.2. Es pot veure com en tots els casos els catalitzadors preparats mitjançant l'ús de lligands amb fosfines (**1b-3b**) proporcionen millors resultats que els obtinguts fent ús d'amines (**1a-3a**) tal com passava amb el bromobenzè. D'altra banda s'observa que l'activitat és clarament superior en utilitzar bromonitrobenzè que 4-bromometoxibenzè ja que els grups electroattractors afavoreixen la reacció.^[187-189]

Altres substrat interessant a la reacció de Suzuki-Miyaura són els clorurs d'aril degut al seu baix cost i pel fet de ser menys nocius pel medi ambient que els altres halurs. No obstant això, l'activació de l'enllaç C-Cl és molt més difícil que la

del C-Br, i aquesta que la de C-I. Per tal de provar l'activitat dels nostres catalitzadors front aquest tipus de substrat es va assajar la reacció utilitzant 4-clorotoluè com a reactiu, però es va observar que cap dels catalitzadors va possibilitar que el procés tingues lloc.

Degut a que el principal avantatge d'utilitzar magnetita com a substrat és la seva facilitat per separar el catalitzador amb un imant extern i redispersar-ho en un medi de reacció nou, s'han fet proves de reciclatge dels sis catalitzadors en la reacció de Suzuki-Miyaura utilitzant bromobenzè com a substrat. Aquests assajos s'han realitzat seguint la metodologia habitual. Així, un cop passat el temps de reacció s'han separat les nanopartícules i s'han introduït en un medi de reacció nou. Després de redispersar-les mitjançant ultrasons, s'ha realitzat la reacció. Els resultats obtinguts amb aquests assajos es presenten a la taula 5.3. Tal i com es pot observar, l'activitat de la reacció es redueix després de cada cicle catalític fins a ser negligible en el quart reús deixant clar que les nanopartícules no són reciclables en utilitzar-les en la reacció d'acoblament de Suzuki. Aquests resultats van ser confirmats mitjançant la prova del filtratge en calent. Aquest procés consisteix en iniciar la reacció i al cap d'un temps (10 minuts) dividir el volum de reacció en dos fraccions; a una de les meitats se li retira el catalitzador mentre que a la segona meitat se la deixar intacta. Es va observar com en tots els casos la reacció continua avançant tot i haver retirat el catalitzador; es van assolir en conversions del 70-90 % després d'una hora de reacció. L'anàlisi de la quantitat de pal·ladi en les nanopartícules després de la reacció ens ha permès veure que al voltant d'un 30 % del contingut inicial de metall s'ha alliberat al medi de reacció degut a leaching.

Catalitzador	1er cicle	2n cicle	3er cicle	4rt cicle
Fe ₃ O ₄ - 1a @Pd	36 979	4 954	777	0
Fe ₃ O ₄ - 1b @Pd	122 085	9 404	1 305	0
Fe ₃ O ₄ - 2a @Pd	1 130	411	79	0
Fe ₃ O ₄ - 2b @Pd	1 750	657	115	0
Fe ₃ O ₄ - 3a @Pd	19 820	8 320	624	0
Fe ₃ O ₄ - 3b @Pd	110 000	12 450	950	0

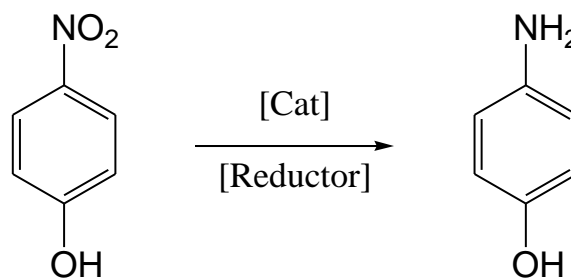
Taula 5.3. Activitats obtingudes als assajos de reciclabilitat dels catalitzadors a la reacció de Suzuki.

Substrat (9 mmol), àcid fenilborònic (12 mmol), K₂CO₃ (27 mmol), catalitzador (1 mg),

EtOH : H₂O 1 : 1 (20 ml), 80 °C, 1 h.

5.3.2 Reducció de 4-nitrofenol

L'eficiència catalítica dels sis catalitzadors va ser estudiada a la reacció de reducció del 4-nitrofenol a 4-aminofenol en aigua mitjançant NaBH₄ com agent reductor. L'esquema de la reacció es pot veure a l'esquema 5.6.



Esquema 5.6. Reacció de reducció de 4-nitrofenol.

Com s'ha esmentat al capítol 4.1, aquest procés pot ser seguit fàcilment per espectroscòpia UV-vis a través de la pèrdua d'intensitat del pic del reactiu (4-nitrofenol, 400 nm), el qual és molt més intens que la banda del producte (4-aminofenol, 317 nm). També cal recordar que gràcies al gran excés afegit de NaBH₄ la reacció és de pseudo-primer ordre. Per aquest motiu la constant de reacció k es pot obtenir amb l'equació $\ln(c_t/c_0) = -kt$. Dividint aquest paràmetre entre la massa de pal·ladi afegit s'obté el valor k' , el qual permet comparar els

resultats dels assajos catalítics. A la figura 5.5 es poden veure (a) els espectres UV-vis obtinguts per a la reducció del nitrofenol amb el catalitzador preparant amb el lligand **3b** i (b) el gràfic obtingut en representar $\ln(c_t/c_0)$ en funció de t .

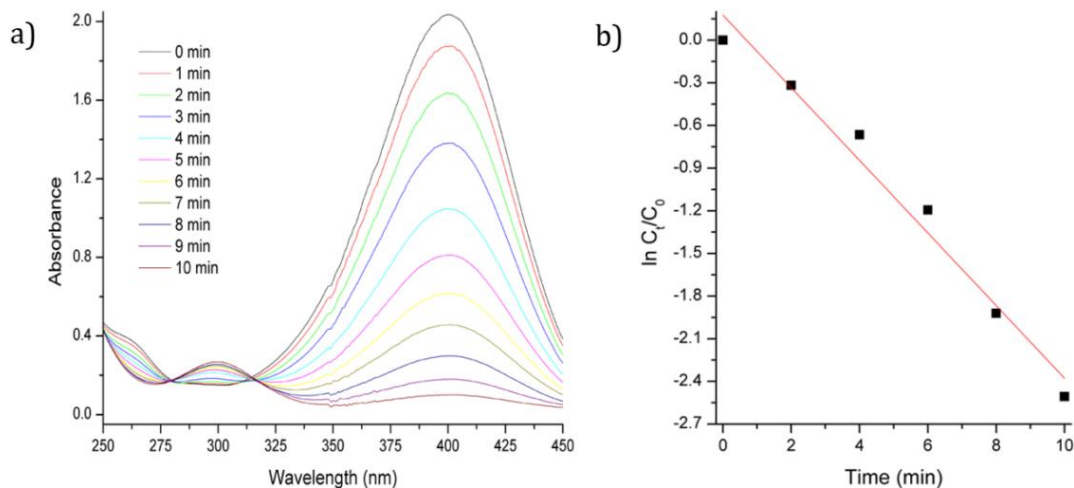


Figura 5.5. a) Espectres obtinguts durant la reducció del 4-nitrofenol amb $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-3b@Pd}$ com a catalitzador. b) Representació gràfica de $\ln(c_t/c_0)$ en funció del temps.

Els valors obtinguts per als 6 catalitzadors es mostren a la taula 5.4. S'observa com en tots els casos les nanopartícules que contenen lligands fosfino terminals presenten activitats més elevades que en utilitzar les corresponents nanopartícules amb amines. Aquests resultats són probablement deguts a la mida més petita de les estructures de pal·ladi en utilitzar un intermedi amb una fosfina. Els valors d'activitat en aquesta reacció segueixen la tendència dels obtinguts en la reacció d'acoblament Suzuki.

5.Efecte del lligand sobre el comportament catalític de les nanopartícules

Catalitzador	k' (s ⁻¹ g ⁻¹)
Fe ₃ O ₄ - 1a @Pd	40 559
Fe ₃ O ₄ - 1b @Pd	42 857
Fe ₃ O ₄ - 2a @Pd	8 940
Fe ₃ O ₄ - 2b @Pd	26 920
Fe ₃ O ₄ - 3a @Pd	41 820
Fe ₃ O ₄ - 3b @Pd	52 300

Taula 5.4. Resultats catalítics per a la reacció de reducció de 4-nitrofenol.

(2,3x10⁻⁴ mmol 4-nitrofenol, 1,2x10⁻² mmol NaBH₄, 1 mg catalitzador, 3 ml H₂O, 25 °C).

És important destacar que els resultats obtinguts són molt bons i es troben entre els més destacats a dia d'avui. A la taula 5.5 es recullen els millors resultats publicats fins al moment.

Catalitzador	k' (s ⁻¹ g ⁻¹)	Ref.
rGO/Ps-Fe ₃ O ₄ /PPy	152 153	[6]
MOF	7 827	[237]
PdNPs/Fe ₃ O ₄ -Ag core-shell	1 736	[158]
PdNPs/polipirrol	1 415	[238]
PdNPs/fibrous nanosílica	1 026	[239]
PdNPs/Sílica mesoporosa	750	[240]
Pd-AuNPs/grafè	130	[159]

Taula 5.5. Millors resultats catalítics trobats a la bibliografia.

També s'ha investigat el potencial reciclatge dels catalitzadors. Per fer-ho s'ha dut a terme la reacció fins que s'han esgotat els reactius; acte seguit, s'ha afegit al medi de reacció més solució de 4-nitrofenol i de tetrahidruroborat de sodi i s'ha monitoritzat de nou la reacció. Aquest procés s'ha repetit fins a sis vegades observant-se que el catalitzadors no ha perdut activitat, la qual cosa demostra que les nanopartícules sintetitzades són reciclables a diferència dels resultats obtinguts a la reacció de Suzuki.

5.3.3 Hidrogenació d'estirè

Una altra reacció interessant des del punt de vista industrial és la hidrogenació selectiva de l'estirè a etilbenzè i, a més, és una reacció que s'ha utilitzat com a model en un gran nombre d'articles.^[196]

Els resultats obtinguts amb els sis catalitzadors és presenten a la taula 5.6, juntament amb les condicions de reacció. És fàcil visualitzar com els valors no segueixen la tendència observada en la reducció del 4-nitrofenol i la reacció d'acoblament de Suzuki. Els únics catalitzadors que segueixen aquesta tendència són els sintetitzats mitjançant **2a** i **2b**. En aquesta parella de catalitzadors, el que conté la fosfina presenta una activitat catalítica superior que el que conté l'amina, com s'ha observat en les altres reaccions. Pel que fa al reciclatge, s'ha vist que el catalitzador amb el lligand fosfino terminal (**2b**) resulta reciclable durant més de cinc cicles catalítics mentre que el corresponent anàleg amb un grup amino terminal (**2a**) no presenta bona reciclabilitat degut al leaching. A la figura 5.6 es poden veure els valors d'activitat corresponents a l'assaig de reciclabilitat.

Catalitzador	TOF (h ⁻¹)
Fe ₃ O ₄ -1a@Pd	7 904
Fe ₃ O ₄ -1b@Pd	6 989
Fe ₃ O ₄ -2a@Pd	678
Fe ₃ O ₄ -2b@Pd	1 090
Fe ₃ O ₄ -3a@Pd	16 540
Fe ₃ O ₄ -3b@Pd	4 880

Taula 5.6. Resultats catalítics per a la reacció d'hidrogenació de l'estirè (3 bar H₂, 5 mmol estirè, 2,3 x 10⁻⁴ mmol Pd, isopropanol, 1 h. TOF = [mol d'etilbenzè/mol de Pd]/temps (h).

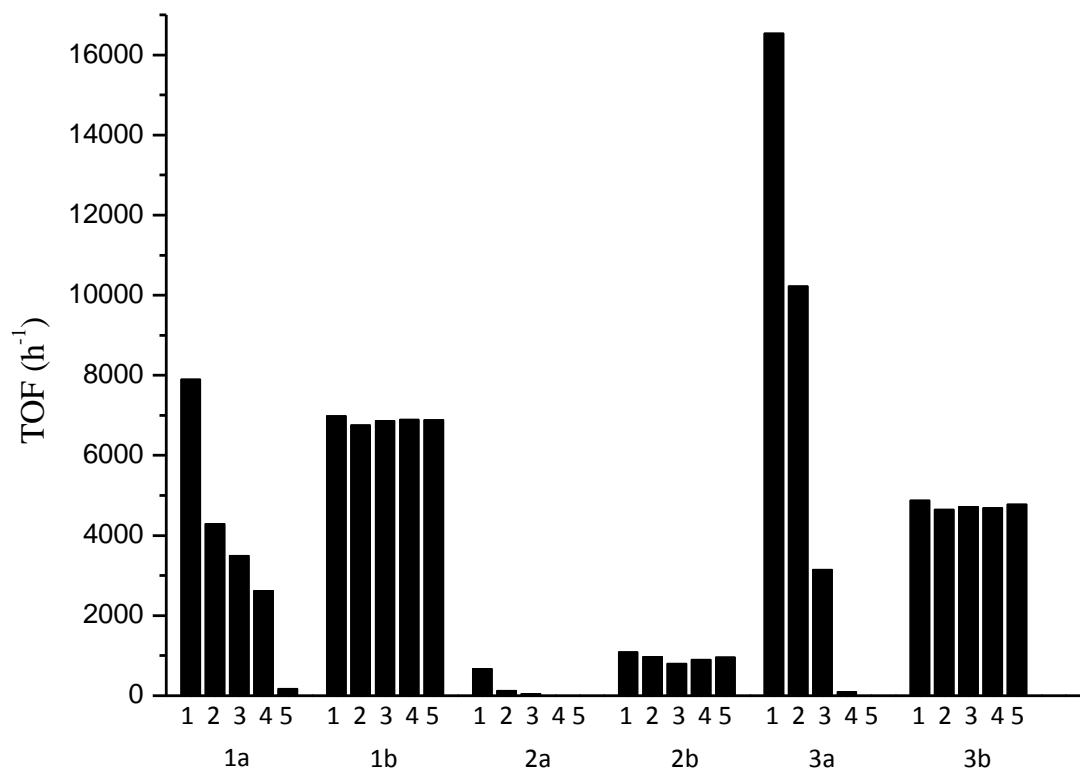


Figura 5.6. Valors de TOF obtinguts pels assajos catalítics de reciclatge en la reacció d'hidrogenació d'estirè (s'han realitzat 5 cicles amb cada catalitzador).

En el cas dels catalitzadors preparats amb **1a** i **1b** s'ha observat que el primer és més actiu, cosa que contrasta amb els resultats exposats fins ara. No obstant això, el catalitzador preparat mitjançant lligands amino terminals ($\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-1a@Pd}$) va mostrar una pèrdua d'activitat important en ser reutilitzats mentre que el catalitzador preparat amb la corresponent fosfina ($\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-1b@Pd}$) no va presentar cap pèrdua d'activitat després de cinc cicles catalítics. Aquests resultats concorden amb els publicats per Rossi et al., dels que s'han parlat anteriorment, en el sentit que un lligand amb una iminofosfina terminal ajuda a l'estabilització de les nanopartícules de pal·ladi sobre la superfície de la magnetita i augmenta la reusabilitat dels catalitzadors.^[121]

El resultat que més crida l'atenció és l'obtingut amb el catalitzador $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-3a@Pd}$, el qual mostra una activitat molt elevada ($\text{TOF} = 16\,540\text{ h}^{-1}$), molt més que el catalitzador preparat amb la corresponent fosfina ($\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-3b@Pd}$, $\text{TOF} = 4\,880\text{ h}^{-1}$). Aquest valor tant elevat de TOF és el major enregistrat a la bibliografia fins al moment. A la taula 5.7 es pot veure un recull dels valors més destacats a la bibliografia.

Catalitzador	Condicions	TOF (h^{-1})	Ref.
$\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-3a@Pd}$	3 bar, 25 °C	16 543	Aquest treball ^[241]
Pd/ Fe_3O_4 0,38 %	3 bar, 60 °C	13 724	[230]
Pd/ TiO_2	1 bar, 30 °C	8 973	[242]
Pd NPs	21 bar, 50 °C	7 704	[214]
Pd/microgel	10 bar, 25 °C	4 800	[213]
Pd/polímer	1 bar, 35 °C	1 449	[215]
Pd(II)/polímer	1 bar, 25 °C	766	[208]
Pd/MOF	1 bar, 35 °C	703	[216]
Pd/PEG	1 bar, 25 °C	660	[217]
Pd/C	1 bar, 25 °C	377	[208]

Taula 5.7. Valors de TOF més elevats trobats a la bibliografia per a la reacció d'hidrogenació de l'estirè.

Aquest valor tan elevat s'ha atribuït a la presència del fenomen de “wetting” en algunes regions de la mostra. Aquest consisteix en que el metall s'estén per la superfície del suport formant una monocapa de gran superfície, la qual és probablement la responsable de l'alt valor d'activitat. A la figura 5.7 s'observa aquest fenomen (esquerra), imatge que correspon al catalitzador $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-3a@Pd}$ i que es pot comparar amb la imatge de la dreta on s'observa una nanopartícula esfèrica del catalitzador $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-3b@Pd}$. El fenomen de “wetting” és la primera vegada que s'ha observat sobre magnetita, tot i que aquest efecte ha estat estudiat en altres superfícies tant de forma experimental^[243] com teòricament.^[244] Un exemple el trobem al treball d'Alfredsson et al. en el que van observar com el “wetting” del pal·ladi sobre $c\text{-ZrO}_2$ disminueix a mesura que disminueix la càrrega de metall.^[245]

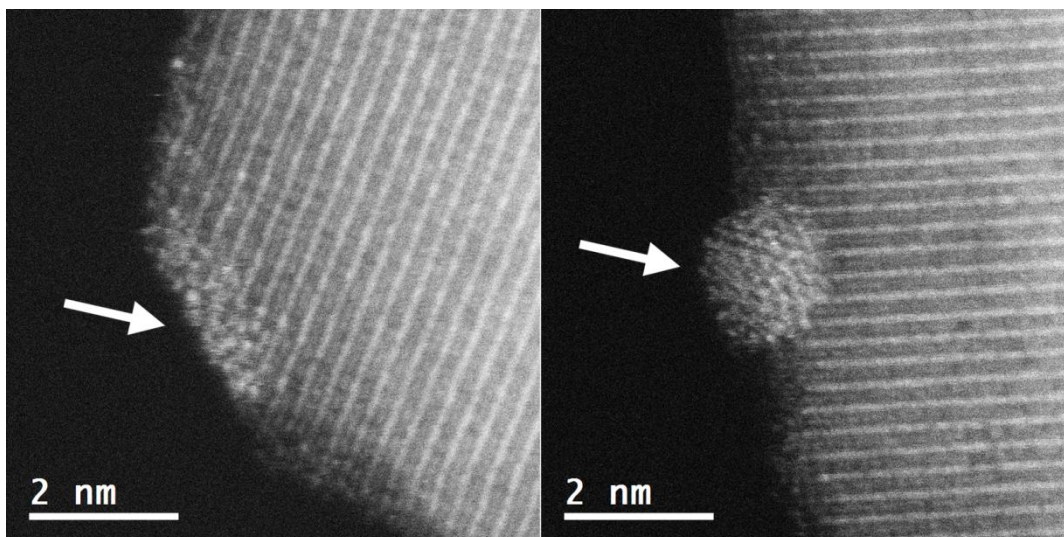


Figura 5.7. Imatges de HAADF-STEM dels catalitzadors $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-3a@Pd}$ i $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-3b@Pd}$ on s'observa el “wetting” de $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-3a@Pd}$ a l'esquerra i les nanopartícules esfèriques de $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-3b@Pd}$ a la dreta.

Amb els catalitzadors $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-3a@Pd}$ i $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-3b@Pd}$ s'ha observat la mateixa tendència respecte al reciclatge que en els altres catalitzadors (figura 5.6). La mostra preparada mitjançant el lligand amino terminal ha presentat una reciclabilitat pobre degut al leaching mentre que en utilitzar la corresponent fosfina el catalitzador ha mantingut l'activitat durant més de cinc cicles catalítics de la mateixa manera que passava amb els altres catalitzadors.

En resum s'ha vist com tant en la reacció d'acoblament de Suzuki-Miyaura com en la reducció del 4-nitrofenol els catalitzadors preparats amb la mediació de lligands fosfino terminals ($\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-1b@Pd}$, $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-2b@Pd}$, i $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-3b@Pd}$) són més actius que els preparats amb els corresponents lligands amino terminals ($\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-1a@Pd}$, $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-2a@Pd}$, i $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-3a@Pd}$). Aquesta tendència no s'ha observat en la hidrogenació d'estirè; no obstant això, les nanopartícules preparades amb amines no són reciclables mentre que en emprar fosfines l'activitat es manté durant més de 6 cicles catalítics.

Capítol 6.

Hidrogenació de CO₂

6

Hidrogenació de CO₂

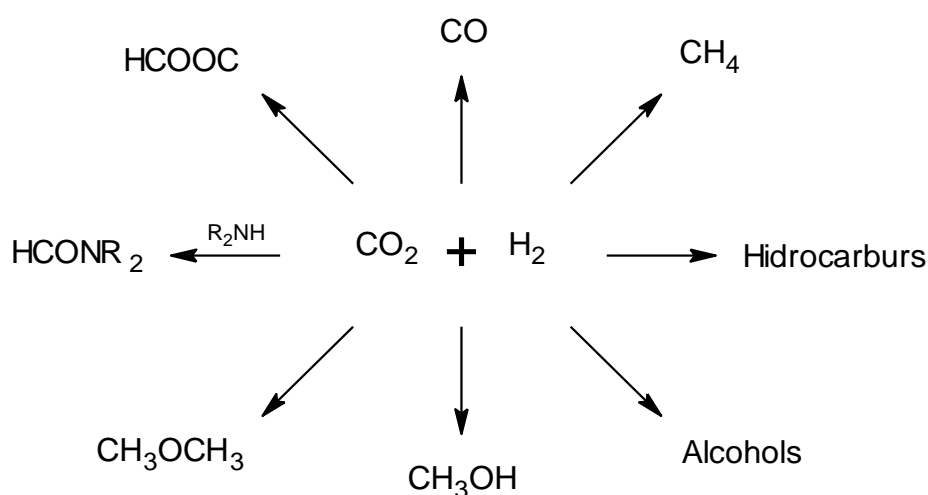
En capítols anteriors, s'ha pogut observar com els àtoms aïllats de pal·ladi mostren, en alguns processos, un comportament catalític força diferents del que s'observen amb les nanopartícules d'aquest mateix metall. Per aquesta raó s'ha examinat el comportament catalític dels SACs en una reacció de gran importància en el món industrial, com és la hidrogenació de CO₂. Aquesta reacció es porta a terme en condicions molt diferents de les descrites fins al moment ja que es realitza sense dissolvent i a temperatures més elevades, a més de dur-se a terme en continu. D'altra banda no hi ha exemples a la bibliografia que faci ús de SACs de cap metall en aquesta reacció la qual cosa fa més interessant aquest estudi.

6.1 Introducció

Durant els últims segles, la utilització dels combustibles fòssils (carbó, gas natural i petroli) han portat a una era de grans avenços tecnològics i prosperitat.^[246] Per contra, això ha provocat un augment de les emissions de CO₂ a l'atmosfera, la qual cosa contribueix a un increment de les temperatures i canvis en el clima degut a l'efecte hivernacle. Per aquesta raó ha augmentat l'interès en

reduir les emissions i desenvolupar sistemes de captura i utilització del diòxid de carboni.[247, 248]

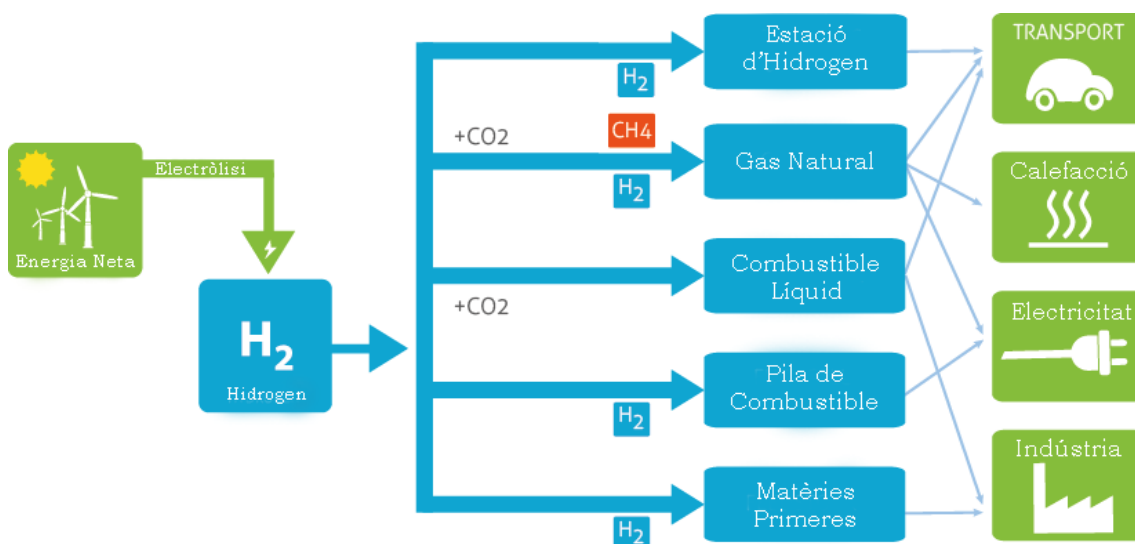
Per a eliminar CO₂, un mètode interessant és fer-lo reaccionar amb hidrogen. La hidrogenació del diòxid de carboni, a més de reduir les emissions a l'atmosfera, produeix diferents compostos que poden ser utilitzats tant com a combustibles com a precursors en diversos processos industrials (esquema 6.1).[249, 250] El problema principal d'utilitzar el CO₂ com a reactiu és que aquest presenta una gran estabilitat termodinàmica, fet que dificulta que reaccioni amb altres substàncies.[251, 252] Per aquesta raó el diòxid de carboni només s'utilitza en poques reaccions industrials, com ara la síntesi d'urea, d'àcid salicílic i carbonats.



Esquema 6.1. Productes més comuns de la reacció d'hidrogenació de CO₂.

La transformació catalítica del CO₂ normalment es produeix a pressió elevada i temperatura moderada, de l'ordre de 200 a 400 °C. La hidrogenació de CO₂ a CO es coneix habitualment com a *reverse water gas shift* (RWGS). Aquesta reacció és catalitzada per alguns metalls nobles (Pt, Pd, Rh i Au) i per alguns no nobles (Cu, Fe i Ni) suportats sobre òxids inorgànics.[253] La reacció de Fischer-Tropsch també és una reacció a tindre en compte en aquest estudi. Amb aquesta s'obtenen hidrocarburs de cadena llarga a partir de gas de síntesi (CO i H₂) emprant catalitzadors basats en ferro i cobalt. Un altre procés d'interès és la reacció de Sabatier, que produeix metà a partir de CO₂ i hidrogen emprant níquel, ruteni i or com a catalitzadors dipositats sobre òxids metàl·lics. Aquesta reacció s'estudia en el marc del que es coneix com a tecnologies "power-to-gas" (P2G) que

consisteixen en la conversió de l'electricitat en combustibles (esquema 6.2)^[253] La reacció de Sabatier ja s'està utilitzant en alguns països com ara Alemanya. En aquests s'utilitza l'electricitat sobrant produïda per centrals eòliques per a produir hidrogen a partir de l'electròlisi de l'aigua, el qual fan reaccionar amb CO₂ provinent de processos industrials, com per exemple de la indústria del ciment.^[254]



Esquema 6.2. Funcionament de la tecnologia "power to gas" (P2G).

A més d'aquestes reaccions, un altre producte de gran interès en la reacció d'hidrogenació de CO₂ és el metanol per utilitzar-se en piles de combustible. Els catalitzadors per aquesta reacció consisteixen en coure, pal·ladi i or suportats sobre òxids metàl·lics; concretament, el catalitzador més emprat a la indústria està format per nanopartícules de coure dipositades sobre una barreja d'òxid de zinc i òxid d'alumini.^[255, 256] Per contra, molt pocs exemples s'han trobat a la bibliografia de la hidrogenació selectiva del CO₂ cap a etanol i alcohols de cadena més llarga, els quals són més interessants des del punt de vista industrial. A més, l'etanol pot servir com a precursor d'hidrogen en les piles de combustible polimèriques (PEM).^[257]

El mecanisme de la síntesi directa d'alcohols amb dos o més carbonis a partir de CO₂ i hidrogen normalment s'explica a través de la combinació de dues reaccions. La primera és la RWGS formant gas de síntesi (CO i H₂), el qual reacciona mitjançant un catalitzador adient que condueixi a la formació d'enllaços C-C.^[258] És per això que per aquesta reacció s'estan investigant catalitzadors que

combinin la potencial síntesi de metanol amb la reacció de Fischer-Tropsch.^[259, 260] D'altra banda, catalitzadors de ruteni^[261-263] i de platí^[264], així com el CoMoS^[265] han mostrat la capacitat de convertir gas de síntesi en etanol. Recentment s'ha vist que petites nanopartícules d'or suportades sobre TiO₂ poden activar tant l'hidrogen com el diòxid de carboni per tal de sintetitzar etanol operant en discontinu.^[266] El mateix comportament s'ha observat amb nanopartícules bimetal·liques de Pd-Cu suportades també sobre TiO₂.^[267]

Vist l'inusual comportament dels SACs de pal·ladi en altres reaccions, en aquest apartat de la tesi s'ha assajat la hidrogenació de CO₂ emprant com a catalitzador els SACs i les nanopartícules de Pd dipositades sobre Fe₃O₄.

6.2 Condicions de reacció

Per tal de dur a terme aquesta reacció, s'ha treballat amb les nanopartícules carregades amb un 0,18 %, un 0,38 % i un 3,50 % de pal·ladi dipositat sobre magnetita. Cal recordar que les primeres contenen únicament àtoms aïllats mentre que les altres dues contenen nanopartícules de pal·ladi que mesuren 1,2 i 4,3 nm de diàmetre respectivament.

La reacció d'hidrogenació de CO₂, a diferència de les altres reaccions dutes a terme en aquesta tesi, s'ha realitzat en continu. Això significa que tant l'entrada de reactius com la sortida de productes han estat constants durant tot el procés. La mescla de gasos utilitzada estava formada per un 10 % de CO₂, un 40 % d'hidrogen i un 50 % de nitrogen, és a dir, amb les proporcions estequiomètriques per a la formació de metà, que es el producte esperat inicialment. El cabal amb el que s'ha treballat ha estat de 100 ml/min i una "weight hourly space velocity" (F/W) de 60 L g_{cat}⁻¹ h⁻¹.

La reacció s'ha dut a terme en un reactor tubular de llit fix d'acer inoxidable (packed bed reactor, PBR). S'ha utilitzat aquest tipus de reactor perquè afavoreix el contacte entre les fases augmentat així la conversió. A la figura 6.1 es poden

veure els equips utilitzats en aquest procés. Els catalitzadors s'han mesclat amb carbur de silici, el qual és un material inert per aquesta reacció i té la funció d'augmentar el volum de la fase catalítica i d'afavorir el contacte dels reactius amb el catalitzador. Pel que fa a la temperatura de treball, s'ha treballat a temperatures entre 300 i 400 °C ja que a temperatures inferiors s'ha observat una activitat catalítica molt baixa. Quant a la pressió, per motius pràctics s'ha treballat a 1 bar, tot i que també s'han realitzat assajos a pressions més elevades.

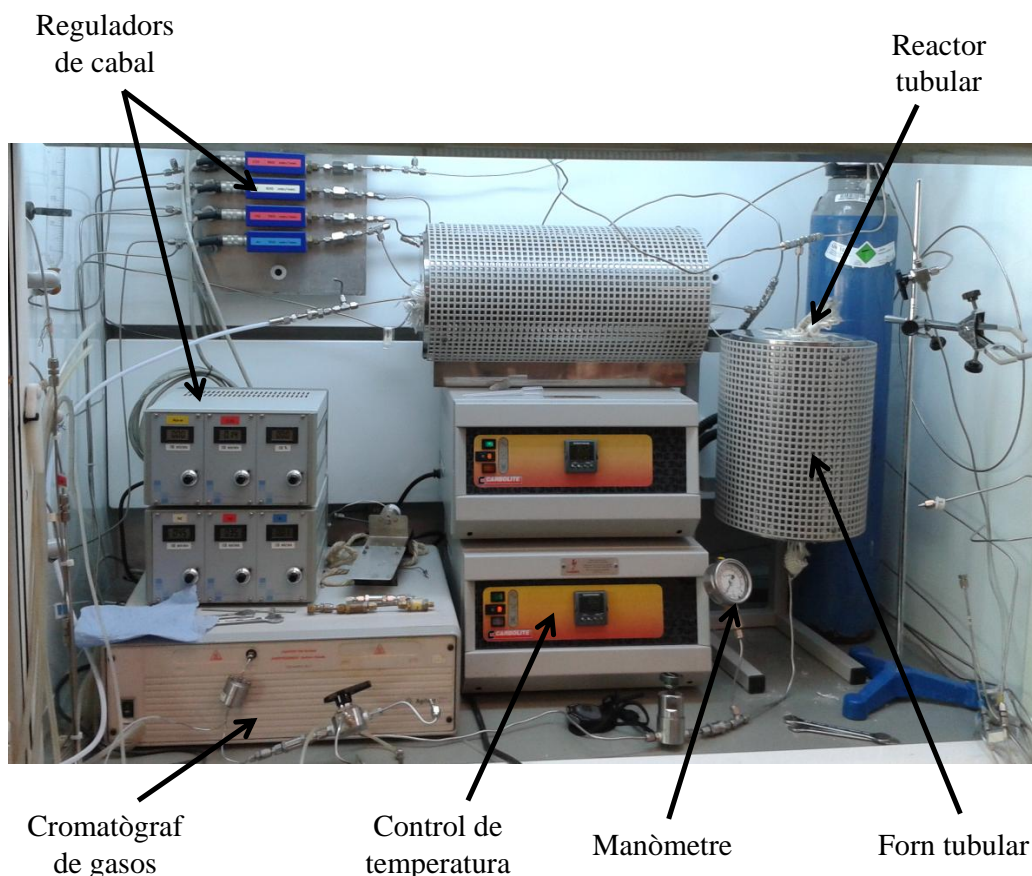


Figura 6.1. Equips emprats en la reacció d'hidrogenació de CO₂.

6.3 Assajos Catalítics

Els valors de conversió de CO₂ es mostren a la taula 6.1 (entrades 1-9). En aquesta també es troben els valors de selectivitat per tots els productes i d'activitat normalitzada segons la massa de pal·ladi i segons la superfície calculada de les nanopartícules del metall. El primer que s'observa és una elevada selectivitat cap a

la formació de monòxid de carboni en utilitzar qualsevol dels tres catalitzadors. D'altra banda, aquests catalitzadors mostren també una clara preferència per la formació d'alcohols, en particular per la formació d'etanol. També manifesten poca tendència a formar metà i altres hidrocarburs.

Entrada	Catalitzador (Pd %)	T (°C)	Conv _{CO₂} (%)	Selectivitat (%)							mmol EtOH / (m ² _{Pd} h)	mmol EtOH / (g _{Pd} h)
				CO	CH ₄	MeOH	EtOH	PrOH	mmol EtOH / (g _{Pd} h)			
1	0,18	300	0,3	-	-	2,5	97,5	-	413	279		
2		350	2,4	83,3	-	-	16,0	0,7	459	310		
3		400	3,9	77,5	-	-	17,8	4,7	846	571		
4	0,38	300	1,0	84,9	-	-	13,9	1,1	51	17		
5		350	2,8	81,1	-	-	14,6	4,2	144	47		
6		400	5,6	97,4	-	-	1,3	1,3	26	9		
7	3,50	300	1,2	85,1	-	-	11,8	3,1	6	2		
8		350	3,6	80,1	-	0,1	15,1	4,7	24	8		
9		400	8,8	94,6	2,8	-	1,3	1,2	5	2		
10	Fe ₃ O ₄	300	-	-	-	-	-	-	-	-		
11		350	0,4	100	-	-	-	-	-	-		
12		400	1,1	100	-	-	-	-	-	-		

Taula 6.1. Resultats catalítics obtinguts emprant els diferents catalitzadors (1 bar, CO₂:H₂ = 1:4 (molar) i F/W = 60 L g_{Pd}⁻¹ h⁻¹).

Pel catalitzador amb un 0,18 % de pal·ladi, que conté només àtoms aïllats, la selectivitat vers l'etanol va ser del 97,5 % a 300 °C i el rendiment de 413 mmol_{EtOH} g_{Pd}⁻¹ h⁻¹ (entrada 1). Aquest resultat és, per molt, el millor resultat publicat fins al moment per la síntesi d'etanol a partir de la hidrogenació de CO₂.^[266, 267] En augmentar la temperatura la producció d'etanol s'incrementa (entrades 2 i 3). D'altra banda, en aquestes condicions s'observa la producció de quantitats elevades de CO, i per tant, la selectivitat vers l'etanol disminueix considerablement. No obstant això, es va observar la formació d'1-propanol i traces d'1-butanol, en particular a 400 °C. A més d'aquests canvis en la selectivitat de la reacció s'ha observat un increment considerable en la conversió de CO₂. També és important destacar l'absència total de metà i d'hidrocarburs en utilitzar aquest catalitzador.

Vists aquests resultats es va dur a terme un blanc per veure la potencial participació del suport en la catàlisi. Per fer-ho, es va assajar la reacció utilitzant com a catalitzador nanopartícules de magnetita sense pal·ladi (entrades 10-12). En aquest experiment es va observar que només es forma CO a través de la reacció de RWGS. Això fa pensar que el suport catalitza el procés cap a la formació de CO mentre que el pal·ladi catalitza la formació d'enllaços C-C. Un altre fet que porta a pensar que es produeix aquest mecanisme és el fet que en augmentar la producció de CO també augmenta la formació d'1-propanol, probablement a través d'un mecanisme d'inserció del CO.^[263] Per tal de confirmar aquesta primera hipòtesi es va assajar un nou experiment. Aquest va consistir en la hidrogenació de CO en lloc de CO₂. El catalitzador emprat va ser el que conté només àtoms aïllats (0,18 % de Pd) en les mateixes condicions de reacció. Els resultats obtinguts es troben recollits a la taula 6.2. A 300 °C (entrada 1) el catalitzador ha mostrat una selectivitat del 100 % vers l'etanol. A temperatures més elevades (entrades 2-3) s'observa un augment progressiu de la producció de propanol i s'han detectat petites quantitats d'1-butanol i traces no quantificables d'1-pentanol. També destacar la formació d'età a temperatures elevades. Tanmateix, no s'observa la formació de metà o de metanol en cap cas, degut probablement a l'elevada capacitat del pal·ladi per formar enllaços C-C.

Entrada	T (°C)	Conv _{CO2} (%)	Selectivitat (%)					mmol ETOH / (g _{pd} h)
			C ₂ H ₆	CH ₄	MeOH	EtOH	PrOH	
1	300	0,2	-	-	-	100	-	244
2	350	0,4	12,6	-	-	79,3	8,1	379
3	400	1,5	9,6	-	-	71,5	18,9	1 317

Taula 6.2. Resultats catalítics obtinguts emprant el catalitzador amb àtoms aïllats (0,18 %) i CO en lloc de CO₂ (1 bar, CO:H₂ = 1:4 (molar) i F/W = 60 L g_{pd}⁻¹ h⁻¹).

En principi, l'ús de l'espectroscòpia d'infraroig DRIFTS (*Diffuse Reflectance Infrared Fourier Transform Spectroscopy*) hauria de permetre confirmar definitivament el mecanisme de reacció. Aquesta tècnica permet enregistrar els espectres IR durant el curs de la reacció, per la qual cosa dóna informació de les diferents espècies que es formen en funció del temps. Malauradament, les propietats dels catalitzadors han impedit obtenir els espectres, ja que presenten una reflectància molt petita donant lloc a senyals molt poc intensos. Per tant, ha estat impossible extreure conclusions mitjançant aquesta tècnica.

Per tal d'ampliar el nostre estudi, es va realitzar la reacció emprant com a catalitzador les nanopartícules amb un contingut del 0,38 % de pal·ladi (format per nanopartícules metàl·liques de 1,2 nm de diàmetre) i amb les que contenen un 3,50 % de pal·ladi (4,3 nm) (taula 6.1, entrades 4-9). Amb aquests dos catalitzadors es va observar que la hidrogenació de CO₂ condueix cap als mateixos productes: CO, etanol i 1-propanol. A més d'aquests productes, en utilitzar les nanopartícules més carregades es va obtenir metà en treballar a temperatures elevades (400 °C, entrada 9). Pel que fa a la conversió de CO₂, s'observa com en augmentar la càrrega de pal·ladi també augmenta la conversió del CO₂, en especial a altes temperatures (entrades 6 i 9).

La selectivitat vers l'etanol varia molt en utilitzar nanopartícules de pal·ladi en comptes d'àtoms aïllats com a catalitzador. A 300 °C tant el catalitzador amb una càrrega del 0,38 % de pal·ladi com el més carregat (3,50 %) presenten una pobre selectivitat vers la formació d'etanol, amb produccions de només 51 i 6 mmol_{EtOH} g_{Pd}⁻¹ h⁻¹ respectivament (entrades 4 i 7). La diferencia es fa més pronunciada si es calcula a partir de la superfície de pal·ladi calculada: 279, 17 i 2 mmol_{EtOH} m_{Pd}⁻² h⁻¹ pels catalitzadors amb un 0,18 %, un 0,38 % i un 3,50 % respectivament. Amb aquestes dades es dedueix que hi ha una clara relació entre l'activitat dels catalitzadors per a la síntesi d'etanol i la mida de les partícules de pal·ladi, la qual està directament relacionada amb la càrrega de metall. S'observa que quant menor és la grandària de les partícules de pal·ladi, més elevada és la producció d'etanol, sent incrementada per la presència de SACs de Pd.

La figura 6.2(a) mostra el rendiment obtingut pels diferents productes (excepte el CO) front al temps a diferents temperatures utilitzant el catalitzador amb un 0,18 % de pal·ladi, el qual està format inicialment per àtoms aïllats. En aquest gràfic s'observa com el catalitzador es desactiva amb el temps. Aquest fet és especialment important a 400 °C on la producció tant d'etanol com d'1-propanol es redueix ràpidament. De forma paral·lela a aquest fet s'observa la formació de metà i età. Per aclarir el motiu d'aquest canvi de selectivitat es van prendre mostres aturant la reacció en diferents moments de la reacció per a ser observades per microscòpia electrònica HAADF-STEM. Per prendre aquestes mostres es va realitzar la reacció fins al moment triat en el que es va aturar la reacció i es va realitzar un "quenching" al catalitzador. Aquest procés consisteix en refredar ràpidament una mostra per aturar qualsevol canvi que s'estigui produint. Per aquest estudi es van prendre tres mostres: la primera correspon al catalitzador abans d'iniciar-se la reacció, la segona després de cinc minuts a 400 °C i per l'última s'ha aturat la reacció després d'una hora de reacció a 400 °C. Les imatges corresponents a les tres mostres es mostren a la figura 6.2(b-d).

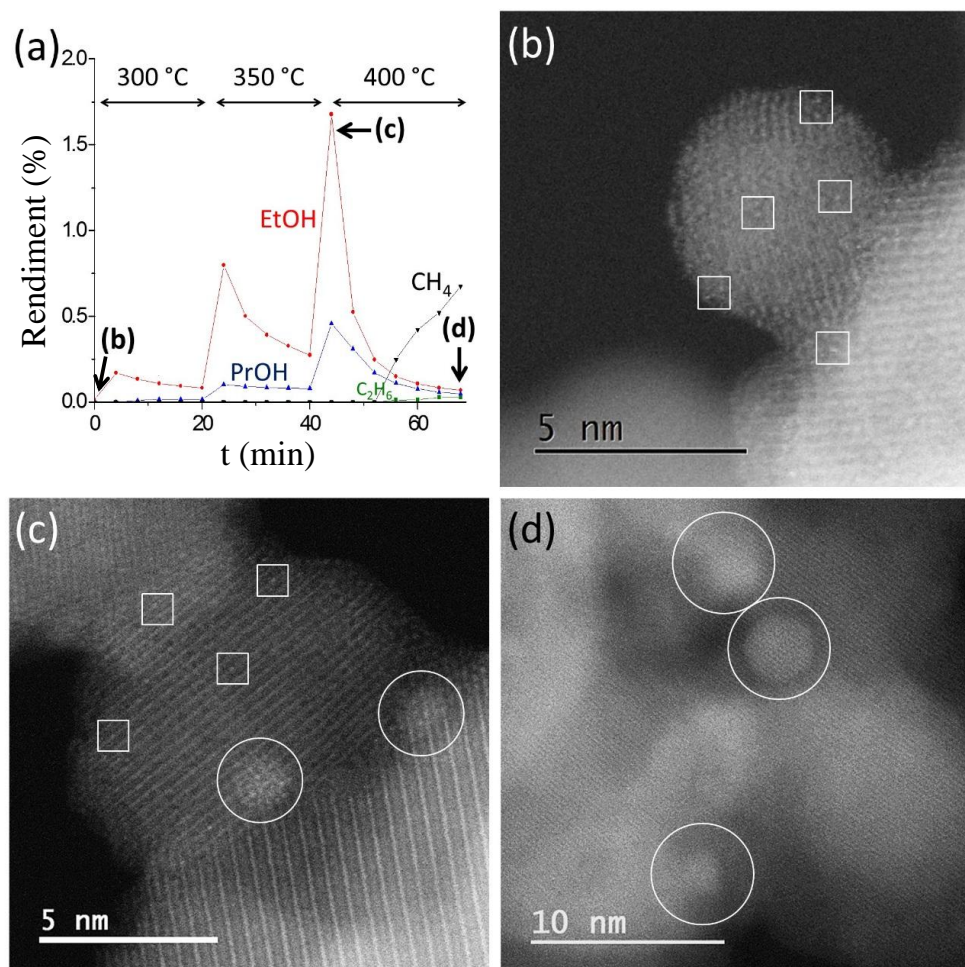


Figura 6.2. (a) Rendiment obtingut pels diferents productes (excepte el CO) front al temps a diferents temperatures (1 bar, 300 400 °C, CO₂:H₂ = 1:4 molar i F/W = 60 L gPd-1 h-1). (b d) Imatges de HAADF STEM de les mostres preses a diferents moments de la reacció.

A la primera mostra (figura 6.2 (b)) s'observa com abans de reaccionar tots els àtoms de pal·ladi es troben aïllats, i no s'ha vist cap exemple de clústers ni nanopartícules. Aquest fet corrobora la idea de que aquestes espècies són les responsables de la formació selectiva d'etanol i d'1-propanol. La mostra presa després de cinc minuts de reacció es pot observar a la figura 6.2 (c) i a la figura 6.3 juntament amb l'histograma de distribució de mides. En les imatges obtingudes s'han trobat tant SACs de pal·ladi com nanopartícules de $1,1 \pm 0,3$ nm. Aquestes nanopartícules comencen a formar-se a 300-350 °C i semblen ser les responsables del canvi de selectivitat, aturant la producció d'alcohols. Pel que fa al catalitzador després d'una hora a 400 °C (figura 6.2 (d)), només s'han observat nanopartícules de pal·ladi de $2,2 \pm 1,2$ nm i no s'han trobat àtoms aïllats de metall. A la figura 6.3 es mostra l'histograma juntament amb una micrografia representativa de la

mostra. En prendre aquesta mostra, el catalitzador ja no era selectiu cap a la formació d'alcohols i la metanació del CO₂ era la reacció preferent. Aquestes observacions concorden amb el fet de que la selectivitat observada cap a la producció d'alcohols en emprar les nanopartícules amb un 0,38 i un 3,50 % de pal·ladi són molt menors que amb les de 0,18 % (13,9 i 11,8 vs. 97,5 % respectivament, entrades 4, 8 i 1 de la taula 6.1). Amb aquestes dades podem saber que la pèrdua de selectivitat vers l'etanol del catalitzador amb un 0,18 % de metall és deguda a l'aglomeració dels àtoms aïllats formant nanopartícules de pal·ladi a causa de l'elevada temperatura. Pel que fa als catalitzadors amb un 0,38 i un 3,50 % de pal·ladi, aquests presenten el metall organitzat en nanopartícules i, per tant, són menys selectius cap a etanol.

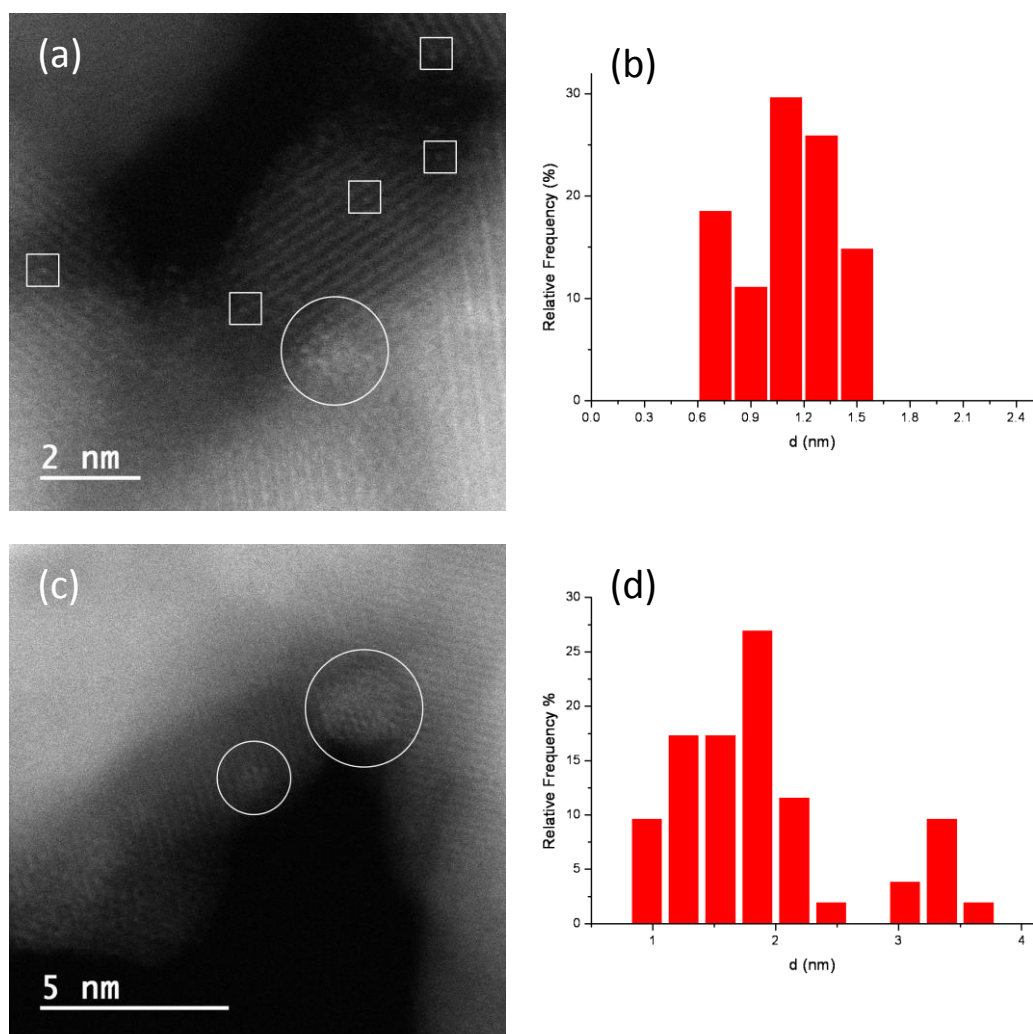


Figura 6.3. Imatges i els corresponents histogrames de mostres preses en diferents moments de la reacció ((a-b) després de 5 min a 400 °C, (c-d) després de 30 min a 400 °C).

Recentment, a la bibliografia s'ha observat per STM la sinterització d'àtoms de pal·ladi sobre Fe₃O₄ a la superfície (001) en ser sotmesa a una atmosfera de CO.^[268] Tenint en compte que el CO és un intermedi de la hidrogenació de CO₂ amb Pd/Fe₃O₄, la ràpida desactivació observada pot estar relacionada amb l'elevada mobilitat dels àtoms de pal·ladi sota una atmosfera rica en aquest gas.

Com a prova addicional del paper dels àtoms aïllats de pal·ladi en la formació d'etanol es va dur a terme el següent experiment: una mostra de catalitzador format per àtoms aïllats de pal·ladi (0,18 %) es va escalfar a 400 °C sota un corrent de N₂ la qual cosa va transformar els àtoms aïllats en nanopartícules. Després de dur a terme aquest procés, es va realitzar la reacció d'hidrogenació de CO₂ utilitzant aquesta mostra com a catalitzador. En observar les nanopartícules per microscòpia electrònica després del tractament tèrmic es va veure que la mostra contenia únicament nanopartícules de pal·ladi (figura 6.4). En realitzar la reacció es va veure que el catalitzador era inactiu a 300 °C per a la formació d'etanol i a elevada temperatura el producte majoritari era el CO amb la formació de petites quantitats d'etanol (selectivitats de només 2,4-5,1 % a 350-400 °C).

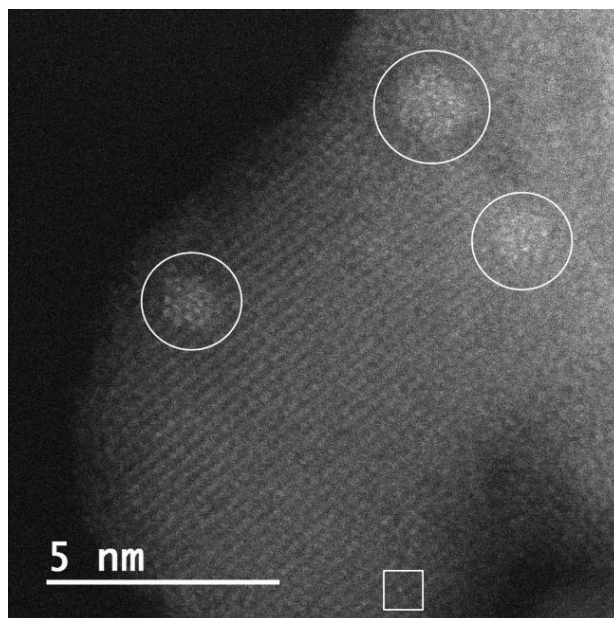


Figura 6.4. imatge de HAADF-STEM de la mostra amb un 0,18 % de pal·ladi després del tractament a 400 °C sota nitrogen.

Una vegada observat com afecta la temperatura al catalitzador i vista l'elevada selectivitat dels SACs per a la formació d'etanol, es va estudiar l'efecte de la pressió en la reacció. És d'esperar que la formació d'etanol s'afavoreixi en augmentar la pressió. Per aquesta raó es va assajar la reacció a pressions elevades (3-30 bar) utilitzant els àtoms aïllats de pal·ladi com a catalitzador. Aquests assajos s'han realitzat a temperatures relativament baixes (250-300 °C) ja que a les reaccions fetes fins al moment s'ha vist que la selectivitat vers l'etanol és més elevada a temperatures més baixes. Pel que fa a la mescla de gasos, s'ha treballat amb relacions estequiomètriques dels dos gasos per a la formació d'alcohols (CO₂:H₂ ràtio de 3:1). Els resultats obtinguts es mostren a la taula 6.3. L'increment de la pressió va portar a un augment en la conversió del CO₂, tal i com era d'esperar. Pel que fa a la selectivitat vers l'etanol, en augmentar la pressió aquesta augmenta significativament assolint un 98 % de selectivitat i una producció de 440 mmol_{EtOH} g_{Pd}⁻¹ h⁻¹ a 250 °C i 30 bar de pressió (entrada 5). També cal remarcar que a aquestes condicions a més de formar-se etanol (selectivitat de 98 %), s'ha observat la formació de petites quantitats de metanol (selectivitat de 2 %) i no s'ha detectat cap altre producte. L'increment de temperatura de 250 a 300 °C a 3 i 30 bar té un efecte positiu en la conversió del CO₂ i s'observa l'aparició del propanol en tots dos casos. Per contra la selectivitat vers l'etanol baixa considerablement ja que es formen quantitats importants CO (entrades 4 i 6).

Per tal d'estudiar la participació del suport en aquestes condicions (3 bar, 250-300 °C) es va realitzar la reacció utilitzant nanopartícules de magnetita sense pal·ladi com a catalitzador. En aquest cas les nanopartícules no van mostrar activitat en la conversió de CO₂, atès que no es va observar reacció.

Entrada	P (bar)	T (°C)	Conv _{CO2} (%)	Selectivitat (%)				mmol EtOH / (g _{Pd} h)
				CO	MeOH	EtOH	PrOH	
1	1	250	0,1	-	17,4	81,6	-	101
2		300	0,3	-	2,6	97,4	-	413
3	3	250	0,3	-	20,4	79,6	-	291
4		300	0,8	71,0	2,1	25,5	1,4	235
5	30	250	1,4	-	2,0	98,0	-	440
6		300	2,9	46,8	5,0	46,1	2,1	429

Taula 6.3. Resultats catalítics obtinguts emprant el catalitzador amb àtoms aïllats (0,18 %) a diferents pressions (250-300 °C, 1-30 bar, CO₂:H₂ = 1:3 (molar) i F/W = 60 L g_{Pd}⁻¹ h⁻¹).

Els resultats mostrats fins aquest punt indiquen de forma clara que els SACs de pal·ladi suportats sobre magnetita condueixen a la producció d'etanol en la reacció d'hidrogenació de CO₂. En aquest punt va semblar interessant investigar el comportament dels SACs de pal·ladi dipositats sobre suports diferents a la magnetita. En aquest sentit, el primer assaig es va realitzar fent ús de SACs de Pd sobre Al₂O₃. Els resultats obtinguts es mostren a la taula 6.4.

Entrada	T (°C)	Conv _{CO₂} (%)	Selectivitat (%)						mmol EtOH / (g _{Pd} h)
			CO	CH ₄	C ₂ H ₆	MeOH	EtOH	PrOH	
1	300	2,3	92,9	-	-	-	4,2	3,0	117
2	350	6,2	91,9	4,0	0,2	-	2,6	1,4	196
3	400	12,2	91,2	7,9	0,1	-	0,5	0,4	77

Taula 6.4. Resultats catalítics obtinguts emprant el catalitzador format per àtoms aïllats suportats sobre alúmina (Al₂O₃) (300-400 °C, 1 bar, CO₂:H₂ = 1:3 (molar) i F/W = 60 L g_{Pd}⁻¹ h⁻¹).

En la taula es pot veure com aquest catalitzador és força actiu en la conversió del CO₂ a CO, en canvi, aquestes han estat poc selectives per a la formació d'etanol. Com que les nanopartícules de magnetita només són actives en la reacció de RWGS, podem deduir que existeix una interacció entre els àtoms aïllats de pal·ladi i el suport de magnetita que porta a augmentar l'activitat en reaccions de formació d'enllaços C-C. Això pot estar relacionat amb l'abundància de vacants que presenta el Fe₃O₄ en condicions reductores.^[269]

Tal i com s'ha vist en utilitzar l'alúmina, el suport pot canviar l'activitat i la selectivitat de la reacció. En aquesta línia es va assajar la reacció utilitzant SACs de pal·ladi sobre altres tres suports, com són la cèria (CeO₂), la zircònia (ZrO₂) i l'òxid de zinc (ZnO). L'ús d'aquests catalitzadors s'ha assajat a 300 °C, 30 bar i proporció de CO₂:H₂ de 1:3. Els resultats obtinguts es mostren en la taula 6.5. En assajar la reacció utilitzant les nanopartícules amb cèria s'ha obtingut una conversió de CO₂ molt baixa (entrada 1). Pel que fa a la zircònia com a suport, s'observa una discreta conversió de CO₂ sense producció d'etanol. El dos productes formats amb aquest catalitzador són CO i metanol (entrada 2). Per últim es va assajar amb els SACs sobre ZnO i es va obtenir una conversió de CO₂ més elevada que en utilitzar la magnetita com a suport. No obstant això, el producte majoritari ha estat el CO seguit pel metanol i només s'han observat traces d'etanol.

Entrada	Suport	Conv _{CO₂} (%)	Selectivitat (%)				
			CO	CH ₄	MeOH	EtOH	PrOH
1	CeO ₂	0,02	-	-	77,5	22,5	-
2	ZrO ₂	0,2	67,6	-	32,4	-	-
3	ZnO	3,6	82,4	-	17,2	0,5	-

Taula 6.5. Resultats catalítics obtinguts emprant catalitzadors formats per àtoms aïllats suportats sobre diferents suports a pressió elevada (300 °C, 30 bar, CO₂:H₂ = 1:3 (molar) i F/W = 60 L g_{Pd}⁻¹ h⁻¹).

En resum, en aquesta part de la tesis hem utilitzat àtoms aïllats i nanopartícules de pal·ladi per a catalitzar la reacció d'hidrogenació de CO₂. Les nanopartícules de Pd han mostrat ser actives per a la formació de CO, de metà i, en menor mesura, d'età. En canvi, els àtoms aïllats d'aquest metall han presentat una gran selectivitat per a la formació d'etanol a baixes temperatures. En elevar la temperatura, els SACs de pal·ladi sinteritzen formant nanopartícules, les quals presenten poca selectivitat vers l'etanol. Comparant aquests resultats amb els obtinguts en assajar amb altres òxids inorgànics com ha suport, s'ha conclòs que existeix una interacció específica entre els àtoms de pal·ladi i la magnetita, la qual condueix a elevar la selectivitat del catalitzador vers la formació d'enllaços C-C, afavorint la síntesi d'etanol.

Capítol 7.

Conclusions

7

Conclusions

1. Les nanopartícules de magnetita funcionalitzades amb el lligand dopPPh₂ fan possible la immobilització de nanopartícules de pal·ladi força homogènies i petites sobre la seva superfície. Modulant la quantitat de pal·ladi afegit, és possible també la deposició d'àtoms aïllats de pal·ladi (SACs).
2. Tant les nanopartícules com els SACs de pal·ladi són excel·lents catalitzadors. Més concretament, les nanopartícules de Pd d'1 nm immobilitzades sobre les nanopartícules de magnetita suposen el catalitzador més actiu descrit fins ara per a la reducció de 4-nitrofenol, en tant que els SACs de Pd han donat els millors valors fins ara publicats en la reacció d'acoblament creuat Suzuki-Miyaura utilitzant 4-bromotoluè i àcid fenilborònic. Tot i això, el reciclatge del catalitzador en l'última reacció és pobre.
3. Les nanopartícules amb un 0,38 % de pal·ladi han mostrat l'activitat més elevada enregistrada fins al moment per a la hidrogenació d'estirè. A mesura que augmenta la quantitat de pal·ladi, i per tant la mida de les nanopartícules, disminueix l'activitat degut a la reducció de la relació superfície / volum.

4. S'ha demostrat que, sorprenentment, els SACs de Pd no mostren la més mínima activitat en la reacció d'hidrogenació d'estirè. Aquest resultat es pot atribuir, en principi, a l'elevada càrrega positiva sobre el Pd.
5. Mitjançant diverses reaccions catalítiques, es pot concloure que, en general, l'ús del lligand dopPPh₂, (amb un lligand fosfino terminal), supera en activitat al lligand dopamina, (amb un lligand amino terminal), àmpliament emprat en la bibliografia.
6. S'ha demostrat per primera vegada que els SACs de Pd presenten una elevada activitat en la reacció d'hidrogenació de CO₂ per a la formació d'alcohols terminals de dos o més carbonis, en especial etanol. En canvi, les nanopartícules de pal·ladi són selectives per la formació de metà i età. No obstant, l'augment de la temperatura fins a 350-400 °C fa perdre selectivitat i la formació d'etanol disminueix, a causa de l'aglomeració dels àtoms aïllats per formar nanopartícules.
7. Els intents (infructuosos) duts a terme per examinar el possible comportament dels SACs en canviar el suport (CeO₂, Al₂O₃ i ZnO) en el procés d'hidrogenació de CO₂ posen de manifest l'enorme influència que té el suport en l'activitat catalítica dels SACs. Sembla evident que la forta interacció magnetita-pal·ladi és un factor crucial.

Capítol 8.

Part experimental

8

Part experimental

8.1 Condicions generals de treball

Totes les manipulacions s'han realitzat sota atmosfera de nitrogen utilitzant la línia de buit i les tècniques Schlenk habituals. Els dissolvents utilitzats han estat de grau HPLC. El diclorometà ha estat subministrat per Scharlau (Multisolvent® grau HPLC) i purificat mitjançant una columna Puresolv™ de Innovative Technology, INC. L'aigua desionitzada s'ha obtingut mitjançant el sistema de purificació Milipore Helix 3.

Tots els reactius necessaris comercials han estat de qualitat *“for synthesis”* o superior i s'han utilitzat sense tractament previ.

8.2 Mètodes i tècniques de caracterització

Anàlisi Elemental (AE)

Les anàlisis elementals de C, H, N i S, s'han portat a terme en un analitzador elemental Thermo Scientific Flash 2000 A7.

Espectroscòpia de Ressonància Magnètica Nuclear (RMN)

Els espectres de RMN monodimensionals s'han enregistrat amb els següents equips: Varian Mercury 400 i Bruker Advance III 400 MHz amb criosonda Prodigy.

Els desplaçaments químics venen donats en ppm i s'ha utilitzat com a referència externa l'estàndard: TMS (^1H) i H_3PO_4 85 % ($^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$). Les constants d'acoblament estan expressades en Hertz (Hz), i la multiplicitat dels acoblaments s'especifica amb les següents abreviatures: (*s*) singlet, (*d*) doblet, (*dd*) doblet de doblets, (*t*) triplet, (*m*) multiplet, (*pq*) *pseudo*quadruplet.

Espectrometria de Masses (EM)

Els espectres de masses han estat realitzats en el Servei d'Espectrometria de Masses de la Universitat de Barcelona. Els espectres ESI (Electrospray Ionization) (+) i (-) s'han enregistrat en un espectròmetre LC/MSD-TOF (Agilent Technologies).

Microscòpia electrònica HAADF-STEM i Espectroscòpia de Raigs-X (EDX)

Les imatges de HAADF-STEM s'han enregistrat amb un microscopi JEOL JEM-ERM200F amb aberració corregida a 200 kV. El microscopi s'ha configurat en mode STEM amb una sonda amb angle semiconvergent a 25,3 mrad que proporciona una mida de sonda de 80 pm. El rang de semidetecció anular del detector de camp fosc s'ha configurat per detectar els electrons dispersats entre 90 i 370 mrad.

Les mostres s'han preparat col·locant una gota de la dispersió de nanopartícules en etanol sobre una reixeta de coure recoberta amb una pel·lícula

foradada de carboni. S'ha deixat evaporar el dissolvent a l'aire i s'ha netejat durant uns segons la mostra amb un plasma d'Ar (75 %) / O₂ (25 %).

Espectroscòpia d'Infraroig (IR)

Els espectres d'infraroig s'han realitzat en l'interval comprès entre 4000 cm⁻¹ i 400 cm⁻¹ en un espectrofotòmetre FT-IR Nicolet 6700, en un FT-IR Avatar Thermo Nicolet 330 i en un Perkin-Elmer Spectrum 100, utilitzant KBr com agent dispersant.

Cal subratllar que no s'han assignat totes les bandes dels espectres, sinó que només aquelles que ens aporten informació sobre l'estructura del compost.

Espectroscòpia d'Ultraviolat-Visible (UV-Vis)

Els espectres UV-Vis s'han enregistrat amb un espectrofotòmetre HP 8453 en l'interval comprès entre 200 nm i 800 nm.

Espectrometria d'Emissió Òptica amb Plasma Acoblat Inductivament (ICPoes)

Les mesures ICPoes s'han portat a terme al Servei d'Anàlisi de Metalls dels Centres Científics i Tecnològics de la Universitat de Barcelona (CCiTUB) en un espectròmetre Perkin Elmer Optima 3200RL. De manera general, es dissol 8 mg de mostra en 1 ml d'aigua regia i es dilueix amb aigua fins a obtenir 5 ml de solució.

Anàlisi Termogravimètric (TGA)

Els anàlisis termogravimètrics s'han realitzat en la Plataforma de Polimorfisme i Calorimetria dels Centres Científics i Tecnològics de la Universitat de Barcelona (CCiTUB), en un equip IGA 851 Mettler-Toledo. Les mostres es col·loquen en un gresol d'alúmina, i es sotmeten a un escombrat de temperatura entre 30-1000 °C, amb una rampa de 10 °C·min⁻¹ i sota un corrent de nitrogen a un flux continu de 50 ml·min⁻¹.

Mesures Magnètiques

L'estudi magnètic s'ha portat a terme a la Unitat de Mesures Magnètiques dels Centres Científics i Tecnològics de la Universitat de Barcelona (CCiTUB) en un magnetòmetre Quantum Design SQUID MPMS-XL.

Difracció de Raigs-X en Pols (Powder XRD)

Les mesures XRD es van portar a terme en un difractòmetre PANalytical X'Pert PRO MPD θ/θ Bragg-Brentano de 240 mm de radi i amb una radiació de $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$).

Espectroscòpia Fotoelectrònica de Raigs X (XPS)

Les mesures d'espectroscòpia fotoelectrònica de raigs X es van portar a terme en un sistema SPECS equipat amb una font d'Al de raigs X i un analitzador Phoibos 150. Els espectres es van enregistrar a una pressió inferior a 10^{-7} Pa. Les energies d'enllaç es van referenciar respecte al senyal del C1s a 284,8 eV. El tractament de calcinació *in situ* ($30 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$ d'aire) es va realitzar a pressió atmosfèrica en una càmera catalítica equipada amb una làmpada de llum infraroja. La temperatura va ser monitoritzada directament al suport de la mostra.

Cromatografia de Gasos (CG)

En la hidrogenació del diòxid de carboni, els productes de reacció van ser analitzats en línia amb un cromatògraf (Agilent 3000A) equipat amb columnes MS 5 \AA , PlotU i Stabilwax. Per a la determinació de les conversions de les altres proves catalítiques s'han utilitzat dos cromatògrafs de gasos diferents: un cromatògraf 6890N (Agilent Technologies) amb un detector FID i un cromatògraf C7820A (Agilent Technologies) equipat amb un detector de masses (DMS) 5975 (Agilent Technologies). El tipus de columna cromatogràfica utilitzada per a determinar la conversió i la selectivitat va ser una columna aquiral Agilent Ultra HP5 (5 % fenilmetilsiloxà): $30 \text{ m} \times 0,32 \text{ m} \times 0,25 \text{ }\mu\text{m}$. El mètode utilitzat es detalla a continuació per als diferents casos:

Hidrogenació catalítica de dobles enllaços: temperatura inicial de $40 \text{ }^\circ\text{C}$ (2 min) i rampa de $10 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ fins a $250 \text{ }^\circ\text{C}$ (10 min).

Suzuki-Miyaura: Temperatura inicial de $90 \text{ }^\circ\text{C}$ (2 min) i rampa de $10 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ fins a $250 \text{ }^\circ\text{C}$ (15 min).

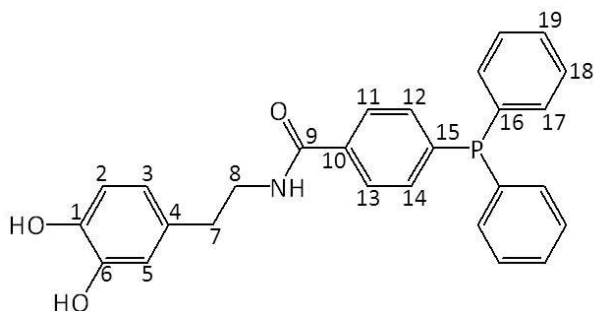
8.3 Procediments sintètics

Síntesi de K_2PdCl_4

Per a la síntesi del K_2PdCl_4 s'ha seguit la síntesi descrita a la bibliografia.^[270] Es dissolen 1 g de $PdCl_2$ i 1,68 g de KCl en 10 ml d'aigua i s'escalfen a reflux 2 h a 60 °C. Un cop a temperatura ambient s'afegeixen 5 ml d'aigua i es refreda a la nevera. Una vegada fred apareix un sòlid ocre, el qual es filtra i s'asseca al buit. Rendiment: 1,56 g, (85 %).

Síntesi de dopPPh₂

Es dissolen 220 mg de $EDC \cdot HCl$ (98 %, 1,149 mmol), 169 mg de NHS (98 %, 1,149 mmol) i 352 mg d'àcid 4-(difenilfosfino)benzoic (97 %, 1,149) en 20 ml de DMF anhidre. La mescla s'agita a temperatura ambient durant 2 hores. Llavors, s'afegeixen 182 mg de dopamina· HCl (0,960 mmol) dissolts en 10 ml d'una solució aquosa de $NaHCO_3$ (0,1 M) i s'agita la mescla tota la nit. Transcorregut aquest temps, s'afegeixen a la mescla de reacció 50 ml de CH_2Cl_2 , 50 ml d'aigua desionitzada i 50 ml d'una solució saturada de $NaCl$. S'extreu la fase orgànica i la fase aquosa es renta amb CH_2Cl_2 (2 x 50 ml). El conjunt de fases orgàniques es renta amb 100 ml d'aigua desionitzada, s'asseca amb $MgSO_4$ anhidre i s'elimina el dissolvent a pressió reduïda. El cru de reacció es purifica mitjançant una columna de SiO_2 utilitzant una mescla d'acetat d'etil / metanol 20:1 com a eluent. Rendiment: 395 mg (77 %).



RMN de 1H (400,1 MHz, CD_3COCD_3 , 298 K), δ (ppm): 7,61 (*dd*, $^4J_{HH} = 1.6$ Hz, $^3J_{HH} = 11$ Hz, $^{11}CH + ^{13}CH$, 2H), 7,37-7,28 (*m*, $^{12}CH + ^{14}CH$, PPh_2 , 14H), 6,81 (*d*, $^3J_{HH} = 11$ Hz, 2CH , 1H), 6,75 (*d*, $^4J_{HH} = 2,8$ Hz, 5CH , 1H), 6,63 (*dd*, $^4J_{HH} = 2,8$ Hz,

$^3J_{\text{HH}} = 11$ Hz, ^3CH , 1H), 6,13 (*t*, $^3J_{\text{HH}} = 9,2$ Hz, NH, 1H), 3,66 (*pq*, $^3J_{\text{HH}} = 9,2$ Hz, $^8\text{CH}_2$, 2H), 2,79 (*t*, $^3J_{\text{HH}} = 9,2$ Hz, $^7\text{CH}_2$, 2H).

RMN de ^1H (400,1 MHz, CD_3OD , 298 K), $\delta(\text{ppm})$: 7,72 (*dd*, $^4J_{\text{HH}} = 1,2$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 8,6$ Hz, $^{11}\text{CH} + ^{13}\text{CH}$, 2H), 7,39-7,26 (*m*, $^{12}\text{CH} + ^{14}\text{CH}$, PPh₂, 14H), 6,69 (*d*, $^3J_{\text{HH}} = 8,0$ Hz, ^2CH , 1H), 6,68 (*d*, $^4J_{\text{HH}} = 2,0$ Hz, ^5CH , 1H), 6,55 (*dd*, $^4J_{\text{HH}} = 2,0$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 8,0$ Hz, ^3CH , 1H), 3,52 (*t*, $^3J_{\text{HH}} = 6,8$ Hz, $^8\text{CH}_2$, 2H), 2,77 (*t*, $^3J_{\text{HH}} = 6,8$ Hz, $^7\text{CH}_2$, 2H).

NMR de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (300,1 MHz, CD_3COCD_3 , 298 K): -5,5 ppm (*s*).

EM (ESI (-)), *m/z*: 881,3 (881,3 calc.) [$2\text{M} - \text{H}$]⁻.

IR ($\nu(\text{cm}^{-1})$): 3419 ($\nu\text{O-H} + \nu\text{N-H}$), 3068 ($\nu\text{Csp}^2\text{-H}$), 2928 ($\nu\text{Csp}^3\text{-H}$), 1637 ($\nu\text{N-C=O}$), 1597 ($\nu\text{Csp}^2=\text{Csp}^2$), 1285 ($\delta\text{C=O}$), 1261 ($\nu\text{P-Csp}^2$)

Síntesi de nanopartícules de magnetita

Les nanopartícules de magnetita (Fe_3O_4) s'han sintetitzat utilitzant el procediment descrit i publicat per Varma i Polshettiwar.^[137] Es dissolen 6,95 g de $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (25,25 mmol) i 10,0 g de $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (97 %, 25,78 mmol) en 250 ml d'aigua desionitzada dins un Schlenk de 500 ml. Seguidament, s'afegeix una dissolució de NH_4OH al 25 % fins a pH 10 formant-se les nanopartícules en forma de pols negra. A continuació, la mescla s'agita 1 h a 50 °C. Passat aquest temps, les nanopartícules es separen mitjançant un imant extern i es renten amb aigua fins assolir pH 7. Les nanopartícules s'assequen a pressió reduïda durant 2 h a 60 °C. Rendiment: 1,96 g Fe_3O_4 .

IR ($\nu(\text{cm}^{-1})$): 3419 ($\nu\text{O-H}$), 1618 ($\delta\text{O-H}$), 950 ($\nu\text{O-O}$), 573 ($\nu\text{Fe-O}$).

HRTEM (diàmetre): $12,4 \pm 0,88$ nm.

Síntesi de $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{dopPPh}_2$

Es dispersen 400 mg de Fe_3O_4 en 15 ml de MeOH amb els ultrasons durant 30 minuts. Transcorregut aquest temps, s'afegeixen 400 mg de dopPPh₂ (0,906 mmol) dissolts en 15 ml de MeOH i la mescla resultant s'agita en un bany d'ultrasons. Passades 2 hores, les nanopartícules es separen mitjançant un imant

extern i es renten amb MeOH i acetona per eliminar l'excés de lligand dopPPh₂. Finalment, les nanopartícules resultants s'assequen a pressió reduïda durant 1 hora.

IR ($\nu(\text{cm}^{-1})$): 3442 ($\nu\text{O-H} + \nu\text{N-H}$), 2983 ($\nu\text{Csp}^2\text{-H}$), 2858 ($\nu\text{Csp}^3\text{-H}$), 1633 ($\nu\text{N-C=O}$), 1489 ($\nu\text{Csp}^2=\text{Csp}^2$), 580 ($\nu\text{Fe-O}$).

AE: 2,85 C; 0,42 O; 0,27 P, 0,21 H; 0,12 N % (3,88 % de dopPPh₂).

Síntesi de Fe₃O₄dopPPh₂@Pd

Es dispersen 100 mg de nanopartícules de Fe₃O₄dopPPh₂ en 12 ml d'aigua durant 30 min a l'ultrasons. Passat aquest temps s'afegeix el pal·ladi en forma de K₂PdCl₄ i s'agita magnèticament durant dues hores. A continuació es separen les nanopartícules resultants mitjançant un imant extern i es renten amb aigua i acetona. Finalment s'assequen a pressió reduïda durant 1 h. Per tal de reduir el pal·ladi, les nanopartícules es dispersen en 11 ml d'aigua a l'ultrasons durant 30 min. Transcorregut aquest temps s'afegeixen 2,6 mg de NaBH₄ (68 μmol) dissolts en 1 ml d'aigua. La mescla s'agita magnèticament durant 2 h. Les nanopartícules resultants es separen magnèticament i es renten amb aigua i acetona. Finalment, s'assequen a pressió reduïda durant 1 h.

Les quantitats de K₂PdCl₄ afegides per a obtenir diferents càrregues de pal·ladi venen representades a la taula 8.1.

% de pal·ladi	K ₂ PdCl ₄ afegit
0,18	0,7 mg (2,1 μmol)
0,38	1,4 mg (4,5 μmol)
0,63	2,3 mg (7,5 μmol)
0,90	3,3 mg (10,7 μmol)

Taula 8.1. Quantitat de K₂PdCl₄ per a cada càrrega de pal·ladi sobre les nanopartícules de Fe₃O₄dopPPh₂.

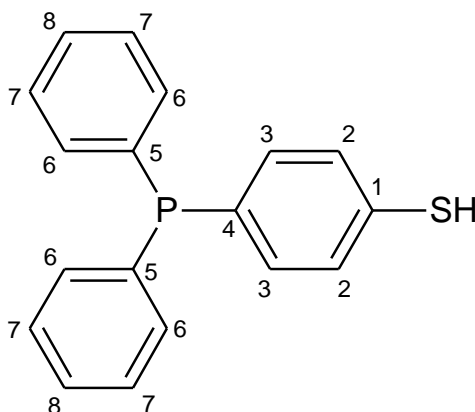
Per tal d'obtenir les nanopartícules amb un 3,50 % de pal·ladi, s'afegeixen 3,9 mg de K_2PdCl_4 (12 μ mol) i la càrrega de metall es repeteix dues vegades més sobre les mateixes nanopartícules.

IR (ν (cm^{-1})): 3431 (ν O-H + ν N-H), 2982 (ν Csp²-H), 2852 (ν Csp³-H), 1632 (ν N-C=O), 579 (ν Fe-O).

Síntesi de 2b (4-mercaptofenildifenilfosfina)

Es dissolen 1,92 g de 4-bromotioanisol (9,56 mmol) en 30 ml de dietilèter i s'afegeixen n-BuLi (6 ml, 1,6 M en hexà, 5,98 mmol) durant 2 h mantenint la solució a 0 °C en un bany de gel. La mescla s'agita 1 h a la mateixa temperatura i, passat aquest temps, s'afegeixen 2,109 g de Ph_2PCl (9,56 mmol) en 20 ml de dietilèter durant 2,5 h. A continuació, s'afegeixen 12,5 ml d'HCl 0,1 M i es deixa agitant tota la nit a temperatura ambient. El sòlid blanc obtingut es separa per filtració i es renta amb aigua i metanol.

En un Schlenk, es condensen al voltant de 20 ml d'amoníac en un bany d'acetona a -78 °C. A continuació s'afegeixen 0,771 g del sòlid format i es manté amb agitació constant. A la mescla formada s'afegeixen lentament petits trossos de sodi metàl·lic fins a formar-se una suspensió marró fosc, la qual s'agita durant 30 min. Passat aquest temps, s'afegeix NH_4Cl fins a la desaparició del color fosc. La mescla es deixa escalfar a temperatura ambient per evaporar l'amoníac. El sòlid blanc obtingut es tracta amb 100 ml de NaOH 1M. La solució es filtra i es tracta amb HCl 4 M fins a pH 4. El sòlid obtingut es separa per filtració, es renta amb aigua i s'asseca a pressió reduïda. Rendiment: 37 %.



RMN ^1H (400,1 MHz, CD_3COCD_3 , 298 K), $\delta(\text{ppm})$: 7,31 (*m*, ^{6-8}CH , 10H), 7,24-7,13 (*m*, $^2\text{CH} + ^3\text{CH}$, 4H), 3,47 (*s*, SH, 1H).

NMR $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (300,1 MHz, CD_3COCD_3 , 298 K): -6,4 ppm (*s*).

IR ($\nu(\text{cm}^{-1})$): 3056 ($\nu\text{Csp}^2\text{-H}$), 2570 ($\nu\text{S-H}$), 1570 ($\nu\text{Csp}^2=\text{Csp}^2$).

Síntesi de $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-L}$ (L = 1a, 2a, 2b, 3a i 3b)

Les nanopartícules es preparen utilitzant el mateix procediment que per les $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{dopPPh}_2$ substituint el dopPPh₂ per els diferents lligands (**1a**, **2a**, **2b**, **3a** i **3b**) (**1b** = dopPPh₂)

Síntesi de $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-L@Pd}$ (L = 1a, 2a, 2b, 3a i 3b)

Les nanopartícules es preparen utilitzant el mateix procediment que per les $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{dopPPh}_2\text{@Pd}$ substituint a la síntesi les nanopartícules de $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{dopPPh}_2$ per $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-L}$ (L = **1a**, **2a**, **2b**, **3a** i **3b**). Les quantitats de K_2PdCl_4 van variar en cada cas per tal d'assolir una càrrega de 0,5 %: 2 mg per **1a** i **1b** i 4,1 mg per **2a**, **2b**, **3a**, **3b**.

8.4 Procediments catalítics

Reducció de 4-nitrofenol

S'afegeixen 30 μl de 4-nitrofenol (7,4 mM, 0,23 μmol) i 30 μl de NaBH_4 (0,40 M, 12 μmol) a 3 ml d'aigua en una cubeta de quars. Per a començar la reacció s'injecten 30 μl d'una suspensió de 5 mg de nanopartícules en 5 ml d'aigua. Per a seguir la reacció es va enregistrar la pèrdua d'intensitat el pic d'absorció del 4-nitrofenol a 400 nm.

Als assajos de reús, un cop completada la reacció les nanopartícules s'han separat mitjançant un imant extern. Les nanopartícules s'han rentat 3 cops amb 3 ml d'aigua i s'han redispersat a l'ultrasons en 3 ml d'aigua i s'han afegit nous reactius.

Acoplament de Suzuki-Miyaura

Les reaccions Suzuki-Miyaura es porten a terme en un matràs Schlenk agitat magnèticament a 1000 rpm, que conté 20 ml de dissolvent (EtOH / H₂O 1 : 1) i el substrat (9 mmol), l'àcid fenilborònic (12 mmol), el K₂CO₃ (27 mmol) i 1 mg de catalitzador. La mescla de reacció s'escalfa a 80 °C durant 1 hores. El catalitzador es separa de la mescla amb l'ajut d'un imant extern i els productes de reacció s'extreuen amb diclorometà i s'analitzen per cromatografia de gasos.

Per els assajos de reús, el catalitzador es separa amb un imant extern un cop completada la reacció i es renta 3 cops amb 20 ml d'etanol. Les nanopartícules es redispersen en el dissolvent en el mateix recipient. A continuació s'afegeixen reactius nous i es realitza un nou cicle catalític.

Hidrogenació de dobles enllaços

10 mg de catalitzador es dispersen a l'ultrasons durant 30 min en 25 ml d'isopropanol. A continuació, s'afegeixen 1,146 g d'estirè (11 mmol) i la mescla s'introdueix en un reactor Fischer-Porter a contracorrent d'hidrogen. La pressió es fixa a 3 bar i s'aïlla el sistema. La mescla es manté amb agitació magnètica a 1000 rpm durant 1 h. Passat aquest temps, les nanopartícules es separen amb un imant extern i la solució s'analitza per cromatografia de gasos.

Per els assajos de reús, el catalitzador es separa amb un imant extern un cop completada la reacció i es renta 3 cops amb 20 ml d'isopropanol. Al mateix reactor s'afegeix de nou dissolvent i es realitza un nou cicle catalític.

Hidrogenació de CO₂

100 mg de nanopartícules es mesclen amb 1 g de SiC i la mescla solida s'agita amb una vareta de vidre fins a que aquesta sigui homogènia. La mescla s'introdueix en un reactor tubular d'acer inoxidable entre dos taps de llana de vidre. Una vegada ple, l'entrada del reactor es connecta a l'entrada de gasos i la sortida es connecta al cromatògraf de gasos. El reactor es col·loca a l'interior d'un forn tubular.

La mescla de gasos ha estat formada per CO₂, H₂ i N₂ en proporcions 1 : 4 : 5 o 1 : 3 : 6 segons l'experiment. La velocitat s'ha fixat en 100 ml/min (F/W = 60 l g_{Pd}⁻¹ h⁻¹). Els cromatogrames s'han enregistrat cada 5 min.

Per a realitzar el "quenching" del catalitzador s'ha tancat l'entrada de CO₂ i d'H₂ mantenint la de N₂. S'ha apagat també el forn i s'ha refredat amb aire fred. Les mostres del catalitzador s'han separat del SiC mitjançant un imant i s'han rentat amb etanol i s'han assecat a pressió reduïda.

Capítol 9.

Bibliografia

9

Bibliografia

- [1] R. Nagarajan, *ACS Symp. Ser.*, 2008, **996**, 2-14.
- [2] Y. Ju-Nam and J. R. Lead, *Sci. Total Environ.*, 2008, **400**, 396-414.
- [3] V. V. Pokropivny and V. V. Skorokhod, *Materials Science and Engineering: C*, 2007, **27**, 990-993.
- [4] M. Blosi, S. Albonetti, S. Ortelli, A. L. Costa, L. Ortolani and M. Dondi, *New J. Chem.*, 2014, **38**, 1401-1409.
- [5] A. Corma, P. Concepcion, M. Boronat, M. J. Sabater, J. Navas, M. J. Yacaman, E. Larios, A. Posadas, M. A. Lopez-Quintela, D. Buceta, E. Mendoza, G. Guilera and A. Mayoral, *Nat. Chem.*, 2013, **5**, 775-781.
- [6] T. Yao, H. Wang, Q. Zuo, J. Wu, X. Zhang, F. Cui and T. Cui, *Chemistry – An Asian Journal*, 2015, **10**, 1940-1947.
- [7] F. Lu, K. G. Yager, Y. Zhang, H. Xin and O. Gang, *Nat. Commun.*, 2015, **6**, 6912.
- [8] M. Law, J. Goldberger and P. Yang, *Annu. Rev. Mater. Res.*, 2004, **34**, 83-122.
- [9] K. Tvrdy, P. A. Frantsuzov and P. V. Kamat, *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.*, 2011, **108**, 29-34.
- [10] R. Rossetti and L. Brus, *J. Phys. Chem.*, 1982, **86**, 4470-4472.
- [11] A. P. Alivisatos, *J. Phys. Chem.*, 1996, **100**, 13226-13239.

-
- [12] H. C. Ishikawa-Ankerhold, R. Ankerhold and G. P. C. Drummen, *Molecules*, 2012, **17**, 4047-4132.
- [13] C. De Mello Donegá, *Nanoparticles: Workhorses of nanoscience*, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2014.
- [14] U. Kreibig and L. Genzel, *Surf. Sci.*, 1985, **156**, 678-700.
- [15] C. Burda, X. Chen, R. Narayanan and M. A. El-Sayed, *Chem. Rev. (Washington, DC, U. S.)*, 2005, **105**, 1025-1102.
- [16] R. Chand and S. Neethirajan, *Biosens. Bioelectron.*, 2017, **98**, 47-53.
- [17] J. Chen and G. C. Zhao, *Biosens. Bioelectron.*, 2017, **98**, 155-160.
- [18] C. Y. Lee, H. J. Park, J. Park, D. K. Park, H. Pyo, S. C. Kim and W. S. Yun, *Biosens. Bioelectron.*, 2017, **97**, 273-277.
- [19] N. L. Rosi and C. A. Mirkin, *Chem. Rev. (Washington, DC, U. S.)*, 2005, **105**, 1547-1562.
- [20] B. Chen, X. Zhu, Y. Wang, L. Yu and C. Shi, *Chin. J. Catal.*, 2016, **37**, 1729-1737.
- [21] K. J. Klabunde, in *Free Atoms, Clusters, and Nanoscale Particles*, Academic Press, San Diego, 1994, pp. 98-159.
- [22] C. R. Henry, *Surf. Sci. Rep.*, 1998, **31**, 231-325.
- [23] S. Gan, Y. Liang, D. R. Baer, M. R. Sievers, G. S. Herman and C. H. F. Peden, *J. Phys. Chem. B*, 2001, **105**, 2412-2416.
- [24] M. Baumer and H.-J. Freund, *Prog. Surf. Sci.*, 1999, **61**, 127-198.
- [25] T. Chen, S. Chen, P. Song, Y. Zhang, H. Su, W. Xu and J. Zeng, *ACS Catal.*, 2017, **7**, 2967-2972.
- [26] S. J. McMahon and F. J. Currell, *Front. Nanosci.*, 2013, **5**, 65-93.
- [27] M. O. J. Y. Hunault, C. Loisel, F. Bauchau, Q. Lemasson, C. Pacheco, L. Pichon, B. Moignard, K. Boulanger, M. Herold, G. Calas and I. Pallot-Frossard, *Anal. Chem. (Washington, DC, U. S.)*, 2017, **89**, 6277-6284.
- [28] M. Faraday, *Philosophical Transactions of the Royal Society of London*, 1857, **147**, 145-181.
- [29] T. Graham, *Philosophical Transactions of the Royal Society of London*, 1861, **151**, 183-224.
- [30] R. P. Feynman, *Engineering and Science*, 1960, **23**, 22-36.
- [31] G. Binnig and H. Rohrer, *Helv. Phys. Acta*, 1982, **55**, 726-735.
-

-
- [32] M. Haruta, *The Chemical Record*, 2003, **3**, 75-87.
- [33] P. Iqbal, J. A. Preece and P. M. Mendes, in *Supramolecular Chemistry: From Molecules to Nanomaterials*, John Wiley & Sons Ltd., Chichester, UK, 2012, vol. 8, pp. 3589-3602.
- [34] G. J. Leggett, in *Supramolecular Chemistry: From Molecules to Nanomaterials*, John Wiley & Sons Ltd., Chichester, UK, 2012, vol. 8, pp. 3603-3623.
- [35] S. Giorgio, C. Chapon and C. R. Henry, *Langmuir*, 1997, **13**, 2279-2284.
- [36] V. Polshettiwar and R. S. Varma, *Green Chemistry*, 2010, **12**, 743-754.
- [37] G. Schmid, M. Harms, J. O. Malm, J. O. Bovin, J. Van Ruitenbeck, H. W. Zandbergen and W. T. Fu, *J. Am. Chem. Soc.*, 1993, **115**, 2046-2048.
- [38] C. K. Tan, V. Newberry, T. R. Webb and C. A. McAuliffe, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1987, 1299-1303.
- [39] E. Matijevic, *Chem. Mater.*, 1993, **5**, 412-426.
- [40] J. DeMello and A. DeMello, *Lab Chip*, 2004, **4**, 11-15.
- [41] V. K. La Mer and R. H. Dinegar, *J. Am. Chem. Soc.*, 1950, **72**, 4847-4854.
- [42] J. D. Aiken, III and R. G. Finke, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 1999, **145**, 1-44.
- [43] G. Schmid, *Polyhedron*, 1988, **7**, 2321-2329.
- [44] G. Schmid, in *Clusters*, Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, 1985, pp. 51-85.
- [45] V. V. Volkov, G. Van Tendeloo, G. A. Tsirkov, N. V. Cherkashina, M. N. Vargaftik, I. I. Moiseev, V. M. Novotortsev, A. V. Kvit and A. L. Chuvilin, *J. Cryst. Growth*, 1996, **163**, 377-387.
- [46] P. D. Jadzinsky, G. Calero, C. J. Ackerson, D. A. Bushnell and R. D. Kornberg, *Science (Washington, DC, U. S.)*, 2007, **318**, 430-433.
- [47] J. A. Creighton and D. G. Eadon, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, 1991, **87**, 3881-3891.
- [48] J. P. Wilcoxon, P. P. Newcomer and G. A. Samara, *J. Appl. Phys.*, 1997, **81**, 7934-7944.
- [49] J. S. Bradley, in *Clusters and Colloids*, Wiley-VCH Verlag GmbH, 2007, pp. 459-544.
- [50] J. P. Wilcoxon, R. L. Williamson and R. Baughman, *J. Chem. Phys.*, 1993, **98**, 9933-9950.
-

- [51] X.-F. Yang, A. Wang, B. Qiao, J. Li, J. Liu and T. Zhang, *Acc. Chem. Res.*, 2013, **46**, 1740-1748.
- [52] U. Heiz, A. Sanchez, S. Abbet and W. D. Schneider, *J. Am. Chem. Soc.*, 1999, **121**, 3214-3217.
- [53] S. Vajda and M. G. White, *ACS Catal.*, 2015, **5**, 7152-7176.
- [54] Q. Fu, H. Saltsburg and M. Flytzani-Stephanopoulos, *Science* 2003, **301**, 935-938.
- [55] C. K. Narula and M. Moses-DeBusk, in *Catalysis by Materials with Well-Defined Structures*, ed. S. H. Overbury, Elsevier, Amsterdam, 2015, pp. 263-274.
- [56] F. Pinna, *Catal. Today*, 1998, **41**, 129-137.
- [57] J. P. Brunelle, *Pure Appl. Chem.*, 1978, **50**, 1211-1229.
- [58] H. Wei, X. Liu, A. Wang, L. Zhang, X. Yang, Y. Huang, S. Miao, T. Zhang, B. Qiao and J. Liu, *Nat Commun*, 2014, **5**, 5634.
- [59] J. Lin, A. Wang, B. Qiao, X. Liu, X. Yang, X. Wang, J. Liang, J. Li, J. Liu and T. Zhang, *J. Am. Chem. Soc.*, 2013, **135**, 15314-15317.
- [60] B. Qiao, A. Wang, X. Yang, L. F. Allard, Z. Jiang, Y. Cui, J. Liu, J. Li and T. Zhang, *Nat. Chem.*, 2011, **3**, 634-641.
- [61] X.-K. Gu, B. Qiao, C.-Q. Huang, W.-C. Ding, K. Sun, E. Zhan, T. Zhang, J. Liu and W.-X. Li, *ACS Catal.*, 2014, **4**, 3886-3890.
- [62] X. Guo, G. Fang, G. Li, H. Ma, H. Fan, L. Yu, C. Ma, X. Wu, D. Deng, M. Wei, D. Tan, R. Si, S. Zhang, J. Li, L. Sun, Z. Tang, X. Pan and X. Bao, *Science* 2014, **344**, 616-619.
- [63] B. Qiao, J. Liu, Y.-G. Wang, Q. Lin, X. Liu, A. Wang, J. Li, T. Zhang and J. Liu, *ACS Catal.*, 2015, **5**, 6249-6254.
- [64] L. Jiao and J. R. Regalbuto, *J. Catal.*, 2008, **260**, 329-341.
- [65] P. Serna and B. C. Gates, *Acc. Chem. Res.*, 2014, **47**, 2612-2620.
- [66] J. Guzman and B. C. Gates, *Dalton Trans.*, 2003, 3303-3318.
- [67] M. Telychko, P. Mutombo, M. Ondracek, P. Hapala, F. C. Bocquet, J. Kolorenc, M. Vondracek, P. Jelinek and M. Svec, *ACS Nano*, 2014, **8**, 7318-7324.
- [68] Z.-Y. Li, Z. Yuan, X.-N. Li, Y.-X. Zhao and S.-G. He, *J. Am. Chem. Soc.*, 2014, **136**, 14307-14313.
- [69] M. S. Hegde, G. Madras and K. C. Patil, *Acc. Chem. Res.*, 2009, **42**, 704-712.

- [70] G. Vile, D. Albani, M. Nachtegaal, Z. Chen, D. Dontsova, M. Antonietti, N. Lopez and J. Perez-Ramirez, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2015, **54**, 11265-11269.
- [71] J. Jones, H. Xiong, A. T. De La Riva, E. J. Peterson, H. Pham, S. R. Challa, G. Qi, S. Oh, M. H. Wiebenga, X. I. Pereira Hernandez, Y. Wang and A. K. Datye, *Science (Washington, DC, U. S.)*, 2016, **353**, 150-154.
- [72] S. F. J. Hackett, R. M. Brydson, M. H. Gass, I. Harvey, A. D. Newman, K. Wilson and A. F. Lee, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2007, **46**, 8593-8596.
- [73] C.-M. Wang, K.-N. Fan and Z.-P. Liu, *J. Catal.*, 2009, **266**, 343-350.
- [74] G. X. Pei, X. Y. Liu, X. Yang, L. Zhang, A. Wang, L. Li, H. Wang, X. Wang and T. Zhang, *ACS Catal.*, 2017, **7**, 1491-1500.
- [75] H. Zhang, T. Watanabe, M. Okumura, M. Haruta and N. Toshima, *Nat. Mater.*, 2012, **11**, 49-52.
- [76] G. Kyriakou, M. B. Boucher, A. D. Jewell, E. A. Lewis, T. J. Lawton, A. E. Baber, H. L. Tierney, M. Flytzani-Stephanopoulos and E. C. H. Sykes, *Science (Washington, DC, U. S.)*, 2012, **335**, 1209-1212.
- [77] F. R. Lucci, J. Liu, M. D. Marcinkowski, M. Yang, L. F. Allard, M. Flytzani-Stephanopoulos and E. C. H. Sykes, *Nat. Commun.*, 2015, **6**, 8550.
- [78] M. B. Boucher, B. Zugic, G. Cladaras, J. Kammert, M. D. Marcinkowski, T. J. Lawton, E. C. H. Sykes and M. Flytzani-Stephanopoulos, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2013, **15**, 12187-12196.
- [79] L. Zhang, A. Wang, J. T. Miller, X. Liu, X. Yang, W. Wang, L. Li, Y. Huang, C.-Y. Mou and T. Zhang, *ACS Catal.*, 2014, **4**, 1546-1553.
- [80] C. Morterra and G. Magnacca, *Catal. Today*, 1996, **27**, 497-532.
- [81] L. Wang, W. Zhang, S. Wang, Z. Gao, Z. Luo, X. Wang, R. Zeng, A. Li, H. Li, M. Wang, X. Zheng, J. Zhu, W. Zhang, C. Ma, R. Si and J. Zeng, *Nat. Commun.*, 2016, **7**, 14036.
- [82] Z. Huang, X. Gu, Q. Cao, P. Hu, J. Hao, J. Li and X. Tang, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2012, **51**, 4198-4203.
- [83] E. J. Peterson, A. T. De La Riva, S. Lin, R. S. Johnson, H. Guo, J. T. Miller, J. H. Kwak, C. H. F. Peden, B. Kiefer, L. F. Allard, F. H. Ribeiro and A. K. Datye, *Nat. Commun.*, 2014, **5**, 4885.
- [84] X. Zhang, Z. Lu, G. Xu, T. Wang, D. Ma, Z. Yang and L. Yang, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2015, **17**, 20006-20013.

-
- [85] M. K. Richmond, S. L. Scott and H. Alper, *J. Am. Chem. Soc.*, 2001, **123**, 10521-10525.
- [86] N. Almora-Barrios, S. Pogodin, L. Bellarosa, M. Garcia-Melchor, G. Revilla-Lopez, M. Garcia-Rates, A. B. Vazquez-Garcia, P. Hernandez-Ariznavarreta and N. Lopez, *ChemCatChem*, 2015, **7**, 928-935.
- [87] L. Bellarosa, C. K. Brozek, M. Garcia-Melchor, M. Dinca and N. Lopez, *Chem. Mater.*, 2015, **27**, 3422-3429.
- [88] C. K. Brozek, V. K. Michaelis, T.-C. Ong, L. Bellarosa, N. Lopez, R. G. Griffin and M. Dinca, *ACS Cent. Sci.*, 2015, **1**, 252-260.
- [89] S. Abbet, A. Sanchez, U. Heiz, W. D. Schneider, A. M. Ferrari, G. Pacchioni and N. Roesch, *J. Am. Chem. Soc.*, 2000, **122**, 3453-3457.
- [90] D. K. Bohme and H. Schwarz, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 2005, **44**, 2336-2354.
- [91] J. M. Thomas, Z. Saghi and P. L. Gai, *Top. Catal.*, 2011, **54**, 588-594.
- [92] W. Tang, Z.-P. Hu, M.-J. Wang, G. D. Stucky, H. Metiu and E. W. McFarland, *J. Catal.*, 2010, **273**, 125-137.
- [93] C. Zhang, F. Liu, Y. Zhai, H. Ariga, N. Yi, Y. Liu, K. Asakura, M. Flytzani-Stephanopoulos and H. He, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2012, **51**, 9628-9632.
- [94] D. Deng, X. Chen, L. Yu, X. Wu, Q. Liu, Y. Liu, H. Yang, H. Tian, Y. Hu, P. Du, R. Si, J. Wang, X. Cui, H. Li, J. Xiao, T. Xu, J. Deng, F. Yang, P. N. Duchesne, P. Zhang, J. Zhou, L. Sun, J. Li, X. Pan and X. Bao, *Sci. Adv.*, 2015, **1**, 1500462-1500469.
- [95] X. Zhang, H. Shi and B.-Q. Xu, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2005, **44**, 7132-7135.
- [96] J. M. Thomas, *Nature (London, U. K.)*, 2015, **525**, 325-326.
- [97] Y. Zhai, D. Pierre, R. Si, W. Deng, P. Ferrin, A. U. Nilekar, G. Peng, J. A. Herron, D. C. Bell, H. Saltsburg, M. Mavrikakis and M. Flytzani-Stephanopoulos, *Science (Washington, DC, U. S.)*, 2010, **329**, 1633-1636.
- [98] S. Siahrostami, A. Verdaguer-Casadevall, M. Karamad, D. Deiana, P. Malacrida, B. Wickman, M. Escudero-Escribano, E. A. Paoli, R. Frydendal, T. W. Hansen, I. Chorkendorff, I. E. L. Stephens and J. Rossmeisl, *Nat. Mater.*, 2013, **12**, 1137-1143.
-

-
- [99] H. Fei, J. Dong, M. J. Arellano-Jimenez, G. Ye, N. D. Kim, E. L. G. Samuel, Z. Peng, Z. Zhu, F. Qin, J. Bao, M. J. Yacaman, P. M. Ajayan, D. Chen and J. M. Tour, *Nat. Commun.*, 2015, **6**, 8668.
- [100] X. Zhang, J. Guo, P. Guan, C. Liu, H. Huang, F. Xue, X. Dong, S. J. Pennycook and M. F. Chisholm, *Nat Commun*, 2013, **4**, 1924.
- [101] A. Zitolo, V. Goellner, V. Armel, M.-T. Sougrati, T. Mineva, L. Stievano, E. Fonda and F. Jaouen, *Nat. Mater.*, 2015, **14**, 937-942.
- [102] Q. Jia, N. Ramaswamy, H. Hafiz, U. Tylus, K. Strickland, G. Wu, B. Barbiellini, A. Bansil, E. F. Holby, P. Zelenay and S. Mukerjee, *ACS Nano*, 2015, **9**, 12496-12505.
- [103] X. Li, W. Bi, L. Zhang, S. Tao, W. Chu, Q. Zhang, Y. Luo, C. Wu and Y. Xie, *Adv. Mater. (Weinheim, Ger.)*, 2016, **28**, 2427-2431.
- [104] L. Zhang, A. Wang, W. Wang, Y. Huang, X. Liu, S. Miao, J. Liu and T. Zhang, *ACS Catal.*, 2015, **5**, 6563-6572.
- [105] D. A. Bulushev, M. Zacharska, A. S. Lisitsyn, O. Y. Podyacheva, F. S. Hage, Q. M. Ramasse, U. Bangert and L. G. Bulusheva, *ACS Catal.*, 2016, **6**, 3442-3451.
- [106] Y. Shi, C. Zhao, H. Wei, J. Guo, S. Liang, A. Wang, T. Zhang, J. Liu and T. Ma, *Adv. Mater. (Weinheim, Ger.)*, 2014, **26**, 8147-8153.
- [107] P. Majewski and B. Thierry, *Crit. Rev. Solid State Mater. Sci.*, 2007, **32**, 203-215.
- [108] G. S. Parkinson, *Surf. Sci. Rep.*, 2016, **71**, 272-365.
- [109] H. T. Ta, Z. Li, C. E. Hagemeyer, G. Cowin, S. Zhang, J. Palasubramaniam, K. Alt, X. Wang, K. Peter and A. K. Whittaker, *Biomaterials*, 2017, **134**, 31-42.
- [110] S. Khoei, A. Saadatinia and R. Bafkary, *Ultrason. Sonochem.*, 2017, **39**, 144-152.
- [111] M. Miola, F. Laviano, R. Gerbaldo, M. Bruno, A. Lombardi, A. Cochis, L. Rimondini and E. Verné, *Ceram. Int.*, 2017, **43**, 4831-4840.
- [112] M. B. Gawande, P. S. Branco and R. S. Varma, *Chem. Soc. Rev.*, 2013, **42**, 3371-3393.
- [113] D. Wang and D. Astruc, *Chem. Rev.*, 2014, **114**, 6949-6985.
- [114] P. J. Robinson, P. Dunnill and M. D. Lilly, *Biotechnol. Bioeng.*, 1973, **15**, 603-606.
-

-
- [115] P. D. Stevens, G. Li, J. Fan, M. Yen and Y. Gao, *Chem. Commun. (Cambridge, U. K.)*, 2005, 4435-4437.
- [116] M.-J. Jin and D.-H. Lee, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2010, **49**, 1119-1122.
- [117] N. T. S. Phan and H. V. Le, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 2011, **334**, 130-138.
- [118] A. Hu, S. Liu and W. Lin, *RSC Adv.*, 2012, **2**, 2576-2580.
- [119] Y.-Q. Sun, G.-H. Liu, H.-Y. Gu, T.-Z. Huang, Y.-L. Zhang and H.-X. Li, *Chem. Commun. (Cambridge, U. K.)*, 2011, **47**, 2583-2585.
- [120] K. V. S. Ranganath, J. Kloesges, A. H. Schaefer and F. Glorius, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2010, **49**, 7786-7789.
- [121] N. J. S. Costa, P. K. Kiyohara, A. L. Monteiro, Y. Coppel, K. Philippot and L. M. Rossi, *J. Catal.*, 2010, **276**, 382-389.
- [122] F. Zhang, J. Jin, X. Zhong, S. Li, J. Niu, R. Li and J. Ma, *Green Chem.*, 2011, **13**, 1238-1243.
- [123] V. Polshettiwar, M. N. Nadagouda and R. S. Varma, *Chem. Commun. (Cambridge, U. K.)*, 2008, 6318-6320.
- [124] B. Baruwati, V. Polshettiwar and R. S. Varma, *Tetrahedron Lett.*, 2009, **50**, 1215-1218.
- [125] F. Gonzalez de Rivera, I. Angurell, M. D. Rossell, R. Erni, J. Llorca, N. J. Divins, G. Muller, M. Seco and O. Rossell, *Chem. - Eur. J.*, 2013, **19**, 11963-11974.
- [126] A. Guarnizo, I. Angurell, M. D. Rossell, J. Llorca, G. Muller, M. Seco and O. Rossell, *RSC Adv.*, 2015, **5**, 91340-91348.
- [127] J. Wan, X. Chen, Z. Wang, X. Yang and Y. Qian, *J. Cryst. Growth*, 2005, **276**, 571-576.
- [128] A. B. Chin and I. I. Yaacob, *J. Mater. Process. Technol.*, 2007, **191**, 235-237.
- [129] E. H. Kim, H. S. Lee, B. K. Kwak and B.-K. Kim, *J. Magn. Magn. Mater.*, 2005, **289**, 328-330.
- [130] L. Cabrera, S. Gutierrez, P. Herrasti and D. Reyman, *Phys. Procedia*, 2010, **3**, 89-94.
- [131] M. Kimata, D. Nakagawa and M. Hasegawa, *Powder Technol.*, 2003, **132**, 112-118.
- [132] G. Salazar-Alvarez, M. Muhammed and A. A. Zagorodni, *Chem. Eng. Sci.*, 2006, **61**, 4625-4633.
- [133] C. Albornoz and S. E. Jacobo, *J. Magn. Magn. Mater.*, 2006, **305**, 12-15.
-

- [134] J. Lefort, *C.R. Acad. Sci. Paris*, **34**, 1852.
- [135] R. Massart, *IEEE Trans. Magn.*, 1981, **17**, 1247-1248.
- [136] J.-P. Jolivet, C. Chaneac and E. Tronc, *Chem. Commun. (Cambridge, U. K.)*, 2004, 481-487.
- [137] V. Polshettiwar and R. S. Varma, *Chem. - Eur. J.*, 2009, **15**, 1582-1586.
- [138] P. Tartaj, M. d. P. Morales, S. Veintemillas-Verdaguer, T. Gonzalez-Carreno and C. J. Serna, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 2003, **36**, 182-197.
- [139] M. B. Gawande, A. K. Rathi, P. S. Branco, I. D. Nogueira, A. Velhinho, J. J. Shrikhande, U. U. Indulkar, R. V. Jayaram, C. A. A. Ghumman, N. Bundaleski and O. M. N. D. Teodoro, *Chem. - Eur. J.*, 2012, **18**, 12628-12632.
- [140] M. Kotani, T. Koike, K. Yamaguchi and N. Mizuno, *Green Chem.*, 2006, **8**, 735-741.
- [141] F. Shi, M. K. Tse, S. Zhou, M.-M. Pohl, J. Radnik, S. Huebner, K. Jaehnisch, A. Brueckner and M. Beller, *J. Am. Chem. Soc.*, 2009, **131**, 1775-1779.
- [142] B. Karimi, F. Mansouri and H. Vali, *Green Chem.*, 2014, **16**, 2587-2596.
- [143] L. M. Rossi, N. J. S. Costa, F. P. Silva and R. Wojcieszak, *Green Chem.*, 2014, **16**, 2906-2933.
- [144] C. Xu, K. Xu, H. Gu, R. Zheng, H. Liu, X. Zhang, Z. Guo and B. Xu, *J. Am. Chem. Soc.*, 2004, **126**, 9938-9939.
- [145] Q. Du, W. Zhang, H. Ma, J. Zheng, B. Zhou and Y. Li, *Tetrahedron*, 2012, **68**, 3577-3584.
- [146] P. Li, L. Wang, L. Zhang and G.-W. Wang, *Adv. Synth. Catal.*, 2012, **354**, 1307-1318.
- [147] M. Nuzzolo, A. Grabulosa, A. M. Z. Slawin, N. J. Meeuwenoord, G. A. van der Marel and P. C. J. Kamer, *Eur. J. Org. Chem.*, 2010, 3229-3236.
- [148] H. J. Amezquita-Garcia, E. Razo-Flores, F. J. Cervantes and J. R. Rangel-Mendez, *Carbon*, 2013, **55**, 276-284.
- [149] P. Zhao, X. Feng, D. Huang, G. Yang and D. Astruc, *Coord. Chem. Rev.*, 2015, **287**, 114-136.
- [150] S. M. El-Sheikh, A. A. Ismail and J. F. Al-Sharab, *New J. Chem.*, 2013, **37**, 2399-2407.
- [151] N. Liu, H. Li, F. Ding, Z. Xiu, P. Liu and Y. Yu, *J. Hazard. Mater.*, 2013, **260**, 323-329.

-
- [152] M. S. Dieckmann and K. A. Gray, *Water Res.*, 1996, **30**, 1169-1183.
- [153] L. Zhang, S. Zheng, D. E. Kang, J. Y. Shin, H. Suh and I. Kim, *RSC Adv.*, 2013, **3**, 4692-4703.
- [154] H. You, Z. Peng, J. Wu and H. Yang, *Chem. Commun.*, 2011, **47**, 12595-12597.
- [155] H. Woo and K. H. Park, *Catal. Commun.*, 2014, **46**, 133-137.
- [156] C.-H. Liu, J. Liu, Y.-Y. Zhou, X.-L. Cai, Y. Lu, X. Gao and S.-D. Wang, *Carbon*, 2015, **94**, 295-300.
- [157] Y. Imura, K. Tsujimoto, C. Morita and T. Kawai, *Langmuir*, 2014, **30**, 5026-5030.
- [158] K. Jiang, H.-X. Zhang, Y.-Y. Yang, R. Mothes, H. Lang and W.-B. Cai, *Chem. Commun. (Cambridge, U. K.)*, 2011, **47**, 11924-11926.
- [159] C.-H. Liu, R.-H. Liu, Q.-J. Sun, J.-B. Chang, X. Gao, Y. Liu, S.-T. Lee, Z.-H. Kang and S.-D. Wang, *Nanoscale*, 2015, **7**, 6356-6362.
- [160] T. Aditya, A. Pal and T. Pal, *Chem. Commun. (Cambridge, U. K.)*, 2015, **51**, 9410-9431.
- [161] J. Wang, J. Liu, X. Guo, L. Yan and S. F. Lincoln, *Front. Chem. Sci. Eng.*, 2016, **10**, 432-439.
- [162] E. Kan, L. Kuai, W. Wang and B. Geng, *Chemistry - A European Journal*, 2015, **21**, 13291-13296.
- [163] X.-c. Zhou, X.-h. Zhu, J.-w. Huang, X.-z. Li, P.-f. Fu, L.-x. Jiao, H.-f. Huo and R. Li, *RSC Advances*, 2014, **4**, 33055-33061.
- [164] X. Lu, Y. Xue, G. Nie and C. Wang, *Catal. Lett.*, 2012, **142**, 566-572.
- [165] X. Lu, L. Yang, X. Bian, D. Chao and C. Wang, *Particle & Particle Systems Characterization*, 2014, **31**, 245-251.
- [166] Q. Wang, Y. Li, B. Liu, Q. Dong, G. Xu, L. Zhang and J. Zhang, *Journal of Materials Chemistry A*, 2015, **3**, 139-147.
- [167] N. Miyaura, K. Yamada and A. Suzuki, *Tetrahedron Lett.*, 1979, 3437-3440.
- [168] N. T. S. Phan, M. Van Der Sluys and C. W. Jones, *Adv. Synth. Catal.*, 2006, **348**, 609-679.
- [169] S. Kotha, K. Lahiri and D. Kashinath, *Tetrahedron*, 2002, **58**, 9633-9695.
- [170] F. Bellina, A. Carpita and R. Rossi, *Synthesis*, 2004, 2419-2440.
- [171] M. Lamblin, L. Nassar-Hardy, J.-C. Hierso, E. Fouquet and F.-X. Felpin, *Adv. Synth. Catal.*, 2010, **352**, 33-79.
-

- [172] J. A. Widegren and R. G. Finke, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 2003, **198**, 317-341.
- [173] B. Liu, Y. Niu, Y. Li, F. Yang, J. Guo, Q. Wang, P. Jing, J. Zhang and G. Yun, *Chem. Commun.*, 2014, **50**, 12356-12359.
- [174] Y.-S. Feng, X.-Y. Lin, J. Hao and H.-J. Xu, *Tetrahedron*, 2014, **70**, 5249-5253.
- [175] K. Chattopadhyay, R. Dey and B. C. Ranu, *Tetrahedron Lett.*, 2009, **50**, 3164-3167.
- [176] F. Wang, C. Li, H. Chen, R. Jiang, L.-D. Sun, Q. Li, J. Wang, J. C. Yu and C.-H. Yan, *J. Am. Chem. Soc.*, 2013, **135**, 5588-5601.
- [177] K. M. Deshmukh, Z. S. Qureshi, K. D. Bhatte, K. A. Venkatesan, T. G. Srinivasan, P. R. V. Rao and B. M. Bhanage, *New J. Chem.*, 2011, **35**, 2747-2751.
- [178] S. Sawoo, D. Srimani, P. Dutta, R. Lahiri and A. Sarkar, *Tetrahedron*, 2009, **65**, 4367-4374.
- [179] M. Nandi and H. Uyama, *RSC Adv.*, 2014, **4**, 20847-20855.
- [180] Y. Zhu, S. C. Peng, A. Emi, Z. Su, Monalisa and R. A. Kemp, *Adv. Synth. Catal.*, 2007, **349**, 1917-1922.
- [181] J.-Y. Jung, J.-B. Kim, A. Taher and M.-J. Jin, *Bull. Korean Chem. Soc.*, 2009, **30**, 3082-3084.
- [182] A. Taher, J.-B. Kim, J.-Y. Jung, W.-S. Ahn and M.-J. Jin, *Synlett*, 2009, 2477-2482.
- [183] Z. Du, W. Zhou, F. Wang and J.-X. Wang, *Tetrahedron*, 2011, **67**, 4914-4918.
- [184] C. Deraedt, L. Salmon, L. Etienne, J. Ruiz and D. Astruc, *Chem. Commun.*, 2013, **49**, 8169-8171.
- [185] J. Wang, G. Song and Y. Peng, *Tetrahedron Lett.*, 2011, **52**, 1477-1480.
- [186] S. Zhou, M. Johnson and J. G. C. Veinot, *Chem. Commun.*, 2010, **46**, 2411-2413.
- [187] D. Rosario-Amorin, X. Wang, M. Gaboyard, R. Clerac, S. Nlate and K. Heuze, *Chem. - Eur. J.*, 2009, **15**, 12636-12643.
- [188] Q. Zhang, H. Su, J. Luo and Y. Wei, *Catal. Sci. Technol.*, 2013, **3**, 235-243.
- [189] A. Dewan, P. Bharali, U. Bora and A. J. Thakur, *RSC Adv.*, 2016, **6**, 11758-11762.
- [190] H. A. Elazab, A. R. Siamaki, S. Moussa, B. F. Gupton and M. S. El-Shall, *Appl. Catal., A*, 2015, **491**, 58-69.

- [191] A. R. Siamaki, A. E. R. S. Khder, V. Abdelsayed, M. S. El-Shall and B. F. Gupton, *J. Catal.*, 2011, **279**, 1-11.
- [192] L. Geng, Y. Li, Z. Qi, H. Fan, Z. Zhou, R. Chen, Y. Wang and J. Huang, *Catal. Commun.*, 2016, **82**, 24-28.
- [193] Z. Guan, J. Hu, Y. Gu, H. Zhang, G. Li and T. Li, *Green Chem.*, 2012, **14**, 1964-1970.
- [194] Y. M. A. Yamada, S. M. Sarkar and Y. Uozumi, *J. Am. Chem. Soc.*, 2012, **134**, 3190-3198.
- [195] X. Ma, T. Jiang, B. Han, J. Zhang, S. Miao, K. Ding, G. An, Y. Xie, Y. Zhou and A. Zhu, *Catal. Commun.*, 2007, **9**, 70-74.
- [196] F. Corvaisier, Y. Schuurman, A. Fecant, C. Thomazeau, P. Raybaud, H. Toulhoat and D. Farrusseng, *J. Catal.*, 2013, **307**, 352-361.
- [197] M. Mirza-Aghayan, R. Boukherroub, M. Bolourtchian and M. Hosseini, *Tetrahedron Lett.*, 2003, **44**, 4579-4580.
- [198] Y. Jiang and Q. Gao, *J. Am. Chem. Soc.*, 2006, **128**, 716-717.
- [199] O. M. Wilson, M. R. Knecht, J. C. Garcia-Martinez and R. M. Crooks, *J. Am. Chem. Soc.*, 2006, **128**, 4510-4511.
- [200] J. Dupont, P. A. Z. Suarez, A. P. Umpierre and R. F. De Souza, *J. Braz. Chem. Soc.*, 2000, **11**, 293-297.
- [201] J. Horiuchi and M. Polanyi, *Trans. Faraday Soc.*, 1934, **30**, 1164-1172.
- [202] M. Guerrero, A. Roucoux, A. Denicourt-Nowicki, H. Bricout, E. Monflier, V. Colliere, K. Fajerweg and K. Philippot, *Catal. Today*, 2012, **183**, 34-41.
- [203] J. Allen, E. Rosenberg, E. Karakhanov, S. V. Kardashev, A. Maximov and A. Zolotukhina, *Appl. Organomet. Chem.*, 2011, **25**, 245-254.
- [204] J. Panpranot, K. Phandinthong, P. Praserttham, M. Hasegawa, S. i. Fujita and M. Arai, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 2006, **253**, 20-24.
- [205] F. Novio, D. Monahan, Y. Coppel, G. Antorrena, P. Lecante, K. Philippot and B. Chaudret, *Chemistry*, 2014, **20**, 1287-1297.
- [206] D. F. Schreiber, C. O'Connor, C. Grave, H. Müller-Bunz, R. Scopelliti, P. J. Dyson and A. D. Phillips, *Organometallics*, 2013, **32**, 7345-7356.
- [207] F. Yilmaz, M. Özer, I. Kani and Ö. Bekaroğlu, *Catal. Lett.*, 2009, **130**, 642-647.
- [208] S. M. Islam, A. S. Roy, P. Mondal and N. Salam, *Appl. Organomet. Chem.*, 2012, **26**, 625-634.

-
- [209] M. Cano, A. M. Benito, E. P. Urriolabeitia, R. Arenal and W. K. Maser, *Nanoscale*, 2013, **5**, 10189-10193.
- [210] M. Friederici, I. Angurell, O. Rossell, M. Seco and G. Muller, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 2013, **376**, 7-12.
- [211] M. Castiglioni, R. Giordano and E. Sappa, *J. Organomet. Chem.*, 1995, **491**, 111-120.
- [212] R. B. Nasir Baig and R. S. Varma, *ACS Sustainable Chem. Eng.*, 2014, **2**, 2155-2158.
- [213] Y. Zhang, X.-Y. Quek, L. Wu, Y. Guan and E. J. Hensen, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 2013, **379**, 53-58.
- [214] C. H. Yen, H.-H. Wei, H.-W. Lin and C.-S. Tan, *Appl. Organomet. Chem.*, 2012, **26**, 736-742.
- [215] Y. Lan, M. Zhang, W. Zhang and L. Yang, *Chem. - Eur. J.*, 2009, **15**, 3670-3673.
- [216] Y. Pan, D. Ma, H. Liu, H. Wu, D. He and Y. Li, *J. Mater. Chem.*, 2012, **22**, 10834-10839.
- [217] F. A. Harraz, S. E. El-Hout, H. M. Killa and I. A. Ibrahim, *J. Catal.*, 2012, **286**, 184-192.
- [218] R. Naumann d'Alnoncourt, M. Friedrich, E. Kunkes, D. Rosenthal, F. Girgsdies, B. Zhang, L. Shao, M. Schuster, M. Behrens and R. Schlögl, *J. Catal.*, 2014, **317**, 220-228.
- [219] J. Ohyama, A. Esaki, T. Koketsu, Y. Yamamoto, S. Arai and A. Satsuma, *J. Catal.*, 2016, **335**, 24-35.
- [220] A. A. Herzing, C. J. Kiely, A. F. Carley, P. Landon and G. J. Hutchings, *Science* 2008, **321**, 1331-1335.
- [221] D. T. Genna, A. G. Wong-Foy, A. J. Matzger and M. S. Sanford, *J. Am. Chem. Soc.*, 2013, **135**, 10586-10589.
- [222] S. Paganelli, O. Piccolo, F. Baldi, R. Tassini, M. Gallo and G. La Sorella, *Appl. Catal., A*, 2013, **451**, 144-152.
- [223] V. B. Valodkar, G. L. Tembe, M. Ravindranathan, R. N. Ram and H. S. Rama, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 2003, **202**, 47-64.
- [224] L. D'Souza, J. Saleh-Subaie and R. Richards, *J. Colloid Interface Sci.*, 2005, **292**, 476-485.
- [225] I. Pálinkó, *Appl. Catal., A*, 1995, **126**, 39-49.
-

- [226] G. Vile, N. Almora-Barrios, S. Mitchell, N. Lopez and J. Perez-Ramirez, *Chem. - Eur. J.*, 2014, **20**, 5926-5937.
- [227] A. Bej, K. Ghosh, A. Sarkar and D. W. Knight, *RSC Adv.*, 2016, **6**, 11446-11453.
- [228] M. J. Jacinto, R. Landers and L. M. Rossi, *Catal. Commun.*, 2009, **10**, 1971-1974.
- [229] L. M. Rossi, F. P. Silva, L. L. R. Vono, P. K. Kiyohara, E. L. Duarte, R. Itri, R. Landers and G. Machado, *Green Chem.*, 2007, **9**, 379-385.
- [230] M. D. Rossell, F. J. Caparrós, I. Angurell, G. Muller, J. Llorca, M. Seco and O. Rossell, *Catal. Sci. Technol.*, 2016, **6**, 4081-4085.
- [231] M. Guerrero, N. J. S. Costa, L. L. R. Vono, L. M. Rossi, E. V. Gusevskaya and K. Philippot, *J. Mater. Chem. A*, 2013, **1**, 1441-1449.
- [232] C. W. Lim and I. S. Lee, *Nano Today*, 2010, **5**, 412-434.
- [233] L. M. Rossi, I. M. Nangoi and N. J. S. Costa, *Inorg. Chem.*, 2009, **48**, 4640-4642.
- [234] D. K. Yi, S. S. Lee and J. Y. Ying, *Chem. Mater.*, 2006, **18**, 2459-2461.
- [235] J. Durand, E. Teuma and M. Gomez, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2008, 3577-3586.
- [236] B. P. S. Chauhan, J. S. Rathore and T. Bando, *J. Am. Chem. Soc.*, 2004, **126**, 8493-8500.
- [237] Z. Dong, X. Le, Y. Liu, C. Dong and J. Ma, *J. Mater. Chem. A*, 2014, **2**, 18775-18785.
- [238] Y. Xue, X. Lu, X. Bian, J. Lei and C. Wang, *J. Colloid Interface Sci.*, 2012, **379**, 89-93.
- [239] X. Le, Z. Dong, X. Li, W. Zhang, M. Le and J. Ma, *Catal. Commun.*, 2015, **59**, 21-25.
- [240] J. Morère, M. J. Tenorio, M. J. Torralvo, C. Pando, J. A. R. Renuncio and A. Cabañas, *The Journal of Supercritical Fluids*, 2011, **56**, 213-222.
- [241] F. J. Caparros, A. Guarnizo, M. D. Rossell, I. Angurell, M. Seco, G. Muller, J. Llorca and O. Rossell, *RSC Adv.*, 2017, **7**, 27872-27880.
- [242] P. Liu, Y. Zhao, R. Qin, S. Mo, G. Chen, L. Gu, D. M. Chevrier, P. Zhang, Q. Guo, D. Zang, B. Wu, G. Fu and N. Zheng, *Science (Washington, DC, U. S.)*, 2016, **352**, 797-800.
- [243] P. J. Feibelman, *Phys. Rev. Lett.*, 1998, **81**, 168-171.

- [244] B. D. Yu and M. Scheffler, *Phys. Rev. Lett.*, 1996, **77**, 1095-1098.
- [245] M. Alfredsson, C. Richard and A. Catlow, *Surf. Sci.*, 2004, **561**, 43-56.
- [246] G. A. Olah, A. Goepfert and G. K. S. Prakash, *J. Org. Chem.*, 2009, **74**, 487-498.
- [247] S. N. Riduan and Y. Zhang, *Dalton Trans.*, 2010, **39**, 3347-3357.
- [248] J. Tollefson, *Nature (London, U. K.)*, 2009, **462**, 966-967.
- [249] W. Wang, S. Wang, X. Ma and J. Gong, *Chem. Soc. Rev.*, 2011, **40**, 3703-3727.
- [250] I. Ganesh, *Renewable Sustainable Energy Rev.*, 2014, **31**, 221-257.
- [251] W. C. Chueh, C. Falter, M. Abbott, D. Scipio, P. Furler, S. M. Haile and A. Steinfeld, *Science (Washington, DC, U. S.)*, 2010, **330**, 1797-1801.
- [252] J. Ma, N. Sun, X. Zhang, N. Zhao, F. Xiao, W. Wei and Y. Sun, *Catal. Today*, 2009, **148**, 221-231.
- [253] S. Kattel, P. Liu and J. G. Chen, *J. Am. Chem. Soc.*, 2017, **139**, 9739-9754.
- [254] S. Schiebahn, T. Grube, M. Robinius, V. Tietze, B. Kumar and D. Stolten, *Int. J. Hydrogen Energy*, 2015, **40**, 4285-4294.
- [255] A. Alvarez, A. Bansode, A. Urakawa, A. V. Bavykina, T. A. Wezendonk, M. Makkee, J. Gascon and F. Kapteijn, *Chem. Rev. (Washington, DC, U. S.)*, 2017, **117**, 9804-9838.
- [256] A. Goepfert, M. Czaun, J.-P. Jones, G. K. Surya Prakash and G. A. Olah, *Chem. Soc. Rev.*, 2014, **43**, 7995-8048.
- [257] R. Koch, E. Lopez, N. J. Divins, M. Allue, A. Jossen, J. Riera and J. Llorca, *Int. J. Hydrogen Energy*, 2013, **38**, 5605-5615.
- [258] H. T. Luk, C. Mondelli, D. C. Ferre, J. A. Stewart and J. Perez-Ramirez, *Chem. Soc. Rev.*, 2017, **46**, 1358-1426.
- [259] S. Li, H. Guo, C. Luo, H. Zhang, L. Xiong, X. Chen and L. Ma, *Catal. Lett.*, 2013, **143**, 345-355.
- [260] T. Inui, T. Yamamoto, M. Inoue, H. Hara, T. Takeguchi and J. B. Kim, *Appl. Catal., A*, 1999, **186**, 395-406.
- [261] H. Kurakata, Y. Izumi and K.-i. Aika, *Chem. Commun. (Cambridge)*, 1996, 389-390.
- [262] H. Kusama, K. Okabe, K. Sayama and H. Arakawa, *Catal. Today*, 1996, **28**, 261-266.
- [263] H. Kusama, K. Okabe, K. Sayama and H. Arakawa, *Energy (Oxford)*, 1997, **22**, 343-348.

- [264] Z. He, Q. Qian, J. Ma, Q. Meng, H. Zhou, J. Song, Z. Liu and B. Han, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2016, **55**, 737-741.
- [265] D. L. S. Nieskens, D. Ferrari, Y. Liu and R. Kolonko, Jr., *Catal. Commun.*, 2011, **14**, 111-113.
- [266] D. Wang, Q. Bi, G. Yin, W. Zhao, F. Huang, X. Xie and M. Jiang, *Chem. Commun. (Cambridge, U. K.)*, 2016, **52**, 14226-14229.
- [267] S. Bai, Q. Shao, P. Wang, Q. Dai, X. Wang and X. Huang, *J. Am. Chem. Soc.*, 2017, **139**, 6827-6830.
- [268] G. S. Parkinson, Z. Novotny, G. Argentero, M. Schmid, J. Pavelec, R. Kosak, P. Blaha and U. Diebold, *Nat. Mater.*, 2013, **12**, 724-728.
- [269] R. Bliem, E. McDermott, P. Ferstl, M. Setvin, O. Gamba, J. Pavelec, M. A. Schneider, M. Schmid, U. Diebold, P. Blaha, L. Hammer and G. S. Parkinson, *Science (Washington, DC, U. S.)*, 2014, **346**, 1215-1218.
- [270] G. B. Kauffman and J. H.-S. Tsai, *Inorg. Syn.*, 1966, **8**, 234-238.

