

**UNIVERSITAT POLITÈCNICA DE VALÈNCIA**  
**INSTITUTO DE TECNOLOGÍA QUÍMICA (CSIC-UPV)**



UNIVERSITAT  
POLITÈCNICA  
DE VALÈNCIA



**CSIC**  
CONSEJO SUPERIOR DE INVESTIGACIONES CIENTÍFICAS



INSTITUTO DE  
TECNOLOGÍA  
QUÍMICA

**CATALIZADORES METÁLICOS**  
**SUBNANOMÉTRICOS ALTAMENTE**  
**EFICIENTES EN REACCIONES DE FORMACIÓN**  
**DE ENLACES C-C**

Tesis doctoral

Realizada por:

**Francisco Javier Escobar Bedia**

Dirigida por:

**Dra. Patricia Concepción Heydorn**

**Dra. María José Sabater Picot**

València, junio 2021



Dra. PATRICIA CONCEPCIÓN HEYDORN, Científica Titular del Instituto Universitario Mixto de Tecnología Química (UPV – CSIC) y, Dra. MARÍA JOSÉ SABATER PICOT Científica Titular de Instituto Universitario Mixto de Tecnología Química (UPV – CSIC)

*CERTIFICAN:* Que la presente tesis titulada: “**CATALIZADORES METÁLICOS SUBNANOMÉTRICOS ALTAMENTE EFICIENTES EN REACCIONES DE FORMACIÓN DE ENLACES C-C**”, ha sido desarrollada por FRANCISCO JAVIER ESCOBAR BEDIA, bajo su dirección, en el Instituto Universitario Mixto de Tecnología Química (UPV – CSIC) de la Universitat Politècnica de València.

Dra. Patricia Concepción Heydorn

Dra. María José Sabater Picot



## **Agradecimientos**

Después de tanto tiempo, dedicación y esfuerzo esta es quizás para mí la parte más difícil de escribir de toda la tesis. Miro al pasado y, al hacer memoria, me doy cuenta de toda la gente que me ha ayudado a que hoy pueda estar aquí escribiendo estos agradecimientos.

Me gustaría comenzar agradeciendo al profesor Avelino Corma por su guía durante el desarrollo de esta tesis en el Instituto de Tecnología Química. Ha sido toda una experiencia que ha cambiado mi perspectiva sobre la investigación.

Asimismo, quiero agradecer a mis directoras Dra. María José Sabater y Dra. Patricia Concepción por todo lo que me han enseñado durante estos años. Por estar siempre cerca para resolver cualquier duda, animándome y apoyándome con nuevas ideas cuando me he estancado e incluso orientándome para el futuro en la recta final.

También quiero agradecer al Dr. Vlad Martin-Diaconescu y a la Dra. Laura Simonelli de ALBA por su inestimable ayuda durante las medidas de EXAFS en el sincrotrón, así como al Dr. Jose Juan Calvino y Dr. Miguel López de la Universidad de Cádiz por abrirme las puertas a una nueva dimensión de lo pequeño mediante TEM de alta resolución.

A Juan, Alberto, Manolo, Javi, Víctor y Ferran por acogerme con los brazos abiertos cuando llegué a Valencia, siempre dispuestos a ayudar con buena cara y enseñarme con paciencia... pasamos de buenos compañeros

de trabajo a buenos amigos en una sola visita al Portland. Un grupo de amigos que por curiosidades de la vida fue poco a poco aumentando... Sergio, Miguel, Ximo, María, José Miguel, Jorge, Mauri, Jaime, Zaher, Rocío, Yannick, Cristina, Paloma, Óscar, incluso con incorporaciones de última hora... Carmen, Marcos, Eva, Elena, Iván y Jordán ¡muchas gracias a todos! habéis hecho que Valencia sienta como una segunda casa.

A los vecinos, los de un lado: Silvia, Pablo y Carmen por hacer la vista gorda cuando saqueábamos su material de vidrio siempre con buena cara y una sonrisa y los de otro: Andrea, Karen, Borja y Lina por hacerme sentir como en casa desde que llegué.

A los de la otra ala, empezando por arriba: Amparo y Vicent, muchas gracias por dejarme un huequito en vuestro laboratorio al llegar, siempre os recordaré por vuestro pH-metro (especialmente a Vicent). A Sebas y Chema sois unos máquinas. A Chelo, Cris, Paola, Candela y Claudia por ser siempre tan simpáticas y divertidas, dispuestas a escuchar y ayudar en lo que sea, mil gracias.

Por último, quiero agradecer a mi familia, a toda, desde mis abuelos a mis primos porque sin ellos no sería quien soy hoy y probablemente no estaría donde estoy. En especial esto es para mis padres y mi hermana, gracias por estar tan cerca a pesar de estar tan lejos, gracias por habérmelo enseñado todo, incluso el verdadero significado de la palabra familia. Este logro es vuestro también.

“One of the great challenges in this world is knowing enough about a subject to think you are right but not enough about the subject to know you are wrong”

**Neil deGrasse Tyson**



## Índice

<b>Capítulo 1: Introducción .....</b>	<b>1</b>
1.1 Sostenibilidad y catálisis.....	3
1.2 Nanocatálisis.....	7
1.3 Factores que afectan a la actividad catalítica .....	11
1.3.1 Tamaño del centro metálico .....	11
1.3.2 Morfología del centro metálico.....	16
1.3.3 Efecto del soporte .....	21
1.3.3.1 Óxidos metálicos .....	22
1.3.3.2 Materiales de carbono .....	28
1.4 Nanopartículas, clústeres y átomos aislados .....	35
1.4.1 Átomos aislados .....	35
1.4.2 Clústeres metálicos .....	37
1.5 Referencias .....	42
<b>Capítulo 2: Objetivos.....</b>	<b>59</b>
<b>Capítulo 3: Homoacoplamiento oxidativo de benzoato de metilo catalizada por clústeres de baja atomicidad .....</b>	<b>65</b>
3.1 Introducción .....	67
3.2 Discusión de resultados.....	72
3.2.1 Resultados catalíticos .....	80
3.2.2 Identificación del centro activo .....	83
3.2.3 Determinación de la especie activa en la reacción de homoacoplamiento oxidativo de BM .....	98
3.2.4 Optimización del catalizador .....	105
3.2.5 Optimización de las condiciones de reacción .....	115
3.2.6 Reusabilidad del catalizador.....	118
3.3 Conclusiones.....	121
3.4 Procedimiento Experimental.....	123

<b>3.4.1</b>	Preparación de catalizadores .....	123
<b>3.4.1.1</b>	Preparación de los catalizadores de Pd(OH) <sub>2</sub> (x%)/MO <sub>x</sub> .....	123
<b>3.4.1.2</b>	Preparación de Pd(0,5%)-WO <sub>x</sub> (x%)/ZrO <sub>2</sub> .....	124
<b>3.4.1.2.1</b>	Pd(0,5%)-WO <sub>x</sub> (19%)/ZrO <sub>2</sub> Co-precipitado con PVA. ....	124
<b>3.4.1.2.2</b>	Pd(0,5%)-WO <sub>x</sub> (13%)/ZrO <sub>2</sub> .....	125
<b>3.4.1.3</b>	Preparación de los catalizadores de Au soportado.....	126
<b>3.4.2</b>	Procedimiento de reacción .....	128
<b>3.5</b>	Referencias.....	128

## **Capítulo 4: Hidroformilación de 1-hexeno catalizada por clústeres de Ru soportados sobre quitosán-sílica ..... 139**

<b>4.1</b>	Introducción .....	141
<b>4.2</b>	Discusión de los resultados .....	147
<b>4.2.1</b>	Catálisis homogénea usando sales de Ru .....	149
<b>4.2.2</b>	Síntesis, caracterización y actividad catalítica del RuCl <sub>3</sub> /Ch@SiO <sub>2</sub> empleando RuCl <sub>3</sub> ·3H <sub>2</sub> O como precursor.....	151
<b>4.2.3</b>	Síntesis, caracterización y actividad catalítica de Ru/Ch@SiO <sub>2</sub> empleando Ru <sub>3</sub> (CO) <sub>12</sub> como precursor .....	168
<b>4.2.4</b>	Estudio del efecto sinérgico entre Ru y el soporte Ch@SiO <sub>2</sub> ...	173
<b>4.3</b>	Conclusiones .....	193
<b>4.4</b>	Procedimiento experimental .....	195
<b>4.4.1</b>	Preparación de catalizadores .....	195
<b>4.4.1.1</b>	Preparación del material híbrido de quitosán sílica .....	195
<b>4.4.1.2</b>	Preparación del catalizador x%RuCl <sub>3</sub> /Ch@SiO <sub>2</sub> .....	196
<b>4.4.1.3</b>	Preparación del catalizador 0,5%Ru <sub>3</sub> CO <sub>12</sub> /Ch@SiO <sub>2</sub> .....	196
<b>4.4.2</b>	Procedimientos de reacción.....	197
<b>4.4.2.1</b>	Reacción de hidroformilación de 1-hexeno .....	197
<b>4.4.2.2</b>	Filtración en caliente .....	197
<b>4.4.2.3</b>	Operación continua.....	198
<b>4.5</b>	Referencias.....	198

---

<b>Capítulo 5: Hidroformilación regioselectiva de <math>\alpha</math>-olefinas con un catalizador heterogéneo de átomos aislados de Ru .....</b>	<b>209</b>
5.1 Introducción .....	211
<b>Parte I: Efecto del tratamiento pirolítico y el ligando orgánico en la reusabilidad del catalizador .....</b>	<b>212</b>
5.2 Discusión de resultados – Parte I .....	212
5.2.1 Efecto del tratamiento de pirólisis en el soporte Ch-SiO <sub>2</sub> .....	212
5.2.2 Estudio del efecto del ligando orgánico en la actividad.....	219
5.2.3 Catalizadores basados en ácido algínico: XA-SiO <sub>2</sub> .....	225
<b>Parte II: Catalizadores basados en Ru-Alginato amónico depositado sobre carbón .....</b>	<b>240</b>
5.3 Discusión de resultados – Parte II .....	240
5.3.1 Estudio catalítico .....	240
5.3.2 Caracterización mediante técnicas espectroscópicas.....	256
5.3.3 Análisis de la actividad intrínseca del centro metálico empleando HAADF-STEM de alta resolución.....	270
5.4 Conclusiones.....	287
5.5 Procedimiento experimental.....	289
5.5.1 Preparación de catalizadores .....	289
5.5.1.1 Preparación de Ch-SiO <sub>2</sub> .....	289
5.5.1.2 Preparación de los catalizadores x%Ru@Ch/SiO <sub>2</sub> -800.....	290
5.5.1.3 Preparación del catalizador: 0,2%Ru@Fen/SiO <sub>2</sub> -800.....	291
5.5.1.4 Preparación del catalizador: 0,2%Ru@TartA-SiO <sub>2</sub> -800 .....	291
5.5.1.5 Preparación de los catalizadores dopados con fosfinas: 0,2%Ru@Fosf-SiO <sub>2</sub> -800 y 0,2%Ru@FosfN-SiO <sub>2</sub> -800.....	292
5.5.1.6 Preparación del soporte de ácido algínico-sílica: XA-SiO <sub>2</sub> .	293
5.5.1.7 Preparación de los catalizadores 0,2%Ru@XA/SiO <sub>2</sub> -800 ..	294
5.5.1.8 Preparación de los catalizadores x%Ru@yNC-T.....	295
5.5.2 Procedimientos de reacción .....	296

5.5.2.1 Reacción de hidroformilación .....	296
5.5.2.2 Filtración en caliente y re-usos .....	298
5.5.2.3 Operación continua .....	299
5.5.3 Modelado de imágenes HAADF-STEM .....	299
5.6 Referencias.....	303
<b>Capítulo 6: Sección Experimental .....</b>	<b>311</b>
6.1 Introducción .....	313
6.2 Caracterización del centro metálico .....	314
6.2.1 Espectroscopia de absorción de rayos-X.....	314
6.2.2 Microscopia electrónica .....	321
6.2.3 Espectroscopia de emisión atómica.....	322
6.2.4 Fluorescencia de rayos-X por energía dispersiva.....	324
6.2.5 Espectroscopia fotoelectrónica de rayos-X.....	325
6.2.6 Espectroscopia Raman .....	328
6.2.7 Espectroscopia infrarroja .....	329
6.2.8 Espectroscopia de emisión fluorescente .....	330
6.2.9 Espectroscopia UV-VIS .....	333
6.3 Caracterización del soporte .....	335
6.3.1 Difracción de rayos-X .....	335
6.3.2 Análisis textural .....	337
6.3.3 Análisis termogravimétrico .....	340
6.3.4 Análisis elemental .....	341
6.3.5 Resonancia magnética nuclear de sólidos .....	341
6.4 Determinación de los reactivos y productos de la reacción .....	342
6.4.1 Cromatografía de gases.....	342
6.4.2. Cromatografía de gases-masas .....	344
6.5 Cálculos de la actividad catalítica.....	345
6.6 Referencias.....	347
<b>Capítulo 7: Conclusiones generales .....</b>	<b>351</b>

<b>Glosario de abreviaturas .....</b>	<b>357</b>
<b>Resumen-Abstract-Resum .....</b>	<b>365</b>



# **Capítulo 1**

## **Introducción**



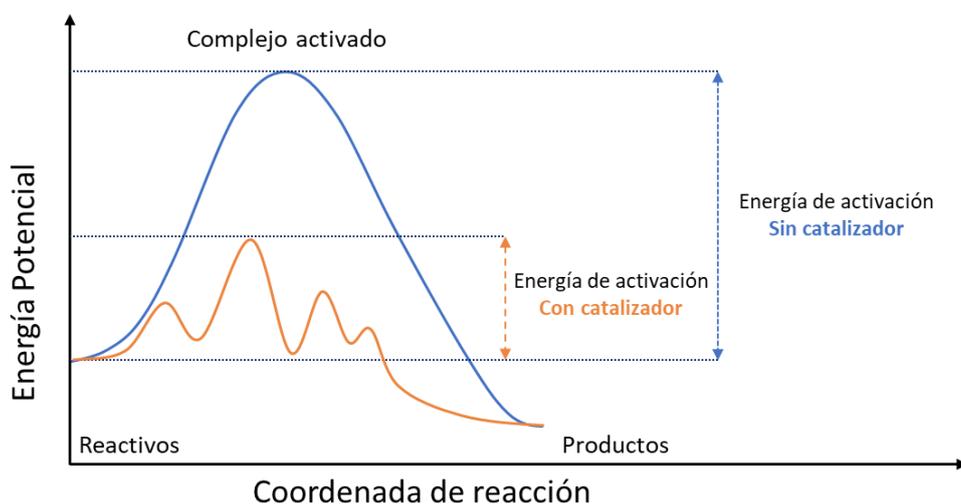
## 1.1. Sostenibilidad y catálisis

Desde mediados del siglo XX la química ha contribuido al desarrollo de la humanidad de forma notable aportando soluciones clave para muchos de los retos que han desafiado la supervivencia de nuestra civilización moldeando la sociedad actual<sup>1</sup>: El desarrollo de fertilizantes y pesticidas para aliviar la hambruna en un mundo cada vez más poblado, el acceso a agua potable mediante técnicas de purificación, el incremento de nuestra esperanza de vida mediante el descubrimiento de nuevos fármacos o de forma más contemporánea el diseño de nuevas vacunas para combatir enfermedades emergentes, son algunos de entre otros muchos ejemplos a destacar. Aun así, el papel fundamental que ha tenido la química en el aumento del bienestar de la sociedad ha sido en su mayoría a costa del deterioro de nuestro planeta. En la incesante exploración para solventar nuestros problemas, a veces por desconocimiento y otras por avaricia, nos hemos olvidado de que el fin no justifica los medios y hemos acabado transformando aquello que veíamos como una herramienta para nuestra salvación en la llave de nuestro declive. De hecho, la producción masiva de residuos químicos de alta toxicidad e incluso cancerígenos y las emisiones de contaminantes son hoy en día la causa de muchos problemas sanitarios, económicos y ambientales que amenazan no solo a la raza humana sino a todos los seres vivos que habitan en la Tierra.

Con objeto de remediar esta situación ha surgido una conciencia global hacia un aprovechamiento de los recursos más sostenible<sup>2-4</sup>, empleando

rutas sintéticas más eficientes, menos nocivas y con una producción de residuos y contaminantes mínima o, en el mejor de los casos, nula como por ejemplo mediante la eliminación de disolventes y, o aditivos. Esta filosofía se puede describir mediante los doce principios puntualizados por Paul Anastas y John C. Warner que dan lugar a una nueva rama de la química llamada química sostenible<sup>5</sup>. Dentro de esta nueva rama, uno de los doce principios es el uso de catalizadores.

La parte del catalizador que interacciona con su entorno se denomina centro activo. Idealmente estos centros activos, generalmente metálicos<sup>6</sup>, se diseñan de tal forma que incrementen la velocidad de reacción, disminuyendo la energía de activación de la reacción deseada haciéndola más favorable frente a las reacciones secundarias indeseadas (figura 1.1).



**Figura 1.1.** Representación gráfica del efecto del catalizador en la energía de activación.

Por tanto, el empleo de catalizadores no solo mejora la eficiencia energética, si no que reducen los residuos generados al aumentar la selectividad del proceso. En la actualidad más del 80% de los procesos llevados a cabo a escala industrial emplean catalizadores los cuales se pueden clasificar en: biológicos, homogéneos y heterogéneos.

Los catalizadores biológicos, también llamados enzimas tienen centros activos con una excelente selectividad hacia el producto deseado incluso a temperatura ambiente y forman la base de la bioquímica. De forma similar, los catalizadores homogéneos presentan centros metálicos con entornos de coordinación perfectamente definidos que le confieren una actividad alta en un amplio rango de temperaturas y presiones. A pesar de su excelente actividad, tanto los catalizadores biológicos como los homogéneos presentan problemas de estabilidad en las condiciones de reacción que generalmente se requieren en las aplicaciones industriales, algo que solventan fácilmente los catalizadores heterogéneos.

De hecho, los catalizadores heterogéneos, precisamente por su gran robustez en condiciones extremas de presión y temperatura, así como su facilidad para ser separados del medio de reacción y re-usados son los más empleados a escala industrial.

A pesar de esta gran ventaja, los catalizadores heterogéneos sacrifican parte de su actividad en favor de una gran estabilidad lo cual debe ser valorado de cara a su aplicación industrial.

En concreto, la viabilidad de la aplicación industrial de un catalizador dependerá únicamente del impacto económico derivado del coste asociado a su operación sobre la economía global de la planta. En este contexto, la decisión de emplear catalizadores heterogéneos será factible solo si su estabilidad es capaz de rentabilizar a largo plazo su inversión. De forma más sencilla, esto se podría asemejar al concepto de economía de escala donde cada tonelada extra de producto producido por el catalizador reducirá el coste de la inversión permitiendo competir con sus homólogos homogéneos más activos.

Un ejemplo práctico de este concepto es la síntesis industrial de aldehídos a partir de alquenos, más conocida como reacción de hidroformilación o “reacción-oxo”. La hidroformilación es el mayor paradigma del empleo de catalizadores homogéneos a escala industrial en la actualidad debido, principalmente, a que la estabilidad de los catalizadores heterogéneos desarrollados en el ámbito académico se ha considerado insuficiente para competir con los homogéneos usados en la industria. En concreto, el lixiviado de las especies metálicas en forma de metales carbonilados al medio de reacción ha relegado a los catalizadores sólidos a un segundo lugar a pesar incluso de las costosas etapas de oxidación-reducción y acidificación necesarias para recuperar y regenerar los complejos metal-orgánicos empleados en el caso de los catalizadores homogéneos.

Por estas razones, el desarrollo de catalizadores heterogéneos capaces de sustituir a los homogéneos utilizados tradicionalmente o mejorar los utilizados actualmente en la industria es uno de los retos de la catálisis.

La clave para desarrollar estos nuevos materiales reside en el estudio exhaustivo y en profundidad de la interacción que tiene lugar entre el reactivo, la especie metálica y el soporte a nivel nanométrico, subnanométrico e incluso molecular. De este modo entramos de lleno en el campo de la nanotecnología que estudia el empleo de nanomateriales como catalizadores denominado nanocatálisis. En particular, la nanocatálisis pretende estudiar sistemáticamente las propiedades de los catalizadores heterogéneos a escala nanométrica a fin de elucidar los factores que afectan a la actividad y la estabilidad de los mismos posibilitando así el desarrollo de nuevos nanomateriales más activos, selectivos y robustos que puedan cumplir las necesidades actuales de los procesos minimizando el impacto ambiental.

## **1.2. Nanocatálisis: aplicación de nanomateriales como catalizadores.**

Históricamente, la nanocatálisis comenzó su recorrido con el oro de la mano de Michael Faraday en 1857 tras conseguir sistematizar la síntesis de nanopartículas de oro y otros metales mediante el uso de agentes reductores basados en fosforo<sup>7</sup>. Sin embargo, el uso de nanopartículas de oro no fue apreciado en catálisis hasta más de cien años después dado que

generalmente era considerado un elemento inerte. De hecho, estudios mediante ciencia de superficies<sup>13-15</sup> y cálculos teóricos del funcional de la densidad<sup>16</sup> ratificaban la imposibilidad de llevar a cabo reacciones de oxidación y reducción sobre la superficie del oro másico. Curiosamente, a partir de la década de 1970 varios estudios<sup>8-12</sup> reportaron que ciertos catalizadores de oro sí que presentaban actividad catalítica en este tipo de reacciones, lo cual indujo a pensar que el Au no era tan inerte como a priori parecía. La discrepancia entre los resultados catalíticos y los teóricos solo se podía explicar si las partículas de oro de tamaño nanométrico poseían propiedades diferentes a las del oro másico.

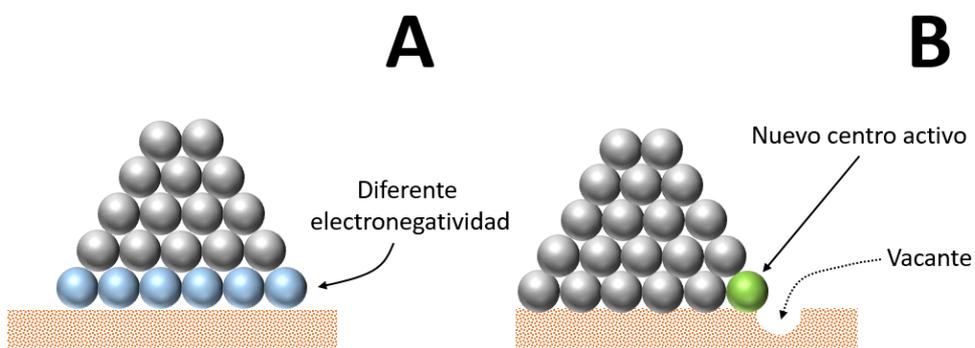
A partir de aquí, nuevas metodologías de síntesis apoyadas en el desarrollo de las técnicas de caracterización permitieron determinar que el tamaño de las partículas metálicas era un factor crítico que afectaba a muchas de sus propiedades<sup>17</sup> entre ellas la reactividad del centro metálico dando lugar al concepto denominado sensibilidad a la estructura<sup>18</sup>. Curiosamente, los catalizadores de baja actividad desarrollados en 1970 presentaban un tamaño de partícula de alrededor de 30 nm mientras que estudios empleando una nueva técnica de espectroscopia basada en el recientemente descubierto efecto túnel, desarrollada en 1981, permitió determinar que las partículas más activas tenían un tamaño de aproximadamente 2 nm con un espesor no superior a dos o tres átomos<sup>19</sup>.

Todo parecía apuntar a que el hecho de tener nanopartículas más pequeñas con más superficie expuesta era la razón del incremento catalítico

observado y, por tanto, se priorizó el estudio de diferentes metodologías sintéticas aplicadas a diversos soportes con objeto de obtener partículas de tamaño controlado<sup>17,20-22</sup>. No obstante, los resultados de estos experimentos confundieron a los investigadores que observaron cómo catalizadores con la misma distribución de tamaño de partículas presentaban propiedades catalíticas dispares en función del soporte empleado.

Un examen morfológico exhaustivo aprovechando el perfeccionamiento de la microscopía electrónica de alta resolución<sup>23,24</sup> permitió observar la forma de las nanopartículas haciendo posible explicar la razón por la cual nanopartículas del mismo tamaño no presentaban la misma actividad cuando eran soportadas en materiales distintos<sup>25-27</sup>. Esto motivó el estudio de la interacción metal-soporte que resultó en la identificación de un nuevo fenómeno conocido como interacción fuerte entre el soporte y el metal (SMSI, Strong Metal-Support Interaction)<sup>28</sup>.

Se determinó entonces que la actividad catalítica no solo parecía depender del tamaño de partícula sino también de la interacción entre centro metálico y el soporte, o lo que es lo mismo, de la interfase existente entre el soporte y la partícula. Inicialmente, se pensó que esta zona de contacto influenciaba la actividad catalítica de dos formas diferentes: a) modificando la electronegatividad de los átomos en contacto con el soporte<sup>29</sup> (figura 1.2.A) o b) a través de la influencia que ejercía el soporte en la formación o crecimiento de la nanopartícula (figura 1.2.B).



**Figura 1.2.** Representación esquemática del efecto del soporte sobre la nanopartícula a través de: **(A)** un contacto directo con la interfase y **(B)** la generación de cambios estructurales, en este caso, vacantes.

Tal como se desprende de estos hechos, el estudio de los factores que afectan a la actividad de los catalizadores heterogéneos ha sido un proceso largo y complejo debido a la gran heterogeneidad que presentan los catalizadores y a la dificultad en la caracterización de los materiales a escala nanométrica; por lo que la mayoría de metodologías sintéticas para preparar estos materiales se ha basado en ensayos prueba y error.

Así pues, idealmente, se necesitaría tener la capacidad de sintetizar nanomateriales con un gran control del tamaño y de la estructura de las especies polimetálicas soportadas, para a continuación, ser caracterizadas con técnicas de alta resolución que permitieran analizar sus propiedades estructurales, morfológicas, texturales y composicionales tras su síntesis, así como durante las condiciones de reacción. Esto es algo que, podría complementarse con modelos computacionales capaces de simular sistemas catalíticos reales y su interacción con los reactivos para identificar y

controlar los factores que afectan a la geometría y la electrónica del centro metálico a fin de optimizar la actividad catalítica del sólido.

En este sentido, el esfuerzo de la comunidad científica en todos estos ámbitos ha propiciado un avance extraordinario en el desarrollo de nuevas metodologías de síntesis, técnicas de caracterización avanzadas y modelos computacionales los cuales han acercado la situación actual del conocimiento a las necesidades ideales permitiendo estudiar y explicar de forma más precisa los factores que afectan a la actividad catalítica<sup>30</sup>.

### **1.3. Factores que afectan a la actividad catalítica**

#### **1.3.1. Tamaño del centro metálico**

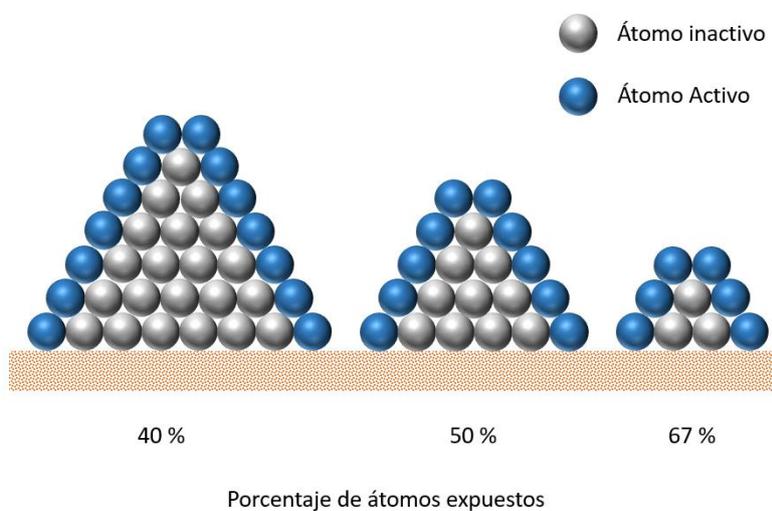
Desde el punto de vista molecular, cuando se emplean catalizadores heterogéneos basados en metales soportados la catálisis tiene lugar en los centros metálicos que se encuentran distribuidos sobre la superficie del sólido. Estos centros metálicos interactúan con los reactivos que son adsorbidos y convertidos al producto deseado el cual posteriormente será desorbido de la superficie del catalizador cerrando el ciclo catalítico.

En efecto, si consideramos que el centro metálico forma parte de una partícula de un determinado tamaño, que contiene un número determinado de átomos metálicos, esto implica que sólo la capa de átomos más externa de la misma será catalíticamente activa ya que únicamente esta capa más superficial será accesible a los reactivos. Parece lógico entonces suponer que para obtener una mayor actividad catalítica es necesario aumentar el

número de átomos metálicos expuestos de la partícula o átomos superficiales.

Esto se puede conseguir mediante una disminución en el tamaño de partícula ya que cuanto menor sea el tamaño de las partículas metálicas mayor será la fracción de los átomos totales que se encuentra en la superficie y, en consecuencia, existirá una cantidad más elevada de átomos que puedan interactuar con los reactivos aumentando el número total de centros activos.

Una representación gráfica simplificada en dos dimensiones de este concepto se muestra en la siguiente figura (figura 1.3):



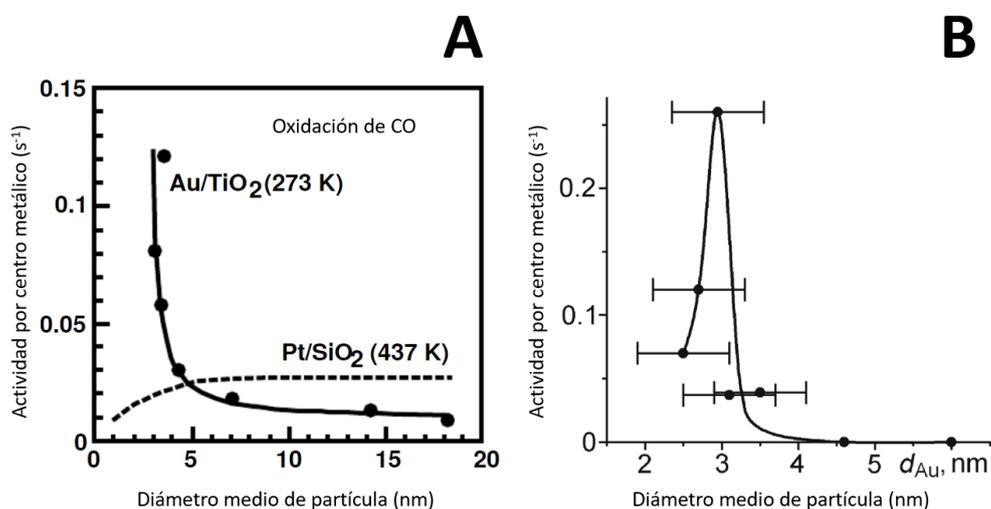
**Figura 1.3.** Representación esquemática de la relación entre tamaño y área superficial.

A partir de la representación gráfica de la figura 1.3, es evidente como una disminución del tamaño conlleva un incremento sustancial en el número de átomos expuestos. Además, este incremento de la superficie expuesta lleva una ventaja asociada pues se necesitan menos moles de metal para conseguirla. Esto cobra especial relevancia en aplicaciones industriales como petroquímica, producción de combustibles, etc. donde los catalizadores están compuestos por metales nobles como Ru, Rh, Ir, Pd y Pt, los cuales poseen un alto precio debido a su escasa abundancia en la corteza terrestre.

Considerando estas premisas, se introduce un nuevo concepto denominado eficiencia de la utilización atómica<sup>31</sup> que se define como el porcentaje de átomos activos frente al total de los átomos que componen la partícula que da una idea del número de moles de metal desaprovechados.

La optimización de la eficiencia de la utilización atómica aportaría, a priori, dos claras ventajas: por un lado, un incremento en la actividad catalítica y, por otro, una reducción de los recursos necesaria para lograrla lo cual, indiscutiblemente, llevaría asociado una reducción del coste del catalizador aumentando su viabilidad industrial.

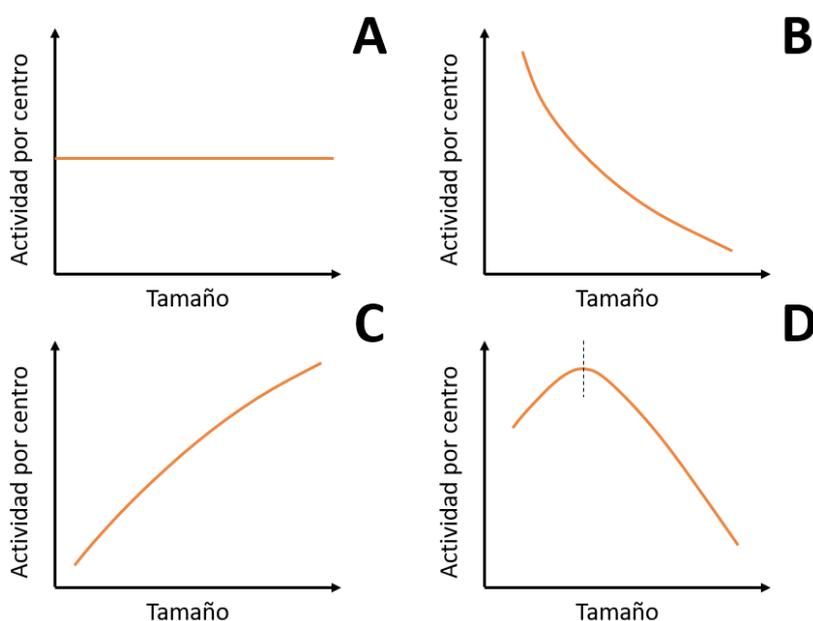
De este modo, aplicando nuevos métodos de síntesis más efectivos del control del tamaño se comenzó a investigar el efecto del tamaño de partícula en la actividad catalítica. Sorprendentemente, se obtuvieron resultados muy dispares tales como los que se muestran en la figura 1.4:



**Figura 1.4.** Efecto del diámetro de partícula en la actividad por centro metálico (TOF) en la reacción de oxidación de CO para: **(A)** Au/TiO<sub>2</sub> comparado con Pt/SiO<sub>2</sub><sup>32</sup> y **(B)** detalle por debajo de los 5 nm para Au/TiO<sub>2</sub><sup>33</sup>.

En la figura 1.4.A se observa la existencia de comportamientos completamente distintos para el platino y el oro. Mientras el oro se comporta como se esperaba para tamaños de partículas comprendidos entre 3 y 20 nm, el platino muestra un comportamiento radicalmente opuesto incrementando su actividad con el tamaño de partícula hasta los 5 nm para luego manifestar una conducta independiente del tamaño de partícula. Un fenómeno similar aparece en el caso del oro cuando el tamaño de partícula se reduce por debajo de 3 nm (figura 1.4.A) de forma que para tamaños inferiores a 3 nm el oro también muestra un cambio de la actividad catalítica con el tamaño de partícula con un máximo en torno a 3,5 nm, a partir del cual la actividad se reduce.

Esto motivó la extensión de este análisis a otras reacciones, identificándose cuatro comportamientos distintos los cuales se exponen en la figura 1.5:



**Figura 1.5.** Dependencia de la actividad catalítica con el tamaño de partícula.

Se puede advertir como los comportamientos se clasifican en dos grupos: 1) aquellos cuya actividad catalítica depende del tamaño de partícula (figuras 1.5.B, C y D), dando lugar al concepto de sensibilidad a la estructura de la partícula definido por Boudart<sup>18</sup>, y los que son totalmente independientes de este factor (figura 1.5.A).

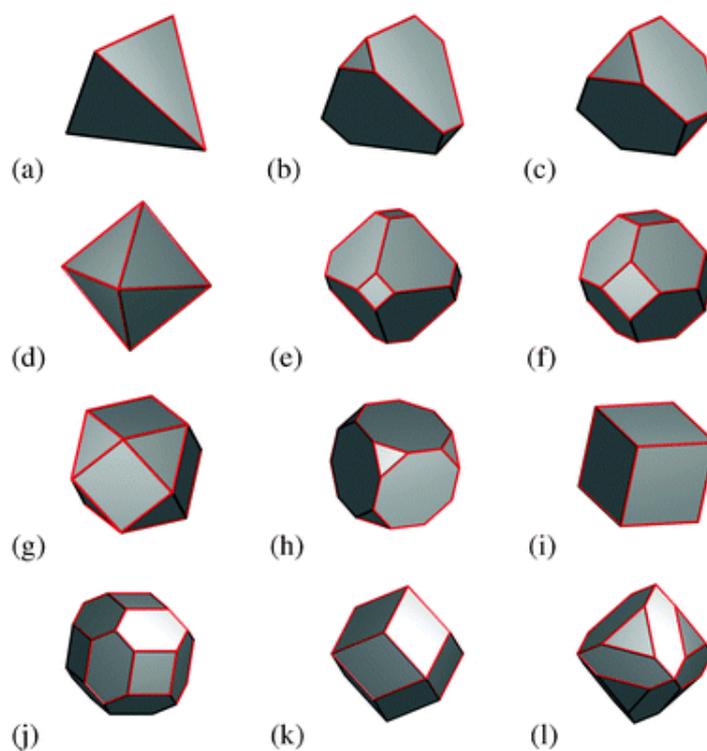
Se dice que una reacción es sensible a la estructura si el tamaño de partícula del catalizador influye de forma apreciable sobre la actividad

catalítica del centro activo, por el contrario, se define como reacción insensible a la estructura aquella en la que este factor no tiene ninguna influencia sobre el comportamiento catalítico, el cual seguirá la regla de Borekov<sup>34</sup>. Este fenómeno descubierto por Boudart<sup>35</sup> estimuló el análisis de las características estructurales, electrónicas y de adsorción de partículas metálicas de diferentes tamaños<sup>18,36-38</sup> revelando que la modificación de la morfología de la partícula debida a la variación de tamaño era la razón de los diferentes comportamientos observados. Esto permitió establecer una clasificación en tres grandes grupos según su tamaño: a) nanopartículas, con tamaños comprendidos entre 1 y 100 nm, b) clústeres, definidos como agrupaciones de menos de 50 átomos de tamaño subnanométrico y, por último, c) átomos aislados.

### **1.3.2. Morfología del centro metálico**

Para entender por qué las disminuciones en el tamaño de la partícula no se traducen en todos los casos en un incremento en la actividad catalítica es necesario recordar el concepto de centro activo introducido por Taylor<sup>39</sup>: Un centro activo es una zona de la superficie del catalizador que puede estar formada por uno o varios átomos dispuestos en defectos de la superficie como aristas, vértices, terrazas u otras discontinuidades cristalográficas. Esto implica que una alteración en la morfología y, por ende, del número de defectos o discontinuidades de la partícula dará lugar a un cambio en el número de centros activos.

Las nanopartículas pueden presentar morfologías muy variadas. Si se toma como modelo el caso del Pd se aprecian motivos cúbicos, decaédricos e icosaédricos<sup>40-42</sup> que generan las diferentes estructuras mostradas en la figura 1.6:

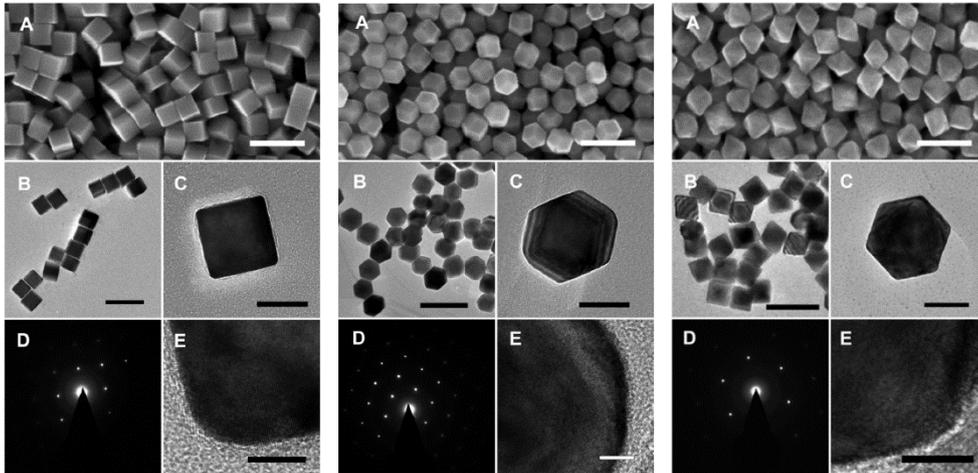


**Figura 1.6.** Diferentes morfologías para las nanopartículas de Pd sin defectos<sup>43</sup>.

Tal como se aprecia en la figura 1.6 cada una de estas estructuras presenta un número de aristas, vértices y caras expuestas diferente, de forma que si alguna de estas zonas es un centro activo para la catálisis su modificación mediante un cambio en el tamaño de partícula dará lugar a un

cambio en la actividad tal como ocurre en reacciones sensibles a la estructura. Este es el caso por ejemplo de la Ag donde el plano (100) cataliza la reacción de epoxidación de propeno mientras que el plano (111) produce la combustión del mismo disminuyendo la velocidad y selectividad de la reacción<sup>44</sup> algo que no es exclusivo de la Ag ya que ha sido descrito para otros muchos metales<sup>45-48</sup>.

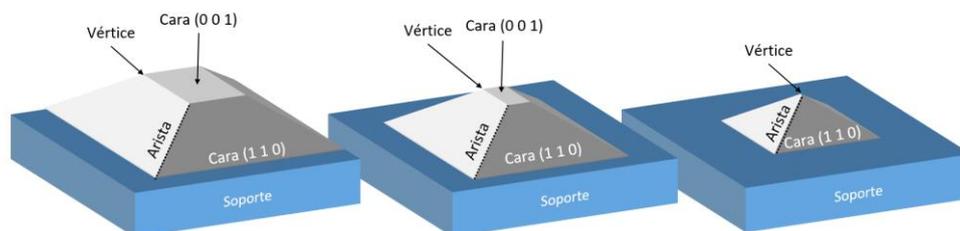
Resumiendo, es conveniente y en muchos casos incluso imprescindible controlar la morfología de las partículas. En este sentido, la formación de una determinada morfología sobre otras dependerá de los mecanismos que gobiernan la cristalización y crecimiento de los cristales. Simplificando se puede hablar de dos mecanismos mayoritarios de cristalización: 1) el fenómeno denominado crecimiento-disolución-recristalización y, 2) la agregación de nanopartículas<sup>49</sup>. La forma de controlar cada uno de estos mecanismos será mediante las condiciones de síntesis pudiendo obtenerse estructuras específicas, por ejemplo, mediante el uso de surfactantes que inhiban el crecimiento de un plano cristalino frente al otro dando lugar a morfologías preferenciales. Continuando con el ejemplo del Pd, mediante la modificación de la concentración de los reactivos empleados en la síntesis y la temperatura se pueden obtener diferentes tipos de nanocristales (figura 1.7):



**Figura 1.7.** Efecto de la síntesis en la formación de nanopartículas de Pd<sup>50</sup>.

De manera similar se pueden lograr formas cristalinas específicas en materiales que presentan polimorfismos<sup>51</sup>: Es el caso de ZrO<sub>2</sub> que puede exhibir distintas formas cristalinas (monoclínica, tetragonal o cúbica) o el TiO<sub>2</sub> que se puede modificar para obtener estructuras como los nanotubos y nanofibras<sup>52</sup>.

Por todo ello, el control de la morfología durante toda la vida útil del catalizador es un gran reto puesto que existe una relación estrecha entre la morfología y el tamaño de la partícula. De hecho, si se imagina una partícula como la mostrada en la figura 1.8, se puede entender gráficamente el efecto del tamaño en la morfología:



**Figura 1.8.** Representación esquematizada del efecto del tamaño de partícula en la morfología de la partícula.

En la representación expuesta en la figura 1.8 se puede observar como a medida que la partícula disminuye su tamaño el área de sus planos decrece reduciendo su superficie expuesta total que puede interactuar con los reactivos. En efecto, como consecuencia de esta disminución en el número de átomos que constituyen las caras, los átomos expuestos en aristas o vértices son los predominantes en la superficie del catalizador<sup>53</sup>. Esto es interesante desde el punto de vista de la catálisis ya que debido a sus particularidades electrónicas, estos centros insaturados muestran una alta actividad catalítica en diferentes reacciones entre ellas las de acoplamiento C-C<sup>54</sup>.

A pesar de la gran heterogeneidad superficial que existe en los sólidos catalíticos es posible optimizar las condiciones de síntesis para obtener la morfología y tamaño deseados en el catalizador de forma isotrópica. Sin embargo, desafortunadamente, los centros activos presentan una naturaleza dinámica<sup>55</sup> y evolucionan bajo las condiciones de reacción<sup>56</sup>, así como, durante los tratamientos de regeneración posteriores<sup>57</sup> hacia

tamaños y morfologías diferentes. En principio, una manera de limitar este fenómeno será generando un anclaje robusto por parte de la partícula metálica sobre el soporte que aumente su estabilidad.

### **1.3.3. Efecto del soporte**

Convencionalmente, la preparación de catalizadores heterogéneos se ha realizado mediante el anclaje de la partícula activa sobre soportes que presentan una gran área superficial con el fin de aumentar la dispersión y estabilizarlas frente a fenómenos de lixiviación, o bien a través de una modificación de la especie metálica soportada con objeto de mejorar sus capacidades mecánicas<sup>58-60</sup>.

Generalmente, los sólidos más empleados a escala industrial se caracterizan por su elevada área superficial, gran porosidad, elevada abundancia y fácil síntesis como son los óxidos metálicos, zeolitas y carbones. En particular, durante el desarrollo de esta tesis se han empleado mayoritariamente óxidos metálicos ( $ZrO_2$ ,  $SiO_2$ ,  $TiO_2$ ,  $CeO_2$ ,  $MgO$ , ...) y carbón como soporte.

En la mayoría de los casos el soporte no actúa directamente como catalizador y, por tanto, se considera inerte. Aun así, siempre afecta indirectamente a la catálisis debido a la influencia que ejerce sobre la partícula metálica a través de la interfase metal-soporte. De forma general, se puede señalar que la interfase modula la actividad catalítica

principalmente de cuatro formas diferentes: 1) electrónica, 2) química, 3) morfológica y 4) por contacto.

Por ejemplo, la modificación de las propiedades electrónicas del centro metálico tiene lugar a través de una transferencia de carga entre el soporte y el metal, por tanto, el comportamiento electrónico del soporte será el factor que gobernará esta interacción tanto en los óxidos metálicos como en el carbón.

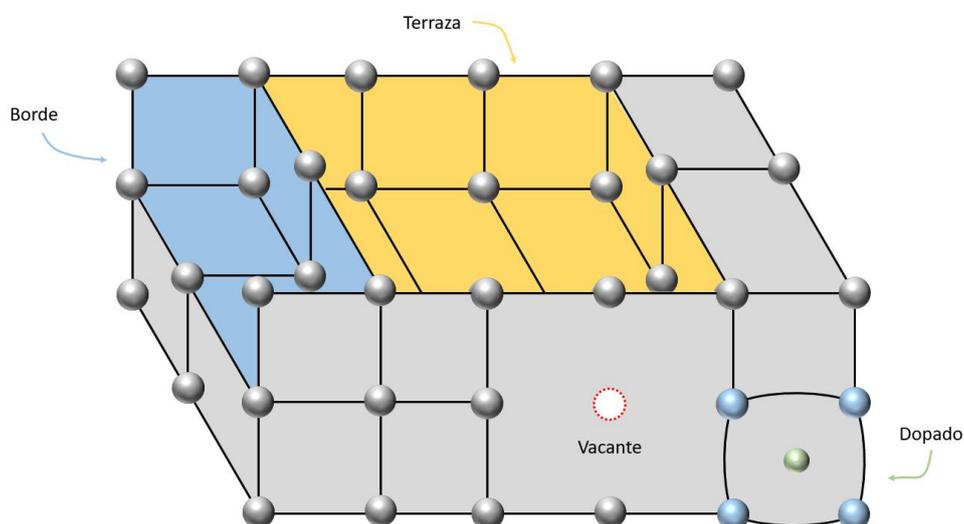
Dado que esta tesis doctoral se ha llevado a cabo empleando fundamentalmente óxidos y materiales carbonáceos en las secciones siguientes se procederá a describir ambos materiales tanto desde el punto de vista morfológico como composicional.

#### **1.3.3.1. Óxidos metálicos**

Las superficies de los óxidos metálicos se clasifican en reducibles y no reducibles<sup>61</sup>: Los óxidos no reducibles como  $ZrO_2$ ,  $Al_2O_3$ ,  $SiO_2$ ,  $MgO$ , ... suelen presentar anchos de banda prohibida entre 5 y 9 eV lo cual hace extremadamente difícil reducirlos, es decir, eliminar un oxígeno de su estructura. En cambio, los óxidos reducibles son aquellos que pueden donar fácilmente electrones como es el caso de  $CeO_2$  y  $TiO_2$  entre otros. Esta movilidad de carga les confiere la capacidad de interactuar más activamente con los centros metálicos permitiendo, por ejemplo, en el caso de  $TiO_2$  dopar la superficie con átomos más electropositivos<sup>62-64</sup> dando lugar una reducción de  $Ti^{4+}$  a  $Ti^{3+}$  o en el  $CeO_2$  generar cargas parciales sobre el centro metálico<sup>65</sup>.

No obstante, esta clasificación únicamente es válida para soportes másicos ideales, es decir, sin defectos cristalográficos algo que es extremadamente raro en la realidad.

La existencia de defectos es esencial para explicar el comportamiento químico superficial de los óxidos metálicos<sup>66</sup>. De forma concisa, un defecto no es más que una irregularidad en la estructura cristalina del material que puede ser intrínseca debido a la existencia de insaturaciones<sup>67</sup>, cationes aislados<sup>68</sup>, vacantes<sup>69-72</sup>, la existencia de grupos superficiales<sup>73,74</sup>, ... o bien extrínseca si se debe a la adición de átomos exógenos<sup>75</sup> durante el proceso de síntesis como por ejemplo mediante la adición de  $WO_x$  sobre la superficie de  $ZrO_2$ <sup>76</sup>, una técnica que ha sido empleada en esta tesis con objeto de modular la acidez de Lewis del centro metálico. Algunas de estos defectos pueden visualizarse en la figura 1.9:

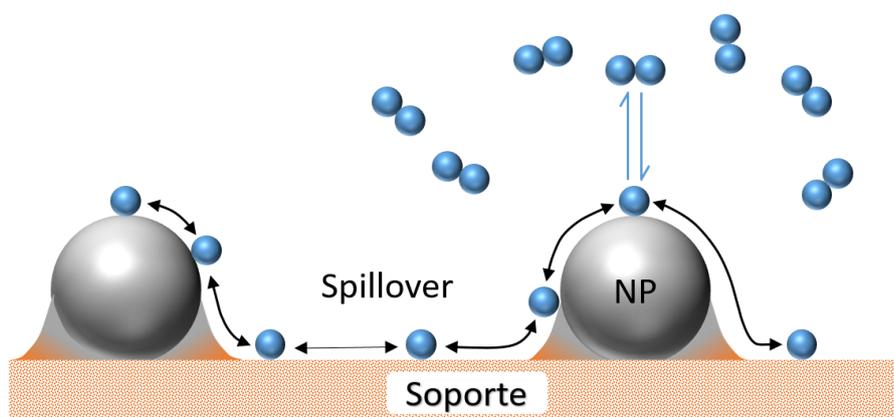


**Figura 1.9.** Representación esquematizada de los tipos de defectos estructurales en un material cristalino

Es importante indicar que la nanoestructuración de soportes, es decir, la modificación de la estructura del soporte con el fin de formar nanopartículas, nanotubos, nanoláminas, etc. lleva consigo la generación de una gran cantidad de insaturaciones. Estas insaturaciones en forma de oxígenos aniónicos de bajo nivel de coordinación situados en vértices, aristas o terrazas<sup>67,77</sup> disminuirán la energía de la banda prohibida o “band gap” acercando el comportamiento de los óxidos no reducibles a los reducibles y afectando a las propiedades catalíticas. Este fenómeno se ha observado durante la tesis como un incremento de la reacción de hidrólisis de benzoato de metilo cuando se emplean nanotubos de  $\text{TiO}_2$  en vez de  $\text{TiO}_2$  P25.

De forma similar a como los defectos generan un entorno local diferente, la zona de contacto directo entre la nanopartícula y el soporte

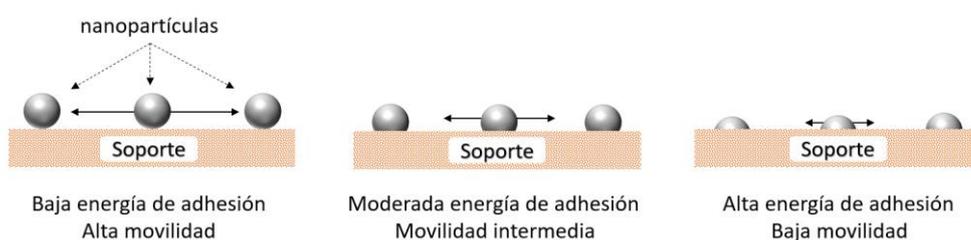
presenta unas propiedades singulares. Debido a la proximidad con el soporte, los centros ácidos o básicos<sup>78,79</sup>, tanto Lewis como Brønsted, así como vacantes<sup>80</sup> e inclusive efectos de transferencia de carga<sup>81,82</sup> pueden afectar a las propiedades catalíticas modificándolas bien mediante la generación de un efecto sinérgico entre las átomos más cercanos al soporte y este, o bien, actuando directamente sobre la adsorción de los reactivos. Posiblemente el fenómeno más conocido como consecuencia de este contacto metal-soporte es el de “spillover” mostrado en la figura 1.10 que, aunque sucede en todos los soportes, es más característico en soportes reducibles<sup>83</sup>.



**Figura 1.10.** Representación gráfica del efecto de spillover.

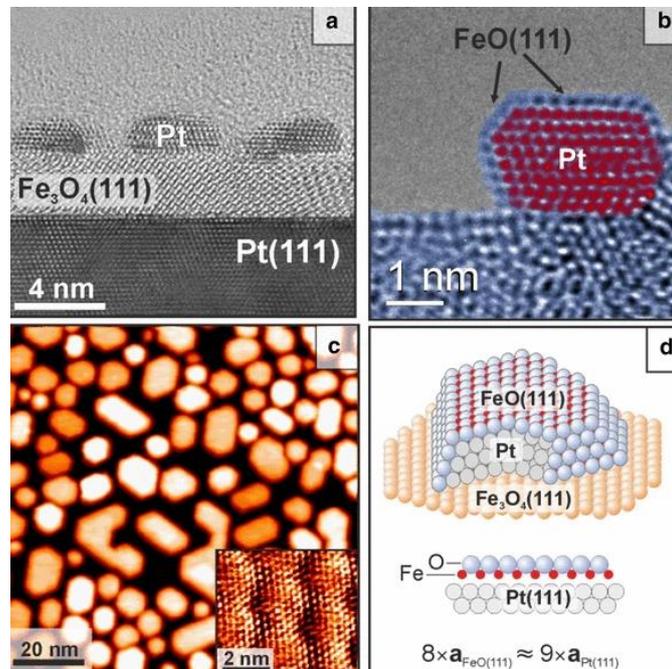
Además del efecto de la proximidad descrito anteriormente, la zona de contacto interviene también en el proceso de cristalización de la partícula metálica a través la energía de adhesión metal-soporte y la energía superficial libre del soporte. En principio la energía de adhesión actuará

principalmente modificando el ángulo de mojado lo que generará estructuras diferentes al beneficiar o desfavorecer la formación de ciertas estructuras cristalinas<sup>84-86</sup>. En particular, energías altas de adhesión limitarán la movilidad de las partículas y, en consecuencia, su capacidad para sinterizar<sup>87,88</sup>.



**Figura 1.11.** Representación de la energía de adhesión.

De forma similar, la energía libre superficial del soporte puede modificar la morfología de la partícula contribuyendo a disminuir la energía necesaria para la cristalización en una determinada estructura cristalográfica. Por otra parte, diferentes condiciones experimentales como temperatura, adsorción de gases y reactivos pueden alterar también la energía superficial y transformar la morfología de la partícula<sup>89</sup>. De hecho, en algunos soportes como el óxido de titanio<sup>90,91</sup> y el de hierro<sup>92,93</sup>, tiene lugar un fenómeno llamado interacción fuerte metal-soporte<sup>28,94,95</sup> (SMSI, Strong Metal-Support Interaction) que consiste en la minimización de la energía superficial de la partícula debido a la formación de subóxidos del soporte alrededor de la misma (figura 1.12).



**Figura 1.12.** Fenómeno de interacción fuerte metal-soporte para platino soportado sobre óxido de hierro<sup>96</sup>.

Así pues, como consecuencia de la cobertura parcial de la partícula tiene lugar un cambio en el entorno electrónico de los átomos expuestos que actúan como ácido de Lewis. No obstante, para que esto ocurra es condición sine qua non emplear una pareja metal-soporte donde el metal presente una elevada energía superficial y el soporte, preferiblemente reducible, tenga baja energía superficial, por lo que este efecto se encuentra limitado en gran medida a la hora de su aplicación.

El último tipo de interacciones que se procederá a describir es la que tiene lugar como consecuencia de un cambio en la composición química del

sopORTE. Por ejemplo la incorporación de heteroátomos como fósforo<sup>97,98</sup>, nitrógeno<sup>99</sup>, etc. o de un segundo elemento metálico<sup>100,101</sup> puede dar lugar a un cambio en el rendimiento catalítico del mismo, modificando significativamente el entorno electrónico del centro activo.

### **1.3.3.2. Materiales de carbono**

A diferencia de los óxidos metálicos, los materiales de carbono se caracterizan por contener únicamente enlaces covalentes C-C donde la gran mayoría presenta hibridación  $sp^2$  lo cual le confiere una estructura plana denominada grafeno. Las láminas de grafeno pueden a su vez interactuar entre sí mediante fuerzas de Van der Waals dando lugar a estructuras tridimensionales ordenadas como el grafito, o bien desordenadas, en el caso del carbón activado<sup>102</sup> o incluso enrollarse generando nanotubos de carbono.

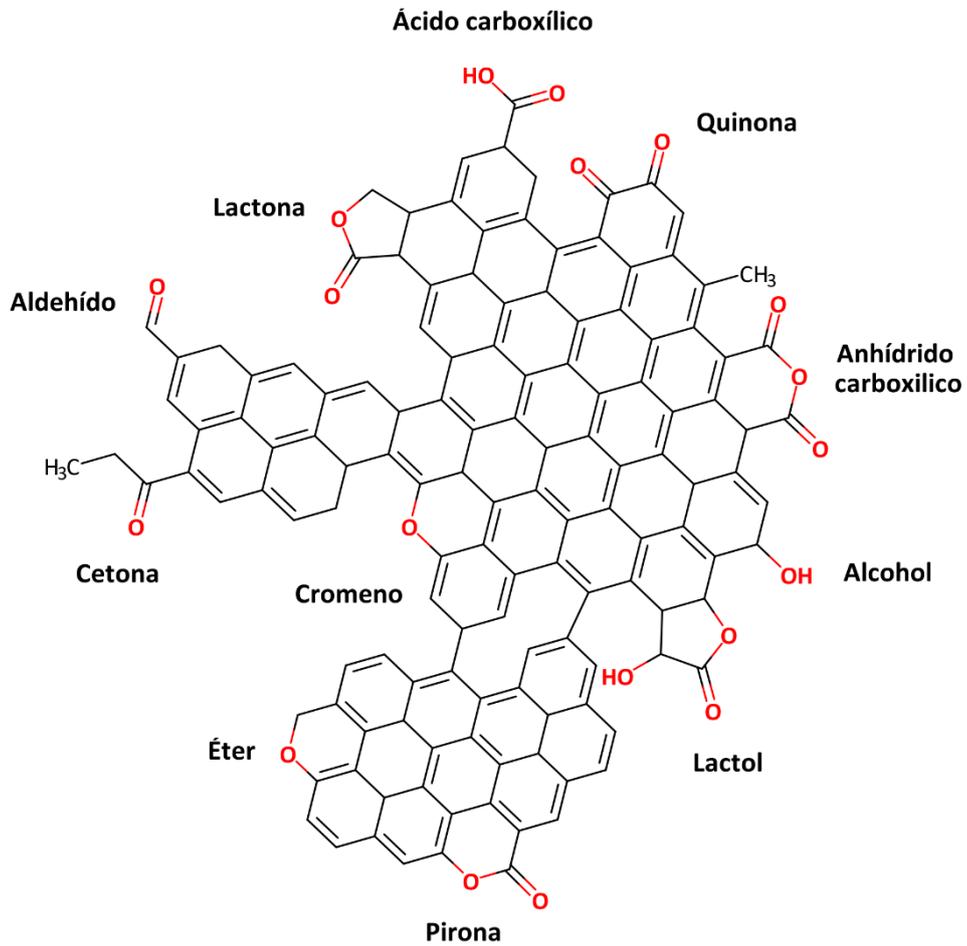
Esta alotropía genera propiedades singulares debido al efecto que tiene la morfología de la estructura sobre el número de átomos de los bordes y del interior de la lámina expuestos que, a su vez, definirán las propiedades físico-químicas del material. En este contexto, similar a como se ha descrito para los óxidos metálicos, los defectos e insaturaciones gobernarán la interacción metal-sopORTE, aunque, en este caso, lo hacen mediante un mecanismo particular.

Como resultado del tipo de enlace C-C ( $sp^2$ ), los materiales carbonosos tienen los electrones de los enlaces  $\pi$  deslocalizados formando

un gran sistema conjugado lo cual hace posible la presencia de una alta densidad de electrones desapareados resultantes de la formación de defectos e insaturaciones. Estos electrones reaccionan fácilmente<sup>102</sup> con heteroátomos como O, H, N y, en menor medida, S, P, B o halógenos (X), dando lugar a la coexistencia de diferentes grupos funcionales similares a los de los compuestos orgánicos modificando la composición superficial del sólido. Por tanto, los heteroátomos, que pueden estar presentes en el carbón inicialmente<sup>103-105</sup> o ser introducidos durante la etapa de síntesis<sup>106-109</sup>, le conferirán al soporte sus propiedades ácidas o básicas, electrónicas, hidrofóbicas, etc. y, en consecuencia, serán las responsables de gobernar la interacción entre el metal y el soporte<sup>110</sup> o en el caso de que actúen como centros activos, de la actividad catalítica<sup>111,112</sup>. Un caso extremo de aplicación de esta interacción es la formación de los llamados “carbones nobles”<sup>113</sup>. Se dice que un material es noble cuando presenta alta resistencia a ser oxidado y combustionar, los carbones nobles son aquellos carbones que tras ser dopados con diferentes heteroátomos presentan un sistema electrónico capaz de aceptar electrones con lo cual tienden a oxidar en vez de ser oxidados, de ahí que se llamen carbones nobles.

En general, los grupos funcionales más estudiados son los asociados a oxígeno, nitrógeno e hidrógeno, aunque este último se puede incluir dentro de los dos primeros pues va asociado a la presencia de grupos funcionales derivados de estos elementos como alcoholes, cetonas o aminas entre otros.

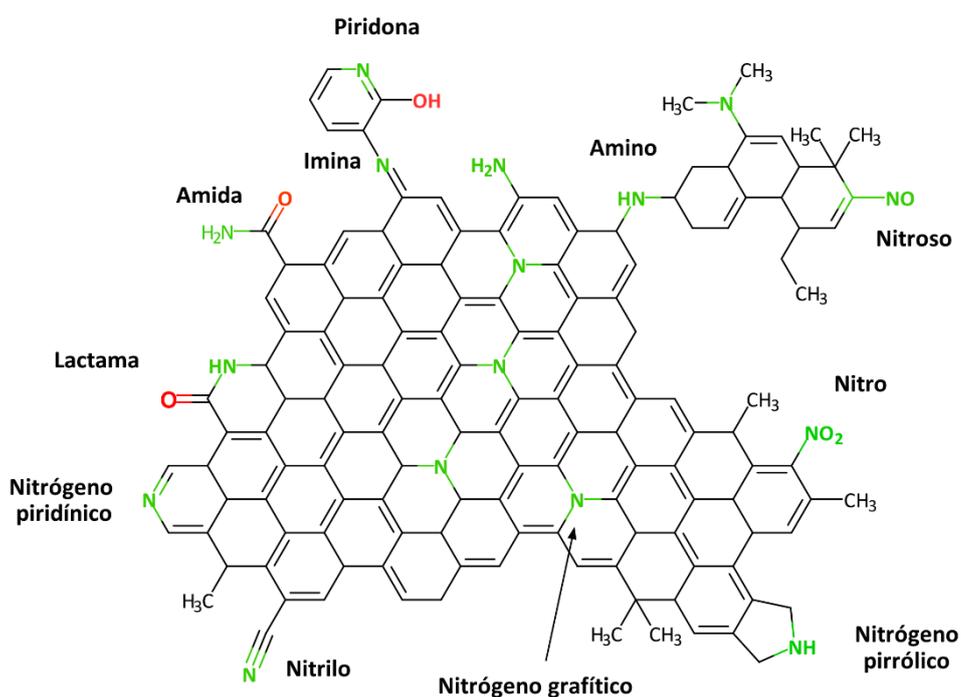
De todos los grupos funcionales posibles, los que contienen oxígeno son los más comunes en la superficie de los catalizadores de carbón pues se forman fácilmente debido al oxígeno del aire (figura 1.13). Estos grupos superficiales pueden modificar la acidez o basicidad del soporte bien porque actúen como ácido<sup>114</sup> o base<sup>115</sup> de Brønsted, por ejemplo, ácidos carboxílicos o bien mediante una modificación del entorno electrónico local interviniendo como un ácido o base de Lewis en el caso de cromo<sup>115</sup>.



**Figura 1.13.** Esquema de los grupos funcionales oxigenados posibles en la superficie de los materiales de carbón.

A pesar de que los grupos oxigenados son los grupos más frecuentes, la modificación de la superficie mediante la incorporación de nitrógeno (figura 1.14) también posee interés en el ámbito de la catálisis debido a que el nitrógeno presenta gran afinidad para enlazarse con distintos metales y,

por tanto, su introducción se traducirá en la aparición de puntos de anclaje que, junto con la gran área superficial de los carbones permite obtener elevadas dispersiones de las partículas metálicas <sup>116,117</sup>.



**Figura 1.14.** Esquema de los grupos funcionales nitrogenados posibles en la superficie de los materiales de carbón.

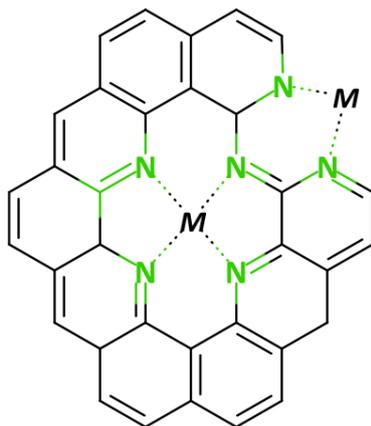
Al contrario de lo que ocurre con los grupos oxigenados, esta funcionalidad debe ser introducida en el soporte mediante el empleo de precursores que contengan nitrógeno para a continuación controlar el tipo de grupo nitrogenado formado a través de las condiciones de síntesis. Concretamente temperaturas de síntesis por debajo de los 600 °C dan lugar

a la formación de aminas, iminas y lactamas que conferirán al soporte un cierto carácter ácido, en cambio, a temperaturas mayores estos compuestos se descomponen dando lugar la formación de carbono grafitico, piridínico y pirrólico que son de naturaleza básica<sup>118</sup>. Este último procedimiento ha sido exactamente el usado en el capítulo 5 a través de la pirólisis a alta temperatura de precursores nitrogenados como son el quitosán y el alginato amónico para introducir N y generar la interacción metal-nitrógeno del catalizador.

Los átomos de nitrógeno pueden modificar el entorno electrónico de dos formas diferentes: 1) debido a la generación de defectos en la estructura en forma de grupos nitrogenados<sup>119,120</sup> los cuales pueden modular tanto la distribución electrónica global de los electrones deslocalizados como la densidad de carga local en el entorno del grupo funcional<sup>121</sup> o bien 2) como resultado de la formación de enlaces metal-nitrógeno-carbón<sup>122-124</sup>.

Puesto que la interacción del nitrógeno vendrá determinada por sus propiedades químicas cada grupo funcional será diferente. Los grupos más habituales empleados en catálisis son lo de tipo piridínico, pirrólico y grafitico y, por ello, se describen a continuación: 1) el nitrógeno piridínico contribuye al sistema de electrones  $\pi$  mediante un electrón de su orbital p lo cual, como se ha mencionado antes, le confiere su basicidad, 2) el pirrólico por su localización de carga contribuye con 2 electrones del orbital p y actúa como un nucleófilo y, por último, 3) el nitrógeno grafitico presenta una carga parcial positiva debida a su hibridación  $sp^3$  lo que le confiere propiedades

singulares. Este tipo de disposiciones permiten obtener configuraciones o interacciones con metales (M) como las mostradas en la figura 1.15.



**Figura 1.15.** Esquema de las posibles configuraciones M-N.

En definitiva, las interacciones entre el metal y el soporte son un parámetro fundamental que modula el rendimiento del catalizador. La manipulación de esta interacción mediante la elección de una metodología de síntesis adecuada permite optimizar los catalizadores con centros activos hechos a medida para la reacción deseada.

## 1.4. Nanopartículas, clústeres y átomos aislados

Como se ha mencionado anteriormente, el tamaño de partícula de los catalizadores heterogéneos es un aspecto determinante en sus propiedades catalíticas, de ahí que, una forma de clasificarlos se base en este parámetro. En este contexto, se puede establecer una primera división entre tamaños nanométricos ( $> 1$  nm) y subnanométricos ( $< 1$  nm). Estos últimos pueden a su vez diferenciarse en función del número de átomos que componen la entidad metálica: un único átomo (átomos aislados) o una agrupación de pocos átomos (clústeres). Cada uno de estos sistemas tienen propiedades diferentes y metodologías de síntesis particulares que se detallan a continuación. Puesto que los catalizadores de tamaño nanométrico han sido descritos previamente en los apartados 1.2 y 1.3, este apartado se centrará mayoritariamente en los subnanométricos.

### 1.4.1. Átomos aislados

Los catalizadores basados en átomos aislados soportados (SACs, Single Atom Catalysts) tienen gran interés en el campo de la catálisis heterogénea debido a que son capaces de aprovechar la totalidad del metal soportado lo cual abre la puerta al diseño de catalizadores con elevada actividad y muy bajo coste. A pesar de que los SACs están en la actualidad en una fase temprana de desarrollo ya que el primer catalizador de este tipo fue reportado en 2011<sup>125</sup>, puede decirse que en general estos catalizadores han mostrado un rendimiento catalítico excelente<sup>126–128</sup>. En este contexto,

debido a la evidente similitud estructural con los catalizadores homogéneos se considera que los SACs sirven como puente entre el mundo de la catálisis homogénea y la heterogénea<sup>129–131</sup>.

Las propiedades catalíticas de los SACs derivan de su estructura electrónica. Por otro lado, tal y como veremos a continuación sus propiedades catalíticas pueden modularse fácilmente en base a la naturaleza del soporte y ligandos adyacentes. De esta forma estos catalizadores presentan las siguientes peculiaridades:

**(1) Estructura electrónica:** Debido a que no existen enlaces metálicos que permitan el solapamiento de orbitales, los átomos aislados presentan una configuración electrónica formado por niveles energéticos discretos muy similar a la de los complejos orgánicos monometálicos con orbitales frontera, HOMO y LUMO. Esta característica electrónica le proporciona unas actividades catalíticas elevadas, análogas a las de los catalizadores homogéneos. Es por ello que se dice que los SACs son un puente entre la catálisis homogénea y heterogénea.

**(2) Centro activo completamente definido:** Al contrario que ocurre con las nanopartículas donde existen un gran número de átomos en superficie con diferente grado de coordinación y por consiguiente con diferentes densidades electrónicas lo que confiere gran complejidad en la identificación del centro activo, los SACs al ser monoatómicos presentan un centro completamente definido y homogéneo cuyas propiedades

electrónicas pueden modularse fácilmente modificando el entorno químico del centro metálico.

**(3) Interacción metal-soporte:** tal y como se mencionó en el punto 2, gracias a su 100% de dispersión, cada átomo metálico es capaz de interactuar con el soporte de forma íntima al contrario de lo que ocurre en las nanopartículas donde solo la capa de átomos más cercana al soporte puede interactuar con él. Esto permite aprovechar las propiedades del soporte, transferencia de carga, vacantes, puntos de anclaje nitrogenados, ... para modificar las propiedades químicas del centro activo en su totalidad.

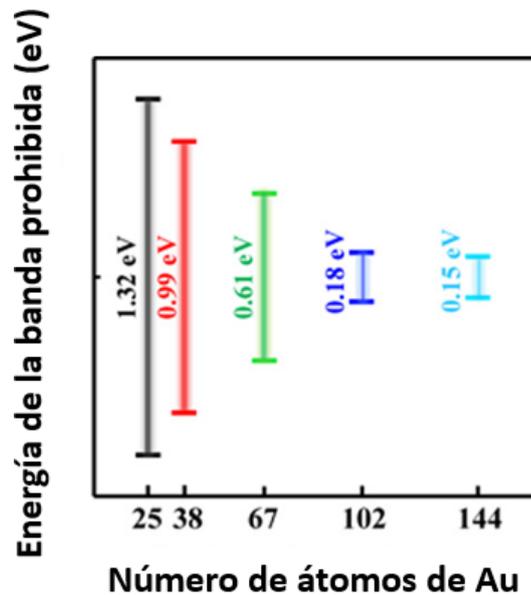
A pesar de todas estas ventajas, los SACs presentan dos inconvenientes importantes que son: 1) Estabilidad frente a la sinterización: en este sentido la interacción con el soporte es clave para evitar la formación de aglomerados de mayor tamaño especialmente durante la etapa de pre activación o en las condiciones de reacción lo cual restringe su aplicación a escala industrial y 2) debido a que son centros aislados mononucleares, su aplicación en reacciones que requieren diferentes funcionalidades es limitada, en cuyo caso es necesario diseñar un catalizador bifuncional.

#### **1.4.2. Clústeres metálicos**

Los clústeres representan el término medio entre las nanopartículas y los átomos aislados con un gran potencial dentro de la química sostenible debido su alta eficiencia de utilización atómica y su elevada reactividad asociada a unas propiedades electrónicas y geométricas únicas.

Las singularidades electrónicas de los clústeres son consecuencia de un fenómeno denominado confinamiento cuántico algo que también les confiere a los catalizadores de átomos aislados sus propiedades únicas. La energía entre la banda de conducción y la de valencia se denomina energía de la banda prohibida o “band gap”,  $E_g$ , y es una de propiedades más importantes que definen la naturaleza de un sólido, esto es, su conductividad eléctrica y térmica, así como sus posibles transiciones electrónicas y ópticas, etc. Por tanto, una modificación de la  $E_g$  implica un cambio en las propiedades físicas y químicas del sólido que será más acentuado cuanto mayor sea esta modificación.

Una forma de modificar la energía de “band gap” es mediante una reducción del tamaño del material a tamaños subnanométricos. Particularmente para el caso de los metales esto implica incluso la pérdida de su comportamiento metálico debido a la reducción del número de orbitales deslocalizados tal y como ocurre en los átomos aislados. En efecto, a medida que disminuye el número de átomos que conforman el sólido debido al fenómeno de confinamiento cuántico tiene lugar la aparición de estados cuánticos discretos que modifican la energía de la banda prohibida (figura 1.16)



**Figura 1.16.** Diagrama de energía para clústeres de Au de diferente tamaño<sup>132</sup>.

Se puede observar como a medida que se reduce la atomicidad del clúster la energía de la banda aumenta. Si, además se introducen heteroátomos en el clúster se puede conseguir aún un mayor control sobre la misma<sup>133</sup>.

Otra diferencia importante con respecto a los sólidos másicos es su estructura. Los sólidos másicos suelen presentar estructuras cristalinas ordenadas, es decir, que presentan estructuras que se repiten en las tres direcciones del espacio de forma idéntica de tal forma que el entorno local de cada átomo es exactamente igual al de sus vecinos si el cristal no tiene defectos. En cambio, los clústeres al tener una reducida atomicidad no pueden alcanzar esas estructuras periódicas originando formas poliédricas

donde las fuerzas interatómicas, que solo dependen de la distancia entre los átomos, dan lugar a estructuras concretas con un número de átomos determinados que se denominan números mágicos. De forma similar a como ocurre con los catalizadores de átomos aislados, esto limita la atomicidad de clúster y sus estados electrónicos diferentes en función del tamaño y el entorno de coordinación local de los clústeres metálicos

Al contrario que los SACs donde el objetivo de la síntesis es directamente la obtención de átomos dispersos, los catalizadores basados en clústeres requieren además un control específico de la atomicidad y la dispersión de los clústeres formados. Esto es, no basta con obtener un gran número de clústeres dispersos, sino que además es necesario controlar la atomicidad de los mismos ya que como se ha mencionado anteriormente esto gobernará su rendimiento catalítico. En este ámbito se han desarrollado diferentes estrategias de síntesis con el objeto de obtener clústeres de atomicidad controlada para catalizadores heterogéneos:

**(1) Estrategia de selección de tamaño:** Se apoya en técnicas como la vaporización laser<sup>134</sup>, pulverización por radiación magnetrón<sup>135</sup>, ionización por electrospray<sup>136</sup>, etc. para generar clústeres metálicos de diferentes tamaños que luego son seleccionados empleando filtros mágicos electrostáticos<sup>137</sup>, de radiofrecuencia<sup>138</sup> o de tiempo de vuelo<sup>139</sup> dando lugar a atomicidades específicas. Aunque esta técnica presenta alta efectividad, requiere equipos y condiciones de síntesis complejas que limitan su aplicación.

**(2) Estrategia de selección del precursor:** Se basa en utilizar ligandos estabilizantes que eviten la aglomeración durante la etapas de síntesis <sup>140</sup>. Un caso particular de aplicación de esta estrategia es usar estructuras de sacrificio que tras un proceso térmico a alta temperatura colapsan dando lugar a especies metálicas dispersas en interacción con la matriz inorgánica. Este método es muy empleado para producir atomicidades específicas empleando ligandos supramoleculares<sup>141</sup> o materiales metal-orgánicos<sup>142</sup> (MOF, Metal-organic frameworks) puesto que son capaces de confinar el precursor metálico y tras un tratamiento térmico generar atomicidades específicas.

**(3) Estrategia de selección mediante anclaje:** En este caso, el procedimiento se fundamenta en generar puntos de anclajes en el soporte con alta afinidad para las especies metálicas en disolución como por ejemplo el empleo de heteroátomos de nitrógeno<sup>143</sup>, azufre o fósforo con diferente afinidad hacia el metal. Esto se puede conseguir dopando el soporte con estos heteroátomos o depositando polielectrolitos específicos (como por ejemplo el quitosán o la polialilamina en el caso del nitrógeno). En esta misma dirección se encuentra el uso de dendrímeros (PAMAM<sup>144</sup>, PPI<sup>145</sup>, ...), macromoléculas que presentan una topología arbórea definida con un alto contenido en nitrógeno, como agente protector y estabilizante para formar clústeres de atomicidades controladas.

**(4) Estrategia de reducción química sobre soporte:** Esta metodología se basa en usar agentes reductores como el hidrógeno, borohidruro sódico,

etc. para reducir el precursor metálico y formar pequeños clústeres<sup>146,147</sup>. A pesar de que esta técnica es muy empleada tanto a escala de laboratorio como industrial por su simplicidad, da lugar a una distribución de tamaños heterogénea

Resumiendo, si uno tuviera que elegir entre el uso de nanopartículas, clústeres o átomos aislados, la respuesta no es trivial, ya que ello dependería en gran medida de la reacción a estudiar. En este sentido, tal y como se comentó anteriormente, las reacciones sensibles a la estructura, presentan un comportamiento catalítico muy dependiente del tamaño de partícula: En unos casos se observa un aumento de actividad al reducir el tamaño de partícula incluso al nivel del átomo aislado, mientras que en otros casos es necesario un tamaño de partícula determinado, por debajo del cual la actividad cae drásticamente (i.e. caso de reacciones Fisher Tropsh con cobalto<sup>148,149</sup>).

## **1.5. Referencias**

1. Middlecamp, C. *et al. Chemistry in context: Applying chemistry to society*. (McGraw-Hill Education New York, 2015).
2. The Hague Ethical Guidelines | OPCW. Disponible en: <https://www.opcw.org/hague-ethical-guidelines>. (Accedida : 16 de Marzo de 2021)
3. Lallas, P. L. The Stockholm Convention on Persistent Organic Pollutants. *Am. J. Int. Law* **95**, 692–708 (2001).

4. Lasker, G. A. & Brush, E. J. Integrating social and environmental justice into the chemistry classroom: a chemist's toolbox. *Green Chem. Lett. Rev.* **12**, 168–177 (2019).
5. Anastas, P. T. & Warner, J. C. Green chemistry. *Frontiers (Boulder)*. **640**, (1998).
6. Ye, R., Hurlburt, T. J., Sabyrov, K., Alayoglu, S. & Somorjai, G. A. Molecular catalysis science: Perspective on unifying the fields of catalysis. *Proc. Natl. Acad. Sci.* **113**, 5159–5166 (2016).
7. Faraday. *X. The Bakerian Lecture.—Experimental relations of gold (and other metals) to light.*
8. Bond, G. C., Sermon, P. A., Webb, G., Buchanan, D. A. & Wells, P. B. Hydrogenation over supported gold catalysts. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 444b – 445 (1973).
9. Bond, G. C. & Sermon, P. A. Gold catalysts for olefin hydrogenation. *Gold Bull.* **6**, 102–105 (1973).
10. Cha, D. Y. & Parravano, G. Surface reactivity of supported gold: I. Oxygen transfer between CO and CO<sub>2</sub>. *J. Catal.* **18**, 200–211 (1970).
11. Galvagno, S. & Parravano, G. Chemical reactivity of supported gold: IV. Reduction of NO by H<sub>2</sub>. *J. Catal.* **55**, 178–190 (1978).
12. Huber, H., McIntosh, D. & Ozin, G. A. A metal atom model for the oxidation of carbon monoxide to carbon dioxide. The gold atom-carbon monoxide-dioxygen reaction and the gold atom-carbon dioxide reaction. *Inorg. Chem.* **16**, 975–979 (1977).
13. Sault, A. G., Madix, R. J. & Campbell, C. T. Adsorption of oxygen and hydrogen on Au(110)-(1 × 2). *Surf. Sci.* **169**, 347–356 (1986).
14. Saliba, N., Parker, D. H. & Koel, B. E. Adsorption of oxygen on Au(111) by exposure to ozone. *Surf. Sci.* **410**, 270–282 (1998).

15. Wang, J. & Koel, B. E. IRAS Studies of NO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, and N<sub>2</sub>O<sub>4</sub> Adsorbed on Au(111) Surfaces and Reactions with Coadsorbed H<sub>2</sub>O. *J. Phys. Chem. A* **102**, 8573–8579 (1998).
16. Hammer, B. & Norskov, J. K. Why gold is the noblest of all the metals. *Nature* **376**, 238–240 (1995).
17. Hayashi, T., Tanaka, K. & Haruta, M. Selective Vapor-Phase Epoxidation of Propylene over Au/TiO<sub>2</sub> Catalysts in the Presence of Oxygen and Hydrogen. *J. Catal.* **178**, 566–575 (1998).
18. Boudart, M. Turnover rates in heterogeneous catalysis. *Chem. Rev.* **95**, 661–666 (1995).
19. Valden, M., Lai, X. & Goodman, D. W. Onset of Catalytic Activity of Gold Clusters on Titania with the Appearance of Nonmetallic Properties. *Science*, **281**, 1647–1650 (1998).
20. Kobayashi, T., Haruta, M., Tsubota, S., Sano, H. & Delmon, B. Thin films of supported gold catalysts for CO detection. *Sensors Actuators B Chem.* **1**, 222–225 (1990).
21. Tsubota, S., Haruta, M., Kobayashi, T., Ueda, A. & Nakahara, Y. Preparation of Highly Dispersed Gold on Titanium and Magnesium Oxide. in *Preparation of Catalysts V* (eds. Poncelet, G., Jacobs, P. A., Grange, P. & Delmon, B. B. T.-S. in S. S. and C.) **63**, 695–704 (Elsevier, 1991).
22. Okumura, M., Tsubota, S., Iwamoto, M. & Haruta, M. Chemical Vapor Deposition of Gold Nanoparticles on MCM-41 and Their Catalytic Activities for the Low-temperature Oxidation of CO and of H<sub>2</sub>. *Chem. Lett.* **27**, 315–316 (1998).
23. Akita, T., Lu, P., Ichikawa, S., Tanaka, K. & Haruta, M. Analytical TEM study on the dispersion of Au nanoparticles in Au/TiO<sub>2</sub> catalyst prepared under various temperatures. *Surf. Interface Anal.* **31**, 73–78 (2001).

24. Akita, T., Tanaka, K., Tsubota, S. & Haruta, M. Analytical high-resolution TEM study of supported gold catalysts: orientation relationship between Au particles and TiO<sub>2</sub> supports. *J. Electron Microsc. (Tokyo)*. **49**, 657–662 (2000).
25. Cunningham, D. A. H., Vogel, W., Kageyama, H., Tsubota, S. & Haruta, M. The Relationship between the Structure and Activity of Nanometer Size Gold When Supported on Mg(OH)<sub>2</sub>. *J. Catal.* **177**, 1–10 (1998).
26. Daté, M. & Haruta, M. Moisture Effect on CO Oxidation over Au/TiO<sub>2</sub> Catalyst. *J. Catal.* **201**, 221–224 (2001).
27. Okumura, M. *et al.* Chemical vapor deposition of gold on Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub>, and TiO<sub>2</sub> for the oxidation of CO and of H<sub>2</sub>. *Catal. Letters* **51**, 53–58 (1998).
28. Tauster, S. J., Fung, S. C. & Garten, R. L. Strong metal-support interactions. Group 8 noble metals supported on titanium dioxide. *J. Am. Chem. Soc.* **100**, 170–175 (1978).
29. Liu, Z. M. & Vannice, M. A. CO and O<sub>2</sub> adsorption on model Au-TiO<sub>2</sub> systems. *Catal. Letters* **43**, 51–54 (1997).
30. Liu, L. & Corma, A. Evolution of Isolated Atoms and Clusters in Catalysis. *Trends Chem.* **2**, 383–400 (2020).
31. Peng, M. *et al.* Fully Exposed Cluster Catalyst (FECC): Toward Rich Surface Sites and Full Atom Utilization Efficiency. *ACS Cent. Sci.* **7**, 262–273 (2021).
32. Haruta, M. *et al.* Low-Temperature Oxidation of CO over Gold Supported on TiO<sub>2</sub>, α-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, and Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>. *J. Catal.* **144**, 175–192 (1993).
33. Haruta, M. Size- and support-dependency in the catalysis of gold. *Catal. Today* **36**, 153–166 (1997).
34. Bareskov, G. K. *Heterogeneous Catalysis*. (Nova Science Pub Inc, 2003).

35. Boudart, M. Catalysis by Supported Metals (eds. Eley, D. D., Pines, H. & Weisz, P. B. B. T.-A. in C.) **20**, 153–166 (Academic Press, 1969).
36. Bond, G. C. The origins of particle size effects in heterogeneous catalysis. *Surf. Sci.* **156**, 966–981 (1985).
37. Zhdanov, V. P. & Kasemo, B. Simulations of the reaction kinetics on nanometer supported catalyst particles. *Surf. Sci. Rep.* **39**, 25–104 (2000).
38. Che, M. & Bennett, C. O. The Influence of Particle Size on the Catalytic Properties of Supported Metals. in (eds. Eley, D. D., Pines, H. & Weisz, P. B. B. T.-A. in C.) **36**, 55–172 (Academic Press, 1989).
39. Taylor, H. S. & Armstrong, E. F. A theory of the catalytic surface. *Proc. R. Soc. London. Ser. A, Contain. Pap. a Math. Phys. Character* **108**, 105–111 (1925).
40. José-Yacamán, M., Marín-Almazo, M. & Ascencio, J. A. High resolution TEM studies on palladium nanoparticles. *J. Mol. Catal. A Chem.* **173**, 61–74 (2001).
41. Baletto, F., Mottet, C. & Ferrando, R. Microscopic mechanisms of the growth of metastable silver icosahedra. *Phys. Rev. B* **63**, 155408 (2001).
42. Baletto, F., Ferrando, R., Fortunelli, A., Montalenti, F. & Mottet, C. Crossover among structural motifs in transition and noble-metal clusters. *J. Chem. Phys.* **116**, 3856–3863 (2002).
43. Barnard, A. S. Mapping the shape and phase of palladium nanocatalysts. *Catal. Sci. Technol.* **2**, 1485–1492 (2012).
44. Pulido, A., Concepción, P., Boronat, M. & Corma, A. Aerobic epoxidation of propene over silver (111) and (100) facet catalysts. *J. Catal.* **292**, 138–147 (2012).
45. Wang, J., Tan, H., Yu, S. & Zhou, K. Morphological Effects of Gold Clusters on the Reactivity of Ceria Surface Oxygen. *ACS Catal.* **5**, 2873–2881 (2015).

46. Melzer, D. *et al.* Atomic-Scale Determination of Active Facets on the MoVTaNb Oxide M1 Phase and Their Intrinsic Catalytic Activity for Ethane Oxidative Dehydrogenation. *Angew. Chemie Int. Ed.* **55**, (2016).
47. Dong, F., Meng, Y., Han, W., Zhao, H. & Tang, Z. Morphology effects on surface chemical properties and lattice defects of Cu/CeO<sub>2</sub> catalysts applied for low-temperature CO oxidation. *Sci. Rep.* **9**, 12056 (2019).
48. Jian, Y. *et al.* In-Depth Understanding of the Morphology Effect of  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> on Catalytic Ethane Destruction. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **11**, 11369–11383 (2019).
49. Oliveira, A. P. A., Hocheplid, J.-F., Grillon, F. & Berger, M.-H. Controlled Precipitation of Zinc Oxide Particles at Room Temperature. *Chem. Mater.* **15**, 3202–3207 (2003).
50. Niu, W., Zhang, L. & Xu, G. Shape-Controlled Synthesis of Single-Crystalline Palladium Nanocrystals. *ACS Nano* **4**, 1987–1996 (2010).
51. Farid, S. B. H. 2 - Structure, microstructure, and properties of bioceramics. in *Woodhead Publishing Series in Biomaterials* (ed. Farid, S. B. H. B. T.-B. F. M. S. and E.) 39–76 (Woodhead Publishing, 2019).
52. Yuan, Z.-Y. & Su, B.-L. Titanium oxide nanotubes, nanofibers and nanowires. *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* **241**, 173–183 (2004).
53. Jin, R. *et al.* Controlling anisotropic nanoparticle growth through plasmon excitation. *Nature* **425**, 487–490 (2003).
54. Boronat, M. *et al.* Making C–C Bonds with Gold: Identification of Selective Gold Sites for Homo- and Cross-Coupling Reactions between Iodobenzene and Alkynes. *J. Phys. Chem. C* **116**, 24855–24867 (2012).
55. Hansen, P. L. *et al.* Atom-Resolved Imaging of Dynamic Shape Changes in Supported Copper Nanocrystals. *Science*, **295**, 2053–2055 (2002).

56. Liu, L. *et al.* Determination of the Evolution of Heterogeneous Single Metal Atoms and Nanoclusters under Reaction Conditions: Which Are the Working Catalytic Sites? *ACS Catal.* **9**, 10626–10639 (2019).
57. Eremin, D. & Ananikov, V. Understanding Active Species in Catalytic Transformations: from Molecular Catalysis to Nanoparticles, Leaching, “Cocktails” of Catalysts and Dynamic Systems. *Coord. Chem. Rev.* **346**, 2–19 (2017).
58. Suchorski, Y. *et al.* The role of metal/oxide interfaces for long-range metal particle activation during CO oxidation. *Nat. Mater.* **17**, 519–522 (2018).
59. Zhao, M. *et al.* Metal–organic frameworks as selectivity regulators for hydrogenation reactions. *Nature* **539**, 76–80 (2016).
60. Liu, L. *et al.* Generation of subnanometric platinum with high stability during transformation of a 2D zeolite into 3D. *Nat. Mater.* **16**, 132–138 (2017).
61. Campbell, C. T. Ultrathin metal films and particles on oxide surfaces: structural, electronic and chemisorptive properties. *Surf. Sci. Rep.* **27**, 1–111 (1997).
62. Bredow, T., Aprà, E., Catti, M. & Pacchioni, G. Cluster and periodic ab-initio calculations on K/TiO<sub>2</sub>(110). *Surf. Sci.* **418**, 150–165 (1998).
63. San Miguel, M. A., Calzado, C. J. & Sanz, J. F. Modeling Alkali Atoms Deposition on TiO<sub>2</sub> (110) Surface. *J. Phys. Chem. B* **105**, 1794–1798 (2001).
64. Albaret, T., Finocchi, F., Noguera, C. & De Vita, A. First-principles study of the TiO<sub>2</sub>(110) surface reduction upon Na adsorption. *Phys. Rev. B* **65**, 35402 (2001).
65. Bruix, A., Neyman, K. M. & Illas, F. Adsorption, Oxidation State, and Diffusion of Pt Atoms on the CeO<sub>2</sub>(111) Surface. *J. Phys. Chem. C* **114**, 14202–14207 (2010).

66. Tuller, H. L. & Bishop, S. R. Point Defects in Oxides: Tailoring Materials Through Defect Engineering. *Annu. Rev. Mater. Res.* **41**, 369–398 (2011).
67. Sauer, J., Ugliengo, P., Garrone, E. & Saunders, V. R. Theoretical Study of van der Waals Complexes at Surface Sites in Comparison with the Experiment. *Chem. Rev.* **94**, 2095–2160 (1994).
68. Baranek, P., Pinarello, G., Pisani, C. & Dovesi, R. Ab initio study of the cation vacancy at the surface and in bulk MgO. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2**, 3893–3901 (2000).
69. Ferrari, A. M. & Pacchioni, G. Electronic Structure of F and V Centers on the MgO Surface. *J. Phys. Chem.* **99**, 17010–17018 (1995).
70. Kramer, J., Ernst, W., Tegenkamp, C. & Pfnür, H. Mechanism and kinetics of color center formation on epitaxial thin films of MgO. *Surf. Sci.* **517**, 87–97 (2002).
71. Kantorovich, L. N., Holender, J. M. & Gillan, M. J. The energetics and electronic structure of defective and irregular surfaces on MgO. *Surf. Sci.* **343**, 221–239 (1995).
72. Scorza, E., Birkenheuer, U. & Pisani, C. The oxygen vacancy at the surface and in bulk MgO: An embedded-cluster study. *J. Chem. Phys.* **107**, 9645–9658 (1997).
73. Diwald, O., Sterrer, M. & Knözinger, E. Site selective hydroxylation of the MgO surface. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **4**, 2811–2817 (2002).
74. Ulmann, M., De Tacconi, N. R. & Augustynski, J. Behavior of surface peroxo species in the photoreactions at titanium dioxide. *J. Phys. Chem.* **90**, 6523–6530 (1986).
75. McFarland, E. W. & Metiu, H. Catalysis by Doped Oxides. *Chem. Rev.* **113**, 4391–4427 (2013).

76. Martínez, A., Prieto, G., Arribas, M. A. & Concepción, P. Hydroconversion of n-hexadecane over Pt/WO<sub>x</sub>-ZrO<sub>2</sub> catalysts prepared by a PVA-template coprecipitation route: The effect of tungsten surface coverage on activity and selectivity. *Appl. Catal. A Gen.* **309**, 224–236 (2006).
77. Pacchioni, G., Ricart, J. M. & Illas, F. Ab Initio Cluster Model Calculations on the Chemisorption of CO<sub>2</sub> and SO<sub>2</sub> Probe Molecules on MgO and CaO (100) Surfaces. A Theoretical Measure of Oxide Basicity. *J. Am. Chem. Soc.* **116**, 10152–10158 (1994).
78. Davis, S. E., Ide, M. S. & Davis, R. J. Selective oxidation of alcohols and aldehydes over supported metal nanoparticles. *Green Chem.* **15**, 17–45 (2013).
79. Toebes, M. L. *et al.* Support effects in hydrogenation of cinnamaldehyde over carbon nanofiber-supported platinum catalysts: Kinetic modeling. *Chem. Eng. Sci.* **60**, 5682–5695 (2005).
80. Wang, L. *et al.* Atomic-level insights in optimizing reaction paths for hydroformylation reaction over Rh/CoO single-atom catalyst. *Nat. Commun.* **7**, 14036 (2016).
81. Lin, X. *et al.* Characterizing low-coordinated atoms at the periphery of MgO-supported Au islands using scanning tunneling microscopy and electronic structure calculations. *Phys. Rev. B* **81**, 153406 (2010).
82. Ishida, T. *et al.* Direct C-H Arene Homocoupling over Gold Nanoparticles Supported on Metal Oxides. *ChemSusChem* **8**, 695–701 (2015).
83. Karim, W. *et al.* Catalyst support effects on hydrogen spillover. *Nature* **541**, 68–71 (2017).
84. Roldan Cuenya, B. Metal Nanoparticle Catalysts Beginning to Shape-up. *Acc. Chem. Res.* **46**, 1682–1691 (2013).
85. Henry, C. R. Morphology of supported nanoparticles. *Prog. Surf. Sci.* **80**, 92–116 (2005).

86. Ahmadi, M., Behafarid, F. & Cuenya, B. R. Size-dependent adhesion energy of shape-selected Pd and Pt nanoparticles. *Nanoscale* **8**, 11635–11641 (2016).
87. Farmer, J. A. & Campbell, C. T. Ceria Maintains Smaller Metal Catalyst Particles by Strong Metal-Support Bonding. *Science*, **329**, 933–936 (2010).
88. Strayer, M. E. *et al.* Interfacial Bonding Stabilizes Rhodium and Rhodium Oxide Nanoparticles on Layered Nb Oxide and Ta Oxide Supports. *J. Am. Chem. Soc.* **136**, 5687–5696 (2014).
89. Nilsson Pingel, T., Jørgensen, M., Yankovich, A. B., Grönbeck, H. & Olsson, E. Influence of atomic site-specific strain on catalytic activity of supported nanoparticles. *Nat. Commun.* **9**, 2722 (2018).
90. Zhang, S. *et al.* Dynamical Observation and Detailed Description of Catalysts under Strong Metal–Support Interaction. *Nano Lett.* **16**, 4528–4534 (2016).
91. Hernández-Cristóbal, O., Arenas-Alatorre, J., Díaz, G., Bahena, D. & J. Yacamán, M. High Resolution HAADF Characterization of Ir/TiO<sub>2</sub> Catalyst Reduced at 500 °C: Intensity Profile Analysis. *J. Phys. Chem. C* **119**, 11672–11678 (2015).
92. Wu, P. *et al.* Harnessing strong metal–support interactions via a reverse route. *Nat. Commun.* **11**, 3042 (2020).
93. Willinger, M. G. *et al.* A Case of Strong Metal–Support Interactions: Combining Advanced Microscopy and Model Systems to Elucidate the Atomic Structure of Interfaces. *Angew. Chemie Int. Ed.* **53**, 5998–6001 (2014).
94. Tauster, S. J. & Fung, S. C. Strong metal-support interactions: Occurrence among the binary oxides of groups IIA–VB. *J. Catal.* **55**, 29–35 (1978).

95. Tauster, S. J., Fung, S. C., Baker, R. T. K. & Horsley, J. A. Strong Interactions in Supported-Metal Catalysts. *Science*, **211**, 1121–1125 (1981).
96. Shaikhutdinov, S. Strong Metal–Support Interaction and Reactivity of Ultrathin Oxide Films. *Catal. Letters* **148**, 2627–2635 (2018).
97. Liu, C., Dong, H., Ji, Y., Hou, T. & Li, Y. Origin of the catalytic activity of phosphorus doped MoS<sub>2</sub> for oxygen reduction reaction (ORR) in alkaline solution: a theoretical study. *Sci. Rep.* **8**, 13292 (2018).
98. Long, X. *et al.* Graphitic phosphorus coordinated single Fe atoms for hydrogenative transformations. *Nat. Commun.* **11**, 4074 (2020).
99. Zhang, C. *et al.* Single-Atomic Ruthenium Catalytic Sites on Nitrogen-Doped Graphene for Oxygen Reduction Reaction in Acidic Medium. *ACS Nano* **11**, 6930–6941 (2017).
100. Serna, P., Concepción, P. & Corma, A. Design of highly active and chemoselective bimetallic gold–platinum hydrogenation catalysts through kinetic and isotopic studies. *J. Catal.* **265**, 19–25 (2009).
101. Zhang, S. *et al.* Catalysis on singly dispersed bimetallic sites. *Nat. Commun.* **6**, 7938 (2015).
102. Radović, L. R., Walker, P. L. & Jenkins, R. G. Importance of carbon active sites in the gasification of coal chars. *Fuel* **62**, 849–856 (1983).
103. Nowicki, P. The effect of mineral matter on the physicochemical and sorption properties of brown coal-based activated carbons. *Adsorption* **22**, 561–569 (2016).
104. Pumera, M., Ambrosi, A. & Chng, E. L. K. Impurities in graphenes and carbon nanotubes and their influence on the redox properties. *Chem. Sci.* **3**, 3347–3355 (2012).
105. Kiciński, W. & Dyjak, S. Transition metal impurities in carbon-based materials: Pitfalls, artifacts and deleterious effects. *Carbon N. Y.* **168**, 748–845 (2020).

106. Pérez-Cadenas, A. F., Maldonado-Hódar, F. J. & Moreno-Castilla, C. On the nature of surface acid sites of chlorinated activated carbons. *Carbon N. Y.* **41**, 473–478 (2003).
107. Blayden, H. E. & Patrick, J. W. Solid complexes of carbon and sulphur—I. Sulphurised polymer carbons. *Carbon N. Y.* **5**, 533–544 (1967).
108. Biniak, S., Szymański, G., Siedlewski, J. & Świątkowski, A. The characterization of activated carbons with oxygen and nitrogen surface groups. *Carbon N. Y.* **35**, 1799–1810 (1997).
109. Montes-Morán, M. A., Martínez-Alonso, A., Tascón, J. M. D., Paiva, M. C. & Bernardo, C. A. Effects of plasma oxidation on the surface and interfacial properties of carbon fibres/polycarbonate composites. *Carbon N. Y.* **39**, 1057–1068 (2001).
110. Qian, Y., Du, P., Wu, P., Cai, C. & Gervasio, D. F. Chemical Nature of Catalytic Active Sites for the Oxygen Reduction Reaction on Nitrogen-Doped Carbon-Supported Non-Noble Metal Catalysts. *J. Phys. Chem. C* **120**, 9884–9896 (2016).
111. Quílez-Bermejo, J., Melle-Franco, M., San-Fabián, E., Morallón, E. & Cazorla-Amorós, D. Towards understanding the active sites for the ORR in N-doped carbon materials through fine-tuning of nitrogen functionalities: an experimental and computational approach. *J. Mater. Chem. A* **7**, 24239–24250 (2019).
112. Singh, S. K., Takeyasu, K. & Nakamura, J. Active Sites and Mechanism of Oxygen Reduction Reaction Electrocatalysis on Nitrogen-Doped Carbon Materials. *Adv. Mater.* **31**, 1804297 (2019).
113. Antonietti, M. & Oschatz, M. The Concept of “Noble, Heteroatom-Doped Carbons,” Their Directed Synthesis by Electronic Band Control of Carbonization, and Applications in Catalysis and Energy Materials. *Adv. Mater.* **30**, 1706836 (2018).

114. Leon y Leon, C. A., Solar, J. M., Calemma, V. & Radovic, L. R. Evidence for the protonation of basal plane sites on carbon. *Carbon N. Y.* **30**, 797–811 (1992).
115. Montes-Morán, M. A., Menéndez, J. A., Fuente, E. & Suárez, D. Contribution of the Basal Planes to Carbon Basicity: An Ab Initio Study of the  $\text{H}_3\text{O}^+$ - $\pi$  Interaction in Cluster Models. *J. Phys. Chem. B* **102**, 5595–5601 (1998).
116. Hu, H. *et al.* Nitrogen Atoms as Stabilizers and Promoters for Ru-Cluster-Catalyzed Alkaline Water Splitting. *ChemCatChem* **11**, 4327–4333 (2019).
117. Wang, X. *et al.* Uncoordinated Amine Groups of Metal-Organic Frameworks to Anchor Single Ru Sites as Chemoselective Catalysts toward the Hydrogenation of Quinoline. *J. Am. Chem. Soc.* **139**, 9419–9422 (2017).
118. Strelko, V. V & Kuts', V. S. The effect of nitrogen in the carbon matrix on the donor-acceptor and catalytic activity of activated carbons in electron transfer reactions. *Theor. Exp. Chem.* **35**, 315–318 (1999).
119. Zhang, L. & Xia, Z. Mechanisms of Oxygen Reduction Reaction on Nitrogen-Doped Graphene for Fuel Cells. *J. Phys. Chem. C* **115**, 11170–11176 (2011).
120. Guo, D. *et al.* Active sites of nitrogen-doped carbon materials for oxygen reduction reaction clarified using model catalysts. *Science*, **351**, 361 – 365 (2016).
121. Schiros, T. *et al.* Connecting Dopant Bond Type with Electronic Structure in N-Doped Graphene. *Nano Lett.* **12**, 4025–4031 (2012).
122. Jiang, W.-J. *et al.* Understanding the High Activity of Fe–N–C Electrocatalysts in Oxygen Reduction: Fe/Fe<sub>3</sub>C Nanoparticles Boost the Activity of Fe–N<sub>x</sub>. *J. Am. Chem. Soc.* **138**, 3570–3578 (2016).

123. Deng, J., Deng, D. & Bao, X. Robust Catalysis on 2D Materials Encapsulating Metals: Concept, Application, and Perspective. *Adv. Mater.* **29**, 1606967 (2017).
124. Cui, X. *et al.* Pyridinic-Nitrogen-Dominated Graphene Aerogels with Fe–N–C Coordination for Highly Efficient Oxygen Reduction Reaction. *Adv. Funct. Mater.* **26**, 5708–5717 (2016).
125. Qiao, B. *et al.* Single-atom catalysis of CO oxidation using Pt<sub>1</sub>/FeO<sub>x</sub>. *Nat. Chem.* **3**, 634–641 (2011).
126. Liu, P. *et al.* Photochemical route for synthesizing atomically dispersed palladium catalysts. *Science*, **352**, 797 – 800 (2016).
127. Yan, H. *et al.* Single-Atom Pd<sub>1</sub>/Graphene Catalyst Achieved by Atomic Layer Deposition: Remarkable Performance in Selective Hydrogenation of 1,3-Butadiene. *J. Am. Chem. Soc.* **137**, 10484–10487 (2015).
128. Sun, S. *et al.* Single-atom Catalysis Using Pt/Graphene Achieved through Atomic Layer Deposition. *Sci. Rep.* **3**, 1775 (2013).
129. Wei, H. *et al.* FeO<sub>x</sub>-supported platinum single-atom and pseudo-single-atom catalysts for chemoselective hydrogenation of functionalized nitroarenes. *Nat. Commun.* **5**, 5634 (2014).
130. Zhang, S. *et al.* WGS Catalysis and In Situ Studies of CoO<sub>1-x</sub>, PtCo<sub>n</sub>/Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, and Pt<sub>m</sub>Co<sub>m'</sub>/CoO<sub>1-x</sub> Nanorod Catalysts. *J. Am. Chem. Soc.* **135**, 8283–8293 (2013).
131. Cao, Y. *et al.* Atomic-Level Insight into Optimizing the Hydrogen Evolution Pathway over a Co<sub>1</sub>-N<sub>4</sub> Single-Site Photocatalyst. *Angew. Chemie Int. Ed.* **56**, 12191–12196 (2017).
132. Kwak, K., Thanthirige, V. D., Pyo, K., Lee, D. & Ramakrishna, G. Energy Gap Law for Exciton Dynamics in Gold Cluster Molecules. *J. Phys. Chem. Lett.* **8**, 4898–4905 (2017).
133. Mandal, S. *et al.* Controlling the Band Gap Energy of Cluster-Assembled Materials. *Acc. Chem. Res.* **46**, 2385–2395 (2013).

134. Winans, R. E. *et al.* Reactivity of supported platinum nanoclusters studied by in situ GISAXS: clusters stability under hydrogen. *Top. Catal.* **39**, 145–149 (2006).
135. Schmidt, M., Kusche, R., von Issendorff, B. & Haberland, H. Irregular variations in the melting point of size-selected atomic clusters. *Nature* **393**, 238–240 (1998).
136. Li, A. *et al.* Using Ambient Ion Beams to Write Nanostructured Patterns for Surface Enhanced Raman Spectroscopy. *Angew. Chemie Int. Ed.* **53**, 12528–12531 (2014).
137. Methling, R.-P. *et al.* Magnetic studies on mass-selected iron particles. *Eur. Phys. J. D - At. Mol. Opt. Plasma Phys.* **16**, 173–176 (2001).
138. Miller, P. E. & Denton, M. B. The quadrupole mass filter: Basic operating concepts. *J. Chem. Educ.* **63**, 617 (1986).
139. Oliver-Meseguer, J., Cabrero-Antonino, J. R., Domínguez, I., Leyva-Pérez, A. & Corma, A. Small Gold Clusters Formed in Solution Give Reaction Turnover Numbers of  $10^7$  at Room Temperature. *Science*, **338**, 1452 – 1455 (2012).
140. Tanaka, K., Watters, K. L. & Howe, R. F. Characterization of supported iridium catalysts prepared from  $\text{Ir}_4(\text{CO})_{12}$ . *J. Catal.* **75**, 23–38 (1982).
141. Xin, P. *et al.* Revealing the Active Species for Aerobic Alcohol Oxidation by Using Uniform Supported Palladium Catalysts. *Angew. Chemie Int. Ed.* **57**, 4642–4646 (2018).
142. Ji, S. *et al.* Confined Pyrolysis within Metal–Organic Frameworks To Form Uniform  $\text{Ru}_3$  Clusters for Efficient Oxidation of Alcohols. *J. Am. Chem. Soc.* **139**, 9795–9798 (2017).
143. Ren, W. *et al.* Isolated Diatomic Ni-Fe Metal–Nitrogen Sites for Synergistic Electroreduction of  $\text{CO}_2$ . *Angew. Chemie Int. Ed.* **58**, 6972–6976 (2019).
144. Yamamoto, K. *et al.* Size-specific catalytic activity of platinum clusters enhances oxygen reduction reactions. *Nat. Chem.* **1**, 397–402 (2009).

145. Maeno, Z., Mitsudome, T., Mizugaki, T., Jitsukawa, K. & Kaneda, K. Selective synthesis of Rh<sub>5</sub> carbonyl clusters within a polyamine dendrimer for chemoselective reduction of nitro aromatics. *Chem. Commun.* **50**, 6526–6529 (2014).
146. Jiao, J. *et al.* Copper atom-pair catalyst anchored on alloy nanowires for selective and efficient electrochemical reduction of CO<sub>2</sub>. *Nat. Chem.* **11**, 222–228 (2019).
147. Dai, S. *et al.* Platinum-trimer decorated cobalt-palladium core-shell nanocatalyst with promising performance for oxygen reduction reaction. *Nat. Commun.* **10**, 440 (2019).
148. Bezemer, G. L. *et al.* Cobalt Particle Size Effects in the Fischer–Tropsch Reaction Studied with Carbon Nanofiber Supported Catalysts. *J. Am. Chem. Soc.* **128**, 3956–3964 (2006).
149. den Breejen, J. P. *et al.* On the Origin of the Cobalt Particle Size Effects in Fischer–Tropsch Catalysis. *J. Am. Chem. Soc.* **131**, 7197–7203 (2009).



# **Capítulo 2**

## **Objetivos**



La presente tesis doctoral se enmarca dentro del área de química sostenible la cual, busca disminuir el impacto ambiental generado por la industria química en los procesos implantados actualmente en distintos sectores de la economía. En este ámbito, los catalizadores son una poderosa herramienta para mejorar la sostenibilidad de los procesos industriales empleados o incluso diseñar nuevas rutas sintéticas alternativas más respetuosas con el medio ambiente. El objetivo principal del presente trabajo será diseñar catalizadores metálicos soportados que presenten propiedades catalíticas hechas a medida para cada reacción química particular con el fin de incrementar la eficiencia del proceso y reducir su impacto ambiental.

Para ello se estudiará la capacidad de pequeños clústeres de Pd soportado para actuar como catalizadores en reacciones de acoplamiento oxidativo C-C, así como de clústeres y átomos aislados de Ru soportado en la reacción de hidroformilación selectiva de alquenos para obtener aldehídos. Para llevar a cabo el diseño de los catalizadores se identificará el centro activo asociado al mecanismo de reacción específico de cada proceso. Se aplicarán diversas técnicas de síntesis como la precipitación-deposición, co-precipitación, impregnación e intercambio iónico para obtener diferentes sistemas catalíticos con distintas composiciones que cumplan con los requisitos identificados previamente.

Los catalizadores sólidos serán analizados mediante técnicas de caracterización convencionales y avanzadas a fin de comprobar la

efectividad de la metodología sintética empleada y evaluar la evolución del centro activo bajo las condiciones de reacción.

Este estudio de caracterización se desarrollará en paralelo a un estudio cinético lo cual permitirá evaluar la capacidad catalítica de cada uno de los catalizadores sólidos preparados y correlacionarla con la naturaleza de sus centros activos. Con esta información se establecerán mejoras en las condiciones de síntesis y de reacción que posibiliten optimizar el desempeño del catalizador. De forma más específica, los objetivos particulares son:

**Capítulo 3:** Se estudiará la reacción de homoacoplamiento oxidativo de benzoato de metilo para obtener el correspondiente bifenil derivado en ausencia de disolvente empleando únicamente oxígeno molecular como agente oxidante. Se sintetizarán una gama de catalizadores basados en metales nobles soportados sobre diferentes óxidos metálicos y se evaluará su comportamiento catalítico. Se analizará la naturaleza del centro metálico para determinar la especie activa y se optimizarán las condiciones de reacción.

**Capítulo 4:** Se estudiará la preparación de catalizadores competitivos frente a catalizadores actuales para la reacción de hidroformilación de 1-hexeno basados en catalizadores de Ru soportado sobre un material híbrido orgánico-inorgánico. Se explorará la sustitución de ligandos orgánicos complejos empleados a escala industrial por quitosán, un biopolímero de origen animal de bajo impacto ambiental. Se examinará el efecto de la

interacción metal-soporte, más concretamente la interacción Ru-N y se estudiará la formación “in-situ” de la especie activa.

**Capítulo 5:** Se elaborará una estrategia de síntesis que permita preparar catalizadores heterogéneos eficientes, robustos y regioselectivos de Ru para la reacción de hidroformilación de alfa olefinas lineales. Se estudiará el efecto de las condiciones de síntesis y post-tratamiento en la morfología y tamaño de la especie metálica. Se ensayarán diferentes compuestos orgánicos y biopolímeros con el propósito de maximizar las propiedades catalíticas del centro metálico. Se identificará el centro activo y, por último, se evaluará la generalidad de la reacción empleando olefinas de diferente longitud de cadena



## **Capítulo 3**

# **Homoacoplamiento oxidativo de benzoato de metilo catalizado por clústeres de Pd de baja atomicidad**



### 3.1. Introducción

Las estructuras de los compuestos biarílicos pueden ser encontradas fácilmente tanto en productos de origen natural (terpenos, alcaloides, cumarinas, lignanos, flavonoides, taninos...)<sup>1</sup> como artificial (fármacos, tintes, compuestos agroquímicos, intermedios sintéticos, agentes quelantes, polímeros...)<sup>2</sup>. La gran aplicabilidad de estas estructuras ha convertido la síntesis de biarilos mediante la reacción de acoplamiento C-C entre árenos en una reacción de gran interés a nivel sintético<sup>3-6</sup>.

De forma general, una reacción de acoplamiento se puede definir como aquella en la cual dos fragmentos hidrocarbonados son unidos con ayuda de un catalizador dando lugar a una única molécula como producto. Las reacciones de formación de enlaces carbono-carbono son de vital importancia para la síntesis orgánica<sup>7,8</sup>.

Tradicionalmente, las reacciones de acoplamiento C-C son catalizadas por metales de transición y se han llevado a cabo en fase homogénea empleando un haluro de arilo (electrófilo) y un complejo organometálico (nucleófilo) dando lugar a conocidas reacciones de acoplamiento tales como las de Suzuki, Miyaura, Negishi, Stille y Hiyama<sup>9-13</sup>. De entre ellas la reacción de Suzuki conduce a la formación de compuestos biarílicos. Sin embargo, este tipo de acoplamientos, aunque permiten obtener biarilos con altos rendimientos tienen importantes limitaciones. En primer lugar, estas reacciones se llevan a cabo partiendo de arenos preactivados lo cual implica la necesidad de funcionalizar previamente

ambos reactivos y, por tanto, el rango de aplicación de la reacción estará determinada por la complejidad de la ruta sintética necesaria para obtener los reactivos preactivados, así como de la estabilidad de los mismos. En segundo lugar, la activación de los reactivos genera la producción de una gran cantidad de residuos derivados de cada una de las etapas de funcionalización. Con objeto de solucionar estos problemas, surge el concepto de la activación directa de los enlaces C-H ( $sp^2$ ) que permitiría obtener biarilos con una alta eficiencia atómica, empleando únicamente oxígeno como oxidante con agua como único subproducto y sin la necesidad de realizar la preactivación de ninguno de los reactivos de partida lo cual aumentaría considerablemente la eficiencia sintética al eliminar las etapas de síntesis previas<sup>14-16</sup>.

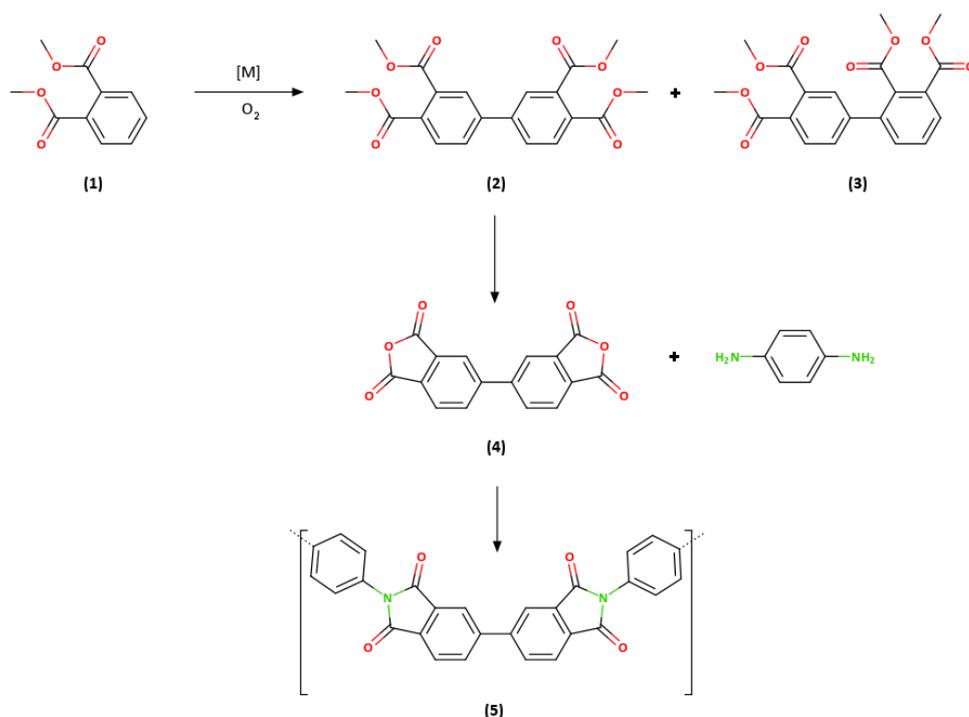
En este caso, a diferencia de la ruta tradicional de síntesis, donde interviene un haluro de arilo como electrófilo y un compuesto organometálico (organobórico) como nucleófilo, la activación directa del enlace C-H implica a dos carbonos nucleofílicos y, en consecuencia, requiere del empleo de un oxidante. Es por ello que a este tipo de reacción también se la conoce como reacción de acoplamiento oxidativo de enlace C-H<sup>16,17</sup>.

Aunque a priori las reacciones de acoplamiento oxidativo C-H/C-H parecen ser la respuesta de la química hacia un futuro más sostenible, esta ruta sintética aún debe evolucionar todavía más para poder competir con la vía tradicional. El primer problema a resolver es que la activación de un enlace C-H, considerado como muy estable requiere de una energía mucho

mayor para ser activado que en el caso de los sustratos funcionalizados y, por ende, de unas condiciones de reacción más exigentes limitando su aplicación industrial<sup>18</sup>. Además, puesto que cada sustrato tiene varios enlaces C-H disponibles para ser activados, el control de la regioselectividad de la reacción resulta extremadamente complejo<sup>19</sup>.

A priori, estos problemas se pueden resolver mediante el empleo de catalizadores heterogéneos que permitan llevar a cabo la reacción de acoplamiento oxidativo a temperaturas más bajas evitando la generación de subproductos y residuos indeseados, con la ventaja adicional de que el empleo de sistemas heterogéneos frente a los catalizadores homogéneos convencionales reduciría el coste de operación al facilitar las etapas de separación, recuperación y regeneración del catalizador.

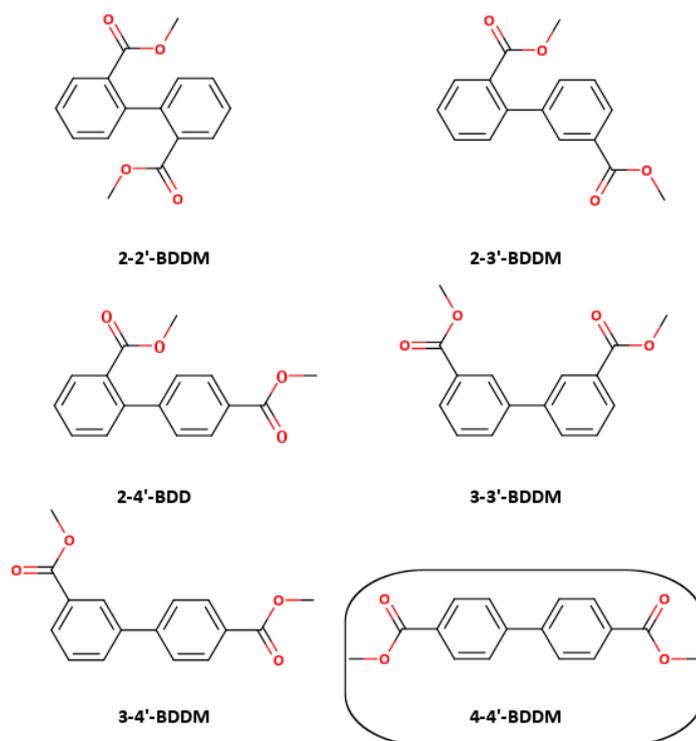
Precisamente este capítulo surge a partir de un proyecto de empresa donde el objetivo era llevar a cabo la reacción de homoacoplamiento oxidativo de benzoato de metilo (BM) para la obtención del correspondiente compuesto biarílico, dado que esta molécula presenta gran interés industrial como sustituto del ftalato de metilo para la obtención de polímeros (Esquema 3.1).



**Esquema 3.1.** Ejemplo de aplicación de ftalato de metilo **(1)** en la producción de polímeros de tipo poliimida **(5)**.

En este contexto el homoacoplamiento oxidativo de BM presenta un desafío mayor que el del ftalato de metilo **(1)** pues este último compuesto contiene dos grupos éster por molécula frente a uno en el caso de BM, lo cual disminuye el número de posibles enlaces que potencialmente pueden ser activados a 4. Además, cuando dos moléculas de ftalato de metilo reaccionan el impedimento estérico de estos grupos limita los posibles productos de la reacción a dos (compuestos **(2)** y **(3)**, esquema 3.1.). Adicionalmente, el empleo de catalizadores con ligandos voluminosos como

la fenantrolina permite obtener regioselectivamente el producto **(2)** debido al impedimento estérico introducido por el propio ligando. En cambio, el BM puede formar hasta 6 regioisómeros diferentes, frente a los dos del ftalato de metilo, de los cuales el 4-4' es el más deseado (figura 3.1).



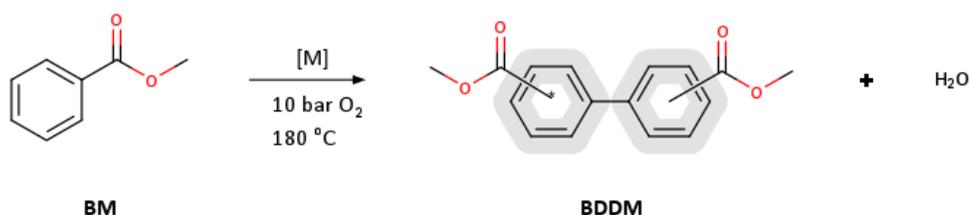
**Figura 3.1.** Posibles regioisómeros obtenidos a partir del homoacoplamiento oxidativo de BM.

Este efecto además, se complica por el hecho de que el propio grupo éster retira carga del anillo aromático produciendo un efecto desactivante y meta director.

Por toda esta serie de dificultades, la regioselectividad inicialmente se relegó a un segundo plano y la investigación se centró en la desafiante tarea de activar el éster BM para realizar el homoacoplamiento del mismo en ausencia de disolvente, empleando oxígeno molecular como único oxidante en presencia de un catalizador metálico soportado. A nivel de catalizador, se estudió el efecto de la interacción metal-soporte, así como las propiedades del centro metálico y las condiciones de reacción.

### 3.2. Discusión de los resultados

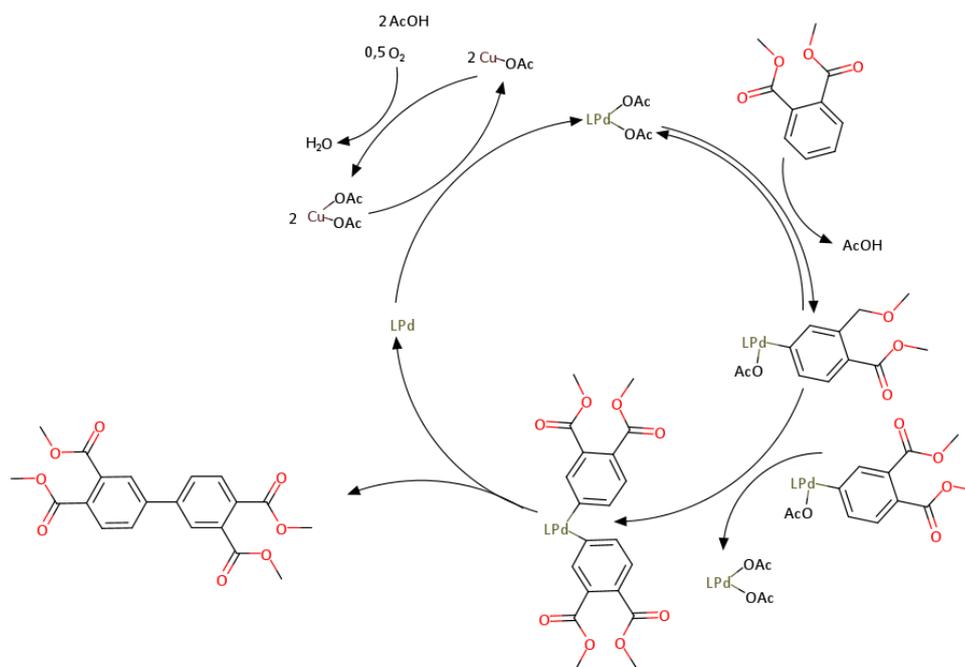
Así pues, se estudió la reacción de homoacoplamiento oxidativo de benzoato de metilo (BM) en ausencia de disolvente y empleando únicamente oxígeno molecular y un catalizador metálico soportado con objeto de obtener el derivado biarílico (BDDM) tal como se representa en el esquema 3.1.



**Esquema 3.1.** Representación esquemática de la reacción de homoacoplamiento oxidativo de benzoato de metilo (BM) para la obtención del compuesto biarílico BDDM.

Para abordar este estudio se tuvo en cuenta que en la bibliografía ya se había descrito que ciertos complejos de Pd(II), eran capaces de

interactuar con enlaces de tipo  $sp^2C-H$  debido a su acidez Lewis dando lugar a la formación de un nuevo enlace  $sp^2C-Pd(II)$ . Particularmente interesante en el caso del paladio es la reacción patentada por UBE en 1980<sup>20</sup> donde se realiza el homoacoplamiento oxidativo de ftalato de metilo en ausencia de disolvente empleando  $Pd(OAc)_2$  y  $Cu(OAc)_2$  en presencia de fenantrolina cuyo mecanismo ha sido recientemente elucidado<sup>21</sup> y se muestra en la figura 3.2.



**Figura 3.2.** Posible mecanismo de reacción propuesto para la reacción de homoacoplamiento oxidativo de ftalato de metilo empleando sales de Pd y Cu en presencia de fenantrolina (L).

De acuerdo con el mecanismo expuesto en la figura 3.2, la fenantrolina (L) interacciona con  $\text{Pd}(\text{OAc})_2$  formando el complejo  $\text{Pd}(\text{OAc})_2\text{L}$  el cual realiza el homoacoplamiento de ftalato de metilo, mientras que el Cu interviene para regenerar el catalizador  $[\text{PdL}]$ , el cual es oxidado por dos equivalentes de  $\text{Cu}(\text{OAc})_2$  dando lugar al complejo inicial  $[\text{Pd}(\text{OAc})_2\text{L}]$ . Es importante indicar que esta misma reacción catalizada por el binomio Pd/Cu se sigue empleando en la actualidad para la producción de precursores de poliimidias a escala industrial a pesar de tener un rendimiento menor al 10% al producto deseado<sup>22-24</sup>.

Este proceso electrofílico sería similar al descrito por Fujiwara y Moritani<sup>25</sup> o Tokunaga<sup>26</sup> en el caso del oro. Así pues, en base a esta información se decidió preparar catalizadores de Au y Pd soportados sobre diferentes materiales empleando diferentes estrategias de síntesis con objeto de favorecer la presencia de acidez Lewis en el centro metálico. Para ello se emplearon básicamente dos estrategias diferentes: a) modificación de la interacción metal-soporte y b) formación de aleaciones para obtener centros bimetálicos. La preparación de todos los catalizadores se detalla en el punto 3.4.1 del procedimiento experimental con el contenido en peso de metal entre paréntesis.

### ***1. Catalizadores de Au soportados en óxidos***

En base a los resultados de la bibliografía<sup>26</sup> se sintetizaron una serie de catalizadores de Au soportado sobre distintos óxidos ( $\text{Au}(12,90\%)/\text{Co}_3\text{O}_4$

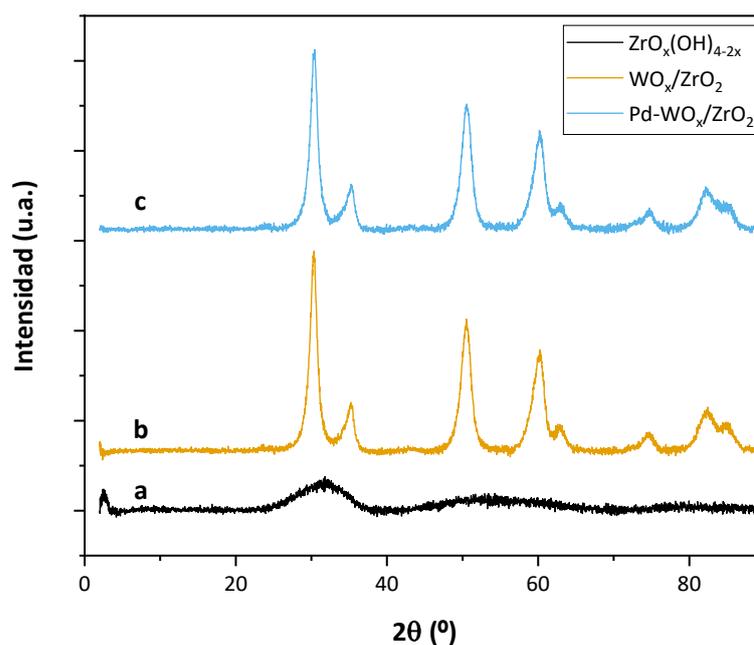
y Au(0,72%)/TiO<sub>2</sub>) los cuales se emplearon como referencia ya que ya habían demostrado ser capaces de realizar el homoacoplamiento oxidativo de ftalato de metilo en presencia de ácido acético. Adicionalmente el catalizador Au(0,72%)/TiO<sub>2</sub> se dopó al 0,06% con Pd. Los catalizadores bimetalicos se caracterizan por presentar propiedades electrónicas diferentes a los monometalicos.

## 2. Catalizadores de Pd soportados sobre el óxido WO<sub>x</sub>/ZrO<sub>2</sub>

Este tipo de catalizadores se prepararon teniendo en cuenta el efecto de la interacción Pd-W el cual ya había sido ampliamente estudiado en varios artículos<sup>27-30</sup>. En este caso se ha descrito que la adición de óxido de tungsteno en bajas concentraciones genera especies WO<sub>x</sub><sup>31-34</sup> que pueden interactuar con el centro metálico de Pd al actuar como centros Lewis. En cambio, si se aumenta la cantidad de W de forma que se supere una cobertura de 8 átomos de W/nm<sup>2</sup> tiene lugar la formación de nanopartículas de óxido de tungsteno con elevada acidez Brønsted.

Los clústeres de óxido de tungsteno, WO<sub>x</sub>, pueden interactuar con las especies de Pd dando lugar a una transferencia de carga electrónica entre el Pd y el W, modificando de esta manera la acidez Lewis del centro metálico en el catalizador Pd/WO<sub>x</sub>-ZrO<sub>2</sub> con respecto a ZrO<sub>2</sub> sin dopar<sup>27</sup>. En este contexto se eligió una carga de W que permitiera obtener únicamente especies WO<sub>x</sub>.

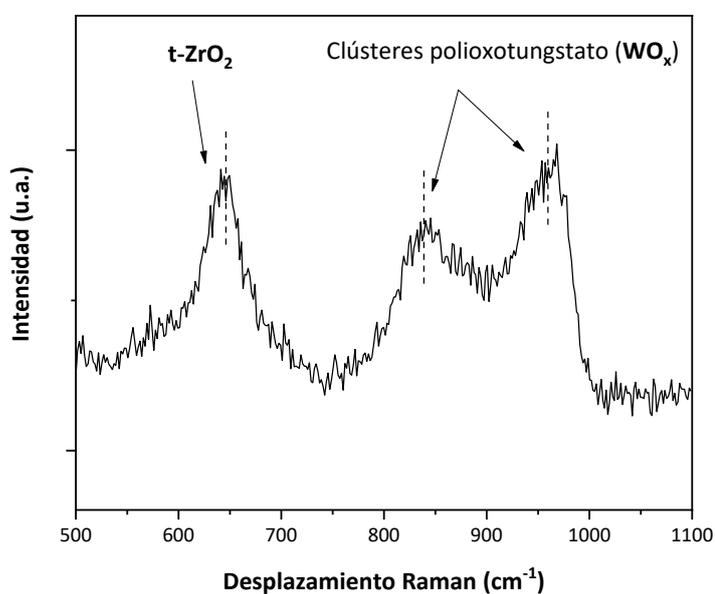
Por otra parte, a fin de detectar la posible presencia de  $WO_3$  se registraron los espectros de difracción de rayos-X del sólido durante las diferentes etapas de síntesis (figura 3.3).



**Figura 3.3.** Espectro de difracción de rayos-X para el soporte antes de calcinar, **(a)**  $ZrO_x(OH)_{4-2x}$ , después de impregnar con W y calcinar, **(b)**  $WO_x/ZrO_2$ , y tras la incorporación del Pd, **(c)**  $Pd-WO_x/ZrO_2$

Como se puede observar en la figura 3.3, los difractogramas obtenidos en las distintas etapas de síntesis mostraron únicamente la formación de la fase tetragonal del  $ZrO_2$  sin presencia de los patrones de difracción correspondientes a  $WO_3$ .

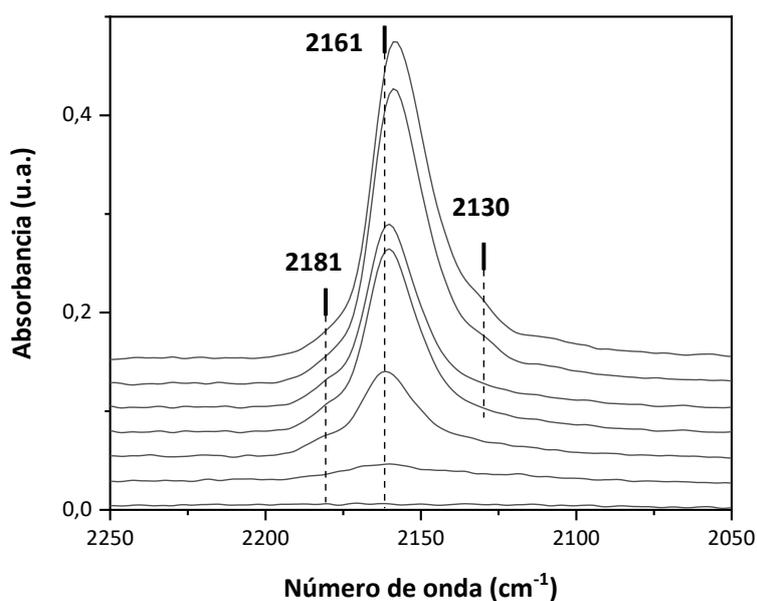
Puesto que la técnica de difracción de rayos-X podría no ser lo suficientemente sensible para detectar la formación de pequeños dominios de  $\text{WO}_3$  se decidió confirmar que la única especie soportada eran las especies de  $\text{WO}_x$  recurriendo a la espectroscopia Raman la cual presenta una elevada sensibilidad para detectar estas especies. El espectro del catalizador  $0,5\% \text{Pd-WO}_x(13\%)/\text{ZrO}_2$  se muestra en la figura 3.4



**Figura 3.4.** Espectro Raman para el catalizador  $\text{Pd}(0,5\%)/\text{WO}_x(13\%)-\text{ZrO}_2$ .

Efectivamente, la ausencia de bandas a desplazamientos Raman de  $717$  y  $805 \text{ cm}^{-1}$  en la figura 3.5 demuestra que no tiene lugar la formación de la fase cristalina  $\text{WO}_3$  siendo las únicas bandas presentes la asociada a  $\text{ZrO}_2$  tetragonal,  $646 \text{ cm}^{-1}$ , y a las especies  $\text{WO}_x$   $836$  y  $990 \text{ cm}^{-1}$  lo cual confirma que las únicas especies presentes son de tipo polioxotungstato  $\text{WO}_x$ .

Finalmente, se analizó la interacción del soporte con Pd mediante espectroscopia infrarroja de adsorción empleando CO como molécula sonda para determinar cualitativamente la acidez de Lewis del Pd (figura 3.5).

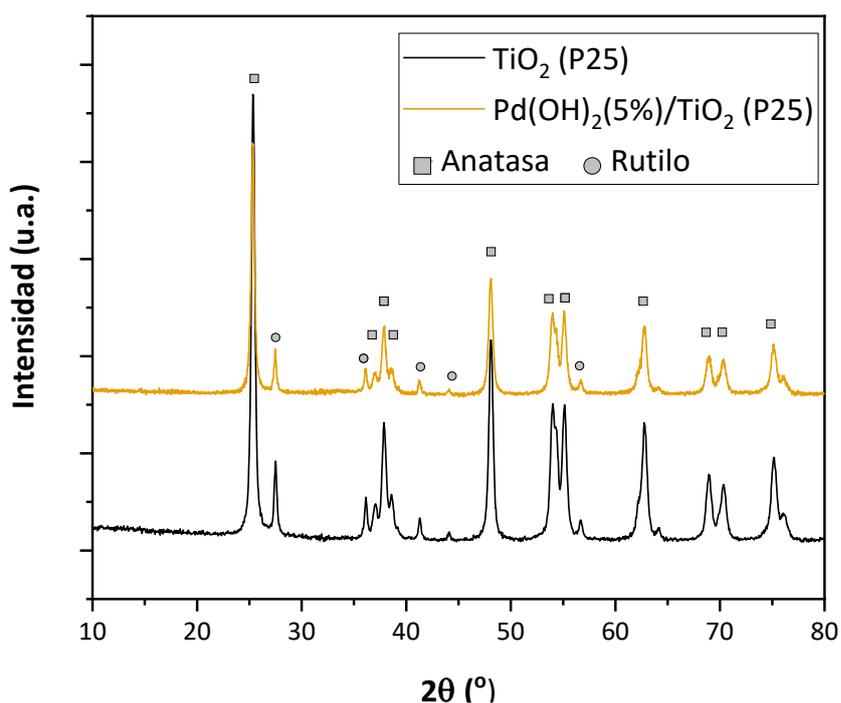


**Figura 3.6.** Espectro de infrarrojo empleando CO como molécula sonda para el catalizador Pd(0,5%)/WO<sub>x</sub>(13%)-ZrO<sub>2</sub>.

En la figura 3.6 se pueden distinguir dos bandas 2181 y 2161 cm<sup>-1</sup> las cuales se corresponden con centros ácidos de Lewis<sup>35</sup> debidos a insaturaciones de Zr<sup>4+</sup> seguido de una banda a 2130 cm<sup>-1</sup> que se pueden asociar a Pd<sup>+</sup>.

### 3. Catalizadores de $\text{Pd}(\text{OH})_2$ sobre óxidos

El catalizador de Pearlman basado en  $\text{Pd}(\text{OH})_2$  soportado sobre carbón ha sido descrito en la bibliografía como un buen catalizador para las reacciones de acoplamiento<sup>36</sup>. Por este motivo se seleccionó el  $\text{Pd}(\text{OH})_2$  como candidato y se sintetizó mediante precipitación-deposición sobre  $\text{TiO}_2$ -P25 (compuesto por una mezcla de dos fases: 80% anatasa y 20% rutilo). A fin de determinar si la estructura del  $\text{TiO}_2$  se mantenía durante las condiciones de síntesis se analizó su estructura mediante difracción de rayos-X antes y después del proceso de deposición (figura 3.7).



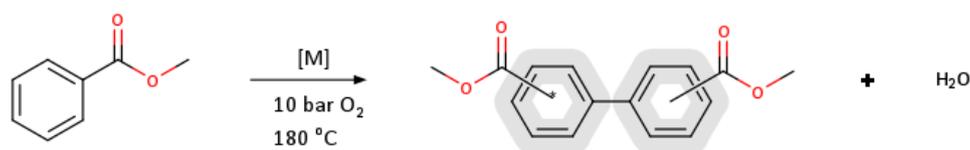
**Figura 3.7.** Espectro de difracción del soporte  $\text{TiO}_2$  antes y después de la incorporación de  $\text{Pd}(\text{OH})_2$

Los espectros incluidos en la figura 3.7 muestran la ausencia de patrones de difracción asociados al Pd indicando que los dominios cristalinos de este metal son pequeños. Además, la estructura y composición del óxido empleado como soporte permanece invariable tras el proceso de deposición lo cual demuestra que la estructura de TiO<sub>2</sub> permanece inalterada tras el proceso de incorporación del Pd.

### **3.2.1. Resultados catalíticos**

Una vez seleccionados los catalizadores a emplear se llevó a cabo el homoacoplamiento de BM. En este caso, para determinar la actividad y selectividad de los catalizadores se determinó la conversión (C), rendimiento (R) y selectividad (S) considerando todos los regioisómeros determinados por cromatografía de gases e identificados mediante espectroscopia de masas. Con estos datos se calcularon los parámetros catalíticos teniendo en cuenta que 1 mmol de producto corresponde a la transformación de 2 mmoles de reactivo: 1) TON (TurnOver Number) como los mmoles de todos los regioisómeros obtenidos/ mol de metal soportado y 2) TOF (TurnOver Frequency) como velocidad inicial de formación de BDDM/mmol de metal soportado. Los moles de Pd soportado se determinaron en todos los casos mediante ICP-AES. Los resultados obtenidos con esta serie de catalizadores se resumen en la tabla 3.1.

**Tabla 3.1.** Estudio previo de catalizadores para el homoacoplamiento oxidativo de BM empleando O<sub>2</sub> como oxidante<sup>[a]</sup>.



#	BM	BDDM					
	Catalizador	Metal (%mol)	C <sup>[b]</sup> (%)	R <sup>[b]</sup> (%)	S <sup>[b]</sup> (%)	TON <sup>[c]</sup> (-)	TOF <sup>[d]</sup> (h <sup>-1</sup> )
1	Au(0,72%)/TiO <sub>2</sub>	0,01	13	1	9	152	0,9
2	Au(0,72%)-Pd(0,06%)/TiO <sub>2</sub>	0,01	12	1	7	113	0,4
3	Au(12,90%)/Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	0,37	57	1	1	2	0,1
4	Pd(0,50%)/WO <sub>x</sub> (19%)-ZrO <sub>2</sub> <sup>[e]</sup>	0,02	16	1	6	53	2,7
5	Pd(0,50%)/WO <sub>x</sub> (13%)-ZrO <sub>2</sub> <sup>[f]</sup>	0,01	24	1	2	42	0,7
6	Pd(0,50%)/WO <sub>x</sub> (13%)-ZrO <sub>2</sub> <sup>[g]</sup>	0,02	13	2	14	98	7,6
7	<b>Pd(OH)<sub>2</sub>(5%)/TiO<sub>2</sub></b>	<b>0,37</b>	<b>10</b>	<b>8</b>	<b>83</b>	<b>23</b>	<b>0,2</b>
8	Pd(OH) <sub>2</sub> (0,5%)/TiO <sub>2</sub>	0,03	24	2	7	57	0,6

**[a]** Condiciones de reacción: 7,35 mmol de BM, catalizador, 180 °C, P<sub>O<sub>2</sub></sub>=10 bar, 24 h; **[b]** Conversión (C), rendimiento (R) y selectividad (S) calculada considerando todo los regioisómeros determinado a partir de CG; **[c]** TON: calculado como mol de BDDM/mol de metal soportado; **[d]** TOF: calculado como velocidad inicial de formación de BDDM /mol de metal soportado. **[e]** Co-precipitación con PVA, **[f]** Co-precipitación con PVA y posterior calcinación **[g]** impregnación a volumen de poro y calcinación.

Tal como se observa en la tabla 3.1, exceptuando el caso del catalizador **Pd(OH)<sub>2</sub>(5%)/TiO<sub>2</sub>**, la mayoría de catalizadores mono y bimetalicos de Au y Pd preparados mostraron una selectividad muy baja hacia la obtención del producto de acoplamiento BDDM.

Ello se debe fundamentalmente a que la reacción de hidrólisis del éster de partida BM compite con la reacción de acoplamiento C-C para formar en este caso ácido benzoico (AB) como producto mayoritario.

A continuación, detallaremos algunos aspectos más característicos de cada grupo de catalizadores

1. En la serie de catalizadores de Au soportado destaca el caso del Au soportado sobre  $\text{TiO}_2$ , Au (0,72%)/ $\text{TiO}_2$  (entrada 1, tabla 3.1), el cual se caracteriza por tener el mayor valor de turnover, de todos los catalizadores probados (TON: 152), aunque con unos valores de selectividad bajos cercanos al 10%.

2. Los catalizadores de Pd soportados sobre el óxido mixto  $\text{WO}_x\text{-ZrO}_2$ , i.e. Pd(0,50%)/ $\text{WO}_x(13\%)\text{-ZrO}_2$ , presentaron una mayor velocidad inicial para la formación de BDDM llegando a obtenerse un TOF de  $7,6 \text{ h}^{-1}$  (entrada 6, tabla 3.1) aunque con selectividades que no superaron el 14% (entrada 4-6, tabla 3.1). Desafortunadamente la incorporación de especies de W también implica la formación de nuevos centros insaturados de  $\text{Zr}^{4+}$  los cuales actúan como centros ácidos tal como se ha mencionado anteriormente contribuyendo a la hidrólisis del éster y dando lugar a la formación de ácido benzoico, AB, como producto mayoritario de la reacción.

3. Dentro de la serie de catalizadores de Pd destaca el caso de **Pd(OH)<sub>2</sub>(5%)/TiO<sub>2</sub>** con el cual se obtiene la mejor selectividad hacia el producto deseado (entrada 7, tabla 3.1). En base a las condiciones de síntesis

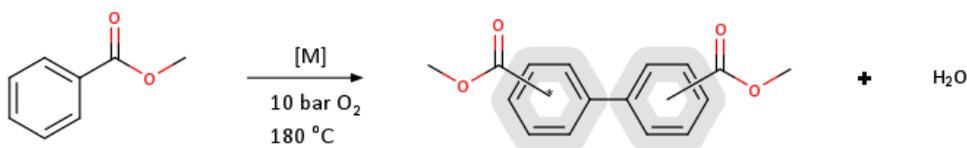
empleadas en este catalizador, el Pd se encuentra en forma de Pd(OH)<sub>2</sub> a diferencia de los catalizadores de Pd de forma que al ser depositado sobre TiO<sub>2</sub> se consigue un 83 % de selectividad hacia el producto de acoplamiento BDDM, aunque con resultados bajos de actividad. Se estudió el efecto de la carga metálica del Pd (0,5 y 5 %) en la actividad catalítica del Pd.

Se comprobó que una disminución de la carga metálica de 5 % al 0,5 % (entradas 7 y 8, tabla 3.1) afectaba significativamente a la selectividad, la cual disminuía desde un valor de 83% al 7%, a cambio de un incremento en la actividad catalítica.

### **3.2.2. Identificación del centro activo**

Tomando el catalizador más prometedor de los reportados hasta el momento, una segunda parte de nuestro estudio se centró en la modificación de la naturaleza de las especies de Pd mediante pre-tratamientos controlados. En este sentido se llevaron a cabo una serie de tratamientos térmicos de activación sobre el catalizador, Pd(OH)<sub>2</sub>(5%)/TiO<sub>2</sub>. Los resultados obtenidos se muestran en la tabla 3.2.

**Tabla 3.2.** Influencia de los diferentes tratamientos térmicos sobre la actividad catalítica del Pd(OH)<sub>2</sub>(5%)/TiO<sub>2</sub> en la reacción de formación de bifenilo BDDM<sup>[a]</sup>.



BM		BDDM				
#	Tratamiento ex-situ	C <sup>[b]</sup> (%)	R <sup>[b]</sup> (%)	S <sup>[b]</sup> (%)	TON <sup>[c]</sup> (-)	TOF <sup>[d]</sup> (h <sup>-1</sup> )
1	Secado <sup>[e]</sup>	10	8	83	23	0,19
2	Reducción <sup>[e,f]</sup>	n.d.	n.d	-	-	-
3	Calcinación <sup>[e,g]</sup>	2	0	0	-	-

**[a]** Condiciones de reacción: 7,35 mmol de BM, catalizador, 180 °C, P<sub>O2</sub>=10 bar, 24 h; **[b]** Conversión (C), rendimiento (R) y selectividad (S) calculada considerando todo los regioisómeros determinado a partir de CG; **[c]** TON: calculado como mol de BDDM/mol de metal soportado; **[d]** TOF: calculado como velocidad inicial de formación de BDDM /mol de metal soportado **[e]** Tras filtrar el catalizador se seca a 80 °C en estufa 12 h. **[f]** Reducción en flujo de H<sub>2</sub> a 300 °C durante 4h **[g]** calcinación en aire a 300 °C durante 4 h.

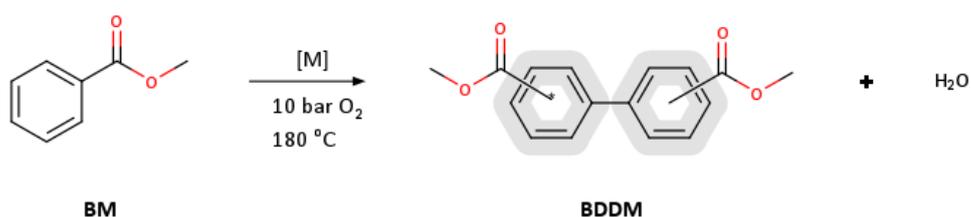
Los resultados incluidos en la tabla 3.2, mostraron claramente como el catalizador perdía su actividad catalítica después de ser sometido tanto a un tratamiento de reducción (entrada 2, tabla 3.2) como a uno de oxidación (entrada 3, tabla 3.2) a una temperatura de 300 °C. Estos datos sugerían que la modificación de la especie inicial de Pd(OH)<sub>2</sub> mediante reducción hasta paladio metálico (Pd<sup>0</sup>) así como su la transformación de la especie Pd<sup>2+</sup> (i.e. PdO), conducían a la formación de especies que no son catalíticamente activas en la reacción estudiada.

A partir de este estudio se pudo concluir que la deshidratación de la superficie del catalizador debía llevarse a cabo en condiciones controladas de forma que éstas no influyeran drásticamente sobre la naturaleza de la especie inicial. Este proceso de activación es, a priori, difícil de conseguir puesto las especies de Pd se encuentran en forma de hidróxido de Pd<sup>2+</sup>, por lo que se espera que sean fácilmente modificables debido a las condiciones de activación. La labilidad de estas especies se puede explicar a partir de su estabilidad termodinámica, esto es, la energía libre de Gibbs asociada al proceso de dehidroxilación del Pd(OH)<sub>2</sub>. Para calcular esta energía es importante recordar el proceso de precipitación-deposición en el cual, el HCl da como resultado la disolución del PdCl<sub>2</sub> como aniones<sup>37</sup> de PdCl<sub>4</sub><sup>2-</sup> que reaccionarán de forma paulatina a medida que se adicione la base, NaOH, formando complejos [Pd(OH)<sub>2</sub>]<sub>n</sub><sup>38</sup> los cuales se anclarán a la superficie del TiO<sub>2</sub> como Pd(OH)<sub>2</sub>. Empleando los valores de entropía y entalpía descritos en la literatura<sup>39,40</sup> se puede obtener un valor de energía libre de Gibbs de -9,23 kJ/mol para la reacción de dehidroxilación de Pd(OH)<sub>2</sub> hacia PdO a una temperatura de 25 °C lo cual indica la formación de PdO, más estable, se verá favorecido por la severidad de las condiciones de activación.

Dado que el catalizador obtenido por secado a 80 °C, es el que presenta los mejores resultados catalíticos (entrada 1, Tabla 3.2), se llevaron a cabo varios procesos de post activación in situ de forma controlada. En primer lugar, la aplicación de vacío constante variando la duración del tratamiento y, en segundo lugar, un procedimiento más suave, consistente

en ciclos de vacío a temperatura moderada seguidos de calentamiento en atmósfera inerte de N<sub>2</sub> a una temperatura superior. El efecto de esta activación in-situ sobre los resultados catalíticos se muestra en la tabla 3.3:

**Tabla 3.3.** Influencia de los diferentes tratamientos térmicos sobre la actividad catalítica del Pd(OH)<sub>2</sub>(5%)/TiO<sub>2</sub> en la reacción de formación de bifenilo, BDDM<sup>[a]</sup>.



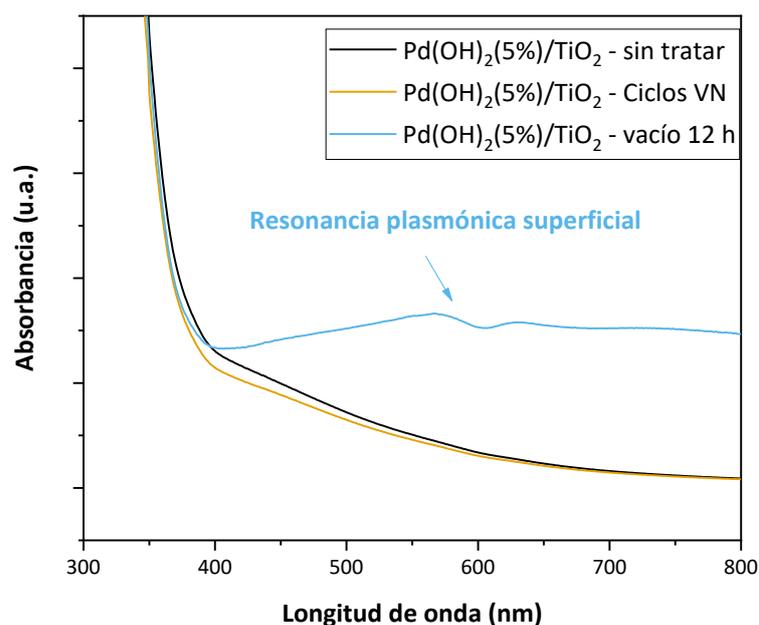
#	Tratamiento ex-situ	Activación in-situ	C <sup>[b]</sup> (%)	R <sup>[b]</sup> (%)	S <sup>[b]</sup> (%)	TON <sup>[c]</sup> (-)	TOF <sup>[d]</sup> (h <sup>-1</sup> )
1		-	10	8	83	23	0,19
2	<b>Secado<sup>[e]</sup></b>	Vacío (70 °C, 40 min)	12	7	61	21	0,15
3		<b>Ciclos de vacío-N<sub>2</sub><sup>[f]</sup></b>	<b>18</b>	<b>15</b>	<b>81</b>	<b>44</b>	<b>0,27</b>
4		Vacío (120 °C, 10 h)	3	0,3	9	3	-

**[a]** Condiciones de reacción: 7,35 mmol de BM, catalizador, 180 °C, P<sub>O2</sub>=10 bar, 24 h; **[b]** Conversión (C), rendimiento (R) y selectividad (S) calculada considerando todo los regioisómeros determinado a partir de CG; **[c]** TON: calculado como mol de BDDM/mol de metal soportado; **[d]** TOF: calculado como velocidad inicial de formación de BDDM /mol de metal soportado **[e]** Tras filtrar el catalizador se seca a 80 °C en estufa 12 h. **[f]** Se realizan tres ciclos que se componen de dos etapas, una etapa de vacío a 70 °C durante 40 minutos seguido de un calentamiento bajo atmósfera de nitrógeno (4,5 bar) hasta 120 °C durante 1 h.

Tal como se desprende de los resultados incluidos en la tabla 3.3 el tratamiento mediante ciclos de vacío-nitrógeno (entrada 3, tabla 3.3) resultó en un incremento significativo de la actividad catalítica. En contraposición,

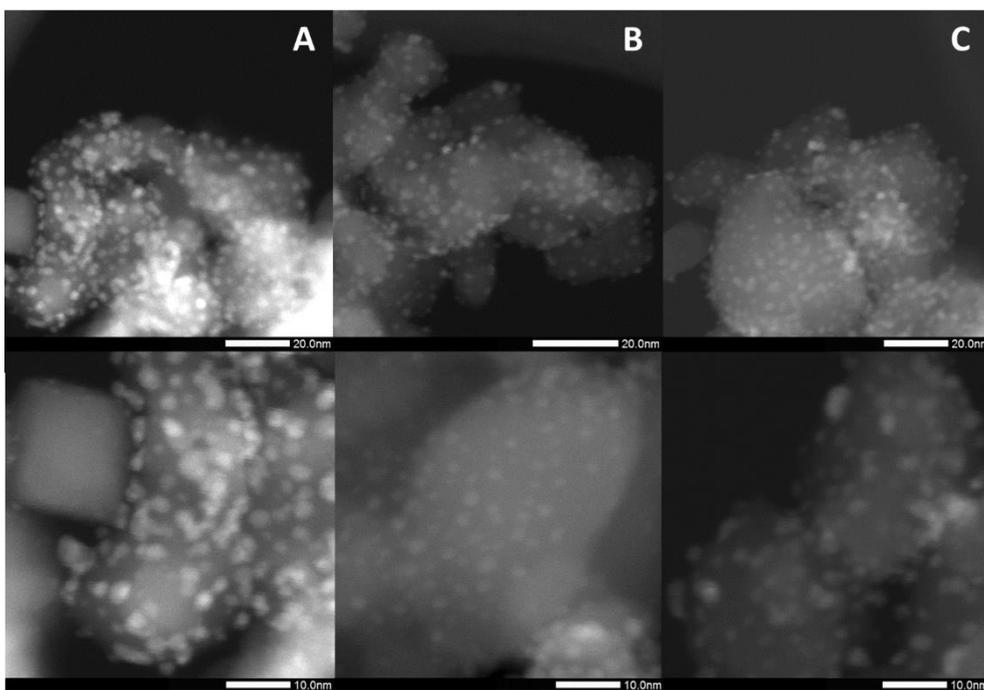
los tratamientos térmicos con vacío no generaron un efecto positivo en el catalizador llegando incluso a desactivarse por completo si se realizaba un tratamiento prolongado a 120 °C (entrada 4, tabla 3.3).

Puesto que los catalizadores experimentaron un cambio de color pasando de marrón para los tratamientos más suaves, vacío a baja temperatura y ciclos de vacío y N<sub>2</sub> (entradas 2 y 3, tabla 3.3), a negro en el caso del vacío a 120 °C (entrada 4 tabla 3.3) se realizó un análisis de reflectancia difusa UV-Vis de los sólidos para estudiar este fenómeno (figura 3.8).



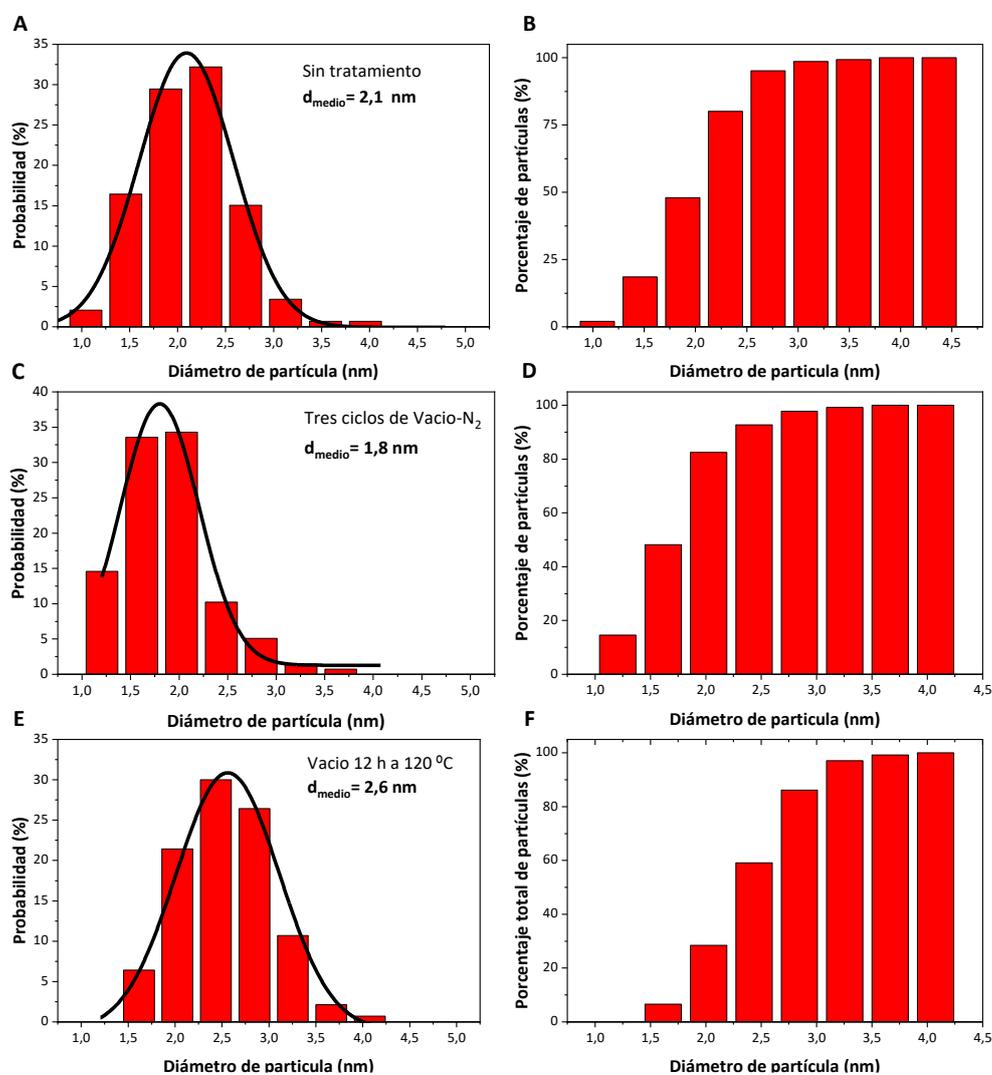
**Figura 3.8.** Espectro de reflectancia difusa UV-Vis para el catalizador Pd(OH)<sub>2</sub>(5%)/TiO<sub>2</sub> tras los tratamientos térmicos de activación.

Se puede comprobar cómo tras el ciclo de vacío de 12 h el catalizador presenta una absorbancia mucho mayor en la zona entre 400 y 800 nm que la de los catalizadores activados en condiciones más suaves, la cual se relaciona con la aparición de la banda de plasmón superficial del Pd<sup>41</sup> indicando que en estas condiciones de activación tiene lugar la aglomeración de las especies de Pd lo cual podría ser la causa de la pérdida de actividad. Para confirmar este resultado se llevó a cabo un análisis mediante microscopia de transmisión electrónica de los catalizadores que se muestra en la figura 3.9.



**Figura 3.8.** Imágenes representativas del catalizador 5%Pd(OH)<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub>: **(A)** sin activar, **(B)** Ciclos de vacío-N<sub>2</sub> y **(C)** vacío 12 h a 120 °C a baja (20 nm, superior) y alta (10 nm, inferior) magnificación.

A partir de estas imágenes se puede inferir claramente como el tratamiento mediante ciclos de vacío-nitrógeno (figura 3.8.B) promueve una mejor dispersión de las partículas metálicas. Para determinar el efecto en el tamaño de las mismas se midieron más de 200 nanopartículas cuya distribución de tamaños se muestra figura 3.9.



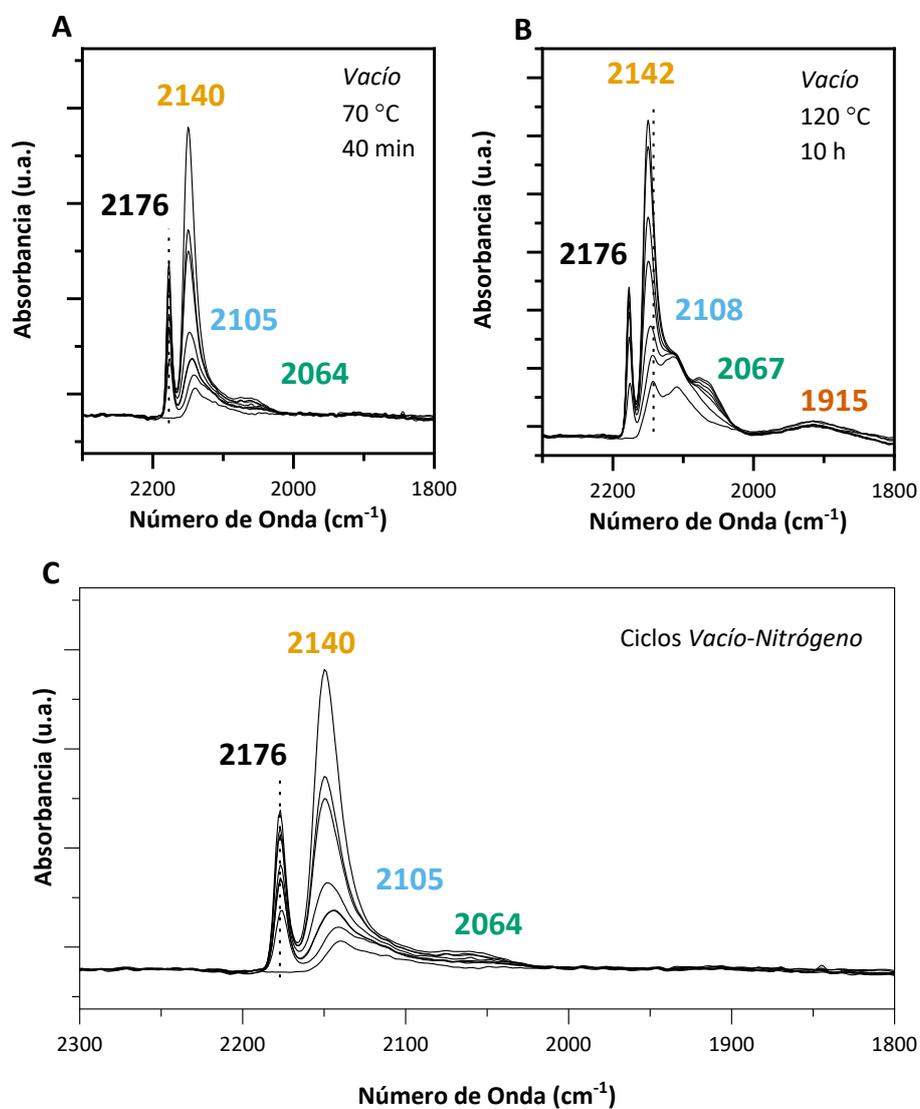
**Figura 3.9.** Distribución del tamaño de partícula (izquierda) y acumulada (derecha) para los catalizadores  $\text{Pd}(\text{OH})_2(5\%)/\text{TiO}_2$ : **(A, B)** sin activar, **(C, D)** Ciclos de vacío- $\text{N}_2$  y **(E, F)** vacío 12 h a  $120 \text{ }^\circ\text{C}$ .

Como se esperaba, el catalizador activado en vacío durante 12 h a  $120 \text{ }^\circ\text{C}$  (figura 3.9.E y F) tenía un tamaño medio de partículas de  $2,57 \text{ nm}$ ,

superior al catalizador sin tratar de 2,1 nm (figura 3.9.A y B). Curiosamente el catalizador preparado con ciclos de vacío-N<sub>2</sub> (figura 3.9.C y D) mostró un tamaño medio de partícula de 1,8 nm menor incluso al del catalizador sin tratar, con una contribución más importante de los tamaños de partícula inferiores a 1,5 nm.

Tratando de correlacionar estos resultados con lo observado en los ensayos catalíticos, estos parecen indicar que las partículas de menor tamaño serían las más activas.

Para determinar las características electrónicas de las especies soportadas y estudiar la evolución del centro metálico durante las etapas de vacío se empleó espectroscopia infrarroja empleando CO como molécula sonda. Estos espectros se muestran a continuación en la figura 3.10.



**Figura 3.10.** Espectros de infrarrojo obtenidos empleando CO como molécula sonda aplicando diferentes métodos de activación del catalizador de Pd(OH)<sub>2</sub>(5%)/TiO<sub>2</sub>. **(A)** Activación mediante vacío a 70 °C durante 40 minutos, **(B)** Activación mediante vacío a 120 °C durante 10 h y **(C)** Activación mediante tres ciclos de dos etapas, una etapa de vacío a 70 °C durante 40 minutos seguido de un calentamiento bajo atmósfera de nitrógeno (4,5 bar) hasta 120 °C durante 1 h.

Como se puede observar en la figura 3.10, la interacción del CO con centros metálicos y/o centros de acidez Lewis da lugar a una serie de bandas IR características en la región del espectro IR entre  $2200\text{ cm}^{-1}$  y  $2000\text{ cm}^{-1}$  asociadas a la vibración del enlace ( $\text{C}\equiv\text{O}$ ). En primer lugar, la banda IR a  $2176\text{ cm}^{-1}$  se puede atribuir a la interacción de CO con los centros ácidos de Lewis de tipo  $\text{Ti}^{4+}$  <sup>42-44</sup>. En segundo lugar, aparece una banda intensa aproximadamente a  $2140\text{ cm}^{-1}$  que se atribuye a la formación de complejos  $\text{Pd}^{2+}$ -CO correspondiente al hidróxido de paladio<sup>45-47</sup>. A continuación, se distingue un hombro a  $2105\text{ cm}^{-1}$  que en la literatura se identifica con especies  $\text{Pd}^{+}$ -CO<sup>48,49</sup>, o  $\text{Pd}^{\delta+}$ -CO donde el Pd presenta cierta densidad electrónica positiva asociado por ejemplo a los puntos de interfaz metal-soporte. Por último, la banda a  $2064\text{ cm}^{-1}$  es propia de la interacción de CO especies de  $\text{Pd}^0$  demostrando la existencia de paladio metálico<sup>50,51</sup>. En concreto en la figura 3.10.A se observa como la activación en condiciones de vacío suaves ( $70\text{ }^{\circ}\text{C}$  durante 40 min) da lugar a una reducción parcial de las especies de  $\text{Pd}^{2+}$  a  $\text{Pd}^0$  ( $2064\text{ cm}^{-1}$ ) junto con ciertas especies  $\text{Pd}^{+/\delta+}$  ( $2105\text{ cm}^{-1}$ ). Esto indica que, la reducción de  $\text{Pd}^{2+}$  a  $\text{Pd}^0$  tiene gran tendencia a producirse aun en condiciones suaves de activación.

De forma similar, cuando se aplican condiciones de vacío más severas ( $120\text{ }^{\circ}\text{C}$  durante 10 h, figura 3.10.B) la intensidad relativa del hombro correspondiente a las especies de paladio reducido ( $\text{Pd}^0$ ,  $2067\text{ cm}^{-1}$ ) aumenta significativamente con respecto a la activación en condiciones de vacío suaves. Se observa también como durante el proceso de reducción se

forman especies intermedias parcialmente reducidas ( $\text{Pd}^{+/\delta+}$ ,  $2108\text{ cm}^{-1}$ ) así como la aparición de una banda a  $1915\text{ cm}^{-1}$  exclusiva de este pretratamiento que se puede relacionar con CO adsorbido sobre  $\text{Pd}(111)$ <sup>52-54</sup> indicando un mayor tamaño de partícula en estos catalizadores<sup>55,56</sup> coincidiendo con lo observado mediante UV-Vis y TEM. Es interesante resaltar que cuando se emplea el procedimiento de activación de ciclos de vacío-nitrógeno se favorece la formación de especies  $\text{Pd}^{\delta+}$  (figura 3.10.C), frente a especies  $\text{Pd}^0$ .

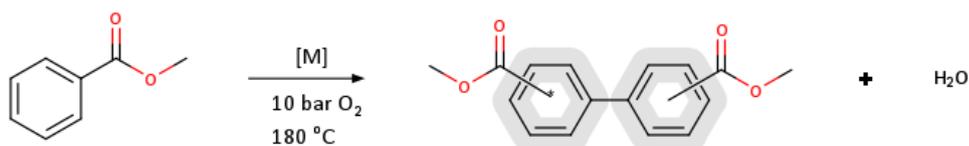
Tratando de correlacionar los resultados espectroscópicos de la figura 3.10 con los resultados catalíticos mostrados en las tablas 3.2 y 3.3 se puede concluir que las especies de  $\text{Pd}^0$  no son catalíticamente activas ya que su aparición afecta negativamente al rendimiento y selectividad de la reacción al favorecer además la formación de ácido benzoico, AB, y disminuir por ello la selectividad hacia el derivado biarílico (entrada 2, tabla 3.2 y entrada 4, tabla 3.3)

En cambio, tanto las especies de paladio  $\text{Pd}^{2+}$  (entrada 3, tabla 3.2) como  $\text{Pd}^{\delta+}$  (entrada 3, tabla 3.3) presentan actividad catalítica, aunque estas últimas demuestran una actividad catalítica y selectividad superiores debido al menor tamaño de partícula. Resultado que explicaría también la mayor actividad catalítica observada inicialmente en el catalizador de  $\text{Pd}(0,5\%)/\text{WO}_x(13\%)-\text{ZrO}_2$  (entrada 6, tabla 3.1)

A continuación, se llevó a cabo un estudio soportando  $\text{Pd}(\text{OH})_2$  sobre diferentes materiales con objeto de dilucidar el papel ejercido por el soporte

sobre la estabilidad de las especies de Pd. Los datos catalíticos resumidos de este estudio se muestran en la tabla 3.4.

**Tabla 3.4.** Datos de actividad catalítica de catalizadores de Pd(OH)<sub>2</sub> soportado activados mediante ciclos de vacío-N<sub>2</sub> en la reacción de formación de BDDM<sup>[a]</sup>.



#	Catalizador	BDDM				
		C <sup>[b]</sup> (%)	R <sup>[b]</sup> (%)	S <sup>[b]</sup> (%)	TON <sup>[c]</sup> (-)	TOF <sup>[d]</sup> (h <sup>-1</sup> )
1	Pd(OH) <sub>2</sub> (5%)/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3,3	2,6	79,8	7	0,09
2	Pd(OH) <sub>2</sub> (5%)/MgO	2,2	0,6	100,0	2	0,02
3	Pd(OH) <sub>2</sub> (5%)/SiO <sub>2</sub>	n.d.	n.d.	-	-	-
4	Pd(OH) <sub>2</sub> (20%)/C <sup>[f]</sup>	2,4	1,6	100,0	5	0,01
5	Pd(OH) <sub>2</sub> (5%)/TiO <sub>2</sub>	18,4	14,8	81,0	44	0,27
6	<b>Pd(OH)<sub>2</sub>(5%)/m-ZrO<sub>2</sub></b>	<b>19,5</b>	<b>15,5</b>	<b>84,2</b>	<b>48</b>	<b>0,51</b>
7	Pd(OH) <sub>2</sub> (5%)/t-ZrO <sub>2</sub>	14,0	10,7	79,5	30	0,23
8	Pd(OH) <sub>2</sub> (5%)/CeO <sub>2</sub> -Rh	24,4	10,1	41,4	28	0,42
9	Pd(OH) <sub>2</sub> (5%)/CeO <sub>2</sub> -nano	18,2	13,5	80,0	37	0,27

**[a]** Condiciones de reacción: 7,35 mmol de BM, catalizador, 180 °C, P<sub>O<sub>2</sub></sub>=10 bar, 24 h; **[b]** Conversión (C), rendimiento (R) y selectividad (S) calculada considerando todo los regioisómeros determinado a partir de CG; **[c]** TON: calculado como mol de BDDM/mol de metal soportado; **[d]** TOF: calculado como velocidad inicial de formación de BDDM /mol de metal soportado. **[e]** Catalizador comercial: Pearlman's Catalyst

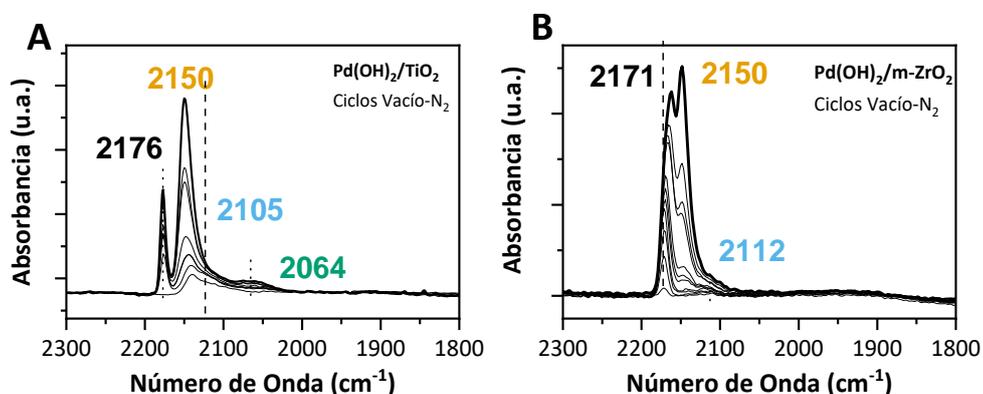
A partir de los resultados mostrados en la tabla 3.4, se pudo deducir que el empleo de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub>, C y MgO como soportes conducía a rendimientos muy bajos del producto deseado (entradas 1-4, tabla 3.4). En

cambio, el empleo de óxidos de  $\text{TiO}_2$  y  $\text{ZrO}_2$  daba lugar a un notable aumento de la actividad catalítica para la reacción de homoacoplamiento oxidativo (entradas 5 y 6, tabla 3.4). En el caso del  $\text{ZrO}_2$  ambas fases, tanto la monoclinica ( $m\text{-ZrO}_2$ ) como la tetragonal ( $t\text{-ZrO}_2$ ), se mostraron activas, aunque la fase monoclinica dió valores de rendimiento y selectividad superiores hacia el producto deseado, BDDM (entradas 6-7, tabla 3.4).

Por último, en el caso del  $\text{CeO}_2$  los catalizadores se prepararon a partir de soportes de dos casas comerciales diferentes, por un lado, el suministrado por Rhodia,  $\text{CeO}_2\text{-Rh}$  (entrada 8, tabla 3.4), el cual mostró una actividad similar a  $t\text{-ZrO}_2$ , aunque con una selectividad significativamente inferior y, por otro, el proporcionado por Nanoscale,  $\text{CeO}_2\text{-nano}$  (entrada 9, tabla 3.4), el cual fue ligeramente menos activo y selectivo que la zirconia monoclinica.

Con estos datos, se pudo determinar que el mejor rendimiento catalítico y la mejor selectividad hacia el producto deseado se conseguía empleando un catalizador de  $\text{Pd}(\text{OH})_2$  soportado sobre  $m\text{-ZrO}_2$  previamente activado aplicando ciclos de vacío- $\text{N}_2$ .

A fin de comprender mejor la causa del incremento catalítico observado en la tabla 1.3 en el caso del catalizador soportado sobre  $m\text{-ZrO}_2$  (entrada 6, tabla 3.4) con respecto catalizador soportado sobre  $\text{TiO}_2$  (entrada 5, tabla 3.4), se realizó un estudio de FTIR-CO de ambos catalizadores. Estos resultados se muestran en la figura 3.11.



**Figura 3.11.** Estudios espectroscópicos de FTIR con molécula sonda de CO para los catalizadores al Pd(OH)<sub>2</sub>(5%): **(A)** soportado sobre TiO<sub>2</sub> y **(B)** soportado sobre m-ZrO<sub>2</sub>.

En la figura 3.11 se observa como en el caso del TiO<sub>2</sub> al incrementar el recubrimiento de CO (sección experimental) aparece la banda a 2176 cm<sup>-1</sup> (asociada a Ti<sup>4+</sup>) seguida de una serie de bandas entre 2150 y 2050 correspondientes a diferentes estados de oxidación del Pd. La banda a mayor número de onda, 2140 cm<sup>-1</sup>, corresponde a Pd<sup>2+</sup> que presenta un hombro aproximadamente a 2105 cm<sup>-1</sup> relacionado con especies parcialmente oxidadas de tipo Pd<sup>+/ $\delta$ +.</sup> Es interesante remarcar la aparición de la banda de paladio metálico Pd<sup>0</sup> a 2064 cm<sup>-1</sup> única y exclusivamente en el catalizador soportado sobre TiO<sub>2</sub>, de forma que esta banda fue indetectable en el caso del catalizador soportado sobre m-ZrO<sub>2</sub>. La no aparición de Pd<sup>0</sup> en el caso de m-ZrO<sub>2</sub> sugiere que las especies de Pd<sup>2+</sup> están más fuertemente estabilizadas sobre este soporte (m-ZrO<sub>2</sub>). En este sentido, ha sido reportado en la bibliografía que las propiedades ácido-base de los soportes pueden controlar el estado de oxidación de las nanopartículas de

paladio soportado<sup>57,58</sup>, por lo que aparentemente las propiedades ácido-base intrínsecas del soporte m-ZrO<sub>2</sub> pueden estar jugando un papel fundamental en este caso en la estabilización de las especies de Pd<sup>2+</sup> al evitar su reducción a la especie metálica inactiva Pd<sup>0</sup>.

Con respecto a la banda a 2170 cm<sup>-1</sup> (asociado a Zr<sup>4+</sup>) se observó que esta se desplazaba hacia mayores números de onda posicionándose a 2171 cm<sup>-1</sup> por efectos dipolo-dipolo. Por otra parte, a parte de la banda a 2150 cm<sup>-1</sup> asociada a grupos OH se observó la formación de un hombro a 2112 cm<sup>-1</sup> que estaría relacionado con la formación de las especies activas de Pd<sup>δ+</sup> con densidad de carga positiva superior a las especies anteriores caracterizadas por la banda IR de 2105 cm<sup>-1</sup>.

En definitiva, la mejora catalítica observada sobre m-ZrO<sub>2</sub> estaría asociada a la mayor estabilización de las especies de Pd<sup>δ+</sup>.

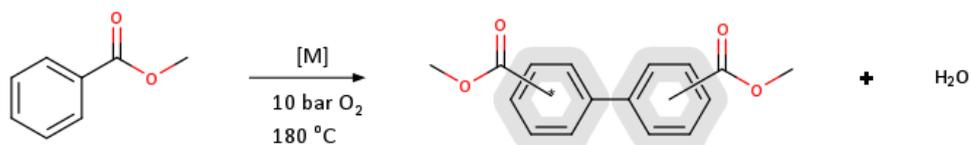
### ***3.2.3. Determinación de la especie activa en la reacción de homoacoplamiento oxidativo de BM***

Una vez determinada experimentalmente que la especie activa era Pd<sup>δ+</sup> y no Pd<sup>0</sup> ni Pd<sup>2+</sup> se planteó la hipótesis de que estas especies, pudieran estar integradas en un clúster metálico (es decir entidades constituidas por varios átomos de Pd).

Si esto fuera cierto, se podría ir un paso más allá diseñando un catalizador heterogéneo en el cual se pudieran soportar estos pequeños clústeres de paladio.

En los últimos años se ha demostrado que muchas sales metálicas empleadas en catálisis homogénea, agregan en condiciones de reacción dando lugar a clústeres metálicos, actuando estos como centros activos<sup>59,60</sup>. Para verificar que esto ocurre también en nuestro caso, se llevó a cabo la reacción de homoacoplamiento oxidativo de BM empleando una sal de paladio, en concreto el Pd(OAc)<sub>2</sub> como catalizador, pero con una carga de catalizador lo suficientemente baja para ralentizar la cinética de formación de agregados metálicos en el orden del clúster, si es que se formarían. En este caso debería detectarse un periodo de inducción a tiempos de reacción cortos, asociado con la formación del clúster metálico. Estos resultados catalíticos se muestran resumidos en la tabla 3.5.

**Tabla 3.5.** Resultados catalíticos de diferentes catalizadores Pd(OH)<sub>2</sub> soportados activados mediante ciclos de vacío-N<sub>2</sub><sup>[a]</sup> y comparación con el catalizador homogéneo Pd(OAc)<sub>2</sub>.



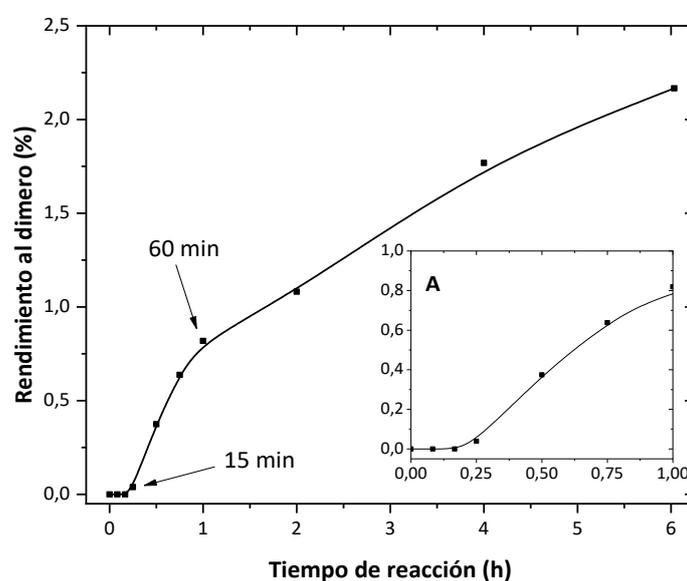
BM		BDDM				
#	Catalizador	C <sup>[b]</sup> (%)	R <sup>[b]</sup> (%)	S <sup>[b]</sup> (%)	TON <sup>[c]</sup> (-)	TOF <sup>[d]</sup> (h <sup>-1</sup> )
1	Pd(OAc) <sub>2</sub> <sup>[e]</sup>	3,2	2,1	100,0	14,3	6,2
2	Pd(OH) <sub>2</sub> (5%)/TiO <sub>2</sub>	18,4	14,8	81,0	44	0,27
3	Pd(OH) <sub>2</sub> (5%)/m-ZrO <sub>2</sub>	19,5	15,5	84,2	48	0,51

**[a]** Condiciones de reacción: 7,35 mmol de BM, catalizador, 180 °C, P<sub>O<sub>2</sub></sub>=10 bar, 24 h; **[b]** Conversión (C), rendimiento (R) y selectividad (S) calculada considerando todo los regioisómeros determinado a partir de CG; **[c]** TON: calculado como mol de BDDM/mol de metal soportado; **[d]** TOF: calculado como velocidad inicial de formación de BDDM /mol de metal soportado. **[e]** 1,7 mg de Pd(OAc)<sub>2</sub>, 0,1% mol Pd, 6 h de reacción.

A partir de los resultados incluidos en la tabla 3.5 se pudo deducir que el empleo de Pd(OAc)<sub>2</sub> conducía a una mejora significativa de los parámetros catalíticos (i.e. TOF) así como la selectividad con respecto a los catalizadores de Pd(OH)<sub>2</sub> soportados (entradas 1-3, tabla 3.5). En contrapartida, el número de turnovers (TON) era menor en el caso del catalizador homogéneo Pd(OAc)<sub>2</sub> debido seguramente a que las especies de Pd no se encuentran estabilizadas en fase líquida y tienden a aglomerar con mayor facilidad dando lugar a especies inactivas de Pd<sup>0</sup>. Esto se pudo comprobar visualmente durante la reacción ya que el medio de reacción

evolució de un color marrón a un color negro el cual se asoció a la reducción y aglomeración de las especies de  $\text{Pd}^{2+}$  a  $\text{Pd}^0$ .

Con el propósito de estudiar la evolución de las especies de Pd durante la reacción se tomaron muestras a diferentes tiempos, la curva cinética se presenta en la figura 3.12.



**Figura 3.12.** Curva cinética de la reacción de homoacoplamiento de BM empleando  $\text{Pd}(\text{OAc})_2$  como catalizador. **(A)** Detalle del periodo de inducción inicial.

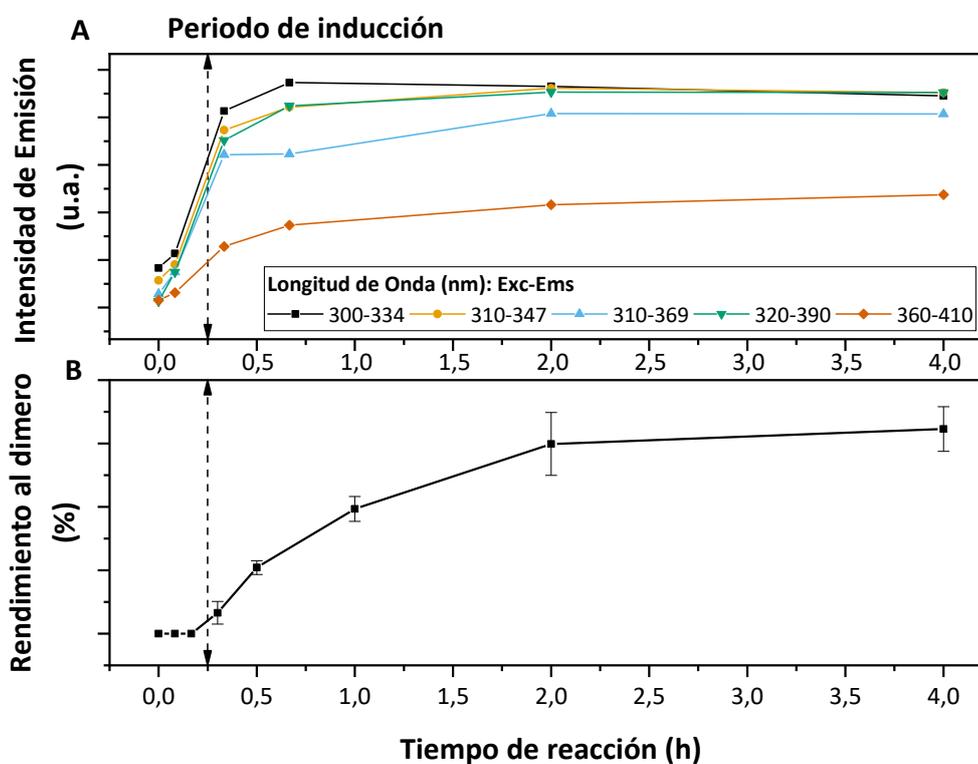
A partir de la figura 3.12 se pudo observar que las especies de Pd experimentaban un aparente cambio en sus características catalíticas, dado que después de un corto periodo de inactividad (15 min) el catalizador comenzaba a registrar actividad catalítica.

Este periodo de inducción podría explicar que estuviese teniendo lugar la formación de una nueva especie activa, a priori desconocida, con una remarcable actividad catalítica, llegando a obtenerse en este caso valores de TOF de  $6,2 \text{ h}^{-1}$ . Se aprecia también un descenso de la velocidad de reacción a partir de los 60 minutos, que podría atribuirse a que las especies de Pd comienzan a aglomerar y experimentan una pérdida de su actividad catalítica (TOF de  $1,9 \text{ h}^{-1}$ ).

El periodo de inducción observado en nuestro estudio se asemeja al observado en otros procesos catalíticos<sup>61</sup>, donde este intervalo de tiempo se asocia a la formación in situ de pequeños agregados metálicos. Con el fin de confirmar un comportamiento análogo en nuestro sistema, se realizó un experimento analizando el líquido de reacción a tiempos concretos para comprobar la existencia de clústeres metálicos en la reacción y determinar su atomicidad aproximada. Una de las características asociada a los clústeres metálicos son sus propiedades ópticas y, en concreto, la fluorescencia. Esto es debido a que los clústeres presentan estados cuánticos definidos. A partir de la fluorescencia es posible determinar la atomicidad del clúster aplicando el modelo de Jellium (ec. 3.1), el cual relaciona la longitud de onda de excitación y de emisión con el número de átomos que conforman el clúster<sup>62</sup>.

$$E = \frac{E_F}{N^{\frac{1}{3}}} \quad (3.1)$$

Donde ( $E$ ) es la energía de emisión del clúster, ( $E_F$ ) la energía de Fermi del metal que compone el clúster y ( $N$ ) es el número de átomos que lo forman. Así pues, aplicando este modelo, se realizó un estudio de fluorescencia sobre alícuotas extraídas del medio de reacción a tiempos definidos, para observar la evolución de las especies de Pd durante la reacción. Los resultados obtenidos se muestran en la figura 3.13.



**Figura 3.13.** Estudio de fluorescencia sobre alícuotas extraídas del medio de reacción a diferentes tiempos usando longitudes de onda de excitación ( $\lambda_{ex}$ ) entre 300 y 360 nm. **(A)** Valores de intensidad de emisión en función de diferentes  $\lambda_{ex}$  **(B)** Evolución del rendimiento al dímero BDDM con el tiempo de reacción usando Pd(OAc)<sub>2</sub> como catalizador. Condiciones de reacción 7,35 mmol de BM, 1,7 mg de Pd(OAc)<sub>2</sub>, 180 °C, PO<sub>2</sub>=10 bar, 6 h.

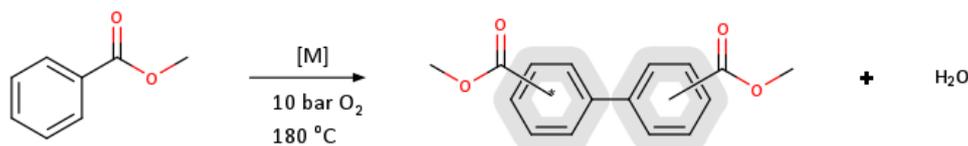
Como se puede apreciar en la figura 3.13 durante el periodo de inducción no se observa fluorescencia para ninguna de las longitudes de onda de excitación estudiadas. En cambio, tras dicho periodo se aprecia la aparición de varias bandas con máximos de emisión,  $\lambda_{em}$ , entre 334 y 410 nm que empleando el modelo de Jellium (ec 3.1.), con una  $E_F$  de 7,5 eV para el Pd, estarían asociadas presumiblemente a la formación de clústeres de Pd “in-situ” de entre 8 ( $\lambda_{em} = 334$  nm) y 15 ( $\lambda_{em} = 410$  nm) átomos. Curiosamente, sí se observa una evolución de la intensidad de emisión para las diferentes atomicidades de forma que tras el periodo de inducción tiene lugar la formación de clústeres de atomicidad más pequeña (8 átomos) con los que se alcanza un máximo de intensidad de emisión que coincide con la fase más activa del catalizador. En cambio, para los clústeres de mayor atomicidad (15 átomos) se observa un aumento de la intensidad de emisión que coincide con la pérdida de actividad catalítica, lo cual podría indicar que la aglomeración del clúster inicial sería la causa de la pérdida de actividad.

Así pues, en función de este estudio, se pudo concluir que los clústeres atómicos de 8-15 átomos de Pd son las especies activas en la reacción de homoacoplamiento oxidativo de BM para dar el bifenil derivado BDDM y, por tanto, el diseño de un catalizador activo en la reacción de homoacoplamiento C-C debería contener una gran cantidad de este tipo de especies.

### 3.2.4. Optimización del catalizador

La estabilización de clústeres metálicos en catalizadores heterogéneos es un reto, existiendo numerosos estudios en esta dirección<sup>63,64</sup>. Una forma sencilla de obtener este tipo de especies es promoviendo la dispersión mediante el empleo de cargas metálicas muy bajas y soportes de alta área superficial. Para ello se prepararon varios catalizadores cargados al 0,05% en peso de Pd sobre los soportes que mejores resultados habían demostrado anteriormente, es decir TiO<sub>2</sub> y m-ZrO<sub>2</sub> (entrada 2,3 y 8, tabla 3.3). Los resultados catalíticos más interesantes se resumen en la tabla 3.6.

**Tabla 3.6.** Resumen de los resultados catalíticos obtenidos con catalizadores de Pd(OH)<sub>2</sub> soportado activados mediante ciclos de vacío-N<sub>2</sub><sup>[a]</sup>.



BM		BDDM					
#	Catalizador	%mol Pd	C <sup>[b]</sup> (%)	R <sup>[b]</sup> (%)	S <sup>[b]</sup> (%)	TON <sup>[c]</sup> (-)	TOF <sup>[d]</sup> (h <sup>-1</sup> )
1	Pd(OH) <sub>2</sub> (5%)/TiO <sub>2</sub>	0,55	18,4	14,8	81,0	44	0,27
2	Pd(OH) <sub>2</sub> (5%)/m-ZrO <sub>2</sub>	0,53	19,5	15,5	84,2	48	0,51
3	Pd(OH) <sub>2</sub> (0,05%)/TiO <sub>2</sub>	0,008	6,1	0,5	8,7	62	0,98
4	Pd(OH) <sub>2</sub> (0,05%)/m-ZrO <sub>2</sub>	0,008	4,4	0,6	13,8	75	1,10

**[a]** Condiciones de reacción: 7,35 mmol de BM, catalizador, 180 °C, P<sub>O2</sub>=10 bar, 24 h; **[b]** Conversión (C), rendimiento (R) y selectividad (S) calculada considerando todo los regioisómeros determinado a partir de CG; **[c]** TON: calculado como mol de BDDM/mol de metal soportado; **[d]** TOF: calculado como velocidad inicial de formación de BDDM /mol de metal soportado.

A partir de los resultados expuestos en la tabla 3.6, se deduce que en general la reducción de la carga metálica produce un aumento significativo de los parámetros catalíticos (TON/TOF). De hecho, reduciendo cien veces la carga metálica se consiguen unos parámetros catalíticos dos veces mayores (entradas 1-4, tabla 3.6).

Sin embargo, como contrapartida, la disminución de la carga catalítica trae asociada consigo una mayor exposición del soporte al sustrato con la consecuente disminución de la selectividad debido a la formación de mayores cantidades de ácido benzoico.

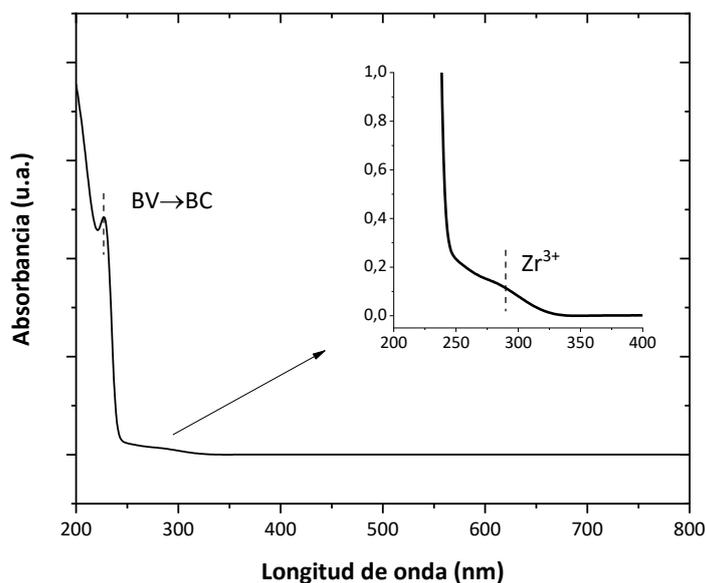
Para determinar si se han estabilizado clústeres metálicos en los catalizadores preparados con baja carga metálica, estos fueron caracterizados mediante diferentes técnicas. Primeramente, se intentó emplear TEM para revelar la existencia de nanopartículas y/o clústeres, pero la detección de las especies de Pd soportadas sobre  $ZrO_2$  fue imposible debido a dos razones: 1) El tamaño de las especies soportadas y 2) la baja diferencia de masa atómica entre el Zr (96) y el Pd (106,4), lo cual impidió diferenciar las especies de Pd del soporte.

Una vez descartado la microscopía de transmisión electrónica como técnica para la observación directa de la morfología del Pd, solo quedan dos técnicas alternativas que permiten obtener información acerca de la estructura de las especies soportadas. Por un lado, la espectroscopia de absorción de rayos-X (XAS) la cual requiere el empleo de radiación sincrotrón

y, por otro lado, la espectroscopia de fotoluminiscencia mucho más accesible.

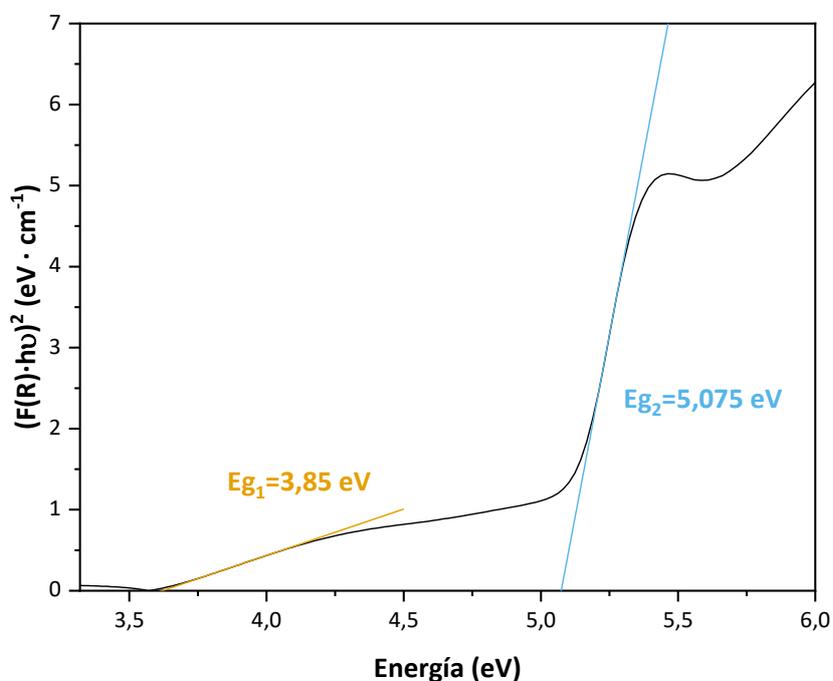
Por esta razón, se estudió la fotoluminiscencia del sólido pues permite mediante el empleo de longitudes de onda en el rango UV-Vis obtener información de las propiedades ópticas y, por tanto, electrónicas de las especies soportadas. Esto se realizó siguiendo la metodología siguiente:

**Primer paso** - Identificar las posibles longitudes de onda de excitación a las cuales el material presenta respuesta óptica: El espectro UV-VIS de reflectancia difusa permite determinar las longitudes de onda a las cuales el sólido es capaz de absorber fotones lo cual proporciona una primera aproximación de las longitudes de onda de excitación que podrían generar fluorescencia en el material. Además, la intensidad de la absorbancia podría proporcionar una idea de las transiciones electrónicas del material permitiendo realizar un estudio comparativo de las muestras. En primer lugar, se analizó espectro UV-Vis de reflectancia difusa del soporte m-ZrO<sub>2</sub> (figura 3.14).



**Figura 3.14.** Espectro de reflectancia difusa UV-Vis para el  $\text{ZrO}_2$  monoclinico (m- $\text{ZrO}_2$ )

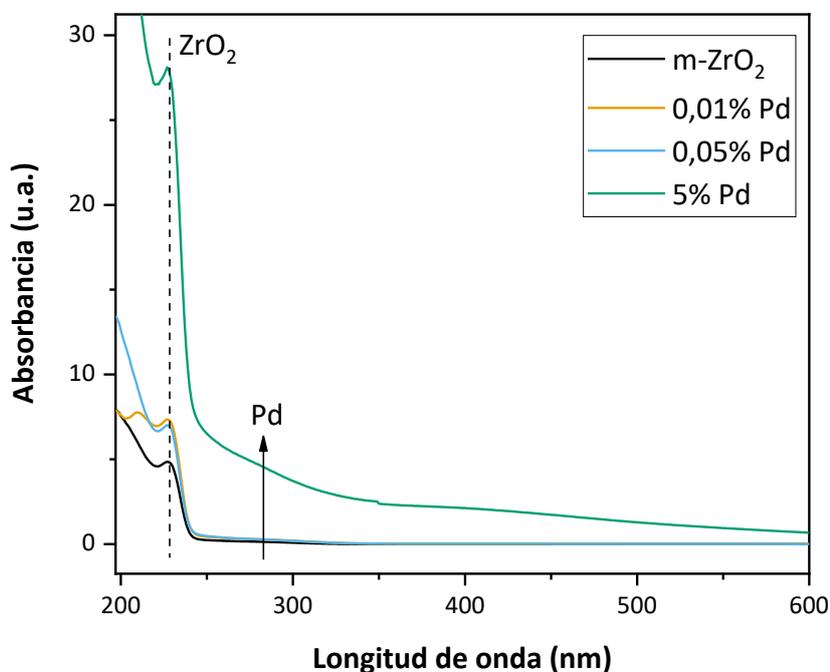
El espectro recogido en la figura 3.14 muestra absorción únicamente a longitudes de onda inferiores a 300 nm. El primer pico de absorción a 230 nm (5,39 eV) se corresponde a la fotoexcitación desde la banda de valencia (BV) y de conducción (BC)<sup>65</sup> mientras que el segundo pico en torno a 290 nm (4,28 eV) se asocia a iones  $\text{Zr}^{3+}$  intersticiales debido a la estructura monoclinica<sup>66</sup>. Con estos datos, se puede representar la gráfica de Tauc de la función Kubelka-Munk para las transiciones directas del m- $\text{ZrO}_2$  (figura 3.15) lo cual permite calcular el valor de energía de band gap óptico del material.



**Figura 3.15.** Representación gráfica de Tauc de la función Kubelka-Munk para los diferentes catalizadores de Pd(OH)<sub>2</sub>/ZrO<sub>2</sub>

Se puede apreciar como el soporte, m-ZrO<sub>2</sub>, presenta dos transiciones directas con una energía de band gap de 5,07 eV y 3,85 eV lo cual implica que tendrá lugar una transferencia de carga desde el soporte a las partículas de Pd.

Una vez determinado el espectro del m-ZrO<sub>2</sub> se comparó este espectro con el de los catalizadores Pd(OH)<sub>2</sub>/m-ZrO<sub>2</sub> con distinta carga de Pd (figura 3.16).



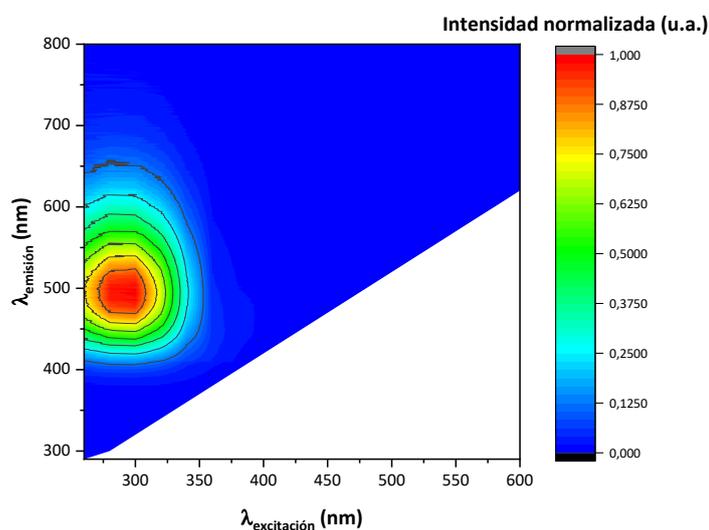
**Figura 3.16.** Espectro de reflectancia difusa UV-Vis para los catalizadores de Pd(OH)<sub>2</sub>/m-ZrO<sub>2</sub> con diferentes cargas de Pd.

Como se puede observar los catalizadores con cargas bajas de Pd(OH)<sub>2</sub>, 0,01 y 0,05 % muestran un espectro de absorción muy similar al del soporte de m-ZrO<sub>2</sub> mientras que el preparado con 5% de Pd(OH)<sub>2</sub> presenta una absorción notablemente superior, especialmente en la región de 300 a 600 nm, debido a la presencia de nanopartículas de Pd.

A partir del análisis de estos datos se pueden extraer dos conclusiones: 1) Por un lado, la longitud de onda de excitación característica del soporte está en torno a los 280 nm y es muy similar a la de las especies de Pd y, 2) por otro lado el catalizador con un 5% de Pd presenta una banda de

absorción mayor que el resto de los materiales como es de esperar debido a la mayor carga de Pd.

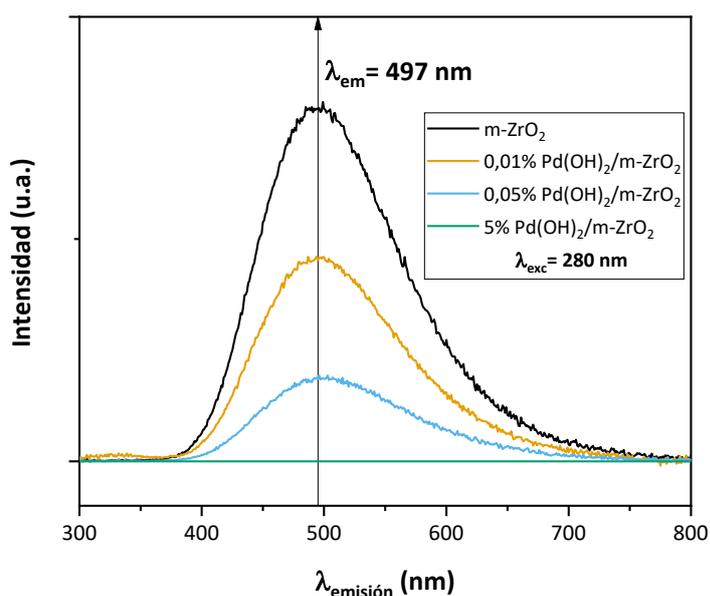
**Segundo paso** - Mapeo de la fluorescencia de la muestra: De forma similar a la metodología anterior, primero se realizó un mapa de fluorescencia del soporte de m-ZrO<sub>2</sub> excitando entre 280 – 600 nm a fin de estudiar sus propiedades fotoluminiscentes (figura 3.17).



**Figura 3.17.** Mapa 2D de fluorescencia para el soporte m-ZrO<sub>2</sub>

Tal como se esperaba, el soporte de m-ZrO<sub>2</sub> presenta una intensa fluorescencia cuando es excitado a longitudes de onda entre 260 y 340 nm que ocupa una gran parte del espectro de emisión (400 – 600 nm) lo cual, desafortunadamente, dificulta la detección de la emisión del clúster.

En la figura 3.18 se comparan los espectros de emisión de los materiales preparados con diferentes cargas de Pd cuando son excitados a 280 nm.



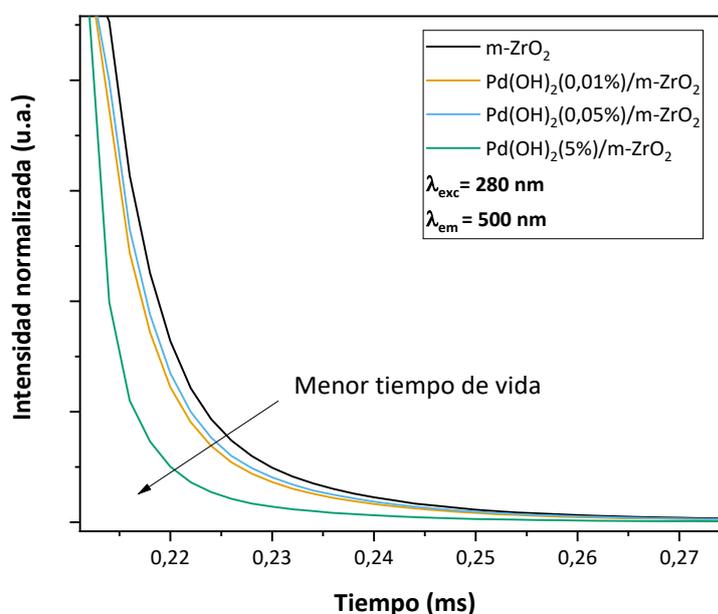
**Figura 3.18.** Comparación de los espectros de emisión de los catalizadores con distintas cargas de Pd cuando son excitados a 280 nm.

Se puede comprobar como al aumentar la cantidad de Pd en el catalizador tiene lugar la pérdida gradual de fluorescencia. Este fenómeno de desactivación estática es debido a dos factores: por un lado, la propia absorción del Pd en el catalizador (figura 3.16) lo cual implica que los fotones que inciden en el sólido deben repartirse entre el m-ZrO<sub>2</sub> y el Pd reduciendo la fluorescencia total del soporte (que debería ser lineal para cargas bajas) y, por otro, la transferencia electrónica de los electrones excitados generados en el m-ZrO<sub>2</sub> hacia la banda de conducción del Pd disminuyendo

la fluorescencia (esto dependería del tamaño de los clústeres de Pd, es decir, de su configuración electrónica). En concreto para las cargas bajas, 0,01% y 0,05% Pd, se puede apreciar como existe una desactivación significativa de la fluorescencia de los catalizadores sin que exista una variación en el espectro de absorción de los mismos (figura 3.16) lo cual apunta a que esta desactivación se debe a un cambio en las propiedades electrónicas de los materiales y no a la absorción del Pd. En cambio, para el catalizador de 5% de Pd ambos efectos son importantes y es necesario estudiar la desactivación dinámica mediante los tiempos de vida de las especies excitadas.

**Tercer paso** - Detección de los tiempos de vida de las especies excitadas: Como se ha mencionado los electrones excitados debido a fluorescencia pueden ser susceptibles a fenómenos de transferencia electrónica desde el soporte, m-ZrO<sub>2</sub>, hacia el metal, Pd. El análisis del tiempo de vida de los electrones excitados del m-ZrO<sub>2</sub> puede proporcionar información acerca del proceso de transferencia electrónica la cual dependerá de las características electrónicas de la especie de Pd dominante. En efecto, si se considera la teoría de Marcus que establece que la diferencia de energía entre el estado inicial y final es la fuerza promotora de la transferencia electrónica, se puede razonar como la inyección de los electrones excitados en la banda de conducción del clúster de Pd será más difícil y, por tanto, más lenta que la misma inyección en la banda de valencia de una nanopartícula de Pd con un band gap inferior al clúster.

De ser esto cierto, el tiempo de vida del electrón excitado en el soporte y los catalizadores de baja carga de Pd (0,01% y 0,05%) formados por clústeres de Pd debería ser similar mientras que en el catalizador formado por nanopartículas este debería ser menor. A partir de este razonamiento se midieron los tiempos de vida de los electrones excitados en todos los materiales empleando una lámpara de Xenon pulsada con una frecuencia de excitación de 80 Hz (figura 3.19)



**Figura 3.19.** Tiempo de vida para los materiales de Pd(OH)<sub>2</sub>/m-ZrO<sub>2</sub> con diferentes cargas de Pd.

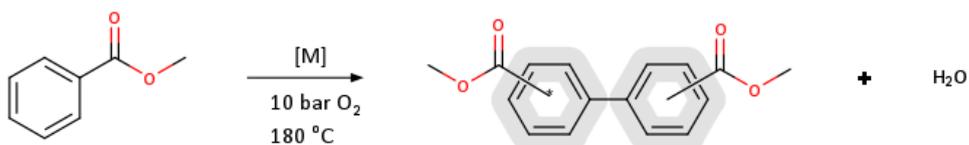
A fin de eliminar el efecto de la cantidad de Pd en el tiempo de vida, se normalizó la intensidad de tal forma que el tiempo de vida fuera independiente del número de electrones excitados. Se puede comprobar

como, efectivamente, los catalizadores preparados con cargas de Pd más bajas 0,01% y 0,05% presentan tiempos de vida similares mientras que en el caso de catalizador con un contenido de Pd del 5% el tiempo de vida es notablemente menor. Aunque este razonamiento no es una demostración directa de la existencia de clústeres permite discriminar al menos un comportamiento óptico y, por tanto, electrónico diferente asociado a distintas especies en el catalizador.

### **3.2.5. Optimización de las condiciones de reacción**

Una vez optimizado el soporte y la carga metálica, se decidió mejorar la actividad actuando sobre las condiciones de reacción. Para ello se descartó aumentar la temperatura para no favorecer la reacción de hidrólisis y disminuir de esta forma la selectividad. Puesto que uno de los reactivos es el oxígeno se optó por incrementar la cantidad de oxígeno disuelto saturando el líquido mediante un burbujeo directo de oxígeno en el sustrato hasta alcanzar la presión de 10 bar tras lo cual se cortó el flujo. Los datos se muestran en la tabla 3.7.

**Tabla 3.7.** Resumen de los resultados catalíticos obtenidos con el catalizador Pd(OH)<sub>2</sub>(0,05%)/m-ZrO<sub>2</sub> activado mediante ciclos de vacío-N<sub>2</sub> y borboteando a continuación O<sub>2</sub> previa presurización a 10 bar<sup>[a]</sup>.

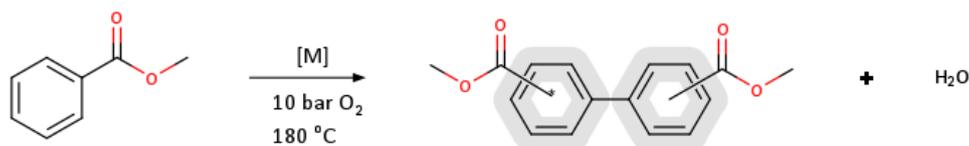


BM		BDDM				
#	Tratamiento	C <sup>[b]</sup> (%)	R <sup>[b]</sup> (%)	S <sup>[b]</sup> (%)	TON <sup>[c]</sup> (-)	TOF <sup>[d]</sup> (h <sup>-1</sup> )
1	-	4,4	0,6	13,8	75	1,1
2	Saturación de O <sub>2</sub>	4,5	1,2	27,0	149	2,3

**[a]** Condiciones de reacción: 7,35 mmol de BM, 120 mg de catalizador, 180 °C, P<sub>O<sub>2</sub></sub>=10 bar, 24 h; **[b]** Conversión (C), rendimiento (R) y selectividad (S) calculada considerando todo los regioisómeros determinado a partir de CG; **[c]** TON: calculado como mol de BDDM/mol de metal soportado; **[d]** TOF: calculado como velocidad inicial de formación de BDDM /mol de metal soportado.

Según los datos expuestos en la tabla 3.7, la saturación de O<sub>2</sub> (entrada 2, tabla 3.7) incrementa claramente la actividad del catalizador y mejora la selectividad. Este hecho pone de relieve uno de los problemas de realizar la reacción sin disolvente ya que, resulta evidente que uno de los factores limitantes es la solubilidad de O<sub>2</sub> en el sustrato. Se decidió entonces, probar con dos procedimientos experimentales diferentes: En primer lugar, una reacción a presión ambiente aplicando un flujo de O<sub>2</sub> con borboteo continuo en el sustrato y, en segundo lugar, aumentar la presión de reacción a 25 bar de O<sub>2</sub>. Los resultados de estos experimentos se resumen en la tabla 3.7.

**Tabla 3.7.** Resumen de los resultados catalíticos obtenidos con el catalizador Pd(OH)<sub>2</sub>(0,05%)/m-ZrO<sub>2</sub> activados mediante ciclos de vacío-N<sub>2</sub> en diferentes condiciones de reacción<sup>[a]</sup>.



#	BM		BDDM			
	P <sub>O<sub>2</sub></sub> (bar)	C <sup>[b]</sup> (%)	R <sup>[b]</sup> (%)	S <sup>[b]</sup> (%)	TON <sup>[c]</sup> (-)	TOF <sup>[d]</sup> (h <sup>-1</sup> )
1	10 bar	4,4	0,6	13,8	70	1,1
2	10 bar <sup>[e]</sup>	4,5	1,2	27,0	149	2,3
3	25 bar <sup>[e]</sup>	4,6	1,3	28,2	162	2,4
4	1 bar (flujo) <sup>[f]</sup>	2,0	n.d.	0	-	-

**[a]** Condiciones de reacción: 7,35 mmol de BM, 120 mg catalizador, 180 °C, P<sub>O<sub>2</sub></sub>=10 bar, 24 h; **[b]** Conversión (C), rendimiento (R) y selectividad (S) calculada considerando todo los regioisómeros determinado a partir de CG; **[c]** TON: calculado como mol de BDDM/mol de metal soportado; **[d]** TOF: calculado como velocidad inicial de formación de BDDM /mol de metal soportado **[e]** Saturación a la presión de reacción mediante burbujeo de O<sub>2</sub> **[f]** Flujo de O<sub>2</sub> de 15 mL/min

A partir de los datos incluidos en la tabla 3.7, puede deducirse que el método de presurización con borboteo de O<sub>2</sub> da mejores resultados catalíticos que la presurización sin borboteo puesto que los valores de TON/TOF se duplican (entradas 1-2, tabla 3.7). Por otra parte, si se comparan los datos catalíticos obtenidos a diferentes presiones (entrada 2 y 3, tabla 1.7) siguiendo en ambos casos el mismo procedimiento de presurización (borboteo de O<sub>2</sub>) se puede observar como no hay cambios significativos en la actividad con el aumento de la presión de O<sub>2</sub> (entradas 2-3, Tabla 3.7).

Esto indica que el burbujeo a presión es la herramienta más eficiente para aumentar la concentración de O<sub>2</sub> en el medio de reacción. En el caso de la reacción en flujo (entrada 4, tabla 1.7) no se detectó la formación del dímero lo cual implica que, para mantener una concentración alta de oxígeno, es necesario, además, presurizar el sistema de reacción.

### 3.2.6. Reusabilidad del catalizador:

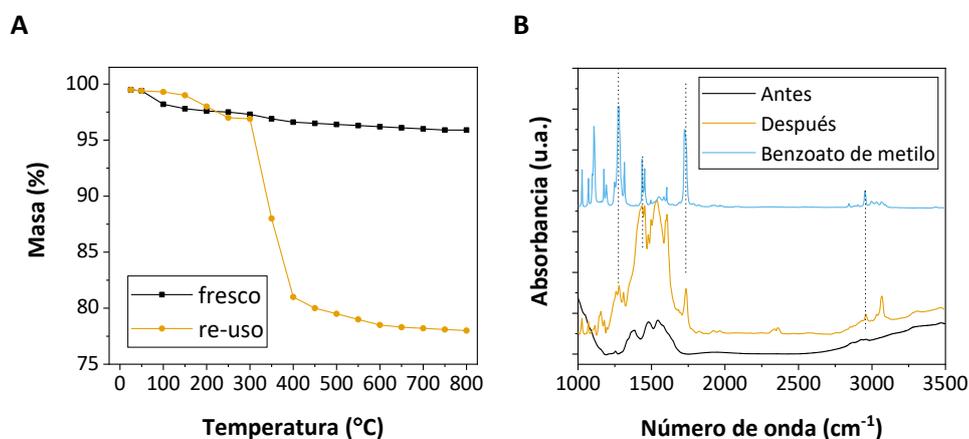
Con el fin de determinar la estabilidad de las nanopartículas de Pd(OH)<sub>2</sub> sobre el soporte m-ZrO<sub>2</sub> se realizaron pruebas de reuso del catalizador. Los resultados se muestran en la tabla 3.8

**Tabla 3.8** Resultados catalíticos obtenidos con el catalizador Pd(OH)<sub>2</sub>(0,05%)/m-ZrO<sub>2</sub> activados mediante ciclos de vacío-N<sub>2</sub> en diferentes usos<sup>[a]</sup>.

BM		BDDM				
#	Catalizador	C <sup>[b]</sup> (%)	R <sup>[b]</sup> (%)	S <sup>[b]</sup> (%)	TON <sup>[c]</sup> (-)	TOF <sup>[d]</sup> (h <sup>-1</sup> )
1	Primer uso	4,5	1,2	27,0	117	2,3
2	Segundo uso	2,3	1,7	73,9	211	4,4
3	Tercer uso	2,3	1,6	78,1	199	4,3

**[a]** Condiciones de reacción: 7,35 mmol de BM, 120 mg de catalizador, 180 °C, P<sub>O2</sub>=10 bar, 24 h; **[b]** Conversión (C), rendimiento (R) y selectividad (S) calculada considerando todo los regioisómeros determinado a partir de CG; **[c]** TON: calculado como mol de BDDM/mol de metal soportado; **[d]** TOF: calculado como velocidad inicial de formación de BDDM /mol de metal soportado

Es interesante indicar que según los datos catalíticos obtenidos en la tabla 3.8 tanto la selectividad, como la velocidad inicial aumentaron considerablemente con el segundo uso (entradas 1-2, tabla 3.8). El aumento en la selectividad podría atribuirse a la adsorción de alguna especie intermedia en la superficie del catalizador que inactivaría los centros que participan en la formación de ácido benzoico de tal forma que pasaría a ser una reacción secundaria más lenta favoreciendo la formación de BDDM lo cual aumentaría el TOF. Para confirmar esta hipótesis se realizó un análisis termogravimétrico en combinación con espectroscopia infrarroja del catalizador antes y después de reacción con objeto de identificar el compuesto adsorbido. Los resultados se detallan en la figura 3.20.



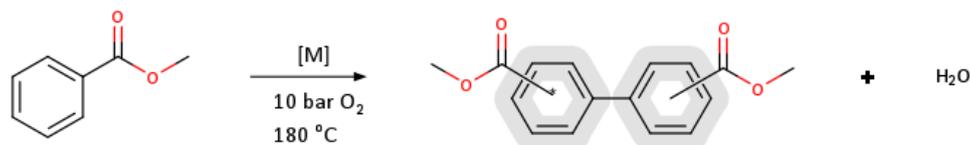
**Figura 3.20.** Estudio del catalizador Pd(OH)<sub>2</sub>(0,05%)/m-ZrO<sub>2</sub> reusado. **(A)** Análisis Termogravimétrico del catalizador Pd(OH)<sub>2</sub>(0,05%)/m-ZrO<sub>2</sub> antes (negro, cuadrado) y después de reacción (naranja, círculos) **(B)** Espectro de infrarrojo del catalizador Pd(OH)<sub>2</sub>(0,05%)/m-ZrO<sub>2</sub> antes y después de reacción comparado con el espectro de benzoato de metilo.

El análisis termogravimétrico del catalizador después de un primer uso, muestra que este experimenta una notable pérdida de masa aproximadamente a 300 °C que no tiene lugar en el catalizador fresco (figura 3.5.A). Dado que la temperatura a la cual tiene lugar la pérdida de masa coincide con el punto de ebullición de los diferentes regioisómeros del dímero BDDM, esta pérdida de masa podría estar asociada con la adsorción de productos de reacción o del propio reactivo.

Esta hipótesis concuerda con los datos obtenidos del espectro de infrarrojo (figura 3.5.B), donde se puede observar que el catalizador presenta bandas a 1700 y 1000  $\text{cm}^{-1}$  muy intensas que, en principio, se pueden asociar a la adsorción del producto de hidrólisis, AB, del sustrato, BM, o del propio producto, BDDM<sup>67</sup>.

Con esta información, se decidió realizar un ensayo disolviendo una cantidad en exceso de ácido benzoico en diclorometano e incorporando a continuación el catalizador  $\text{Pd}(\text{OH})_2(0,05\%)/\text{m-ZrO}_2$  fresco. La suspensión se mantuvo en agitación durante 12 h. Tras el filtrado y lavado exhaustivo se secó y se probó en reacción. Los resultados se exponen en la tabla 3.9.

**Tabla 3.9** Resumen de los resultados catalíticos obtenidos en la reacción de homoacoplamiento de BM con el catalizador Pd(OH)<sub>2</sub>(0,05%)/m-ZrO<sub>2</sub> activados mediante ciclos de vacío-N<sub>2</sub> tras adsorción de ácido benzoico<sup>[a]</sup>.



#	Catalizador	BDDM				
		C <sup>[b]</sup> (%)	R <sup>[b]</sup> (%)	S <sup>[b]</sup> (%)	TON <sup>[c]</sup> (-)	TOF <sup>[d]</sup> (h <sup>-1</sup> )
1	Fresco	4,5	1,2	27,0	149	2,3
2	Adsorción de ácido benzoico	4,3	1,2	27,9	150	2,1

**[a]** Condiciones de reacción: 7,35 mmol de BM, 120 mg de catalizador, 180 °C, P<sub>O<sub>2</sub></sub>=10 bar, 24 h; **[b]** Conversión (C), rendimiento (R) y selectividad (S) calculada considerando todo los regioisómeros determinado a partir de CG; **[c]** TON: calculado como mol de BDDM/mol de metal soportado; **[d]** TOF: calculado como velocidad inicial de formación de BDDM /mol de metal soportado

Se puede observar comparando las entradas 1 y 2 de la tabla 3.9 como la adsorción de ácido benzoico en la muestra no afecta a las propiedades catalíticas del catalizador.

### 3.3. Conclusiones

Se ha realizado la reacción de homoacoplamiento de benzoato de metilo empleando oxígeno molecular como agente oxidante, sin necesidad de usar disolvente ni co-aditivos empleando un catalizador de Pd(OH)<sub>2</sub> soportado sobre óxido de zirconio monoclinico. Un estudio de TEM en conjunto con espectroscopia infrarroja con adsorción de CO ha permitido determinar que el tratamiento térmico de activación basado en ciclos de

vacío-N<sub>2</sub> permite obtener tamaños de partícula más pequeños favoreciendo la formación de una especie de Pd parcialmente oxidada, Pd<sup>δ+</sup>, que presenta alta actividad la cual está más estabilizada en el soporte de m-ZrO<sub>2</sub>. Un análisis de fluorescencia del catalizador homogéneo de Pd(OAc)<sub>2</sub> señala a las los clústeres de Pd de baja atomicidad (8-15 átomos) como la especie activa. Con este conocimiento se han elegido metodologías de síntesis para contribuir a la formación de clústeres de Pd soportado sobre ZrO<sub>2</sub> que ha permitido mediante la optimización del pretratamiento y las condiciones de reacción obtener una mejora en los parámetros catalíticos originales: TON= 23 y TOF= 0,19 h<sup>-1</sup> hasta valores de TON cercanos a 170 y TOF máximos de 4,4 h<sup>-1</sup> cercano al valor de TOF determinado para el catalizador homogéneo de Pd(OAc)<sub>2</sub> de 6,2 h<sup>-1</sup>. Se ha comprobado que el catalizador es estable en las condiciones de reacción pudiendo reusarse hasta 3 veces sin pérdida de actividad catalítica.

A pesar del incremento obtenido en la actividad catalítica la selectividad y regioselectividad del proceso sigue siendo un factor limitante que no queda resuelto con los catalizadores desarrollados en este capítulo. En este sentido el empleo de materiales más hidrófobos que eviten la hidrólisis del éster y permitan utilizar efectos de confinamiento para favorecer la regioselectividad hacia el producto 4-4' podría ser una posible ruta de mejora.

### 3.4. Procedimiento Experimental

#### 3.4.1. Preparación de catalizadores

Los reactivos empleados fueron suministrados por Sigma-Aldrich y se usaron sin ningún tipo de purificación posterior. El óxido de silicio ( $\text{SiO}_2$ ) así como el óxido de titanio ( $\text{TiO}_2$ ) fueron suministrados por Evonik. En el caso del  $\text{SiO}_2$  se empleó Aerosil – fumed silica con un área superficial de  $330 \text{ m}^2/\text{g}$ . El óxido de titanio empleado fue Aeroxide  $\text{TiO}_2$  P25 que está compuesto por una mezcla de 75% anatasa y 25% rutilo que presenta un área superficial de aproximadamente  $50 \text{ m}^2/\text{g}$ . El óxido de cerio se obtuvo a partir de dos fuentes comerciales diferentes: a) Rhodia ( $\text{CeO}_2$ -Rh) con un área superficial de  $252 \text{ m}^2/\text{g}$  y b) NanoScale Materials. De esta última casa comercial también se adquirió el óxido de magnesio  $\text{MgO}$ , con un área superficial de  $600 \text{ m}^2/\text{g}$  y el óxido de aluminio,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  con un área superficial de  $550 \text{ m}^2/\text{g}$ . En el caso de los óxidos de zirconio ( $\text{ZrO}_2$ ) ambas fases se obtuvieron de ChemPur, la fase monoclinica presenta un área superficial de  $105 \text{ m}^2/\text{g}$  mientras que la tetragonal es superior de  $150 \text{ m}^2/\text{g}$ . Por último, el soporte de carbón activado (C) empleado fue el material CN-1 que ofrece Norit con un área superficial cercana a los  $1400 \text{ m}^2/\text{g}$ .

*3.4.1.1 Preparación de  $\text{Pd}(\text{OH})_2(x\%)$  soportado sobre  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{CeO}_2$ ,  $\text{SiO}_2$  y C.*

Primero, la cantidad necesaria de  $\text{PdCl}_2$  se disolvió en la mínima cantidad de ácido clorhídrico (0,1 mL). Esta disolución se transfirió a un

matraz de fondo redondo que contenía 500 mL de agua miliQ. La disolución resultante de PdCl<sub>2</sub> se llevó a pH=5 con NaOH (1M), tras lo cual se añadió el soporte (1 g) y se volvió a aumentar el pH hasta 8 con NaOH (1M). La suspensión se calentó a 80 °C bajo reflujo durante 1 h. A continuación, se filtró y se lavó con 2 L de agua destilada hasta la completa eliminación de los iones cloruros. Por último, el sólido obtenido se secó en estufa durante 12 h a 80 °C.

#### *3.4.1.2 Preparación de Pd soportado sobre óxido de tungsteno soportado en óxido de zirconia (Pd(0,5%)/WO<sub>x</sub>(x%)-ZrO<sub>2</sub>)*

La síntesis del soporte WO<sub>x</sub>(x%)/ZrO<sub>2</sub> se realizó de dos formas distintas. Ambos procedimientos se realizaron conforme al método descrito en la bibliografía<sup>68,69</sup>.

##### *3.4.1.2.1. Pd(0,5%)/WO<sub>x</sub>(19%)-ZrO<sub>2</sub> Co-precipitado con PVA*

Para el método de co-precipitación con alcohol de polivinilo (PVA) se emplearon dos disoluciones que se designaran como A y B. La disolución A se preparó disolviendo el precursor de zirconio, ZrOCl<sub>4</sub>·8H<sub>2</sub>O y tungsteno, (NH<sub>4</sub>)<sub>6</sub>H<sub>2</sub>W<sub>12</sub>O<sub>40</sub> en 150 mL de agua miliQ para obtener una concentración final de 0,53 M y se mantuvo bajo agitación a 100 °C durante 1h. De forma paralela se preparó la disolución B con el agente director PVA, M<sub>w</sub>= 69 000 el cual se disolvió en 150 mL de agua miliQ con una concentración de 100 g/L y al igual que la disolución A se mantuvo bajo agitación a 100 °C durante 1 h. Transcurrido este tiempo las disoluciones A y B se mezclaron y se

continuó su agitación durante 1h extra a 100 °C. La disolución mezcla de A y B resultante se enfrió hasta los 70 °C y se añadió gota a gota a una disolución tampón de NH<sub>4</sub>OH (2M)/NH<sub>4</sub>Cl (2M) cuyo pH es 10 tras lo cual se dejó envejecer durante 1 h. El gel se filtró y se lavó con agua destilada hasta eliminar toda la presencia de iones cloruro para finalmente secarlo en estufa durante 12 h a 100 °C. Con objeto de eliminar el agente director sin colapsar la estructura se realizó primero la pirólisis del material bajo un flujo de 50 mL de N<sub>2</sub> con un programa de temperatura en dos etapas isotermas, la primera etapa a 400 °C durante dos horas seguida de una segunda etapa a 700 °C ambas con una velocidad de calentamiento de 2 °C/min<sup>70</sup>. Tras el proceso de pirólisis se procedió a la eliminación de la materia orgánica mediante una calcinación a 500 °C durante 5 h seguida de un proceso de templado a 800 °C durante 3 h. La calcinación se realizó en flujo de aire a 50 mL/min con rampas de calentamiento de 2 °C/min.

Por último, se empleó el método de precipitación deposición detallado en el punto anterior para añadir el paladio como Pd(OH)<sub>2</sub> dando lugar al catalizador listado en la tabla 1.1 entrada 4 como Pd(OH)<sub>2</sub>(0,5%)-WO<sub>x</sub>(19%)/ZrO<sub>2</sub> “Co-precipitado con PVA”.

#### *3.4.1.2.2. Pd(0,5%)/WO<sub>x</sub>(13%)-ZrO<sub>2</sub> mediante impregnación a volumen de poro*

En este caso primero se preparó el soporte de óxido de zirconio amorfo mediante un proceso similar al desarrollado en el punto anterior y

luego se realizó la impregnación a volumen de poro del metatungstato amónico. Brevemente, se disolvió el precursor de zirconio,  $ZrOCl_4 \cdot 8H_2O$  150 mL de agua miliQ para obtener una concentración final de 0,53 M y se mantuvo bajo agitación a 100 °C durante 1 h. Luego, se adicionó gota a gota sobre una disolución tampón de  $NH_4OH(2M)/NH_4Cl(2M)$  y se dejó envejecer a reflujo durante 12 h. El gel formado se filtró, se lavó abundantemente con agua (2 L) hasta la completa eliminación de iones cloruro y se secó en una estufa a 60 °C durante 15 h. El soporte se impregnó a volumen de poro con el precursor de tungsteno  $(NH_4)_6H_2W_{12}O_{40}$  empleando un volumen de poro igual a 3 mL/g de soporte y se volvió a secar en estufa a 60 °C durante 15 h. Finalmente, se calcinó en aire con un flujo de 10 mL/min y una rampa de 2 °C/min que se mantuvo hasta una fase isoterma de 700 °C con una duración de 3 h.

La adición de paladio se realizó mediante el método de precipitación-deposición descrito en el apartado anterior.

*3.4.1.3 Preparación de los catalizadores: Au(0,72%)/TiO<sub>2</sub>, Au(0,72%)-Pd(0,06%)/TiO<sub>2</sub> y Au(12,9%)/Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>.*

Para la preparación de los catalizadores de Au(0,72%)/TiO<sub>2</sub> y el bimetalico con Pd, Au(0,72%)-Pd(0,06%)/TiO<sub>2</sub> se siguió el método descrito en bibliografía<sup>71</sup>. En ambos casos la incorporación del oro, así como el tratamiento de calcinación se realizaron de forma idéntica para los dos

catalizadores, siendo la única diferencia la realización de un segundo paso de impregnación para incorporar el Pd en el caso del bimetálico.

En primer lugar, se preparó una disolución acuosa con el precursor de  $\text{HAuCl}_4$  y se llevó hasta pH 7,7 empleando NaOH (0,2 M). Se añadió 1 g de soporte y volvió a ajustar el pH hasta 7,7 con NaOH (0,2 M) tras lo cual se agitó la mezcla durante 12 h y luego se dejó envejecer durante 6 h más, todo este proceso se realizó a temperatura ambiente. La mezcla se filtró, se lavó con 2 L de agua y se secó a 100 °C durante 12h. En un segundo paso el catalizador seco, se dispersó en una disolución que contenía el precursor de paladio  $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$  y se ajustó el pH hasta 7,6 empleando  $\text{NH}_4\text{OH}$  (0,36 % p/p) y se dejó en agitación durante 12 h, seguido de 6 h de envejecimiento. Igual que en el paso anterior, el catalizador se filtró, se lavó con agua destilada y se secó a 100 °C durante 12 h. Finalmente se realizó una etapa de calcinación a 400 °C durante 2 h bajo un flujo de aire de 10 mL/min y con una rampa de calentamiento de 2 °C/min.

En el caso catalizador  $\text{Au}(12,9\%)/\text{Co}_3\text{O}_4$  se empleó el procedimiento co-precipitación descrito en la bibliografía<sup>26</sup>. Brevemente, se preparó una disolución acuosa con los dos precursores,  $\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  y  $\text{Co}_3(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  los cuales se precipitaron mediante la adición de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ . La mezcla se mantuvo a temperatura ambiente durante 3 h, luego se filtró, se lavó con 2 L de agua destilada y se secó en la estufa a 100 °C durante 12 h. Por último, se calcinó en aire con un flujo de 10 mL/min, una rampa de 2 °C/min y una etapa isoterma de 4 h 300 °C.

### **3.4.2. Procedimientos de reacción**

#### **3.4.2.1 Reacción de homoacoplamiento oxidativo de benzoato de metilo (BM).**

Los ensayos catalíticos se realizaron en un reactor de vidrio equipado con un manómetro y con agitación magnética. El reactor se modificó para permitir la toma de muestras bajo presión mediante una cánula estanca. En primer lugar, el catalizador (1% mol Pd, 100 mg) se introdujo en el reactor y luego el sustrato (benzoato de metilo BM, 7,34 mmol) fue adicionado. El reactor se purgo tres veces con O<sub>2</sub> y luego se presurizó a 10 bar. La mezcla de reacción se agitó a 750 r.p.m. y 180 °C durante 24 h. La reacción se monitorizó mediante cromatografía de gases usando dodecano como patrón interno.

### **3.5. Referencias**

1. Vitaliy, L. B., Peter, S. S., James, H. C. & Rafael, L. Industrial Applications of C-C Coupling Reactions. *Curr. Org. Synth.* **7**, 614–627 (2010).
2. Liu, W. *et al.* A two-dimensional conjugated aromatic polymer via C–C coupling reaction. *Nat. Chem.* **9**, 563–570 (2017).
3. Sun, C.-L. & Shi, Z.-J. Transition-Metal-Free Coupling Reactions. *Chem. Rev.* **114**, 9219–9280 (2014).

4. Han, F.-S. Transition-metal-catalyzed Suzuki–Miyaura cross-coupling reactions: a remarkable advance from palladium to nickel catalysts. *Chem. Soc. Rev.* **42**, 5270–5298 (2013).
5. Littke, A. F. & Fu, G. C. Palladium-Catalyzed Coupling Reactions of Aryl Chlorides. *Angew. Chemie Int. Ed.* **41**, 4176–4211 (2002).
6. Nishihara, Y. *Applied cross-coupling reactions*. vol. 80 (Springer, 2013).
7. Budarin, V. L., Shuttleworth, P. S. & Luque, J. H. C. and R. Industrial Applications of C-C Coupling Reactions. *Current Organic Synthesis* vol. 7 614–627 (2010).
8. Yin & Liebscher, J. Carbon–Carbon Coupling Reactions Catalyzed by Heterogeneous Palladium Catalysts. *Chem. Rev.* **107**, 133–173 (2007).
9. Kohei, T. & Miyaura, N. Introduction to Cross-Coupling Reactions BT - Cross-Coupling Reactions: A Practical Guide. in (ed. Miyaura, N.) 1–9 (Springer Berlin Heidelberg, 2002).
10. Miyaura, N. & Suzuki, A. Palladium-Catalyzed Cross-Coupling Reactions of Organoboron Compounds. *Chem. Rev.* **95**, 2457–2483 (1995).
11. Suzuki, A. Cross-Coupling Reactions Of Organoboranes: An Easy Way To Construct C-C Bonds (Nobel Lecture). *Angew. Chemie Int. Ed.* **50**, 6722–6737 (2011).

12. Sun, C.-L., Li, B.-J. & Shi, Z.-J. Pd-catalyzed oxidative coupling with organometallic reagents via C–H activation. *Chem. Commun.* **46**, 677–685 (2010).
13. Alberico, D., Scott, M. E. & Lautens, M. Aryl–Aryl Bond Formation by Transition-Metal-Catalyzed Direct Arylation. *Chem. Rev.* **107**, 174–238 (2007).
14. Ashenhurst, J. A. Intermolecular oxidative cross-coupling of arenes. *Chem. Soc. Rev.* **39**, 540–548 (2010).
15. Liu, C., Zhang, H., Shi, W. & Lei, A. Bond Formations between Two Nucleophiles: Transition Metal Catalyzed Oxidative Cross-Coupling Reactions. *Chem. Rev.* **111**, 1780–1824 (2011).
16. Yeung, C. S. & Dong, V. M. Catalytic Dehydrogenative Cross-Coupling: Forming Carbon–Carbon Bonds by Oxidizing Two Carbon–Hydrogen Bonds. *Chem. Rev.* **111**, 1215–1292 (2011).
17. Cho, S. H., Kim, J. Y., Kwak, J. & Chang, S. Recent advances in the transition metal-catalyzed twofold oxidative C–H bond activation strategy for C–C and C–N bond formation. *Chem. Soc. Rev.* **40**, 5068–5083 (2011).
18. Roudesly, F., Oble, J. & Poli, G. Metal-catalyzed CH activation/functionalization: The fundamentals. *J. Mol. Catal. A Chem.* **426**, 275–296 (2017).

19. Brückl, T., Baxter, R. D., Ishihara, Y. & Baran, P. S. Innate and Guided C–H Functionalization Logic. *Acc. Chem. Res.* **45**, 826–839 (2012).
20. Ding, M., Wang, Z., Yang, Z. & Zhang, J. Process for the preparation of 3,3,4,4'-biphenyltetracarboxylic acid and its derivatives. Patent US 5,081,281 (1989).
21. Hirano, M. *et al.* Mechanistic Insights on Pd/Cu-Catalyzed Dehydrogenative Coupling of Dimethyl Phthalate. *ACS Catal.* **8**, 5827–5841 (2018).
22. Itatani, H., Shiotani, A. & Yokata, A. Method of Producing Biphenyltetracarboxylic Esters. Patent US 4,292,435.
23. Itatani, H., Shiotani, A. & Yokota, A. Method of producing biphenyltetracarboxylic esters. Patent US 4,338,456.
24. Shiotani, A., Itatani, H. & Inagaki, T. Selective coupling of dimethyl phthalate with palladium catalysts at atmospheric pressure. *J. Mol. Catal.* **34**, 57–66 (1986).
25. Moritani, I. & Fujiwara, Y. Aromatic substitution of styrene-palladium chloride complex. *Tetrahedron Lett.* **8**, 1119–1122 (1967).
26. Ishida, T. *et al.* Direct C-H Arene Homocoupling over Gold Nanoparticles Supported on Metal Oxides. *ChemSusChem* **8**, 695–701 (2015).

27. L'Argentière, P. C. & Fígoli, N. S. Pd–W and Pd–Co Bimetallic Catalysts' Sulfur Resistance for Selective Hydrogenation. *Ind. Eng. Chem. Res.* **36**, 2543–2546 (1997).
28. Lederhos, C. R. *et al.* Hept-1-yne partial hydrogenation reaction over supported Pd and W catalysts. *Appl. Catal. A Gen.* **396**, 170–176 (2011).
29. Plšek, J., Jirka, I., Nikolajenko, V. & Knor, Z. Metal-support interactions in systems palladium deposited on oxidized tungsten surfaces. *Surf. Sci.* **600**, 3943–3949 (2006).
30. Sica, A. M., Baibich, I. M. & Gigola, C. E. Preparation and characterization of alumina supported Pd-W and Pd-Mo catalysts photogenerated from group VI metal carbonyls. *J. Mol. Catal. A Chem.* **195**, 225–233 (2003).
31. Wachs, I. E. Raman and IR studies of surface metal oxide species on oxide supports: Supported metal oxide catalysts. *Catal. Today* **27**, 437–455 (1996).
32. Vuurman, M. A. & Wachs, I. E. In situ Raman spectroscopy of alumina-supported metal oxide catalysts. *J. Phys. Chem.* **96**, 5008–5016 (1992).

33. Horsley, J. A., Wachs, I. E., Brown, J. M., Via, G. H. & Hardcastle, F. D. Structure of surface tungsten oxide species in the  $\text{WO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$  supported oxide system from X-ray absorption near-edge spectroscopy and Raman spectroscopy. *J. Phys. Chem.* **91**, 4014–4020 (1987).
34. Chan, S. S., Wachs, I. E., Murrell, L. L. & Dispenziere, N. C. Laser Raman characterization of tungsten oxide supported on alumina: Influence of calcination temperatures. *J. Catal.* **92**, 1–10 (1985).
35. Scheithauer, M. *et al.* Characterization of  $\text{WO}_x/\text{ZrO}_2$  by Vibrational Spectroscopy and n-Pentane Isomerization Catalysis. *J. Catal.* **180**, 1–13 (1998).
36. Mori, Y. & Seki, M.  $\text{Pd}(\text{OH})_2/\text{C}$  (Pearlman's Catalyst): A Highly Active Catalyst for Fukuyama, Sonogashira, and Suzuki Coupling Reactions. *J. Org. Chem.* **68**, 1571–1574 (2003).
37. Tait, C. D., Janecky, D. R. & Rogers, P. S. Z. Speciation of aqueous palladium (II) chloride solutions using optical spectroscopies. *Geochim. Cosmochim. Acta* **55**, 1253–1264 (1991).
38. Troitskii, S. Y. *et al.* Structure of polynuclear palladium(II) hydroxocomplexes formed upon alkaline hydrolysis of palladium(II) chloride complexes. *Russ. Chem. Bull.* **44**, 1822–1826 (1995).

39. Smirnova, N. N., Bykova, T. A., Polotnyanko, N. A., Shikina, N. D. & Khodakovskii, I. L. Low-temperature heat capacity and standard entropy of PdO(cr.). *Russ. J. Phys. Chem. A* **84**, 1851–1855 (2010).
40. Cullis, C. F., Nevell, T. G. & Trimm, D. L. Role of the catalyst support in the oxidation of methane over palladium. *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1* **68**, 1406–1412 (1972).
41. De Marchi, S., Núñez-Sánchez, S., Bodelón, G., Pérez-Juste, J. & Pastoriza-Santos, I. Pd nanoparticles as a plasmonic material: synthesis, optical properties and applications. *Nanoscale* **12**, 23424–23443 (2020).
42. El-Azazy, P. C. E.-M. Application of Infrared Spectroscopy in Catalysis: Impacts on Catalysts' Selectivity. in Ch. 8 (IntechOpen, 2019).
43. Concepción, P., M. Reddy, B. & Knözinger, H. FTIR study of low-temperature CO adsorption on pure Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub> and V/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub> catalysts. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **1**, 3031–3037 (1999).
44. Hadjiivanov, K., Lamotte, J. & Lavalley, J.-C. FTIR Study of Low-Temperature CO Adsorption on Pure and Ammonia-Precovered TiO<sub>2</sub> (Anatase). *Langmuir* **13**, 3374–3381 (1997).
45. Calderazzo, F. & Dell'Amico, D. B. Syntheses of carbonyl halides of late transition elements in thionyl chloride as solvent. Carbonyl complexes of palladium(II). *Inorg. Chem.* **20**, 1310–1312 (1981).

46. Amalric-Popescu, D. & Bozon-Verduraz, F. SnO<sub>2</sub>-supported palladium catalysts: activity in deNO<sub>x</sub> at low temperature. *Catal. Letters* **64**, 125 (2000).
47. Skotak, M. *et al.* Characterization and catalytic activity of differently pretreated Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts: the role of acid sites and of palladium–alumina interactions. *J. Catal.* **227**, 11–25 (2004).
48. Juszczyk, W. *et al.* Characterization of supported palladium catalysts: III. PdAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. *J. Catal.* **120**, 68–77 (1989).
49. Demoulin, O., Navez, M. & Ruiz, P. Investigation of the behaviour of a Pd/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst during methane combustion reaction using in situ DRIFT spectroscopy. *Appl. Catal. A Gen.* **295**, 59–70 (2005).
50. Benkhaled, M. *et al.* Synthesis of highly dispersed palladium alumina supported particles: Influence of the particle surface density on physico-chemical properties. *Appl. Catal. A Gen.* **312**, 1–11 (2006).
51. Xu, J. *et al.* Operando and Kinetic Study of Low-Temperature, Lean-Burn Methane Combustion over a Pd/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Catalyst. *ACS Catal.* **2**, 261–269 (2012).
52. Bradshaw, A. M. & Hoffmann, F. M. The chemisorption of carbon monoxide on palladium single crystal surfaces: IR spectroscopic evidence for localised site adsorption. *Surf. Sci.* **72**, 513–535 (1978).

53. Bradshaw, A. M. & Hoffmann, F. IR reflection-absorption spectroscopy of CO adsorbed on palladium. *Surf. Sci.* **52**, 449–454 (1975).
54. Ortega, A., Huffman, F. M. & Bradshaw, A. M. The adsorption of CO on Pd(100) studied by IR reflection absorption spectroscopy. *Surf. Sci.* **119**, 79–94 (1982).
55. Rose, M. K. *et al.* Ordered structures of CO on Pd(111) studied by STM. *Surf. Sci.* **512**, 48–60 (2002).
56. Wei, T., Wang, J. & Goodman, D. W. Characterization and Chemical Properties of Pd–Au Alloy Surfaces†. *J. Phys. Chem. C* **111**, 8781–8788 (2007).
57. Yazawa, Y. *et al.* Acid Strength of Support Materials as a Factor Controlling Oxidation State of Palladium Catalyst for Propane Combustion. *J. Catal.* **187**, 15–23 (1999).
58. Yoshida, H., Nakajima, T., Yazawa, Y. & Hattori, T. Support effect on methane combustion over palladium catalysts. *Appl. Catal. B Environ.* **71**, 70–79 (2007).
59. Oliver-Meseguer, J., Leyva-Pérez, A. & Corma, A. Very Small (3–6 Atoms) Gold Cluster Catalyzed Carbon–Carbon and Carbon–Heteroatom Bond-Forming Reactions in Solution. *ChemCatChem* **5**, 3509–3515 (2013).

60. Oliver-Meseguer, J., Leyva-Pérez, A., Al-Resayes, S. I. & Corma, A. Formation and stability of 3–5 atom gold clusters from gold complexes during the catalytic reaction: dependence on ligands and counteranions. *Chem. Commun.* **49**, 7782–7784 (2013).
61. Corma, A. *et al.* Exceptional oxidation activity with size-controlled supported gold clusters of low atomicity. *Nat. Chem.* **5**, 775–781 (2013).
62. Brack, M. The physics of simple metal clusters: self-consistent jellium model and semiclassical approaches. *Rev. Mod. Phys.* **65**, 677–732 (1993).
63. Rong, H., Ji, S., Zhang, J., Wang, D. & Li, Y. Synthetic strategies of supported atomic clusters for heterogeneous catalysis. *Nat. Commun.* **11**, 5884 (2020).
64. Liu, L. & Corma, A. Metal Catalysts for Heterogeneous Catalysis: From Single Atoms to Nanoclusters and Nanoparticles. *Chem. Rev.* **118**, 4981–5079 (2018).
65. Teeparthi, S. R., Awin, E. W. & Kumar, R. Dominating role of crystal structure over defect chemistry in black and white zirconia on visible light photocatalytic activity. *Sci. Rep.* **8**, 5541 (2018).
66. Kumari, L. *et al.* Controlled Hydrothermal Synthesis of Zirconium Oxide Nanostructures and Their Optical Properties. *Cryst. Growth Des.* **9**, 3874–3880 (2009).

67. Dobson, K. D. & McQuillan, A. J. In situ infrared spectroscopic analysis of the adsorption of aromatic carboxylic acids to TiO<sub>2</sub>, ZrO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, and Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> from aqueous solutions. *Spectrochim. Acta - Part A Mol. Biomol. Spectrosc.* **56**, 557–565 (2000).
68. Martínez, A., Prieto, G., Arribas, M. A. & Concepción, P. Hydroconversion of n-hexadecane over Pt/WO<sub>x</sub>-ZrO<sub>2</sub> catalysts prepared by a PVA-template coprecipitation route: The effect of tungsten surface coverage on activity and selectivity. *Appl. Catal. A Gen.* **309**, 224–236 (2006).
69. Martínez, A., Prieto, G., Arribas, M. A., Concepción, P. & Sánchez-Royo, J. F. Influence of the preparative route on the properties of WO<sub>x</sub>-ZrO<sub>2</sub> catalysts: A detailed structural, spectroscopic, and catalytic study. *J. Catal.* **248**, 288–302 (2007).
70. Melezhyk, O. V., Prudius, S. V. & Brei, V. V. Sol-gel polymer-template synthesis of mesoporous WO<sub>3</sub>/ZrO<sub>2</sub>. *Microporous Mesoporous Mater.* **49**, 39–44 (2001).
71. Concepción, P., García, S., Hernández-Garrido, J. C., Calvino, J. J. & Corma, A. A promoting effect of dilution of Pd sites due to gold surface segregation under reaction conditions on supported Pd-Au catalysts for the selective hydrogenation of 1,5-cyclooctadiene. *Catal. Today* **259**, 213–221 (2016).

**Capítulo 4**

**Hidroformilación de 1-  
hexeno catalizada por  
clústeres de Ru  
soportados sobre  
quitosán-sílica**



## 4.1. Introducción

El proceso de hidroformilación fue descubierto por Otto Roelen en 1938<sup>1</sup> mientras estudiaba la causa de la desactivación de catalizadores de cobalto en las reacciones de Fischer-Tropsch<sup>2</sup>. Durante su investigación Otto Roelen observó que en presencia de catalizadores de Co, CO e H<sub>2</sub> a altas presiones tenía lugar la transformación de eteno en propanal y dietil cetonas<sup>3,4</sup>. Este gran descubrimiento marcó el origen del proceso de hidroformilación que, de forma general, se puede describir como la carbonilación de alquenos en presencia de una mezcla de monóxido de carbono (CO) e hidrógeno (H<sub>2</sub>), también conocida como gas de síntesis (syngas). La hidroformilación de alquenos es pues una reacción de formación de enlaces carbono-carbono que permite obtener aldehídos con una excelente eficiencia atómica al eliminar por completo la producción de residuos. Dada la gran utilidad de los aldehídos como productos finales, y como intermedios para su posterior transformación en alcoholes, ácidos carboxílicos, aminas, ... este proceso se ha convertido en una poderosa herramienta para la obtención de aldehídos a escala industrial de forma sostenible llegando a superar una producción anual de diez millones de toneladas<sup>5-7</sup>.

En particular, los aldehídos lineales son muy demandados en la industria ya que pueden ser usado como disolventes, detergentes, plastificantes, etc....<sup>8,9</sup> mientras que los ramificados tienen aplicación en química fina y farmacéutica<sup>10</sup> dada la posibilidad de formar centros

estereogénicos en el proceso de hidroformilación<sup>11-13</sup>. Por ello, tiene tanta importancia la utilización de catalizadores regioselectivos a una u otra posición dependiendo del proceso industrial de que se trate.

Es importante indicar que la producción industrial de aldehídos no podría haberse alcanzado sin el empleo de catalizadores. Inicialmente, la primera generación de catalizadores empleados por BASF, ICI y Ruhrchemie implicaba el uso de carbonilo de cobalto,  $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ , como pre-catalizador, el cual tras reducirse daba lugar a la especie activa,  $\text{HCo}(\text{CO})_3$ , siguiendo el mecanismo de Heck-Breslow<sup>14</sup>. Esta generación de catalizadores de Co presentaba alta actividad, pero a su vez claros inconvenientes que incluían una baja selectividad debido a la isomerización de la olefina y a las condiciones severas de reacción (200-300 bar)<sup>3</sup> necesarias para estabilizar la especie activa.

En principio, estas condiciones de reacción tan drásticas complicaban el diseño técnico del sistema de reacción y dificultaban el reciclado del catalizador. Así pues, con objeto de reducir la presión y evitar a su vez la descomposición de la especie activa a Co metálico un grupo perteneciente a Shell estudió la modificación del catalizador con tributilfosfinas<sup>15</sup>. Se comprobó que la adición de este nuevo ligando estabilizaba el enlace Co-CO permitiendo hidroformilar a presiones más reducidas (entre 50 y 100 bar) dando lugar a una segunda generación de catalizadores que se sigue usando en la actualidad como parte del proceso SHOP de Shell<sup>16</sup>.

La tercera generación de catalizadores llegó de la mano de Wilkinson en 1965 tras observar que la modificación de Rh con trifenilfosfinas permitía llevar a cabo la reacción de hidroformilación en condiciones más suaves obteniéndose mejor quimio- y regioselectividad<sup>17,18</sup>. A raíz de este descubrimiento el uso de sistemas catalíticos basados en Rh se popularizó, y aceleró su desarrollo, el cual culminó a mediados de 1970 con el diseño de un nuevo proceso de baja presión (LPO, Low Pressure Oxo-process) por Union Carbide y Celanese. Este proceso empleaba un catalizador de hidrogenocarbonilrodio modificado con trifenilfosfinas,  $\text{HRh}(\text{CO})_4\text{-PPh}_3$  el cual permitía llevar a cabo la reacción a una presión notablemente más baja (entre 15 y 20 bar), manteniendo la selectividad característica de los catalizadores de Rh modificados con fosfinas.

Sin embargo, el gran problema de estos catalizadores radica en el precio del Rh, un metal extremadamente caro con un precio cercano a los 598 €/g<sup>19</sup> lo cual limita su aplicación a condiciones experimentales donde el catalizador pueda ser separado y reciclado fácilmente bajo condiciones suaves que no favorezcan su descomposición.

Efectivamente, Wiese y Obst estimaron que una pérdida hipotética de 1 ppm de Rh en una planta estándar con una producción de 400 kt/año conllevaría una pérdida económica superior a 16 millones de euros anuales<sup>5</sup>. Con el fin de evitar este problema surge una cuarta generación de catalizadores basada en el concepto de Kuntz de emplear un complejo de Rh con ligandos trifenilfosfina trisulfonada, TPPTS, que lo hacen soluble en

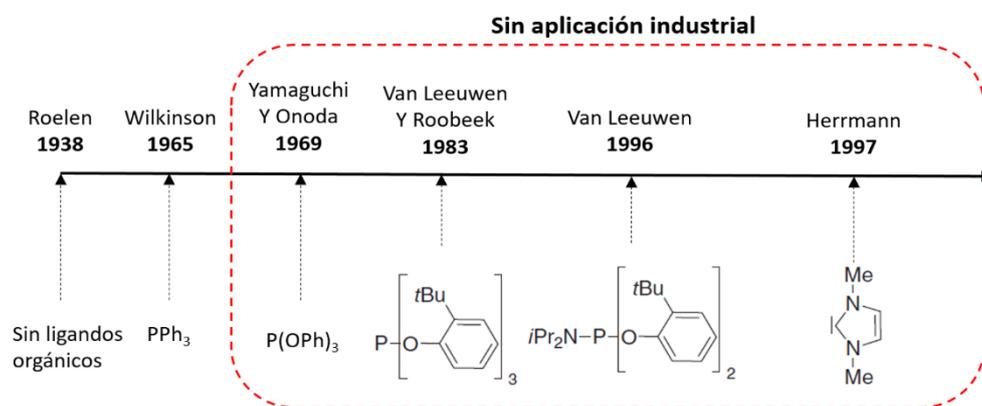
agua<sup>20</sup>. Esta última generación de catalizadores dio lugar al proceso de Ruhrchemie y Rhône-Paulenc el cual mediante el empleo de un sistema bifásico limita la pérdida de catalizador durante la separación del producto. Desafortunadamente, su uso sigue estando limitado a olefinas ligeras debido a problemas de solubilidad de las olefinas más pesadas en el agua.

Tal como se desprende de estos datos, es evidente que se han hecho grandes esfuerzos para conseguir catalizadores de Rh capaces de sustituir a sus homólogos de Co mucho menos activos. No obstante, debido al precio del Rh, a su aplicación limitada a olefinas de cadena corta en sistemas bifásicos y a la dificultad de separar y estabilizar los catalizadores cuando se emplean sustratos olefínicos de mayor longitud de cadena en el proceso LPO, todavía hoy una parte importante de los procesos de hidroformilación a nivel mundial (más de 3 millones de toneladas al año) se siguen produciendo mediante catalizadores de Co, mucho menos activos, de primera y segunda generación.

Por otra parte, a pesar del desarrollo de nuevos ligandos de tipo fosfito<sup>21,22</sup> o más recientemente los basados en compuestos nitrogenados (fosforamiditas) con capacidad para coordinar con Rh<sup>23</sup>, la actividad catalítica de estos complejos resulta todavía insuficiente para compensar la creciente complejidad y coste de las etapas de síntesis requeridas para su obtención. De hecho, el escalado de ligandos orgánicos complejos mediante etapas de síntesis que requieren condiciones anaeróbicas, anhidras o ambas con rendimientos moderados entra en conflicto con los requisitos de la

industria donde se demandan síntesis cortas, fácilmente escalables y con altos rendimientos ya que las plantas de hidroformilación producen a una escala de miles de toneladas al año.

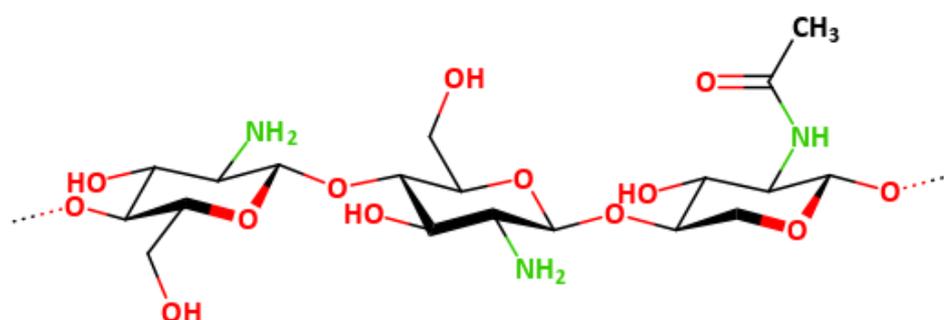
Esto ha tenido como consecuencia un estancamiento en la transferencia I+D a procesos industriales que explica el hecho de que se sigan empleando procesos diseñados hace más de 30 años (figura 4.1).



**Figura 4.1.** Evolución del desarrollo de los ligandos orgánicos más relevantes para los catalizadores homogéneos empleados en la reacción de hidroformilación.

Por todo ello, el desarrollo de catalizadores con metales alternativos, más baratos, que permitan prescindir de ligandos orgánicos y co-aditivos mejoraría la sostenibilidad y la economía del proceso, al reducir los costes de operación lo cual mejoraría su aplicabilidad a escala industrial. En este contexto, el uso de Ru soportado sobre quitosán-sílica, catalizador propuesto en nuestra investigación, donde el quitosán y la sílica son materiales con alta disponibilidad, biodegradables, no tóxicos y baratos,

siendo su síntesis fácilmente escalable se plantea como una interesante alternativa. El quitosán es un biopolímero natural que contiene nitrógeno<sup>24</sup>. La cadena polimérica está compuesta por unidades de  $\beta$ -(1-4) D-glucosamina y N-acetil-D glucosamina (figura 4.2).



**Figura 4.2.** Estructura parcialmente deacetilada del quitosán donde se observan los monómeros amino y amido.

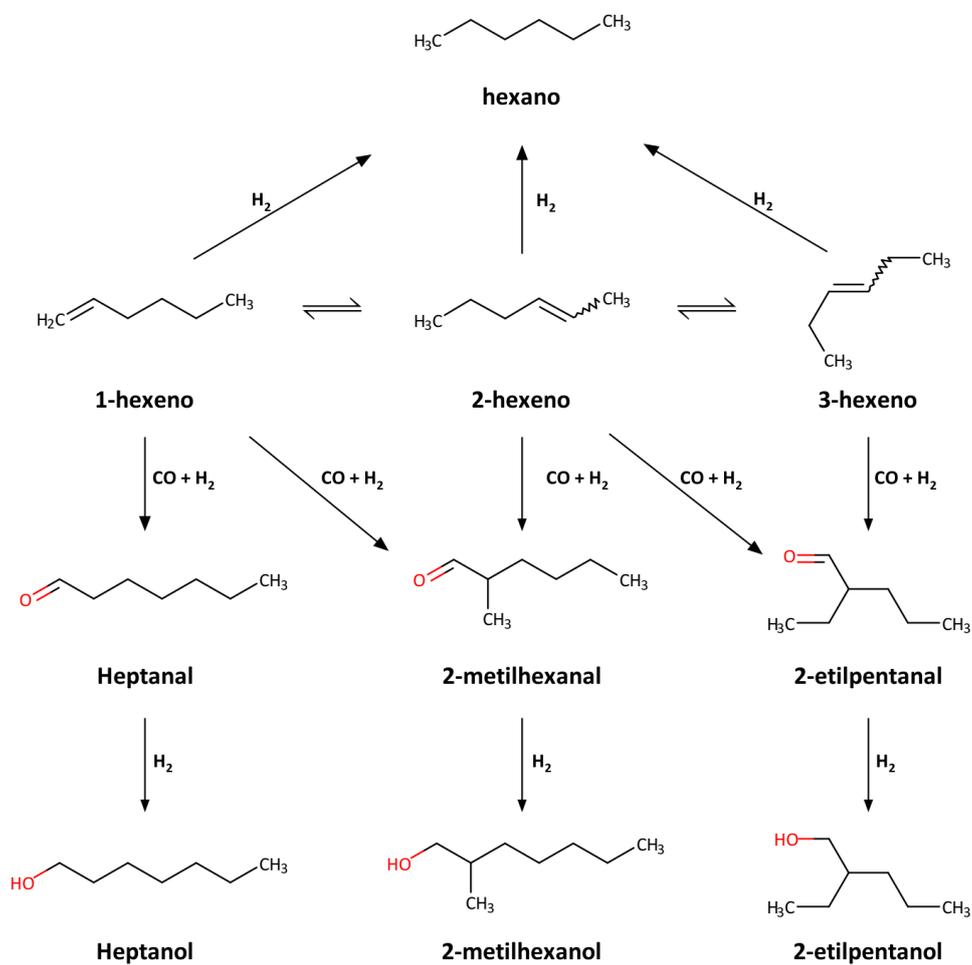
Aunque la actividad del Ru es inferior a la del Co cuando la hidroformilación tiene lugar en ausencia de ligandos<sup>25</sup>, el empleo de Ru es una alternativa prometedora<sup>26</sup> especialmente cuando sus propiedades electrónicas son modificadas con ligandos nitrogenados tal como se ha reportado en trabajos previos<sup>27-29</sup>. En base a estos precedentes en este trabajo se ha planteado el diseño de un catalizador híbrido orgánico-inorgánico donde los grupos amino de un biopolímero de origen animal, quitosán, actuarían como ligandos nitrogenados con efecto promotor y estabilizador del Ru, mientras que un material inorgánico de elevada área superficial (i.e.  $\text{SiO}_2$ ), actuando como soporte, aumentaría la dispersión de

los puntos de anclaje (grupos amino del quitosán) y permitiría aumentar la vida útil del catalizador al facilitar la recuperación del medio de reacción y su posterior re-uso.

Así pues, el objetivo de este capítulo ha sido llevar a cabo la síntesis de este catalizador híbrido basado en Ru y demostrar su capacidad para actuar como catalizador en la reacción de hidroformilación de alquenos. En este caso también se ha estudiado la influencia de diferentes precursores de Ru en la actividad catalítica, así como su interacción con el soporte con objeto de identificar el centro activo.

## **4.2. Discusión de los resultados**

Para llevar a cabo las pruebas catalíticas preliminares se escogió 1-hexeno como sustrato modelo ya que es la primera olefina que no puede ser hidroformilada con catalizadores basados en Rh a escala industrial. Esto es debido a que el heptanal presenta un punto de ebullición demasiado elevado lo cual produce la descomposición de los catalizadores de Rh empleados en el proceso LPO, Low Pressure Oxo-process, durante el proceso de separación del catalizador y, a su vez, presenta una solubilidad en agua muy reducida haciéndolo inelegible para el proceso bifásico. Los posibles productos que se pueden obtener de la reacción de hidroformilación de 1-hexeno se muestran en el esquema 4.1.

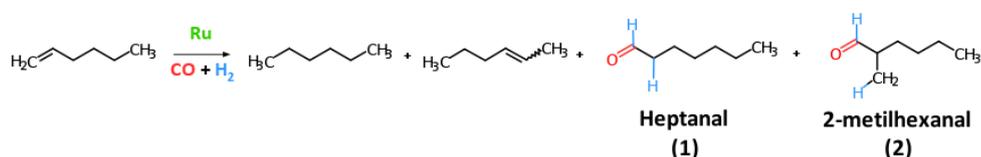


**Esquema 4.1.** Posibles productos de la reacción de hidroformilación de 1-hexeno.

#### 4.2.1. Catálisis homogénea usando sales de Ru

Se decidió realizar las pruebas iniciales con dos catalizadores,  $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$  (abcr) y  $\text{Ru}(\text{acac})_3$  (Sigma-Aldrich), en ausencia de ligandos orgánicos y variando la cantidad de Ru. Los resultados se resumen en la tabla 4.1.

**Tabla 4.1.** Hidroformilación de 1-hexeno empleando diferentes catalizadores de rutenio<sup>[a]</sup>



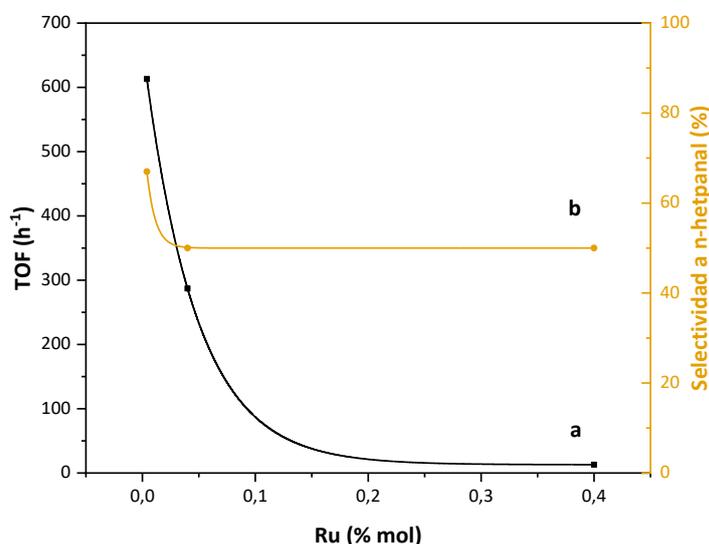
#	Cat.	T <sup>[b]</sup> (h)	% Ru (mol)	C <sup>[c]</sup> (%)	R <sup>[c]</sup> (%)	S <sub>1/1+2</sub> <sup>[d]</sup> (%)	TON <sup>[e]</sup> (-)	TOF <sup>[f]</sup> (h <sup>-1</sup> )
1	$\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$	7	0,40	98	9	50	55	13
2	$\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$	7	0,04	96	30	50	203	287
3	$\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$	24	0,004	90	12	67	1449	613
4	$\text{Ru}(\text{acac})_3$	24	0,004	65	12	67	2621	636

**[a]** Condiciones de reacción: 2 mL NMP, 3,2 mmol de 1-hexeno, 0,95 mmol de ciclohexano (patrón interno), 40 bar syngas  $\text{CO}:\text{H}_2 - 1:1$ , 175 °C, 750 r.p.m., 7 h. **[b]** Tiempo de reacción, **[c]** Conversión (C) y rendimiento (R) determinados mediante cromatografía de gases; **[d]** Selectividad a 1-heptanal calculada como  $(\text{mmol de n-heptanal}) \times (\text{mmol de n-heptanal} + \text{mmol de iso heptanal})^{-1} \times 100$ ; **[e]** TON calculado como  $(\text{mmol de n-heptanal formado totales}) \times (\text{mmol de Ru})^{-1}$ ; **[f]** TOF calculado como  $(\text{mmol de heptanal formado por hora}) \times (\text{mmol de Ru})^{-1}$ .

Tal como puede apreciarse en la tabla 4.1 a medida que la relación Ru:1-hexeno disminuye, aumenta la actividad catalítica por centro activo en

el caso del catalizador  $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ . Desafortunadamente, esta mejora en la actividad catalítica no tiene efectos notables en la quimio- y regioselectividad (entrada 1-3, tabla 4.1). Paralelamente se llevaron a cabo pruebas catalíticas con  $\text{Ru}(\text{acac})_3$  (entrada 4, tabla 4.1) empleando la mejor relación Ru:sustrato determinada en el caso del clúster  $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ .

Curiosamente, el  $\text{Ru}(\text{acac})_3$  resultó ser más estable en estas mismas condiciones de reacción, lo cual pudo traducirse en un mayor TON, aunque los valores de TOF fueron similares para ambos compuestos. Si se representan los datos de TOF y regioselectividad obtenidos con el catalizador  $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$  en función de las diferentes relaciones Ru:1-hexeno se obtiene la curva que se muestra en la figura 4.3.



**Figura 4.3.** Parámetros cinéticos obtenidos con el catalizador  $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$  en la reacción de hidroformilación de 1-hexeno empleando diferentes relaciones Ru:1-hexeno: **(a)** TOF **(b)** selectividad a n-heptanal.

A partir de la figura 4.3 puede deducirse que a medida que disminuye la relación Ru:1-hexeno aumenta exponencialmente la actividad catalítica. Este tipo de comportamiento podría indicar que, en estas condiciones de reacción tan enérgicas, la sinterización de las especies de Ru podría tener lugar fácilmente lo cual se vería aún más favorecido al aumentar la cantidad de Ru en el reactor.

Este razonamiento permitiría explicar el comportamiento observado cuando se emplea el catalizador Ru(acac)<sub>3</sub> (entrada 4, tabla 4.1). Es importante indicar que al contrario a lo que sucede con Ru<sub>3</sub>(CO)<sub>12</sub>, la estabilización que experimenta el Ru coordinado al O mediante un ligando bidentado como el acetyl acetonato (acac) se ve reflejada en una menor tendencia por parte del Ru(acac)<sub>3</sub> a formar agregados metálicos y, en consecuencia, se obtienen valores de TON más altos que los obtenidos con el homólogo carbonilado Ru<sub>3</sub>(CO)<sub>12</sub>.

#### **4.2.2. Síntesis, caracterización y actividad catalítica de RuCl<sub>3</sub>/Ch@SiO<sub>2</sub> empleando RuCl<sub>3</sub>·3H<sub>2</sub>O como precursor**

La estabilización de las especies metálicas en condiciones de reacción es clave para obtener una mayor actividad catalítica. En base a ello se decidió emplear un método de estabilización previamente aplicado en nuestro grupo<sup>30</sup> consistente en el empleo de un sistema híbrido formado por quitosán-sílica.

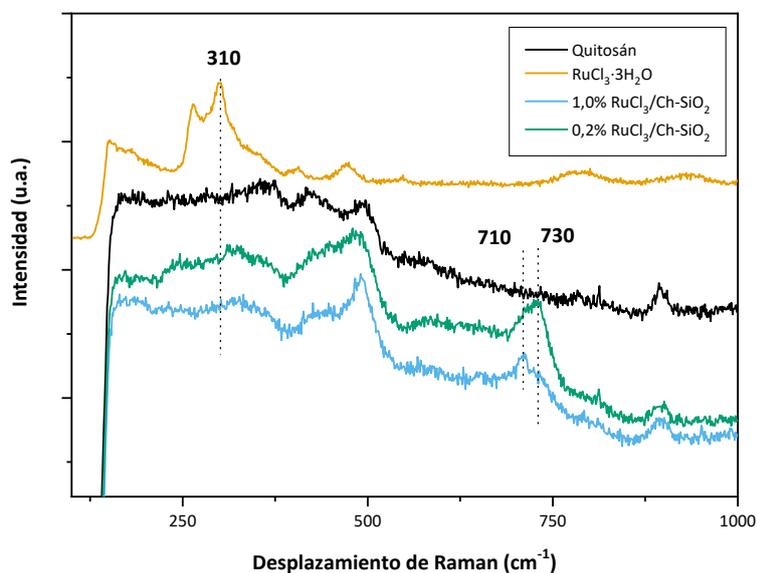
Este soporte tendrá una doble función, en primer lugar, estabilizar las especies de Ru y, en segundo, modificar las propiedades electrónicas del centro metálico actuando como un ligando orgánico a través de sus grupos amino superficiales. Para ello fue necesario elegir el precursor metálico adecuado.

En este sentido, a pesar de que el ligando bidentado (acac) mostró un comportamiento catalítico superior, la estabilidad del mismo lo hace inadecuado para el intercambio en las condiciones de síntesis estudiadas ya que requiere temperaturas más severas (>110 °C) para poder anclarlo al soporte. Esto resulta en la aglomeración de las especies metálicas, disminuyendo su actividad. El segundo precursor considerado fue el dodecarbonil trirutenio,  $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ . Sin embargo, la insolubilidad de este clúster en alcoholes de cadena corta hizo que fuera descartado a la hora de aplicar este método de síntesis que aprovecha el efecto reductor suave del alcohol para llevar a cabo el anclaje del Ru. Por estos motivos, se eligió realizar el tratamiento empleando  $\text{RuCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  en etanol. Así pues, se prepararon una serie de catalizadores partiendo de  $\text{RuCl}_3$  y el soporte híbrido quitosán-sílica ( $\text{Ch@SiO}_2$ ) variando la carga metálica entre 0,1% y 2,5% en peso siguiendo el método descrito en el punto 4.4.1.2 del procedimiento experimental. La cantidad de material depositado se midió mediante ICP-AES (tabla 4.2)

**Tabla 4.2.** Valores de Ru medidos por ICP-AES para los catalizadores RuCl<sub>3</sub>/Ch@SiO<sub>2</sub>

#	Catalizador	Ru (% peso)
1	0,1%RuCl <sub>3</sub> /Ch@SiO <sub>2</sub>	0,11
2	0,2%RuCl <sub>3</sub> /Ch@SiO <sub>2</sub>	0,23
3	0,4%RuCl <sub>3</sub> /Ch@SiO <sub>2</sub>	0,39
4	1,0%RuCl <sub>3</sub> /Ch@SiO <sub>2</sub>	0,97
5	2,5%RuCl <sub>3</sub> /Ch@SiO <sub>2</sub>	2,43

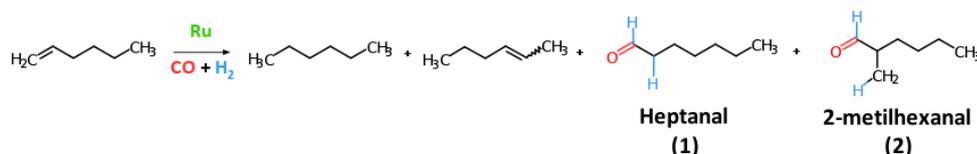
En la bibliografía ha sido descrita la capacidad que tienen los ligandos orgánicos para modificar las propiedades catalíticas del rutenio<sup>31,32</sup>. Estos estudios han demostrado que los ligandos con capacidad para donar electrones<sup>33</sup>, en particular ligandos que contienen nitrógeno<sup>34,35</sup> aumentan la estabilidad, actividad y regioselectividad de los catalizadores en la reacción de hidroformilación. Con estos precedentes, se realizaron estudios de espectroscopia Raman para determinar la posible existencia de una interacción Ru-N en dos de los catalizadores preparados, uno de carga baja (0,2%RuCl<sub>3</sub>/Ch@SiO<sub>2</sub>) y, otro de carga alta (1,0%RuCl<sub>3</sub>/Ch@SiO<sub>2</sub>). Los espectros obtenidos se presentan en la figura 4.4.



**Figura 4.4.** Espectros Raman de los catalizadores híbridos 0,2%RuCl<sub>3</sub>/Ch@SiO<sub>2</sub>, 1,0%RuCl<sub>3</sub>/Ch@SiO<sub>2</sub> y la sal de Ru de partida RuCl<sub>3</sub>·3H<sub>2</sub>O.

Tal como se aprecia en la figura, se observa una primera banda a bajo número de onda, 310 cm<sup>-1</sup>, que podría provenir de la existencia de trazas de RuCl<sub>3</sub>·3H<sub>2</sub>O. A mayor número de onda, 710-730 cm<sup>-1</sup>, se aprecia una banda asociada a enlaces de tipo Ru-N confirmando la interacción estabilizante del rutenio con los grupos amino. Determinada la existencia de enlaces Ru-N, los catalizadores se ensayaron en la reacción de hidroformilación de 1-hexeno. Los resultados catalíticos se recogen en la tabla 4.3.

**Tabla 4.3.** Resumen de los datos catalíticos obtenidos en la reacción de hidroformilación de 1-hexeno con el catalizador RuCl<sub>3</sub>/Ch@SiO<sub>2</sub> variando la carga de Ru<sup>[a]</sup>

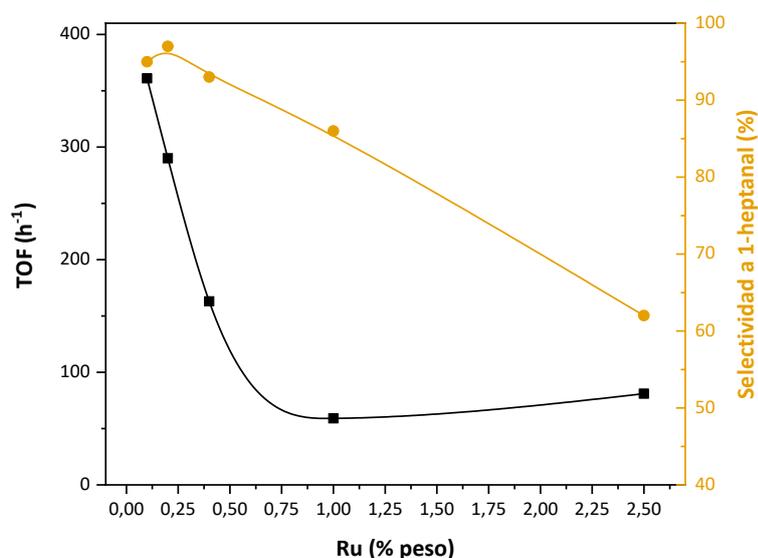


#	Catalizador	C <sup>[b]</sup> (%)	R <sup>[b]</sup> (%)	S <sub>1/1+2</sub> <sup>[c]</sup> (%)	TON <sup>[d]</sup> (-)	TOF <sup>[e]</sup> (h <sup>-1</sup> )
1	Ch@SiO <sub>2</sub>	-	-	-	-	-
2	0,1%RuCl <sub>3</sub> /Ch@SiO <sub>2</sub>	26,6	5,6	95	1243	361
<b>3</b>	<b>0,2%RuCl<sub>3</sub>/Ch@SiO<sub>2</sub></b>	<b>31,2</b>	<b>19,0</b>	<b>97</b>	<b>2267</b>	<b>290</b>
4	0,4%RuCl <sub>3</sub> /Ch@SiO <sub>2</sub>	46,9	20,7	93	1102	163
5	1,0%RuCl <sub>3</sub> /Ch@SiO <sub>2</sub>	66,0	15,4	86	289	59
6	2,5%RuCl <sub>3</sub> /Ch@SiO <sub>2</sub>	96,5	46,0	62	313	81

**[a]** Condiciones de reacción: 2 mL NMP, 14 mg de catalizador, 3,2 mmol de 1-hexeno, 0,95 mmol de ciclohexano (patrón interno), 40 bar syngas CO:H<sub>2</sub> - 1:1, 175 °C, 750 r.p.m., 7 h. **[b]** Conversión(C) y rendimiento (R) determinados mediante cromatografía de gases. **[c]** Selectividad a 1-heptanal calculada como (mmol de n-heptanal) x (mmol de n-heptanal + mmol de iso heptanal)<sup>-1</sup> x 100. **[d]** TON calculado como (mmol de n-heptanal formado totales) x (mmol de Ru soportado)<sup>-1</sup>; **[e]** TOF calculado como (mmol de heptanal formado por hora) x (mmol de Ru soportado)<sup>-1</sup>.

A partir de los datos de la tabla 4.3, se observó que el soporte quitosán-sílica, Ch@SiO<sub>2</sub>, era inactivo en las condiciones de reacción (entrada 1, tabla 4.3). Por otra parte, si se representa el TOF y la selectividad a n-heptanal con respecto al porcentaje en peso de Ru (figura 4.5), se aprecia

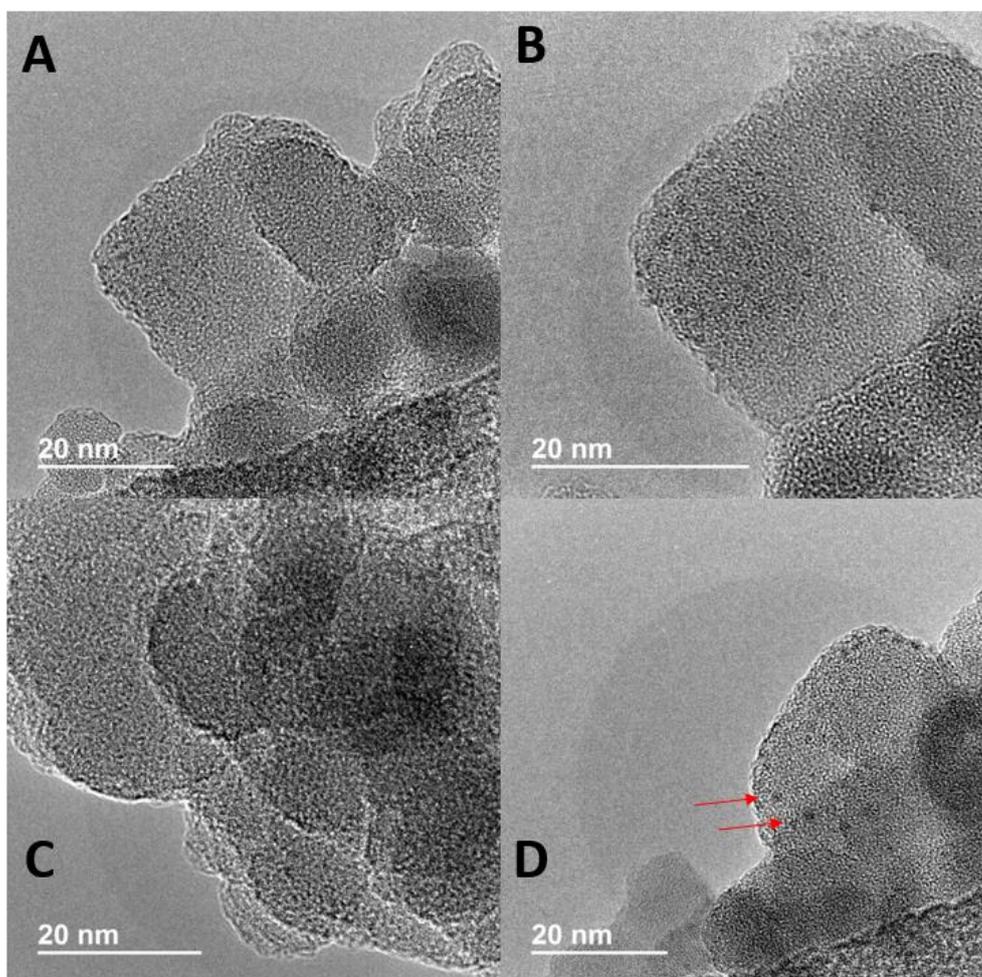
como todos los catalizadores preparados con cargas inferiores al 1% en peso en Ru presentan una regioselectividad muy superior a la de los catalizadores homogéneos (67%) expuestos en la tabla 4.1.



**Figura 4.5.** TOF (negro) y selectividad a n-heptanal (naranja) para los catalizadores Ru/Ch@SiO<sub>2</sub> con distinto contenido de Ru

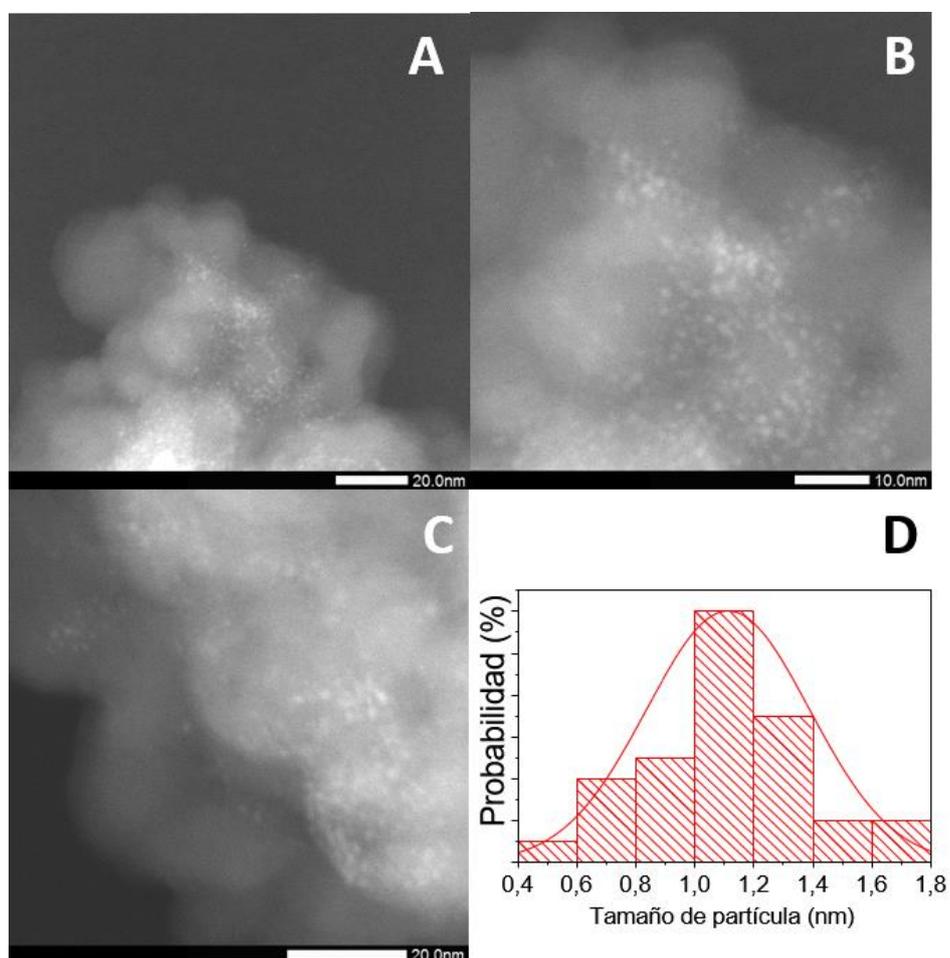
De forma similar a como ocurría con los catalizadores homogéneos, un aumento de la cantidad de Ru soportado dio lugar a una notable disminución de los parámetros catalíticos (tablas 4.1 y 4.2). A partir de la figura 4.5 se desprende que el catalizador 0,2%RuCl<sub>3</sub>/Ch@SiO<sub>2</sub>, muestra el mejor compromiso entre regioselectividad, 97% (entrada 3, tabla 4.2), y actividad con un TOF ligeramente inferior al obtenido con 0,1% Ru (entradas 1-2, tabla 4.2).

Con el fin de determinar si la variación de la actividad catalítica con la carga metálica de Ru del catalizador se debía a cambios en la morfología de la partícula, se estudió el tamaño de partícula mediante microscopía electrónica de transmisión. Se realizó un estudio comparativo entre la muestra de 0,2% y 1,0% de Ru a fin de obtener la distribución del tamaño de partículas. En el caso del catalizador de baja carga (0,2%, figura 4.6) el tamaño de las partículas observadas, inferior al tamaño de la sonda de electrones de 1 nm, dificultó su detección necesitando el empleo de modo de transmisión en campo claro para observar las de mayor tamaño (figura 4.6.D). En consecuencia, el número de partículas que se consiguió medir fue bajo.



**Figura 4.6.** Imágenes representativas en modo de transmisión en campo claro (TEM-BF, Transmission Electron Microscopy-Bright Field) del catalizador 0,2%RuCl<sub>3</sub>/Ch@SiO<sub>2</sub>.

En cambio, el catalizador de mayor carga, 1,0% RuCl<sub>3</sub>/Ch@SiO<sub>2</sub>, se pudo medir fácilmente en campo oscuro empleando el detector anular de alto ángulo (HAADF). Las micrografías se muestran en la figura 4.7.

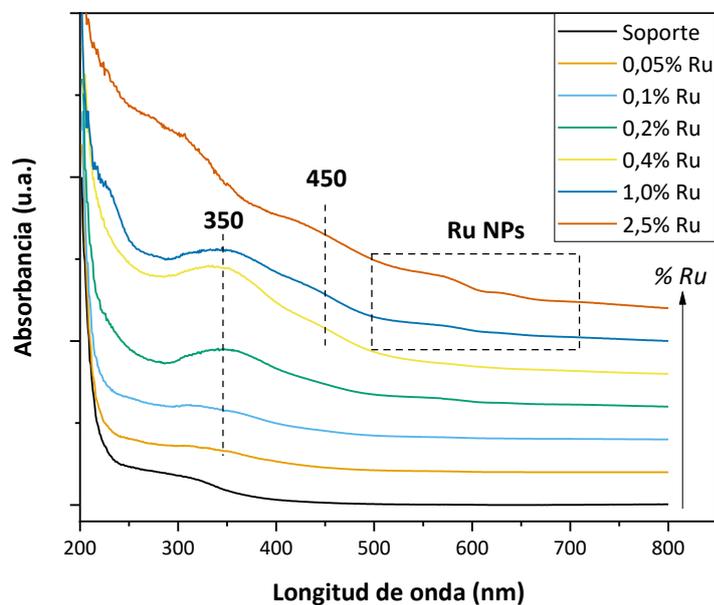


**Figura 4.7.** Imágenes representativas HAADF-STEM para el catalizador 1% Ru a diferentes magnificaciones (**A, B, C**) y su distribución de tamaño de partícula (**D**).

En la figura 4.7 se puede distinguir claramente el tamaño y la dispersión de las partículas del catalizador al 1,0 % Ru al contrario que ocurría con su homólogo al 0,2% Ru (figura 4.6).

Comparando ambas figuras se puede apreciar como el tamaño de partícula de los dos catalizadores difiere notablemente: En el caso del catalizador 0,2%RuCl<sub>3</sub>/Ch@SiO<sub>2</sub> se obtuvo un tamaño promedio de 0,5 ± 0,3 nm. En contraposición, el catalizador 1,0%RuCl<sub>3</sub>/Ch@SiO<sub>2</sub> presentó partículas de mayor tamaño, 1,1 nm de media. Estos resultados sugieren que las especies de tamaño sub-nanométrico podrían ser la clave de la actividad del catalizador.

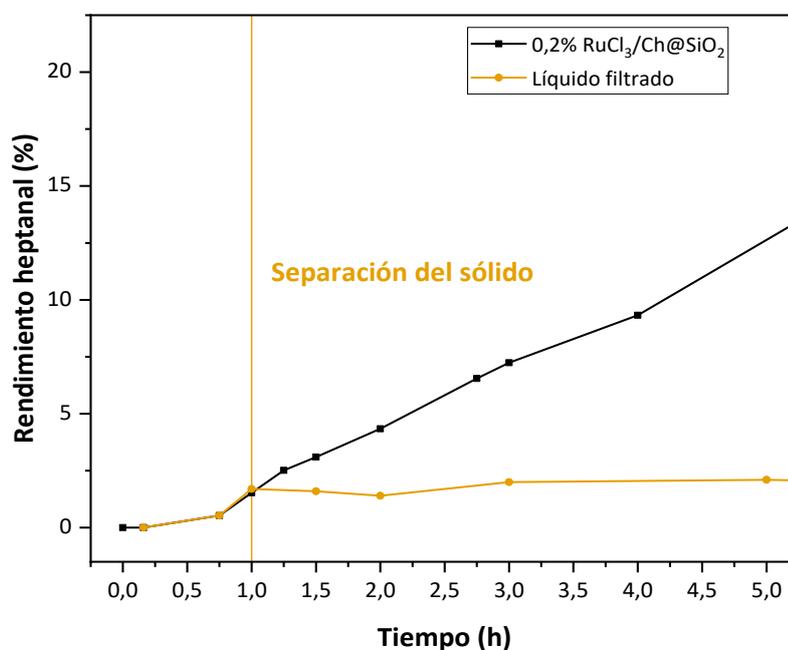
Para corroborar lo observado mediante TEM, se midió la absorbancia de los sólidos preparados con diferente carga de Ru en la zona UV-Vis, desde 200 a 800 nm, mediante el método de reflectancia difusa (figura 4.8).



**Figura 4.8.** Espectro de UV-Vis en modo de reflectancia difusa para los catalizadores RuCl<sub>3</sub>/Ch@SiO<sub>2</sub> preparados con distintas cargas de Ru.

La inexistencia de la banda a 370 nm asociada a la transferencia de carga entre  $\text{Ru}^{3+}$  y  $\text{Cl}^-$  es indicativo de la ausencia de cloruros en los sólidos. Como se puede observar en la figura 4.8, los espectros se pueden clasificar en tres grupos en función de la carga de Ru: 1) Los catalizadores con cargas inferiores al 0,2% de Ru muestran una única banda con un máximo de absorción cercano a los 350 nm que podría asociarse a transiciones d-d del  $\text{Ru}^{3+}$ . 2) para cargas de Ru por encima del 0,4% aparece una nueva banda con un máximo de absorción en torno a 450 nm que en complejos que contienen enlaces Ru-N se relaciona a la transferencia de carga  $\pi-\pi^*$  metal-ligando<sup>37-39</sup> y, 3) cuando la cantidad de Ru supera al 1 % se aprecia la formación de dos bandas entre 550 y 650 nm lo cual indica la formación de nanopartículas de rutenio<sup>40</sup>.

Finalmente, teniendo en cuenta que las especies metálicas bajo condiciones de reacción tienden a carbonilarse dando lugar a los carbonilos metálicos correspondientes<sup>41-44</sup> pudiendo actuar estos como las especies activas, y puesto que estas especies son solubles en el disolvente, N-metil pirrolidona, se determinó si la actividad observada en nuestros catalizadores estaba causada por la lixiviación de especies de rutenio desde el soporte. Para ello se realizó una filtración en caliente. Este método consiste en separar el catalizador del medio de reacción durante su fase más activa y continuar la reacción en ausencia del mismo. El resultado catalítico obtenido tras este test se muestra en la figura 4.9.



**Figura 4.9.** Test de filtración en caliente para el catalizador 0,2%RuCl<sub>3</sub>/Ch@SiO<sub>2</sub>

Tal como se desprende de la figura 4.9, una vez separado el catalizador por filtración en caliente la fase líquida no registró actividad catalítica. Este resultado indicaba claramente que o bien no se producía la lixiviación de especies de Ru desde el soporte a la fase líquida o bien que las especies metálicas lixiviadas no eran activas en la reacción.

Para descartar uno de estos dos supuestos, se analizó el contenido en Ru del catalizador mediante espectroscopia atómica de absorción, ICP-AES, tras una digestión ácida del catalizador una vez completada la reacción (tabla 4.4).

**Tabla 4.4.** Resultados de ICP-AES para el catalizador 0,2%RuCl<sub>3</sub>/Ch@SiO<sub>2</sub> antes y después de reacción.

#	Catalizador	Ru (% peso)
1	0,2%RuCl <sub>3</sub> /Ch@SiO <sub>2</sub> (antes de reacción)	0,23
2	0,2%RuCl <sub>3</sub> /Ch@SiO <sub>2</sub> (después de reacción)	0,18

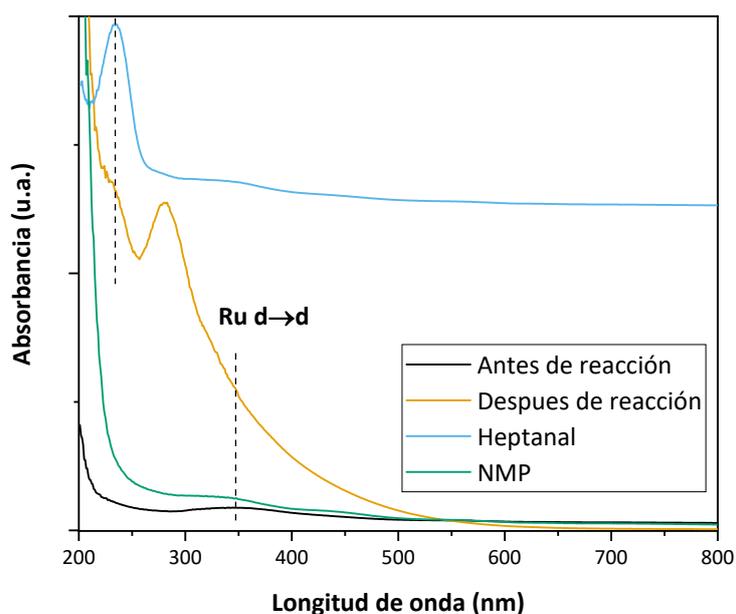
Estos análisis revelaron la existencia de una ligera pérdida de carga metálica después de reacción

Para determinar la re-usabilidad del sólido, el catalizador 0,2%RuCl<sub>3</sub>/Ch@SiO<sub>2</sub> fue sometido a un segundo ciclo catalítico. Desafortunadamente, se observó la completa pérdida de actividad del catalizador. Puesto que la lixiviación de las especies metálicas no tenía lugar, se consideraron dos posibles causas de desactivación:

1) El bloqueo de centros activos debido a la adsorción de algunos de los compuestos orgánicos involucrados en la reacción.

2) Partiendo de que la actividad catalítica en los catalizadores estudiados disminuye al aumentar el tamaño de partícula, la posible agregación de las partículas subnanométricas hacia estructuras más estables, de mayor tamaño, en condiciones de reacción<sup>45</sup> podría ser la causa de la pérdida de actividad catalítica.

En primer lugar, para descartar que la desactivación se debiera a los compuestos adsorbidos se realizó un análisis UV-VIS en modo de reflectancia difusa del catalizador 0,2%RuCl<sub>3</sub>/Ch@SiO<sub>2</sub> antes y después de reacción con objeto de identificar especies adsorbidas. Para ello el sólido antes de reacción se dispersó en dos disoluciones diferentes que contenían 1-heptanal y NMP para forzar la adsorción de estos compuestos en su superficie y comparar los espectros resultantes con el catalizador después de reacción (figura 4.10).

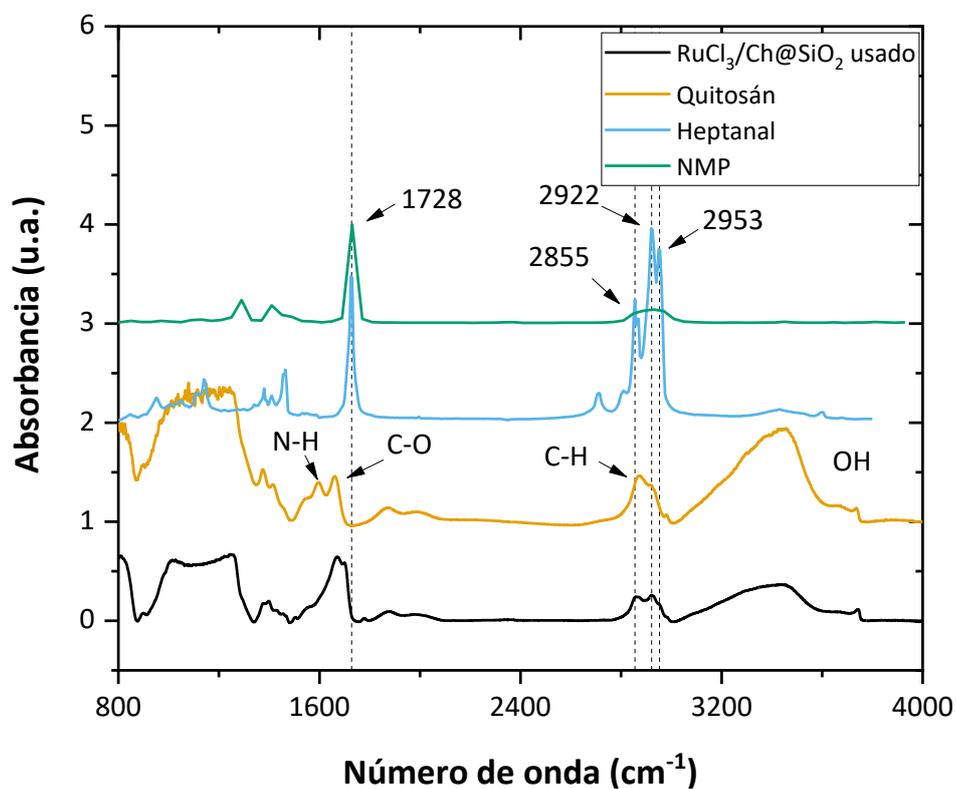


**Figura 4.10.** UV-Vis en modo reflectancia difusa para los sólidos, 0,2%RuCl<sub>3</sub>/Ch@SiO<sub>2</sub>, antes y después de reacción.

En la figura 4.10 se observa claramente una banda a 235 nm en el catalizador usado atribuible a la presencia de heptanal adsorbido en su

superficie. Curiosamente, el catalizador usado muestra una nueva banda a 294 nm con elevada absorbancia hasta los 500 nm. Esto último podría deberse a la aglomeración de las partículas de Ru.

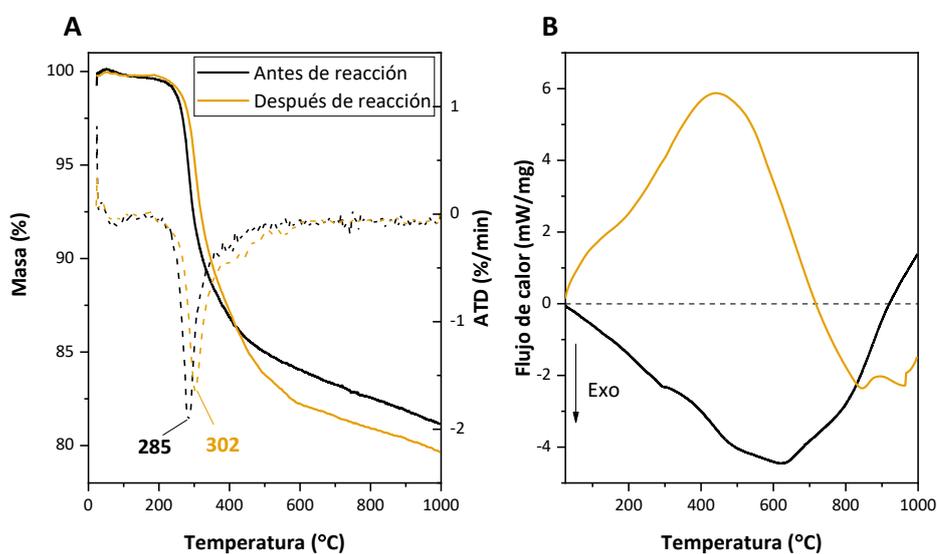
Con objeto de confirmar este resultado y descartar definitivamente el NMP como adsorbato, se comparó el espectro FTIR del material usado con el del heptanal, N-metil pirrolidona (NMP) y el quitosán (figura 4.11)



**Figura 4.11.** Espectro de infrarrojo del catalizador usado comparado con quitosán, heptanal y NMP.

Los espectros incluidos en la figura 4.11 confirman los resultados obtenidos por UV-VIS señalando la absorción del 1-heptanal como adsorbato

Con objeto de cuantificar la cantidad de materia orgánica adsorbida se realizó un análisis termogravimétrico de los materiales antes y después de reacción en atmósfera de N<sub>2</sub>(figura 4.12).



**Figura 4.12.** Análisis termogravimétrico (A) y calorimetría diferencial de barrido (DSC, Differential Scanning Calorimetry) (B) para el 0,2%Ru/Ch@SiO<sub>2</sub> antes (negro) y después (naranja) de reacción.

A partir de la figura 4.12.A se puede comprobar como el catalizador tras la reacción presenta una masa superior, aproximadamente un 1,5% más que el de antes de reacción. Además, se aprecia como la mayor velocidad de

pérdida de masa ocurre a una temperatura más alta (302 °C) después de reacción lo cual está relacionado con el comportamiento térmico marcadamente distinto observado en los dos materiales (figura 4.12.B). En concreto, el catalizador antes de reacción presenta un comportamiento exotérmico como resultado de la descomposición del quitosán que contrasta con la conducta endotérmica del catalizador después de reacción que podría asociarse a la desorción o a reacciones secundarias debidas al heptanal adsorbido.

A fin de eliminar el 1-heptanal de la superficie del catalizador tras el primer uso, se realizaron varias extracciones empleando el método Soxhlet con  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  como disolvente. El análisis del disolvente tras el proceso de extracción mediante cromatografía de gases reveló la presencia de 1-heptanal. Puesto que el aldehído se forma sobre el centro activo, la detección de 1-heptanal tras el lavado y la extracción Soxhlet indicaría que este se encuentra fuertemente anclado al centro metálico dificultando la desorción del mismo y, por tanto, bloqueando los centros de Ru lo cual explicaría la imposibilidad de regenerar el catalizador tras su uso.

Aunque se intentó estudiar el catalizador usado mediante TEM, la baja carga metálica superficial de los sólidos unido a la materia orgánica adsorbida imposibilitó obtener imágenes útiles.

Una vez determinado que las partículas más activas debían tener muy probablemente un tamaño subnanométrico, que las especies metálicas

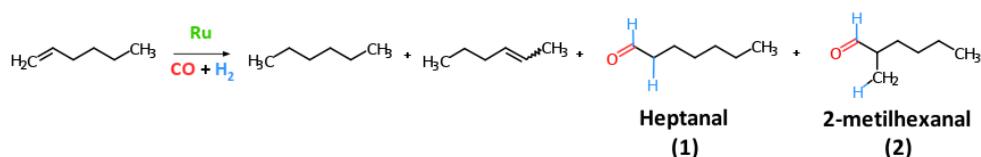
de Ru se encontraban estabilizadas mediante enlaces Ru-N y que en condiciones de reacción podría tener lugar la aglomeración de las especies de Ru inicialmente depositadas hacia especies de Ru de mayor tamaño, menos activas, se decidió cambiar la sal de Ru de partida  $\text{RuCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  por un compuesto carbonilado de Ru comercial  $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$  y modificar de esta forma el procedimiento de síntesis.

#### **4.2.3. Síntesis, caracterización y actividad catalítica de Ru/Ch@SiO<sub>2</sub> empleando $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ como precursor**

Puesto que, como se ha mencionado en la introducción, la fuerza impulsora de la aglomeración de las partículas se puede explicar mediante el fenómeno de maduración de Ostwald que está favorecido por tener diferentes tamaños de partícula, se consideró que la disposición de un clúster de atomicidad controlada como  $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$  y su estabilización mediante los grupos amino del quitosán, resultaría en una distribución de tamaños de partículas homogéneo y permitiendo obtener clústeres de Ru estables bajo condiciones de reacción. Con este propósito, teniendo en cuenta el inconveniente mencionado en el apartado anterior a la hora de usar esta sal como precursor del Ru, se modificó el método de síntesis para realizar la incorporación del clúster empleando n-alcános como disolvente en lugar de alcoholes dada su insolubilidad en ellos. Para estudiar el efecto de la temperatura en la incorporación del precursor se eligieron una serie de n-alcános con temperaturas crecientes de ebullición: n-pentano (36,1 °C), n-hexano (69 °C) y n-decano (174,1 °C). El empleo de la carga de 0,5% frente a

la anterior a 0,2% se deriva de problemas de precisión asociados a las pesadas en el interior de la caja seca donde se almacenaba el  $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$  para evitar su descomposición. Las condiciones de síntesis se detallan en el apartado 4.4.1.3 del procedimiento experimental. Los catalizadores así obtenidos se denominan 0,5% $\text{Ru}_3\text{CO}_{12}/\text{Ch@SiO}_2$ , preparado en pentano, 0,5% $\text{Ru}_3\text{CO}_{12}/\text{Ch@SiO}_2\text{-H}$ , en hexano, y, 0,5% $\text{Ru}_3\text{CO}_{12}/\text{Ch@SiO}_2\text{-D}$ , en decano. Los resultados catalíticos obtenidos con estos catalizadores se recogen en la tabla 4.3.

**Tabla 4.3.** Datos catalíticos obtenidos en la hidroformilación de 1-hexeno con 0,5% $\text{Ru}_3\text{CO}_{12}/\text{Ch@SiO}_2$  empleando diferentes n-alcános para llevar a cabo la deposición de  $\text{Ru}_3\text{CO}_{12}$  sobre el soporte  $\text{Ch@SiO}_2$ <sup>[a]</sup>

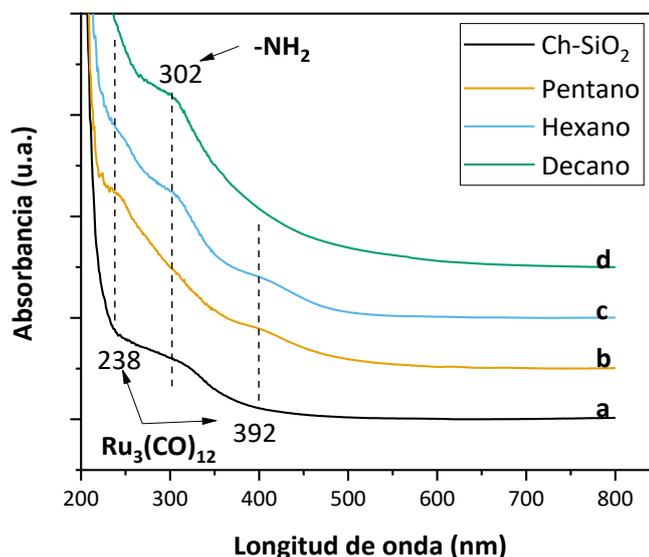


#	Catalizador	C <sup>[b]</sup> (%)	Y <sup>[b]</sup> (%)	S <sub>1/1+2</sub> <sup>[c]</sup> (%)	TON <sup>[d]</sup> (-)	TOF <sup>[e]</sup> (h <sup>-1</sup> )
1	0,5% $\text{Ru}_3\text{CO}_{12}/\text{Ch@SiO}_2$	78	42	97	3184	553
2	0,5% $\text{Ru}_3\text{CO}_{12}/\text{Ch@SiO}_2\text{-H}$	54	30	93	652	95
3	0,5% $\text{Ru}_3\text{CO}_{12}/\text{Ch@SiO}_2\text{-D}$	30	20	91	448	89

**[a]** Condiciones de reacción: 2 mL NMP, 14 mg de catalizador, 3,2 mmol de 1-hexeno, 0,95 mmol de ciclohexano (patrón interno), 40 bar syngas  $\text{CO}:\text{H}_2$  - 1:1, 175 °C, 750 r.p.m., 7 h. **[b]** Conversión (C) y rendimiento (Y) determinados mediante cromatografía de gases. **[c]** Selectividad a 1-heptanal calculada como  $(\text{mmol de n-heptanal}) \times (\text{mmol de n-heptanal} + \text{mmol de iso heptanal})^{-1} \times 100$ . **[d]** TON calculado como  $(\text{mmol de n-heptanal formado totales}) \times (\text{mmol de Ru soportado})^{-1}$ ; **[e]** TOF calculado como  $(\text{mmol de heptanal formado por hora}) \times (\text{mmol de Ru soportado})^{-1}$ .

A partir de los resultados incluidos en la tabla 4.3 puede deducirse que al aumentar la temperatura a la cual se incorpora el clúster la actividad del catalizador disminuye sensiblemente, aunque mantiene una regioselectividad elevada en todos los casos. Además, tal como se esperaba, los mejores resultados de actividad catalítica se obtuvieron al incorporar directamente el clúster  $\text{Ru}_3\text{CO}_{12}$  a baja temperatura, en pentano (entrada 1, tabla 4.3).

Con objeto de explicar la menor actividad catalítica de los catalizadores preparados a mayor temperatura, se estudió el catalizador mediante espectroscopia UV-Vis para determinar si la estructura del clúster se veía modificada al aumentar la temperatura.

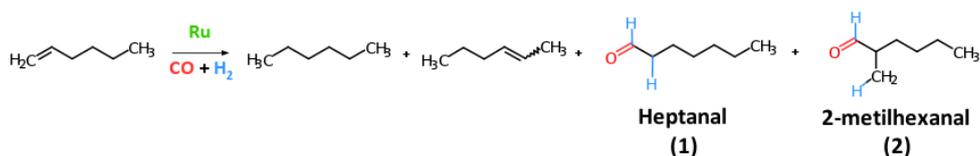


**Figura 4.13.** Espectros en la región UV-Vis en modo de reflectancia difusa para el soporte de quitosán-sílica **(a)** y los catalizadores 0,5% $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}/\text{Ch}@/\text{SiO}_2$  preparados en pentano, **(b)**, hexano, **(c)**, y decano, **(d)**.

Se puede observar en la figura 4.12 como al aumentar la temperatura de incorporación del Ru, las bandas asociadas al  $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$  a 238 y 392 nm disminuyen de intensidad, llegando a desaparecer para el catalizador preparado en decano lo cual podría ser indicativo de una decarbonilación del precursor de rutenio resultando en la formación de aglomerados de mayor tamaño con menor actividad catalítica.

Llegados a este punto, es interesante comparar los mejores resultados catalíticos de los materiales soportados obtenidos hasta el momento con respecto a los homogéneos (tabla 4.4).

**Tabla 4.4.** Comparación de los datos catalíticos obtenidos durante la hidroformilación de 1-hexeno empleando catalizadores de Ru heterogéneos y homogéneos<sup>[a]</sup>



#	Catalizador	C <sup>[b]</sup> (%)	R <sup>[b]</sup> (%)	S <sub>1/1+2</sub> <sup>[c]</sup> (%)	TON <sup>[d]</sup> (-)	TOF <sup>[e]</sup> (h <sup>-1</sup> )
1	Ru <sub>3</sub> (CO) <sub>12</sub> <sup>[f]</sup>	96	30	50	203	287
2	Ru <sub>3</sub> (CO) <sub>12</sub> <sup>[g]</sup>	90	12	67	1449	613
3	Ru(acac) <sub>3</sub> <sup>[g]</sup>	65	12	67	2621	636
4	0,2%RuCl <sub>3</sub> /Ch@SiO <sub>2</sub>	31	20	97	2267	290
<b>5</b>	<b>0,5%Ru<sub>3</sub>CO<sub>12</sub>/Ch@SiO<sub>2</sub></b>	<b>77</b>	<b>53</b>	<b>98</b>	<b>3184</b>	<b>554</b>

**[a]** Condiciones de reacción: 2 mL NMP, 14 mg de catalizador, 3,2 mmol de 1-hexeno, 0,95 mmol de ciclohexano (patrón interno), 40 bar syngas CO:H<sub>2</sub> - 1:1, 175 °C, 750 r.p.m., 7 h. **[b]** Conversión (C) y rendimiento (R) determinados mediante cromatografía de gases. **[c]** Selectividad a 1-heptanal calculada como (mmol de n-heptanal) x (mmol de n-heptanal + mmol de iso heptanal)<sup>-1</sup> x 100. **[d]** TON calculado como (mmol de n-heptanal formado totales) x (mmol de Ru)<sup>-1</sup>; **[e]** TOF calculado como (mmol de heptanal formado por hora) x (mmol de Ru)<sup>-1</sup>. **[f]** %mol Ru = 0,04 **[g]** %mol Ru= 0,004, tiempo de reacción 24 h.

En primer lugar, se observó como la deposición de las especies de Ru sobre el soporte híbrido quitosán-sílica (Ch@SiO<sub>2</sub>) (entradas 4 y 5, tabla 4.4) tenían un efecto positivo en todos los parámetros catalíticos. De hecho, la capacidad hidrogenante de las especies de Ru se vio drásticamente reducida limitando las reacciones secundarias a la isomerización de 1- a 2-hexeno.

Como consecuencia de ello la selectividad hacia la obtención de aldehído aumentó hasta un 71% (entradas 4 y 5, tabla 4.4).

Comparando la actividad por centro activo, se obtuvo que el catalizador preparado con el precursor  $\text{RuCl}_3$  presentaba unos resultados catalíticos sensiblemente menores al preparado con  $\text{Ru}_3\text{CO}_{12}$  como precursor (entradas 4 y 5, tabla 4.4).

Además, en el caso de  $0,5\%\text{Ru}_3\text{CO}_{12}/\text{Ch@SiO}_2$  se obtuvo un TON superior al correspondiente catalizador homogéneo con un TOF ligeramente inferior (entradas 1 y 5, tabla 4.4). Esto indica que el soporte estabiliza las especies activas de Ru al reducir el proceso de sinterización observado en condiciones homogéneas. Esto ya se demostró y discutió en el apartado anterior y está asociado a la presencia de grupos amino en el quitosán, favoreciendo la interacción con las especies de rutenio.

Por otra parte, los catalizadores sólidos  $0,5\%\text{Ru}_3\text{CO}_{12}/\text{Ch@SiO}_2$  y  $0,2\%\text{RuCl}_3/\text{Ch@SiO}_2$  favorecen la regioselectividad al producto lineal con respecto al resto de los catalizadores homogéneos estudiados (entradas 1-5, tabla 4.4)

#### **4.2.4. Estudio del efecto sinérgico entre Ru y el soporte $\text{Ch@SiO}_2$**

Tras demostrar el notable efecto en los parámetros catalíticos del material compuesto  $\text{Ch@SiO}_2$ , de entre todos los catalizadores probados se

eligió el catalizador preparado en pentano ya que presentó el mejor rendimiento catalítico, para realizar un estudio acerca de su reusabilidad.

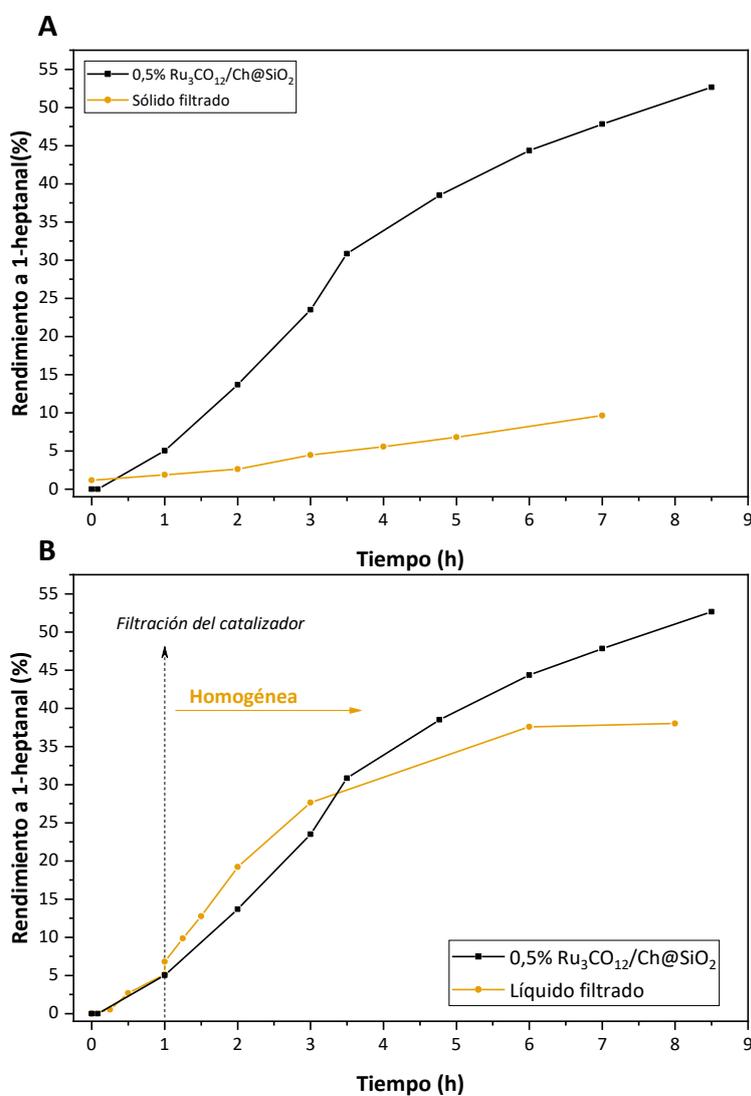
Para ello se llevó a cabo un filtrado en caliente tras 1 hora de reacción, que es cuando el catalizador presenta su máxima velocidad de reacción (figura 4.14). En este punto se separó el material sólido del líquido de reacción y se siguió la evolución de la reacción en este líquido filtrado por cromatografía de gases (detector FID), teniendo en cuenta que la actividad que pudiera detectarse tras la filtración estaría asociada a las especies lixivadas desde el catalizador sólido. Las curvas cinéticas obtenidas en este experimento con el sólido y el líquido filtrado (especies lixivadas) se presentan en la figura 4.14. donde se aprecia actividad tanto en las especies en disolución como en el sólido lo cual contrasta con lo observado para el catalizador 0,2%RuCl<sub>3</sub>/Ch@SiO<sub>2</sub>.

En la figura 4.14.A se aprecia claramente la drástica pérdida de actividad catalítica inicial para el sólido filtrado sugiriendo que la mayoría de especies activas de Ru podrían haber experimentado lixiviación durante las fases más tempranas de la reacción, algo que pudo ser confirmado mediante ICP-AES (Tabla 4.5).

**Tabla 4.5.** Cantidad de Ru determinada mediante ICP-AES para el catalizador 0,5%Ru<sub>3</sub>(CO)<sub>12</sub>/Ch@SiO<sub>2</sub> antes y después de reacción.

#	Tratamiento	Ru (% peso)
1	Antes de reacción	0,47
2	Después de reacción	0,13

Curiosamente, la actividad del líquido filtrado (figura 4.14.B) presenta un comportamiento diferente en ausencia del sólido mostrando una clara desactivación de las mismas transcurridas 3 h de reacción lo cual señala a un posible efecto sinérgico entre el soporte de Ch@SiO<sub>2</sub> y las especies de Ru lixiviadas.

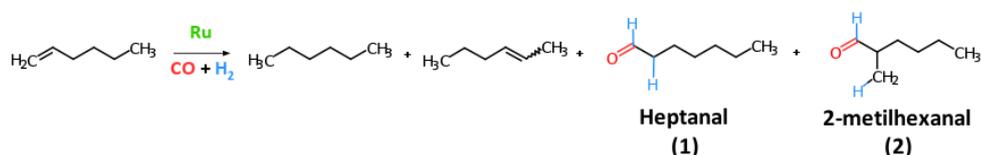


**Figura 4.14.** Curvas cinéticas para el material 0,5%Ru<sub>3</sub>CO<sub>12</sub>/Ch@SiO<sub>2</sub> antes y después de la filtración en caliente durante la fase más activa del catalizador, tras 1 h de reacción, para: **(A)** El sólido filtrado **(B)** Líquido filtrado (especies lixiviadas).

Considerando este resultado se calculó el rendimiento catalítico del sólido y el líquido filtrado considerando la variación de carga de Ru

detectada por ICP y se comparó con la actividad de la mezcla física compuesta por  $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$  y  $\text{Ch}/\text{SiO}_2$  que fueron añadidos al reactor de forma individual. Los datos catalíticos obtenidos en este experimento se muestran la tabla 4.6.

**Tabla 4.6.** Hidroformilación de 1-hexeno con 0,5% $\text{RuCO}/\text{Ch}/\text{SiO}_2$  tras la filtración en caliente<sup>[a]</sup>



#	Catalizador	C <sup>[b]</sup> (%)	R <sup>[b]</sup> (%)	S <sub>1/1+2</sub> <sup>[c]</sup> (%)	TON <sup>[d]</sup> (-)	TOF <sup>[e]</sup> (h <sup>-1</sup> )
1	$\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ <sup>[f]</sup>	90	12	50	1449	613
2	<b>0,5%<math>\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}/\text{Ch}/\text{SiO}_2</math></b>	<b>77</b>	<b>53</b>	<b>98</b>	<b>3184</b>	<b>554</b>
3	Sólido filtrado	24	10	95	407	57
4	Líquido filtrado	40	28	98	1766	621
5	$\text{Ru}_3(\text{CO})_{12} + \text{Ch}/\text{SiO}_2$ <sup>[g]</sup>	94	34	67	1670	255

**[a]** Condiciones de reacción: 2 mL NMP, 14 mg de catalizador, 3,2 mmol de 1-hexeno, 0,95 mmol de ciclohexano (Patrón interno), 40 bar syngas  $\text{CO}:\text{H}_2$  - 1:1, 175 °C, 750 r.p.m., 7 h. **[b]** Conversión (C) y rendimiento (R) determinada mediante cromatografía de gases. **[c]** Selectividad a 1-heptanal calculada como  $(\text{mmol de n-heptanal}) \times (\text{mmol de n-heptanal} + \text{mmol de iso heptanal})^{-1} \times 100$ . **[d]** TON calculado como  $(\text{mmol de heptanal formado totales}) \times (\text{mmol de Ru})^{-1}$ ; **[e]** TOF calculado como  $(\text{mmol de heptanal formado por hora}) \times (\text{mmol de Ru})^{-1}$ . **[f]** %mol Ru = 0,004, tiempo de reacción 24 h, **[g]** mezcla física compuesta por %mol Ru = 0,02 y 14 mg de  $\text{Ch}/\text{SiO}_2$

En vista de los resultados mostrados en la tabla 4.6, puede deducirse que tanto el sólido como el líquido filtrados mostraron actividad catalítica, aunque en ambos casos menor que la obtenida con el catalizador original (entradas 2-4 tabla 4.6). En efecto, los resultados catalíticos referentes a conversión, rendimiento y TON obtenidos especialmente con el líquido filtrado (especies lixiviadas) tras ser normalizados con los valores de ICP en cada caso, fueron marcadamente inferiores a las obtenidos con el catalizador original  $0,5\%Ru_3CO_{12}/Ch@SiO_2$  mostrando claramente la capacidad estabilizante del soporte.

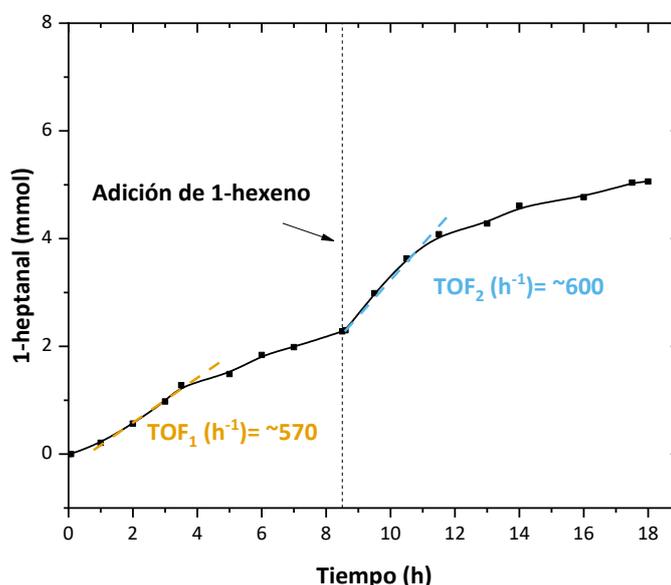
Por otra parte, en el caso del líquido filtrado (figura 4.14.B) se observó un TOF ligeramente superior al obtenido con el catalizador  $0,5\%Ru_3CO_{12}/Ch@SiO_2$  seguido de una rápida desactivación de las especies disueltas dando lugar a una actividad catalítica inferior.

La mezcla física (entrada 5, tabla 4.6) mostró mejores resultados que el catalizador homogéneo, pero sin alcanzar los valores del preparado en pentano (entrada 2, tabla 4.6). Estos resultados sugieren una sinergia entre las especies lixiviadas que actúan como especies activas y el soporte que actúa a modo de ligando estabilizante. Por tanto, podemos hablar de un catalizador compuesto por dos fases, una componente homogénea y otra heterogénea.

Este catalizador presenta una actividad catalítica superior a la mayoría de los catalizadores reportados<sup>26</sup>, con una estabilidad y una

regioselectividad muy elevada sin requerir el empleo de ligandos orgánicos complejos ni aditivos.

Con objeto de una posible aplicación en un proceso de tipo industrial que opera en continuo se diseñó una prueba en la cual, al finalizar un primer ciclo de reacción, y una vez consumido todo el reactivo, se adicionó una nueva cantidad de 1-hexeno por segunda vez sin detener la reacción, y se siguió la evolución de la reacción por cromatografía de gases (detector FID). En estas condiciones se observó que la reacción continuaba durante un ciclo de reacción más con los mismos datos de actividad catalítica sin experimentar desactivación. Los resultados de este ensayo se muestran en la figura 4.15.

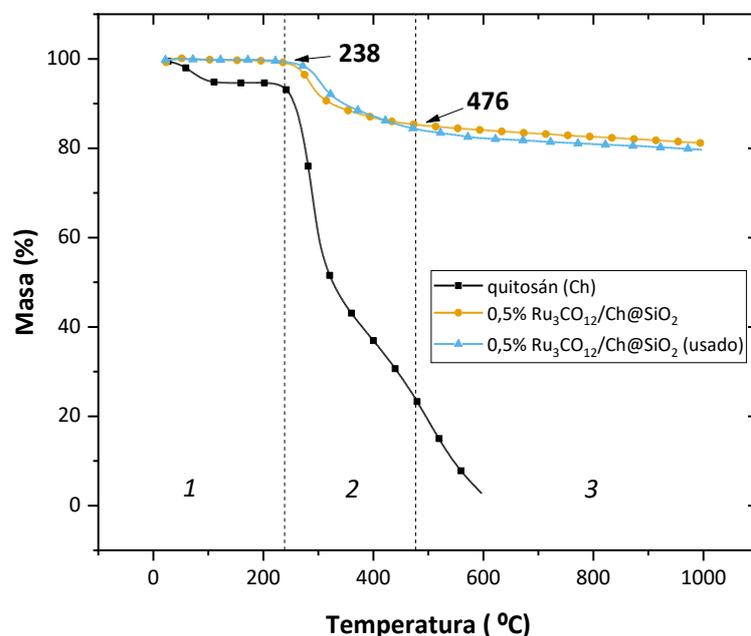


**Figura 4.15.** Curva cinética para el catalizador  $0,5\%Ru_3CO_{12}/Ch@SiO_2$  antes y después de la adición de 1-hexeno simulando condiciones de operación en continuo en un reactor mezcla completa agitado.

Tal como se desprende de la figura 4.15 las especies lixiviadas desde el catalizador sólido son capaces de realizar un segundo ciclo sin pérdida de actividad como ocurría con el líquido filtrado lo cual sugiere que las especies activas lixiviadas han sido estabilizadas por el soporte Ch@SiO<sub>2</sub>.

A fin de explicar este fenómeno sinérgico entre la especie de Ru y el soporte híbrido Ch@SiO<sub>2</sub> se decidió estudiar la estabilidad del soporte en condiciones de reacción, así como la interacción entre las especies metálicas disueltas y el sólido.

Primeramente, se realizó un análisis termogravimétrico para comprobar que la descomposición del biopolímero quitosán ocurría a temperaturas superiores a las usadas en reacción. La descomposición térmica del quitosán ha sido ampliamente establecida en la literatura<sup>46-48</sup> y, por tanto, es una herramienta muy útil para estudiar la composición orgánica y la estabilidad del material compuesto. La termogravimetría obtenida en este caso se muestra en la figura 4.16.



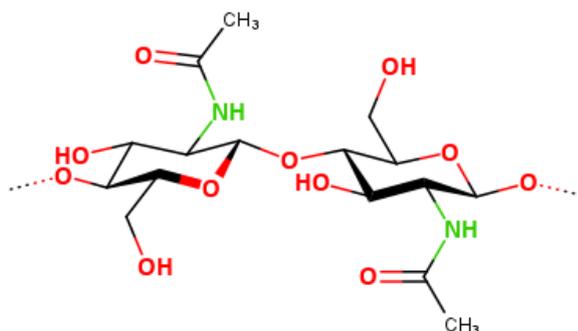
**Figura 4.16.** Análisis termogravimétrico (ATG) del quitosán y el catalizador 0,5%RuCO/Ch@SiO<sub>2</sub> antes y después de reacción.

La descomposición térmica del quitosán tiene lugar mediante un proceso complejo que involucra varias etapas<sup>49-51</sup>. Si se compara la pérdida de masa del quitosán puro con respecto a los catalizadores preparados (figura 4.11) se pueden diferenciar tres zonas. En la primera zona, el quitosán experimenta una primera pérdida de masa por debajo de 100 °C que no tiene lugar en los catalizadores preparados y que está asociada a una pérdida de la humedad superficial. La siguiente zona se caracteriza por una pérdida drástica de masa de un 16% entre 220 °C y 470 °C asociada a la despolimerización del quitosán<sup>52</sup> indicando que el límite térmico de aplicación del catalizador debe ser 220 °C, (superior al de las condiciones de

reacción). Por último, se observó una pérdida del 4 % de masa orgánica por encima de 470 °C dando lugar a una composición final en el catalizador de 21% quitosán y 79% SiO<sub>2</sub> coincidente con los valores de composición teóricos. Asimismo, la similitud en el comportamiento térmico del material antes y después de reacción era indicativo de que la descomposición del quitosán durante la reacción no tenía lugar.

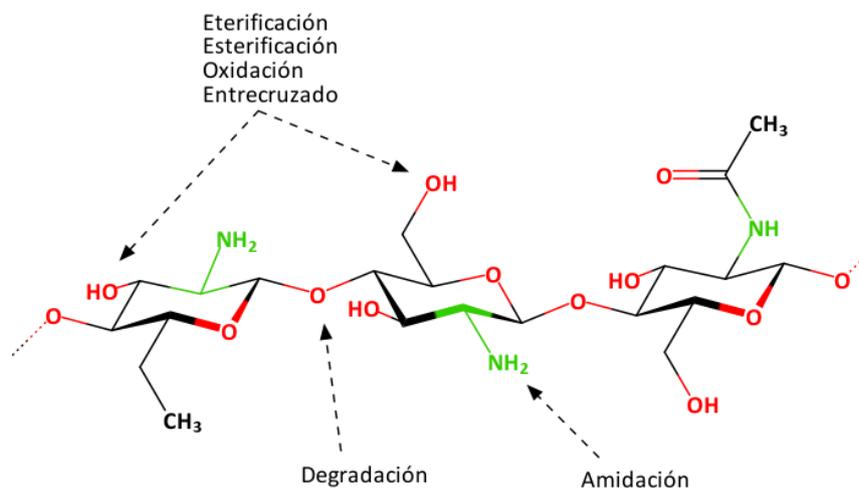
Con el fin de estudiar la reproducibilidad de la síntesis estos análisis se repitieron 6 veces obteniéndose un porcentaje de materia orgánica de  $21,8 \pm 2,1$  % confirmando la correcta adición de quitosán a la matriz de óxido de silicio.

Una característica importante que define las propiedades del quitosán es el grado de acetilación (DDA, Degree of DeAcetylation) que se define como la fracción molar de monómeros D-glucosamina que componen el polímero de quitosán<sup>53</sup>. Como se ha mencionado el quitosán es un polisacárido que se obtiene a partir de la quitina (figura 4.17), formada únicamente por  $\beta$ -(1-4) N-acetil-D glucosamina, mediante un proceso de deacetilización.



**Figura 4.17.** Estructura de la quitina.

Debido a los diferentes grupos existentes en el quitosán pueden darse reacciones durante el proceso de síntesis o bajo las condiciones de reacción que modifiquen la estructura del quitosán modificando su DDA (figura 4.18).



**Figura 4.18.** Resumen de algunas de las posibles reacciones que pueden ocurrir en la estructura del quitosán.

Por este motivo, el DDA es especialmente útil para conocer el grado de integridad estructural que puede tener el biopolímero cuando es sometido a diversos tratamientos (i.e. especialmente procesos de deacetilación) ya que durante el proceso de descomposición del polímero de quitosán tiene lugar la formación de oligómeros que podrían ser solubles dando lugar a un cambio en el DDA<sup>54</sup>.

En principio, el valor de DDA puede variar entre 5,145 para un quitosán completamente deacetilado hasta 6,861 para la quitina, completamente acetilada<sup>55</sup> debido a los carbonos extras que componen el grupo amido. Por este motivo, el grado de deacetilación puede emplearse para detectar posibles cambios en la estructura mediante el análisis del contenido de nitrógeno del polímero o de la estructura del mismo.

Para determinar el contenido nitrógeno y carbón, se estudió la composición química mediante análisis elemental del catalizador y se comparó con la del soporte y el quitosán. Los resultados se muestran en la tabla 4.7.

**Tabla 4.7.** Datos de composición química obtenidos mediante análisis elemental para los diferentes materiales híbridos.

#	Material	N (%)	C (%)	H (%)	Ratio C/N <sup>[a]</sup> (%)
1	Quitosán	7,41	41,08	7,41	5,5
2	Ch@SiO <sub>2</sub>	1,59	8,62	1,51	5,4
3	0,5%Ru <sub>3</sub> CO <sub>12</sub> /Ch@SiO <sub>2</sub> (Antes de reacción)	1,55	8,12	1,54	5,3
4	0,5%Ru <sub>3</sub> CO <sub>12</sub> /Ch@SiO <sub>2</sub> (Después de reacción)	1,52	8,41	1,7	5,5

**[a]** C/N ratio calculado como %C / %N

A partir de la tabla 4.7, se pudo deducir como la cantidad nitrógeno tanto en el material inicial de quitosán-sílica, Ch@SiO<sub>2</sub> (entrada 2, tabla 4.6), como en el catalizador 0,5%Ru<sub>3</sub>CO<sub>12</sub>/Ch@SiO<sub>2</sub> antes y después de ser usado (entrada 3 y 4, tabla 4.7) era muy similar en torno al 1,6%. Estos resultados concuerdan con la deposición de un 20% de quitosán en peso sobre la sílica confirmando los datos obtenidos mediante ATG.

En este caso el DDA se puede calcular a partir del ratio C/N presente en la tabla 4.7 empleando la ecuación 4.1<sup>56</sup>.

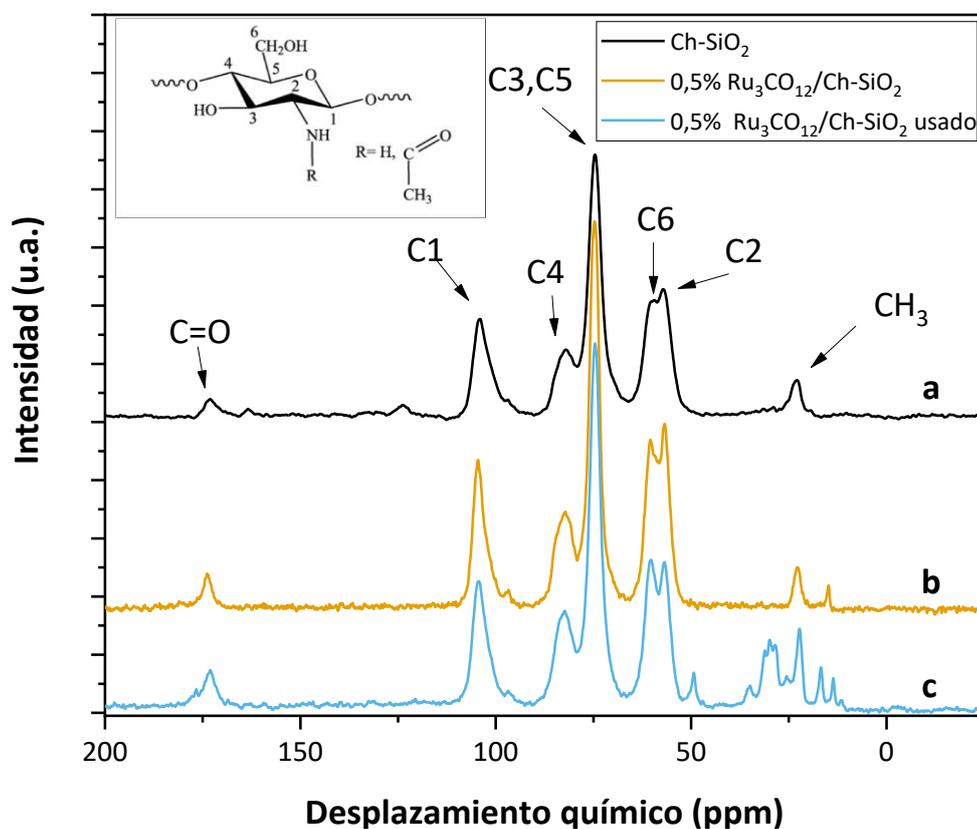
$$DDA (\%) = \left( 1 - \frac{\frac{C}{N} - 5,145}{6,861 - 5,145} \right) \cdot 100 \quad (4.1)$$

Así pues, aplicando la ecuación anterior, se obtuvo el valor del DDA para todas las muestras Ch@SiO<sub>2</sub> y catalizadores preparados antes y

después de reacción obteniéndose valores de DDA muy similares al del material de partida (en torno a un 78%), indicando que, a priori, no tienen lugar cambios importantes en la estructura del catalizador durante la síntesis del material ni bajo las condiciones de reacción. Este valor se asemeja bastante al valor de DDA indicado por el fabricante de 77%.

Para estudiar con más detalle la estructura del quitosán se empleó resonancia magnética nuclear de sólidos, más concretamente  $^{13}\text{C}$  CP MAS-NMR, para estudiar la caracterización conformacional del quitosán<sup>57,58</sup>.

En este caso, se ha demostrado que el ángulo de torsión para el átomo de carbono más cercano al enlace glicosídico de un polisacárido, en este caso quitosán, genera un desplazamiento químico en los átomos de carbono vecinos de hasta 8 ppm que permite la identificación del monómero así como de su posible modificación ya que los desplazamientos químicos estarán asociados a su entorno electrónico y conformación estructural<sup>59,60</sup>. Los datos de  $^{13}\text{C}$  CP MAS-NMR se muestran en la figura 4.19.



**Figura 4.19.** Espectros empleando  $^{13}\text{C}$  CP MAS-NMR de los diferentes materiales compuestos de quitosán: **(a)** soporte de quitosán-sílica ( $\text{Ch@SiO}_2$ ), **(b)** catalizador  $0,5\% \text{Ru}_3\text{CO}_{12}/\text{Ch@SiO}_2$  antes de reacción y **(c)** después de reacción.

Se puede observar como todos los materiales presentan un espectro de  $^{13}\text{C}$  CP MAS-NMR casi idéntico que coincide con el reportado en literatura para el quitosán<sup>59,61,62</sup>. Este resultado permite confirmar que la estructura inicial del monómero permanece inalterada durante la preparación del catalizador y, más sorprendentemente, en las condiciones de alta presión y temperatura durante la reacción de hidroformilación. A pesar de las

pequeñas diferencias observadas a bajo desplazamiento químico, que pueden ser atribuidas a las pequeñas cantidades de materia orgánica (2-4%) observadas previamente mediante ATG, no hay un cambio apreciable en la resonancia de ninguno de los átomos de carbono que conforman el monómero. Finalmente, también se puede calcular el grado de DDA a partir del espectro de resonancia magnética nuclear empleando la metodología descrita en la literatura<sup>62,63</sup>. El DDA calculado mediante este método da un resultado promedio de 79%, concordante con los valores obtenidos previamente que se han resumido en la tabla 4.8.

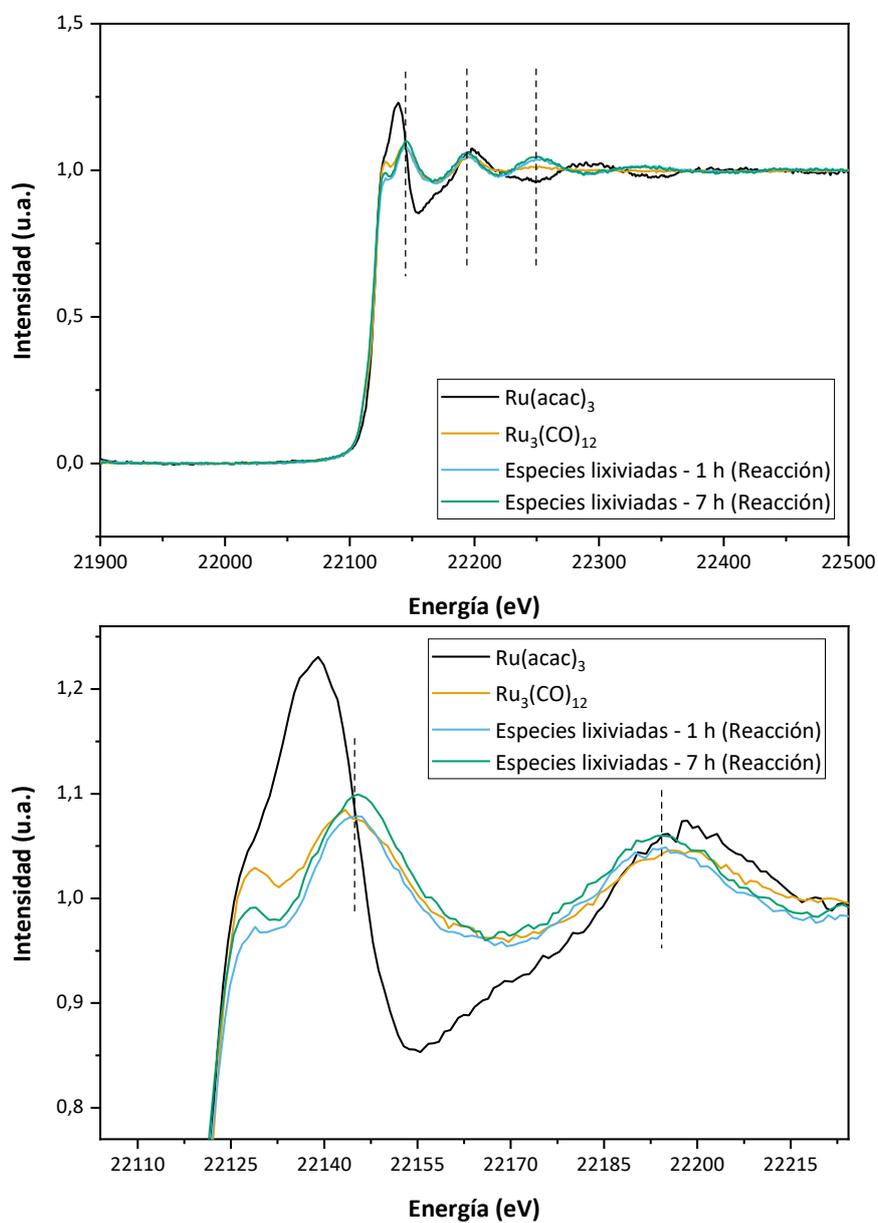
**Tabla 4.8.** Valores de DDA para el catalizador 0,5%Ru<sub>3</sub>CO<sub>12</sub>/Ch@SiO<sub>2</sub> antes y después de reacción obtenidos mediante diferentes técnicas analíticas.

#	Técnica analítica	DDA (%)
1	[a]	77%
2	Análisis elemental	78%
3	RMN de sólidos	79%

**[a]** Valor proporcionado por el suministrador

Una vez determinado que el soporte permanecía inalterado durante la reacción, se procedió a estudiar las especies disueltas en el medio de reacción mediante espectroscopia de absorción de rayos X en estructura fina (XAFS) empleando radiación sincrotrón. A tal efecto se llevó a cabo la hidroformilación de 1-hexeno en presencia del catalizador 0,5%Ru<sub>3</sub>CO<sub>12</sub>/Ch@SiO<sub>2</sub> parando la reacción bruscamente con un baño de hielo tras un periodo de 1 y 7 h para aislar las especies disueltas en el medio

de reacción. El sólido se separó del medio de reacción y las muestras se almacenaron en argón. Los espectros XAS de las dos alícuotas preparadas, así como de dos compuestos de referencia,  $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$  y  $\text{Ru}(\text{acac})_3$  disueltos en el disolvente de reacción, NMP, se midieron a temperaturas criogénicas ( $-195,8\text{ }^\circ\text{C}$ ) y se analizó el borde-K de Ru (22117 eV). Los espectros XAS de todas las muestras estudiadas se muestran en la figura 4.20.

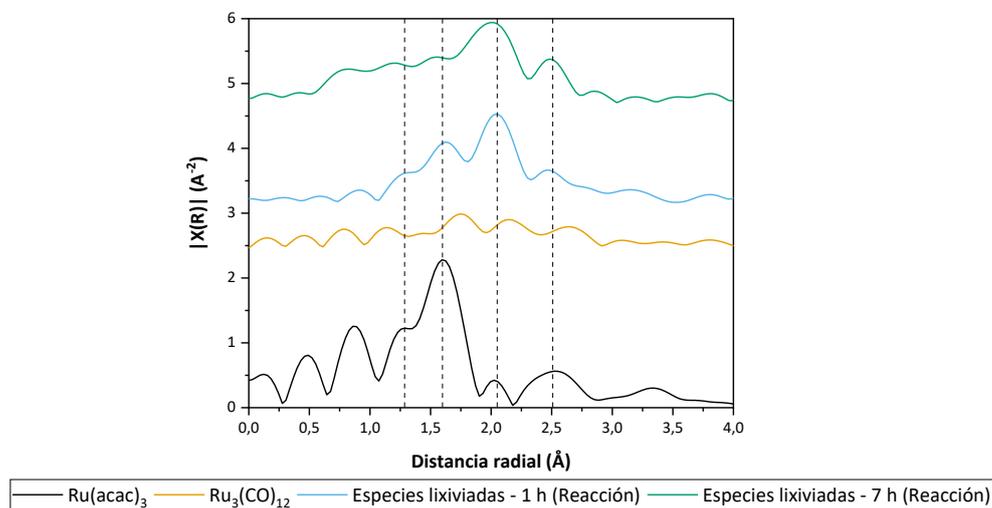


**Figura 4.20.** Espectros de absorción de rayos X en estructura fina para los materiales de referencia y de las especies generadas in-situ por el catalizador 0,5%Ru<sub>3</sub>CO<sub>12</sub>/Ch@SiO<sub>2</sub> a distintos tiempos de reacción.

Dado que la energía a la cual tiene lugar el salto abrupto de intensidad, borde de absorción, está íntimamente relacionada con el estado de oxidación de la especie metálica estudiada es posible determinar el estado de oxidación de las especies metálicas a partir de la figura 4.18.A. Se puede apreciar como el borde de absorción principal para los catalizadores  $0,5\%Ru_3CO_{12}/Ch@SiO_2$  es similar al del clúster  $Ru_3CO_{12}$  y estos a su vez difieren de  $Ru(acac)_3$  lo que confirma la idea de que la especie está estabilizada en condiciones de reacción y mantiene una estructura similar al precursor de tipo clúster de baja atomicidad.

En efecto, si se estudia la zona de la región cercana al borde de absorción (XANES), figura 4.20.B, se hacen más obvias las diferencias entre el catalizador  $Ru(acac)_3$  y  $Ru_3CO_{12}$ .

De forma similar, a como la zona XANES permite identificar el estado de oxidación de la muestra, la región extendida (EXAFS) permite determinar el entorno químico que rodea el centro metálico de Ru. Los espectros EXAFS se recogen en la figura 4.21.



**Figura 4.21.** Espectros de absorción de rayos X en estructura fina en la región extendida (EXAFS) para los materiales de referencia y el catalizador  $0,5\%\text{Ru}_3\text{CO}_{12}/\text{Ch@SiO}_2$  a distintos tiempos de reacción.

A partir de los espectros incluidos de la figura 4.21 se puede determinar cómo las especies en condiciones reacción difieren del precursor carbonilado  $\text{Ru}_3\text{CO}_{12}$  inicial. Asimismo, comparando las muestras tomadas a 1 h y 7 h de reacción, se establece que existe una evolución progresiva de las especies en las condiciones de reacción. Desafortunadamente, no es posible determinar el tipo de especie formada ya que los resultados indican que existe una gran variedad de especies disueltas en la mezcla de reacción, lo que dificulta en gran medida la identificación de la(s) especie(s) activa(s).

### 4.3. Conclusiones

Se ha estudiado el empleo de diferentes precursores de Ru sobre un material híbrido orgánico-inorgánico compuesto por quitosán y óxido de silicio (Ch@SiO<sub>2</sub>) para la reacción de hidroformilación de 1-hexeno. En principio, a partir de estudios con diferentes cargas de Ru empleando RuCl<sub>3</sub>·3H<sub>2</sub>O como sal precursora se ha conseguido relacionar la actividad catalítica con la morfología de las partículas soportadas, obteniéndose el máximo de actividad y regio-selectividad para el catalizador de 0,2%RuCl<sub>3</sub>/Ch@SiO<sub>2</sub> que contiene partículas de tamaño subnanométrico (aproximadamente 0,5 nm).

A continuación, se ha investigado la actividad catalítica de los catalizadores preparados con el clúster Ru<sub>3</sub>(CO)<sub>12</sub> depositado sobre Ch@SiO<sub>2</sub> empleando diferentes condiciones de síntesis. Se ha establecido que una deposición empleando pentano, manteniendo la estructura de clúster, da como resultado el catalizador más activo, 0,5%Ru<sub>3</sub>CO<sub>12</sub>/Ch@SiO<sub>2</sub>.

El estudio de la reusabilidad del catalizador 0,5%Ru<sub>3</sub>CO<sub>12</sub>/Ch@SiO<sub>2</sub> ha mostrado que durante las condiciones de síntesis tiene lugar la lixiviación de la mayor parte de las especies metálicas. Estas especies presentan un comportamiento catalítico superior al clúster carbonílico usado como precursor Ru<sub>3</sub>CO<sub>12</sub>.

Por último, se ha estudiado el efecto sinérgico del soporte híbrido Ch@SiO<sub>2</sub> en la formación y estabilización de las especies activas de Ru en el

medio de reacción mediante espectroscopia de absorción de rayos X. Esto ha permitido demostrar que existe un efecto sinérgico del soporte y las especies de carbonilo de rutenio lixiviadas al medio de reacción, presentando un alto rendimiento en condiciones suaves de reacción para la hidroformilación de 1-hexeno a 1-heptanal.

Mediante diferentes técnicas se ha comprobado que el material híbrido es estable bajo las condiciones de reacción ya que permite obtener actividades y regioselectividades comparables a las obtenidas los sistemas catalíticos más potentes descritos en la actualidad en fase homogénea basados en Rh-trifenilfosfina incluso operando durante varios ciclos consecutivos de reacción. En resumen, se ha demostrado que el material Ch@SiO<sub>2</sub> puede ser empleado como un “ligando recuperable” y no tóxico con efecto promotor y estabilizador de especies activas de Ru que puede ser usado de forma competitiva, sin la necesidad de emplear ligandos orgánicos ni aditivos facilitando la recuperación del catalizador ya que es fácilmente separable del medio de reacción.

## 4.4. Procedimiento experimental

### 4.4.1. Preparación de catalizadores

Los reactivos empleados fueron suministrados por Sigma-Aldrich y se usaron sin ningún tipo de tratamiento posterior. El óxido de silicio ( $\text{SiO}_2$ ) fue suministrado por Evonik. Se empleó Aerosil 200 con un área superficial de  $275 \text{ m}^2/\text{g}$ . El precursor,  $\text{RuCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  fue proveído por Johnson-Matthey y el clúster,  $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ , por ABCR. La mezcla de gases de reacción  $\text{CO}:\text{H}_2$  (1:1) fue suministrada por Abello-Linde.

#### 4.4.1.1 Preparación del material híbrido de quitosán-sílica ( $\text{Ch@SiO}_2$ )

El material híbrido de quitosán-sílica,  $\text{Ch@SiO}_2$ , se preparó siguiendo una metodología descrita previamente con mínimas modificaciones<sup>64</sup>. En primer lugar, se disolvieron 0,2 g de quitosán de bajo peso molecular con un grado de deacetilación del 77% en 200 mL de agua miliQ y se adicionaron 3 mL de ácido acético dando lugar a una concentración final de 1,5% (v/v) del ácido. La mezcla se agitó a temperatura ambiente durante 24 h hasta la disolución completa del quitosán. En un segundo paso, se incorporó la sílica, 1 g de Aerosil 200, bajo agitación vigorosa y se mantuvo la agitación durante 0,5 h hasta obtener una suspensión homogénea. Por último, se realizó la precipitación del quitosán desprotonando los grupos amino con la adición de hidróxido sódico, NaOH, 1 M hasta obtener un pH=13, a este pH se considera finalizada la precipitación del quitosán sobre la sílica dando lugar al material híbrido denominado  $\text{Ch@SiO}_2$ . El sólido blanco, se filtró, lavó con

2L de agua destilada hasta obtener un pH neutro y se secó en un horno a 100 °C durante 12 h.

#### 4.4.1.2 Preparación del catalizador $x\%RuCl_3/Ch@SiO_2$

Una cantidad determinada de  $RuCl_3 \cdot 3H_2O$  (2,6 mg y 132,5 mg para  $0,1\%RuCl_3/Ch@SiO_2$  y  $2,5\%RuCl_3/Ch@SiO_2$  respectivamente) se disolvió en 10 mL de etanol absoluto. A continuación, se incorporó 1,0 g de  $Ch@SiO_2$  a cada una de las soluciones anteriores bajo agitación y las mezclas resultantes se mantuvieron a reflujo de etanol, 77 °C, durante 16 h. Los sólidos obtenidos se lavaron con 100 mL de etanol absoluto y se secaron bajo presión reducida a temperatura ambiente durante 12 h. Los catalizadores fueron usados directamente sin tratamiento posterior.

#### 4.4.1.3 Preparación del catalizador $0,5\%Ru_3CO_{12}/Ch@SiO_2$

El catalizador  $0,5\%Ru_3CO_{12}/Ch@SiO_2$  se preparó disolviendo 10,6 mg de  $Ru_3(CO)_{12}$  en el alcano correspondiente y, luego, se adicionó 1,0 g de  $Ch@SiO_2$ . Para el catalizador preparado usando n-pentano, la mezcla se dejó agitando a temperatura ambiente hasta la completa evaporación del mismo. En el caso de los catalizadores en los que se usó n-hexano y n-decano a reflujo, las suspensiones se mantuvieron durante 12 h bajo agitación a la temperatura de reflujo del alcano correspondiente (69 °C para el n-hexano y 174 °C para el n-decano). Tras la deposición los disolventes se evaporaron a presión reducida. Los catalizadores se emplearon directamente sin ningún tratamiento posterior.

#### 4.4.2. Procedimientos de reacción

##### 4.4.2.1 Reacción de hidroformilación de 1-hexeno.

La reacción de hidroformilación se realizó con 1-hexeno como sustrato modelo. La reacción se llevó a cabo en reactor de tipo autoclave de acero inoxidable equipado con una camisa de PEEK (poli-éter éter cetona). El autoclave se modificó para permitir la toma de muestras durante la reacción a alta presión. De forma general, se incorporaron en el reactor 14 mg de catalizador, 2 mL de N-metil pirrolidona (NMP), 80 mg de ciclohexano (0,95 mmol, como patrón interno) y 270 mg de 1-hexeno (3,2 mmol). La adición se realizó rápidamente para evitar la evaporación del sustrato. El reactor se cerró, se purgó 3 veces con 10 bar con gas de síntesis (CO:H<sub>2</sub> ratio 1:1) antes de ser presurizado a la presión final de 40 bar y, por último, se calentó a 175 °C.

En el caso de las reacciones homogéneas la cantidad necesaria del precatalizador: Ru<sub>3</sub>(CO)<sub>12</sub> o Ru(acac)<sub>3</sub> se disolvió en NMP y luego se adicionó al reactor tal y como se describe anteriormente.

##### 4.4.2.2 Filtración en caliente

La reacción se enfrió hasta una temperatura de 50 °C para evitar la evaporación del 1-hexeno, iso-hexenos, hexano y ciclohexano al extraer la mezcla caliente a alta presión del interior del reactor. Después, la reacción se filtró mediante un sistema de filtración previamente precalentado. El

líquido se añadió a un nuevo reactor, previamente lavado con ácido, y la reacción se monitorizó por CG siguiendo el procedimiento descrito anteriormente. El sólido se filtró y se lavó con diclorometano, se secó en un horno a 60 °C durante 12 h y se volvió a usar en reacción siguiendo el procedimiento de reacción descrito previamente.

#### 4.4.2.3 Operación en continuo

Para simular la operación en continuo, se añadieron 270 mg (3,2 mmol) de 1-hexeno al finalizar el primer ciclo de reacción empleando una jeringa de tipo Hamilton mediante la cánula de toma de muestras presurizada y la reacción se continuó sin represurización del reactor. La reacción se monitorizó por CG.

## 4.5. Referencias

1. Roelen, O. Production of oxygenated carbon compounds. Patent US2327066A (1938).
2. Adkins, H. & Krsek, G. Hydroformylation of Unsaturated Compounds with a Cobalt Carbonyl Catalyst. *J. Am. Chem. Soc.* **71**, 3051–3055 (1949).
3. Cornils, B., Herrmann, W. A. & Rasch, M. Otto Roelen, Pioneer in Industrial Homogeneous Catalysis. *Angewandte Chemie International Edition in English* vol. 33 2144–2163 (1994).

4. Cornils, B., Herrmann, W. A. & Rasch, M. Otto Roelen als Wegbereiter der industriellen homogenen Katalyse. *Angew. Chemie* **106**, 2219–2238 (1994).
5. Wiese, K.-D. & Obst, D. Hydroformylation - Catalytic Carbonylation Reactions. in (ed. Beller, M.) 1–33 (Springer Berlin Heidelberg, 2006).
6. Breit, B. Recent Advances in Alkene Hydroformylation BT - Metal Catalyzed Reductive C–C Bond Formation: A Departure from Preformed Organometallic Reagents. in (ed. Krische, M. J.) 139–172 (Springer Berlin Heidelberg, 2007).
7. Syntheses involving Carbon Monoxide. in *Industrial Organic Chemistry* (ed. Weissermel, K. and Arpe, H. -J.) 127–144 (2003).
8. Franke, R., Selent, D. & Börner, A. Applied Hydroformylation. *Chem. Rev.* **112**, 5675–5732 (2012).
9. Lorz, P. M. *et al.* Phthalic Acid and Derivatives. *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry* (2007).
10. Whiteker, G. T. & Copley, C. J. Applications of Rhodium-Catalyzed Hydroformylation in the Pharmaceutical, Agrochemical, and Fragrance Industries BT - Organometallics as Catalysts in the Fine Chemical Industry. in (eds. Beller, M. & Blaser, H.-U.) 35–46 (Springer Berlin Heidelberg, 2012).

11. Breit, B. Synthetic Aspects of Stereoselective Hydroformylation. *Acc. Chem. Res.* **36**, 264–275 (2003).
12. Agbossou, F., Carpentier, J.-F. & Mortreux, A. Asymmetric Hydroformylation. *Chem. Rev.* **95**, 2485–2506 (1995).
13. McDonald, R. I., Wong, G. W., Neupane, R. P., Stahl, S. S. & Landis, C. R. Enantioselective Hydroformylation of N-Vinyl Carboxamides, Allyl Carbamates, and Allyl Ethers Using Chiral Diazaphospholane Ligands. *J. Am. Chem. Soc.* **132**, 14027–14029 (2010).
14. Heck, R. F. & Breslow, D. S. The Reaction of Cobalt Hydrotetracarbonyl with Olefins. *J. Am. Chem. Soc.* **83**, 4023–4027 (1961).
15. Slauch, L. H. & Mullineaux, R. D. Novel Hydroformylation catalysts. *J. Organomet. Chem.* **13**, 469–477 (1968).
16. Lutz, E. F. Shell higher olefins process. *J. Chem. Educ.* **63**, 202 (1986).
17. Evans, D., Osborn, J. A. & Wilkinson, G. Hydroformylation of alkenes by use of rhodium complex catalysts. *J. Chem. Soc. A Inorganic, Phys. Theor.* 3133–3142 (1968)
18. Osborn, J. A., Wilkinson, G. & Young, J. F. Mild hydroformylation of olefins using rhodium catalysts. *Chem. Commun.* 17 (1965)
19. Rhodium | Precious Metals Management. Disponible en: <https://pmm.umicore.com/en/prices/rhodium/>. Accedida el 12 de Marzo de 2021.

20. Cornils, B. & Kuntz, E. G. Introducing TPPTS and related ligands for industrial biphasic processes. *J. Organomet. Chem.* **502**, 177–186 (1995).
21. Van Leeuwen, P. & Roobeek, C. F. Hydroformylation of less reactive olefins with modified rhodium catalysts. *J. Organomet. Chem.* **258**, 343–350 (1983).
22. Kamer, P. C. J. & van Leeuwen, P. W. N. M. Phosphorus(III) Ligands in Homogeneous Catalysis Design and Synthesis. (2012).
23. Herrmann, W. A., Elison, M., Fischer, J. & Kocher, C. Process for preparing aldehydes. Patent US5663451A (1997).
24. Sabater, M. J., Ródenas, T. & Heredia, A. Biopolymers from Plants. in *Handbook of Biopolymer-Based Materials: From Blends and Composites to Gels and Complex Networks* (ed. S. Thomas, D. Durand, C. Chassenieux, P. J.) 37–86 (John Wiley & Sons, Inc, 2013).
25. Pruchnik, F. P. & Duraj, S. A. *Organometallic Chemistry of the Transition Elements. Organometallic Chemistry of the Transition Elements* (Springer US, 1990).
26. Pospesch, J., Fleischer, I., Franke, R., Buchholz, S. & Beller, M. Alternative Metals for Homogeneous Catalyzed Hydroformylation Reactions. *Angew. Chemie Int. Ed.* **52**, 2852–2872 (2013).

27. Moreno-Castilla, C., Salas-Peregrín, M. A. & López-Garzón, F. J. Hydrogenation of carbon oxides by Ru/activated carbon catalysts obtained from Ru<sub>3</sub>(CO)<sub>12</sub>: effect of pretreatment on their dispersion, composition and activity. *J. Mol. Catal. A. Chem.* **95**, 223–233 (1995).
28. Mitsudo, T., Suzuki, N., Kobayashi, T. & Kondo, T. Ru<sub>3</sub>(CO)<sub>12</sub>/1, 10-phenanthroline-catalyzed hydroformylation of styrene and acrylic esters. *J. Mol. Catal. A Chem.* **137**, 253–262 (1999).
29. Fleischer, I. *et al.* Towards the Development of a Selective Ruthenium-Catalyzed Hydroformylation of Olefins. *Chem. - A Eur. J.* **19**, 10589–10594 (2013).
30. Corma, A., Concepción, P., Domínguez, I., Fornés, V. & Sabater, M. J. Gold supported on a biopolymer (chitosan) catalyzes the regioselective hydroamination of alkynes. *J. Catal.* **251**, 39–47 (2007).
31. Takahashi, K., Yamashita, M., Tanaka, Y. & Nozaki, K. Ruthenium/C<sub>5</sub>Me<sub>5</sub>/Bisphosphine- or Bisphosphite-Based Catalysts for normal -Selective Hydroformylation. *Angew. Chemie Int. Ed.* **51**, 4383–4387 (2012).
32. Takahashi, K., Yamashita, M. & Nozaki, K. Tandem hydroformylation/hydrogenation of alkenes to normal alcohols using Rh/Ru dual catalyst or Ru single component catalyst. *J. Am. Chem. Soc.* **134**, 18746–18757 (2012).

33. Oresmaa, L., Moreno, M. A., Jakonen, M., Suvanto, S. & Haukka, M. Catalytic activity of linear chain ruthenium carbonyl polymer  $[\text{Ru}(\text{CO})_4]_n$  in 1-hexene hydroformylation. *Appl. Catal. A Gen.* **353**, 113–116 (2009).
34. Knifton, J. F. Syngas reactions. Part XI. The ruthenium 'melt' catalyzed oxonation of internal olefins. *J. Mol. Catal.* **43**, 65–77 (1987).
35. Knifton, J. F. Syngas reactions. Part XIII. The ruthenium 'melt'-catalyzed oxonation of terminal olefins. *J. Mol. Catal.* **47**, 99–116 (1988).
36. Kalyanasundaram, K. Photophysics, photochemistry and solar energy conversion with tris(bipyridyl)ruthenium(II) and its analogues. *Coord. Chem. Rev.* **46**, 159–244 (1982).
37. Ghosh, A. *et al.* DNA binding and cleavage properties of a newly synthesised Ru(II)-polypyridyl complex. *Dalt. Trans.* 9312–9321 (2009).
38. Filevich, O., Zayat, L., Baraldo, L. M. & Etchenique, R. Long Wavelength Phototriggering: Ruthenium-Based Caged Compounds BT - Luminescent and Photoactive Transition Metal Complexes as Biomolecular Probes and Cellular Reagents. in (ed. Lo, K. K.-W.) 47–68 (Springer Berlin Heidelberg, 2015).

39. Kumar, A. *et al.* A bridged ruthenium dimer (Ru–Ru) for photoreduction of CO<sub>2</sub> under visible light irradiation. *J. Ind. Eng. Chem.* **61**, 381–387 (2018).
40. Lopez, T., Villa, M. & Gomez, R. UV-visible diffuse reflectance spectroscopic study of platinum, palladium, and ruthenium catalysts supported on silica. *J. Phys. Chem.* **95**, 1690–1693 (1991).
41. Li, B., Li, X., Asami, K. & Fujimoto, K. Low-Pressure Hydroformylation of Middle Olefins over Co and Rh Supported on Active Carbon Catalysts. *Energy & Fuels* **17**, 810–816 (2003).
42. Bai, Y. *et al.* Insight into the Nanoparticle Growth in Supported Ni Catalysts during the Early Stage of CO Hydrogenation Reaction: The Important Role of Adsorbed CO Molecules. *ACS Catal.* **8**, 6367–6374 (2018).
43. Munnik, P., Velthoen, M. E. Z., de Jongh, P. E., de Jong, K. P. & Gommers, C. J. Nanoparticle Growth in Supported Nickel Catalysts during Methanation Reaction—Larger is Better. *Angew. Chemie Int. Ed.* **53**, 9493–9497 (2014).
44. Liu, G.-L. *et al.* The deactivation of Cu–Co alloy nanoparticles supported on ZrO<sub>2</sub> for higher alcohols synthesis from syngas. *Fuel* **176**, 1–10 (2016).
45. Liu, L. & Corma, A. Evolution of Isolated Atoms and Clusters in Catalysis. *Trends Chem.* **2**, 383–400 (2020).

46. No, H. K., Kim, S. H., Lee, S. H., Park, N. Y. & Prinyawiwatkul, W. Stability and antibacterial activity of chitosan solutions affected by storage temperature and time. *Carbohydr. Polym.* **65**, 174–178 (2006).
47. Toffey, A., Samaranayake, G., Frazier, C. E. & Glasser, W. G. Chitin derivatives. I. Kinetics of the heat-induced conversion of chitosan to chitin. *J. Appl. Polym. Sci.* **60**, 75–85 (1996).
48. Lim, L. Y., Khor, E. & Ling, C. E. Effects of dry heat and saturated steam on the physical properties of chitosan. *J. Biomed. Mater. Res.* **48**, 111–116 (1999).
49. Corazzari, I. *et al.* Advanced physico-chemical characterization of chitosan by means of TGA coupled on-line with FTIR and GCMS: Thermal degradation and water adsorption capacity. *Polym. Degrad. Stab.* **112**, 1–9 (2015).
50. Diab, M. A., El-Sonbati, A. Z. & Bader, D. M. D. Thermal stability and degradation of chitosan modified by benzophenone. *Spectrochim. Acta - Part A Mol. Biomol. Spectrosc.* **79**, 1057–1062 (2011).
51. Zawadzki, J. & Kaczmarek, H. Thermal treatment of chitosan in various conditions. *Carbohydr. Polym.* **80**, 394–400 (2010).
52. Zeng, L., Qin, C., Wang, L. & Li, W. Volatile compounds formed from the pyrolysis of chitosan. *Carbohydr. Polym.* **83**, 1553–1557 (2011).

53. Shigemasa, Y., Matsuura, H., Sashiwa, H. & Saimoto, H. Evaluation of different absorbance ratios from infrared spectroscopy for analyzing the degree of deacetylation in chitin. *Int. J. Biol. Macromol.* **18**, 237–242 (1996).
54. Wijesena, R. N. *et al.* A method for top down preparation of chitosan nanoparticles and nanofibers. *Carbohydr. Polym.* **117**, 731–738 (2015).
55. Sivashankari, P. R. & Prabakaran, M. 5 - Deacetylation modification techniques of chitin and chitosan. in (eds. Jennings, J. A. & Bumgardner, J. D. B. T.-C. B. B. V. 1) 117–133 (Woodhead Publishing, 2017).
56. Abdulkarim, A., Tijani Isa, M., Abdulsalam, S., Muhammad, A. J. & Ameh, A. O. Extraction and Characterisation of Chitin and Chitosan from Mussel Shell. *Civ. Environ. Res.* **3**, 108–114 (2013).
57. El Hariri El Nokab, M. & van der Wel, P. C. A. Use of solid-state NMR spectroscopy for investigating polysaccharide-based hydrogels: A review. *Carbohydrate Polymers* vol. 240 116276 (2020).
58. Facchinatto, W. M. *et al.* Evaluation of chitosan crystallinity: A high-resolution solid-state NMR spectroscopy approach. *Carbohydr. Polym.* **250**, 116891 (2020).

59. Saitô, H., Tabeta, R. & Ogawa, K. High-Resolution Solid-State  $^{13}\text{C}$  NMR Study of Chitosan and Its Salts with Acids: Conformational Characterization of Polymorphs and Helical Structures as Viewed from the Conformation-Dependent  $^{13}\text{C}$  Chemical Shifts. *Macromolecules* **20**, 2424–2430 (1987).
60. Tonelli, A. E. & Schilling, F. C.  $^{13}\text{C}$  NMR Chemical Shifts and the Microstructure of Polymers. *Acc. Chem. Res.* **14**, 233–238 (1981).
61. Capitani, D., De Angelis, A. A., Crescenzi, V., Masci, G. & Segre, A. L. NMR study of a novel chitosan-based hydrogel. *Carbohydr. Polym.* **45**, 245–252 (2001).
62. Raymond, L., Morin, F. G. & Marchessault, R. H. Degree of deacetylation of chitosan using conductometric titration and solid-state NMR. *Carbohydr. Res.* **246**, 331–336 (1993).
63. Pelletier, A., Lemire, I., Sygusch, J., Chornet, E. & Overend, R. P. Chitin/chitosan transformation by thermo-mechano-chemical treatment including characterization by enzymatic depolymerization. *Biotechnol. Bioeng.* **36**, 310–315 (1990).
64. Yin, M. Y., Yuan, G. L., Wu, Y. Q., Huang, M. Y. & Jiang, Y. Y. Asymmetric hydrogenation of ketones catalyzed by a silica-supported chitosan-palladium complex. in *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* vol. 147 93–98 (Elsevier, 1999).



**Capítulo 5**  
**Hidroformilación**  
**regioselectiva de  $\alpha$ -**  
**olefinas con un**  
**catalizador heterogéneo**  
**de átomos aislados de Ru**



## 5.1 Introducción

Este capítulo surge como continuación de la investigación realizada en el capítulo 4 donde se observó que los catalizadores de tipo Ru/Ch@SiO<sub>2</sub> presentaban elevada actividad en la reacción de hidroformilación de 1-hexeno, pero con baja estabilidad dando lugar a la aglomeración o lixiviación de las especies al medio de reacción.

En la bibliografía se han estudiado diferentes vías de heterogeneización de catalizadores incluyendo la inmovilización directa del centro metálico sobre soportes sólidos<sup>1-6</sup>, bien en forma aislada<sup>7-9</sup> o modificada con ligandos<sup>10-14</sup>, empleando líquidos iónicos<sup>15-19</sup> y más recientemente empleando catalizadores conteniendo átomos aislados<sup>20-23</sup>.

En este contexto, el objetivo de este capítulo ha sido estudiar la capacidad de diferentes heteroátomos para estabilizar las especies de Ru soportadas tras la aplicación de un tratamiento térmico de pirólisis. Esto se ha llevado a cabo utilizando ligandos orgánicos que contenían heteroátomos de tipo O, N y P los cuales han actuado como puntos de anclaje al interactuar con el Ru y modificar sus propiedades electrónicas. Por otra parte el tratamiento de pirólisis ha sido ampliamente empleado en la literatura a fin de anclar las especies de Ru manteniendo una alta dispersión y controlar de esta forma las propiedades electrónicas del metal soportado mediante la inclusión de diferentes elementos dopantes como, por ejemplo, el nitrógeno<sup>24-27</sup>.

## **Parte I: Efecto del tratamiento pirolítico y el ligando orgánico en la reusabilidad del catalizador**

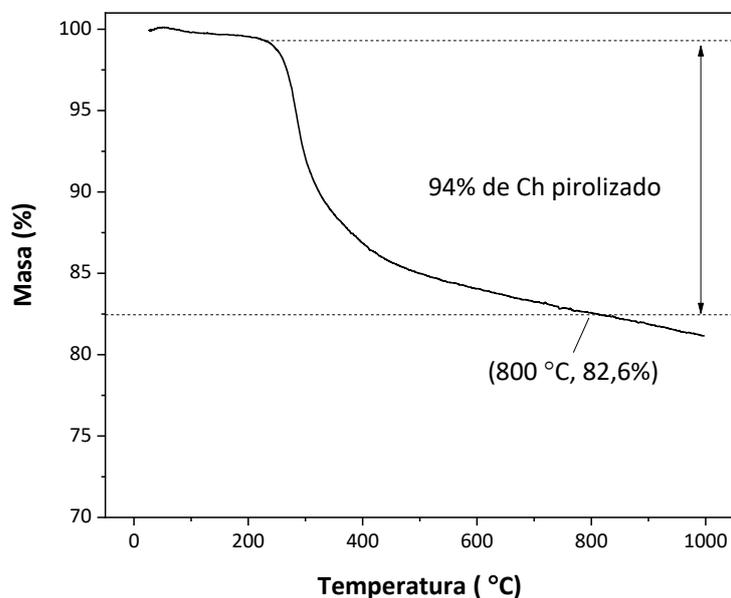
### **5.2 Discusión de resultados – Parte I**

El estudio de la pirólisis de los diferentes ligandos se llevó a cabo inicialmente sobre el catalizador preparado y estudiado en el capítulo 4 Ru/Ch@SiO<sub>2</sub>

#### **5.2.1. Efecto del tratamiento de pirólisis en el soporte Ch-SiO<sub>2</sub>**

En principio, para garantizar la completa descomposición térmica del quitosano<sup>28,29</sup> la temperatura de pirólisis debe ser superior a 300 °C. Por esta razón, el precursor Ru<sub>3</sub>(CO)<sub>12</sub> fue inmediatamente descartado ya que su temperatura de sublimación está entorno a los 200 °C<sup>30–32</sup> y sería eliminado en la fase gas durante el tratamiento de pirólisis. Para evitar este problema, se preparó un catalizador alternativo empleando RuCl<sub>3</sub>·3H<sub>2</sub>O con una carga de Ru ligeramente superior a las obtenidas para los mejores catalizadores de RuCl<sub>3</sub>@Ch/SiO<sub>2</sub> (0,5% en peso) que se denominó 0,5%Ru@Ch/SiO<sub>2</sub>, el cual fue sometido a un tratamiento térmico en flujo de N<sub>2</sub> a una temperatura de 800 °C durante 2 h, dando lugar al sólido denominado 0,5%Ru@Ch/SiO<sub>2</sub>-800.

En la figura 5.1 se recoge la evolución del contenido de materia orgánica mediante análisis termogravimétrico bajo flujo de N<sub>2</sub> del material 0,5%RuCl<sub>3</sub>@Ch-SiO<sub>2</sub> simulando el proceso de pirólisis.



**Figura 5.1.** Análisis termogravimétrico (ATG) del catalizador 0,5%RuCl<sub>3</sub>@Ch/SiO<sub>2</sub> en flujo de nitrógeno simulando las condiciones de pirólisis.

A partir de la figura 5.1, puede comprobarse como a partir de 240 °C comienza una rápida pérdida de masa, desde el 99,3 % hasta aproximadamente el 84%, asociada a la descomposición del quitosán que se ralentiza en torno a los 600 °C tras lo cual tiene lugar a una paulatina pérdida de masa entre el 84% y el 81,7% a los 1000 °C. Se confirma entonces que efectivamente un tratamiento de 800 °C con 2 h de duración daría como resultado la descomposición total del biopolímero en forma de carbón dopado con nitrógeno (NC).

Puesto que durante el proceso de descomposición del biopolímero tiene lugar la volatilización de los grupos funcionales del quitosán, se hizo

necesario determinar el porcentaje real de nitrógeno en el catalizador tras la pirólisis, para ello se llevó a cabo un análisis elemental del catalizador antes, 0,5%RuCl<sub>3</sub>@Ch-SiO<sub>2</sub>, y después de la pirólisis, 0,5%Ru@Ch-SiO<sub>2</sub>-800, que se muestra en la tabla 5.1:

**Tabla 5.1.** Análisis elemental del catalizador 0,5%Ru@Ch/SiO<sub>2</sub>-800

#	Catalizador	N (%)	C (%)	H (%)	C/N <sup>[a]</sup>
1	Ch	7,4	41,1	7,8	5,5
2	Ch-SiO <sub>2</sub>	1,59	8,62	1,51	5,4
3	0,5%RuCl <sub>3</sub> @Ch/SiO <sub>2</sub>	1,54	8,12	1,54	5,4
4	0,5%Ru@Ch/SiO <sub>2</sub> -800	1,01	12,3	0,2	12,2

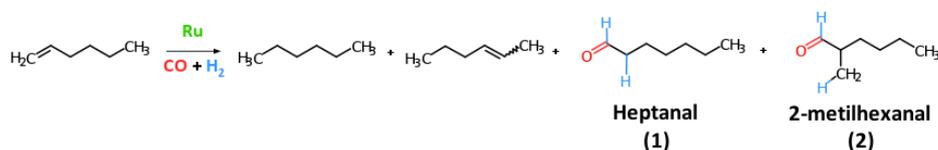
[a] C/N calculado como %C/%N

A partir de los datos de la Tabla 5.1 se aprecia como tiene lugar una disminución del contenido en nitrógeno total (del 1,54 al 1,01%), así como del hidrógeno (de 1,54 a 0,2%) en favor de un aumento de la cantidad de carbono total en la muestra tras la pirólisis (entradas 2,3 y 4, tabla 5.1). El incremento de la cantidad de carbono es indicativo de que, durante el tratamiento de pirólisis, una parte de los grupos nitrogenados, el agua superficial y los grupos oxigenados son eliminados dando lugar a una mayor concentración de carbono en el material pirolizado.

Una vez determinado que el tratamiento térmico utilizado es el adecuado para obtener la descomposición del biopolímero de quitosán

manteniendo una alta carga de nitrógeno, se realizó un estudio cinético de reusabilidad del catalizador 0,5%Ru@Ch/SiO<sub>2</sub>-800 en la reacción de hidroformilación de 1-hexeno. Los resultados más interesantes se muestran en la tabla 5.2.

**Tabla 5.2.** Efecto del tratamiento de pirólisis en la reusabilidad del catalizador 0,5%Ru@Ch/SiO<sub>2</sub>-800<sup>[a]</sup>



#	Catalizador	C <sup>[b]</sup> (%)	R <sub>1</sub> <sup>[b]</sup> (%)	S <sub>1/1+2</sub> <sup>[c]</sup> (%)	TON <sup>[d]</sup> (-)	TOF <sup>[e]</sup> (h <sup>-1</sup> )
1	Ch-SiO <sub>2</sub>	-	-	-	-	-
2	Ch/SiO <sub>2</sub> -800	-	-	-	-	-
3	0,2%RuCl <sub>3</sub> @Ch/SiO <sub>2</sub> <sup>[f]</sup>	31	19	97	2267	290
4	<b>0,5%Ru@Ch/SiO<sub>2</sub>-800</b>	<b>85</b>	<b>52</b>	<b>94</b>	<b>254</b>	<b>42</b>
5	<b>0,5%Ru@Ch/SiO<sub>2</sub>-800 (usado)</b>	<b>70</b>	<b>39</b>	<b>83</b>	<b>176</b>	<b>28</b>
6	0,5%Ru@Ch/SiO <sub>2</sub> -800 (usado + pirolizado) <sup>[g]</sup>	51	15	80	99	14

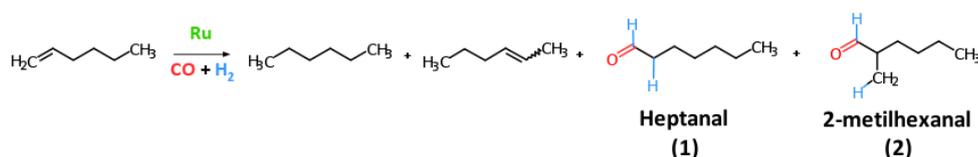
**[a]** Condiciones de reacción: 2 mL NMP, 100 mg de catalizador, 3,2 mmol de 1-hexeno, 0,95 mmol de ciclohexano (Patrón interno), 40 bar syngas CO:H<sub>2</sub> - 1:1, 150 °C, 750 r.p.m., 7 h. **[b]** Conversión (C) y rendimiento (R<sub>1</sub>) determinada mediante cromatografía de gases. **[c]** Selectividad a 1-heptanal (S<sub>1/1+2</sub>) calculada como (mmol de n-heptanal) x (mmol de n-heptanal + mmol de iso heptanal)<sup>-1</sup> x 100. **[d]** TON calculado como (mmol de n-heptanal formado totales) x (mmol de Ru soportado)<sup>-1</sup>; **[e]** TOF calculado como (mmol de heptanal formado por hora) x (mmol de Ru soportado)<sup>-1</sup>. **[f]** 175 °C, 14 mg de catalizador. **[g]** pirolizado tras el primer uso

A partir de los datos mostrados en la tabla 5.2 se desprende que efectivamente el tratamiento de pirólisis mejora la estabilidad de las especies de Ru soportadas permitiendo un segundo uso del catalizador (entrada 5, tabla 5.2), contrariamente a lo que ocurría con el catalizador sin pirolizar, aunque a expensas de una reducción de la actividad catalítica del sólido pirolizado (entrada 4, tabla 5.2) que no se extiende a la regioselectividad, la cual sigue siendo elevada. Desafortunadamente, durante el segundo ciclo catalítico el catalizador usado muestra un rendimiento inferior al recién preparado y una marcada disminución de la regioselectividad, la cual pasa del 94 % durante el primer ciclo hasta el 83% en el segundo (entradas 4 y 5, tabla 5.2).

Con objeto de regenerar la actividad catalítica, el catalizador fue sometido a un segundo tratamiento pirolítico a 800 °C tras su primer ciclo catalítico (entrada 6, tabla 5.2) el cual resultó ser inefectivo para regenerar el catalizador e incluso tuvo un considerable impacto negativo sobre el rendimiento catalítico.

Una vez verificado que el tratamiento térmico era efectivo para anclar las partículas de Ru al soporte y evitar su lixiviación, se valoró el efecto de la carga de Ru en la actividad catalítica a fin de optimizar la actividad catalítica mediante una modificación en la carga de Ru. Los datos catalíticos se resumen en la tabla 5.3.

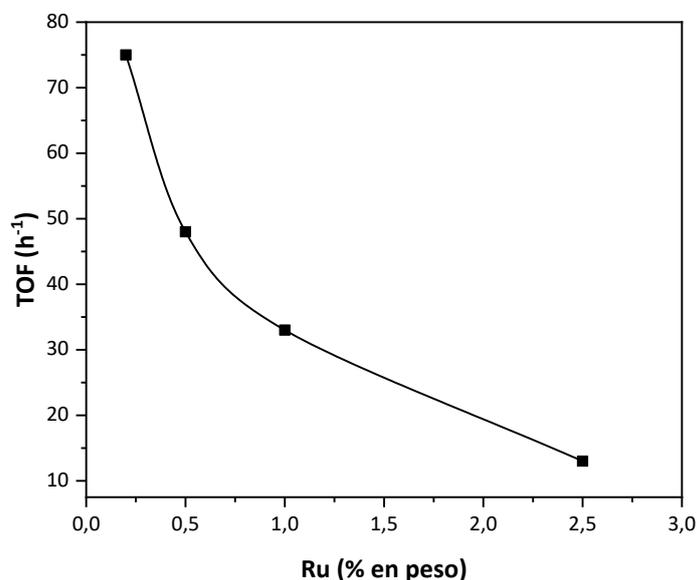
**Tabla 5.3.** Efecto de la carga de Ru en la actividad catalítica para los catalizadores pirolizados x%Ru@Ch-SiO<sub>2</sub>-800<sup>[a]</sup>.



Entrada	Ru (% peso)	C <sup>[b]</sup> (%)	R <sub>1</sub> <sup>[b]</sup> (%)	S <sub>1/1+2</sub> <sup>[c]</sup> (%)	TON <sup>[d]</sup> (-)	TOF <sup>[e]</sup> (h <sup>-1</sup> )
1	0,2	24	14	92	500	75
2	1,0	30	13	94	286	33
3	2,5	56	21	88	109	13

**[a]** Condiciones de reacción: 2 mL NMP, 100 mg de catalizador, 3,2 mmol de 1-hexeno, 0,95 mmol de ciclohexano (Patrón interno), 40 bar syngas CO:H<sub>2</sub> - 1:1, 150 °C, 750 r.p.m., 7 h. **[b]** Conversión(C) y rendimiento (R<sub>1</sub>) determinados mediante cromatografía de gases. **[c]** Selectividad a 1-heptanal (S<sub>1/1+2</sub>) calculada como (mmol de n-heptanal) x (mmol de n-heptanal + mmol de iso heptanal)<sup>-1</sup> x 100. **[d]** TON calculado como (mmol de n-heptanal total formado) x (mmol de Ru soportado)<sup>-1</sup>; **[e]** TOF calculado como (mmol de heptanal formado por hora) x (mmol de Ru soportado)<sup>-1</sup>.

De forma similar a lo que ocurría con el catalizador no sometido a proceso de pirólisis, RuCl<sub>3</sub>@Ch/SiO<sub>2</sub> (capítulo 4), una disminución en la carga de Ru dio lugar a un incremento en las propiedades catalíticas, algo que puede constatarse claramente en la figura 5.2, obteniéndose el mejor resultado para la carga más baja de 0,2% en peso, 0,2%Ru@Ch/SiO<sub>2</sub>-800.

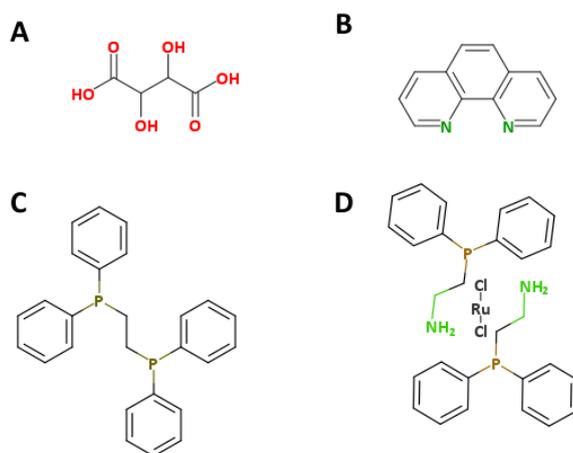


**Figura 5.2.** Efecto de la carga de Ru en la actividad catalítica (TOF) para los catalizadores pirolizados Ru@NC-SiO<sub>2</sub>.

A pesar de este aumento en la estabilidad, la merma en el rendimiento catalítico tras la pirólisis debe ser compensada si se desea obtener un catalizador competitivo. Para lograr este objetivo, se decidió modificar la interacción metal-soporte introduciendo diferentes grupos funcionales superficiales en el material de carbono resultante de la pirólisis a través del empleo de precursores orgánicos que actuarán como ligandos durante la síntesis con objeto de obtener un efecto promotor en la actividad catalítica.

### 5.2.2. Estudio del efecto del ligando orgánico en la actividad catalítica

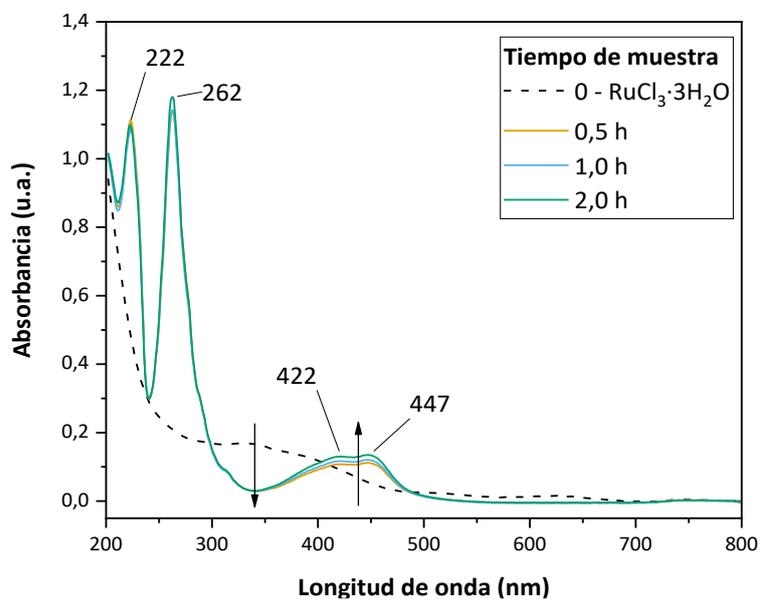
Como se ha mencionado en la introducción, los materiales de carbón interaccionan con los metales soportados mediante los grupos superficiales cuyas propiedades electrónicas serán consecuencia de las propiedades químicas del heteroátomo dopante. Por ello, de acuerdo con los datos obtenidos a partir de la bibliografía, se eligieron distintos precursores en función del tipo de heteroátomo (O, N, y P) que se fuera a introducir en el carbón y teniendo en cuenta además que, a su vez, deben actuar como ligandos orgánicos durante la síntesis interactuando con el Ru. En este contexto, se eligieron los cuatro ligandos orgánicos mostrados en la figura 5.3:



**Figura 5.3.** Serie de ligandos orgánicos empleados para formar diferentes carbones dopados con heteroátomos mediante el proceso de pirólisis: **A)** ácido tartárico (O), **B)** fenantrolina (N), **C)** 1,2-bis(difenilfosfino)etano (P) y **D)** diclorobis(2-(difenilfosfino)etilamina) rutenio (II) (N y P).

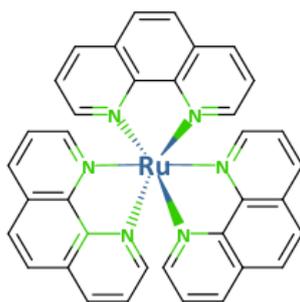
Tal como puede observarse en la figura 5.3 todos los compuestos presentan heteroátomos con capacidad quelante de distinta naturaleza que les puede permitir, a priori complejarse con el Ru, bien a través de grupos funcionales oxigenados como es el caso del ácido tartárico (figura 5.3.A), nitrogenados como es el caso de la fenantrolina (figura 5.3.B), fosforados en el caso del difenilfosfinoetano (figura 5.3.C), o una mezcla de nitrogenados y fosforados para el complejo de  $\text{RuCl}_2$  conteniendo (difenilfosfino)etilamina (figura 5.3.D).

La complejación de cada molécula, particularmente, la cinética de la etapa de complejación de los ligandos fenantrolina, ácido tartárico y difenilfosfinoetano con el precursor de Ru fue seguida mediante espectroscopia UV-VIS mediante la extracción de alícuotas a distintos tiempos hasta observar la completa desaparición de las bandas de absorción correspondientes a las moléculas precursoras. La figura 5.4 muestra la desaparición de las bandas de UV-Vis asociadas a  $\text{RuCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  al incorporar fenantrolina así como la aparición de las nuevas bandas asociadas al complejo resultante Ru-fenantrolina.



**Figura 5.4.** Evolución del espectro UV-Vis a distinto tiempo de complejación de la fenantrolina con  $\text{RuCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$

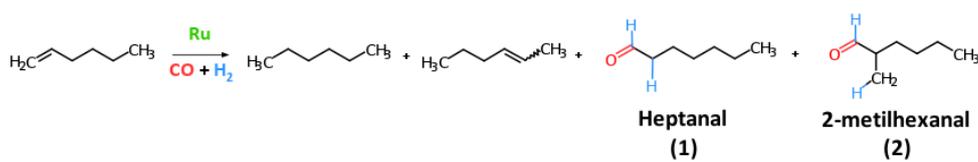
Esto permitió identificar la formación de un complejo de Ru(II)-fenantrolina cuya estructura se incluye en la figura 5.5 como el resultante de la síntesis a partir de los datos reportados en bibliografía<sup>33</sup>



**Figura 5.5.** Complejo de Ru(II)-fenantrolina formado durante la preparación del catalizador  $0,2\% \text{Ru} @ \text{Fen} / \text{SiO}_2 - 800$

Una vez concluida la etapa de complejación, los materiales fueron sometidos al mismo tratamiento de pirólisis que el material Ch-SiO<sub>2</sub> obteniendo la serie de catalizadores denominados: 0,2%Ru@TarA-SiO<sub>2</sub>-800 (TarA), 0,2%Ru@Fen-SiO<sub>2</sub>-800 (Fen), 0,2%Ru@Fosf-SiO<sub>2</sub>-800 (Fosf), 0,2%Ru@FosfN-SiO<sub>2</sub>-800 (FosfN) los cuales fueron empleados como catalizadores en la misma reacción modelo (hidroformilación de n-hexano) y cuyos resultados obtenidos se muestran en la tabla 5.4.

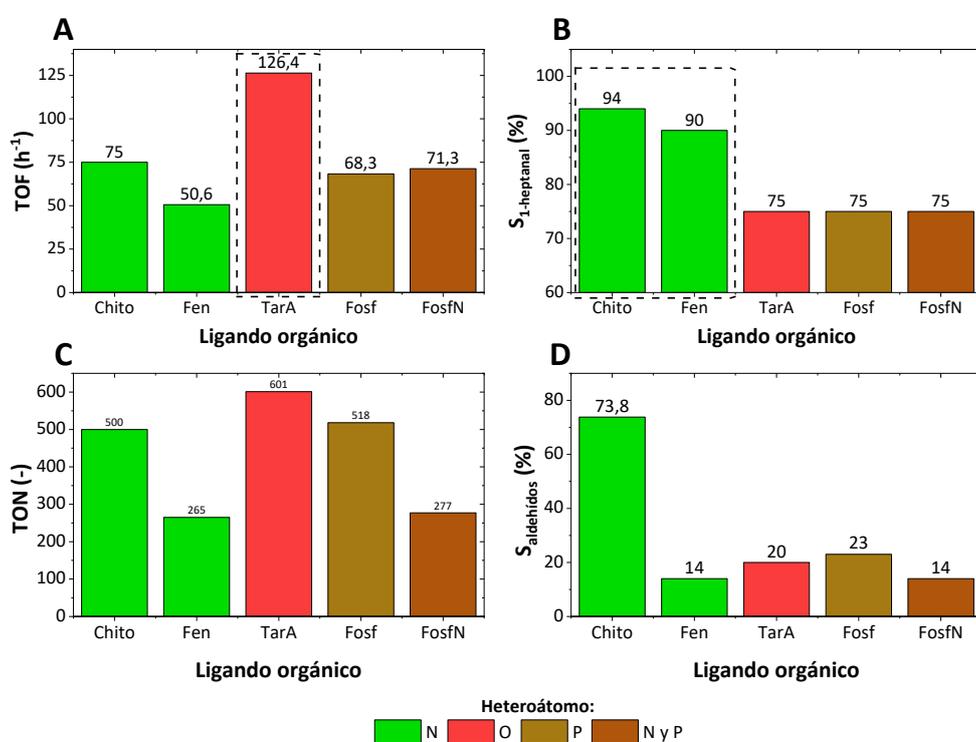
**Tabla 5.4.** Efecto del ligando orgánico en la actividad catalítica de los catalizadores pirolizados durante la hidroformilación de n-hexano<sup>[a]</sup>



#	Ligando	% Ru (mol)	C <sup>[b]</sup> (%)	R <sub>1</sub> <sup>[b]</sup> (%)	S <sub>1/1+2</sub> <sup>[c]</sup> (%)	TON <sup>[d]</sup> (-)	TOF <sup>[e]</sup> (h <sup>-1</sup> )
1	Chito	0,03	24	14	94	500	75
2	Fen	0,01	18	3	90	286	33
3	TarA	0,01	38	7	75	601	127
4	Fosf	0,01	29	6	75	518	68
5	FosfN	0,01	24	4	75	277	71

**[a]** Condiciones de reacción: 2 mL NMP, 3,2 mmol de 1-hexeno, 0,95 mmol de ciclohexano (Patrón interno), 40 bar syngas CO:H<sub>2</sub> - 1:1, 150 °C, 750 r.p.m., 7 h. **[b]** Conversión (C) y rendimiento (R<sub>1</sub>) determinada mediante cromatografía de gases. **[c]** Selectividad a 1-heptanal (S<sub>1/1+2</sub>) calculada como (mmol de n-heptanal) x (mmol de n-heptanal + mmol de iso heptanal)<sup>-1</sup> x 100. **[d]** TON calculado como (mmol de n-heptanal formado totales) x (mmol de Ru soportado)<sup>-1</sup>; **[e]** TOF calculado como (mmol de heptanal formado por hora) x (mmol de Ru soportado)<sup>-1</sup>.

A partir de los resultados mostrados en la tabla 5.4 se pueden identificar principalmente dos comportamientos diferentes en función del heteroátomo empleado. Esto es algo que puede apreciarse igualmente si se representan los datos de forma simplificada mediante un diagrama de barras (figura 5.6):

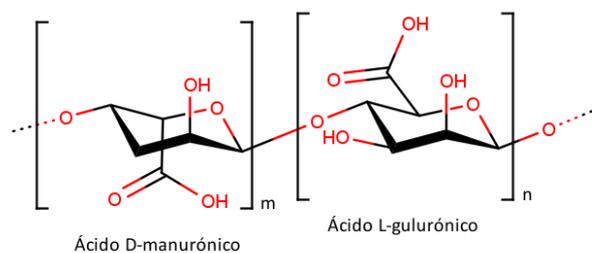


**Figura 5.6.** Datos catalíticos más relevantes: **(A)** Turnover frequency (TOF), **(B)** regioselectividad **(C)** Turnover number (TON) y **(D)** quimioselectividad de los catalizadores 0,2%Ru@Ch-SiO<sub>2</sub>-800 (Chito), 0,2%Ru@Fen-SiO<sub>2</sub>-800 (Fen), 0,2%Ru@TarA-SiO<sub>2</sub>-800 (TarA), 0,2%Ru@Fosf-SiO<sub>2</sub>-800 (Fosf), 0,2%Ru@FosfN-SiO<sub>2</sub>-800 (FosfN) en la reacción de hidroformilación de 1-hexeno.

Tal como se desprende de la figura 5.6, Los catalizadores que se han preparado usando precursores nitrogenados como son quitosán y fenantrolina muestran valores de regioselectividad superiores al 90%, frente a los que contienen otros heteroátomos (ácido tartárico, difenilfosfinoetano y difenilfosfino etilamina) los cuales no superan el 75% lo que parece indicar a priori que la basicidad del nitrógeno tiene un papel importante si se quiere obtener una elevada regioselectividad. Además, dentro de este grupo destaca el biopolímero quitosán con una quimio- y regioselectividad superior al ligando bidentado, fenantrolina. Sorprendentemente, de todos los catalizadores ensayados, el ácido tartárico muestra la mejor actividad catalítica cuando se tienen en cuenta todos los regioisómeros mientras que los catalizadores preparados usando ligandos que contienen fosforo muestran los peores resultados globales.

A partir de los datos de la figura 5.6 se pueden extraer diferentes correlaciones. Por un lado 1) buena actividad catalítica con presencia de grupos oxigenados; 2) regioselectividad con basicidad de los grupos nitrogenados y por último, 3) rendimiento catalítico elevado usando un biopolímero polidentado N,O como el quitosán frente a un ligando nitrogenado bidentado N,N tal como la fenantrolina.

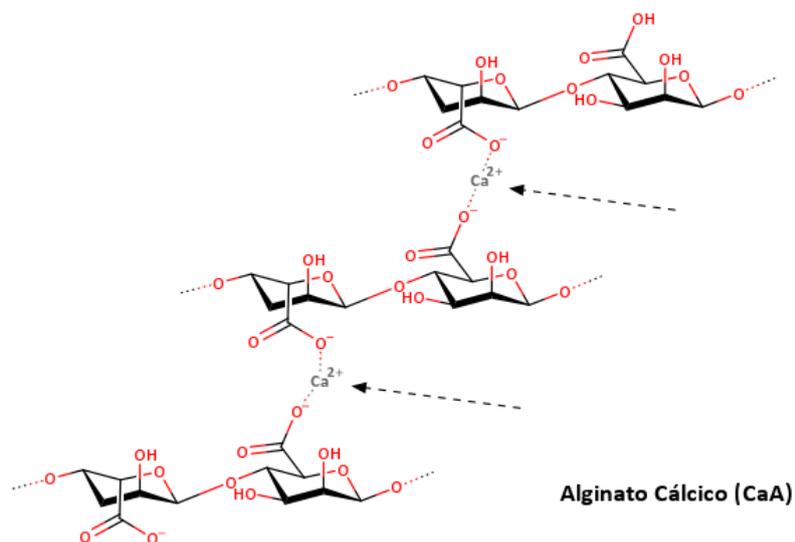
En base a estas observaciones se planteó usar un biopolímero basado en una estructura análoga al ácido tartárico. Con estas dos ideas en mente, se seleccionó el ácido algínico (figura 5.7) como el biopolímero equivalente al precursor orgánico, ácido tartárico.



**Figura 5.7.** Estructura del ácido alginico.

### 5.2.3 Catalizadores basados en ácido alginico: XA-SiO<sub>2</sub>

El ácido alginico es un biopolímero natural que se encuentra en las algas marinas. Su elección se debe a dos características fundamentales: 1) como se puede observar en la figura 5.7 solo presenta grupos oxigenados lo cual permite tener un gran control sobre los grupos funcionales presentes en la superficie del carbón pirolizado y 2) es capaz de gelificar en presencia de iones divalentes posibilitando incorporar una segunda funcionalidad al soporte por ejemplo con Ca (figura 5.8).



**Figura 5.8.** Gelificación de ácido algínico como alginato cálcico.

Una característica del ácido algínico es que es insoluble en agua y en la mayoría de disolventes orgánicos lo cual es un problema ya que la gelificación del alginato requiere un medio acuoso donde se pueda disolver la sal que contiene el ion divalente, por ejemplo, el  $\text{CaCl}_2$ . Por tanto, si se quiere obtener una dispersión homogénea del biopolímero sobre el soporte y luego realizar el proceso de gelificación ionotrópica es necesario aumentar la solubilidad en agua del ácido.

Para lograr esto, se emplearon iones monovalentes, no gelificantes, como el  $\text{Na}^+$  para formar la sal sódica del ácido algínico (NaA) que es altamente soluble en agua. Una vez disperso el NaA sobre el soporte de sílica,  $\text{NaA}/\text{SiO}_2$ , se puede llevar a cabo el intercambio iónico del ion

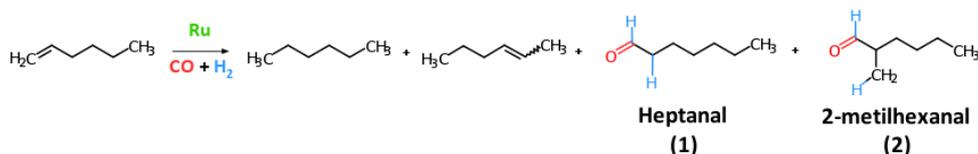
monovalente  $\text{Na}^+$  por el divalente elegido, por ejemplo,  $\text{Ca}^{2+}$ , empleando  $\text{CaCl}_2$ , para dar lugar a la gelificación del NaA como CaA resultando en el soporte CaA/ $\text{SiO}_2$  en forma de esferas (figura 5.9).



**Figura 5.9.** Esferas de CaA/ $\text{SiO}_2$ .

Este proceso se realizó con diferentes iones divalentes del grupo de los alcalino-térreos ( $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Ba}^{2+}$ ) a los cuales se les incorporó Ru y posteriormente fueron pirolizados. La elección de los iones se realizó en base a su basicidad, con la idea de reemplazar el efecto básico ejercido por el nitrógeno durante la catálisis empleando los materiales pirolizados incluidos en la tabla 5.4. Ambos catalizadores conteniendo  $\text{Ca}^{2+}$  y  $\text{Ba}^{2+}$  se probaron en la reacción de hidroformilación de 1-hexeno obteniéndose los resultados mostrados en la tabla 5.5

**Tabla 5.5.** Efecto del ión divalente en la actividad catalítica de los catalizadores conteniendo 0,2% de Ru y preparados mediante gelificación de ácido algínico<sup>[a]</sup>



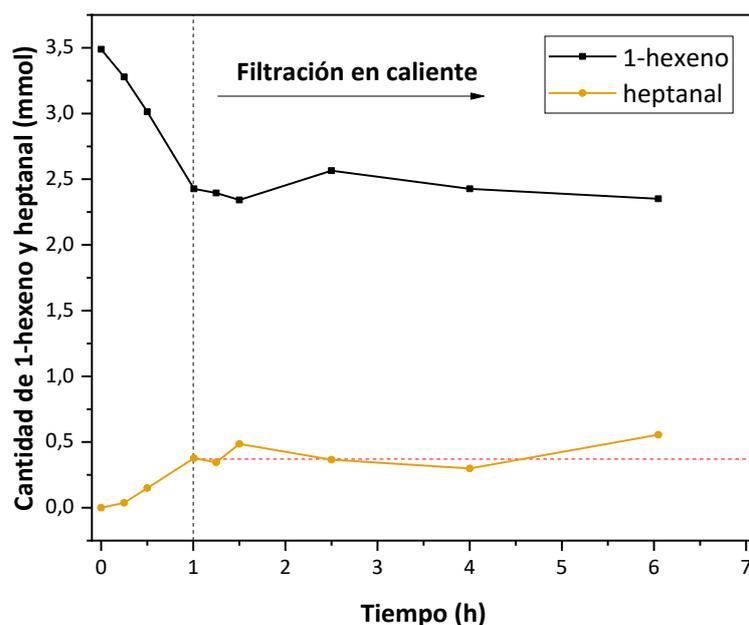
#	Ion	% Ru (mol)	C <sup>[b]</sup> (%)	R <sub>1</sub> <sup>[b]</sup> (%)	S <sub>1/1+2</sub> <sup>[c]</sup> (%)	TON <sup>[d]</sup> (-)	TOF <sup>[e]</sup> (h <sup>-1</sup> )
1	Na	0,02	5	1	80	33	<1
2	Ca	<b>0,035</b>	<b>58</b>	<b>38</b>	<b>93</b>	<b>1036</b>	<b>117</b>
3	Ba	0,040	16	n.d.	-	-	-

**[a]** Condiciones de reacción: 2 mL NMP, 3,2 mmol de 1-hexeno, 0,95 mmol de ciclohexano (patrón interno), 40 bar syngas CO:H<sub>2</sub> - 1:1, 150 °C, 750 r.p.m., 24 h. **[b]** Conversión (C) y rendimiento (R<sub>1</sub>) determinada mediante cromatografía de gases. **[c]** Selectividad a 1-heptanal (S<sub>1/1+2</sub>) calculada como (mmol de n-heptanal) x (mmol de n-heptanal + mmol de iso heptanal)<sup>-1</sup> x 100. **[d]** TON calculado como (mmol de n-heptanal formado totales) x (mmol de Ru soportado)<sup>-1</sup>; **[e]** TOF calculado como (mmol de heptanal formado por hora) x (mmol de Ru soportado)<sup>-1</sup>.

En primer lugar, se probó el catalizador preparado con alginato sódico, 0,2%Ru@NaA/SiO<sub>2</sub>-800, como blanco de reacción el cual mostró una actividad catalítica despreciable (entrada 1, tabla 5.5). Esto confirma que cualquier actividad catalítica observada provendrá del ion divalente intercambiado a posteriori y no del sodio. En este contexto, el único catalizador con el que se obtuvieron buenos resultados catalíticos fue el preparado con alginato cálcico, 0,2%Ru@CaA/SiO<sub>2</sub>-800, el cual mostró un TOF similar al del ácido tartárico 0,2%Ru@TarA-SiO<sub>2</sub>-800 (117 frente a 127

respectivamente), aunque con una regioselectividad muy similar a la del catalizador nitrogenado 0,2%Ru/Ch@SiO<sub>2</sub>-800.

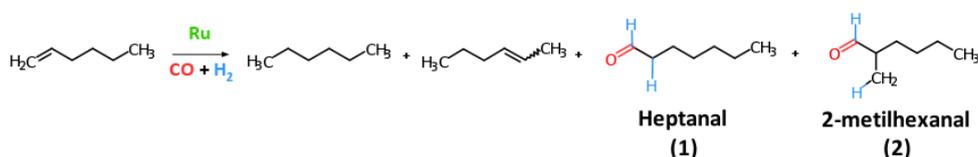
Llegados a este punto y con objeto de demostrar que la actividad catalítica observada provenía del catalizador heterogéneo y no de posibles especies lixiviadas se realizó un ensayo de filtración en caliente, separando el catalizador del medio de reacción (transcurrida 1 h desde el inicio de la misma) y se siguió la formación de n-heptanal en el líquido filtrado en las mismas condiciones de reacción que con el sólido catalítico (figura 5.10).



**Figura 5.10.** Evolución de la cantidad de 1-hexeno (negro) y heptanal (naranja) tras la filtración en caliente del catalizador 0,2%Ru@CaA/SiO<sub>2</sub>-800 tras una hora de reacción (línea vertical).

Ante los buenos resultados obtenidos se repitió la síntesis del catalizador por triplicado para comprobar la reproducibilidad del catalizador, ya que al provenir de fuentes naturales cada lote de ácido algínico es diferente, y se comparó la actividad catalítica de cada uno de ellos con la del soporte CaA-SiO<sub>2</sub> pirolizado CaA-SiO<sub>2</sub>-800. Los datos se exponen en la tabla 5.6.

**Tabla 5.6.** Reproducibilidad de los catalizadores 0,2%Ru@CaA-SiO<sub>2</sub>-800<sup>[a]</sup>



#	Catalizador	C <sup>[b]</sup> (%)	R <sub>1</sub> <sup>[b]</sup> (%)	S <sub>1/1+2</sub> <sup>[c]</sup> (%)	TON <sup>[d]</sup> (-)	TOF <sup>[e]</sup> (h <sup>-1</sup> )
1	CaA-SiO <sub>2</sub> -800	-	-	-	-	-
2	0,2%Ru@CaA-SiO <sub>2</sub> -800 (Lote 1)	59	39	92	1341	109
3	0,2%Ru@CaA-SiO <sub>2</sub> -800 (Lote 2)	52	33	91	1150	110
4	0,2%Ru@CaA-SiO <sub>2</sub> -800 (Lote 3)	54	37	91	1347	107

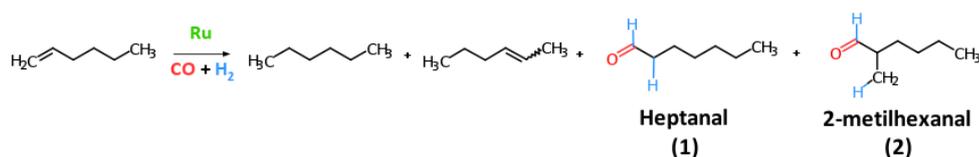
**[a]** Condiciones de reacción: 2 mL NMP, 45 mg de catalizador, 3,2 mmol de 1-hexeno, 0,95 mmol de ciclohexano (patrón interno), 40 bar syngas CO:H<sub>2</sub> - 1:1, 150 °C, 750 r.p.m., 24 h.

**[b]** Conversión (C) y rendimiento (R<sub>1</sub>) determinada mediante cromatografía de gases. **[c]** Selectividad a 1-heptanal (S<sub>1/1+2</sub>) calculada como (mmol de n-heptanal) x (mmol de n-heptanal + mmol de iso heptanal)<sup>-1</sup> x 100. **[d]** TON calculado como (mmol de n-heptanal formado totales) x (mmol de Ru soportado)<sup>-1</sup>; **[e]** TOF calculado como (mmol de heptanal formado por hora) x (mmol de Ru soportado)<sup>-1</sup>.

A partir de los datos de la tabla 5.6 se puede deducir que la actividad debida al soporte pirolizado es nula (entrada 1, tabla 5.6) y que la reproducibilidad de la síntesis es elevada obteniéndose en todos los lotes actividades catalíticas similares (entradas 2-4, tabla 5.6).

Finalmente se probó la reusabilidad del catalizador, la tabla 5.7 recoge los parámetros catalíticos de estos ensayos.

**Tabla 5.7.** Re-usabilidad del catalizador 0,2%Ru@CaA-SiO<sub>2</sub>-800<sup>[a]</sup>.



#	Catalizador	C <sup>[b]</sup> (%)	R <sub>1</sub> <sup>[b]</sup> (%)	S <sub>1/1+2</sub> <sup>[c]</sup> (%)	TON <sup>[d]</sup> (-)	TOF <sup>[e]</sup> (h <sup>-1</sup> )
1	CaA-SiO <sub>2</sub> -800	-	-	-	-	-
2	0,2%Ru@CaA-SiO <sub>2</sub> -800	59	39	92	1341	109
3	0,2%Ru@CaA-SiO <sub>2</sub> -800 (usado)	3	1	70	32	<1

**[a]** Condiciones de reacción: 2 mL NMP, 45 mg de catalizador, 3,2 mmol de 1-hexeno, 0,95 mmol de ciclohexano (patrón interno), 40 bar syngas CO:H<sub>2</sub> - 1:1, 150 °C, 750 r.p.m., 24 h. **[b]** Conversión (C) y rendimiento (R<sub>1</sub>) determinada mediante cromatografía de gases. **[c]** Selectividad a 1-heptanal (S<sub>1/1+2</sub>) calculada como (mmol de n-heptanal) x (mmol de n-heptanal + mmol de iso heptanal)<sup>-1</sup> x 100. **[d]** TON calculado como (mmol de n-heptanal formado totales) x (mmol de Ru soportado)<sup>-1</sup>; **[e]** TOF calculado como (mmol de heptanal formado por hora) x (mmol de Ru soportado)<sup>-1</sup>.

Desafortunadamente se aprecia como el catalizador 0,2%Ru@CaA-SiO<sub>2</sub>-800 pierde toda su actividad catalítica tras el primer uso (entrada 3,

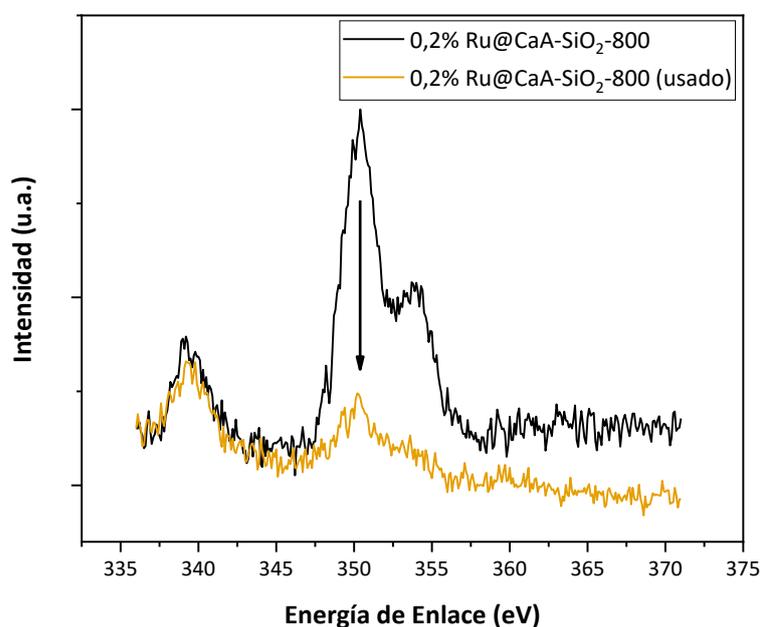
tabla 5.7) algo que no ocurría en los catalizadores preparados con quitosán. En principio, se pensó que la causa de la pérdida de la actividad catalítica radicaba en la lixiviación de las especies metálicas. Para confirmar esta hipótesis se llevó a cabo una digestión ácida empleando una mezcla de HCl:HNO<sub>3</sub> (3:1) a la temperatura de reflujo de la mezcla y se midió la cantidad de Na<sup>+</sup>, Ca<sup>2+</sup> y Ru<sup>+n</sup> en el catalizador antes y después de ser usado mediante ICP-AES (tabla 5.8).

**Tabla 5.8.** Análisis de ICP-AES de los catalizadores 0,2%Ru@CaA-SiO<sub>2</sub>-800 antes y después de reacción digeridos en ácido.

#	Material	Ru (% peso)	Na (% peso)	Ca (% peso)
1	NaA-SiO <sub>2</sub>	-	3,06	0,06
2	CaA-SiO <sub>2</sub>	-	0,33	4,3
3	0,2%Ru@CaA-SiO <sub>2</sub> -800	0,17	0,01	<b>3,1</b>
4	0,2%Ru@CaA-SiO <sub>2</sub> -800 (usado)	0,15	0,01	<b>1,7</b>

En primer lugar, se observó que tras la incorporación de Ru y el proceso de pirólisis el catalizador contenía mayoritariamente Ru y Ca con pequeñas trazas de Na (entrada 3, tabla 5.8). Al contrario de lo que cabría esperar, la cantidad de Ru permaneció prácticamente constante durante el reuso del catalizador, mientras que el Ca fue la única especie que experimentó lixiviación, perdiéndose la mitad de la cantidad inicial de Ca en el material con el uso (entrada 4, tabla 5.8). Este resultado apunta al Ca como causa de la desactivación del catalizador.

Para comprobar si el proceso de lixiviación ocurre en la superficie del catalizador, se estudió la composición superficial de Ca mediante espectroscopía fotoelectrónica de rayos-X (XPS, X-ray Photoelectron Spectroscopy) del catalizador 0,2%Ru@CaA-SiO<sub>2</sub>-800 antes y después de reacción (figura 5.11).



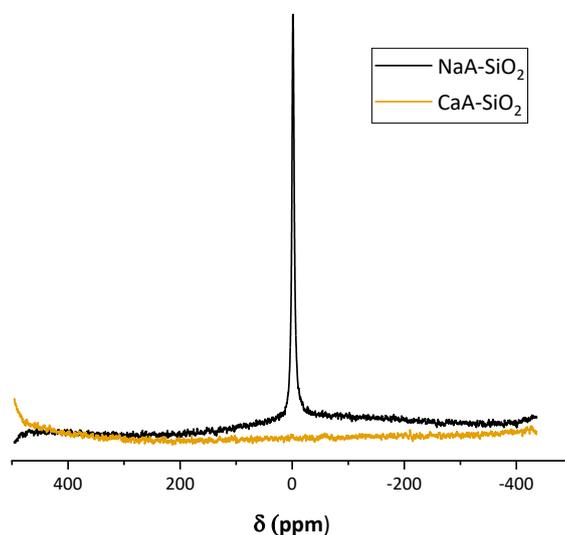
**Figura 5.11.** Espectro de XPS de Ca 2p del catalizador 0,2%Ru@CaA-SiO<sub>2</sub>-800 antes (negro) y después (naranja) de reacción.

Como se puede observar en la figura 5.11 la cantidad de Ca superficial en la muestra reusada disminuye sensiblemente, lo cual corrobora el resultado obtenido mediante ICP indicando que la pérdida de

basicidad debida a la lixiviación del calcio superficial es probablemente la causa de la pérdida de actividad.

A continuación, se estudió como se encuentra el calcio en el catalizador. A priori, tras el intercambio el calcio puede encontrarse formando parte de la estructura biopolimérica del catalizador como alginato cálcico, es decir, actuando como contraión del grupo carboxilato; o bien interaccionando débilmente con el biopolímero (a través de sus grupos OH), o alternativamente depositado sobre el SiO<sub>2</sub>. En estos dos últimos casos el calcio se encontraría muy probablemente en forma de CaCl<sub>2</sub> procedente de la disolución empleada para gelificar el alginato sódico (NaA) y, por tanto, el Ca<sup>2+</sup> podría no formar parte de la propia estructura del carbón final tras la pirólisis al estar unido mediante fuerzas muy débiles al soporte por lo que sería fácilmente lixiviado en forma de CaCO<sub>3</sub> en condiciones de reacción.

Llegados a este punto, se procedió a determinar la eficiencia del intercambio Na<sup>+</sup> / Ca<sup>2+</sup> y si las trazas de Na<sup>+</sup> observadas por ICP (entrada 2, 3 y 4, tabla 5.8) provenían de la digestión ácida o de un intercambio iónico incompleto con el Ca<sup>2+</sup>. Para comprobarlo, se realizó un análisis de resonancia magnética nuclear de sólidos de <sup>23</sup>Na del catalizador NaA/SiO<sub>2</sub> y CaA/SiO<sub>2</sub> cuyos espectros se muestran en la figura 5.12.



**Figura 5.12.** Análisis de resonancia magnética nuclear de sólidos de  $^{23}\text{Na}$  para los materiales NaA/SiO<sub>2</sub> y CaA/SiO<sub>2</sub>.

Como puede apreciarse en la figura 5.12 no hay presencia de sodio en la superficie del material tras su intercambio con CaCl<sub>2</sub> lo cual indica que todo el sodio ha sido intercambiado por calcio y, en definitiva, que la formación de carbonatos se debe únicamente al Ca.

A continuación, se determinó si durante el proceso de pirólisis tenía lugar la formación de carbonatos superficiales. Para ello, se realizó un análisis termogravimétrico en las mismas condiciones experimentales de la pirólisis tanto del material CaA-SiO<sub>2</sub> como soporte dopado con Ru antes de pirolizar, Ru@CaA-SiO<sub>2</sub> que se muestran en la figura 5.13.

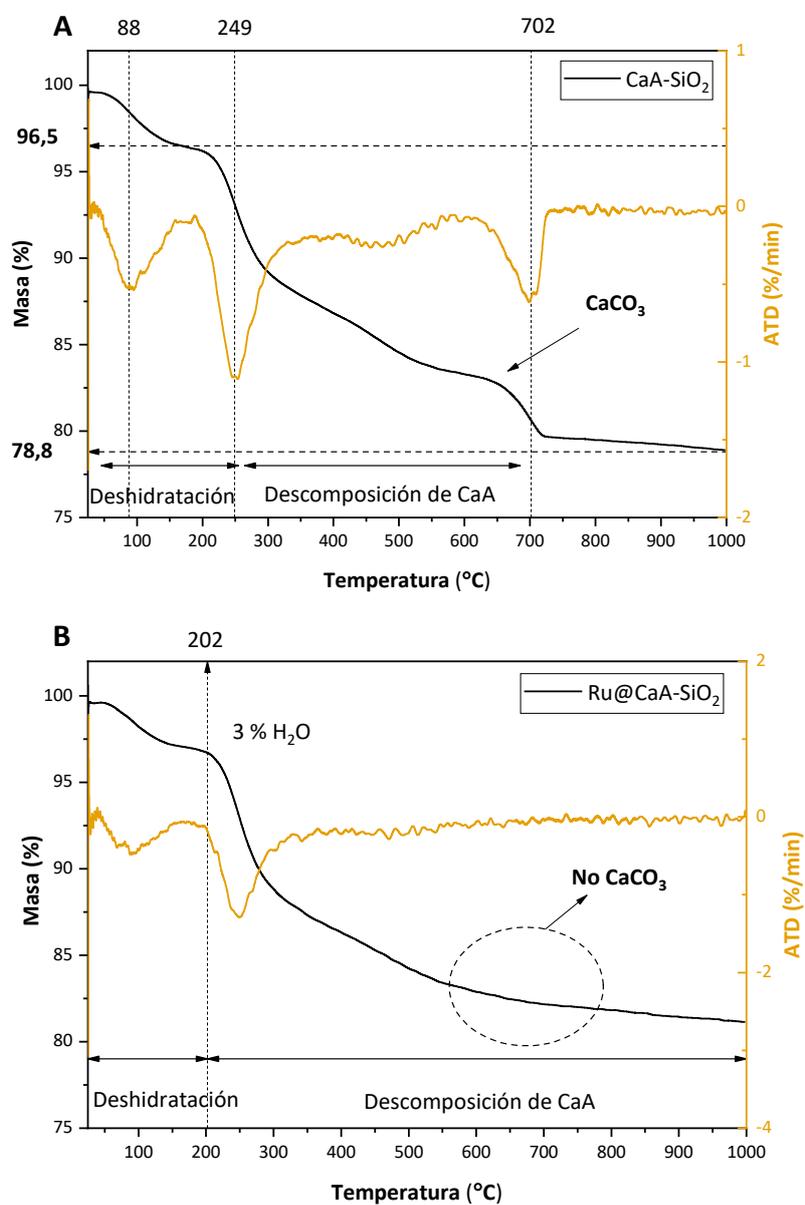
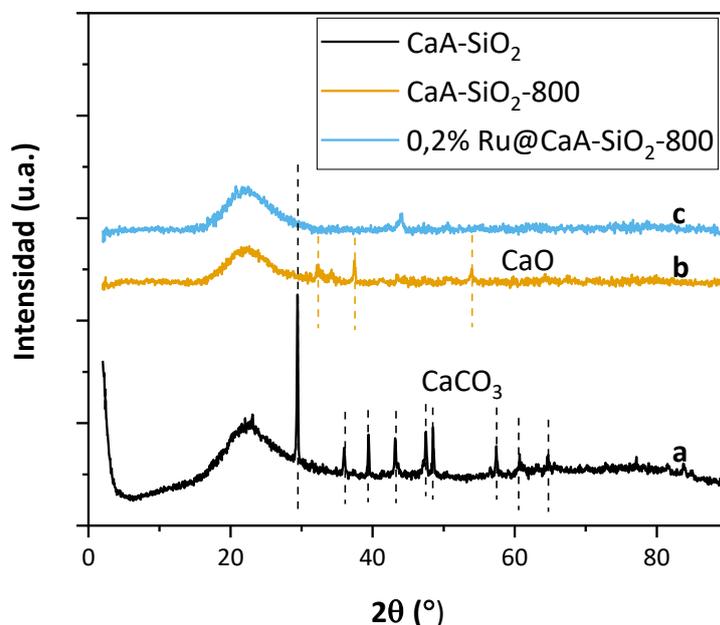


Figura 5.13. Análisis termogravimétrico de los materiales: A) CaA/SiO<sub>2</sub> y B) Ru@CaA/SiO<sub>2</sub>.

Si se compara la zona a alta temperatura, concretamente a 650 °C, para las figuras 5.13.A y 5.13.B se puede comprobar cómo tras la incorporación de Ru no tiene lugar la formación de  $\text{CaCO}_3$  lo cual podría indicar que durante el intercambio iónico con  $\text{RuCl}_3$  una parte del Ca del catalizador está siendo intercambiada por Ru y/o bien experimenta lixiviado como resultado del exceso de iones  $\text{Cl}^-$  en forma  $\text{CaCl}_2$ . Esto último coincidiría con los resultados de ICP los cuales muestran una disminución de aproximadamente 1,2% en la cantidad de Ca del material original  $\text{CaA-SiO}_2$  con respecto al intercambiado  $\text{Ru@CaA-SiO}_2$  (entradas 2-3, tabla 5.8).

Con objeto de confirmar este resultado se aplicó la técnica de difracción de rayos-X (XRD, X-Ray Diffraction) al catalizador 0,2% $\text{Ru@CaA-SiO}_2$ , así como al soporte antes y después de pirolisis ( $\text{CaA-SiO}_2$  y  $\text{CaA-SiO}_2$ -800 respectivamente) ya que la desaparición del  $\text{CaCO}_3$  en los análisis termogravimétricos podría ser debida a una transformación de  $\text{CaCO}_3$  a  $\text{CaO}$  durante la incorporación de Ru pues esta se realiza en presencia de aire a 77 °C. Los espectros de difracción se muestran en la figura 5.14.



**Figura 5.14.** Patrones de difracción de rayos-X de los materiales: **(a)** CaA/SiO<sub>2</sub>, **(b)** CaA/SiO<sub>2</sub>-800, y **(c)** Ru@CaA/SiO<sub>2</sub>-800.

Si se comparan los espectros del soporte antes (5.14.A) y después (5.14.B) de la pirólisis, se observa como tras el proceso de gelificación ionotrópico el exceso de calcio da lugar a la formación de CaCO<sub>3</sub> el cual posteriormente tras el tratamiento térmico se descompone a CaO. En cambio, si se comparan los espectros de los materiales pirolizados antes (5.14.B) y después (5.14.C) de incorporar el Ru, se puede apreciar la desaparición del CaO, resultado que concuerda con lo observado en los análisis termogravimétricos. Retomando los resultados de ICP los cuales mostraban una disminución de Ca tras la incorporación de Ru, se puede deducir que, debido probablemente a las condiciones ligeramente ácidas

generadas durante la introducción de Ru, una parte del calcio es lixiviado y posteriormente eliminado mediante el proceso de lavado desapareciendo de la superficie del catalizador tras el tratamiento pirolítico.

En un último intento por mantener la actividad catalítica se incorporó calcio mediante mezcla física del catalizador usado con CaO y CaCO<sub>3</sub> en diferentes proporciones, pero lamentablemente no se observó ninguna mejora de la actividad catalítica.

Por todo ello, se puede concluir que la desactivación del catalizador debida a la lixiviación de Ca no es debida a un exceso de cloruro cálcico superficial si no a una lixiviación de las especies de calcio expuestas durante la reacción que son necesarias para mantener la actividad catalítica del sólido lo cual desafortunadamente limita la aplicación de este material a un único ciclo catalítico.

En base a los resultados obtenidos de nuestros estudios, donde el catalizador preparado con quitosán que contiene N mostraba menor actividad catalítica que el preparado con alginato amónico, pero pudo ser reusado se optó por integrar ambas propiedades en un único catalizador empleando alginato amónico en lugar del alginato cálcico sobre carbón activado CN-1 Norit.

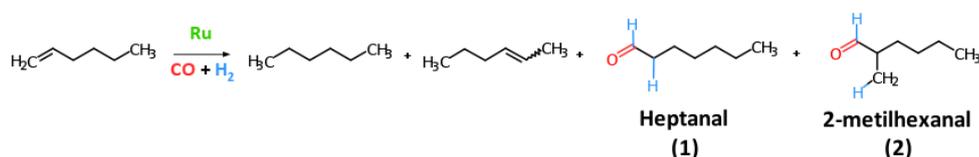
## **Parte II: Catalizadores basados en Ru-alginato amónico depositado sobre carbón**

### **5.3 Discusión de resultados – Parte II**

#### **5.3.1 Estudio catalítico**

Inicialmente, se preparó un primer catalizador empleando la mejor carga de Ru, 0,2% en peso, y manteniendo la misma cantidad de precursor orgánico, 20% de alginato amónico (NH<sub>4</sub>A) pero usando carbón (CN-1 Norit) en lugar de SiO<sub>2</sub>. La elección del carbón como soporte se debió a la necesidad de emplear un medio básico (NH<sub>4</sub>OH) para disolver el ácido algínico y formar alginato amónico durante la etapa de dispersión del biopolímero. La tabla 5.9 recoge los resultados catalíticos en la reacción de hidroformilación de 1-hexeno para el catalizador preparado sobre carbón, 0,2%Ru@NC-E-800, donde E se refiere al alcohol empleado en la síntesis (etanol) y 800 la temperatura de pirólisis.

**Tabla 5.9.** Resultados catalíticos obtenidos para el catalizador 0,2%Ru@NC-E-800<sup>[a]</sup>.

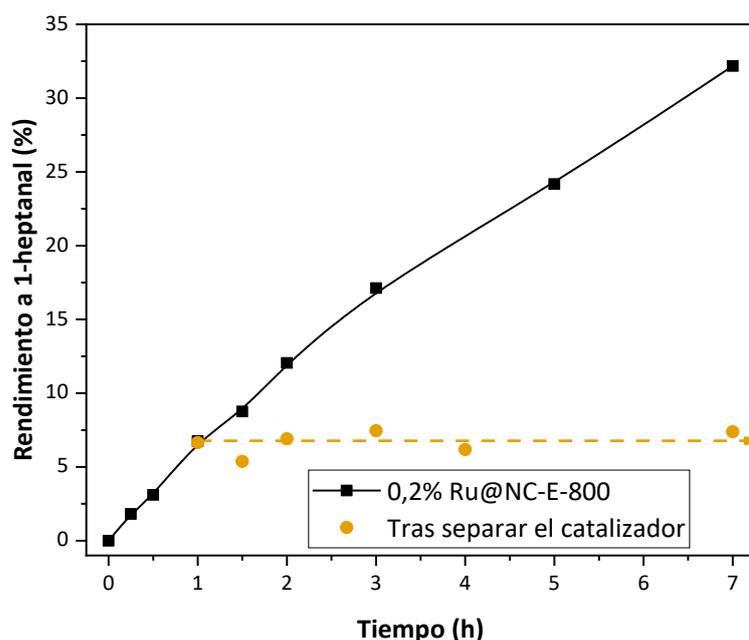


#	Catalizador	C <sup>[b]</sup> (%)	R <sub>1</sub> <sup>[b]</sup> (%)	S <sub>1/1+2</sub> <sup>[c]</sup> (%)	TON <sup>[d]</sup> (-)	TOF <sup>[e]</sup> (h <sup>-1</sup> )
1	NC-800	-	-	-	-	-
2	0,2%Ru@NC-E-800	79	44	93	610	110
3	0,2%Ru@NC-E-800 (usado) <sup>[f]</sup>	52	26	93	552	85

**[a]** Condiciones de reacción: 2 mL NMP, 100 mg de catalizador, 3,2 mmol de 1-hexeno, 0,95 mmol de ciclohexano (Patrón interno), 40 bar syngas CO:H<sub>2</sub> - 1:1, 150 °C, 750 r.p.m., 24 h. **[b]** Conversión (C) y rendimiento (R<sub>1</sub>) determinada mediante cromatografía de gases. **[c]** Selectividad a 1-heptanal (S<sub>1/1+2</sub>) calculada como (mmol de n-heptanal) x (mmol de n-heptanal + mmol de iso heptanal)<sup>-1</sup> x 100. **[d]** TON calculado como (mmol de n-heptanal formado totales) x (mmol de Ru soportado)<sup>-1</sup>; **[e]** TOF calculado como (mmol de heptanal formado por hora) x (mmol de Ru soportado)<sup>-1</sup>. **[f]** 80 mg de catalizador.

A partir de los resultados incluidos en la tabla 5.9 se desprende que el catalizador de Ru soportado sobre alginato amónico sobre carbón (0,2%Ru@NC-E-800) presenta una elevada actividad catalítica comparable con la del catalizador de Ca anterior 0,2%Ru@CaA-SiO<sub>2</sub>-800 (Tabla 5.7), pero a diferencia de este último, 0,2%Ru@NC-E-800 puede ser reusado con una pequeña pérdida de actividad manteniendo una regioselectividad elevada.

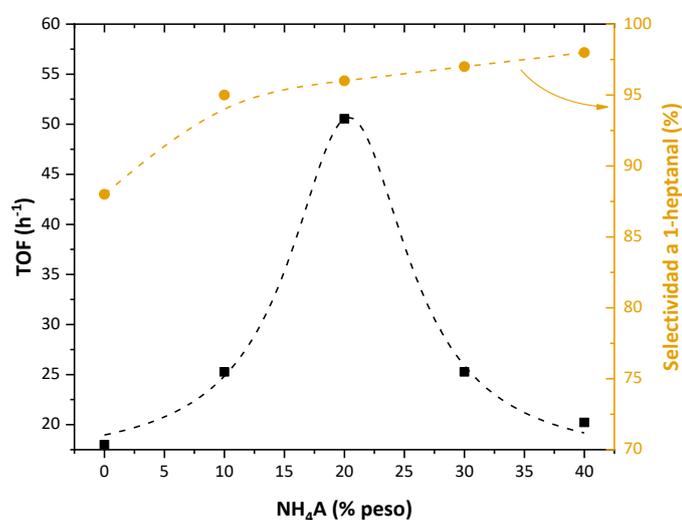
Para determinar que la actividad del catalizador provenía de las especies soportadas, se realizó el ensayo de filtración en caliente que se presenta en la figura 5.15.



**Figura 5.15.** Test de filtración en caliente para el catalizador 0,2%Ru@NC-E-800.

Tal como se aprecia en la figura 5.15 la formación de 1-heptanal se detiene tras eliminar el catalizador del medio de reacción confirmando que la actividad catalítica se debe a la actividad de especies activas soportadas. Este resultado junto con las pruebas de reusabilidad abre las puertas a realizar la optimización del catalizador.

En primer lugar, se varió la carga de alginato amónico (manteniendo la carga de metal y soporte constante) modificando por tanto la cantidad de nitrógeno final del material a fin de determinar la carga óptima y se ensayaron en la reacción de hidroformilación de 1-hexeno como reacción modelo a baja temperatura, 130 °C (figura 5.16).

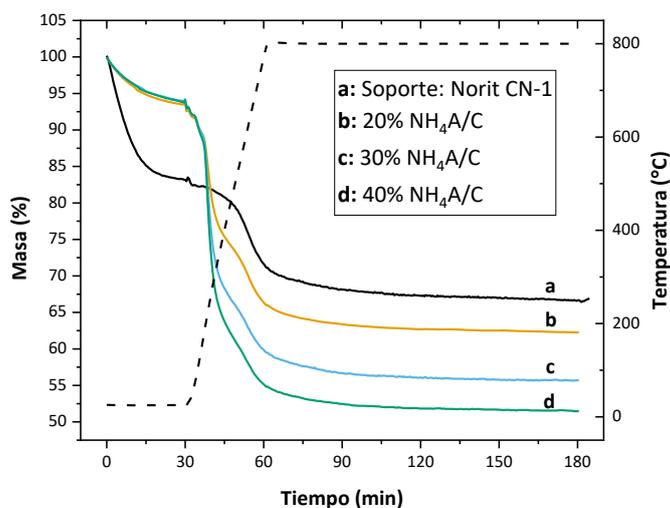


**Figura 5.16.** Efecto de la cantidad de alginato amónico (NH<sub>4</sub>A) en la actividad catalítica (TOF, negro) y regioselectividad a 1-heptanal (naranja) durante la reacción de hidroformilación de 1-hexeno a 130 °C.

Como se desprende de los resultados incluidos en la figura 5.16, aunque todos los catalizadores mostraron cierta actividad catalítica, destaca el preparado con una carga de alginato amónico (NH<sub>4</sub>A) del 20% en peso ya que presenta un máximo de actividad (TOF = 50 h<sup>-1</sup> a 130 °C) comparable con el mejor resultado de los catalizadores preparados con quitosán (TOF= 75 h<sup>-1</sup> a 150 °C) a una temperatura de reacción sensiblemente menor. Además,

tal como se había observado previamente con otros catalizadores conteniendo ligando nitrogenados, todos los catalizadores preparados a partir de alginato amónico exhibieron una regioselectividad mayor al 95 %.

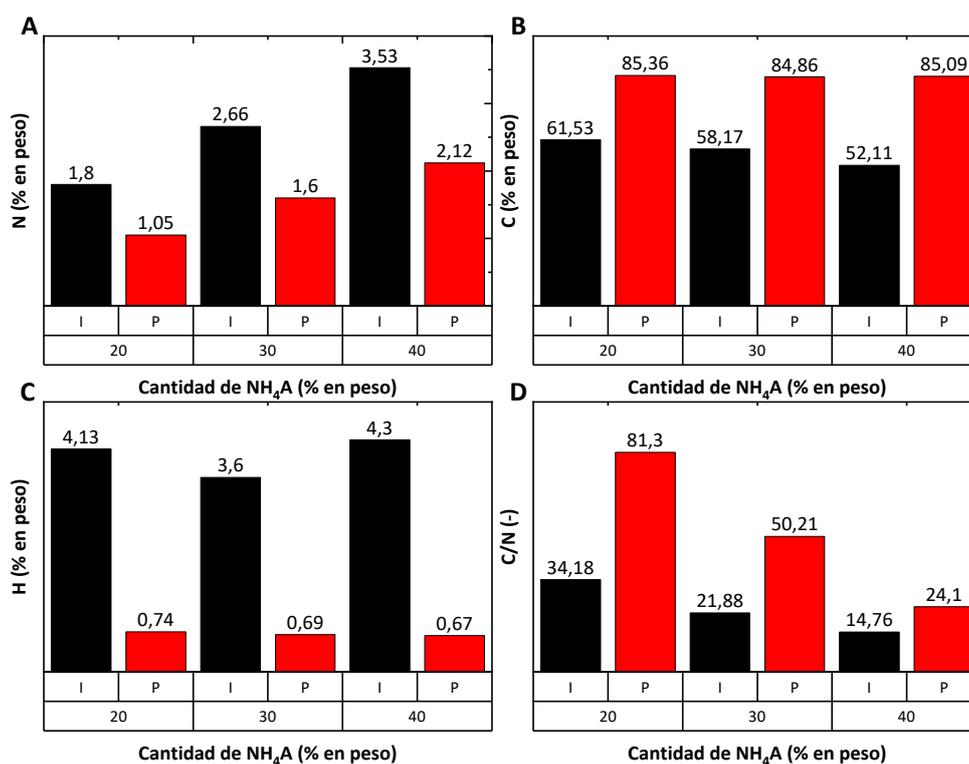
Tal como se había hecho previamente con los catalizadores preparados a partir de los biopolímeros quitosán y alginato cálcico, se llevó a cabo el análisis termogravimétrico (figura 5.17) y elemental (tabla 5.18) de la serie de catalizadores preparados con alginato amónico para determinar la efectividad del tratamiento pirolítico y la cantidad de nitrógeno del material final respectivamente.



**Figura 5.17.** Análisis termogravimétrico (ATG) en  $\text{N}_2$  de los soportes  $\text{NH}_4\text{A/C}$  con diferentes cantidades de  $\text{NH}_4\text{A}$  reproduciendo el tratamiento pirolítico y el programa de calentamiento del horno (línea discontinua).

El ATG muestra una importante pérdida de masa a partir de los 200 °C asociada a la descarboxilación de los monómeros de ácido urónico<sup>34,35</sup> que

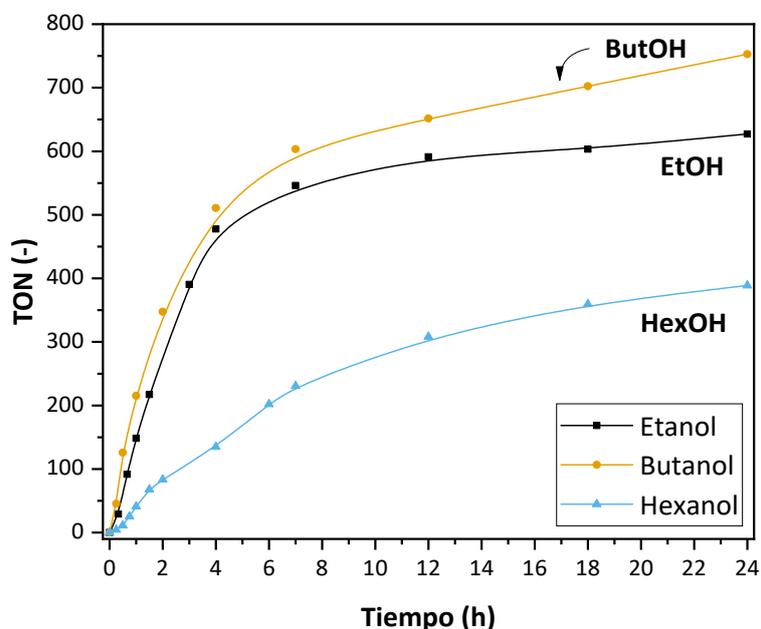
componen el biopolímero, seguida de la depolimerización del alginato amónico con la consecuente producción de productos volátiles<sup>36</sup>. Se puede apreciar como la pirólisis del material finaliza una vez alcanzada la temperatura de 800 °C permaneciendo la masa invariable a partir de los 75 minutos para todos los sólidos, lo cual indica que el carbón está completamente pirolizado en estas condiciones. El resultado del análisis elemental de estos materiales antes y después del tratamiento pirolítico se resume en la figura 5.18.



**Figura 5.18.** Análisis elemental de las muestras con 20, 30 y 40% de contenido en peso de NH<sub>4</sub>A antes (I, negro) y después (P, rojo) del tratamiento de pirólisis desglosado por elementos: **(A)** Nitrógeno, **(B)** Carbón, **(C)** Hidrógeno y **(D)** relación C/N

Los datos incluidos en la figura 5.18 muestran un descenso en la proporción de nitrógeno debido a la eliminación parcial de los grupos nitrogenados tras el tratamiento pirolítico (figura 5.18-A), así como una disminución drástica de la cantidad de hidrógeno que se explica por la eliminación del agua superficial y los grupos oxigenados de la superficie del catalizador (figura 5.18.C) así como un aumento de la de carbono (figura 5.18.B) en la muestra. En relación con esto, es importante indicar que la relación C/N disminuye apreciablemente como resultado de la incorporación de una mayor cantidad de grupos nitrogenados con el alginato amónico (figura 5.18.A).

Una vez determinada que la carga optima de  $\text{NH}_4\text{A}$  es 20% todos los catalizadores fueron preparados con esta carga y, por tanto, se omitirá a partir de este punto en la denominación de los catalizadores. A continuación, se optimizó la etapa de incorporación de Ru en el proceso de síntesis con el propósito de mejorar la actividad catalítica de los materiales. Para ello se incrementó la temperatura de incorporación mediante el empleo de alcoholes de cadena más larga con temperaturas de ebullición más elevadas como fueron el 1-butanol y 1-hexanol. Esto permitió comparar la actividad catalítica de los catalizadores preparados a reflujo de etanol (77 °C, 0,2%Ru@NC-E-800), 1-butanol (117,7 °C, 0,2%Ru@NC-B-800) y 1-hexanol (157 °C, 0,2%Ru@NC-H-800) tal y como se muestra en la figura 5.19.



**Figura 5.19.** Efecto del alcohol empleado en la síntesis de los catalizadores en la actividad catalítica de los materiales 0,2%Ru@NC-800 durante la hidroformilación de 1-hexeno con CO/H<sub>2</sub> (1:1) (P= 40 bar), a 180 °C en NMP como disolvente.

Las curvas cinéticas expuestas en la figura 5.19 muestran una marcada disminución en la actividad catalítica para el material preparado en 1-hexanol (0,2%Ru@NC-H-800) mientras que los materiales preparados en etanol (0,2%Ru@NC-E-800) y 1-butanol (0,2%Ru@NC-B-800) presentaron comportamientos catalíticos similares siendo el preparado en 1-butanol el más activo. Para simplificar la notación de los catalizadores a partir de este punto los catalizadores preparados en 1-butanol con un 20% de NH<sub>4</sub>A y pirolizados a 800 grados se designarán como x%Ru@NC donde x es la carga de Ru en peso.

Una vez optimizado el soporte y las condiciones de síntesis, se estudió el efecto de la carga de Ru en la actividad catalítica. Para ello, se prepararon una serie de catalizadores con cargas de Ru comprendidas entre 0,0125% y 0,4% cuya composición química fue analizada mediante fluorescencia de rayos-X (FRX), ICP-AES y análisis elemental (A.E.). La composición química de los catalizadores Ru@NC se recoge en la tabla 5.10

**Tabla 5.10.** Composición química de los catalizadores Ru@NC

#	Carga teórica Ru (% peso)	FRX Ru (% peso)	ICP-AES <sup>[a]</sup> Ru (% peso)	A.E. N (% peso)
1	0,0125	n/a <sup>[b]</sup>	0,0151	1,125
2	0,025	0,0244	0,0233	1,104
3	0,05	0,0419	0,0577	1,007
4	0,1	0,1140	0,1205	0,955
5	0,2	0,2467	0,2102	1,052
6	0,4	0,5298	0,4932	1,236

[a] El metal fue lixiviado mediante una digestión ácida empleando 10 mL de HNO<sub>3</sub>:HCl a 100 °C durante 24 h [b] 0,01% Ru está por debajo del límite de detección del equipo.

Debido a la estabilidad química del soporte de carbón pirolizado, no fue posible disgregar las muestras y, por tanto, se emplearon dos técnicas complementarias para estudiar la carga de Ru (ICP y FRX). En ambos casos se obtuvieron valores de Ru soportado muy similares. Por otra parte, los datos de análisis elemental, revelaron como todos los catalizadores poseían una composición de nitrógeno cercana a  $1,08 \pm 0,09$  % en peso lo cual confirmaba la reproducibilidad del proceso de deposición de NH<sub>4</sub>A.

Una vez determinada la composición química de los catalizadores se evaluó la actividad catalítica en función de la carga (tabla 5.11 y la figura 5.20) y se comparó con la de dos catalizadores homogéneos, uno de Ru,  $[Ru_3(CO)_{12}]$  y otro de Rh  $[RhCl(PPh_3)_3]$  en las mismas condiciones de reacción.

**Tabla 5.11.** Media y desviación estándar de los resultados catalíticos obtenidos con los catalizadores Ru@NC con diferente carga de Ru<sup>[a]</sup>

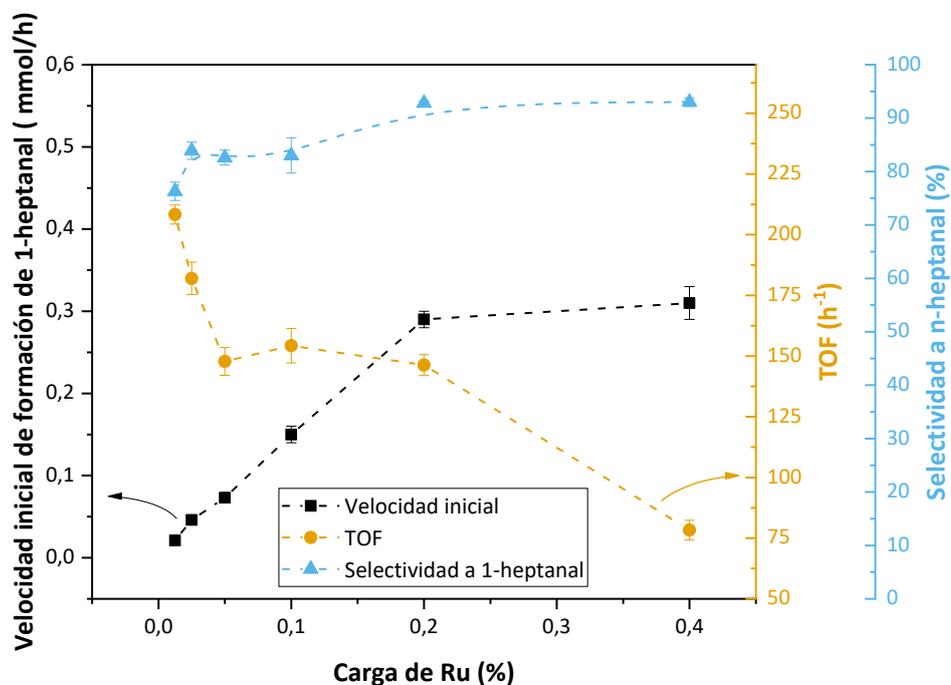
$H_2C=CH(CH_2)_4CH_3 \xrightarrow[CO + H_2]{Ru} H_3C(CH_2)_5CH_3 + H_3C(CH_2)_3CH=CH_2 + \begin{matrix} H \\ | \\ O \\ | \\ H_3C(CH_2)_5CH_2 \end{matrix} + \begin{matrix} H \\ | \\ O \\ | \\ H_3C(CH_2)_3CH-CH_2 \end{matrix}$

Heptanal (1)
2-metilhexanal (2)

Cat	C <sup>[b]</sup> (%)	R <sub>1</sub> <sup>[b]</sup> (%)	S <sub>1/1+2</sub> <sup>[c]</sup> (%)	TON <sup>[d]</sup> (-)	TOF <sup>[e]</sup> (h <sup>-1</sup> )
$Ru_3(CO)_{12}$ <sup>[f]</sup>	74	23	70	556	192
$RhCl(PPh_3)_3$ <sup>[f]</sup>	98	20	57	640	1056
0,01%Ru	15 ± 0,8	5,7 ± 0,5	76,3 ± 1,7	1470 ± 129	208,3 ± 3,9
0,025%Ru	45,5 ± 0,5	22,3 ± 1,2	83,9 ± 1,6	2311 ± 135	182,0 ± 6,7
0,05%Ru	62,8 ± 2,6	30,2 ± 1,2	82,6 ± 1,4	1647 ± 74	147,8 ± 5,7
0,1%Ru	84,0 ± 2,9	42,7 ± 3,3	83,0 ± 3,3	1336 ± 153	154,3 ± 7,1
0,2%Ru	94,0 ± 4,3	49,3 ± 3,5	92,8 ± 0,4	757 ± 68	146,3 ± 4,3
0,4%Ru	98,3 ± 0,9	46,3 ± 2,5	93,0 ± 0,8	370 ± 20	78,3 ± 4,1

**[a]** Condiciones de reacción: 2 mL NMP, 100 mg de catalizador, 3,2 mmol de 1-hexeno, 0,95 mmol de ciclohexano (patrón interno), 40 bar syngas CO:H<sub>2</sub> - 1:1, 150 °C, 750 r.p.m., 24 h.

**[b]** Conversión (C) y rendimiento (R<sub>1</sub>) determinada mediante cromatografía de gases. **[c]** Selectividad a 1-heptanal (S<sub>1/1+2</sub>) calculada como (mmol de n-heptanal) x (mmol de n-heptanal + mmol de iso heptanal)<sup>-1</sup> x 100. **[d]** TON calculado como (mmol de n-heptanal formado totales) x (mmol de Ru soportado)<sup>-1</sup>; **[e]** TOF calculado como (mmol de heptanal formado por hora) x (mmol de Ru soportado)<sup>-1</sup>; **[f]** 50 ppm de metal.



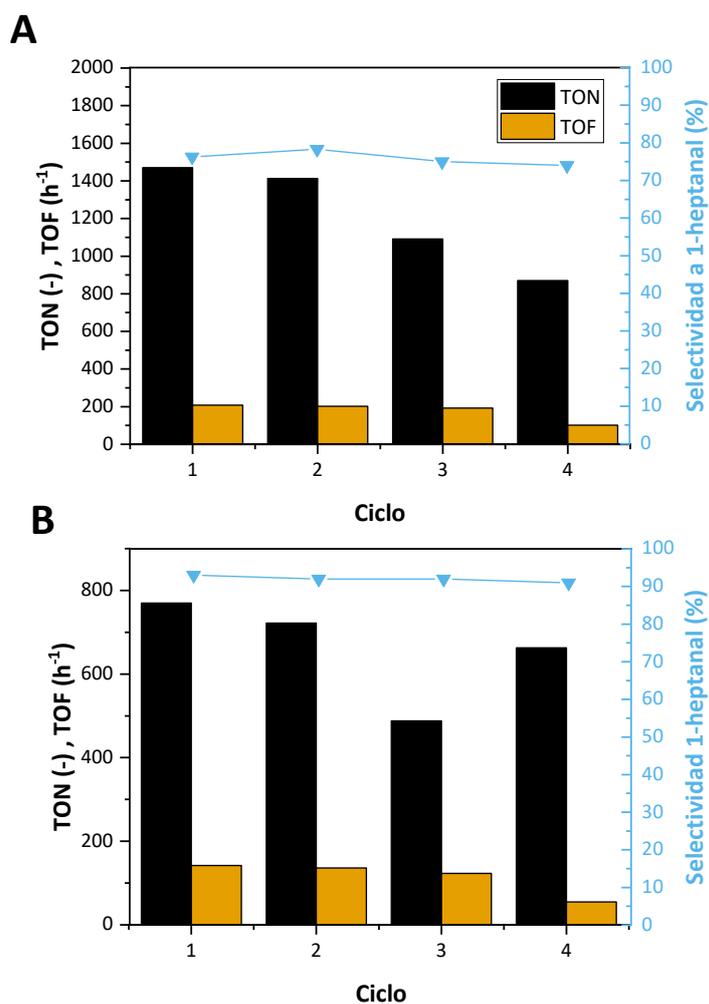
**Figura 5.20.** Representación gráfica de los datos catalíticos para los diferentes catalizadores de Ru@NC: Velocidad de formación de 1-heptanal (izquierda); Turn over Frequency (TOF) calculado suponiendo todo el metal como activo (naranja, derecha) y selectividad a 1-heptanal azul (derecha).

A partir de la figura 5.20 se desprende que al aumentar la carga de Ru la actividad por centro metálico (TOF) disminuye considerablemente alcanzándose un máximo valor de TOF de 208 h<sup>-1</sup> para la carga de 0,0125% Ru y un mínimo valor de 78 h<sup>-1</sup> para la mayor carga de 0,4%. En concreto el estudio de la velocidad de formación de 1-heptanal y la actividad por centro activo (TOF) permite identificar tres zonas en la figura 5.20 en función de la carga de Ru:

- 1) **Zona 1** - [0,0125% Ru - 0,05% Ru]: Se observa un aumento de la velocidad de formación de 1-heptanal a medida que aumenta la carga lo cual se traduce en una reducción lineal de la actividad por centro metálico.
- 2) **Zona 2** - [0,05% Ru – 0,2% Ru]: Igual que ocurría en la zona anterior la velocidad de formación sigue aumentando con la carga, pero en este caso, la actividad por centro metálico se mantiene prácticamente constante.
- 3) **Zona 3** - [0,2% Ru – 0,4% Ru]: Se caracteriza porque la velocidad de formación de 1-heptanal permanece constante tras incrementar la cantidad de Ru lo cual implica una disminución del TOF.

A partir de los comportamientos observados en cada zona, se puede inferir la existencia de diferentes especies en la superficie del catalizador. Con cargas bajas de Ru, zona 1, tiene lugar la formación de una primera especie con elevada actividad catalítica la cual disminuye su actividad a medida que aumenta la carga hasta llegar a un TOF constante, lo cual podría indicar que en este rango de cargas (zona 2) tiene lugar la formación de una segunda especie que podría ser mayoritaria. Finalmente, a partir de la zona 3, se puede inferir la formación de una tercera especie cuya contribución a la catálisis es notablemente inferior dando lugar a una velocidad de formación de 1-heptanal constante.

A partir de estos resultados se eligieron dos catalizadores 0,0125%Ru@NC y 0,2%Ru@NC y se estudió la actividad catalítica de los mismos tras 3 ciclos de reacción (figura 5.21)



**Figura 5.21.** Representación gráfica de los datos catalíticos más relevantes para cada uno de los reusos del catalizador: **(A)** 0,0125%Ru@NC y **(B)** 0,2%Ru@NC. TON and TOF calculados a partir de los valores de ICP.

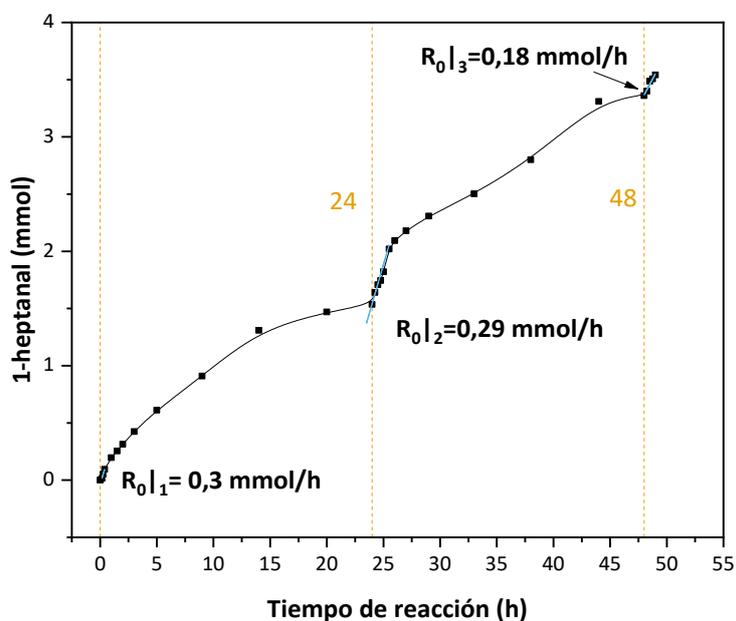
A partir de los datos mostrados en la figura 5.19 se extrae que los catalizadores pueden ser reutilizados con una pequeña pérdida de actividad, pero mantienen una elevada regioselectividad a 1-heptanal después de sucesivos usos. Con objeto de determinar la posible lixiviación de las especies soportadas se analizaron los catalizadores después de cada ciclo mediante ICP-AES, los resultados se muestran en la tabla 5.12.

**Tabla 5.12.** Cantidad de Ru determinada para los catalizadores 0,0125%Ru@NC y 0,2%Ru@NC tras cada re-uso

#	Ciclo	0.0125%Ru@NC (% peso Ru)	0,2%Ru@NC (% peso Ru)
1	1	0,015 ± 0,002	0,20 ± 0,002
2	2	0,016 ± 0,002	0,18 ± 0,002
3	3	0,013 ± 0,002	0,16 ± 0,002
4	4	0,012 ± 0,002	0,11 ± 0,002

Los análisis mediante ICP indican que el catalizador 0,0125%Ru@NC no muestra prácticamente lixiviación durante los primeros 3 usos con una ligera pérdida de 14 ppm entre el segundo y el cuarto re-uso. En el caso del catalizador 0,2%Ru@NC se aprecia una lixiviación mayor de aproximadamente 200 ppm entre cada reuso.

Por otra parte, considerando el posible uso industrial del catalizador en un reactor líquido continuo, se simuló un experimento en el cual, tras alcanzar conversión completa, se volvió a inyectar 3,2 mmol de 1-hexeno y se siguió la formación de 1-heptanal. Esta incorporación adicional de 1-hexeno se realizó dos veces más tal y como se muestra en la figura 5.22.

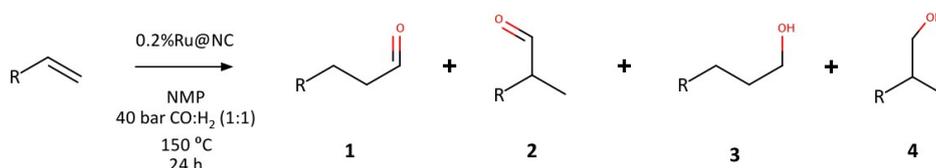


**Figura 5.22.** Datos cinéticos obtenidos durante la hidroformilación de 1-hexeno con  $\text{CO}/\text{H}_2$  (1:1) ( $P= 40 \text{ bar}$ ) en presencia del catalizador  $0,2\% \text{Ru@NC}$ , en NMP a  $180^\circ\text{C}$  tras tres sucesivas adiciones de  $3,2 \text{ mmol}$  de 1-hexeno (línea punteada) en condiciones de operación continua.

Tal como se puede comprobar a partir de la figura 5.20, el catalizador  $0,2\% \text{Ru@NC}$  mostró un comportamiento similar al exhibido anteriormente durante los sucesivos reusos por lo que puede ser empleado en modo de operación continua sin una pérdida aparente de actividad.

Finalmente, se analizó la capacidad del catalizador  $0,2\% \text{Ru@NC}$  para hidroformilar diferentes olefinas (tabla 5.13)

**Tabla 5.13.** Resultados catalíticos obtenidos durante la hidroformilación de diferentes sustratos empleando el catalizador 0,2%Ru@NC

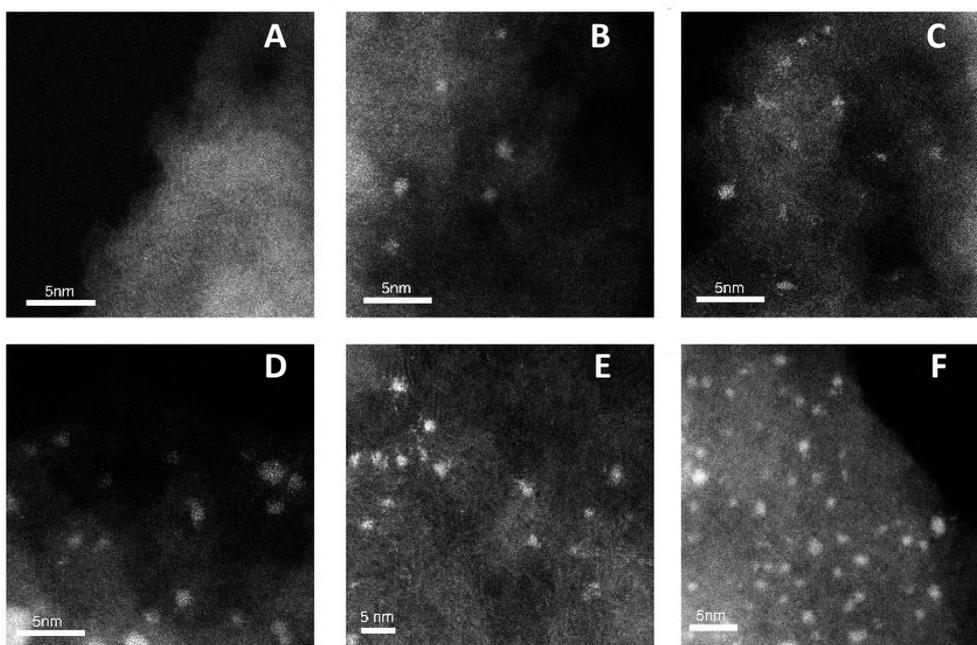


Sustrato	C (%)	R <sub>1</sub> (%)	S <sub>1/1+2</sub> (%)	R <sub>0</sub> (mmol/h)	TON (-)	TOF (h <sup>-1</sup> )	Balance molar (%)
1-penteno	80	39	93	0,18	564	90	91
1-hexeno	100	54	92	0,30	862	153	102
cis-2-hexeno	66	9	81	0,04	110	20	94
trans-2-hexeno	70	8	82	0,05	86	25	97
1-octeno	94	38	92	0,22	650	111	103
1-noneno	92	37	86	0,19	521	97	96
1-deceno	91	44	90	0,20	691	102	99
ciclohexeno	27	25	-	0,27	398	136	97
estireno	80	7	80	0,07	111	35	40

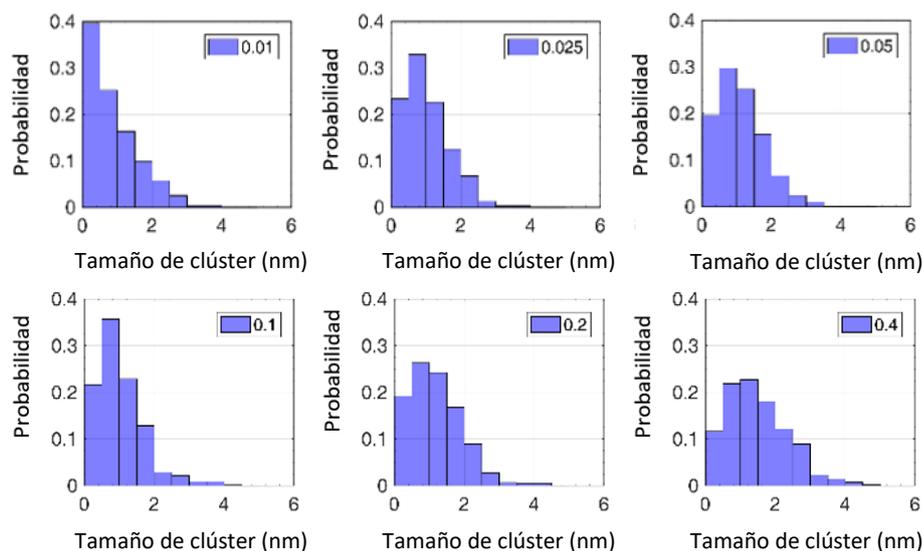
A partir de los datos de la tabla 5.13 se puede deducir que en general el catalizador 0,2%Ru@NC es capaz de hidroformilar  $\alpha$ -olefinas lineales de diferente longitud de cadena con alta regioselectividad y actividad mostrando una elevada preferencia por el enlace terminal frente al interno (entrada 3 y 4, tabla 5.13), así como olefinas aromáticas de tipo vinilareno (entrada 9, Tabla 5.13). En el caso del estireno se obtiene un balance molar bajo posiblemente debido a la polimerización del mismo.

### 5.3.2 Caracterización mediante técnicas espectroscópicas avanzadas

Con objeto de estudiar la morfología de las especies de Ru soportadas en el catalizador se empleó microscopía electrónica de transmisión (HAADF-STEM) con un microscopio de doble aberración corregida. Las micrografías de los catalizadores Ru@NC preparados con diferente carga se muestran en la figura 5.23 y su distribución de tamaño de partícula en la figura 5.24.



**Figura 5.23.** Imágenes representativas obtenidas mediante HAADF-STEM del catalizador Ru@NC con diferente carga de Ru: **(A)** 0,01%, **(B)** 0,025%, **(C)** 0,05, **(D)** 0,1%, **(E)** 0,2% y **(F)** 0,4%.



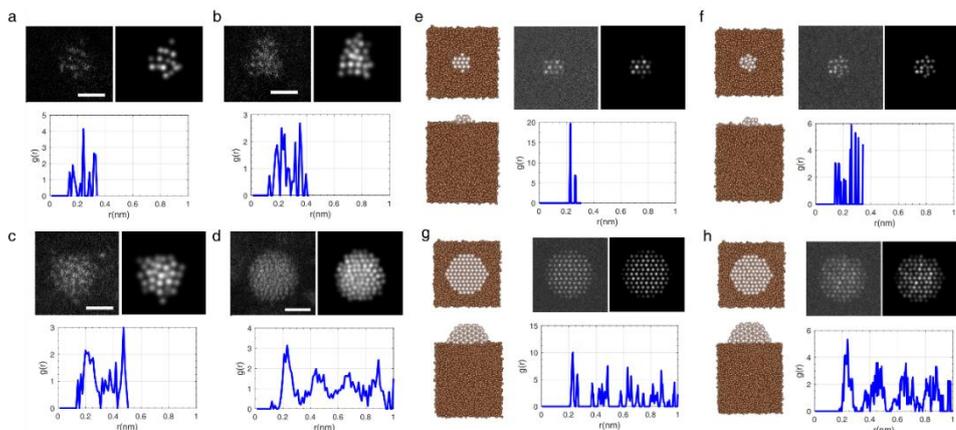
**Figura 5.24.** Distribución del tamaño de partícula para el catalizador Ru@NC con distinta carga de Ru.

Como se puede extraer a partir de las figuras 5.23 y 5.24, en los materiales coexisten átomos aislados, pequeños clústeres de baja atomicidad (entre 2 y 8 átomos con un tamaño inferior a 1 nm), clústeres de atomicidad media (entre 8 a 33 átomos con tamaños menores a 1,5 nm) y nanopartículas metálicas de Ru con un tamaño superior a 1,5 nm.

Un análisis automatizado de los sets de imágenes HAADF-STEM (descrito en el procedimiento experimental) ha permitido determinar la población relativa de las entidades de Ru de diferente tamaño para todos los catalizadores. De acuerdo con las distribuciones de partículas mostrada en la figura 5.22 se puede apreciar como el porcentaje de átomos aislados es

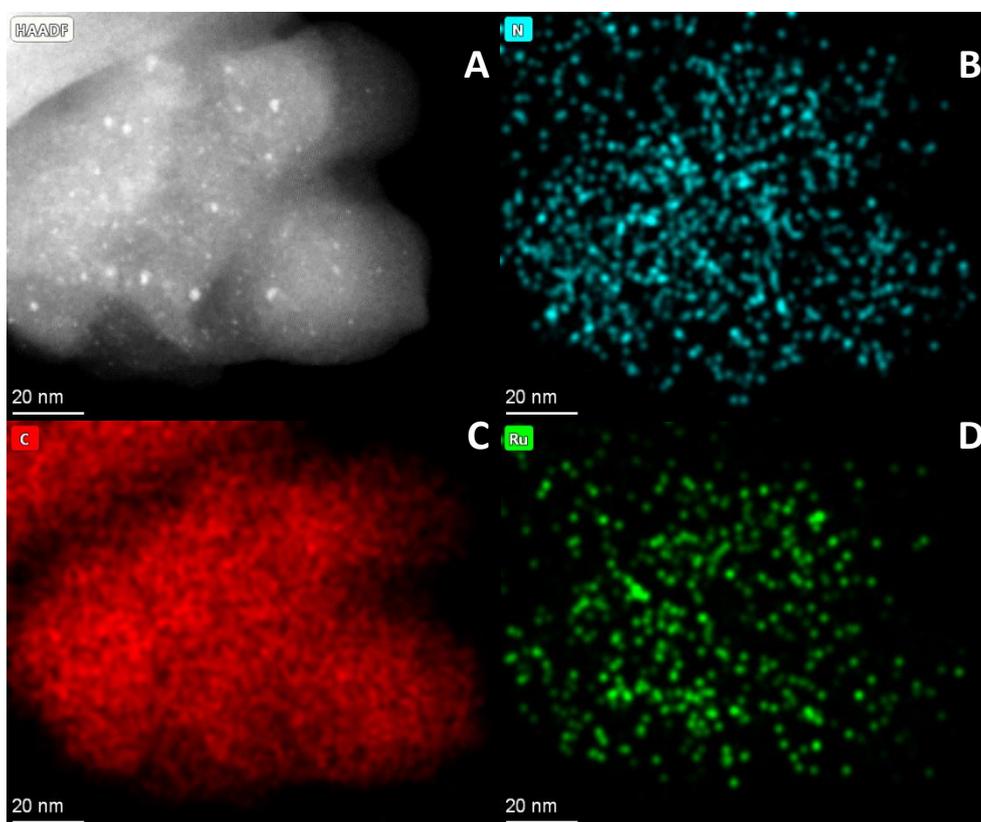
aproximadamente el 40% para el catalizador 0,0125% y cerca de un 20% para los de carga intermedia siendo, como era de esperar, drásticamente inferior en el catalizador de más carga. En definitiva, los clústeres de atomicidad baja y media, con tamaños comprendidos entre 0,5 y 1,5 nm, representan un gran porcentaje del total de los tamaños para cargas de Ru intermedias mientras que la presencia de nanopartículas de mayor tamaño entre 2 y 5 nm aumenta al incrementar la carga metálica hasta alcanzar un valor del 40% en el catalizador de carga más alta.

Un análisis exhaustivo de contraste a nivel atómico en las imágenes HAADF-STEM permitió obtener información de la estructura de las diferentes entidades de Ru (figura 5.25).



**Figura 5.25.** Función de distribución radial calculada a partir de las imágenes experimentales HR-HAADF-STEM para clústeres (a-b) y nanopartículas (c-d) y las imágenes simuladas para clústeres ordenados (e) y desordenados (f) y nanopartículas ordenadas (g) y desordenadas (h). Las imágenes muestran vistas de planta y perfil de las nanopartículas.

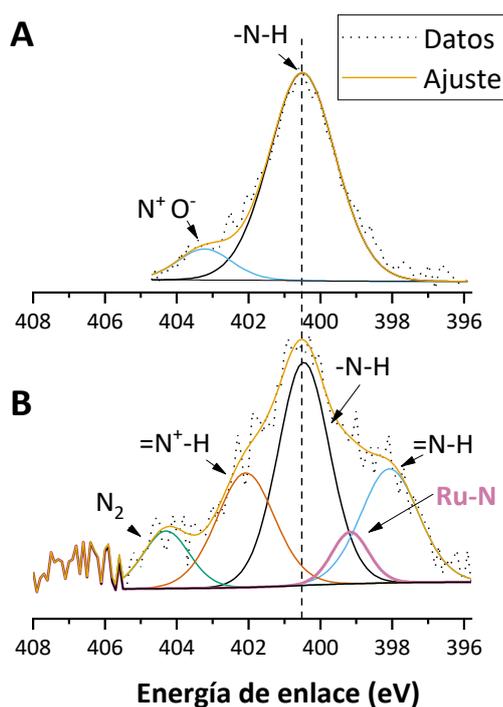
Según este análisis, tras aplicar el método de eliminación de ruido descrito en el procedimiento experimental se compararon las imágenes experimentales con las simuladas mostrando un alto grado de desorden en las estructuras de clústeres de atomicidad baja y media (figura 5.25.a y c). En efecto, las funciones de distribución radial (RDFs, Radial Distribution Functions) obtenidas para las imágenes experimentales mostraron una amplia distribución de las distancias Ru-Ru proyectadas en ambos tipos de partículas, lo cual contrastaba claramente con lo que cabría esperar en un clúster de Ru perfectamente ordenado (figura 5.25.e). La distancia Ru-Ru proyectada más frecuente y determinada empleando el primer máximo de las RDFs es aproximadamente 2,42 Å, un valor mayor del esperado para la distancia proyectada para el sólido másico de 2,32 Å. Además, las distancias Ru-Ru proyectadas observadas experimentalmente están contenidas en una horquilla mucho mayor desde 1,4 Å hasta 3,3 Å lo cual apunta a un gran desorden como consecuencia de la fuerte interacción con átomos de N y C del soporte cuya dispersión se puede apreciar en el mapa de EDX del catalizador 0,2%Ru@NC (figura 5.26).



**Figura 5.26.** (A) Imagen HAADF-STEM del catalizador 0,2%Ru@NC y mapeo EDX de (B) nitrógeno, (C) carbón y (D) rutenio.

Puesto que la incorporación de N en soportes de carbón ha sido abundantemente empleada en la literatura para mejorar la interacción metal soporte mediante enlaces  $M-N_x$  y modificar así las propiedades electrónicas del metal, se estudió la naturaleza de las especies nitrogenadas formadas como consecuencia de la pirólisis del alginato amónico para obtener el catalizador 0,2%Ru@NC.

En primer lugar, se utilizó la espectroscopia fotoelectrónica de rayos-X (XPS) para estudiar la naturaleza química del N del catalizador 0,2%Ru@NC que se muestra en la figura 5.27.

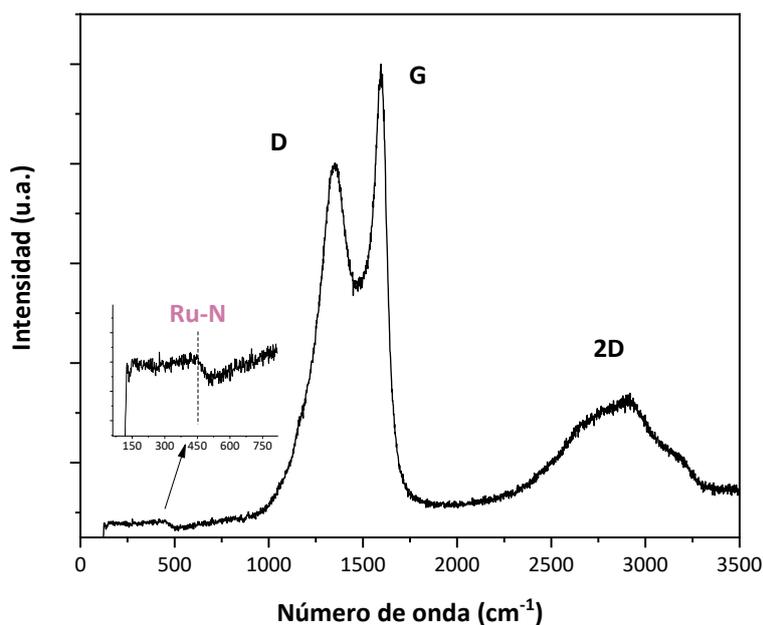


**Figura 5.27.** Espectro XPS de N1s de los siguientes sólidos: **(A)** 20% alginato amónico soportado sobre carbón (20%NH<sub>4</sub>A/C) sin especies de Ru; **(B)** catalizador 0,2%Ru@NC.

Tal como se observa en la figura 5.27 tras la pirólisis la deconvolución del pico N1s del catalizador 0,2%Ru@NC se puede dividir en 5 componentes: 1) nitrógeno piridínico, =N-H (398,6 eV); 2) nitrógeno enlazado con Ru, Ru-N (399,2 eV)<sup>37</sup>; 3) nitrógeno de tipo pirrólico, -N-H (400,5 eV); nitrógeno de tipo

gráfitico,  $=N^+-H$  (401,1-402,7 eV)<sup>38-40</sup> y nitrógeno molecular atrapado en el interior de la estructura del catalizador durante la pirólisis,  $N_2$  (404-405 eV)<sup>41</sup>.

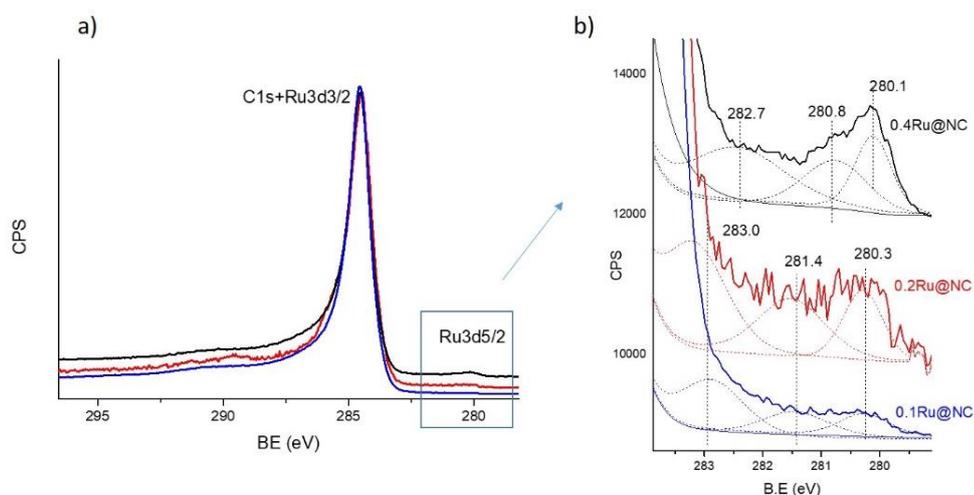
Con objeto de confirmar la interacción Ru-N observada mediante XPS se analizó la superficie del catalizador 0,2%Ru@NC mediante espectroscopia Raman (figura 5.28).



**Figura 5.28.** Espectro Raman del catalizador 0,2%Ru@NC

El espectro Raman incluido en la figura 5.28 muestra la presencia de una banda a  $460\text{ cm}^{-1}$ , que ha sido asociada en la literatura a la transferencia de carga metal-ligando de las especies de Ru-N en complejos polipiridínicos.

Continuando con el análisis de XPS, se muestra en la figura 5.29 el espectro C1s+ Ru3d de los catalizadores 0,1%Ru@NC, 0,2%Ru@NC y 0,4%Ru@NC.



**Figura 5.29. a)** Espectro C1s+Ru3d para los catalizadores 0,4%Ru@NC (negro), 0,2%Ru@NC (rojo) y 0,1%Ru@nc (azul) **b)** Detalle de la componente Ru3d5/2. Energía de enlace (BE, Binding Energy)

En los espectros XPS de todos los catalizadores se observan especies metálicas (BE  $280,1 \pm 0,2$  eV) y especies oxidadas (BE  $281,0 - 283,0 \pm 0,2$  eV) atribuibles al Ru. En concreto, se aprecian especies de Ru que presentan una energía de enlace ligeramente superior (BE  $280,1 \pm 0,2$  eV) al Ru metálico ( $279,0 \pm 0,5$  eV)<sup>42</sup> y que se corresponden con especies de Ru con una densidad de carga parcial positiva, i.e.  $\text{Ru}^{\delta+}$ , o especies altamente dispersas. La composición superficial de las especies de Ru detectada mediante XPS se muestra en la tabla 5.14

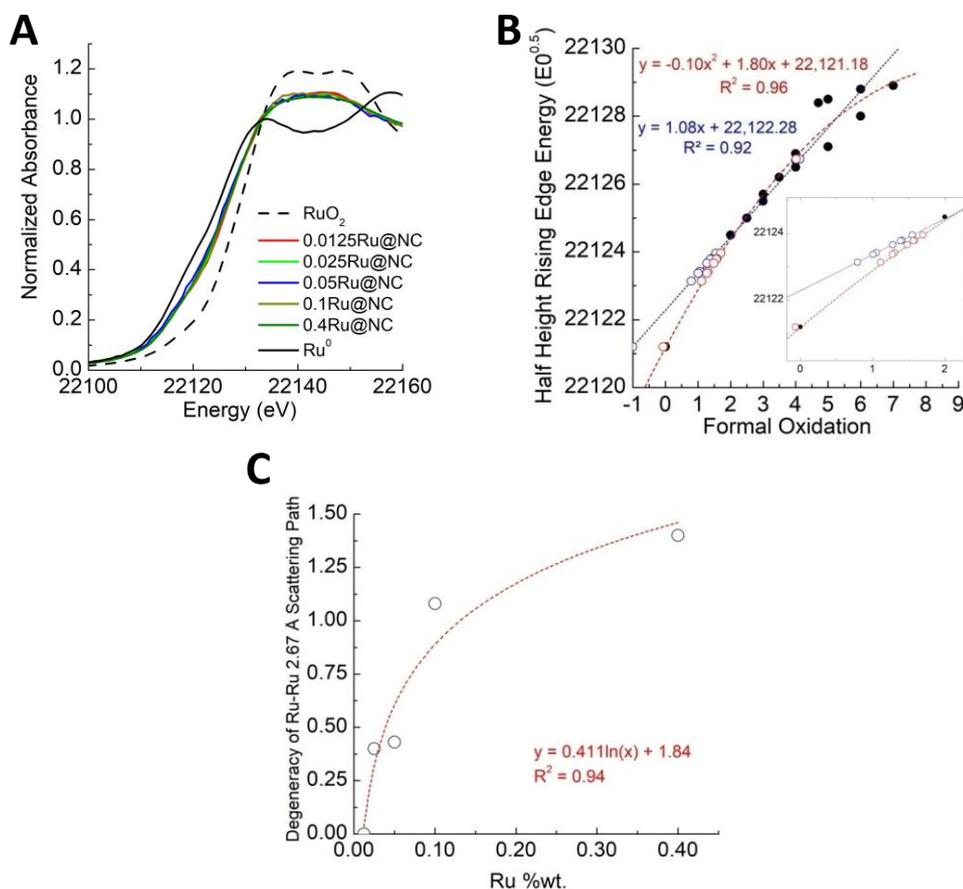
**Tabla 5.14.** Valores de energía de enlace (BE) para el Ru3d5/3 y composición superficial de los catalizadores 0,1-0,4%Ru@NC medida mediante XPS.

Catalizador	Ru3d <sup>5/2</sup> BE (eV) <sup>[a]</sup>			C : Ru <sup>[b]</sup>
	Ru <sup>0δ+</sup>		Ru <sub>x</sub> O <sub>y</sub>	
0,4%Ru@NC	280,1 (25%)	280,8 (29%)	282,7 (46%)	99,7 : 0,3
0,2%Ru@NC	280,3 (21%)	281,5 (27%)	283,1 (51%)	99,6 : 0,4
0,1%Ru@NC	280,3 (17%)	281,4 (25%)	283,0 (58%)	99,8 : 0,2

**[a]** Porcentaje de cada especie entre paréntesis; **[b]** Ratio atómico superficial.

Curiosamente, según este análisis por XPS la cantidad de especies con carga parcial positiva, las cuales se asociarían a especies altamente dispersas en el sólido, representa un 20% de todo el contenido de Ru, lo cual se puede asociar con el porcentaje de átomos aislados detectado previamente aplicando el análisis automatizado de los sets de imágenes HAADF-STEM. El efecto de la densidad electrónica sobre el centro metálico ha sido descrito en bibliografía para catalizadores homogéneos de Ru donde se ha observado mediante estudios DFT que una variación en la densidad de carga electrónica del rutenio puede desplazar la etapa limitante de la reacción entre la hidrogenólisis y la inserción y coordinación de la olefina<sup>43</sup>.

Con objeto de confirmar lo observado mediante las diferentes técnicas se empleó espectroscopia de absorción de rayos-X (XAS) para obtener información acerca del entorno químico del Ru en los catalizadores x%Ru@NC antes y después de reacción. Los espectros de los catalizadores antes de reacción se muestran en la figura 5.30.

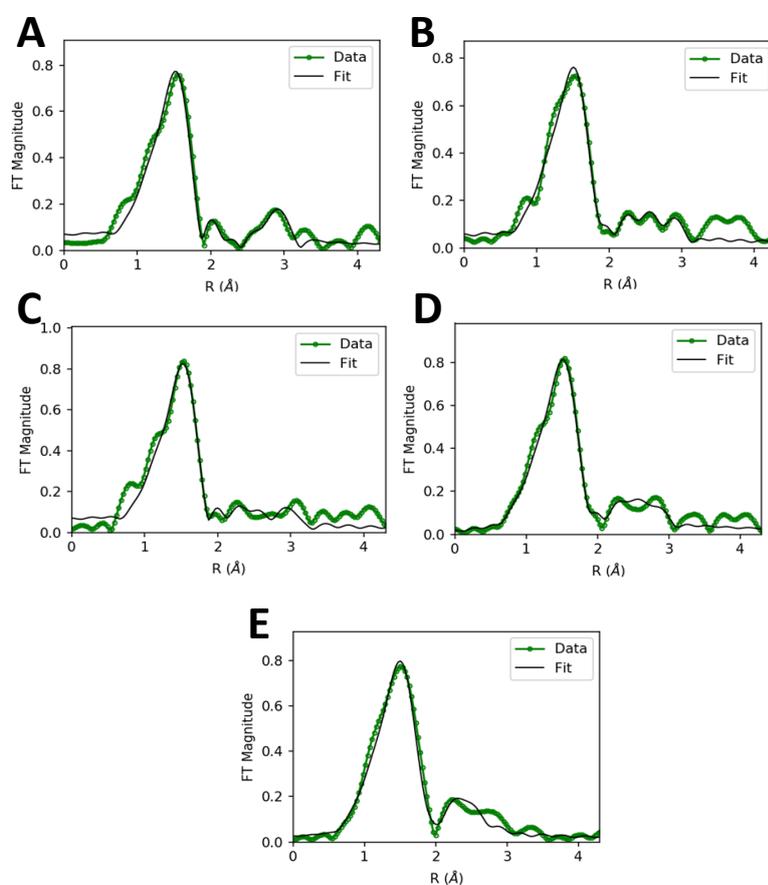


**Figure 5.30.** (A) Espectro XANES de los catalizador x%Ru@NC y (B) curva de calibración para la determinación del estado de oxidación empleando la energía a media altura del borde de absorción<sup>44,45</sup>.

Según el espectro XANES (figura 5.30.A) del borde de absorción todas las muestras presentan un perfil similar con energías a media altura cercanas a 22123,5 eV, indicando que todas presentan entornos de coordinación similares. La correlación de la energía con los datos reportados en literatura indica un estado de oxidación parcial de +1,5 para los centros investigados

(figura 5.30.B) lo cual sugiere la existencia de una mezcla de especies corroborando lo observado mediante TEM y XPS.

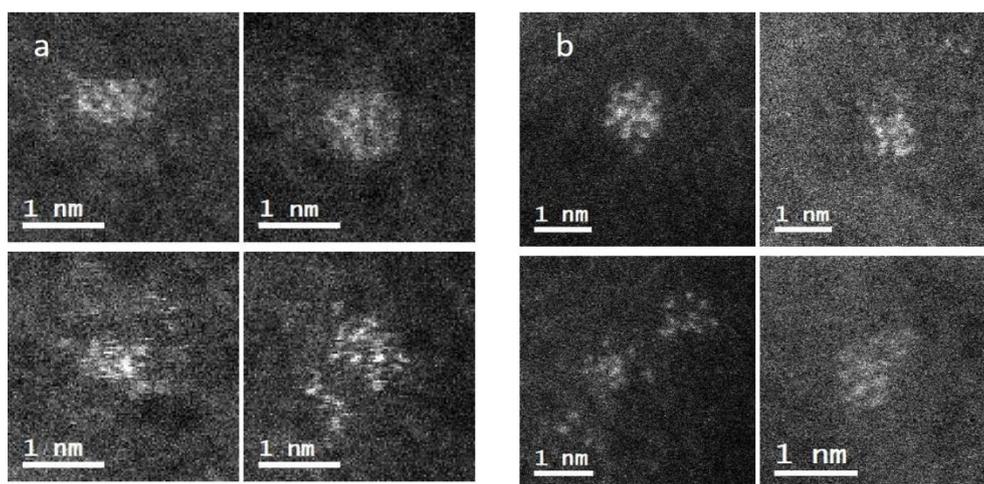
Los espectros EXAFS de los catalizadores x%Ru@NC antes de reacción se recogen en la figura 5.31.



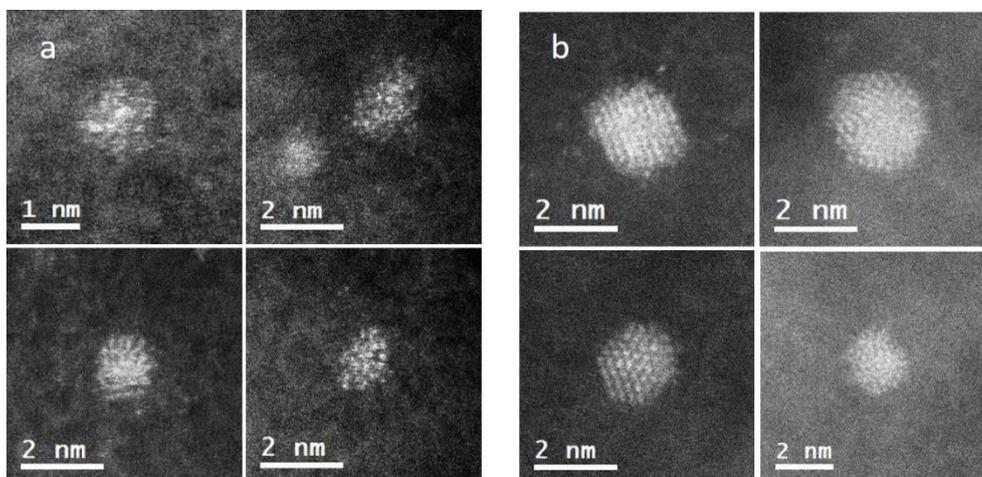
**Figure 5.31.** Espectro EXAFS de los catalizadores Ru@NC con carga de: **(A)** 0,0125%; **(B)** 0,05%; **(C)** 0,1%; **(D)** 0,2% y **(E)** 0,4%

En este caso, el análisis de los espectros EXAFS muestra un entorno de coordinación promedio dominado por la existencia de átomos aislados

de Ru con átomos de N/O/C en su primera esfera de coordinación a una distancia de 2,05 Å. Además, se observa un incremento gradual del trayecto de dispersión de Ru-Ru, a 2,67 Å, con la cantidad de Ru hasta llegar a un máximo para las cargas más altas (figura 5.31.C). Para los catalizadores antes de reacción las interacciones de difracción Ru-Ru presentan una elevada  $\sigma^2$  en el rango 0.007 – 0.012 Å<sup>2</sup>, lo cual apunta a la formación de clústeres con alto grado de desorden tal y como se observa en las imágenes HAADF-STEM (figura 5.32 y 5.33)

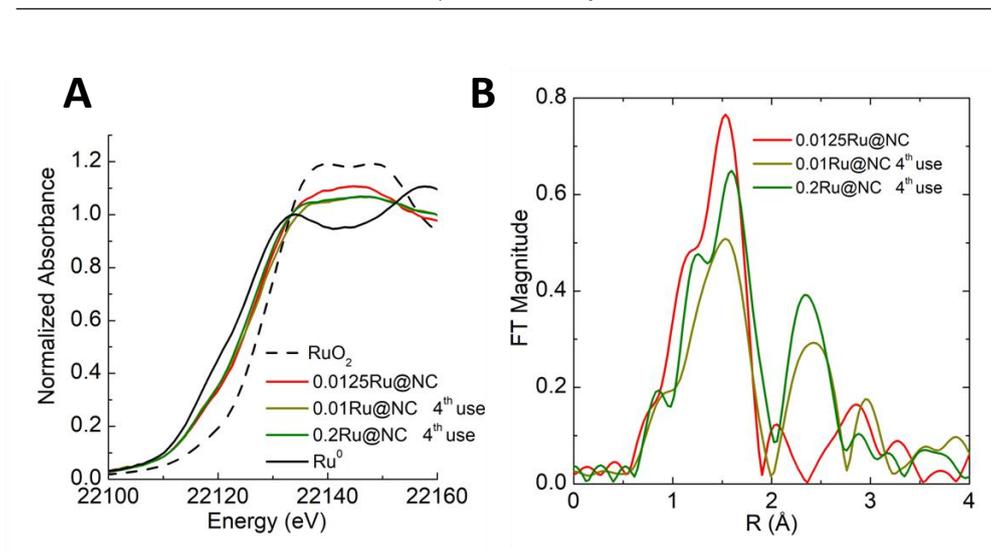


**Figura 5.32.** Imágenes de alta resolución de pequeños clústeres de Ru para el catalizador 0,2%Ru@NC recién preparado **(a)** y después del cuarto **(b)** uso.



**Figura 5.33.** Imágenes de alta resolución de nanopartículas de Ru para el catalizador 0,2%Ru@NC recién preparado **(a)** y después del cuarto **(b)** uso.

En las figuras 5.32.a y 5.33.a se aprecia un alto grado de desorden en las especies de Ru antes de reacción lo cual confirma lo observado en el análisis de los espectros EXAFS. Curiosamente, tras el cuarto uso los pequeños clústeres de Ru mantienen su estructura desordenada mientras que las nanopartículas muestran una ordenación dando lugar a alta cristalinidad (figura 5.33.b.). Este fenómeno también se observa en el espectro EXAFS de los catalizadores 0,01%Ru@NC y 0,2%Ru@NC tras la reacción (figura 5.34)



**Figura 5.34.** Análisis de los espectros **(A)** XANES y **(B)** EXAFS de los catalizadores después de reacción.

Después del cuarto reuso, los catalizadores muestran una disminución importante del desorden evidenciada por la formación de la trayectoria de difracción Ru-Ru entre 2 y 2,5 Å (figura 5.34.B) que es consistente con la formación de clústeres con estructura ordenada donde las difracciones Ru-Ru observables son más significativas.

### **5.3.3 Análisis de la actividad intrínseca del centro metálico empleando HAADF-STEM de alta resolución**

En este apartado se va a detallar la metodología seguida para obtener valores cuantitativos de la velocidad inicial de reacción observada experimentalmente para todos los catalizadores de Ru@NC.

El objetivo final ha sido la determinación de la actividad intrínseca (TOF) de los átomos expuestos en la superficie de las diferentes entidades de Ru detectadas mediante HAADF-STEM de alta resolución (figura 5.23). Esto significa, determinar el TOF para: las especies aisladas (tamaño <0,5 nm), átomos de Ru en la superficie de clústeres de baja (0,5 – 1,0 nm) y media (1,0 – 1,5 nm) atomicidad, así como nanopartículas de Ru (>1,5 nm)

Los datos necesarios para realizar esta determinación han sido: (1) La carga real de los catalizadores determinada mediante ICP, (2) La velocidad inicial de formación de 1-heptanal, (3) La distribución de tamaños de partícula y (4) los modelos estructurales de partículas y clústeres de diferente tamaño. Estos modelos han servido para determinar el número total de átomos en superficie en función del tamaño.

**Tabla 5.15.** Cargas de Ru reales detectadas mediante ICP y velocidades iniciales experimentales

#	Ru (%peso) <sub>nominal</sub>	Ru (%peso) <sub>ICP</sub>	V <sub>exptal</sub> (mmol/h)	V <sub>exptal</sub> (moléculas/h)	Número total de átomos de Ru en 0,1 g
1	0,0125	0,015	0,021 ± 0,001	1,26465E+19	8,93737E+16
2	0,0250	0,024	0,046 ± 0,002	2,77018E+19	1,45385E+17
3	0,050	0,042	0,073 ± 0,003	4,39616E+19	2,49656E+17
4	0,100	0,114	0,150 ± 0,001	9,03321E+19	6,79256E+17
5	0,200	0,247	0,290 ± 0,001	1,74642E+20	1,46993E+18
6	0,400	0,530	0,310 ± 0,002	1,86686E+20	3,15675E+18

Empleando las distribuciones de partícula mostradas en la figura 5.24 se pueden obtener los datos expuestos en la tabla 5.16.

**Tabla 5.16.** Datos cuantitativos de la distribución del tamaño de partículas

Ru (% peso)	Tamaño (nm)									
	0,25	0,75	1,25	1,75	2,25	2,75	3,25	3,75	4,25	
0,015	0,40	0,25	0,16	0,10	0,06	0,03	0,00	0,00	0,00	
0,024	0,23	0,33	0,23	0,12	0,07	0,01	0,00	0,00	0,00	
0,042	0,20	0,30	0,25	0,16	0,07	0,02	0,01	0,00	0,00	
0,114	0,22	0,36	0,23	0,13	0,03	0,02	0,01	0,01	0,00	
0,247	0,19	0,26	0,24	0,17	0,09	0,03	0,01	0,01	0,01	
0,530	0,12	0,22	0,23	0,18	0,12	0,09	0,02	0,01	0,01	

El porcentaje de cada uno de los rangos de partículas de Ru se referirá en lo sucesivo como  $f_i$ .

La determinación de la actividad intrínseca se ha realizado de la siguiente forma:

**Paso 1.** Se ha determinado el número total de átomos de Ru que componen la partícula ( $nt_i$ ) y los de su superficie ( $ns_i$ ) para cada uno de los tamaños marcados en el histograma (i) (Tabla 5.17). Con estos valores y empleando la ecuación 5.1, se puede determinar el valor de dispersión de cada una de las partículas.

$$D_i(\%) = 100 \cdot \frac{ns_i}{nt_i} \quad (5.1)$$

**Tabla 5.17.** Número total de átomos de la partículas, los expuestos en su superficie y la dispersión para cada rango de tamaños,

Tamaño (nm)	0,25	0,75	1,25	1,75	2,25	2,75	3,25	3,75	4,25	4,75
$nt_i$	1	8	33	89	188	345	579	875	1268	1826
$ns_i$	1	8	31	63	132	221	323	409	559	723
$D_i$ (%)	100	100	94	71	70	64	56	47	44	40

Como se puede comprobar la dispersión ( $D_i$ ) para los átomos aislados y los pequeños clústeres es igual o muy cercana al 100% indicando que todos los átomos que contiene la especie se encuentran expuestos en su superficie. Como cabría esperar, un aumento del tamaño de partícula da

lugar a dispersiones menores disminuyendo del 70% hasta un 40% para las partículas de mayor tamaño

**Paso 2:** Si se combina la información de la tabla 5.16 y 5.17 es posible calcular el número de átomos en la superficie para cada uno de los rangos de tamaños mostrados en el histograma (tabla 5.18). Estos valores se obtienen multiplicando el porcentaje de particular de cada rango de tamaños ( $f_i$ ) obtenido a partir de la distribución del tamaño de partícula por la dispersión específica de la entidad estudiada. Para facilitar los cálculos se han considerado 100 entidades diferentes tal y como se muestra en la ecuación 5.2:

$$Ns_i = 100 \cdot f_i \cdot ns_i \quad (5.2)$$

**Tabla 5.18.** Número de átomos superficiales en un sistema de 100 partículas con la distribución de tamaño característica de cada catalizador.

Ru (% peso)	Tamaño (nm)											N <sub>st</sub>
	0,25	0,75	1,25	1,75	2,25	2,75	3,25	3,75	4,25	4,75		
0,015	40	201	504	624	754	563	103	131	0	0	2920	
0,024	23	264	701	788	889	287	84	107	0	0	3143	
0,042	20	238	783	982	869	514	315	0	0	0	3720	
0,114	22	285	710	815	379	470	284	360	70	0	3395	
0,247	19	211	751	1064	1177	610	213	216	294	0	4556	
0,530	12	175	705	1139	1598	1964	740	593	402	176	7503	

Añadiendo los valores  $N_{s_i}$  para cada uno de los rangos estudiados, se puede obtener el valor de los átomos totales en la superficie para cada uno de los sets de 100 partículas ( $N_{st}$ )

$$N_{st} = \sum_i N_{s_i} \quad (5.3)$$

Con estos valores, la fracción de átomos superficiales para cada uno de los rangos puede ser determinada en todos los catalizadores generando un nuevo parámetro que se denominará como dispersión parcial del rango  $i$  ( $D_{p_i}$ ) que se calcula a partir de la ecuación 5.4:

$$D_{p_i} = \frac{N_{s_i}}{N_{st}} \quad (5.4)$$

Como es lógico, la suma de los valores de dispersión total para todos rangos de tamaño se corresponde con la dispersión de la muestra ( $D_t$ ), de acuerdo con la ecuación 5.5

$$D_t = \sum_i D_{p_i} \quad (5.5)$$

Los valores de la dispersión parcial para cada uno de los rangos se muestran en la tabla 5.19.

**Tabla 5.19.** Valores de  $D_p$  para todos los catalizadores

Ru (% peso)	Tamaño (nm)											$D_t$
	0,25	0,75	1,25	1,75	2,25	2,75	3,25	3,75	4,25	4,75	5,25	
0,015	0,0098	0,0494	0,1236	0,1531	0,1851	0,1380	0,0253	0,0321	0,0000	0,0000	0,0000	0,72
0,024	0,0055	0,0623	0,1654	0,1859	0,2097	0,0677	0,0199	0,0252	0,0000	0,0000	0,0000	0,74
0,042	0,0039	0,0468	0,1541	0,1932	0,1710	0,1013	0,0620	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,73
0,114	0,0044	0,0580	0,1445	0,1656	0,0770	0,0955	0,0578	0,0733	0,0142	0,0000	0,0000	0,69
0,247	0,0029	0,0316	0,1126	0,1595	0,1765	0,0914	0,0320	0,0324	0,0440	0,0000	0,0000	0,89
0,530	0,0010	0,0148	0,0596	0,0963	0,1351	0,1660	0,0626	0,0501	0,0340	0,0148	0,0148	0,63

De la tabla 5.19 se desprende como la variación en el valor de la dispersión total ( $D_t$ ) para las diferentes muestras es muy pequeña observándose en todos los casos valores cercanos al 70%. Curiosamente, en el caso del catalizador preparado al 0,2%Ru@NC y 0,4%Ru@NC se observan cifras de dispersión mayores e inferiores al resto de los catalizadores respectivamente

A partir de estos datos y teniendo en cuenta el número de átomos que componen 100 mg de la muestra (correspondiente con la cantidad de catalizador empleado en cada ensayo catalítico),  $N_t$  (tabla 5.17), se puede determinar la cantidad de átomos superficiales de cada rango de tamaños ( $N_{ps_i}$ ) empleando la ecuación 5.6.

$$N_{ps_i} = N_t \cdot D_{p_i} \quad (5.6)$$

Este valor solo depende de la cantidad total de átomos de Ru en la superficie de cada rango de tamaños y de la carga metálica. Los resultados se resumen en la tabla 5.20

**Tabla 5.20.** Valores de Npsi para todos los catalizadores.

Ru (% peso)	0,25	0,75	1,25	1,75	2,25	2,75	3,25	3,75	4,25	4,75
<b>0,015</b>	5,8201E+14	2,9426E+15	7,366E+15	9,1207E+15	1,1029E+16	8,2245E+15	1,5097E+15	1,9148E+15	0	0
<b>0,024</b>	8,0195E+14	9,0531E+15	2,4047E+16	2,7027E+16	3,0488E+16	9,8373E+15	2,8892E+15	3,6645E+15	0	0
<b>0,042</b>	9,63814E+14	1,168E+16	3,8482E+16	4,824E+16	4,2698E+16	2,5284E+16	1,5471E+16	0	0	0
<b>0,114</b>	2,99057E+15	3,9413E+16	9,813E+16	1,1251E+17	5,2323E+16	6,4887E+16	3,9235E+16	4,9764E+16	9,6445E+15	0
<b>0,247</b>	4,23244E+15	4,6383E+16	1,6546E+17	2,3448E+17	2,5942E+17	1,3442E+17	4,6998E+16	4,7687E+16	6,4695E+16	0
<b>0,530</b>	3,11124E+15	4,6701E+16	1,8805E+17	3,0402E+17	4,2632E+17	5,2407E+17	1,976E+17	1,5829E+17	1,0737E+17	4,6855E+16

**Paso 3.** El análisis mediante HAADF-STEM del catalizador 0,015%Ru@NC tras el cuarto reuso indica que la mayoría de las especies de Ru se encuentran en forma de átomos aislados coexistiendo una reducida fracción de nanopartículas de mayor tamaño (2-5 nm) lo cual señala que durante las condiciones de reacción tiene lugar la sinterización preferencial de los clústeres de pequeño y mediano tamaño.

Puesto que la mayoría de las especies metálicas observadas se encuentran en forma de átomos aislados toda la actividad catalítica experimental se puede asociar a los átomos aislados como primera aproximación. Además, si se considera que el número de estas especies permanece constante en el caso del catalizador 0,015%Ru@NC antes y después de ser usado, se puede estimar un valor para las especies de átomos aislados de  $\text{TOF}_{0.25} = 10347 \text{ h}^{-1}$ . Es importante mencionar que este valor, como se esperaba, es mucho mayor que el TOF estimado teniendo en cuenta todos los átomos presentes en el catalizador (tabla 5.11).

Aunque este valor no puede ser considerado como exacto, permite obtener un punto inicial sobre el cual refinar la aproximación. En efecto, con esta estimación considerando los valores de velocidad inicial y los datos de la primera columna de la tabla 5.20 se puede obtener el número de moléculas producidas por cada átomo aislado de Ru ( $\text{Nm}_{0.25}$ ). Además, se puede calcular la velocidad de las entidades de Ru de mayor tamaño ( $\text{Nm}_{>0.25}$ ) como:

$$Nm_{0,25} = 10347 \cdot Nps_1 \quad (5.7)$$

$$Nm_{>0,25} = v_{\text{exptal}} \left( \frac{\text{moléculas}}{h} \right) - Nm_{0,25} \quad (5.8)$$

Los valores de estas magnitudes se recogen en la tabla 5.21.

**Tabla 5.21.** Estimación de la contribución de los átomos aislados a la velocidad de reacción experimental

Ru (% peso)	Nm <sub>0,25</sub>	Nm <sub>&gt;0,25</sub>	TOF <sub>&gt;0,25</sub>
0,015	6,022E+18	6,6245E+18	157,3
0,024	8,2977E+18	1,94042E+19	120,5
0,042	9,97248E+18	3,39891E+19	186,9
0,114	3,09431E+19	5,9389E+19	127,4
0,247	4,37927E+19	1,30849E+20	130,9
0,530	3,21917E+19	1,54495E+20	77,2

A partir de los datos mostrados en la tabla 5.21 se puede apreciar como el valor de TOF estimado para los átomos contenidos en clústeres y nanopartículas (TOF<sub>>0,25</sub>) es en todos los casos al menos dos órdenes de magnitud inferior al de los átomos aislados. Además, excepto en la muestra de más carga, en la cual la contribución de nanopartículas de mayor tamaño es muy alta, los valores varían en un intervalo pequeño (120 – 190 h<sup>-1</sup>), con un valor promedio de 144 h<sup>-1</sup>.

**Paso 4:** Teniendo en cuenta los resultados anteriores y empleando los seis valores de velocidad inicial de formación de 1-heptanal obtenidos experimentalmente, se puede refinar los valores de TOF considerando hasta 4 clases de entidades en vez de sólo 2 mediante una optimización basada en la técnica de análisis de mínimos cuadrados. Los TOF de las cuatro clases consideradas se corresponderían con: 1) átomos aislados ( $TOF_{0,25}$ ); 2) clústeres de baja atomicidad ( $TOF_{0,75}$ ); 3) clústeres de atomicidad media ( $TOF_{1,25}$ ) y, 4) nanopartículas ( $TOF_{>1,25}$ ).

El proceso de optimización busca minimizar el cuadrado de la norma-2 de la desviación entre el valor experimental y calculado empleando un set de 4 clases de entidades con diferente TOF. El cálculo de los valores y la minimización se han obtenido empleando las ecuaciones 5.9 y 5.10:

$$v_{\text{calc}} \left( \frac{\text{moléculas}}{h} \right) = \sum_{i=1}^n TOF_i \cdot Nps_i \quad (5.9)$$

$$\min_{TOF_i} \left\| v_{\text{exptal}} \left( \frac{\text{moléculas}}{h} \right) - v_{\text{calc}} \left( \frac{\text{moléculas}}{h} \right) \right\|_2^2 \quad (5.10)$$

$$\text{s.t. } TOF_i \geq 0 ; 0 \leq TOF_{0,25} \leq 30.000 ; 0 \leq TOF_{0,75, 1,25 \text{ y } >1,25} \leq 3.000$$

Donde  $TOF_i$  corresponde a cada uno de los 4 TOF que se han mencionado antes, y  $Nps_i$  es el valor del número de átomos expuestos en la superficie de la clase considerada, i.e,  $Nps_{0,25}$  (para átomos aislados),  $Nps_{0,75}$  (clústeres de baja atomicidad),  $Nps_{1,25}$  (clústeres de atomicidad media) and

$N_{ps>1,25}$  (una agrupación de todas las entidades con tamaño superior a 1,25 nm).

El cálculo de los valores de TOF optimizados se realizó mediante el software MATLAB empleando la función *lsqlin* con la única condición de que la solución debería ser positiva. Partiendo de la primera aproximación se consideraron unas cotas de TOF entre 0 y 30.000 h<sup>-1</sup> para los átomos aislados (TOF<sub>0,25</sub>) y de 0 a 3000 h<sup>-1</sup> para los clústeres y nanopartículas TOF<sub>0,75</sub>, TOF<sub>1,25</sub> y TOF<sub>>1,25</sub>. Los TOF optimizados se exponen en la tabla 5.22.

**Tabla 5.22.** TOFs optimizados (h<sup>-1</sup>)

0,25 nm	0,75 nm	1,25 nm	> 1,25 nm
12000	0,3	702	10

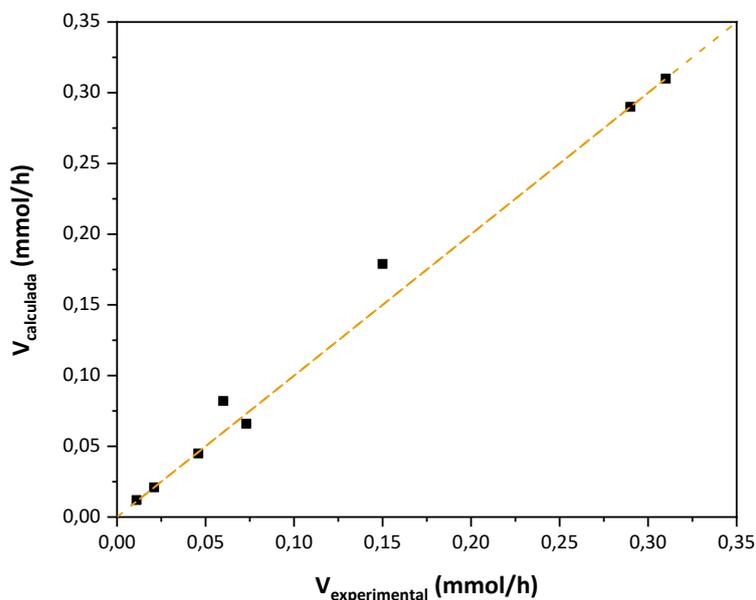
Se puede comprobar como el valor de TOF para los átomos aislados es bastante superior al del resto de las entidades de Ru y cercano al obtenido mediante la primera aproximación en torno a 10.000 h<sup>-1</sup>. Por otra parte, la actividad intrínseca de los átomos de la superficie de los clústeres de tamaño medio es mucho mayor que la de los átomos correspondientes a clústeres de baja atomicidad o en la superficie de las nanopartículas.

En la tabla 5.23 se recogen los valores de velocidad inicial de reacción calculados mediante la optimización de TOF y su comparación con los valores obtenidos experimentalmente.

**Tabla 5.23.** Comparación de las velocidades iniciales experimentales y las calculadas

<b>Ru (%peso)</b>	<b>V<sub>exptal</sub> (mmol/h)</b>	<b>V<sub>calc</sub> (mmol/h)</b>	<b>Dif (mmol/h)</b>	<b>Error en V<sub>exptal</sub></b>
0,01	0,021	0,021	0,000	±0,001
0,024	0,046	0,045	0,001	±0,002
0,0419	0,073	0,066	0,007	±0,003
0,114	0,150	0,179	0,029	±0,001
0,2467	0,290	0,290	0,000	±0,001
0,5298	0,310	0,310	0,000	±0,002
0,2 4 <sup>º</sup> reuso	0,060	0,082	0,022	-
0,01 4 <sup>º</sup> reuso	0,011	0,012	0,001	-

Curiosamente, los TOFs calculados de forma teórica con el método de optimización coinciden en casi todos los casos con los experimentales, estando en todos los casos dentro del error experimental de velocidad inicial. La correlación gráfica entre la velocidad experimental y la calculada se muestra en la figura 5.35.



**Figura 5.35.** Representación gráfica del ajuste de los valores calculados a los experimentales.

Si se identifica la bisectriz (línea roja) de la figura 5.31 se puede comprobar como la mayoría de los puntos (6 de 8) se encuentran sobre la misma lo cual indica que para esos puntos el  $V_{\text{exptal}} = V_{\text{calc}}$ .

A partir de este set de valores de TOF dependientes del tamaño y teniendo en cuenta el número de átomos en la superficie de cada entidad de Ru, se puede normalizar este valor con respecto a la actividad de los átomos aislados dando lugar a un valor al que se llamará como átomos aislados equivalentes ( $SA_{\text{eq}}$ ), que se muestra en la tabla 5.24.

**Tabla 5.24.** Dependencia del tamaño de los  $SA_{eq}$

$SA_{eq}$			
0,25 nm	0,75 nm	1,25 nm	> 1,25 nm
1	$2 \cdot 10^{-4}$	2	$0,3^{[a]}$

**[a]** Teniendo en cuenta los datos de la tabla 5.17 se han considerado una media de 300 átomos de superficie expuestos para este rango de tamaños.

Se puede ilustrar el significado de estos números considerando el caso de los clústeres de tamaños intermedios (1,25 nm). De un total de 33 átomos de Ru, estas especies exponen 30 de ellos (tabla 5.17). Puesto que la actividad intrínseca de cada uno de estos átomos es  $TOF_{1,25} = 702 \text{ h}^{-1}$ , la contribución total a la velocidad de reacción de uno de estos clústeres es de  $702 \cdot 30 = 21060$  moléculas/h. Comparando este valor con el de un átomo aislado, un único clúster de tamaño intermedio es equivalente, en términos brutos de actividad, aproximadamente a 2 átomos aislados de Ru. De forma similar, se necesitan cerca de 3 nanopartículas de Ru y más de 5000 clústeres de baja atomicidad para hacer el trabajo catalítico de un único átomo aislado de Ru. Estos números evidencian claramente que las especies que más contribuyen a la actividad catalítica observada experimentalmente son los átomos aislados y los clústeres de tamaño medio.

Para concluir, se puede decir que la velocidad observada empleando los catalizadores heterogéneos, compuestos por entidades de Ru de diferente tamaño, no solo es fruto de la cantidad de cada una de las especies de diferente tamaño sino también de sus características de dispersión

parcial y actividad intrínseca. Esta última dependerá del estado electrónico del centro metálico y este, a su vez, será el resultado de la interacción con el soporte que es difícilmente controlable cuando se depositan metales sobre un soporte altamente heterogéneo, de alta área, poroso con una gran cantidad de puntos de anclajes diferentes como es el carbón.

A pesar de estas limitaciones, esta metodología permite, incluso en estos casos altamente complejos, cuantificar la actividad intrínseca de cada una de las entidades de Ru de tamaño creciente.

#### **5.4 Conclusiones**

De este capítulo se pueden extraer las siguientes conclusiones:

- El tratamiento pirolítico favorece la estabilización de las especies metálicas soportadas disminuyendo significativamente su lixiviación y aglomeración bajo las condiciones de reacción en los catalizadores que contienen heteroátomos de nitrógeno.
- Se han estudiado diferentes ligandos y biopolímeros encontrándose un efecto promotor en la regioselectividad cuando se emplean ligandos con funcionalidades básicas como el Ca y el N.
- La incorporación de heteroátomos de N mediante el empleo de polímeros como el quitosán o el alginato amónico proporciona mejores resultados catalíticos que empleando ligandos orgánicos por ejemplo la fenantrolina.

- Se ha conseguido optimizar la síntesis y la composición química de los catalizadores basados en alginato amónico. Esto ha permitido obtener un catalizador heterogéneo con un contenido de 0,2% de Ru, 20% alginato amónico con alta actividad catalítica en la reacción de hidroformilación de alfa olefinas lineales.
- Mediante un análisis detallado de TEM y XAS se ha podido determinar que en los catalizadores coexisten átomos aislados, clústeres pequeños y medianos, así como nanopartículas. Esta distribución de tamaños de partículas está altamente influenciada por la carga obteniéndose una mayor contribución de átomos aislados para el catalizador menos cargado 0,01%Ru@NC o de nanopartículas para el de 0,4%Ru@NC.
- El estudio de los catalizadores mediante TEM, XPS, Raman y XAS ha confirmado que los catalizadores x%Ru@NC están formados por estructuras desordenadas debido a fuertes interacciones con átomos de N del soporte.
- Un análisis automatizado mediante HAADF-STEM de alta resolución ha permitido calcular la actividad intrínseca (TOF) de cada una de las especies existentes en el catalizador: 12000 h<sup>-1</sup> para átomos aislados, 702 h<sup>-1</sup> para clústeres y 33 h<sup>-1</sup> para nanopartículas. Este resultado abre la puerta al diseño de catalizadores ya que un catalizador compuesto en su totalidad por átomos aislados de Ru interactuando

con N podría obtener TOFs de  $12.000 \text{ h}^{-1}$  muy lejanos a los obtenidos empleando el catalizador 0,01%Ru@NC.

- El empleo de XPS y XAS ha permitido detectar que las especies más activas de Ru presentan una densidad de carga positiva como resultado de la interacción con el N.
- Se ha comprobado que el catalizador puede ser empleado tanto en operación continua o discontinua con al menos 4 reusos con una ligera pérdida de actividad catalítica, pero manteniendo una alta regioselectividad hacia el aldehído lineal

## 5.5 Procedimiento experimental

### 5.5.1 Preparación de catalizadores

Los reactivos empleados fueron suministrados por Sigma-Aldrich y se usaron sin ningún tipo de tratamiento posterior. El óxido de silicio ( $\text{SiO}_2$ ) fue suministrado por Evonik. Se empleó Aerosil 200 con un área superficial de  $275 \text{ m}^2/\text{g}$ . El precursor,  $\text{RuCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  fue proveído por Johnson-Matthey y el carbón activo Norit CN-1 por Fischer-Scientific. La mezcla de gases de reacción  $\text{CO}:\text{H}_2$  (1:1) fue proporcionada por Abello-Linde.

#### 5.5.1.1 Preparación de Ch- $\text{SiO}_2$

El material compuesto, Ch- $\text{SiO}_2$ , se preparó siguiendo un procedimiento reportado previamente con pequeñas modificaciones<sup>46</sup>. En primer lugar, se disolvió 0,22 g de quitosán en una disolución acuosa de ácido acético al 1,5% v/v, para ello la mezcla se dejó en agitación a

temperatura ambiente durante 24 h. Una vez completada la disolución del quitosán, 1 g de SiO<sub>2</sub> Aerosil 200 se añadió bajo agitación vigorosa y se mantuvo a temperatura ambiente en estas condiciones durante 0,5 h hasta obtener una suspensión homogénea sin grumos. Con objeto de precipitar el quitosán sobre la sílica se elevó el pH empleando NaOH 1,0 M hasta obtener un pH final de 13. Finalmente, el sólido blanco obtenido, Ch-SiO<sub>2</sub>, se filtró, se lavó abundantemente con agua destilada hasta obtener un pH inferior a 8 y se secó en una estufa a 100 °C durante 12 h.

Una parte de este material fue sometido al mismo tratamiento pirolítico que el resto de los catalizadores: 800 °C durante 2 h con una velocidad de calentamiento de 25 °C/min bajo un flujo de 50 mL/min de N<sub>2</sub> dando lugar al sólido que se denominó Ch-SiO<sub>2</sub>-800.

#### 5.5.1.2 Preparación de los catalizadores x%Ru@Ch/SiO<sub>2</sub>-800

Para realizar la incorporación de Ru, la cantidad necesaria de RuCl<sub>3</sub>·3H<sub>2</sub>O se disolvió en 25 mL de etanol y a continuación 1 g del soporte Ch-SiO<sub>2</sub> se añadió bajo agitación. La suspensión se mantuvo bajo agitación a la temperatura de reflujo de etanol (77 °C) durante 16 h tras lo cual, el sólido obtenido x%Ru@Ch/SiO<sub>2</sub> se filtró, se lavó con etanol y se secó a vacío a temperatura ambiente durante 12 h.

Finalmente, el sólido se sometió a un tratamiento de pirólisis a 800 °C durante 2 h con una velocidad de calentamiento de 25 °C /min bajo un

flujo de N<sub>2</sub> de 50 mL/min obteniéndose un material negro que se denominó x%Ru@Ch-SiO<sub>2</sub>-800

#### 5.5.1.3 Preparación del catalizador: 0,2%Ru@Fen/SiO<sub>2</sub>-800

Se prepararon dos disoluciones A y B que se describen a continuación: A) 4 mL de agua miliQ se añadieron 6,7 mg (0,034 mmol) de monohidrato de 1,10-fenantrolina y B) En 2 mL de etanol se disolvieron 2,64 mg (0,01 mmol) de RuCl<sub>3</sub>·3H<sub>2</sub>O. Las disoluciones A y B se mezclaron en un matraz de fondo redondo de 10 mL y la mezcla resultante se mantuvo bajo agitación a temperatura de reflujo durante 2 h.

La disolución de color verde resultante se transfirió a un matraz de 100 mL que contenía una suspensión de 0,5 g de SiO<sub>2</sub> Aerosil 200 en 50 mL de agua miliQ. La nueva suspensión se mantuvo bajo agitación en condiciones de reflujo durante 12 h. El sólido obtenido, 0,2%Ru@Fen-SiO<sub>2</sub> se filtró, se lavó abundantemente con agua y se secó en una estufa a 100 °C durante 12 h. Para finalizar, el sólido seco se pirolizó a 800 °C durante 2h en un flujo de 50 mL/min de N<sub>2</sub> con una rampa de calentamiento de 25 °C/min dando lugar al catalizador 0,2%Ru@Fen-SiO<sub>2</sub>-800.

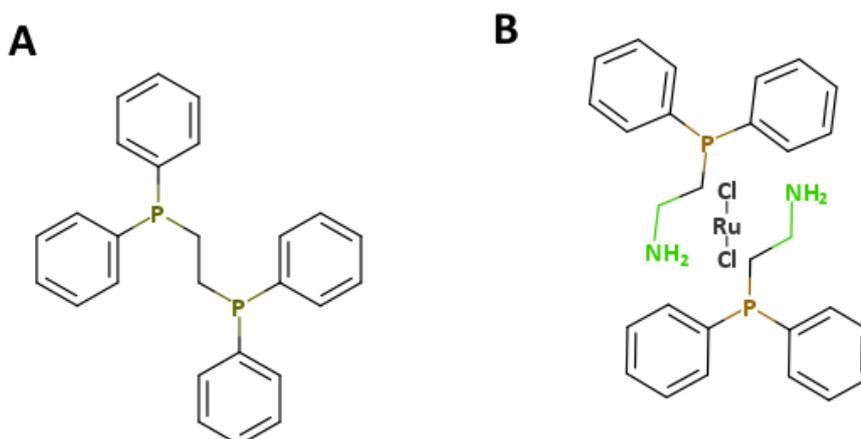
#### 5.5.1.4 Preparación del catalizador: 0,2%Ru@TartA-SiO<sub>2</sub>-800

Se disolvieron 2,6 mg (0,01 mmol) de RuCl<sub>3</sub>·3H<sub>2</sub>O en 10 mL de agua miliQ tras lo cual se añadieron 5,85 mg (0,039 mmol) de ácido tartárico y la disolución resultante se agitó durante 2 h a temperatura ambiente. Tras la formación del complejo, el líquido se transfirió a un matraz de fondo redondo de 100 mL que contenía una suspensión de 0,5 g de SiO<sub>2</sub> Aerosil

200 en 40 mL de agua miliQ y se mantuvo bajo agitación en condiciones de reflujo durante 12 h. El sólido se filtró, se lavó con abundante agua destilada y se secó en una estufa a 100 °C durante 12 h. Finalmente, el sólido seco, 0,2%Ru@TartA-SiO<sub>2</sub>, se sometió al tratamiento de pirólisis a 800 °C durante 2h en un flujo de 50 mL/min de N<sub>2</sub> con una rampa de calentamiento de 25 °C/min generando el catalizador denominado 0,2%Ru@TartA-SiO<sub>2</sub>-800.

5.5.1.5 Preparación de los catalizadores dopados con fosfinas:  
0,2%Ru@Fosf-SiO<sub>2</sub>-800 y 0,2%Ru@FosfN-SiO<sub>2</sub>-800

Debido a la insolubilidad del ligando 1,2-bis(difenilfosfino)etano (Fosf, A) y el complejo diclorobis(2-(difenilfosfino)etilamino) rutenio (II) (fosfN, B) en agua (figura 5.36), se empleó el complejo Ru(acac)<sub>3</sub> como precursor metálico dada su mayor solubilidad en disolventes orgánicos.



**Figura 5.36.** Moléculas empleadas como agentes P- dopantes en los catalizadores 0,2%Ru@PhosP/SiO<sub>2</sub>-800 y 0,2%Ru@PhosPN/SiO<sub>2</sub>-800 respectivamente: **A)** 1,2-bis(difenilfosfino)etano y **B)** diclorobis(2-(difenilfosfino)etilamina) rutenio (II).

De este modo 7,88 mg (0,02 mmol) de Ru(acac)<sub>3</sub> se disolvieron en 10 mL de tolueno para el ligando A (figura 5.36.A). A continuación se incorporó el ligando A con una relación molar Ru:Ligando 1:3. La disolución resultante se mantuvo bajo reflujo durante 2 h tras lo cual se transfirió a un matraz de fondo redondo de 100 mL que contenía una disolución de 1 g de SiO<sub>2</sub> Aerosil 200 en 40 mL de tolueno para A y CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> para B. La suspensión resultante se mantuvo en agitación bajo reflujo durante 12 h. Los sólidos se filtraron, lavaron con el mismo disolvente que el empleado en su síntesis y se secaron en un horno a 100 °C durante 12 h.

Por último, los sólidos se pirolizaron a 800 °C durante 2 h en un flujo de 50 mL/min de N<sub>2</sub> con una rampa de calentamiento de 25 °C/min dando lugar al catalizador 0,2%Ru@Fosf-SiO<sub>2</sub>-800 en el caso del ligando A y 0,2%Ru@FosfN-SiO<sub>2</sub>-800 del B.

#### 5.5.1.6 Preparación del soporte de ácido algínico-silica: XA-SiO<sub>2</sub>

Los soportes se prepararon mediante la gelificación ionotrópica del ácido algínico sobre sílica dando lugar a esferas de XA-SiO<sub>2</sub> donde X corresponde al ion empleado para dar lugar a la sal correspondiente del alginato.

En primer lugar, 0,11 g de ácido algínico (HA) se dispersaron en 50 mL de agua miliQ, posteriormente se adicionó Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> bajo agitación hasta llegar a pH 8. Trás la completa disolución del HA como sal sódica NaA se añadió 0,5 g de SiO<sub>2</sub> Aerosil 200 y la suspensión se mantuvo en agitación durante 12 h a temperatura ambiente. En un segundo paso, se prepararon

diferentes disoluciones con un volumen de 100 mL y una concentración 0,2 M del ion divalente con el que se llevaría a cabo la gelificación ionotrópica:  $\text{CaCl}_2$  o  $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . Estas disoluciones se adicionaron gota a gota con la ayuda de una jeringa a la suspensión previamente homogeneizada de  $\text{SiO}_2$  o carbón y se dejaron incubar durante 12 h a temperatura ambiente dando lugar a la formación de esferas del material compuesto que luego fueron filtradas, lavadas con agua destilada y secadas en una estufa a 100 °C. Los sólidos resultantes se denominaron:  $\text{CaA/SiO}_2$  y  $\text{BaA/SiO}_2$ .

#### 5.5.1.7 Preparación de los catalizadores 0,2%Ru@XA/SiO<sub>2</sub>-800

Para llevar a cabo la incorporación del Ru, 1 g de las esferas secas fueron molturadas en un mortero de ágata hasta obtener un polvo fino homogéneo. El polvo se suspendió en 50 mL de agua miliQ que contenía 5,3 mg (0,02 mmol) de  $\text{RuCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ . El pH de la suspensión se ajustó a 5,1 para poder realizar el intercambio iónico entre el Ru y el ión divalente en el pH óptimo<sup>47</sup> y la mezcla se mantuvo en agitación durante 12 h a temperatura ambiente. Tras la incorporación del Ru, los sólidos se filtraron, se lavaron con agua destilada y se secaron en una estufa a 100 °C durante 12 h. Finalmente, los sólidos se pirolizaron a 800 °C durante 2 h bajo un flujo de  $\text{N}_2$  de 50 mL/min con una rampa de calentamiento de 25 °C/min. Los catalizadores pirolizados se denominaron 0,2%Ru@XA-SiO<sub>2</sub>-800 donde X hace referencia al ión divalente: Ca o Ba.

#### 5.5.1.8 Preparación de los catalizadores $x\%Ru@yNC-T$

La cantidad de nitrógeno de los catalizadores se controló mediante la adición de diferentes cantidades de alginato amónico al carbón activo CN-1. En general, para la preparación de 1 g de catalizador, entre 100 y 400 mg de ácido algínico (HA) se dispersaron en 20 mL de agua miliQ a fin de obtener una carga de alginato amónico en peso entre 10 y el 40 % respectivamente. A continuación, se añadieron 2 mL de  $NH_4OH$  con objeto de formar la sal amónica del ácido algínico, alginato amónico ( $NH_4A$ ) que es soluble en agua y la mezcla se homogeneizó durante 0,5 h bajo agitación a temperatura ambiente. Tras la disolución completa del HA en forma de  $NH_4A$  se añadió el soporte de carbón Norit CN-1 entre 900 y 600 mg respectivamente en función de la carga final de alginato amónico requerida y la suspensión se mantuvo durante 0,5 h en agitación a temperatura ambiente. Posteriormente, el disolvente se eliminó en el rotavapor a 65 °C. El sólido negro obtenido se molturó en un mortero de ágata para obtener el sólido denominado  $yNH_4A/C$  donde  $y$  representa el porcentaje en peso de alginato amónico.

Para realizar la incorporación del metal se siguió un procedimiento muy similar al descrito para el catalizador de  $Ch-SiO_2$ . En un matraz de fondo redondo de 25 mL se añadió 1 g de  $yNH_4A/C$  tras lo cual se adicionaron 6 mL del disolvente correspondiente (etanol, 1-butano o 1-hexanol) dejando la suspensión bajo agitación durante 5 minutos. Por otro lado, la cantidad de  $RuCl_3 \cdot 3H_2O$  necesaria, 0,53 -10,6 mg, se disolvió en 4 mL del mismo alcohol

en el cual se había dispersado previamente el soporte dando lugar a una carga de Ru entre 0,01 y 0,4% respectivamente. La disolución de  $\text{RuCl}_3$  se transfirió al matraz que contenía la suspensión del  $\gamma\text{NH}_4\text{A/C}$  y manteniendo agitación constante se elevó la temperatura de la mezcla hasta el punto de ebullición del disolvente manteniendo estas condiciones durante 16 h.

Concluida la incorporación de rutenio el sólido fue filtrado, lavado con etanol y secado a vacío a temperatura ambiente durante 12 h. Los sólidos secos se designaron como  $x\%\text{Ru}@y\text{NC-A}$  donde x hace referencia a la carga de rutenio teórica y A al alcohol empleado durante la síntesis (E: etano, B: 1-butanol y H: 1-hexanol)

Finalmente, los sólidos se pirolizaron a 800 °C o 1000 °C durante 2 h en flujo de  $\text{N}_2$  de 50 mL/min con una rampa de calentamiento de 25 °C/min dando como resultado los catalizadores denominados  $x\%\text{Ru}@y\text{NC-800}$  o  $x\%\text{Ru}@y\text{NC-1000}$  en función de la temperatura de pirólisis.

## **5.5.2 Procedimientos de reacción**

### 5.5.2.1 Reacción de hidroformilación

Los ensayos catalíticos se realizaron en un autoclave de acero inoxidable provisto de una camisa de polieteretercetona (PEEK, PolyEtherEtherKetone). El reactor estaba equipado de un termopar y un manómetro para poder medir la temperatura y la presión en su interior. La extracción de líquidos a alta presión se realizó mediante una jeringa

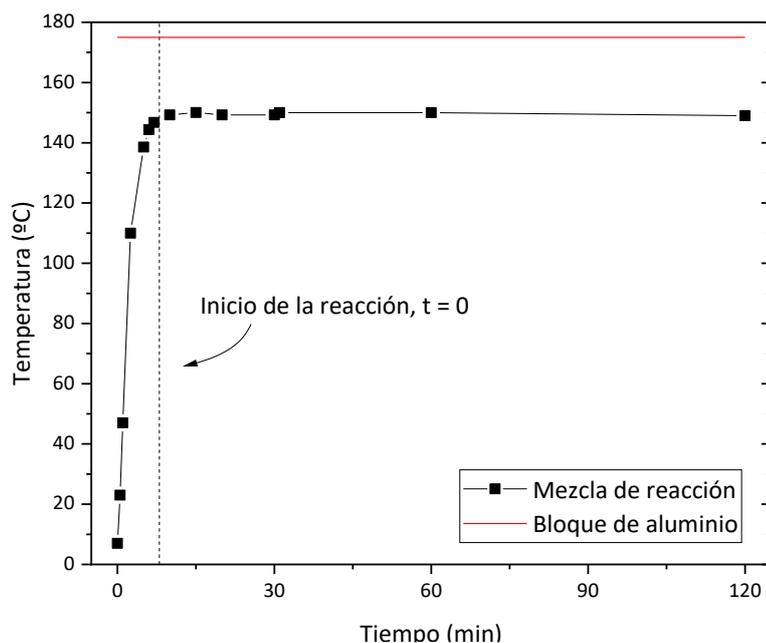
Hamilton de 250  $\mu\text{L}$  estanca con la cual se extraían alícuotas de 25  $\mu\text{L}$  a diferentes tiempos de reacción.

Antes de cada experimento, la camisa de PEEK se lavó con ácido clorhídrico concentrado y abundante agua seguido de un secado con acetona y aire para eliminar cualquier contaminante metálico u orgánico.

Para llevar a cabo los ensayos catalíticos 100 mg de catalizador y el imán magnético se añadieron a la camisa de PEEK. Paralelamente en 2 mL de n-metil pirrolidona (NMP) se añadieron 3,2 mmol de la correspondiente olefina y 0,95 mmol de ciclohexano como patrón interno. La mezcla se homogeneizó y se añadió al interior de la camisa de PEEK. Posteriormente, la camisa de PEEK se introdujo en la vasija de acero y el reactor se selló, se purgó tres veces con la mezcla de gas de síntesis,  $\text{CO}:\text{H}_2$  (1:1) y se presurizó a 40 bar de  $\text{CO}:\text{H}_2$  a temperatura ambiente. Finalmente, el reactor se colocó en un bloque de aluminio y se calentó hasta obtener una temperatura de la mezcla de reacción de 150  $^{\circ}\text{C}$ . La velocidad de calentamiento de la mezcla de reacción se controló empleando dos termopares, uno interno y otro en el bloque de aluminio.

Se comprobó que el reactor tardaba aproximadamente 8 minutos en calentarse (figura 5.37) por lo que sistemáticamente se consideró como tiempo 0 el minuto 8 de reacción. Las muestras extraídas con el reactor frío y tras los 8 minutos de calentamiento mostraron conversiones inferiores al 1% en todos los casos. Durante los experimentos el reactor no se represurizó y la agitación se mantuvo constante en torno a 100 r.p.m. La conversión y el

rendimiento se determinaron mediante cromatografía de gases empleando ciclohexano como patrón interno.



**Figura 5.37.** Cinética térmica del reactor de acero donde se compara la temperatura de la mezcla de reacción (negro) y del bloque de aluminio (rojo).

#### 5.5.2.2 Filtración en caliente y re-usos

La reacción se enfrió hasta una temperatura de 50 °C para evitar la evaporación del 1-hexeno, iso-hexenos, hexano y ciclohexano al extraer la mezcla caliente a alta presión del interior del reactor. Después, la reacción se filtró mediante un sistema de filtración previamente precalentado. El líquido se añadió a un nuevo reactor, previamente lavado con ácido, y la reacción monitorizó por CG siguiendo el procedimiento descrito anteriormente. El sólido se filtró y lavó con el disolvente de reacción NMP

seguido de acetona y se secó en vacío a temperatura ambiente durante 12 h tras lo cual se volvió a usar en reacción siguiendo el procedimiento de reacción descrito previamente.

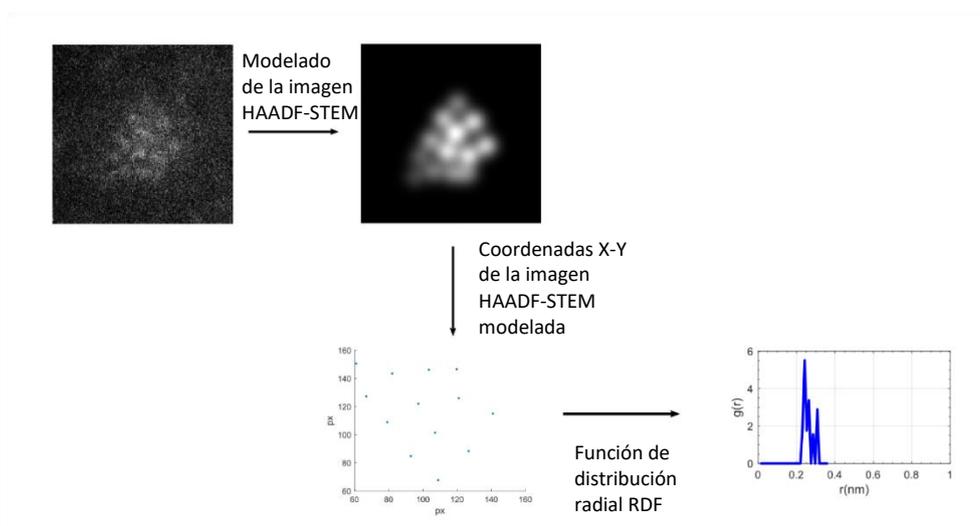
#### 5.5.2.3 Operación continua

Para simular la operación en un reactor en continuo, se añadió 270 mg (3,2 mmol) de 1-hexeno al fin del primer ciclo de reacción empleando una jeringa de tipo Hamilton mediante la cánula de toma de muestras presurizada y la reacción se continuó sin represurización del reactor.

### 5.5.3 Modelado de imágenes HAADF-STEM

En primer lugar, de las imágenes experimentales de alta resolución obtenidas mediante HAADF-STEM se seleccionaron las más representativas de cada tipo de tamaño (clústeres pequeños, medianos y nano partículas). Estas imágenes fueron tratadas posteriormente para eliminar el ruido mediante una metodología descrita en la bibliografía<sup>48</sup>. En concreto, el contraste de cada columna de átomos se modeló mediante una superposición de picos Gaussianos bidimensional. Tras esta operación se estimó el máximo de cada pico generando un mapa cartesiano con las

posiciones X-Y de cada columna atómica pudiendo así medir la RDF. Esta explicación se detalla de forma gráfica en la figura 5.38.



**Figure 5.38.** Metodología de trabajo para obtener la RDF a partir de las imágenes HAADF-STEM

A fin de validar la metodología escogida, se realizaron modelos estructurales de Ru tanto del como de la nanopartícula empleando una morfología de tipo esfera truncada en el eje [110] y soportada sobre carbón amorfo empleando el software Rhodius<sup>49</sup> considerando los parámetros cristalográficos característicos para el Ru másico, i.e. estructura hexagonal compacta (h.c.p) con  $P6_3/mmc$  y parámetro de red de 0.2706 y 0.4281 nm.

Para crear los clústeres o nanopartículas de Ru desordenados, se desplazaron las columnas atómicas de la estructura perfectamente ordenada de forma iterativa con un paso de 0,2 Å para los modelos de

clústeres con alto desorden y 0,1 Å en el caso de las nanopartículas empleando una rutina del software STEM\_CELL<sup>50</sup>. Posteriormente, las imágenes simuladas de alta resolución HAADF-STEM se obtuvieron empleando el software TEMSIM, con los siguientes parámetros electro-ópticos: Voltaje de aceleración =200kV, Cs3=0.001 μm, Cs5=5mm, Δf= -3nm, Ángulo de convergencia = 18 mrad and Ángulo de recolección = 41-198 mrad.

Las imágenes simuladas tanto de los modelos ordenados y los desordenados fueron procesadas en una segunda etapa mediante la adición de una mezcla de ruido de tipo Poisson y Gaus. Estas imágenes fueron analizadas según la metodología anteriormente descrita y representada de forma esquemática en la figura 5.38 generando los datos expuestos en la tabla 5.25.

**Tabla 5.25.** Resultado del análisis de la RDF

Imagen experimental sin ruido	Tamaño del clúster o nanopartícula (nm)	Primer pico de la RDF Rango de distancias Ru-Ru proyectadas (Å)	Máximo del primer pico de la RDF. Probabilidad de la distancia Ru-Ru proyectada (Å)
	0,8	1,4 – 3,3	2,42
	2,4	1,2 – 3,1	2,31
	1,0	2,4 – 3,1	2,42
	1,2	1,4 – 3,1	2,00
<b>Sólido másico</b>		2,30	2,30

## 5.6 Referencias

1. Ichikawa, M. Catalytic hydroformylation of olefins over the rhodium, bimetallic RhCo, and cobalt carbonyl clusters supported with some metal oxides. *J. Catal.* **59**, 67–78 (1979).
2. Fukuoka, A., Rao, L.-F., Kosugi, N., Kuroda, H. & Ichikawa, M. Selective hydroformylation of ethene and propene catalysed on nay zeolite-entrapped Rh<sub>6</sub> and bimetallic RhFe clusters and their structural characterization by extended X-ray absorption fine structure and fourier transform infrared spectroscopy. *Appl. Catal.* **50**, 295–301 (1989).
3. Ichikawa, M., Rao, L.-F., Kimura, T. & Fukuoka, A. Heterogenized bimetallic clusters: their structures and bifunctional catalysis. *J. Mol. Catal.* **62**, 15–35 (1990).
4. Huang, L. *et al.* Study on catalysis by carbonyl cluster-derived SiO<sub>2</sub>-supported rhodium for ethylene hydroformylation. *Catal. Letters* **32**, 61–81 (1995).
5. Huang, L., Xu, Y., Piao, G., Liu, A. & Zhang, W. Enhancement of olefin hydroformylation related to supported bimetallic Rh-Co clusters. *Catal. Letters* **23**, 87–95 (1994).
6. Huang, L. Formation of bimetallic RhCo<sub>3</sub> clusters from monometallic carbonyl clusters on SiO<sub>2</sub> as probed by hydroformylation. *J. Mol. Catal. A Chem.* **125**, 47–52 (1997).

7. Chuang, S. S. C. & Pien, S.-I. Infrared spectroscopic studies of ethylene hydroformylation on Rh/SiO<sub>2</sub>: An investigation of the relationships between homogeneous and heterogeneous hydroformylation. *J. Mol. Catal.* **55**, 12–22 (1989).
8. Chuang, S. S. C. & Pien, S. I. Infrared study of the CO insertion reaction on reduced, oxidized, and sulfided Rh/SiO<sub>2</sub> catalysts. *J. Catal.* **135**, 618–634 (1992).
9. McClure, S. M., Lundwall, M. J. & Goodman, D. W. Planar oxide supported rhodium nanoparticles as model catalysts. *Proc. Natl. Acad. Sci.* **108**, 931 LP – 936 (2011).
10. Yan, L. *et al.* Ligand modified real heterogeneous catalysts for fixed-bed hydroformylation of propylene. *J. Mol. Catal. A Chem.* **234**, 1–7 (2005).
11. Kim, T. *et al.* Gas-Phase Hydroformylation of Propene over Silica-Supported PPh<sub>3</sub>-Modified Rhodium Catalysts. *Top. Catal.* **54**, 299–307 (2011).
12. Shylesh, S. *et al.* In Situ Formation of Wilkinson-Type Hydroformylation Catalysts: Insights into the Structure, Stability, and Kinetics of Triphenylphosphine- and Xantphos-Modified Rh/SiO<sub>2</sub>. *ACS Catal.* **3**, 348–357 (2013).

13. Li, X. *et al.* A new concept of tethered ligand-modified Rh/SiO<sub>2</sub> catalyst for hydroformylation with high stability. *Appl. Catal. A Gen.* **353**, 266–270 (2009).
14. Liu, J. *et al.* Promoting effect of Al on tethered ligand-modified Rh/SiO<sub>2</sub> catalysts for ethylene hydroformylation. *Appl. Catal. A Gen.* **492**, 127–132 (2015).
15. Riisager, A., Fehrmanna, R., Haumannb, M. & Wasserscheidb, P. Supported ionic liquids: versatile reaction and separation media. *Top. Catal.* **40**, 91–102 (2006).
16. Riisager, A., Fehrmann, R., Haumann, M. & Wasserscheid, P. Supported Ionic Liquid Phase (SILP) Catalysis: An Innovative Concept for Homogeneous Catalysis in Continuous Fixed-Bed Reactors. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2006**, 695–706 (2006).
17. Haumann, M. & Riisager, A. Hydroformylation in Room Temperature Ionic Liquids (RTILs): Catalyst and Process Developments. *Chem. Rev.* **108**, 1474–1497 (2008).
18. Van Doorslaer, C., Wahlen, J., Mertens, P., Binnemans, K. & De Vos, D. Immobilization of molecular catalysts in supported ionic liquid phases. *Dalt. Trans.* **39**, 8377–8390 (2010).
19. Steinrück, H.-P. *et al.* Surface Science and Model Catalysis with Ionic Liquid-Modified Materials. *Adv. Mater.* **23**, 2571–2587 (2011).

20. Wang, L. *et al.* Atomic-level insights in optimizing reaction paths for hydroformylation reaction over Rh/CoO single-atom catalyst. *Nat. Commun.* **7**, 14036 (2016).
21. Alvarado Rupflin, L., Boscagli, C. & Schunk, S. A. Platinum Group Metal Phosphides as Efficient Catalysts in Hydroprocessing and Syngas-Related Catalysis. *Catalysts* vol. 8 (2018).
22. Lang, R. *et al.* Hydroformylation of Olefins by a Rhodium Single-Atom Catalyst with Activity Comparable to RhCl(PPh<sub>3</sub>)<sub>3</sub>. *Angew. Chemie Int. Ed.* **55**, 16054–16058 (2016).
23. Alvarado Rupflin, L. *et al.* Platinum Group Metal Phosphides as Heterogeneous Catalysts for the Gas-Phase Hydroformylation of Small Olefins. *ACS Catal.* **7**, 3584–3590 (2017).
24. Sun, J.-F. *et al.* Isolated Single Atoms Anchored on N-Doped Carbon Materials as a Highly Efficient Catalyst for Electrochemical and Organic Reactions. *ACS Sustain. Chem. Eng.* **8**, 14630–14656 (2020).
25. Lu, B. *et al.* Ruthenium atomically dispersed in carbon outperforms platinum toward hydrogen evolution in alkaline media. *Nat. Commun.* **10**, 631 (2019).
26. Rizescu, C. *et al.* RuCl<sub>3</sub> Supported on N-Doped Graphene as a Reusable Catalyst for the One-Step Glucose Oxidation to Succinic Acid. *ChemCatChem* **9**, 3314–3321 (2017).

27. Li, J.-C. *et al.* Dispersive Single-Atom Metals Anchored on Functionalized Nanocarbons for Electrochemical Reactions. *Top. Curr. Chem.* **377**, 4 (2019).
28. Kaczmarek, H. & Zawadzki, J. Chitosan pyrolysis and adsorption properties of chitosan and its carbonizate. *Carbohydr. Res.* **345**, 941–947 (2010).
29. Zeng, L., Qin, C., Wang, L. & Li, W. Volatile compounds formed from the pyrolysis of chitosan. *Carbohydr. Polym.* **83**, 1553–1557 (2011).
30. Nakagawa, H., Ishizaka, T., Ishida, H. & Kumakura, A. Method for purifying dodecacarbonyl triruthenium. (2017).
31. Green, M. L., Gross, M. E., Papa, L. E., Schnoes, K. J. & Brasen, D. Chemical Vapor Deposition of Ruthenium and Ruthenium Dioxide Films. *J. Electrochem. Soc.* **132**, 2677–2685 (1985).
32. Zhao, X., Hrbek, J. & Rodriguez, J. A. The decomposition and chemistry of  $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$  on  $\text{TiO}_2(110)$  studied with X-ray photoelectron spectroscopy and temperature programmed desorption. *Surf. Sci.* **575**, 115–124 (2005).
33. Braddock, J. N. & Meyer, T. J. Kinetics of the oxidation of hexaaquoiron(2+) by polypyridine complexes of ruthenium(III). Negative enthalpies of activation. *J. Am. Chem. Soc.* **95**, 3158–3162 (1973).

34. Soares, J. P., Santos, J. E., Chierice, G. O. & Cavalheiro, E. T. G. Thermal behavior of alginic acid and its sodium salt. *Eclét. Quim.* **29**, 57–63 (2004).
35. Perlin, A. S. Thermal decarboxylation of uronic acids. *Can. J. Chem.* **30**, 278–290 (1952).
36. Liu, Y. *et al.* Thermal degradation and pyrolysis behavior of aluminum alginate investigated by TG-FTIR-MS and Py-GC-MS. *Polym. Degrad. Stab.* **118**, 59–68 (2015).
37. Zhang, C. *et al.* Single-Atomic Ruthenium Catalytic Sites on Nitrogen-Doped Graphene for Oxygen Reduction Reaction in Acidic Medium. *ACS Nano* **11**, 6930–6941 (2017).
38. Zhang, C. *et al.* Synthesis of Nitrogen-Doped Graphene Using Embedded Carbon and Nitrogen Sources. *Adv. Mater.* **23**, 1020–1024 (2011).
39. Wang, H., Maiyalagan, T. & Wang, X. Review on recent progress in nitrogen-doped graphene: Synthesis, characterization, and its potential applications. *ACS Catalysis* vol. 2 781–794 (2012).
40. Ito, Y. *et al.* Chemical vapor deposition of N-doped graphene and carbon films: The role of precursors and gas phase. *ACS Nano* **8**, 3337–3346 (2014).

41. Sun, Y. *et al.* Roles of nitrogen species on nitrogen-doped CNTs supported Cu-ZrO<sub>2</sub> system for carbon dioxide hydrogenation to methanol. *Catal. Today* **307**, 212–223 (2018).
42. Ohyoshi, A., Götzfried, F. & Beck, W. Polynuclear carbonyl complexes of ruthenium and osmium with methylthiolate and bromide bridging ligands. *Chem. Lett.* **9**, 1537–1540 (1980).
43. Amsler, J. *et al.* Prospects of Heterogeneous Hydroformylation with Supported Single Atom Catalysts. *J. Am. Chem. Soc.* **142**, 5087–5096 (2020).
44. Sardar, K. *et al.* Water-Splitting Electrocatalysis in Acid Conditions Using Ruthenate-Iridate Pyrochlores. *Angew. Chemie Int. Ed.* **53**, 10960–10964 (2014).
45. Planas, N. *et al.* Electronic Structure of Oxidized Complexes Derived from cis-[Ru<sup>II</sup>(bpy)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>]<sup>2+</sup> and Its Photoisomerization Mechanism. *Inorg. Chem.* **50**, 11134–11142 (2011).
46. Corma, A., Concepción, P., Domínguez, I., Fornés, V. & Sabater, M. J. Gold supported on a biopolymer (chitosan) catalyzes the regioselective hydroamination of alkynes. *J. Catal.* **251**, 39–47 (2007).
47. Chen, J. P. & Wang, L. Characterization of a Ca-alginate based ion-exchange resin and its applications in lead, copper, and zinc removal. *Sep. Sci. Technol.* **36**, 3617–3637 (2001).

48. De Backer, A., van den Bos, K. H. W., Van den Broek, W., Sijbers, J. & Van Aert, S. StatSTEM: An efficient approach for accurate and precise model-based quantification of atomic resolution electron microscopy images. *Ultramicroscopy* **171**, 104–116 (2016).
49. Bernal, S. *et al.* The interpretation of HREM images of supported metal catalysts using image simulation: profile view images. *Ultramicroscopy* **72**, 135–164 (1998).
50. Grillo, V. & Rossi, F. STEM\_CELL: A software tool for electron microscopy. Part 2 analysis of crystalline materials. *Ultramicroscopy* **125**, 112–129 (2013).

**Capítulo 6**  
**Sección Experimental**



## 6.1. Introducción

Comprender la relación entre las propiedades catalíticas y la naturaleza de los centros activos del catalizador es fundamental para el desarrollo de nuevos catalizadores. En este contexto, es importante correlacionar las propiedades físico- químicas del catalizador con su comportamiento catalítico. A grandes rasgos se podría decir que el diseño de nuevos catalizadores sigue un proceso iterativo de dos etapas. En primer lugar, a partir de los conocimientos previos descritos en la bibliografía y del mecanismo de reacción se identifica y define el centro activo necesario. Con esta información, se sintetiza un catalizador “hecho a medida” que catalice selectivamente la reacción deseada. En este punto, la elucidación de la estructura, así como la determinación de las propiedades físico-químicas del catalizador es clave para garantizar que la síntesis ha sido realizada con éxito y que, efectivamente, contiene el centro activo deseado. En una segunda etapa, se realizan estudios cinéticos que permitirán determinar mecanismos de reacción y la etapa limitante de la reacción. Estos estudios cinéticos pueden ir acompañados con estudios espectroscópicos in situ que permitirán determinar la naturaleza de los centros activos y del mecanismo de reacción. En caso de complejidad del proceso de la reacción, se estudiará el catalizador tras la reacción, donde el sólido es separado del medio de reacción y estudiado con objeto de observar cambios en su estructura y propiedades físico-químicas ... así como identificar los posibles adsorbatos en su superficie. Esto permite comprender el mecanismo de acción del

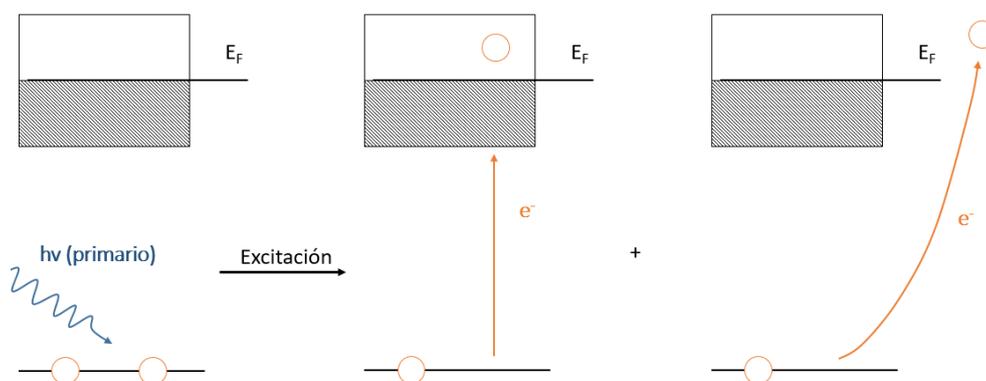
catalizador, su proceso de desactivación, etc. y establecer modificaciones en la síntesis o en las condiciones de reacción que mejoren su rendimiento catalítico. Este proceso de síntesis-mejora se repite dando lugar a una optimización progresiva del catalizador.

En este capítulo, se describen las técnicas de caracterización empleadas para los catalizadores heterogéneos, el análisis de los productos de reacción y el cálculo de los parámetros catalíticos. En lo referente a las técnicas de caracterización se han clasificado en base a la parte del catalizador que se pretende estudiar: el centro metálico o el soporte.

## **6.2. Caracterización del centro metálico**

### ***6.2.1. Espectroscopia de absorción de rayos -X***

La espectroscopia de absorción de rayos-X (XAS, X-ray Absorption Spectroscopy) es una técnica muy empleada para estudiar el entorno químico local y el estado electrónico de los elementos que componen una determinada muestra. De forma burda, esta técnica se basa en la capacidad que tienen los rayos-x de excitar electrones del estado fundamental los cuales pasan a un nivel energético superior libre dando lugar a una transición que puede ser detectada mediante XAS (Figura 6.1) o a un estado no ligado llamado continuo.



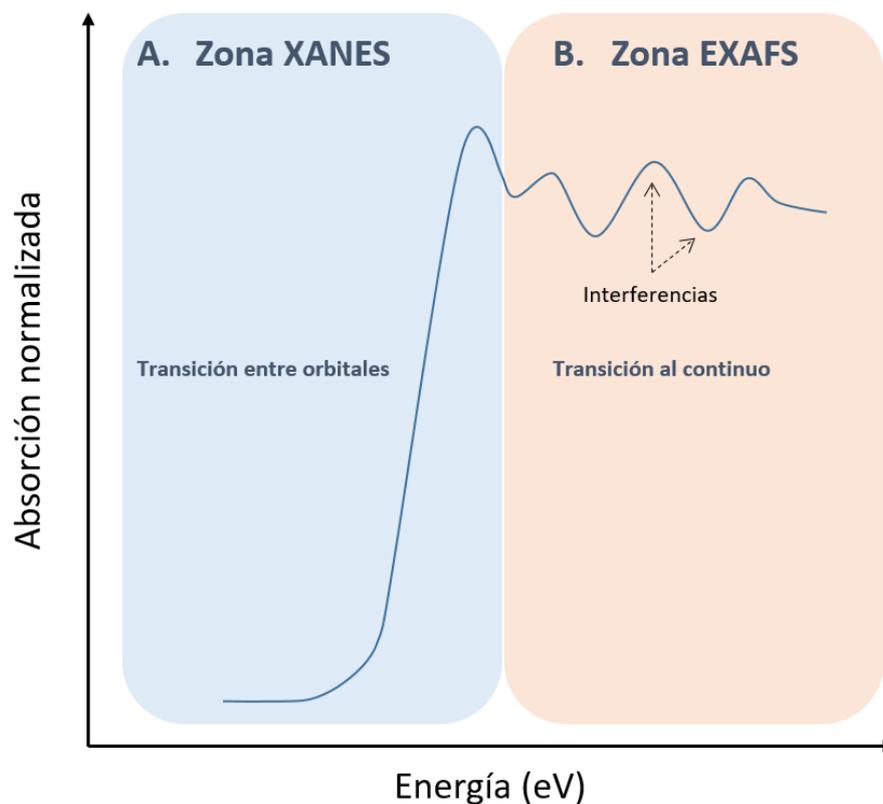
**Figura 6.1.** Esquema simplificado del principio físico de la espectroscopia de absorción de rayos-X donde se detalla la absorción de rayos X (izquierda), la excitación a un estado energético superior (centro) y la eyección del electrón al continuo (derecha).  $E_F$  hace referencia al nivel de energía de Fermi.

En particular, su aplicación en la catálisis heterogénea permite determinar el estado de oxidación y la esfera de coordinación del centro metálico y, por tanto, identificarlo rigurosamente. A partir de lo descrito anteriormente, se puede decir de forma general que, la espectroscopia de absorción de rayos-X consiste en registrar la absorción de los rayos-X en función de la energía del fotón incidente en la región de energía cercana al valor necesario para excitar un electrón de los orbitales más cercanos al núcleo del elemento estudiado generando un espectro de absorción. A esta energía de excitación también se denomina borde de absorción y es única para cada elemento de la tabla periódica permitiendo aislar los elementos de interés de una matriz compleja para estudiarlos selectivamente.

De forma general, un espectro típico de absorción cuenta con dos regiones claramente diferenciadas que dependen de la energía cinética del fotoelectrón emitido.

La primera región cercana al umbral de absorción comprende un entorno de energías de 50 eV alrededor del borde de absorción, por esta razón, se denomina en inglés X-ray Absorption Near Edge Structure, XANES (Figura 6.2.A). En esta zona la energía cinética del fotoelectrón es lo suficientemente baja como para permitirle realizar una transición a un estado energético superior vacante pero no tan alta como para permitirle escapar del átomo. Esto permite obtener información directa sobre el estado de oxidación del elemento.

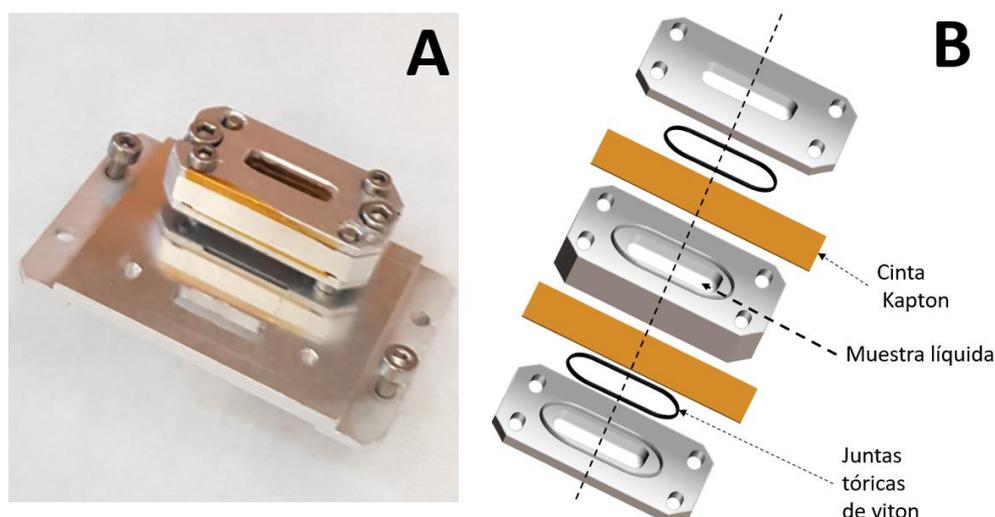
Después de la zona XANES, comienza la región de estructura fina de absorción de rayos-X extendida o EXAFS (Figura 6.2.B) que engloba la zona de energía desde 50 eV hasta 2000 eV. En esta zona la energía cinética del fotoelectrón le permite escapar del átomo hacia el estado continuo dando lugar a procesos de dispersión con los átomos vecinos generando interferencias constructivas y destructivas específicas que identifican con gran precisión el entorno químico del elemento estudiado.



**Figura 6.2.** Representación gráfica de un espectro de absorción típico resaltando la zona XANES (A) y la EXAFS (B).

Las medidas de adsorción de rayos X de los capítulos 4 y 5 se llevaron a cabo en el sincrotrón ALBA (Cerdanyola del Vallès, Barcelona), concretamente en la línea dedicada a XAS, BL-22 CLÆSS (Core Level Absorption and Emission Spectroscopies). Los datos se recogieron en modo de fluorescencia empleando un monocromador de doble cristal de Si311 y un detector de deriva de silicio (SDD, Silicon Drift Detector) de 6 canales multi-elemento.

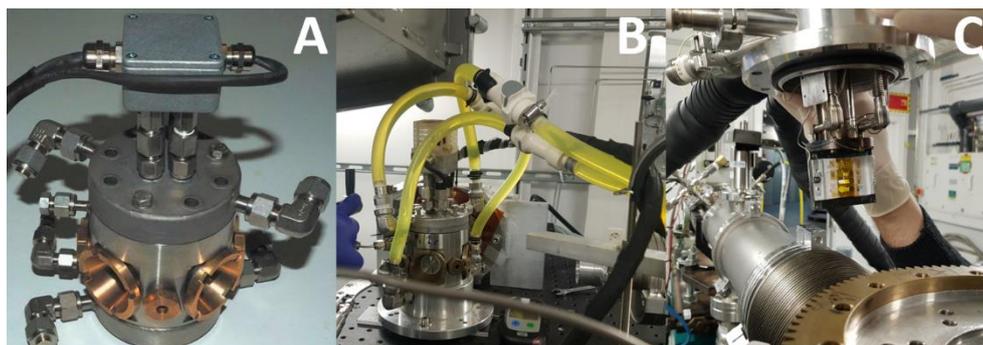
Para las muestras líquidas medidas en el capítulo 4, se empleó un portamuestras de líquidos (Figura 6.3). Durante la preparación de la muestra, se usó cinta de Kapton para crear un pequeño compartimento estanco en el cual la muestra queda contenida. Debido a que las medidas se realizaron en condiciones de vacío y baja temperatura ( $-195,79\text{ }^{\circ}\text{C}$ ), usando nitrógeno líquido, la permanencia de la muestra en el interior del portamuestras se garantizó empleando juntas tóricas de viton fijadas con tornillos.



**Figura 6.3.** Foto digital (A) y representación esquemática (B) del portamuestras de líquidos empleado durante la adquisición de los espectros de absorción de rayos-X.

En el caso de las muestras sólidas descritas en el capítulo 5 se empleó la celda multipropósito desarrollada por el Instituto de Tecnología Química UPV-CSIC y ALBA (Figura 6.4.A y 6.4.B, C para la celda instalada en la línea). Se empleó un portamuestras que permite realizar la adquisición de los

espectros de varias muestras de forma continua y automática (Figura 6.5) en condiciones ambiente.



**Figura 6.4.** Fotos digitales de la celda empleada para realizar las medidas de sólidos, aislada (A), montada en la línea *CLÆSS* (B) y justo antes de ser instalada, detalle de la colocación del portamuestras (C).

Las muestras se diluyeron hasta un 50% en peso con nitruro de boro para obtener una intensidad final que no saturase el detector. Tras la adición del nitruro de boro las muestras se homogeneizaron utilizando un mortero de ágata durante aproximadamente 20 minutos hasta conseguir un color homogéneo en todo el polvo. El sólido diluido se comprimió usando un troquel de 25 mm a una presión de entre 2 y 5 toneladas para obtener una pastilla. Esta pastilla se recubrió y adhirió al portamuestras empleando cinta de Kapton tal y como se muestra en la siguiente figura.



**Figura 6.5.** Portamuestras empleado para la adquisición de los espectros de absorción de rayos-X de muestras sólidas donde se aprecia la preparación y disposición de las muestras con recubrimiento de cinta de Kapton (naranja)

Los datos se promediaron, normalizaron y calibraron empleando el paquete de software Athena<sup>1</sup>. La energía para el borde-K del rutenio se calibró al primer punto de inflexión del óxido de rutenio definido como 22128,75 eV. Los EXAFS fueron extraídos usando el algoritmo autobk aplicando una curva diferenciable polinómica en la región del espacio-k entre 0 y 14,5 Å<sup>-1</sup> obteniendo una R<sub>bkg</sub> de 0,95. El código FEFF6 se empleó para generar los patrones de dispersión y se llevó a cabo un ajuste mediante ponderación múltiple (k<sup>1</sup>, k<sup>2</sup>, k<sup>3</sup>) de los datos en el espacio-r en un rango-r de 1,2 a 3,0 Å y un rango-k de 2,5-13,5 Å<sup>-1</sup>. El valor S<sub>0</sub><sup>2</sup> se fijó en 0,9 y el parámetro global E<sub>0</sub> se aplicó eligiendo como valor inicial el primer punto de inflexión del borde de absorción, aproximadamente 22117 eV. Se realizó el ajuste de los patrones de dispersión empleando  $\Delta r_{\text{eff}}$  y  $\sigma^2$ . Con objeto de determinar la bondad del ajuste tanto el R<sub>factor</sub> (%R) como el  $\chi^2$  ( $\chi^2_{\nu}$ ) reducida se minimizaron, asegurando que los datos no se “sobre-ajustasen”. Para el último valor,  $\chi^2$ , fue asegurada una disminución de aproximadamente

$1+2\sqrt{2/v}$ , donde  $v$  es la diferencia entre el número de puntos independientes y el número de variables<sup>2</sup>. El ajuste de los datos, se llevó a cabo con Larch empleando valores fijos para los posibles patrones y la implementación en Python de Artemis<sup>3,4</sup>.

### **6.2.2. Microscopía electrónica**

La microscopía electrónica es una técnica fundamental para el estudio de la morfología y la distribución del tamaño de las nanopartículas metálicas empleadas en catálisis. Esta técnica consiste en bombardear la muestra con un haz de electrones los cuales se pueden emplear para atravesar la muestra o para barrer la superficie del sólido de tal forma que interactúen con ella dando lugar a electrones secundarios y reflejados. Si se estudian los electrones reflejados se habla de funcionamiento en modo de barrido (SEM, Scanning Electron Microscopy) mientras que si se analizan los que atraviesan la muestra el modo de funcionamiento es de transmisión (TEM, Transmission Electron Microscopy).

Puesto que en el modo TEM el haz debe focalizarse para atravesar la muestra, se pueden conseguir resoluciones mucho más altas que en el modo SEM. Puesto que en la mayoría de los catalizadores estudiados han requerido resoluciones por debajo del nanómetro (subnanométrica), se ha empleado un equipo TEM de alta resolución para los catalizadores estudiados. En estos casos, se ha trabajado en modo transmisión y barrido (HR-STEM, High Resolution Scanning-Transmission Electron Microscopy) que

combina los principios de TEM y SEM permitiendo el uso de detectores de imagen de campo oscuro de alto ángulo (HAADF, High Angle Annular Dark Field) que confieren la capacidad de obtener imágenes de contraste en función del número atómico del elemento, también llamado contraste Z, así como realizar mapas de la composición química empleando fluorescencia de rayos-X por energía dispersiva (EDS, Energy Dispersive Spectroscopy).

Las muestras estudiadas en el capítulo 4 se han depositado directamente sobre la rejilla de cobre (300 mesh) recubiertas con un film carbón y han sido medidas empleando un microscopio de transmisión JEOL-JEM 2100F de 200 kV en modo HAADF-STEM y TEM. La caracterización química se ha llevado a cabo empleando un detector EDS X-Max 80 de Oxford Instruments con una resolución de 127 eV.

Las micrografías expuestas en el capítulo 5 se han obtenido empleando un microscopio de aberración corregida FEI Titan3 Themis 60-300 (Servicios Centrales de Investigación Científica y Tecnológica (DME SC-ICYT), Universidad de Cádiz) en modo HAADF-STEM que permite obtener resoluciones a nivel atómico para la determinación de la atomicidad y estructura de las partículas metálicas.

### ***6.2.3. Espectroscopia de emisión atómica***

La espectroscopia de emisión atómica o AES (Atomic Emission Spectroscopy) es una técnica analítica que permite identificar de forma selectiva elementos químicos y cuantificarlos a partir de su línea espectral

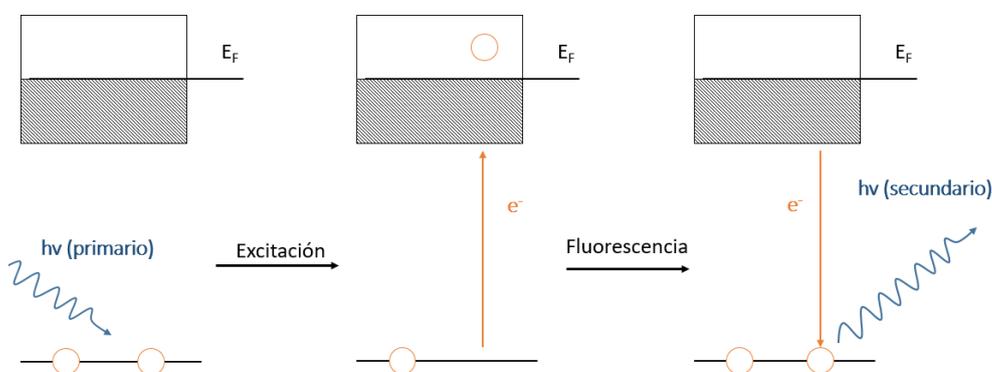
atómica. Estas líneas son consecuencia de la radiación electromagnética que se emite cuando un electrón excitado vuelve a su estado fundamental. La longitud de onda de esta radiación es característica de cada elemento con lo que permite identificarlo selectivamente siendo su intensidad proporcional a la cantidad del elemento que contiene la muestra posibilitando su cuantificación. En este caso, la ionización de la muestra se ha llevado a cabo mediante plasma acoplado inductivamente o ICP (Inductively Coupled Plasma) y, por tanto, la técnica empleada se denomina ICP-AES.

Puesto que este método realiza la ionización de muestras líquidas acuosas, los analitos deben ser lixiviados del catalizador sólido mediante el uso de soluciones ácidas y con alto poder de oxidación. Esto se ha realizado mediante una digestión ácida a alta temperatura empleando una mezcla de ácido clorhídrico y ácido nítrico en una ratio de tres a uno también conocido como agua regia. De forma breve, 50 mg del catalizador se han introducido en un matraz de boca ancha de 50 mL que contenía 20 mL de agua regia. La mezcla se ha mantenido en agitación a la temperatura de reflujo (100 °C) durante 24 h. En el caso de las muestras carbonosas recogidas en el capítulo 5, la disgregación total de la muestra fue imposible y, por tanto, fue necesario eliminar el sólido al final de la digestión mediante filtración a vacío. Esto se llevó a cabo empleando un filtro de celulosa una vez la disolución ácida fue enfriada a temperatura ambiente.

El análisis de las muestras líquidas se efectuó con un equipo Varian 715-ES.

#### 6.2.4. Fluorescencia de rayos-X por energía dispersiva

La fluorescencia de rayos-X por energía dispersiva o EDXRF (Energy Dispersive X-ray Fluorescence) se ha usado de forma complementaria a la técnica ICP-AES para las muestras que no podían ser disgregadas completamente. Esta técnica se basa en la radiación que se emite cuando un electrón de la capa más externa del átomo se mueve hacia una vacante de la capa más interna. De forma más específica, cuando un átomo es irradiado con rayos-X los electrones de su capa más interna, de menor energía, son expulsados generando una vacante que ocupará un electrón que se encuentre en una capa más externa de mayor energía. Durante esta transición tiene lugar la disipación del exceso de energía en forma de fotones generando rayos-X secundarios que pueden ser medidos (Figura 6.6).



**Figura 6.6.** Esquema simplificado del principio físico de la fluorescencia de rayos-X.

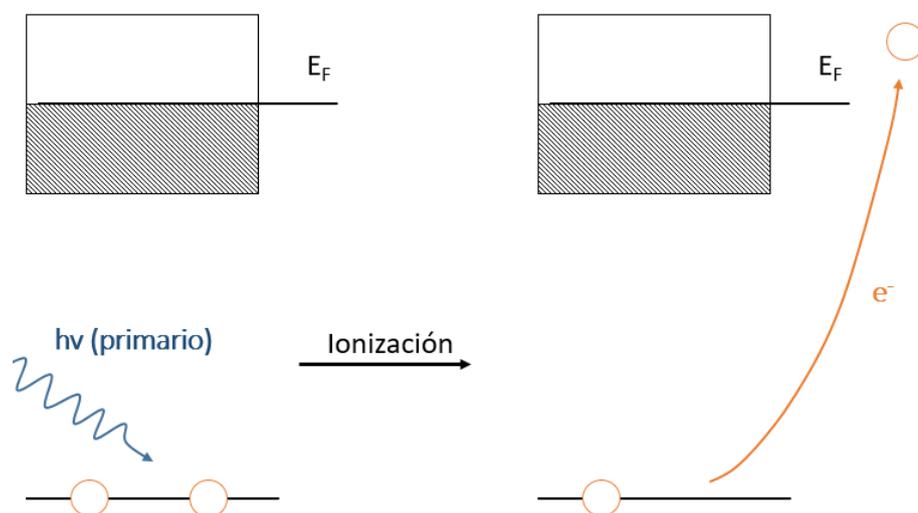
Esta radiación es característica de cada elemento y su intensidad es proporcional a la cantidad del mismo en la muestra permitiendo su identificación y cuantificación. Las medidas de EDXRF se han realizado con

un espectrómetro PANalytical MiniPal4 sobre las muestras sólidas en polvo sin ningún tratamiento previo. Para las muestras estudiadas en los capítulos 4 y 5 la recta de calibrado se ha obtenido a partir de patrones preparados en el laboratorio a partir de mezclas de carbón activado Norit CN-1 con óxido de rutenio (99,9%) en diferentes proporciones para obtener un porcentaje en peso de rutenio en una matriz de carbono de 0,02, 0,05, 0,1, 0,2 y 0,5.

### **6.2.5. Espectroscopia fotoelectrónica de rayos-X**

La espectroscopia fotoelectrónica de rayos-X o XPS (X-ray Photoelectron Spectroscopy) se considera una técnica de caracterización superficial con una penetración de análisis de entre 2 y 5 nm de la muestra dependiente de la energía del fotón incidente. Esta característica se puede aprovechar para obtener información acerca de la composición superficial de los catalizadores y el entorno electrónico de cada componente permitiendo establecer el estado de oxidación de los diferentes elementos.

Las muestras se irradian con rayos-X lo suficientemente energéticos como para ionizar electrones de las capas internas del átomo expulsándolos hacia el vacío (Figura 6.7).



**Figura 6.7.** Esquema simplificado del principio físico de la espectroscopia fotoelectrónica de rayos-X.

Estos electrones al atravesar la muestra pierden energía cinética por colisión con la materia y solo algunos de ellos son capaces de llegar al detector sin pérdida de su energía cinética los cuales son detectados en el analizador dando a la señal XPS. Esta es la razón por la cual durante los experimentos de XPS la muestra debe medirse en condiciones de ultra alto vacío, alrededor de  $10^{-9}$  mbar. Una vez medida la energía cinética del fotoelectrón se puede calcular su energía de enlace a partir de la siguiente formula:

$$E_E = E_F - E_k - W \quad (\text{Ec. 6.1})$$

Donde:

$E_E$ : Energía de enlace del fotoelectrón

$E_f$ : Energía del fotón

$E_k$ : Energía cinética detectada del fotoelectrón

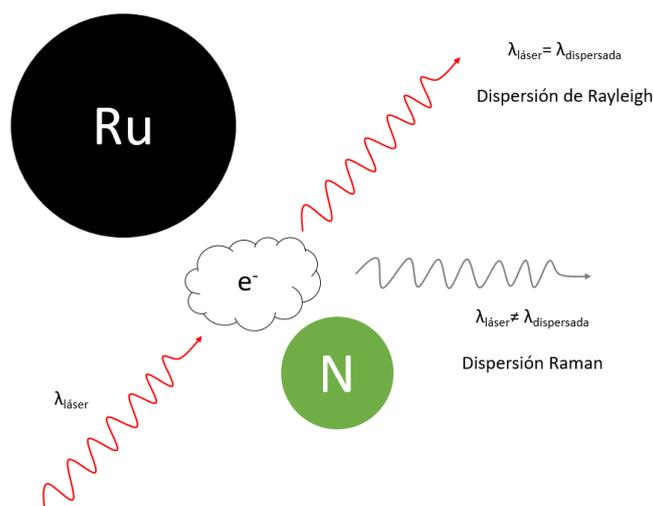
$W$ : función de trabajo del espectrómetro

En un espectro XPS se representa la intensidad o cantidad de fotoelectrones analizados en el detector por unidad de tiempo frente a la energía de enlace del mismo. La energía de enlace del electrón es característico para cada átomo permitiendo identificar los diferentes elementos presentes en la muestra. Además, de la intensidad de la señal se puede obtener información cuantitativa de la composición química superficial del material. Así mismo el valor de la energía de enlace está relacionado con el entorno electrónico del átomo permitiendo obtener información sobre la coordinación local del elemento.

Los espectros XPS de las muestras analizadas en el presente trabajo se adquirieron empleando un espectrómetro SPECS equipado con un detector MCD compuesto por 9 Channeltron y una fuente de rayos-X no monocromática compuesta de dos ánodos, uno de Al  $K\alpha$  (1486.6eV) y otro de Mg  $K\alpha$  (1253,6 eV). Los espectros se registraron usando una energía de paso de 30 eV, una fuente de rayos-X de 100 W y operando a una presión de  $10^{-9}$  mbar. Los valores de energía de enlace se referenciaron al pico C1s (284,5 eV) del carbono y el tratamiento de los espectros se realizó empleando el software CASA.

### 6.2.6. Espectroscopia Raman

La espectroscopia Raman permite obtener información sobre los modos de baja frecuencia generalmente vibratorios y rotatorios presentes en los sólidos catalíticos. Esta técnica se basa en analizar la dispersión de la luz que tiene lugar cuando los fotones interactúan con la nube electrónica de un enlace molecular. Para observar la dispersión Raman es necesario generar fotones empleando un láser de alta intensidad. Estos fotones al interactuar con la nube electrónica pueden ser dispersados de dos formas diferentes: elástica e inelástica (Figura 6.8).



**Figura 6.8.** Esquema simplificado del efecto Raman para un enlace Ru-N.

En primer lugar y de forma mayoritaria los fotones son dispersados sin cambiar su longitud de onda dando lugar a la dispersión elástica o de Rayleigh que no proporciona información relevante. En una segunda forma

de dispersión, los fotones dispersados sufren un cambio en longitud de onda dando lugar a la dispersión Raman que depende de la estructura química del enlace y, por tanto, del analito.

Los espectros Raman se registraron utilizando un equipo Renishaw Raman provisto de un microscopio Leika DMLM y un diodo laser HPNIR de 514 nm como fuente de excitación. Se realizaron varios escaneos RAMAN entre 100 y 2500  $\text{cm}^{-1}$  con una resolución de aproximadamente 4  $\text{cm}^{-1}$ .

#### **6.2.7. Espectroscopia infrarroja**

La espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier (FTIR, Fourier Transformed Infrared spectroscopy) se ha empleado en el capítulo 2 tanto para detectar compuestos orgánicos adsorbidos en la superficie del catalizador como para identificar el estado de oxidación la especie metálica soportada. Esta técnica se basa en la capacidad que tienen la mayor parte de las moléculas para absorber radiación en la región infrarroja dando lugar a una vibración molecular que permite identificar los enlaces químicos de la muestra.

Particularmente interesante es la detección del estado de oxidación de los centros metálicos del catalizador empleando monóxido de carbono (CO) como molécula sonda. El monóxido de carbono presenta una gran afinidad por los metales dando lugar a la formación de complejos carbonilados. La interacción de la molécula del CO con el centro metálico da lugar a un desplazamiento de la vibración del CO hacia diferente número de onda que permite identificar el metal y su estado de oxidación.

Las medidas de FTIR se han llevado a cabo sobre muestras puras compactadas en forma de pastilla con un peso de aproximadamente 10 mg. Se empleó un espectrómetro Thermo Nicolet 8700 equipado con un detector DTGS. Para los estudios de caracterización IR se empleó una celda diseñada en el Instituto de Tecnología Química que posibilita la realización de tratamientos “in-situ” a diferentes temperaturas (-176 °C a 500 °C) y en presencia de diferentes atmósferas a presiones diferentes desde  $10^{-5}$  mbar a 1 bar. Previamente, la muestra se evacuó a temperatura ambiente y en vacío  $10^{-6}$  mbar. Tras la evacuación la temperatura de la muestra se redujo hasta -176 °C y se dosificó CO en la celda de IR a presiones controladas de entre 0.1 mbar a 2 mbar hasta alcanzar la saturación en la monocapa de adsorción.

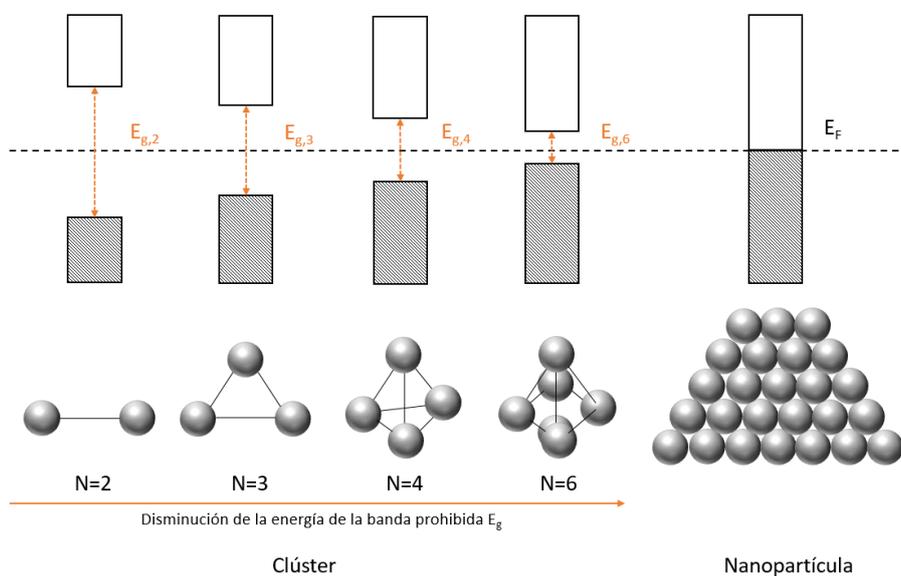
### **6.2.8. Espectroscopia de fluorescencia o emisión fluorescente**

Esta técnica se fundamenta en el mismo principio que la fluorescencia de rayos-X explicada en el punto 6.2 aunque utilizando radiación a longitud de onda mayor (comprendida entre 150 y 600 nm). La fluorescencia es un proceso de emisión en el cual las moléculas son excitadas por absorción de radiación electromagnética y al relajarse al estado basal liberan el exceso de energía en forma de fotones. Las dos principales ventajas de los métodos de fluorescencia sobre los de absorción son: 1) Una sensibilidad entre 1 y 3 órdenes de magnitud mayor, y; 2) Mayor intervalo de respuesta lineal.

No obstante, los métodos de fluorescencia se aplican menos que los de absorción ya que no todos los sistemas químicos son capaces de fluorescer y además el equipamiento necesario es mucho más costoso que el de la espectroscopia de absorción.

En nuestro caso, debido a las características típicas de los clústeres metálicos (particularmente la presencia de estados de energía discretos), la espectroscopia de emisión fluorescente se puede aprovechar para determinar la atomicidad del clúster.

Efectivamente, la discretización de los estados energéticos tiene como consecuencia la aparición de una banda ancha entre la banda de valencia y la de conducción denominada como “band gap”  $E_g$  similar a la que existe en las moléculas y esta es característica del número de átomos que conforman el clúster<sup>5-8</sup>. De forma gráfica se ha representado este fenómeno en la figura 6.9.



**Figura 6.9.** Representación gráfica de la evolución del “band gap” con la atomicidad del clúster.

A partir de la energía del “band gap”  $E_g$  y conociendo la energía de Fermi del metal ( $E_F$ ) es posible determinar la atomicidad empleando el modelo de Jellium<sup>9</sup> descrito en la ecuación 6.2:

$$E = E_F \cdot \frac{1}{N^{\frac{1}{3}}} \quad (\text{Ec. 6.2})$$

Donde:

E: Es la energía del “band gap”,  $E_g$ , a determinar

$E_F$ : Energía de Fermi del metal

N: Número de átomos del clúster

De este modo, la determinación de la energía  $E_g$  se puede conseguir mediante espectroscopia de fluorescencia aplicando la fórmula anterior (según el modelo de Jellium), y a partir de este dato se puede obtener la atómicidad de la partícula despejando en la ecuación.

En nuestro caso, para realizar los experimentos de fluorescencia se empleó un espectrofotómetro Photon Technology International LPS-220B configurado con una lámpara de Xenon de 75 W. Las muestras líquidas se caracterizaron usando cubetas de cuarzo con un paso óptico de 1 cm. Con objeto de determinar la energía  $E_g$  se realizó un barrido variando la longitud de onda en incrementos de 10 nm entre 150 y 600 nm, esto es en un rango de energía entre 8,266 eV y 2,066 eV.

### **6.2.9. Espectroscopia UV-VIS**

Esta técnica se basa en la capacidad de algunos compuestos orgánicos y materiales para absorber radiación en la zona del espectro ultravioleta – visible que comprende longitudes de onda entre 190 y 800 nm. Al irradiar la muestra parte de esta energía es absorbida por los electrones de la banda de valencia que promocionan a un estado energético superior provocando una atenuación en la intensidad del haz incidente. Esta atenuación se define mediante una magnitud denominada transmitancia, T (Ec 6.3):

$$T = \frac{I}{I_0} \quad (\text{Ec. 6.3})$$

Donde:

I: Intensidad de la luz que viene de la muestra

I<sub>0</sub>: Intensidad de la radiación incidente

La transmitancia se puede referir a la cantidad de luz absorbida, absorbancia (A), empleando la ecuación 6.4:

$$A = -\log_{10} T \quad (\text{Ec. 6.4})$$

A su vez, la absorbancia se relaciona linealmente con la concentración del analito a través de la ley de Lambert-Beer (Ec 6.5):

$$A = \epsilon \cdot L \cdot c \quad (\text{Ec. 6.5})$$

Dónde:

A: Absorbancia

$\epsilon$ : coeficiente de absorptividad molar

L: Camino óptico

c: concentración de la especie absorbente

Esta técnica se ha empleado en la presente tesis para estudiar:

- 1) Muestras líquidas con objeto de observar la complejación y deposición de los precursores metálicos sobre los distintos soportes. Para ello se extrajeron diferentes alícuotas durante la incorporación

del material que se midieron en cubetas de cuarzo con un paso óptico de 1 cm en un espectrofotómetro Cary 50.

- 2) Muestras sólidas para identificar las especies metálicas superficiales aplicando el modo de reflectancia difusa en un equipo Cary 5000 con una celda praying Mantis de Harrick utilizando BaSO<sub>4</sub> como referencia.

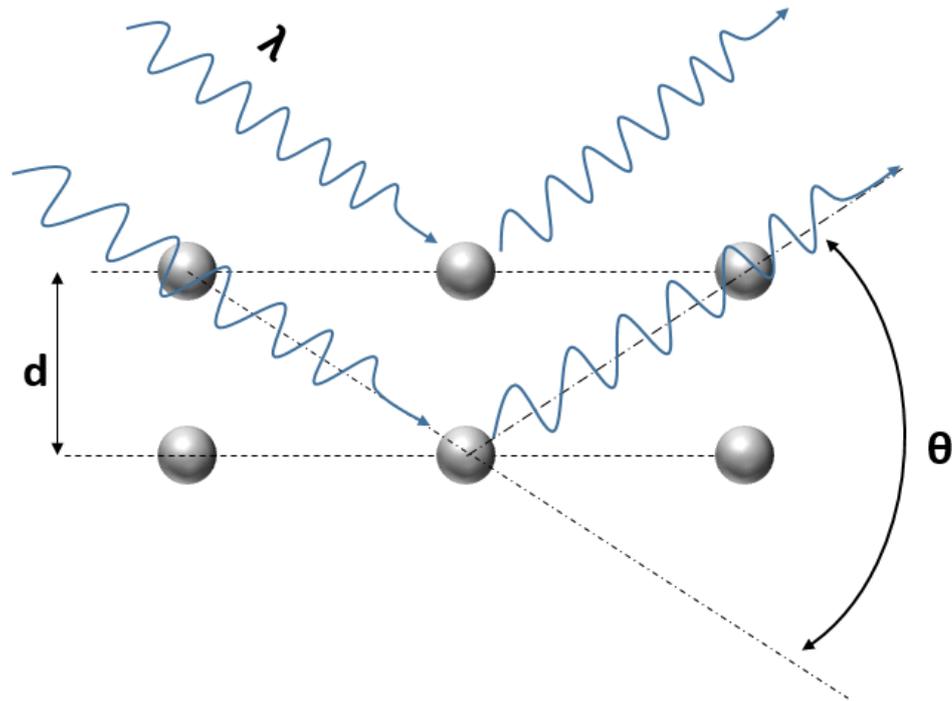
### 6.3. Caracterización del soporte

#### 6.3.1. Difracción de rayos-X

La difracción de rayos-X (XRD, X-Ray Diffraction) permite determinar la estructura y composición másica de los catalizadores que presentan estructuras cristalinas siendo especialmente útil para determinar la correcta síntesis de materiales, así como estudiar su evolución bajo las condiciones de reacción o tratamientos térmicos. Aplicando la ley de Bragg<sup>10</sup> (Ec. 6.6) se pueden identificar planos específicos como picos en los espectros de difracción de rayos-X a diferentes posiciones angulares  $2\theta$ .

$$\sin(\theta) = \frac{n\lambda}{2d} \quad (\text{Ec. 6.6})$$

De forma gráfica los parámetros de la ley de Bragg se muestran en la figura 6.10:



**Figura 6.10.** Representación gráfica de los parámetros de la Ley de Bragg.

Donde:

$\lambda$ : Longitud de onda de los rayos-X.

$\theta$ : Ángulo de difracción.

$d$ : Distancia interplanar del cristal

La clasificación de esta técnica como una técnica enfocada a la caracterización del soporte radica en sus limitaciones. En primer lugar, solo puede detectar fases cristalinas restringiendo su uso cuando el material presenta fases amorfas o altamente dispersas con tamaño de cristal reducido y, en segundo lugar, debida a la baja sensibilidad es necesario tener un porcentaje en peso relativamente alto de la fase cristalina para poder detectarla algo poco común durante el desarrollo de esta tesis.

Las medidas de XRD de los catalizadores se han realizado con un difractómetro Phillips X'pert PW3719 de geometría Bragg-Brentano empleando un polarizador de grafito y rendijas automáticas manteniendo la superficie de barrido constante de 14 mm con un portamuestras giratorio. Para medir las muestras se usó el método de polvo cristalino y radiación  $K\alpha$  de cobre con una potencia de excitación de 2KW y un intervalo de barrido de 10 a 90 °.

### **6.3.2. Análisis textural**

Las características texturales de los catalizadores heterogéneos tienen gran importancia en su actividad catalítica. En efecto, el área específica de los catalizadores, entre 1 y 1000 m<sup>2</sup>/g<sup>11</sup>, tiene gran influencia en la dispersión de las especies depositadas afectando su tamaño final, capacidad de sinterización, etc. Al mismo tiempo, estos catalizadores generalmente porosos presentan una distribución de tamaño de poro compleja que puede influir en la difusión de los reactivos o los productos

disminuyendo la actividad catalítica o incluso impedirle al reducir el número total de centros activos disponibles. En este contexto, el tamaño de poro se puede agrupar en función de su diámetro,  $d$ , en tres grupos<sup>12</sup>: microporos ( $d < 2$  nm), mesoporos ( $2 < d < 50$  nm) y macroporos ( $d > 50$  nm).

La técnica empleada en este trabajo para determinar las características texturales ha sido la medida de isothermas de adsorción-desorción de nitrógeno<sup>13</sup>. Estas isothermas han sido clasificadas mediante la IUPAC en seis tipos<sup>14</sup> de los cuales solo cuatro son comúnmente observados en catalizadores heterogéneos. Aunque existen muchos modelos de análisis de la adsorción de nitrógeno<sup>15,16</sup>, el modelo BET<sup>17</sup> (Brunauer, Emmet y Teller) es el que se ha elegido para la determinación de la superficie específica. Este modelo se basa en la hipótesis de que las moléculas se adsorben principalmente en una única capa sobre la superficie del material, que se considera uniforme y no porosa, sin que haya interacciones entre las moléculas vecinas de adsorbato. Bajo esta hipótesis, conociendo el número de moléculas adsorbidas y su tamaño, es posible determinar la superficie de la monocapa que será igual a la de la del material estudiado. La ecuación que rige el comportamiento del modelo B.E.T. se expone a continuación (Ec. 6.7 y 6.8):

$$\frac{P}{V \cdot (P_0 - P)} = \frac{1}{V_m \cdot C} + \frac{(C-1) \cdot P}{V_m \cdot C \cdot P_0} \quad (\text{Ec. 6.7})$$

$$C = A \cdot \exp \frac{E_1 - E_L}{R \cdot T} \quad (\text{Ec 6.8})$$

Donde:

$P_0$ : Presión de saturación del adsorbato

P: Presión en el equilibrio

V: Volumen de gas adsorbido a la presión P

$V_m$ : Volumen correspondiente a la monocapa

C: Constante definida a partir de la ec. 6.2

A: Constante que incluye factores cinéticos

$E_1$ : Calor medio de adsorción de la primera capa

$E_L$ : Calor de licuefacción del adsorbato

R: constante universal de los gases ideales

T: Temperatura

Aunque la ecuación 6.2 parezca compleja los valores de C y  $V_m$  se pueden obtener experimentalmente representando  $P/V(P_0-P)$  frente a  $P/P_0$  ya que existe una relación lineal entre los mismos dando lugar a una recta cuya pendiente se corresponde con  $V_m$  y su ordenada en el origen con el valor de C.

Una vez determinado estos valores, el área superficial,  $A_s$ , se puede calcular a partir de la ecuación 6.9 descrita a continuación:

$$A_s = \frac{V}{22414} \cdot N_A \cdot \sigma \quad (\text{Ec. 6.9})$$

Siendo  $N_A$  el número de Avogadro y  $\sigma$   $0,162 \text{ nm}^2$  correspondiente a la superficie que ocupa una molécula de nitrógeno. El modelo BET se usó en

conjunto con los modelos t-plot<sup>18</sup> y BJH<sup>19</sup> (Barrer, Joiyner and Halenda) para estudiar la microporosidad y mesoporosidad respectivamente<sup>20</sup>.

La determinación de las isothermas de adsorción-desorción se ha llevado a cabo empleando el equipo ASAP 2420 (Accelerated Surface Area and Porosimetry System) con nitrógeno como adsorbato a una temperatura de -195,79 °C. Las muestras fueron pre-tratadas a 150 °C en vacío durante 12 h para limpiar la superficie del sólido y eliminar el agua.

### **6.3.3. Análisis termogravimétrico**

El análisis termogravimétrico (TGA, Thermogravimetric Analysis) consiste en registrar la variación de peso de una muestra mientras sufre un proceso de térmico (calentamiento, enfriamiento o incluso a temperatura constante) en una determinada atmósfera. Esto permite detectar tanto fenómenos físicos (absorción, adsorción, desorción, cambios de fase, etc.) como químicos (oxidación, reducción, descomposiciones térmicas, etc.). En la mayoría de los casos también se realiza conjuntamente a un análisis térmico diferencial (DTA; Differential Thermal Analysis) que proporciona información sobre la termodinámica de la reacción que tiene lugar durante el cambio de masa indicando si es debido a una reacción exotérmica o endotérmica.

En esta tesis, el TGA se ha empleado con dos fines diferentes. Por un lado, se han llevado a cabo análisis TGA-DTA en atmósfera de aire para la determinación de la cantidad de materia orgánica adsorbida en la superficie

del catalizador y su temperatura de descomposición. Por otro lado, se realizaron análisis TGA-DTA en atmósfera de nitrógeno para estudiar las etapas involucradas en el proceso de pirólisis detallado en el capítulo. Tanto los análisis TGA como DTG se han llevado a cabo empleando un analizador NETZSCH STA 449 F3 Jupiter.

#### **6.3.4. Análisis Elemental**

El análisis elemental (EA, Elemental Analysis) es una técnica que permite determinar la composición de carbono, hidrógeno, nitrógeno y en la mayoría de los casos azufre de una muestra. Esto se consigue mediante la combustión de la muestra a altas temperaturas ( $> 1200\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) lo cual genera los óxidos de los correspondientes elementos que pueden ser separados y cuantificados empleando un patrón de referencia. A partir de las masas de los diferentes óxidos y las estequiometrias de las reacciones de combustión, es posible calcular la cantidad de los elementos que han dado lugar a estos óxidos tras la combustión.

Esta técnica se ha empleado en este trabajo para la determinación de la cantidad de nitrógeno de las muestras mediante un analizador Fisons EA-1108 utilizando sulfanilamida como patrón referencia.

#### **6.3.5. Resonancia magnética nuclear de sólidos**

La espectroscopia de resonancia magnética nuclear (NMR, Nuclear Magnetic Resonance) es más conocida por su aplicación con muestras líquidas, pero usando el modo de rotación en ángulo mágico (MAS, Magic

Angle Spinning) se puede emplear para muestra sólidas. En particular, en la presente tesis doctoral se ha empleado el modo de rotación en ángulo mágico con polarización cruzada (CP, Cross Polarization) de carbono ( $^{13}\text{C}$  CP MAS) para identificar la estructura del biopolímero, quitosán, y determinar su evolución bajo las condiciones síntesis y reacción.

Los espectros de resonancia magnética nuclear de  $\text{C}^{13}$  se han adquirido con un espectrómetro Bruker AVIII HD 400 WB a temperatura ambiente empleando una sonda de alta velocidad Bruker BL7 y rotores de óxido de zirconio de 7mm de diámetro. La muestra se hizo girar al ángulo mágico a una frecuencia de 5 kHz. Los espectros de CP-MAS NMR se registraron con desacoplamiento de protón aplicando pulsos de  $90^\circ$  con una duración 5  $\mu\text{s}$  a intervalos de 3 segundos

## **6.4. Determinación de los reactivos y productos de la reacción**

### ***6.4.1. Cromatografía de gases***

La cromatografía se basa en el concepto de que una sustancia que se encuentre en una mezcla de dos disolventes inmiscibles en equilibrio se solubilizará de forma parcial en ambos disolventes. La concentración de la sustancia en cada disolvente dependerá de la afinidad de la sustancia para interactuar con el mismo dando lugar a una solubilidad diferencial.

Aplicado al caso particular de la cromatografía de gases, el analito se volatiliza en un inyector y es arrastrado mediante un gas inerte, fase móvil, a través de la columna cromatográfica. Esta columna está típicamente

recubierta en su interior por un polímero, fase estacionaria, que interactuará con el analito dando lugar a una retención diferencial que será mayor cuanto más alta sea la afinidad del analito por la fase estacionaria permitiendo separarlo de la matriz por su tiempo de retención. Las propiedades de la fase estacionaria como por ejemplo su polaridad o quiralidad se eligen en función del tipo de compuestos que se quiere separar. Por último, al final de la columna se encuentra un detector que permite determinar cuándo sale cada analito separado previamente en la columna y, además posibilita su cuantificación.

En esta tesis, la cromatografía de gases ha sido una técnica esencial para determinar el comportamiento catalítico de los sólidos estudiados, empleándose para obtener información de la evolución cinética de los diferentes compuestos de la reacción orgánica, esto es: conversión, rendimiento, selectividad, etc. Se ha usado un cromatógrafo de gases Varian 3900 equipado con un detector FID y una columna HP-5 (compuesta por 5% de fenil y 95% polimetilsiloxano) de dimensiones 30 m, 0,25 mm x 0,25  $\mu\text{m}$ .

Con objeto de cuantificar las muestras se ha usado en todos los casos un calibrado mediante patrón interno. Esto permite mediante la aplicación de un factor denominado factor de respuesta relativo (FRR) establecer una relación entre el área y la cantidad de patrón, inerte en las condiciones de reacción, con el área y la cantidad de los diferentes analitos (reactivos y productos). El cálculo del factor de respuesta se realiza representando el cociente entre el área de analito ( $A_{\text{analito}}$ ) y del patrón interno ( $A_{\text{patrón}}$ ) frente

al cociente de la masa de analito ( $m_{\text{analito}}$ ) y el patrón interno ( $m_{\text{patrón}}$ ) (Figura 6.11), la pendiente de la recta es el factor de respuesta entre el analito y el patrón interno.

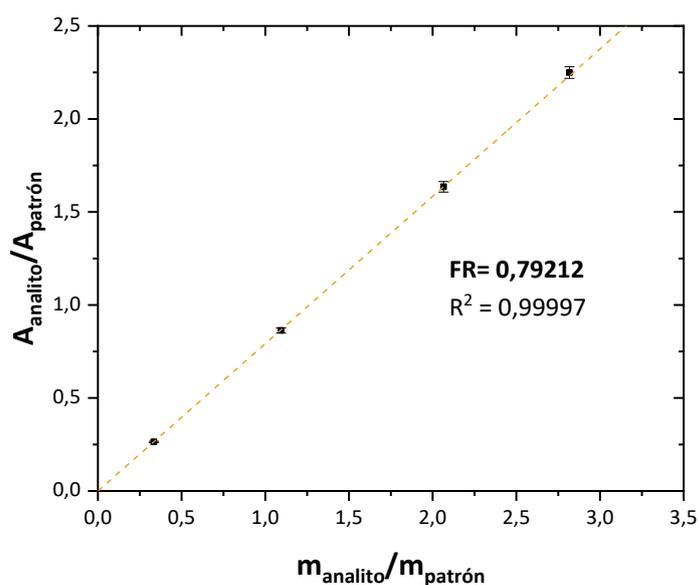


Figura 6.11. Representación gráfica del factor de respuesta (FR).

Una vez determinado el factor de respuesta la cantidad de analito se puede calcular mediante la ecuación 6.11:

$$m_{\text{analito}} = \frac{A_{\text{analito}}}{A_{\text{patrón}}} \cdot \frac{m_{\text{patrón}}}{\text{FRR}} \quad (\text{Ec. 6.11})$$

#### 6.4.2. Cromatografía de gases-masas

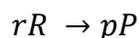
Con objeto de identificar los productos y subproductos generados durante la reacción se ha empleado un cromatógrafo de gases acoplado a un espectrómetro de masas que permite determinar los patrones de

fragmentación de cada uno de los componentes de la matriz, así como el analito. Estos patrones de fragmentación son únicos para cada compuesto orgánico y mediante su comparación con los recogidos en diferentes bibliotecas posibilita la identificación unívoca de los compuestos.

Para realizar la identificación de los compuestos se ha empleado un equipo Agilent 6890N 800 con una columna capilar HP-5 de las mismas dimensiones que en el apartado anterior acoplado a un espectrómetro de masas de cuadrupolo Agilent 5973N.

### 6.5. Cálculos de la actividad catalítica

Empleando los factores de respuesta de cromatografía de gases se puede definir para cada muestra analizada a un tiempo de reacción  $t$ , la conversión de reactivo ( $\alpha$ ), el rendimiento al producto ( $R$ ) y la selectividad ( $S$ ). Suponiendo una reacción ejemplo (Esquema 6.1) empleando las ecuaciones 6.12, 6.13 y 6.14 respectivamente.



**Esquema 6.1.** Esquema ejemplo de reacción donde  $r$  moles de reactivo ( $R$ ) se convierten en  $p$  moles de producto ( $P$ ).

Los variables  $\alpha$ ,  $R$  y  $S$  se pueden calcular como:

$$\alpha_{r,t}(\%) = \frac{n_{r,0} - n_{r,t}}{n_{r,0}} \quad (\text{Ec. 6.12})$$

$$R_{p,t}(\%) = \frac{n_{p,t}}{n_{r,0}} \quad (\text{Ec. 6.13})$$

$$S_{p,t}(\%) = \frac{Y_{p,t}}{\alpha_{r,0}} \cdot 100 \quad (\text{Ec. 6.14})$$

Donde:

$n_{r,0}$ : moles de reactivo iniciales

$n_{r,t}$ : moles de reactivo no convertidos a un tiempo t

$n_{p,t}$ : moles de producto formados a un tiempo t

$\alpha_{r,t}$ : conversión para el reactivo r a un tiempo t

$Y_{r,t}$ : rendimiento para el producto p a un tiempo t

$S_{r,t}$ : selectividad al producto p a un tiempo t

Estos parámetros, aunque valiosos desde el punto de vista químico no representan la actividad catalítica puesto que son independientes de la cantidad de catalizador presente en el reactor. Con objeto de solucionar esto Boudart<sup>21</sup> definió dos nuevos parámetros que permiten cuantificar y, además, comparar la actividad catalítica de catalizadores distintos.

El primer parámetro es el TON (Turnover number) y da una idea del número de ciclos catalíticos que es capaz de realizar el centro metálico antes de desactivarse por completo lo que puede relacionarse con su estabilidad. El TON no tiene unidades y se define como:

$$\text{TON} = \frac{n_{p,t}}{n_m} \quad (\text{Ec. 6.15})$$

Donde:

$n_m$ : moles de metal activo

Aunque el TON se puede calcular para cualquier tiempo de reacción, solo tiene valor informativo si se calcula una vez la reacción ha sido finalizada.

El segundo parámetro es el TOF (Turnover frequency) que representa la velocidad a la cual el centro metálico es capaz de realizar los ciclos catalíticos proporcionando una representación de la actividad intrínseca del centro metálico. Se define como:

$$\text{TOF} = \frac{r_0}{n_m} \quad (\text{Ec. 6.16})$$

Donde:

$r_0$ : es la velocidad inicial de formación del producto deseado, comúnmente en mmol/h, calculada a conversiones menores del 20%.

### 6.6. Referencias:

1. Ravel, B. & Newville, M. ATHENA, ARTEMIS, HEPHAESTUS: Data analysis for X-ray absorption spectroscopy using IFEFFIT. in *Journal of Synchrotron Radiation* vol. 12 537–541 (International Union of Crystallography, 2005).
2. Robinson, D. K. & Bevington, P. R. *Sample Programs for Data Reduction and Error Analysis for the Physical Sciences*. (McGraw-Hill, 1992).

3. Newville, M. EXAFS analysis using FEFF and FEFFIT. *J. Synchrotron Radiat.* **8**, 96–100 (2001).
4. Newville, M. Larch: An Analysis Package for XAFS and Related Spectroscopies. *J. Phys. Conf. Ser.* **430**, 12007 (2013).
5. Holzapfel, X. *et al.* Determination of Mean Cluster Sizes by Fluorescence Detection upon Site-Specific Photoexcitation. *J. Phys. Chem. A* **124**, 5352–5358 (2020).
6. Clemenger, K. Ellipsoidal shell structure in free-electron metal clusters. *Phys. Rev. B* **32**, 1359–1362 (1985).
7. de Heer, W. A. The physics of simple metal clusters: experimental aspects and simple models. *Rev. Mod. Phys.* **65**, 611–676 (1993).
8. Zheng, J., Zhang, C. & Dickson, R. M. Highly Fluorescent, Water-Soluble, Size-Tunable Gold Quantum Dots. *Phys. Rev. Lett.* **93**, 77402 (2004).
9. Brack, M. The physics of simple metal clusters: self-consistent jellium model and semiclassical approaches. *Rev. Mod. Phys.* **65**, 677–732 (1993).
10. Bragg, W. H. & Bragg, W. L. The reflection of X-rays by crystals. *Proc. R. Soc. London. Ser. A, Contain. Pap. a Math. Phys. Character* **88**, 428–438 (1913).

11. Thomas, J. M. & Thomas, W. J. *Principles and practice of heterogeneous catalysis*. (John Wiley & Sons, 2014).
12. Sing, K. S. W. & Schth, F. Definitions, Terminology, and Classification of Pore Structures. in *Handbook of Porous Solids* 24–33 (Wiley-VCH Verlag GmbH, 2002).
13. Pikunic, J., Lastoskie, C. M. & Gubbins, K. E. Molecular Modeling of Adsorption from the Gas Phase. in *Handbook of Porous Solids* 182–236 (Wiley-VCH Verlag GmbH, 2002).
14. Rouquerol, F., Rouquerol, J. & Sing, K. S. W. The Experimental Approach. *Handbook of Porous Solids* 236–275 (2002)
15. Langmuir, I. The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum. *J. Am. Chem. Soc.* **40**, 1361–1403 (1918).
16. Horváth, G. & kawazoe, K. Method for the calculation of effective pore size distribution in molecular sieve carbon. *J. Chem. Eng. Japan* **16**, 470–475 (1983).
17. Brunauer, S., Emmett, P. H. & Teller, E. Adsorption of Gases in Multimolecular Layers. *J. Am. Chem. Soc.* **60**, 309–319 (1938).
18. LIPPENS, B. Studies on pore systems in catalysts V. The t method. *J. Catal.* **4**, 319–323 (1965).

19. Barrett, E. P., Joyner, L. G. & Halenda, P. P. The Determination of Pore Volume and Area Distributions in Porous Substances. I. Computations from Nitrogen Isotherms. *J. Am. Chem. Soc.* **73**, 373–380 (1951).
20. Leofanti, G., Padovan, M., Tozzola, G. & Venturelli, B. Surface area and pore texture of catalysts. *Catal. Today* **41**, 207–219 (1998).
21. Boudart, M., Aldag, A., Benson, J. E., Dougharty, N. A. & Girvin Harkins, C. On the specific activity of platinum catalysts. *J. Catal.* **6**, 92–99 (1966).

# **Capítulo 7**

## **Conclusiones generales**



Se exponen las conclusiones más notables de la presente tesis doctoral:

**Capítulo 3:**

- I. Se ha determinado que el catalizador de 0,05%Pd(OH)<sub>2</sub>/m-ZrO<sub>2</sub> muestra la mejor actividad catalítica en la reacción de homoacoplamiento de benzoato de metilo de entre todos los catalizadores ensayados.
- II. Estudios de espectroscopia infrarroja de adsorción de CO han permitido determinar que la especie activa en la reacción de homoacoplamiento de benzoato de metilo en ausencia de disolvente en los catalizadores de paladio soportado son especies de Pd metálico con cierta densidad de carga positiva (Pd<sup>δ+</sup>). Estas especies se estabilizan preferentemente en un soporte tipo m-ZrO<sub>2</sub>.
- III. Ciclos de vacío-nitrógeno tiene un efecto promotor en la actividad catalítica del catalizador 5%Pd(OH)<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub> en la reacción de homoacoplamiento de benzoato de metilo. En estas condiciones mediante HAADF-STEM se ha observado una reducción del tamaño de partícula de 2,1 nm a 1,8 nm.
- IV. Se ha podido determinar la presencia de clústers de Pd en el catalizador 0,05%Pd(OH)<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub> mediante la combinación de técnicas espectroscópicas de reflectancia difusa y fotoluminiscencia en la zona UV-VIS analizando la desactivación de la fluorescencia asociada a los fenómenos de transferencia de carga soporte-metal.

- V. Mediante un examen de las condiciones de reacción se ha determinado que la actividad catalítica en la reacción de homoacoplamiento de benzoato de metilo usando un catalizador  $0,05\%Pd(OH)_2/TiO_2$  se puede mejorar notablemente borboteando oxígeno directamente en el medio de reacción.
- VI. Empleando ICP-AES se ha determinado que no hay lixiviación de las especies de Pd en las condiciones de reacción permitiendo el reuso del catalizador.

#### Capítulo 4:

- VII. Se ha conseguido preparar un catalizador con una componente homogénea-heterogénea de Ru que presenta alta actividad y regioselectividad en la reacción de hidroformilación de 1-hexeno empleando un material compuesto de quitosán-sílica como sustituto de los ligandos orgánicos.
- VIII. Se ha comprobado que bajo las condiciones de reacción tiene lugar la lixiviación del metal en el catalizador  $0,5\%Ru_3(CO)_{12}/Ch@SiO_2$ , y que estas especies lixiviadas presentan propiedades catalíticas.
- IX. Ensayos catalíticos comparando la mezcla física  $Ru_3(CO)_{12} + Ch/SiO_2$  con el catalizador  $0,5\%Ru_3(CO)_{12}/Ch@SiO_2$  ponen de manifiesto un efecto sinérgico entre el soporte y el metal siendo responsable de la actividad catalítica.

**X.** Se ha determinado que el soporte puede ser separado y reutilizado sin que su estructura sufra ninguna modificación actuando como un ligando recuperable.

### **Capítulo 5:**

- XI.** Se ha conseguido desarrollar un catalizador heterogéneo robusto empleando rutenio como centro activo, siendo este catalizador competitivo con los homólogos de rodio usados a escala industrial.
- XII.** Se ha optimizado la síntesis del catalizador estudiando diferentes ligandos orgánicos y biopolímeros donde los mejores resultados catalíticos han sido obtenidos empleando alginato amónico como fuente de nitrógeno.
- XIII.** Se ha comprobado que la capacidad reductora de los alcoholes empleados en la síntesis del catalizador modifica la naturaleza de los centros activos del catalizador, repercutiendo por tanto en su actividad catalítica.
- XIV.** Estudios HAADF-STEM de alta resolución han permitido determinar la presencia de diferentes tipos de centros metálicos, tales como átomos aislados, clústeres y nano partículas de Ru. La proporción de estas especies depende de la carga metálica, tal que a bajas cargas de Ru (0,0125%Ru) predomina la presencia de átomos aislados.

- XV.** Combinando estudios HAADF-STEM de alta resolución con resultados de actividad intrínseca han permitido identificar a los átomos aislados como la especie más activa.
- XVI.** Mediante análisis de absorción de rayos-X se ha determinado que las especies metálicas se caracterizan por un alto desorden, baja atomicidad y un estado de oxidación +1,5, lo cual ha sido confirmado mediante espectroscopia fotoelectrónica de rayos-X y parece deberse a la presencia de especies nitrógeno interaccionando con el rutenio.
- XVII.** La presencia de nitrógeno, confiere estabilidad al catalizador, pudiendo ser reusado más de tres veces con apenas pérdida en la actividad catalítica. Se ha corroborado que el catalizador puede ser usado en modo de operación continuo durante más de 96 h.
- XVIII.** La presencia de nitrógeno modifica las propiedades electrónicas del rutenio, favoreciendo la reacción de hidroformilación.
- XIX.** El estudio de diferentes sustratos indica que el catalizador 0,2%Ru@NC es capaz de hidroformilar el enlace terminal de forma selectiva de olefinas lineales de diferente tamaño de cadena con alta regioselectividad.

# **Glosario de abreviaturas**



**Abreviatura    Significado**

<b>A.E.</b>	<b>Análisis elemental</b>
<b>AB</b>	<b>Ácido benzoico</b>
<b>acac</b>	<b>acetilacetato</b>
<b>ATD</b>	<b>Análisis térmico diferencial</b>
<b>ATG</b>	<b>Análisis termogravimétrico</b>
<b>BaA</b>	<b>Alginato de bario</b>
<b>BDDM</b>	<b>Bifenil dicarboxilato de dimetilo</b>
<b>BE</b>	<b>Binding energy (XPS) Energía de enlace</b>
<b>BM</b>	<b>Benzoato de metilo</b>
<b>ButOH</b>	<b>1-butanol</b>
<b>C</b>	<b>Conversión</b>
<b>CaA</b>	<b>Alginato cálcico</b>

<b>CG</b>	Cromatografía de gases
<b>Ch</b>	Quitosán Chitosan
<b>Ciclos VN</b>	Ciclos Vacío-Nitrógeno
<b>CP-MAS</b>	Cross Polarization - Magic Angle Spinning Polarización cruzada – rotación en ángulo mágico
<b>DDA</b>	Degree of deacetylation Grado de desacetilación
<b>DFT</b>	Density functional theory Teoría del funcional de densidad
<b>EDX</b>	Energy dispersive X-ray spectroscopy Espectroscopia de rayos-X por energía dispersiva
<b>E<sub>g</sub></b>	Band gap energy Energía de la banda prohibida
<b>EtOH</b>	Etanol
<b>EXAFS</b>	Extended X-ray absorption fine structure Región de estructura fina de absorción de rayos-X extendida
<b>Fen</b>	1,10-fenantrolina
<b>FID</b>	Flame ionization detector Detector de ionización por llama
<b>Fosf</b>	1,2-bis(difenilfosfino)etano

<b>FosfN</b>	diclorobis(2-(difenilfosfino)etilamino)
<b>FRX</b>	<b>X-ray fluorescence</b> Fluorescencia de rayos-X
<b>FTIR</b>	<b>Fourier transformed infrared spectroscopy</b> Espectroscopia de infrarrojos por transformada de Fourier
<b>GC-MS</b>	<b>Gas chromatography – Mass spectroscopy</b> Cromatografía de gases acoplada a un espectrómetro de masas
<b>HA</b>	Ácido algínico
<b>HAADF</b>	<b>High angle annular dark field</b> Detector anular de campo oscuro
<b>HexOH</b>	1-hexanol
<b>HOMO</b>	<b>Higher occupied molecular orbital</b> Orbital molecular más alto ocupado
<b>ICP-AES</b>	<b>Inductively coupled plasma - atomic emission spectroscopy</b> Espectroscopia de emisión atómica de plasma acoplado por inducción
<b>IR</b>	<b>Infrared</b> Infrarrojo
<b>LUMO</b>	<b>Lowest unoccupied molecular orbital</b> Orbital molecular más bajo vacío
<b>M</b>	<b>Metal</b> ( i.e. Pd, Au, Ru, ...)

<b>MOF</b>	<b>Metal-Organic Frameworks</b> Estructuras metal-orgánicas
<b>MO<sub>x</sub></b>	Óxido metálico
<b>NaA</b>	Alginato sódico
<b>NH<sub>4</sub>A</b>	Alginato amónico
<b>NMP</b>	<b>N-metil</b> pirrolidona
<b>P</b>	Presión
<b>PAMAM</b>	<b>Poly-amido-amine</b> Poliamidoamina
<b>PEEK</b>	<b>Poly ether ketone</b> Poliéter éter cetona
<b>PPI</b>	<b>Poly-propylene-imine</b> Polipropileneimina
<b>P<sub>x</sub></b>	Presión parcial del componente <b>x</b>
<b>R</b>	Rendimiento
<b>RDF</b>	<b>Radial distribution function</b> Función de distribución radial
<b>RMN/NMR</b>	<b>Resonancia magnética nuclear</b> <b>Nuclear magnetic resonance</b>

<b>S</b>	<b>Selectividad</b>
<b>SAC</b>	<b>Single atom catalyst</b> Catalizadores de átomos aislados
<b>SA<sub>eq</sub></b>	<b>Single atom equivalent</b> Átomos aislados equivalentes
<b>SHOP</b>	<b>Shell Higher Olefin Process</b>
<b>SMSI</b>	<b>Strong metal support interaction</b> Interacción fuerte metal soporte
<b>STEM</b>	<b>Scanning transmission electron microscopy</b> Microscopía electrónica de transmisión y barrido
<b>Syngas</b>	<b>Synthesis gas</b> Gas de síntesis
<b>T</b>	<b>Temperatura</b>
<b>TartA</b>	<b>Ácido tartárico</b>
<b>TOF</b>	<b>Turnover frequency</b>
<b>TON</b>	<b>Turnover number</b>
<b>UV</b>	<b>Ultravioleta</b>
<b>XANES</b>	<b>X-ray absorption near edge structure</b> Espectroscopia de borde de absorción

<b>XAS</b>	<b>X-ray absorption spectroscopy</b> Espectroscopia de absorción de rayos-X
<b>XPS</b>	<b>X-ray photoelectron spectroscopy</b> Espectroscopia fotoelectrónica de rayos-X

## Resumen

De forma general, el trabajo realizado durante la presente tesis doctoral se ha enfocado al diseño y optimización de catalizadores heterogéneos basados en Pd y Ru soportado sobre óxidos metálicos y materiales carbonosos. A fin de optimizar los catalizadores se han relacionado los ensayos catalíticos con las propiedades físico-químicas de los materiales mediante diferentes técnicas (XPS, HAADF-STEM, Fotoluminiscencia, IR, ...) siguiendo un proceso iterativo de ensayo-caracterización-optimización. En concreto, la presente tesis doctoral se puede dividir en dos partes en función de las reacciones estudiadas:

1. Durante la primera parte, capítulo 3, se han preparado catalizadores basados en Au, Pd y Pd(OH)<sub>2</sub> soportado sobre diferentes óxidos metálicos con objeto de realizar el homoacoplamiento oxidativo de benzoato de metilo en ausencia de disolvente y empleando oxígeno como único agente oxidante. Se ha conseguido identificar la especie activa como clústeres de Pd mediante el empleo de espectroscopia de infrarrojo de adsorción de CO y fotoluminiscencia. Con este conocimiento se ha podido diseñar un pre-tratamiento de activación específico para maximizar la actividad catalítica con el cual se ha logrado obtener un rendimiento catalítico similar al del catalizador homogéneo de Pd(OAc)<sub>2</sub>.

2. En la segunda parte de la tesis, se ha estudiado la hidroformilación de 1-hexeno empleando catalizadores alternativos basados en Ru. En

particular, durante el capítulo 4 se han desarrollado catalizadores de Ru soportados sobre una matriz orgánica-inorgánica compuesta por un biopolímero natural, quitosán, y SiO<sub>2</sub> detectándose un efecto sinérgico entre las especies lixiviadas de Ru (TON > 3000, TOF > 550 h<sup>-1</sup>) y los grupos funcionales del quitosán que ha sido estudiado mediante espectroscopia de absorción de rayos-X.

Finalmente, el objetivo del capítulo 5 ha sido estabilizar las especies de Ru mediante un tratamiento térmico de pirólisis. Empleando un biopolímero natural se ha conseguido diseñar un catalizador estable, capaz de hidroformilar selectivamente el enlace terminal de olefinas de diferente tamaño de cadena con alta regioselectividad (S > 90%) que puede ser reusado. Gracias al uso de técnicas espectroscópicas avanzadas se ha podido relacionar la actividad intrínseca de las especies de Ru soportadas identificándose a los átomos aislados de Ru como los más activos (TOF > 12.000 h<sup>-1</sup>).

## **Abstract**

This doctoral thesis has focused on the design and optimization of heterogeneous Pd and Ru catalysts supported on metallic oxides and carbon materials. In order to optimize the catalysts a relationship has been established between the observed reaction kinetics and the physico-chemical properties of the materials by means of different characterization techniques (XPS, HAADF-STEM, photoluminescence, IR ...) following an iterative kinetic test-characterization-optimization process. In particular, this thesis can be divided in two different parts depending on the reaction studied:

1. In chapter 3, different catalysts based on Au, Pd and Pd(OH)<sub>2</sub> supported on a variety of mixed oxides have been prepared with the aim of performing the oxidative homocoupling of methyl benzoate in absence of solvent with molecular oxygen as the only oxidising agent. In this case, Pd clusters have been identified as the active species by means of photoluminescence and infrared spectroscopy using CO as probe molecule. After identifying the active species, a specific activation pre-treatment could be designed in order to maximize the catalytic activity which is on par with the homogeneous Pd(OAc)<sub>2</sub> counterpart.

2. In the next chapter (Chapter 4), the hydroformylation of 1-hexene using alternative Ru based catalysts was studied. In particular, a series of hybrid organic-inorganic Ru catalysts composed of a natural biopolymer,

chitosan, and SiO<sub>2</sub> were developed which showed an interesting synergistic effect between the leached species of Ru and the functional groups of chitosan. This effect was studied by X-ray absorption spectroscopy. The catalyst showed a high activity (TON > 3000 and TOF > 550 h<sup>-1</sup>) as well as a high regioselectivity towards formation of lineal aldehyde (S > 95%).

**3.** Finally, the objective of chapter 5 was to go one step further trying to stabilize the Ru species observed in previous chapter by means of a pyrolytic thermal treatment. Thus, with the aid of a natural biopolymer and a carbonaceous support the goal of designing a reusable and stable catalyst, able to selectively catalyze the hydroformylation of terminal olefins with variable chain length and high regioselectivity (S > 90%) towards the lineal aldehyde was successfully achieved. In this case, the intrinsic activity of the different Ru supported entities was studied by advanced spectroscopy techniques allowing the identification of isolated single Ru atoms as the most active catalytic centers (TOF > 12000 h<sup>-1</sup>)

## Resum

En general, el treball realitzat durant la present tesi doctoral s'ha centrat en l'optimització de catalitzadors heterogenis basats en Pd i Ru suportat sobre òxids metàl·lics i materials carbonacis. Amb l'objectiu d'optimitzar els catalitzadors, s'ha establert una relació entre els resultats dels experiments catalítics i les propietats fisicoquímiques dels materials mitjançant la utilització de diferents tècniques (XPS, HAADF – STEM, fotoluminescència, IR,...) seguint un esquema iteratiu d'assaig – caracterització – optimització. En concret, la present tesi doctoral es pot dividir en dos parts, en funció de les reaccions estudiades:

1. En la primera part, capítol 3, s'han preparat catalitzadors basats en Au, Pd i Pd(OH)<sub>2</sub> suportat sobre diferents òxids metàl·lics amb l'objectiu de realitzar la reacció d'homoacoblament oxidatiu del benzoat de metil en absència de dissolvent i utilitzant oxigen com a únic agent oxidant. S'ha aconseguit identificar els clústers de Pd com a espècies actives de la reacció gràcies a l'espectroscòpia d'infraroig d'adsorció de CO i a la fotoluminescència. D'aquesta forma, s'ha pogut dissenyar un pretractament d'activació específic per aconseguir maximitzar l'activitat catalítica. S'han aconseguit obtenir uns valors de rendiment catalític similars al presentats pel catalitzador homogeni Pd(OAc)<sub>2</sub>.

2. En la segona part de la tesi, s'ha estudiat la hidroformilació de l'1-hexè utilitzant catalitzadors alternatius basats en Ru. En concret, en el

capítol 4, s'han desenvolupat catalitzadors de Ru suportats sobre una matriu orgànica – inorgànica constituïda per un biopolímer natural, quitosan, i SiO<sub>2</sub>. Així doncs, s'ha pogut detectar un efecte sinèrgic entre les espècies lixiviables de Ru (TON > 3000 and TOF > 550 h<sup>-1</sup>) i els grups funcionals del quitosan. Dit efecte s'ha estudiat per mitjà de l'espectroscòpia d'absorció de rajos X.

Finalment, l'objectiu del capítol 5 ha consistit en estabilitzar les espècies de Ru per mitjà d'un tractament tèrmic de piròlisis. Utilitzant un biopolímer natural, s'ha aconseguit dissenyar un catalitzador estable, capaç d'hidroformilar selectivament i amb una elevada regioselectivitat (S > 90%) l'enllaç terminal d'olefines de diferent longitud; i poder ésser posteriorment reutilitzat. A partir de tècniques d'espectroscòpia avançades, s'ha pogut relacionar l'activitat intrínseca de les espècies de Ru suportades, i s'han identificat els àtoms aïllats de Ru com aquelles espècies més actives (TOF > 12.000 h<sup>-1</sup>).