



INSTITUTO DE
TECNOLOGÍA
QUÍMICA



EXCELENCIA
SEVERO
OCHOA
07/2013-06/2017
07/2017-06/2021
2023-2026



CSIC
CONSEJO SUPERIOR DE INVESTIGACIONES CIENTÍFICAS



UNIVERSITAT
POLITÈCNICA
DE VALÈNCIA

UNIVERSITAT POLITÈCNICA DE VALÈNCIA
INSTITUTO DE TECNOLOGÍA QUÍMICA

**APLICACIÓN CATALÍTICA DE NUEVOS
NANOSISTEMAS OBTENIDOS A PARTIR
DE LA APROXIMACIÓN
ORGANOMETÁLICA**

Tesis Doctoral

presentada por

CHRISTIAN CEREZO NAVARRETE

dirigida por

Dr. LUIS M. MARTÍNEZ PRIETO

Valencia, Junio de 2023

Dr. LUIS M. MARTÍNEZ PRIETO, contratado Ramón y Cajal del departamento de Química Inorgánica de la Universidad de Sevilla (US) e investigador invitado del Instituto Universitario Mixto de Tecnología Química (UPV-CSIC).

CERTIFICA: Que la presente tesis doctoral, titulada: “**APLICACIÓN CATALÍTICA DE NUEVOS NANOSISTEMAS OBTENIDOS A PARTIR DE LA APROXIMACIÓN ORGANOMETÁLICA**”, ha sido desarrollada por CHRISTIAN CEREZO NAVARRETE, bajo su dirección, en el Instituto Universitario Mixto de Tecnología Química (UPV-CSIC) de la Universitat Politècnica de València.

Dr. Luis M. Martínez Prieto

Índice

Capítulo 1: Introducción	1
1.1 Química Sostenible y catálisis	3
1.2 Nanopartículas metálicas (MNPs)	6
1.2.1 Contexto Histórico	6
1.2.2 Interés de las Nanopartículas Metálicas en catálisis	8
1.3 Síntesis de Nanopartículas Metálicas	11
1.4 Aproximación Organometálica.....	16
1.4.1 Complejos Organometálicos como Precursores de MNPs	17
1.5 Agentes estabilizadores de MNPs	20
1.5.1 Ligandos Orgánicos	21
1.5.2 Polímeros	28
1.5.3 Líquidos Iónicos	30
1.5.4 Soportes Sólidos	31
1.6 Aplicaciones Catalíticas de las Nanopartículas Metálicas.....	39
1.6.1 Nanopartículas Metálicas en Reacciones de Hidrogenación	40
1.6.2 Nanopartículas Metálicas en Reacciones de Oxidación	45
1.6.3 Nanopartículas Metálicas en Reacciones de Acoplamiento C-C.....	46
1.6.4 Nanopartículas Metálicas en Reacciones de Activación C-H.....	48
1.6.5 Nanopartículas Metálicas en Reacciones de Interés Industrial.....	49
1.7 Métodos de Caracterización de Nanopartículas Metálicas	50

1.7.1	<i>Microscopia electrónica de transmisión (TEM), TEM de alta resolución (HRTEM) y rayos-X por energía dispersiva (EDX)</i>	51
1.7.2	<i>Espectroscopia de Fotoelectrones Emitidos por Rayos-X (XPS)</i>	52
1.7.3	<i>Espectroscopia Infrarroja (IR)</i>	52
1.7.4	<i>Resonancia Magnética Nuclear (RMN)</i>	53
1.8	Bibliografía	54
2	Capítulo 2: Objetivos	79
3	Capítulo 3: Materiales y Métodos	83
3.1	Consideraciones generales	85
3.2	Técnicas instrumentales	85
3.3	Bibliografía	90
4	Capítulo 4: Nanopartículas de Ru estabilizadas con nanografenos curvos para la hidrogenación de arenos	91
4.1	Introducción	93
4.2	Discusión de Resultados	95
4.2.1	<i>Síntesis, caracterización y estudios superficiales</i>	95
4.2.2	<i>Estudios de coordinación por RMN y cálculos DFT</i>	103
4.2.3	<i>Estudios de coordinación adicionales</i>	112
4.2.4	<i>Estudios Catalíticos</i>	116
4.3	Conclusiones	124
4.4	Parte Experimental	125

4.4.1	<i>Síntesis de nanografenos</i>	126
4.4.2	<i>Síntesis de nanopartículas de rutenio</i>	128
4.4.3	<i>Reacciones de hidrogenación</i>	129
4.4.4	<i>Experimentos cinéticos</i>	129
4.4.5	<i>Experimentos de adición múltiple</i>	129
4.4.6	<i>Cálculos VASP-DFT de las nanopartículas metálicas</i>	130
4.4.7	<i>Cálculos teóricos Gaussian-RMN</i>	130
4.5	Bibliografía	131
4.6	Anexos	140
5	Capítulo 5: Nanopartículas metálicas soportadas en óxido de grafeno reducido N-dopado para reacciones de hidrogenación selectiva	145
5.1	Introducción	147
5.2	Discusión de Resultados	152
5.2.1	<i>Ru@NH₂-rGO para la hidrogenación selectiva de ácidos grasos</i>	152
5.2.2	<i>Control de la selectividad de nanopartículas bimetálicas PtRu@NH₂-rGO mediante el ajuste de su composición metálica</i>	169
5.3	Conclusiones	187
5.4	Parte Experimental	189
5.4.1	<i>Síntesis de grafenos</i>	190
5.4.2	<i>Síntesis de los catalizadores monometálicos</i>	191
5.4.3	<i>Síntesis de los catalizadores bimetálicos</i>	192
5.4.4	<i>Reacciones de hidrogenación</i>	194

5.4.5	<i>Experimentos cinéticos</i>	195
5.4.6	<i>Experimentos de reciclabilidad</i>	195
5.4.7	<i>Experimento de filtrado en caliente</i>	196
5.5	Bibliografía	197
5.6	Anexos	207
6	Capítulo 6: Catálisis por Inducción Magnética	211
6.1	Introducción	213
6.1.1	<i>Nanopartículas Magnéticas (MagNPs) e Inducción Magnética</i>	213
6.1.2	<i>Catálisis por Inducción Magnética en fase gas</i>	223
6.1.3	<i>Catálisis por Inducción Magnética en fase líquida</i>	229
6.2	Discusión de Resultados	232
6.2.1	<i>Nanopartículas de Co y Ni de tipo “core-shell” encapsuladas en carbono (Co@Ni@C) para la reducción selectiva de CO₂ a CO</i>	232
6.2.2	<i>Reducción de compuestos derivados de la biomasa mediante catálisis magnética en disolución usando FeCo@Ni NPs de tipo “core-shell”</i>	258
6.3	Parte Experimental	279
6.3.1	<i>Técnicas instrumentales</i>	279
6.3.2	<i>Síntesis de MagNPs</i>	280
6.3.3	<i>Síntesis de MagNPs encapsuladas en carbono</i>	281
6.3.4	<i>Experimentos de digestión</i>	282
6.3.5	<i>Experimentos TPR y TPD-CO</i>	283
6.3.6	<i>Reacciones catalíticas</i>	284

6.3.7	<i>Tasa de Absorción Específica (SAR)</i>	286
6.3.8	<i>Medición T_{local} mediante un sensor de fibra óptica</i>	287
6.4	Bibliografía	288
6.5	Anexos	300
7	Chapter 7: General Conclusions	323
	Resumen	329
	Abstract	335
	Resum	341
	Índice de Figuras	347
	Índice de Tablas	367
	Índice de Esquemas	371
	Abreviaturas	375
	Publicaciones	381
	Congresos	385

Capítulo 1

Introducción

1.1 Química Sostenible y Catálisis

A raíz del desarrollo industrial del siglo XX, el uso de productos químicos manufacturados ha pasado a formar parte del día a día de la sociedad moderna. En la actualidad existen multitud de ejemplos donde los productos químicos mejoran sustancialmente la calidad de vida. Por ejemplo, el uso de fertilizantes ha permitido aumentar la productividad de cultivos, el desarrollo de materiales semiconductores ha sido fundamental para el desarrollo de nuevos equipos electrónicos, y la síntesis de nuevos productos farmacológicos ha permitido alargar la esperanza de vida de la humanidad. Sin embargo, la gran cantidad de residuos químicos generados en estos procesos originan serios problemas de contaminación, lo que produce una fuerte preocupación en la sociedad y va en deterioro de la imagen pública de la “Química”.

El concepto Desarrollo Sostenible fue introducido por primera vez por la Comisión Mundial para el Medio Ambiente y Desarrollo (*World Commission on Environment and Development*) en 1987,¹ y concluyó que el actual desarrollo económico-social viene acompañado de una destrucción medioambiental severa. En este contexto surge el término de “Química Sostenible”, que se define como el diseño de nuevos procesos químicos que minimizan o eliminan el uso y la generación de sustancias nocivas y peligrosas. En 1998, los profesores P. Anastas y J. C. Warner en su libro *Green Chemistry: Theory and Practice*,² acuñaron el término “Química Sostenible” y formularon los 12 principios que deben tenerse en cuenta a la hora de desarrollar u optimizar un proceso químico para que sea sostenible:

1. Prevención. Es mejor evitar la formación de desechos que tratarlos o eliminarlos después de que hayan sido creados.
2. Economía atómica. Los métodos sintéticos han de diseñarse para maximizar la incorporación de todos los compuestos utilizados en el proceso en el producto final.

3. Uso de tecnologías más seguras. Siempre que sea posible, los métodos de síntesis deberán diseñarse para utilizar y generar sustancias con poca o ninguna toxicidad, tanto para el ser humano como para el medio ambiente.
4. Diseño de productos más seguros. Los productos químicos deben diseñarse para preservar su eficacia, reduciendo al mínimo su toxicidad.
5. Reducir el uso de sustancias auxiliares. Ha de evitarse, siempre que sea posible, el uso de sustancias que no sean imprescindibles (disolventes, agentes de separación, etc.), y en caso de utilizarse han de ser inocuas.
6. Eficiencia energética. Las necesidades energéticas de los procesos químicos han de ser parametrizadas por su impacto ambiental y económico, reduciéndose todo lo que sea posible. Buscando que los procesos químicos se lleven a cabo a temperatura y presión ambiente.
7. Uso de materias primas renovables. Las materias primas deben ser preferiblemente renovables, siempre que sea técnica y económicamente factible y no comprometa el desarrollo del medioambiente.
8. Reducción de la derivatización. La formación de productos secundarios o subproductos se ha de reducir al máximo o, si es posible, evitarla, ya que generan más residuos.
9. Catálisis. Es preferible utilizar catalizadores eficientes y reutilizables en lugar de reactivos en cantidades estequiométricas.
10. Degradación controlada. Los productos químicos deben diseñarse para que al final de su función no persistan en el medio ambiente y sean capaces de descomponerse en productos inocuos.
11. Monitorización a tiempo real para prevención de la contaminación. Se implementarán procedimientos y metodologías analíticas que permitan monitorizar y controlar en tiempo real la formación de sustancias peligrosas.

12. Minimización del riesgo de accidentes químicos. Se seleccionarán aquellas materias que en los procesos químicos minimicen el riesgo potencial de accidentes químicos, incluyendo escapes, explosiones e incendios.

Dentro del término “Química Sostenible”, la catálisis surge como una herramienta fundamental ya que los catalizadores aumentan la velocidad de una reacción química al disminuir su energía de activación, lo que se traduce en reacciones más rápidas con menores costes energéticos (**Figura 1.1**). Además, suelen favorecer la selectividad de los procesos químicos, con la consiguiente disminución de subproductos o residuos no deseados. Por otra parte, al emplear catalizadores, también se prescinde del uso de sustancias auxiliares (como agentes protectores, de separación, etc.), lo que evita su eliminación posterior. Por lo tanto, la catálisis es un área de la “Química Sostenible” que es la base de la industria química, estando presente en más del 90 % de los procesos industriales.³

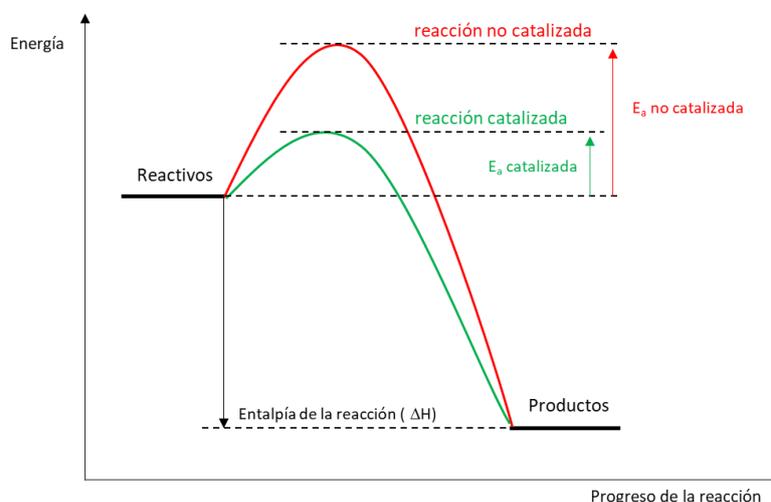


Figura 1.1. Diagrama de energía para reacciones catalizadas y no catalizadas.

En términos muy generales, los procesos catalíticos pueden ser homogéneos o heterogéneos, dependiendo de si el catalizador y los reactivos se encuentran en la misma

fase o no. Una de las propiedades más atractivas de los catalizadores homogéneos es que todos sus sitios activos son iguales y accesibles al sustrato, por lo que suelen ser más activos y selectivos que los heterogéneos. Por tanto, estos catalizadores pueden operar a bajas temperaturas, con el consiguiente ahorro energético. Sin embargo, la compleja separación entre los productos y los catalizadores homogéneos constituye una clara limitación desde el punto de vista económico y medioambiental, por lo que su uso en la industria está más limitado.⁴ Por otra parte, el proceso de separación y reciclaje de los catalizadores heterogéneos es mucho más fácil, ya que se encuentran en una fase diferente a los reactivos/productos. En cambio, este tipo de catalizadores normalmente requieren condiciones de reacción más severas, lo que reduce la selectividad del proceso y la vida útil del catalizador. Además, los catalizadores heterogéneos presentan una gran diversidad de sitios activos de distinta naturaleza y reactividad, por lo que la selectividad de los catalizadores heterogéneos suele ser menor que la de los homogéneos.⁵

1.2 Nanopartículas metálicas (MNPs)

1.2.1 Contexto Histórico

De acuerdo con la Iniciativa Nacional de Nanotecnología (NNI de *National Nanotechnology Initiative*), la nanotecnología se define como el campo de la ciencia que se dedica a la síntesis, ingeniería y formación de materiales y sistemas funcionales a escala nanométrica, es decir, en el intervalo de tamaño de 1 a 100 nm (**Figura 1.2**). El límite inferior está restringido por el tamaño de los átomos individuales (más conocido en inglés como *single atoms*), sabiendo que a escala molecular los átomos son los bloques de construcción, mientras que el límite superior está regulado por el tamaño medio a partir del cual las propiedades de los nanomateriales ya no se observan.⁶ El prefijo “nano” proviene del griego o la palabra latina *nannus*, que significa “enano”. En 1960, en la 11ª Conferencia General de Pesas y Medidas (CGPM) se estableció como un prefijo oficial del Sistema Internacional (SI), que significa 10^{-9} de la unidad base del SI.

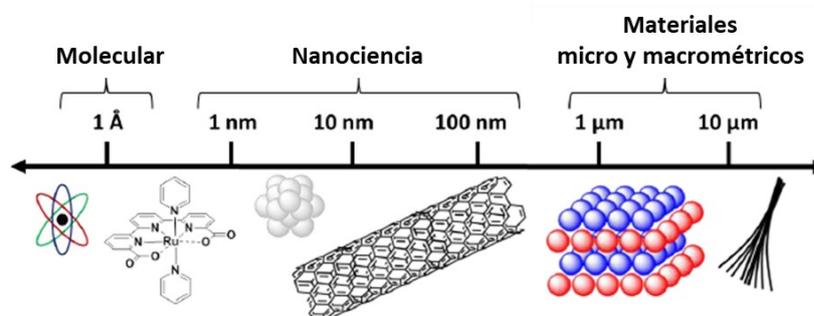


Figura 1.2. Escala métrica que involucra especies moleculares, de tamaño nanométrico y hasta materiales micro y macrométricos. De izquierda a derecha: átomo, complejo de coordinación molecular, nanopartícula, nanotubo de carbono, material cristalino y fibra de carbono.

A pesar de la ausencia del término “nanotecnología” hasta 1974, donde Norio Taniguchi acuñó dicho término al inspirarse en la famosa charla de Richard Feynman: “*There’s Plenty of Room at the Bottom*”,⁷ el uso de nanomateriales y nanopartículas (NPs) pertenecen a una era mucho más antigua. Por ejemplo, uno de los primeros usos de partículas de oro y plata nanométricas se remonta al siglo IV con la “Copa Lycurgus” fabricada por el Imperio Romano.⁸ Y aunque las nanopartículas y los nanomateriales han sido ampliamente utilizados debido a sus propiedades únicas, y se han desarrollado diversos métodos de síntesis para su preparación a lo largo de la historia,⁹ no fue hasta 1857 cuando Michael Faraday publicó la primera síntesis de nanopartículas descrita científicamente (Au NPs).¹⁰ Poco a poco el campo de la nanotecnología atrajo a un mayor número de investigadores y se produjeron numerosos desarrollos científicos. Como ejemplo ilustrativo, se puede citar el descubrimiento de la resonancia de plasmón superficial (SPR de *Surface Plasmon Resonance*) en 1902 por R. W. Wood, quien explicó el cambio de color de las partículas con el cambio de tamaño (estudios sobre oro).¹¹ Esto fue seguido por la invención del microscopio electrónico de transmisión (TEM de *Transmission Electron Microscope*) en 1931 por Max Knoll y Ernst Ruska (galardonado con el premio Nobel en 1986),¹² y años más tarde, en 1937 el microscopio electrónico de barrido (SEM de *Scanning Electron Microscope*) desarrollado por Manfred von Ardenne.¹³

Todos estos avances y desarrollos llevaron al descubrimiento de nuevas aplicaciones para las nanopartículas. Por ejemplo, en 1987 Masatake Haruta *et al.*¹⁴ demostraron que el oro, químicamente inerte, no lo era a tamaño nanométrico (< 5 nm), pudiendo ser un catalizador efectivo en la oxidación de monóxido de carbono. El hecho de que las partículas de tamaño nanométrico mostraran propiedades catalíticas únicas, despertó una gran interés en el mundo científico sobre la explicación de este efecto y la búsqueda de reacciones químicas que pudieran ser catalizadas por las mismas.¹⁵

1.2.2 Interés de las Nanopartículas Metálicas en catálisis

En los últimos años, la comunidad científica ha sido testigo de un aumento en el interés general en los campos de la nanociencia y la nanotecnología.¹⁶ Esta evolución es más que evidente observando el número exponencialmente creciente de publicaciones sobre este tema durante las últimas décadas (**Figura 1.3**). Uno de los motivos clave para el rápido desarrollo de este campo es el alto potencial de las MNPs en diferentes áreas científicas, entre las que destacan la química,¹⁷ física,¹⁸ medicina,¹⁹ y ciencia de los materiales.²⁰

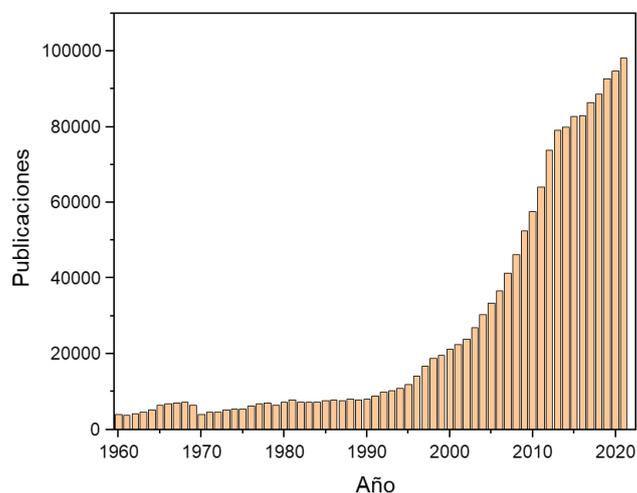


Figura 1.3. Número de publicaciones relacionadas con el término nanopartículas metálicas (1960-actualidad). Fuente: *SciFinder Scholar*; Palabra clave: *Metal Nanoparticles*.

En catálisis, las nanopartículas metálicas (MNPs de *Metal Nanoparticles*) son de gran interés científico debido a su potencial en procesos catalíticos, ya que combinan las ventajas de los catalizadores homogéneos (actividad) y heterogéneos (estabilidad y reciclabilidad) (**Figura 1.4**).²¹ Las MNPs, de igual forma que los catalizadores heterogéneos, presentan una mayor estabilidad en condiciones severas de reacción (altas temperaturas y presiones) y pueden recuperarse fácilmente al encontrarse en una fase distinta a la de los reactivos/productos. Además, debido a su pequeño tamaño (entre 1 y 100 nm), las MNPs presentan una gran relación superficie/volumen, lo que se traduce en un gran número de sitios activos disponibles. Esto favorece el contacto entre la nanopartícula y el sustrato y hace que su actividad sea más parecida a los catalizadores homogéneos.²² Por todo ello, las MNPs son catalizadores muy atractivos y su uso en catálisis ha experimentado un crecimiento exponencial en los últimos años.

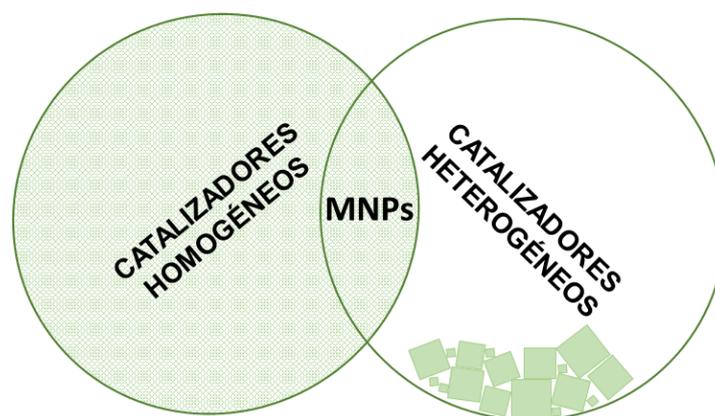


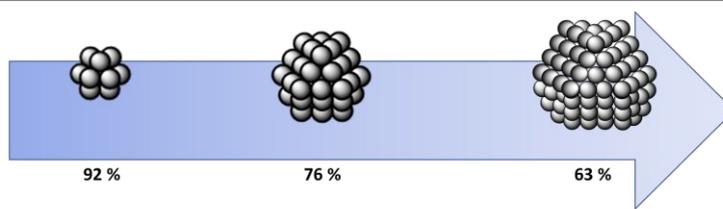
Figura 1.4. Representación de la situación de las nanopartículas metálicas (MNPs) en catálisis.

Como se ha comentado anteriormente, las MNPs presentan propiedades tan particulares debido, entre otros parámetros, a su pequeño tamaño. En los años 70, la importancia del tamaño del catalizador empezó a tenerse en cuenta al estar directamente relacionado con el número de átomos metálicos superficiales que componen los sitios activos.²³ En concreto, la reducción del tamaño de las MNPs suele mejorar el rendimiento de los nanocatalizadores, ya que de este modo presentan un mayor número

de átomos superficiales disponibles para reaccionar. Además, los átomos de la superficie que están en los bordes o en las esquinas de las MNPs suelen ser más activos que los situados en las caras, ya que están más expuestos e insaturados. Dado que el número de átomos superficiales presentes en las MNPs determinará su reactividad catalítica, el control del tamaño es de gran importancia (**Tabla 1.1**).

Tabla 1.1. Número de átomos superficiales con relación al número total de átomos para distintos tamaños de nanopartícula.

Capas de átomos	Número total de átomos	Número de átomos superficiales	Átomos superficiales (%)
1 capa	13	12	92
2 capas	55	42	76
3 capas	147	92	63
4 capas	309	162	52
5 capas	561	252	45
6 capas	923	362	39



Por todo esto, la comunidad científica ha centrado sus esfuerzos en reducir al máximo el tamaño de las MNPs, y así aumentar su superficie activa. Como ya se ha comentado, las MNPs comprenden un tamaño entre 1 a 100 nm, y es por ello que sus propiedades intrínsecas difieren del metal tridimensional (*bulk metal*) y los átomos individuales.²⁴ Además de las MNPs podemos encontrar nanocatalizadores con un tamaño incluso menor, como es el caso de los clústeres metálicos (MCs de *Metal Clusters*) o los átomos individuales (SAs de *single atoms*). Los MCs se definen como partículas formadas por la unión de varios átomos metálicos con tamaños no superiores a 1 nm.²⁵ Mientras que los SAs consisten en la reducción de la partícula hasta un único átomo metálico aislado. Así, los SAs se consideran los sitios activos ideales porque están totalmente insaturados y totalmente expuestos al entorno de reacción.²⁶

1.3 Síntesis de Nanopartículas Metálicas

Durante los últimos 30 años se han reportado multitud de técnicas diferentes para la preparación de MNPs.^{27,28} Para que un método sintético se considere efectivo, este debe cumplir varias condiciones: i) capacidad de control del tamaño, morfología y estructura cristalina; ii) estabilidad en las propiedades fisico-químicas; y iii) capacidad de escalabilidad y reproducibilidad.

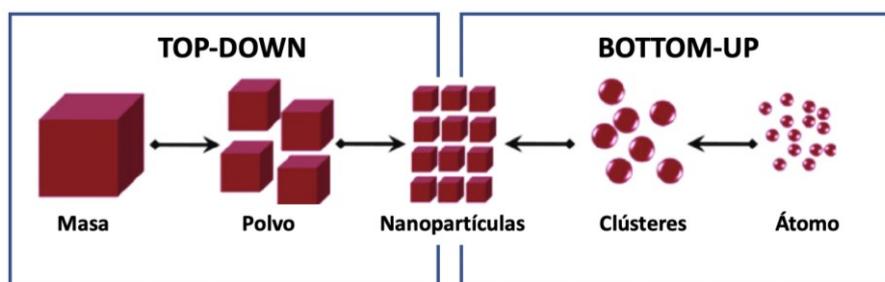


Figura 1.5. Síntesis de nanopartículas metálicas mediante las aproximaciones *top-down* y *bottom-up*.

Las diferentes técnicas sintéticas pueden dividirse en dos aproximaciones principales (**Figura 1.5**):

- Aproximación *top-down* (descendente), se basa en dividir un material sólido en partículas de tamaño nanométrico. El principal inconveniente es la falta de control sobre la estructura final, obteniendo nanocristales irregulares sin uniformidad en tamaño y forma.²⁹
- Aproximación *bottom-up* (ascendente), consiste en el crecimiento de unidades más pequeñas como átomos, moléculas o clústeres, por medio de interacciones químicas. Esta aproximación es menos efectiva en términos de cantidad, pero permite modificar de una forma más controlada las condiciones de reacción (precursor metálico, agente reductor, estabilizador, disolvente, tiempo de reacción y temperatura) y por ende tener un mayor

control sobre el tamaño, química superficial y dispersión de las nanopartículas.³⁰

La mayoría de las estrategias utilizadas para la síntesis de MNPs están basadas en la aproximación tipo “*bottom-up*”, la cual se cree que sigue el mecanismo de LaMer (Figura 1.6),^{31,32} que consta de tres etapas:

1. Etapa I (inducción). El precursor se descompone y se produce un aumento rápido y progresivo de la concentración de átomos libres en la disolución hasta alcanzar primero la sobresaturación (C_s), y posteriormente la concentración mínima de nucleación (C_{nucl}^{min}).
2. Etapa II (nucleación). Los átomos libres coalescen cuando se supera la C_{nucl}^{min} , produciéndose la formación de las primeras entidades sólidas estables que se denominan núcleos.
3. Etapa III (crecimiento). Después del proceso de nucleación, la concentración de átomos decae por debajo de C_{nucl}^{min} y se produce el crecimiento de los núcleos lo que genera las primeras nanopartículas.

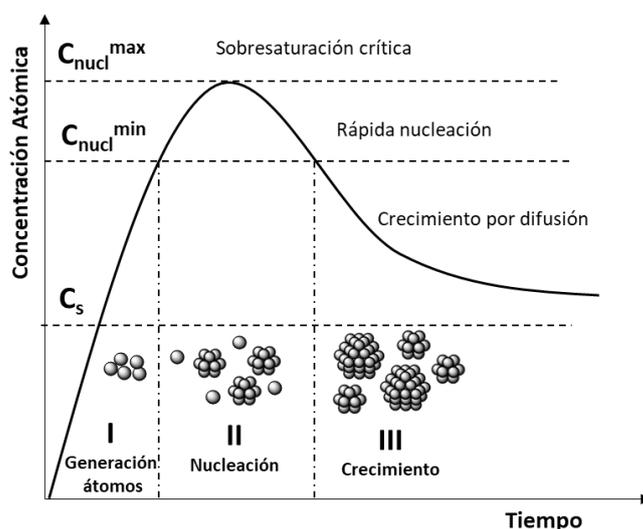


Figura 1.6. Mecanismo propuesto por LaMer que ilustra las etapas de generación de átomos, nucleación y crecimiento.

A partir del modelo de LaMer se puede deducir que la nucleación es la etapa limitante para la obtención de nanopartículas homogéneas en tamaño y forma. Es necesario que la etapa de nucleación sea lo más rápida posible, ya que si no daría lugar a un sistema de MNPs con un tamaño mayor y menos homogéneo.³³ En relación a esto último, uno de los mayores retos en la síntesis de MNPs se refiere a la estabilización de disoluciones coloidales.²⁵ Al estar dispersas en un disolvente, las MNPs están constantemente sometidas a la acción de diferentes fuerzas que tienden a dispersarlas o agregarlas. Por ejemplo, la gravedad tiende a precipitar las nanopartículas, mientras que la agitación térmica tiende a oponerse a la precipitación. En el caso de nanopartículas de pequeño tamaño, la agitación térmica es suficiente para compensar el efecto de la gravedad. Sin embargo, las interacciones de atracción entre partículas, como las interacciones de Van der Waals o electrostáticas, tienden a la agregación de las MNPs y es por lo que se requiere del uso de agentes estabilizadores que controlen este proceso de coalescencia. Concretamente, los agentes estabilizadores además de evitar la agregación de las MNPs, permiten controlar su tamaño y morfología.²² Dependiendo de su naturaleza, existen tres tipos distintos de estabilización: electrostática, estérica o electrostérica (**Figura 1.7**).

- Estabilización electrostática. Se basa en la introducción de agentes estabilizadores de carácter iónico, como haluros o carboxilatos, en disoluciones acuosas.³⁴ La adsorción de los estabilizadores en la superficie de las MNPs conduce a la formación de cargas iónicas que generan una barrera electrostática alrededor de las partículas impidiendo su aglomeración. La densidad de carga superficial de las nanopartículas está representada por el potencial Zeta. Es importante señalar que la estabilización electrostática es un proceso reversible y altamente dependiente de la fuerza iónica y el pH del medio.
- Estabilización estérica. Consiste en la adsorción de moléculas orgánicas de gran tamaño y con un alto impedimento estérico sobre la superficie de las

MNPs, que actúan como un escudo protector evitando su agregación. Este tipo de agentes estabilizadores no presentan ningún tipo de interacción química con la superficie de la MNP, si no que únicamente se adsorben a su superficie protegiéndola de la coalescencia. Como ejemplos más destacados de este tipo de agentes estabilizadores se encuentran los dendrímeros y polímeros, siendo la polivinilpirrolidona (PVP) uno de los más utilizados.³⁵

- Estabilización electrostérica. Este modo de estabilización combina las ventajas de las dos estrategias mencionadas anteriormente. Compuestos anfífilos (o anfipáticos), moléculas que poseen un extremo hidrofílico y otro hidrófobo (como los tensioactivos³⁶ o líquidos iónicos³⁷), son los que proporcionan esta forma de estabilización. Normalmente, los ácidos carboxílicos y aminas de cadena larga se encuentran entre los ligandos más utilizados.

Por tanto, se entiende que el modo de estabilización debe seleccionarse en función del sistema coloidal considerado, es decir, la estabilización electrostática suele tener lugar en medios acuosos, mientras que las estabilizaciones estéricas y electrostéricas suelen producirse en disolventes orgánicos de baja polaridad.

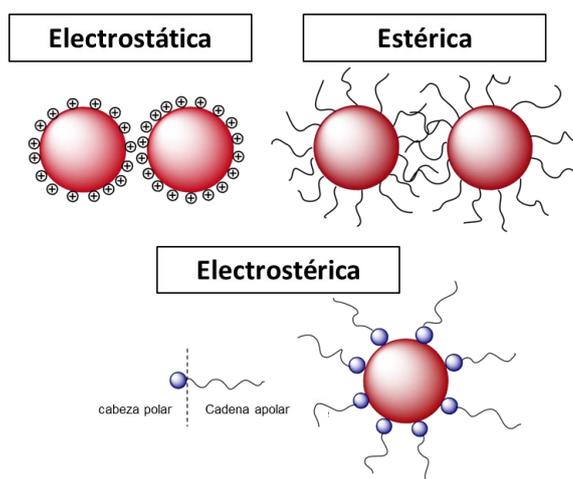


Figura 1.7. Representación ilustrativa de la estabilización electrostática, estérica y electrostérica.

Por último, los principales métodos sintéticos que siguen la aproximación “*bottom-up*” son los siguientes:

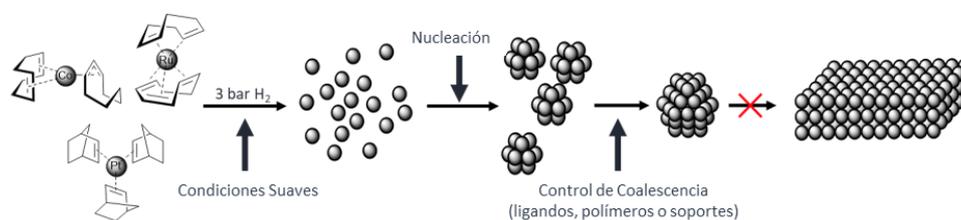
1. **Descomposición Térmica.** Este método se basa en la descomposición de precursores metálicos a altas temperaturas. A partir de la descomposición térmica se pueden obtener una gran cantidad de MNPs sin la necesidad de usar otros reactivos o agentes reductores. Sin embargo, el control del tamaño y la forma de la MNP resultante es bastante pobre. Un ejemplo es la síntesis de NPs de Ni a partir de Ni(acac)₂ en presencia oleilamina. Aquí se obtienen Ni NPs con un tamaño comprendido entre 10 y 50 nm después de calentar el precursor junto al ligando a 215-285 °C.³⁸
2. **Descomposición asistida por Ultrasonidos.** Esta técnica consiste en el uso de ultrasonidos como fuente de energía para la síntesis de MNPs. Los ultrasonidos producen puntos calientes donde se alcanzan temperaturas y presiones elevadas necesarias para la formación de MNPs. Aunque son numerosos los ejemplos,³⁹ uno de los pioneros en utilizar los ultrasonidos para la generación de MNPs fue Suslick *et al.*, que sometieron a ultrasonidos Fe(CO)₅ en una disolución de decalina para obtener Fe NPs con un tamaño comprendido entre 10 a 20 nm.⁴⁰
3. **Reducción de Sales Metálicas.** Es el método sintético más común para la síntesis de MNPs e implica la reducción química de sales metálicas en presencia de agentes estabilizadores para generar nanopartículas estables en medios acuosos u orgánicos.⁴¹ La reducción de la sal metálica se puede realizar utilizando varios agentes reductores como alcoholes, dihidrógeno, borohidruro de sodio, silanos, etc. Este método permite controlar adecuadamente el tamaño y morfología de nanopartículas o clústeres. La principal desventaja de este procedimiento son los contraiones remanentes,

tanto del precursor metálico como del agente reductor, que son difíciles de eliminar y pueden terminar coordinados en la superficie de las nanopartículas.

- 4. Aproximación Organometálica.** Este método sintético consiste en la síntesis de MNPs a partir de la descomposición controlada de complejos organometálicos en presencia de un gas reductor (H_2 o CO) y un agente estabilizador (i.e. molécula orgánica, surfactantes, polímeros, etc.).⁴² La síntesis de todas las MNPs descritas en la presente tesis doctoral se realizó siguiendo esta aproximación organometálica, por lo que a continuación procederemos a dar una explicación más detallada.

1.4 Aproximación Organometálica

La aproximación organometálica fue descrita por primera vez en un trabajo colaborativo entre los grupos de los Profs. B. Chaudret y J. Bradley a principios de los 90s. En concreto, obtuvieron Ru NPs después de reducir una disolución de $Ru(COD)(COT)$ [COD: ciclooctadieno; COT: ciclooctatrieno] en diclorometano bajo una corriente de hidrógeno en presencia de PVP.⁴³ Desde ese momento, se estableció una nueva ruta limpia y fácil para la formación de MNPs basada en la reducción o descomposición controlada de precursores organometálicos de alta energía bajo una atmósfera reductora. En concreto, los precursores organometálicos en presencia de un gas reductor (H_2 o CO) liberan átomos metálicos que tienden a asociarse y formar los conocidos gérmenes de nucleación, que son el centro de crecimiento de las nanopartículas. A su vez, los agentes estabilizadores interactúan químicamente con la superficie de las partículas en crecimiento o crean una barrera estérica a su alrededor, controlando así su tamaño y evitando su aglomeración (**Esquema 1.1**).



Esquema 1.1. Formación de nanopartículas metálicas a partir de la aproximación organometálica utilizando ligandos, polímeros o soportes como estabilizadores.

1.4.1 Precursores Organometálicos para la síntesis de MNPs

Los precursores suelen ser complejos organometálicos cerivalentes o de baja valencia, que bajo condiciones suaves de reducción (p. ej. 3 bar H₂ y temperatura ambiente) se descomponen fácilmente formando, en presencia del estabilizador adecuado, nanopartículas de pequeño tamaño, uniformes y bien dispersas.⁴⁴ Esto principalmente se debe a que la etapa de nucleación se ve favorecida frente a la de crecimiento. Normalmente, esta descomposición ocurre a través de la ruptura del enlace M-C, que puede ser un enlace σ (alquilo, arilo o alilo), un enlace π (olefinas) o una combinación de ambos (**Figura 1.8**).⁴⁵ La principal ventaja de este método sintético es que la descomposición del precursor organometálico se da en condiciones muy suaves, lo que permite un mayor control del tamaño y produce nanopartículas con la superficie limpia libre de posibles contaminantes.⁴⁴ Sin embargo, cabe destacar que los complejos organometálicos son difíciles de sintetizar, costosos y, generalmente, necesitan ser trabajados bajo atmósfera inerte debido a su gran inestabilidad frente al aire y/o agua.

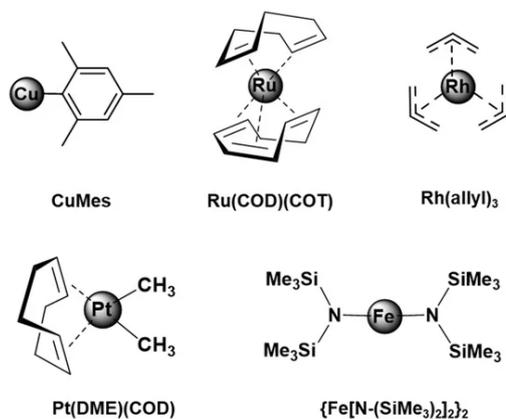


Figura 1.8. Ejemplo de precursores organometálicos utilizados en la aproximación organometálica para la síntesis de MNPs. CuMes (Mes: mesitileno), Ru(COD)(COT) (COD: ciclooctadieno; COT: ciclooctatrieno), Rh(allyl)₃ (allyl: η³-C₃H₅), Pt(DME)(COD) (DME: dimetilo) y {Fe[N(SiMe₃)₂]₂}₂ (hexametildisilazida).

A continuación, se presentan las principales familias de complejos organometálicos comúnmente utilizados como precursores en la síntesis de MNPs.

Complejos olefínicos. Estos complejos, junto a los alílicos, son los más atractivos, ya que bajo condiciones muy suaves de hidrogenación (p. ej. 3 bar H₂ y temperatura ambiente), sus ligandos insaturados se hidrogenan y dan lugar a átomos metálicos libres en disolución. Además, los alcanos formados no interactúan con la superficie de las nanopartículas durante la etapa de crecimiento, obteniéndose MNPs con la superficie limpia, lo que es una gran ventaja para su posterior uso en catálisis o en estudios de química superficial. Los dos complejos olefínicos más usados son el [Ni(COD)₂]⁴⁶ y el [Ru(COD)(COT)] (ver **Figura 1.8**).⁴²

Complejos alílicos. De forma similar a los complejos olefínicos, se descomponen con gran facilidad en presencia de H₂. Sin embargo, su gran inestabilidad y síntesis laboriosa los hacen menos atractivo como precursores organometálicos. Como ejemplos podemos destacar el Rh(η³-C₃H₅)₃⁴⁷ (ver **Figura 1.8**) o el Co(η³-C₈H₁₃)(η⁴-C₈H₁₂).⁴⁸

Complejos arilos y alquilos. Este tipo de complejos metálicos también han sido empleados en la aproximación organometálica. Como ejemplos se encuentran el CuMes (ver **Figura 1.8**), que ha demostrado ser un precursor idóneo para formar Cu NPs con una distribución de tamaño muy pequeña;⁴⁹ y el Pt(DME)(COD) (ver **Figura 1.8**), que al contener enlaces σ al carbono y una olefina es un precursor mixto.⁵⁰

Complejos amidos. Este tipo de complejos nitrogenados, aunque necesitan temperaturas más elevadas, bajo una atmósfera reductora (como puede ser H₂) se descomponen produciendo aminas, que pueden coordinarse a la superficie de la nanopartícula bloqueando posibles centros activos o modificando su morfología final. Aun así, complejos de este tipo, como son el [Co{N(SiMe₃)₂}₂]₂(THF) y el [Fe{N(SiMe₃)₂}₂]₂ (ver **Figura 1.8**), han sido ampliamente utilizados como precursores metálicos para la obtención de nanopartículas magnéticas.⁵¹⁻⁵³

Complejos de tipo carbonilo. El uso de este tipo de complejos metálicos (Co₂(CO)₈, Rh₆(CO)₁₆, Ir₄(CO)₁₂, etc.) en la obtención de MNPs ha sido ampliamente estudiado, ya que la mayoría de ellos son comerciales. Sin embargo, su gran estabilidad hace que sea necesario un gran aporte energético (calentamiento, ultrasonidos o irradiación de luz) para su descomposición, lo que dificulta el control del tamaño de las nanopartículas.^{54,55}

La velocidad de descomposición de los precursores organometálicos también juega un papel importante en la síntesis de MNPs, ya que controla la etapa de nucleación. Cuando la velocidad de descomposición es rápida, la etapa de nucleación predomina a la de crecimiento y las NPs son de un tamaño más pequeño y homogéneo que cuando la velocidad de descomposición del precursor es más lenta. Además, la velocidad de descomposición es muy importante en la síntesis de MNPs bimetálicas, ya que en función de la velocidad de descomposición de los precursores organometálicos podemos encontrarnos distintas distribuciones metálicas (**Figura 1.9**):

- **Aleaciones:** mezcla homogénea de dos metales a nivel atómico, producida por una velocidad de descomposición de los precursores metálicos semejante.
- **Estructuras de tipo núcleo-corteza (“core-shell”):** dónde uno de los metales conforma el núcleo de la nanopartícula y el otro metal constituye la capa que lo envuelve. Se produce cuando el metal situado en el núcleo de la nanopartícula presenta una velocidad de descomposición más rápida a la del metal localizado en la superficie.

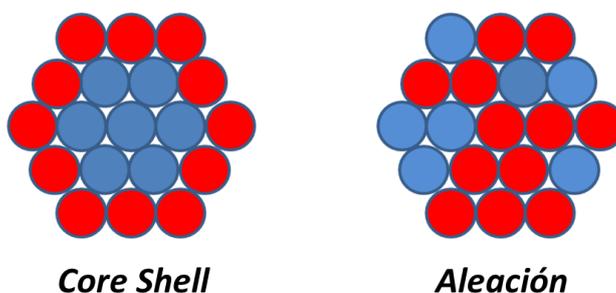


Figura 1.9. Diferentes conformaciones estructurales para MNPs bimetálicas en función de la velocidad de descomposición de los precursores organometálicos utilizados.

Por su parte, las MNPs bimetálicas han adquirido gran interés debido a sus propiedades intermedias a la de sus homólogos monometálicos, aunque también pueden exhibir propiedades únicas en términos electrónicos, geométricos e incluso catalíticos.^{56,57}

1.5 Agentes estabilizadores de MNPs

Sin embargo, el parámetro más determinante para controlar el tamaño y forma de las MNPs es el agente estabilizante. En concreto, los estabilizadores controlan el proceso de coalescencia de los átomos libres generados, evitando que se aglomeren y dirigiendo el tamaño y morfología final de la MNP. El control del tamaño de la nanopartícula puede derivarse de las fuerzas electrostáticas (unión química) cuando se emplean ligandos

coordinantes,⁵⁸ o del impedimento estérico que limita el crecimiento de las nanopartículas, cuando se usan por ejemplo polímeros⁵⁹ o dendrímeros. Es por ello que en los últimos años se ha estudiado el uso de multitud de agentes estabilizadores para la síntesis de MNPs mediante la aproximación organometálica.⁶⁰ Entre los agentes estabilizadores más utilizados destacan los polímeros,^{35,61} ligandos orgánicos,^{62,63} líquidos iónicos,⁶⁴ disolventes⁶⁵ o incluso soportes sólidos.⁶⁶⁻⁶⁸ En la **Figura 1.10** se puede ver una pequeña representación de agentes estabilizadores más comunes.

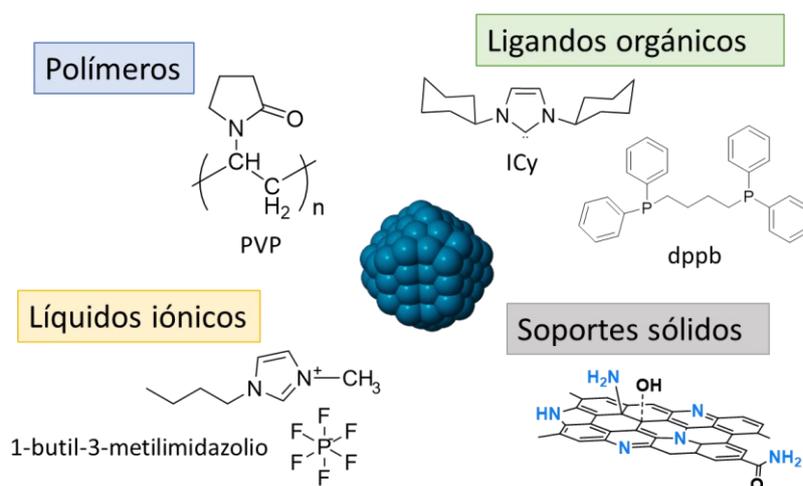
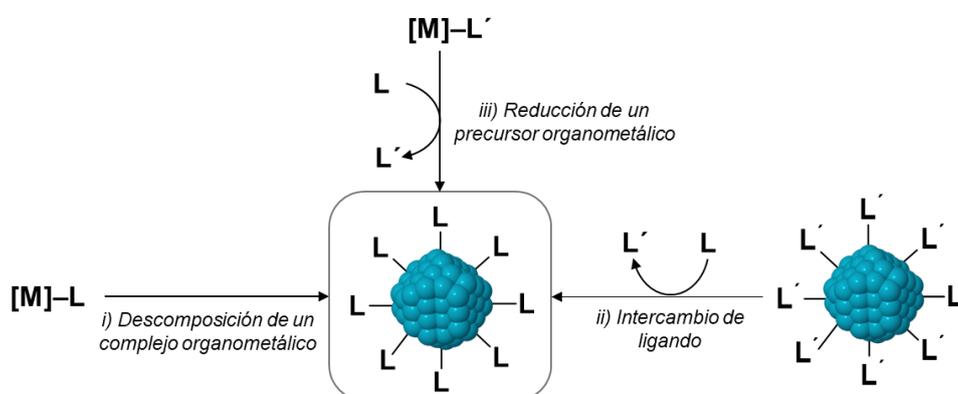


Figura 1.10. Representación esquemática de agentes estabilizadores más comunes utilizados en la literatura.

1.5.1 Ligandos Orgánicos

De los agentes estabilizadores más comúnmente utilizados en la aproximación organometálica se encuentran los ligandos orgánicos, que aparte de estabilizar las MNPs coloidales también pueden influir en su reactividad catalítica.⁶⁹ Este tipo de estabilización ha sido ampliamente estudiada durante los últimos años, y se pueden distinguir tres estrategias diferentes para la síntesis de MNPs estabilizadas con ligandos: i) por descomposición directa de un complejo organometálico donde el mismo ligando que estaba ligado al complejo estabiliza posteriormente la nanopartícula,⁷⁰ ii) a través de

un intercambio de ligandos de una MNP estabilizada con un ligando poco coordinante (conocido del inglés como *ligand-exchange*),⁷¹ y iii) por reducción de un precursor organometálico en presencia del ligando correspondiente (**Esquema 1.2**).⁷² A partir de esta última ruta sintética se pueden obtener una gran variedad de MNPs estabilizadas por diferentes ligandos orgánicos.^{73,74}



Esquema 1.2. Diferentes metodologías sintéticas para la obtención de MNPs estabilizadas por ligandos orgánicos.

1.5.1.1 Ligandos O-dadores y Alcoholes

González-Gómez *et al.* han reportado recientemente el ácido etanoico como un nuevo ligando O-dador para la estabilización de Ru NPs. En particular, realizaron un estudio teórico/experimental en el que observaron que la superficie de las Ru NPs estaba estabilizada por etanoatos y átomos de hidrógeno, lo que las convertía en unos buen catalizadores para la reacción de evolución de hidrógeno (HER).⁷⁵

Por otra parte, los alcoholes han sido ampliamente estudiados en la síntesis de nanopartículas metálicas.⁷⁶ Estos son ligandos lábiles que se coordinan débilmente a la superficie del metal. Por esta razón son estabilizadores ideales en rutas sintéticas que requieren de un intercambio de ligando. Por ejemplo, el grupo de Chaudret reportó en 2015 la síntesis de Ru NPs estabilizadas con heptanol, que posteriormente era sustituido por el ligando dppb (1,4-bis(difenilfosfina)butano) (**Figura 1.11**).⁷⁷ Gracias a esta ruta

sintética de dos pasos, consiguieron obtener Ru NPs de un tamaño mayor (3 nm) que si las hubieran estabilizado directamente con el ligando dppb (2 nm). Además, el mismo grupo ha estudiado en profundidad como en función del tipo de alcohol utilizado (o mezcla de alcoholes, p. ej. MeOH/THF), polaridad y/o longitud de la cadena alquílica, es posible controlar el tamaño, forma y reactividad de las nanopartículas.^{65,78}

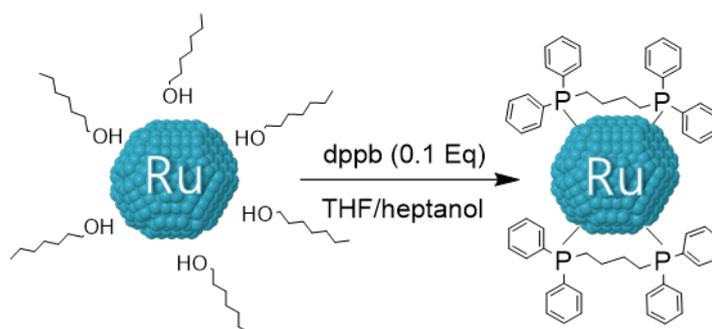


Figura 1.11. Ruta sintética en dos pasos para la formación de Ru/dppb NPs. Imagen reproducida de la ref. 77.

Entre los alcoholes más utilizados para la formación de MNPs se encuentra la familia de los polioles. Una gran ventaja del uso de polioles, que incluyen 1,2-dioles y éter glicoles, es que actúan como disolvente y como agente reductor, por lo que a veces, no es necesaria la adición de un agente reductor extra.⁷⁹ Además, la alta viscosidad que presentan estos alcoholes favorece la etapa de nucleación, por lo que es posible controlar el tamaño y morfología de las MNPs de mejor forma.⁸⁰ Esta familia de agentes estabilizadores tiene al etilenglicol (EG) como la forma más simple, presentando a su vez multitud de derivados di-, tri-, hasta el poli(etilenglicol) (PEG),⁸¹ o compuestos que tienen más de dos grupos hidroxilo, como el glicerol (GLY). El glicerol exhibe ciertas ventajas frente al resto de polioles como su bajo coste, ya que es producido en gran cantidad como coproducto en la obtención de biodiesel, o su baja toxicidad e inflamabilidad.⁸² En cuanto al uso de polioles para la formación de MNPs, el grupo de la Prof. Monserrat Gómez ha publicado multitud de artículos científicos detallando la síntesis de Pd NPs a través de la aproximación organometálica utilizando glicerol como

disolvente y diferentes estabilizadores orgánicos (TPPTS,^{80,83} PTA,⁸⁴ etc.,^{85,86} ver **Figura 1.12**). El mismo grupo de investigación también ha publicado la formación de Ni NPs a través de esta aproximación sintética.⁸⁷

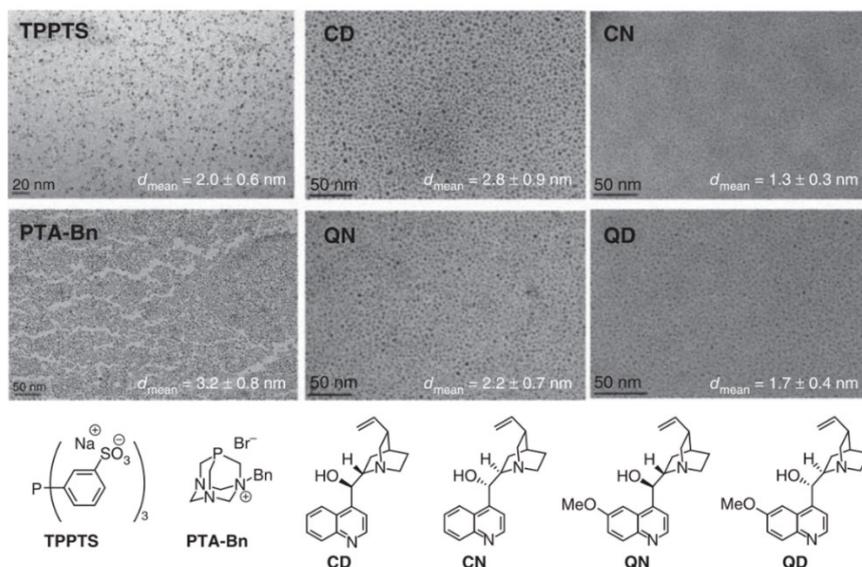


Figura 1.12. Imágenes TEM de Pd NPs sintetizadas por el grupo de la Prof. Monserrat Gómez utilizando glicerol como disolvente y diferentes estabilizadores orgánicos. TPPTS: 3,3',3''-fosfinotriitribencenosulfonato trisódico, PTA: 1,3,5-triaza-7-fosfoadamantano, CD: cinconidina, CN: cinconina, QN: quinina, y QD: quinidina. Figura extraída de la ref. 79.

1.5.1.2 Ligandos N-dadores

Los ligandos nitrogenados ricos en electrones han sido ampliamente utilizados para estabilizar nanopartículas monometálicas^{88,89} y bimetálicas^{90,91} a través de la aproximación organometálica. Uno de los ligandos N-dadores más utilizados para estabilizar MNPs son las aminas,⁴⁴ y en particular una de las más estudiadas es la oleilamina, que también puede actuar como agente reductor.⁹²⁻⁹⁴ Aquí el par de electrones del átomo de nitrógeno es suficiente como para interactuar con la superficie del metal, evitando la aglomeración de las MNPs gracias al grupo alquilo. Sin embargo, igual que ocurre con los alcoholes, las interacciones entre los ligandos amina y la

superficie metálica de las MNPs es lábil. Chaudret *et al.* observaron mediante estudios de ^{13}C RMN que las aminas en disolución se coordinan reversiblemente con la superficie metálica, lo que conduce a un intercambio continuo entre ligando libre y coordinado.⁵⁸

Utilizando otro tipo de ligandos N-dadores, como por ejemplo la hexadecilamina (HDA; ligando utilizado en la síntesis de muchas MNPs reportadas en la presente tesis), se ha podido observar que existe una correlación entre la cantidad de ligando utilizado y la morfología de las MNPs, pudiendo modular así su forma. Por ejemplo, Ramírez y colaboradores observaron que era posible modular el tamaño y forma de Pt NPs a través de la aproximación organometálica utilizando $\text{Pt}_2(\text{dba})_3$ y HDA como agente estabilizador.⁹⁵ En función de las condiciones experimentales (agente reductor, disolvente, relación estabilizador/metal, temperatura), observaron como podían controlar la forma de las Pt NPs, obteniendo nanopartículas aisladas, dendritas o nanohilos.

Aunque previamente hemos mencionado que las aminas son ligandos lábiles, no todos los ligandos N-dadores se comportan de la misma manera. Es más, ligandos como la piridina coordinan fuertemente a la superficie de la MNP. Por ejemplo, Philippot *et al.* han reportado un derivado de la piridina, 4-(3-fenilpropil)-piridina (PPP) para estabilizar Ru NPs, que se coordina simultáneamente a través del N piridínico (enlace σ) y el anillo aromático (interacción π).⁹⁶ Gracias a la fuerte coordinación del ligando piridínico al metal, este nanocatalizador de Ru es estable en reacciones de evolución de hidrógeno, siendo uno de los mejores electrocatalizadores reportados hasta la fecha para esa reacción.⁹⁷ Entre la multitud de ligandos N-dadores, nuestro grupo de investigación ha estudiado el uso de un nuevo ligando para la estabilización de MNPs. En concreto, se trata de un aducto de un carbeno *N*-heterocíclico (NHC) y una carbodiimida (NCN), 1,3-dicilohexilimidazolio-2-di-*p*-tolilcarbodiimida ($\text{ICy}^{(p\text{-tol})}\text{NCN}$), que debido a su carácter zwitteriónico coordina fuertemente a la superficie de las MNPs (**Figura 1.13**).^{46,98} Igual que en el caso de otros ligandos estabilizadores,^{58,99} aquí se observa una clara dependencia entre la cantidad de ligando añadida durante la síntesis y el tamaño final de

la nanopartícula. En concreto, cuanto mayor es la cantidad de ligando ICy^(p-to)NCN, más pequeñas son las MNPs. Además, introduciendo grupos electro donadores/attractores en los N-sustituyentes del ligando es posible controlar la actividad catalítica de las MNPs.⁸⁸

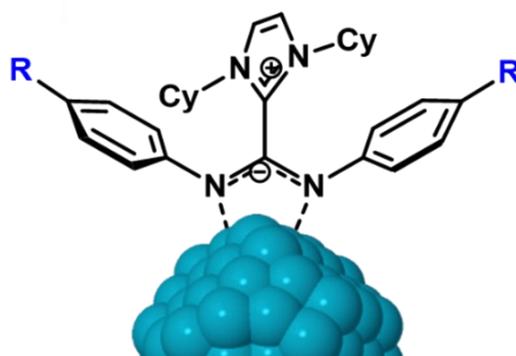


Figura 1.13. Ejemplo de ligando imidazolio (ICy^(p-to)NCN) coordinado a la superficie de la nanopartícula.

1.5.1.3 Ligandos *N*-Heterocíclicos (NHCs)

Gracias a su particular configuración electrónica, los carbenos *N*-heterocíclicos (NHCs) se coordinan fuertemente a los centro metálicos, siendo uno de los ligandos más utilizados en química de coordinación.¹⁰⁰ Además, recientemente se ha demostrado que son también unos estabilizadores excepcionales de MNPs.⁶³ Durante los últimos años se han estabilizado un gran número de MNPs de diferentes metales con NHCs a través de la aproximación organometálica, incluyendo Pd,¹⁰¹ Pt,^{102,103} Ru¹⁰⁴ e Ir¹⁰⁵. Los NHCs son ligandos estabilizadores muy versátiles, ya que dependiendo de los *N*-sustituyentes (grupos voluminosos o donantes/aceptores de electrones)⁸⁸ y su estructura molecular (p. ej., incorporación de cadenas alquílicas largas en su esqueleto),^{106,107} es posible modificar el tamaño, solubilidad, estabilidad y propiedades catalíticas de las MNPs. Por todo esto, MNPs estabilizadas con ligandos NHC han sido empleadas en varias reacciones catalíticas de interés, como hidrogenaciones,^{108,109} oxidaciones,¹⁰⁷ hidroborationes^{106,110} y/o reacciones de intercambio H/D.^{111,112}

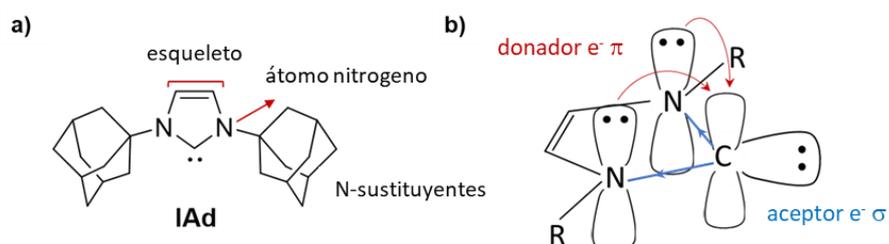


Figura 1.14. (a) Ejemplo de ligando NHC. (b) Estructura electrónica del ligando NHC. Reproducido de la ref. 63.

1.5.1.4 Ligandos P-dadores

Los ligandos basados en átomos de fósforo, como son las fosfinas, fosfinatos, fosfitos o fosfonitos, con uno o más átomos dadores, han sido ampliamente usados como estabilizadores de MNPs. Aparte de tener una gran capacidad de coordinación a la superficie metálica, también son capaces de modular la actividad de las MNPs cambiando sus propiedades electrónicas. Uno de los primeros ejemplos del uso de este tipo de ligandos en la aproximación organometálica fue reportado por el grupo del Prof. Chaudret. En concreto usaron difosfinas (dppb: 1,4-bis(difenilfosfina)butano; y dppd: 1,10-bis(difenilfosfina)decano; ver **Figura 1.15**) para estabilizar Ru NPs (1.5 y 1.9 nm).¹¹³ Si bien los ligandos fosfina son extremadamente eficaces para la estabilización de MNPs, se oxidan fácilmente al aire.¹¹⁴ En contra, los óxidos de fosfinas secundarias (SPO de *secondary phosphine oxides*) no presentan este tipo de inconveniente.¹¹⁵ Por ejemplo, en 2013 van Leeuwen *et al.* desarrollaron el uso de ligandos SPO para la estabilización de Ru NPs de pequeño tamaño que resultaron ser muy activas en la reacción de hidrogenación de arenos.¹¹⁶

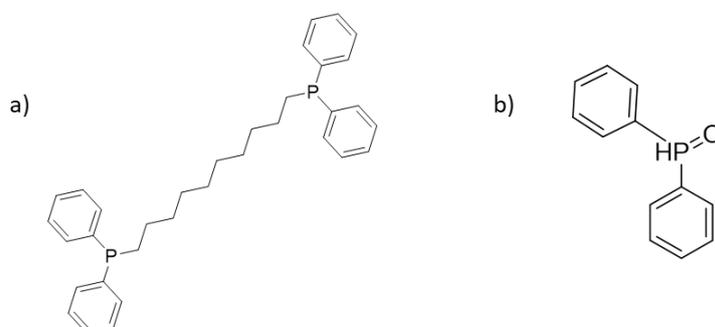


Figura 1.15. Ejemplos de ligandos P-dadores: (a) dppd y (b) óxido de fosfina secundaria.

1.5.2 Polímeros

El uso de polímeros orgánicos para la estabilización de nanopartículas a través de la aproximación organometálica ha sido ampliamente estudiado, reportándose incluso el uso de derivados de la celulosa como estabilizadores poliméricos.¹¹⁷ La formación de MNPs con polímeros se produce a través de una estabilización estérica, donde la coordinación de este tipo de agentes estabilizadores con la superficie de la MNP es débil o incluso nula. Entre los polímeros más utilizados destaca el PVP, debido a su alta disponibilidad comercial, coste relativamente bajo y gran solubilidad en multitud de disolventes, desde agua a disolventes orgánicos. Además de como mero agente estabilizador, el PVP puede servir como modulador del crecimiento, dispersante de nanopartículas y agente reductor (**Figura 1.16**).¹¹⁸ Por otro lado, gracias a su lábil coordinación a la superficie de la nanopartícula, estas MNPs son ideales para aplicaciones catalíticas al presentar una gran superficie activa libre. Esto fue corroborado por Novio *et al.*, quienes sintetizaron Ru/PVP NPs a través de la aproximación organometálica para realizar un estudio sobre la localización y dinámicas del CO, utilizado como molécula sonda, por espectroscopía IR y RMN.¹¹⁹ Mismos estudios también han sido realizados en Pt/PVP NPs, evidenciando al igual que para las Ru/PVP NPs la movilidad del CO por la superficie de la nanopartícula y, por tanto, el gran número de sitios activos disponibles que presentan estos sistemas.⁵⁹ Años más tarde, se hizo uso

de las mismas Ru/PVP NPs con fines catalíticos, pudiendo llevar a cabo la reacción de Fischer Tropsch (FTS) a temperaturas moderadas.^{35,77}

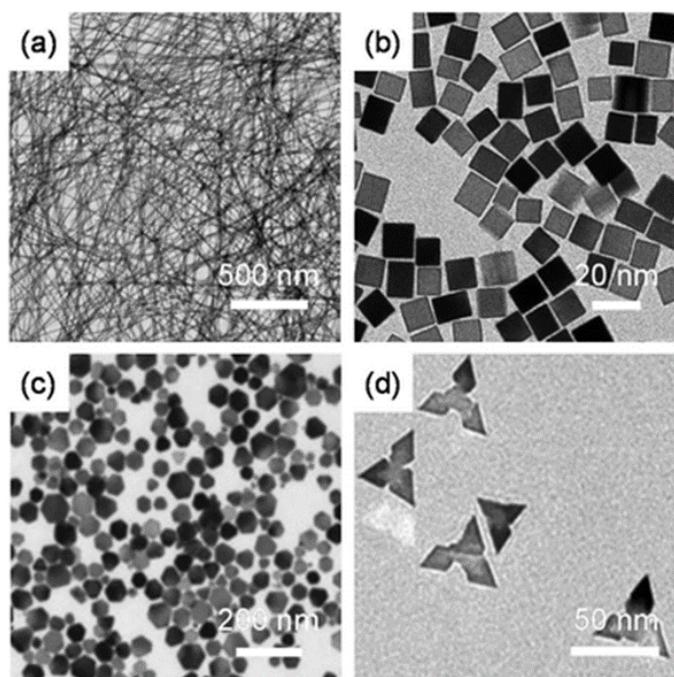


Figura 1.16. Imágenes TEM de Pd NPs estabilizadas con PVP en forma de (a) nanohilos, (b) cubos, (c) esferas y (d) puntas de flecha. Imagen adaptada de la ref. 118.

Otro ejemplo de estabilizadores de tipo estérico son los dendrímeros, que se caracterizan por tener un alto peso molecular y una estructura con cavidades formadas por grupos funcionales amino e hidroxilo dónde se localizan las MNPs.¹²⁰ La poli(amidoamina) (PAMAM) y poli(propilenimina) (PPI) son los dos dendrímeros más populares hasta la fecha.¹²¹ A través de la aproximación organometálica únicamente hemos encontrado el ejemplo descrito por Badetti *et al.*, en el que sintetizan Pd NPs a partir de una nueva familia de dendrímeros fosforados para su utilización en la reacción Heck.¹²²

1.5.3 Líquidos Iónicos

Los líquidos iónicos (ILs de *Ionic Liquids*), en particular aquellos basados en sales de imidazolio, han demostrado ser muy efectivos para la estabilización de MNPs.^{64,123} Los ILs resultantes de la asociación del catión 1-n-butil-3-metilimidazolio (BMI) con aniones poco coordinantes, como el tetrafluoroborato o el hexafluorofosfato (**Figura 1.17a**), muestran propiedades fisicoquímicas únicas: i) son líquidos en un amplio rango de temperaturas (desde -80 °C), ii) poseen una gran estabilidad térmica y química, y iii) una viscosidad y presión de vapor relativamente bajas.¹²⁴ La principal diferencia de los ILs respecto a los sales de amonio clásicas, es que éstos presentan una estructura organizada debido a la formación de enlaces de hidrógeno en estado líquido (**Figura 1.17b**).¹²⁵

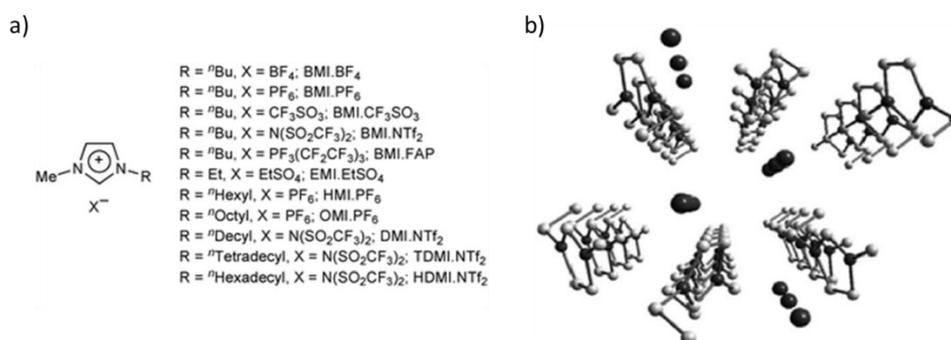


Figura 1.17. (a) Ejemplos de líquidos iónicos (ILs) basados en sales de imidazolio. (b) Organización estructural de ILs mostrando su comportamiento como líquidos supramoleculares. Extraído de la ref. 123.

Existen varios ejemplos de MNPs estabilizadas por ILs obtenidas a partir de la descomposición de un precursor organometálico.^{126,127} Por ejemplo, la descomposición controlada del complejo Pt₂(dba)₃ bajo H₂ en presencia del líquido iónico BMI·PF₆ lleva a la formación de Pt NPs estables y de pequeño tamaño (2-2.5 nm).¹²⁸ En otro trabajo del ya mencionado grupo del Prof. Chaudret, observaron como existía una influencia clara entre el tamaño de NP y la temperatura de síntesis utilizada (0 – 25 °C) para la

formación de Ru NPs, utilizando el precursor Ru(COD)(COT) y el líquido iónico BMI·NTf₂ debido a su comportamiento como líquido supramolecular a bajas temperaturas.¹²⁹ Recientemente, también se ha investigado el uso de soportes que contienen líquidos iónicos en su superficie para la estabilización de MNPs, más conocidos como SILP (en inglés *supported ionic liquid phases*).^{130,131} Los ILs de esta clase de soportes han demostrado ser excelentes puntos de anclaje para las MNPs (Figura 1.18). Por ejemplo, en 2022, Bordet *et al.* reportaron la síntesis de nanopartículas bimetalicas de tipo M_xRu_{100-x} (M = Fe, Co) estabilizadas con SILP.¹³²

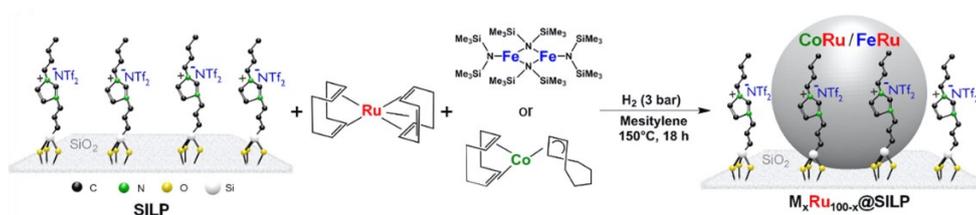


Figura 1.18. Ejemplo de MNP estabilizada en SILP, en concreto el catalizador M_xRu_{100-x}@SILP (M = Fe,Co). Imagen extraída de la ref. 132.

1.5.4 Soportes Sólidos

Inmovilizar MNPs sobre soportes sólidos presenta numerosas ventajas desde el punto de vista catalítico. Al heterogeneizar estos sistemas coloidales conseguimos aumentar la estabilidad, reciclabilidad y reusabilidad de las MNPs, obteniendo sistemas catalíticos más interesantes a nivel industrial.¹³³ Las propiedades de estos sistemas soportados están directamente relacionadas con la morfología de las MNPs (tamaño y forma), la dispersión y distribución del metal en el soporte y las propiedades electrónicas resultantes de la interacción metal-soporte.¹³⁴

Los soportes sólidos pueden ser inertes o activos en las reacciones catalíticas, ya que pueden alterar las propiedades electrónicas de los sitios activos de las MNPs soportadas. Por ello, la elección del soporte adecuado generalmente se rige por factores

tales como sus propiedades mecánicas y físicas, área superficial, estabilidad bajo condiciones de reacción, porosidad y naturaleza química.¹³⁵ Entre los soportes más utilizados destacan los materiales carbonosos (carbón, grafenos, nanotubos de carbono), los óxidos metálicos (SiO₂, Al₂O₃, TiO₂, etc.), y las redes metal-orgánicas (comúnmente conocidas como MOFs de *Metal-Organic Frameworks*), entre otros.¹³⁶

1.5.4.1 Óxidos Metálicos

En general, los óxidos metálicos ofrecen altas estabilidades térmicas y químicas combinada con altas áreas superficiales (>100 m²/g), cumpliendo los requisitos para la mayoría de las aplicaciones catalíticas. Además, su síntesis y posterior funcionalización es sencilla, agregándoles mucho valor como soporte. Entre los óxidos metálicos más utilizados para la inmovilización de MNPs podemos encontrar la sílice (SiO₂), la alúmina (Al₂O₃), el óxido de titanio (TiO₂) o la ceria (CeO₂), entre otros.¹³⁷

La formación de MNPs soportadas en óxidos metálicos a través de la aproximación organometálica no ha sido muy estudiada, ya que esta ruta sintética se suelen aplicar más en sistemas coloidales. Aun así, uno de los óxidos metálicos más utilizados es la alúmina. Entre los ejemplos donde se utiliza Al₂O₃ como soporte, cabe mencionar el trabajo reportado por el grupo del Prof. Chaudret, donde estabilizan Ru NPs en membranas de aluminio (tamaño de poro de aprox. 50 nm) para la hidrogenación de 1,3-butadieno en fase gas.¹³⁸ A través de la misma aproximación, este grupo también estabilizó Ru y Pd NPs en dicho soporte para llevar a cabo la hidrogenación de 1,3-butadieno (Pd) y la oxidación de CO (Ru).¹³⁹ Recientemente, la aproximación organometálica también se ha empleado para formar Ir NPs en γ -Al₂O₃ (Ir/ γ -Al₂O₃).¹⁴⁰ Por último, Rossi *et al* han reportado la formación de Pd NPs embebidas en alúmina. Para ello, descomponen el complejo Pd₂(dba)₃ bajo H₂ en presencia de isopropóxido de aluminio, Al(*i*PrO)₃, generando una dispersión coloidal que más tarde se calcina en aire a 773 K durante 2 h para tener como resultado el sistema Pd/Al₂O₃.¹⁴¹

Otro óxido metálico ampliamente utilizado es la sílice (SiO_2), que se encuentra abundantemente en la naturaleza. Debido a sus propiedades intrínsecas: i) alta estabilidad química, térmica y mecánica, ii) tamaño de poro ajustable, iii) alta capacidad de adsorción y iv) una gran superficie necesaria para una buena dispersión del metal, la sílice se ha convertido en un soporte excepcional para la inmovilización y generación de MNPs con distintas aplicaciones catalíticas. Según el tamaño de poro, la sílice puede clasificarse como microporosa (tamaño de poro de hasta 2 nm), mesoporosa (de 2 a 50 nm) y macroporosa (más de 50 nm).¹⁴² Entre los materiales de sílice mesoporosos más estudiados se encuentran la MCM-41 y la SBA-15.¹⁴³ Por ejemplo, Hulea *et al.*, estabilizaron Ru NPs en el interior de los mesoporos de MCM-41 a través de la aproximación organometálica, confirmando que los canales de este tipo de soportes pueden actuar como nanoreactores de crecimiento de las nanopartículas.¹⁴⁴

El encapsulamiento de las MNPs en el interior de los mesoporos ha sido siempre un gran reto. Uno de los métodos más eficientes para dirigir la formación de las nanopartículas en el interior de estas cavidades es a través de la funcionalización de la superficie de sílice con diferentes grupos funcionales.¹⁴⁵ Los materiales de sílice son fácilmente derivatizables debido a la abundancia de grupos silanol en su superficie, ya que estos pueden funcionalizarse con organosilanos que contengan grupos tiol o amino, que a su vez interaccionan con la superficie del metal estabilizándolo. Por ejemplo, Guari y colaboradores reportaron la funcionalización de SBA-15 con grupos tioles para la formación selectiva de Au NPs en el interior de los mesoporos.¹⁴⁶ Otro ejemplo más reciente es el descrito por Godard *et al.*, donde se reporta la formación de Pd, Cu y PdCu NPs a través de la descomposición de los precursores $\text{Pd}(\text{dba})_2$ y $(\text{CuMes})_4$ en presencia de una sílice funcionalizada con átomos de fósforo (P-SiO₂). Estos sistemas mostraron una gran actividad y selectividad en la semihidrogenación de alquinos.¹⁴⁷

1.5.4.2 Redes Metal-Orgánicas (MOFs)

Las redes metalorgánicas, comúnmente conocidas como MOFs, son una clase de polímeros de coordinación característicos por su por elevada porosidad y cristalinidad, que se forman por la unión de iones o nodos metálicos a través de ligandos orgánicos expandiéndose en el espacio en 1, 2 y/o 3D.¹⁴⁸ Sus estructuras porosas ordenadas con tamaños, formas y funcionalidades de poro modulables, los convierten en materiales prometedores para la inmovilización de MNPs y por ende interesantes desde el punto de vista catalítico.^{149,150} A través de la aproximación organometálica únicamente hemos encontrado el ejemplo reportado por Fischer y colaboradores, en el que obtienen Ru NPs embebidas en el interior de la cavidad del MOF-5, con un tamaño de poro similar al de la NP (1.5-1.7 nm). Concretamente, primero realizan una impregnación controlada de Ru(COD)(COT) en el MOF-5 (Ru(COD)(COT)@MOF-5), para posteriormente hidrogenarlo y generar las Ru NPs en el interior de las cavidades del MOF (Ru@MOF-5).¹⁵¹

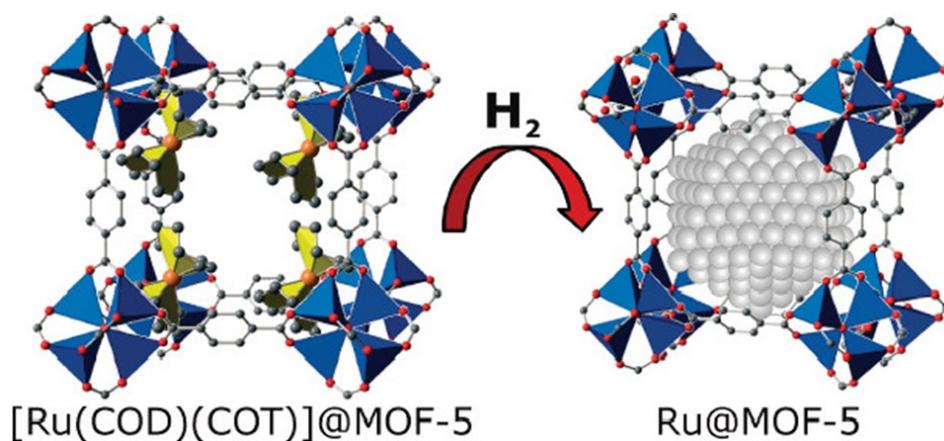


Figura 1.19. Representación de la encapsulación de Ru NPs en el interior de las cavidades del MOF-5. Imagen extraída de la ref. 151.

1.5.4.3 Materiales Carbonosos

Entre la multitud de soportes para la estabilización de MNPs, los materiales carbonosos son generalmente los más estudiados. Los soportes basados en carbono presentan la principal ventaja de la abundancia de este elemento en la corteza terrestre, por lo que es relativamente barato. Además, presentan un alto grado de porosidad, alta estabilidad térmica y capacidad de adsorción, siendo el carbón activo uno de los soportes más utilizados para la inmovilización de MNPs.⁵² Además, estos materiales pueden doparse fácilmente introduciendo nuevos grupos funcionales o heteroátomos (como oxígeno, azufre o nitrógeno), que no solo pueden influir en las propiedades electrónicas del metal, sino que también pueden actuar como puntos de anclaje para la MNPs y como nuevos sitios activos que trabajan de forma colaborativa con los centros metálicos.^{152,153} Entre las diversas formas de funcionalización, los carbonos N-dopados son los más estudiados ya que mejoran la dispersión metálica, favorece la unión carbono-metal y por ende aumenta el número de sitios activos del catalizador.¹⁵⁴

En el pasado, han surgido nuevos materiales a base de carbono con propiedades excepcionales para su uso como soportes catalíticos. Aquí se detalla el uso de carbonos porosos,¹⁵⁵ nanotubos de carbono (CNTs de *Carbon Nanotubes*)¹⁵⁶ y grafenos.^{57,67}

- **Carbones Porosos.** Este tipo de materiales son de gran interés ya que pueden producirse en grandes cantidades y se utilizan ampliamente como soportes de catalizadores para anclar MNP, ya que son bastante económicos. Entre los carbonos porosos más utilizados se encuentran el Carbono Vulcan y Norit.¹⁵⁷ Un ejemplo del uso de carbonos porosos como soporte de MNPs es el reportado por Philippot *et al.*, en el que sintetizan Pd NPs soportadas en carbono mesoporoso (MC) a través de la descomposición del precursor Pd₂(dba)₃ bajo H₂. El catalizador resultante se utilizó en reacciones de acoplamiento C-C Suzuki-Miyaura en fase acuosa, demostrando ser muy activo y estable pudiendo reutilizarse hasta 10 veces sin pérdida de actividad.¹⁵⁸ Un año más tarde siguiendo la misma línea de

investigación, García-Suárez *et al.* utilizaron el mismo catalizador (Pd/MC) para llevar a cabo la hidrogenación de antraceno, observando buenos resultados en términos de actividad y selectividad hacia los productos de hidrogenación sin apertura del anillo.¹⁵⁹

- **Nanotubos de Carbono (CNTs).** Los CNTs son tubos ordenados de carbono grafitico a escala molecular con buena resistencia mecánica, conductividad electrónica y estabilidad química/térmica, por lo que son soportes ideales de MNPs.¹⁶⁰ Los canales de los CNTs presentan un diámetro interno nanométrico y, a parte de restringir el crecimiento de las MNPs en su interior, pueden inducir una selectividad concreta en las reacciones catalíticas,¹⁶¹ por lo que controlar la localización de las MNPs en la superficie o el interior de los nanocanales de los CNTs es de gran interés científico. Uno de los primeros ejemplos publicados en la literatura de MNPs generadas en el interior de CNTs mediante la aproximación organometálica fue el publicado por Serp y colaboradores. En este trabajo, primero estabilizaron PtRu NPs con 4-(3-fenilpropil)piridina, molécula que presenta dos grupos funcionales diferentes: i) el nitrógeno de la piridina que coordina a la superficie de la MNP, y ii) el anillo aromático que puede interaccionar con el CNT mediante interacciones π - π . En segundo lugar, funcionalizaron la superficie de los CNTs con grupos muy voluminosos para impedir la deposición de las MNPs. De esta forma, consiguieron sintetizar un sistema donde las MNPs están mayoritariamente ocluidas en el interior de los canales de los CNTs. Además, observaron unos excelentes resultados catalíticos en la hidrogenación de cinamaldehído debido al confinamiento de las MNPs.¹⁶² Siguiendo esta misma aproximación se han sintetizado multitud de catalizadores basados en MNPs ocluidas en los nanocanales de CNTs.¹⁶³⁻¹⁶⁵

- **Grafeno (G).** El grafeno es un material laminar (bidimensional, 2D) de átomos de carbonos con hibridación sp^2 en una disposición hexagonal, presentando

teóricamente un área superficial de $2600 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$.¹⁶⁶ Desde su aislamiento en 2004,¹⁶⁷ el grafeno y sus derivados, como el óxido de grafeno (GO) o el GO reducido (rGO), se han utilizado como soportes para estabilizar MNPs (**Figura 1.20**). La principal diferencia entre ambos soportes, como su propio nombre indica, es el porcentaje de grupos oxigenados. Generalmente, el GO contiene un 40 % de oxígeno, mientras que el rGO contiene una cantidad menor al estar reducido (10 % aproximadamente). Estos grupos oxigenados suelen ser grupos hidroxilo, epóxido, carbonilo, carboxílico, etc., y es gracias a ellos por lo que los grafenos pueden dispersarse fácilmente en agua o disolventes orgánicos polares.¹⁶⁸ En la actualidad existen multitud de métodos sintéticos para la producción de grafeno y derivados, como la exfoliación mecánica o la deposición química de vapor, siendo el método de Hummers el más utilizado, que consiste en la oxidación de polvo de grafito con KMnO_4 en medio ácido (H_2SO_4).¹⁶⁹

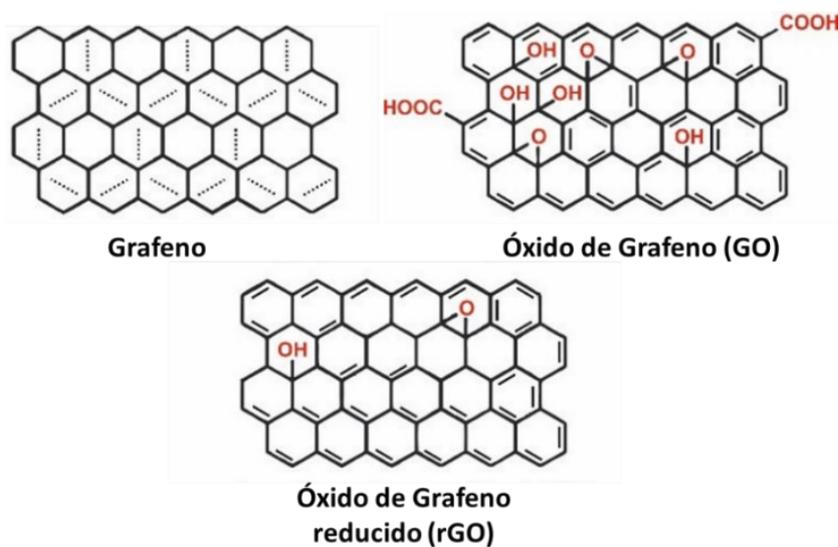


Figura 1.20. Representación ilustrativa de los soportes grafeno (G), óxido de grafeno (GO) y óxido de grafeno reducido (rGO).

Gracias a su particular configuración electrónica, los materiales grafénicos son soportes adecuados para MNPs. La fuerte interacción MNP-grafeno se debe a que los orbitales d de las MNPs interactúan con los orbitales π de las láminas de grafeno (**Figura 1.21a**). La interacción metal-grafeno modifica la densidad electrónica de las MNPs soportadas, pudiendo influir en sus propiedades catalíticas. Además, la presencia de defectos (anillos de 5 o 7 miembros), elementos dopantes o grupos funcionales sobre el grafeno (ver **Figura 1.21b**), suelen favorecer la interacción nanopartícula-grafeno. Dichas interacciones son importantes para controlar el crecimiento de la MNP, por lo que la modificación racional de la superficie de grafeno con grupos funcionales ricos en electrones no solo facilita la dispersión de los precursores metálicos en el soporte grafénico y controla la nucleación de las nanopartículas, sino que también evita el apilamiento de las láminas de grafeno.

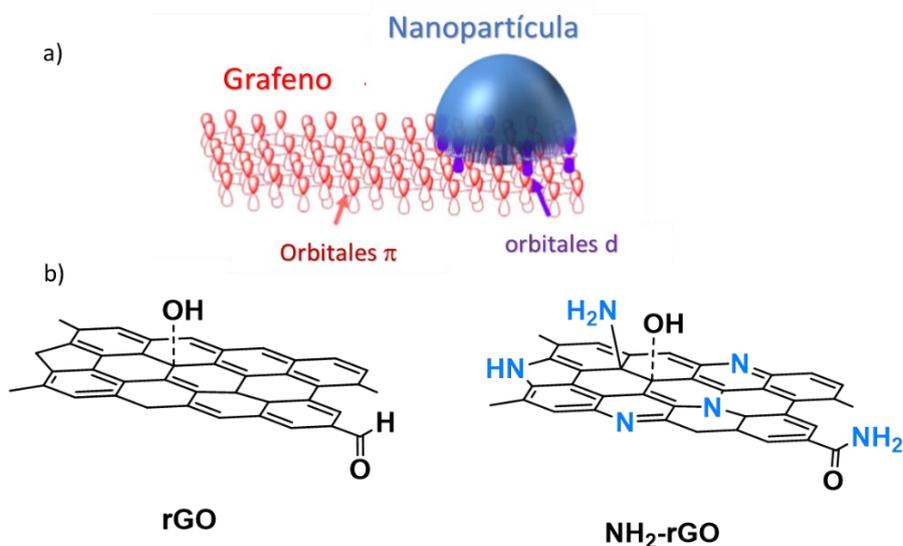


Figura 1.21. (a) Representación de la interacción entre los orbitales π del grafeno con los orbitales d de los átomos metálicos de la nanopartícula. (b) Ilustración del óxido de grafeno reducido, rGO, y dopado con átomos de nitrógeno, NH₂-rGO.

El procedimiento habitual para soportar MNPs en grafeno y derivados consiste en la reducción simultánea de GO y de los precursores metálicos utilizando cantidades estequiométricas de agentes reductores fuertes del tipo borohidruro de sodio (NaBH_4) o hidrazina (N_2H_4).¹⁷⁰ Sin embargo, la elevada toxicidad de los agentes reductores no permite el uso de este tipo de catalizadores en aplicaciones medioambientales o biológicas, ya que al utilizarse en grandes cantidades se encuentran en el producto final. Además, muchos contraiones de esos agentes reductores se quedan coordinados en la superficie de la MNP bloqueando los sitios activos e influyendo en su actividad catalítica final. Por estas razones, la aproximación organometálica surge como una excelente candidata para la obtención de sistemas basados en MNPs inmovilizadas en grafeno de forma sostenible y libre de impurezas. Soulantica *et al.* detallaron la impregnación de nanocubos de Pt (110), previamente formados, sobre grafeno para la hidrogenación selectiva de cinamaldehído. Cabe destacar que, aunque el procedimiento sintético de las Pt NPs se realiza utilizando línea Schlenk (atm. inerte), el precursor metálico es PtCl_2 . Aun así, el agente reductor utilizado es H_2 , distanciándose de las metodologías sintéticas mencionadas anteriormente.¹⁷¹ En nuestro grupo, una de las líneas de investigación está centrada en la formación de MNPs utilizando rGO^{67,68} y rGO dopado con átomos de N (NH_2 -rGO)^{57,154} como soporte, sin la necesidad de utilizar un estabilizador adicional (ver Capítulo 5, Nanopartículas soportadas en óxido de grafeno reducido N-dopado para reacciones de hidrogenación selectiva). Mediante la aproximación organometálica hemos conseguido sintetizar Ru, Pt y PtRu NPs sobre derivados del grafeno con resultados excepcionales en diferentes aplicaciones catalíticas, como en la hidrogenación de ácidos grasos.¹⁵⁴

1.6 Aplicaciones Catalíticas de las Nanopartículas Metálicas

Desde hace más de 20 años, el uso de nanopartículas metálicas en catálisis ha despertado un gran interés en la comunidad científica debido a sus numerosas ventajas

catalíticas. En vista de sus propiedades únicas, las MNPs coloidales o soportadas se han aplicado en multitud de procesos catalíticos, como en reacciones de hidrogenación, oxidación, activación C-H, acoplamiento C-C, y reacciones de interés industrial (síntesis Fischer-Tropsch o metanación), entre otras.¹⁷² Una visión general del uso catalítico de MNPs sintetizadas mediante la aproximación organometálica se describirá a continuación.

1.6.1 Nanopartículas Metálicas en Reacciones de Hidrogenación

Las MNPs han sido ampliamente utilizadas en reacciones de hidrogenación de numerosos sustratos con diferentes grupos funcionales. Por ejemplo, las MNPs son de gran interés para la reducción de arenos, debido a gran actividad que presentan estos sistemas bajo condiciones suaves de reacción. Por todo esto, se han empleado MNPs en la hidrogenación de diferentes sustratos con anillos aromáticos, como pueden ser el benceno,¹⁷³ fenol o ¹⁷⁴ arenos mono y disustituídos.^{173,175} Por ejemplo, Rakers *et al.* han usado Ru NPs estabilizadas con ligandos NHCs derivados del colesterol para la hidrogenación selectiva de arenos bajo condiciones suaves de reacción. Curiosamente, observaron que el sistema más activo es aquel formado por el ligando más voluminoso, ya que recubre en menor medida la superficie de la nanopartícula existiendo más sitios activos libres disponibles para la catálisis.¹⁷⁶ También a partir de la aproximación organometálica, Godard y colaboradores han usado Rh NPs estabilizadas con un ligando NHC (IPr) para la hidrogenación de varios sustratos aromáticos, como el fenol, la piridina o la quinolina, observando diferencias muy interesantes en función de las condiciones catalíticas empleadas.¹⁷⁷

Y aunque las MNPs suelen ser muy activas debido a su gran relación superficie/volumen, el control en la selectividad sigue siendo un desafío. Como ya se ha comentado, la reactividad de las MNPs, tanto coloidales como soportadas, se pueden modificar mediante su funcionalización con moléculas orgánicas. Philippot *et al.* reportaron la síntesis de Ru NPs solubles en agua funcionalizadas con un ligando

difosfina para la hidrogenación selectiva del estireno, que contiene dos grupos funcionales potencialmente hidrogenables, el anillo aromático y el doble enlace (C=C).¹⁷⁸ En concreto, observaron una correlación entre la cantidad de ligando utilizado y la selectividad del catalizador. Cuanto mayor es la relación L/Ru, mayor es la selectividad hacia el etilbenceno, bloqueando la hidrogenación del anillo aromático por impedimento estérico con el ligando. Un control parecido de la selectividad se ha observado en Ru NPs inmovilizadas en rGO (Ru@rGO) y funcionalizadas con un ligando NHC derivado del pireno (Ru@rGO/pyr-IMes). Conforme se aumenta la cantidad de ligando NHC en la superficie, menor es la actividad del catalizador, pero mayor es su selectividad en la hidrogenación de la acetofenona a feniletanol.⁶⁷

La reducción de otros grupos funcionales como los -NO₂ usando MNPs también ha sido muy estudiada. En general, las MNPs muestran una mayor selectividad que los catalizadores heterogéneos convencionales, donde se observa la formación de subproductos como derivados azo, azoxi e hidroxilaminas en proporciones notables.¹⁷⁹ De hecho existen diversos trabajos donde se utilizan MNPs para llevar a cabo este tipo de reacciones de hidrogenación.^{109,180} Un ejemplo claro es el reportado por Lara *et al.*, donde se sintetizan Pt NPs estabilizadas con NHCs (IPr o IiPr₂Me₂) para la hidrogenación selectiva de nitroarenos funcionalizados con grupos alcohol, carbonilo u olefinicos.¹⁸¹ Aquí se observan buenos resultados en términos de selectividad hacia las anilinas correspondientes, sin observar productos derivados de la hidrogenación del anillo aromático (**Figura 1.22**).

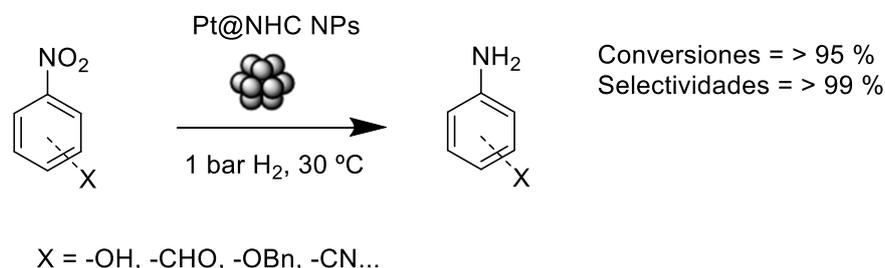


Figura 1.22. Hidrogenación selectiva de nitroarenos a partir de Pt NPs estabilizadas con NHCs.

Del mismo modo, la hidrogenación de cetonas aromáticas se ha estudiado utilizando MNPs sintetizadas a partir de la aproximación organometálica. Como sustrato modelo en este tipo de reacciones se utiliza la acetofenona, ya que presenta dos grupos funcionales hidrogenables, la cetona y el anillo aromático (**Figura 1.23**).¹⁸² En concreto, la acetofenona se puede reducir a 1-ciclohexiletanol a través de dos rutas distintas de hidrogenación: i) ruta A, donde primero se hidrogena la cetona formando el 1-feniletanol antes de la hidrogenación completa al 1-ciclohexietanol, y ii) ruta B, donde el anillo aromático se hidrogena en primer lugar, formando antes la 1-ciclohexiletanona.

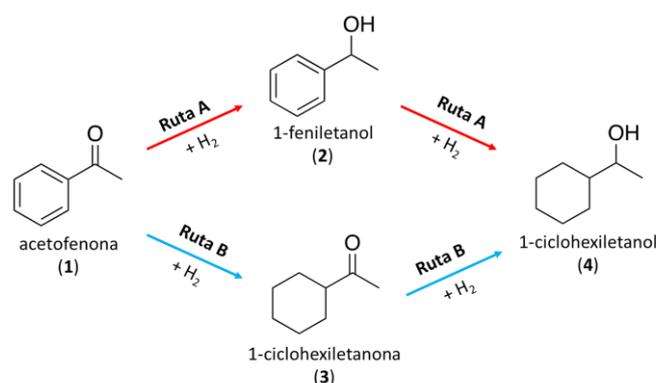


Figura 1.23. Representación de las distintas rutas catalíticas en la hidrogenación de la acetofenona.

En 2010, Gómez *et al.* reportaron la síntesis de Ru NPs estabilizadas con 4-(3-fenilpropil)piridina (PPP) a través de la aproximación organometálica usando Ru(COD)(COT) como precursor metálico.¹⁶³ Una vez aisladas, procedieron a inmovilizarlas en diferentes soportes comerciales (Al₂O₃, SiO₂, C) y también en nanotubos de carbono de pared múltiple (MWCNT de *multi-walled carbon nanotubes*), con el objetivo de probar su actividad y estabilidad en la hidrogenación de acetofenona, entre otras moléculas. Las Ru NPs soportadas en MWCNT (Ru/MWCNT) mostraron una actividad mayor a la del resto de catalizadores sintetizados, incluso a las coloidales, obteniéndose principalmente el producto completamente hidrogenado (1-ciclohexiletanol, 75 % selectividad). Además, este catalizador mostró ser el más estable,

siendo posible su reúso. En 2012, Philippot y colaboradores sintetizaron Ru NPs hidrosolubles estabilizadas con difosfinas sulfonadas para la hidrogenación de acetofenona en medios bifásicos.¹⁷⁸ Bajo condiciones suaves de reacción (1 bar de H₂ y 20 h), observaron que el producto principal era el 1-feniletanol (84 % selectivo), mientras que a presiones mayores (10 bar H₂), el producto principal era el 1-ciclohexiletanol (100 %). En ambos casos, las Ru NPs hidrogenaban a la acetofenona preferiblemente a través de la ruta A, sin producir nada de 1-ciclohexiletanona.

Otro ejemplo de la reducción selectiva de sustratos que contienen más de un grupo funcional reducible es la hidrogenación de cetonas α,β -insaturadas, que son de gran interés en química fina. La reducción selectiva del grupo C=O, cuando se conjuga con un doble enlace C=C es especialmente difícil, ya que la mayoría de catalizadores metálicos hidrogenan más fácilmente el doble enlace produciendo el aldehído saturado como producto principal.¹⁸³ El sustrato modelo en este tipo de reacciones es el cinamaldehído (CAL), de forma que obtener selectivamente el alcohol de cinamilo (COL) es de gran interés científico (**Figura 1.24**).¹⁸⁴ Los catalizadores basados en Pt son los más utilizados en la hidrogenación selectiva de CAL para obtener selectivamente COL. El Pt presenta una alta actividad y selectividad hacia la hidrogenación de grupos carbonilo, aunque la hidrogenación de CAL para obtener el producto totalmente hidrogenado también puede producirse (3-fenil-1-propanol, HCOL).¹⁸⁵ Por ejemplo, Soulantica *et al.* han reportado el uso de nanocubos de Pt soportados en grafeno para la hidrogenación selectiva de CAL, presentando altas conversiones y selectividades hacia el producto deseado COL (80 % selectividad).¹⁷¹ En otro trabajo, Axet y colaboradores reportaron la síntesis de PtRu y RuPt NPs de tipo “*core-shell*” estabilizadas con el ya mencionado ligando PPP. Estas MNPs se probaron en la hidrogenación selectiva de CAL, observando una tendencia clara entre la composición atómica de las “*core-shell*” NPs y la reactividad del catalizador. En concreto, observaron que cuanto mayor es la proporción de Pt, mayor es la selectividad hacia el COL, siendo el Ru₁Pt₄ el catalizador más selectivo.¹⁸⁶ Ambos ejemplos mencionados presentan buenos valores de conversión

y selectividad hacia el alcohol insaturado, sin embargo no fue hasta que van Leeuwen y colaboradores usaron Au NPs funcionalizadas con óxidos de fosfina secundaria (SPO), cuando se obtuvieron rendimientos totales al producto deseado. Estas Au NPs demostraron ser capaces de hidrogenar selectivamente multitud de cetonas α,β -insaturadas con rendimientos completos a sus respectivos alcoholes insaturados, incluida la hidrogenación selectiva de CAL.¹⁸⁷ Otros trabajos han sido publicados persiguiendo el mismo objetivo, utilizándose para ello MNPs funcionalizadas con ligandos de tipo SPO,^{188,189} fulerenos,¹⁹⁰ etc.

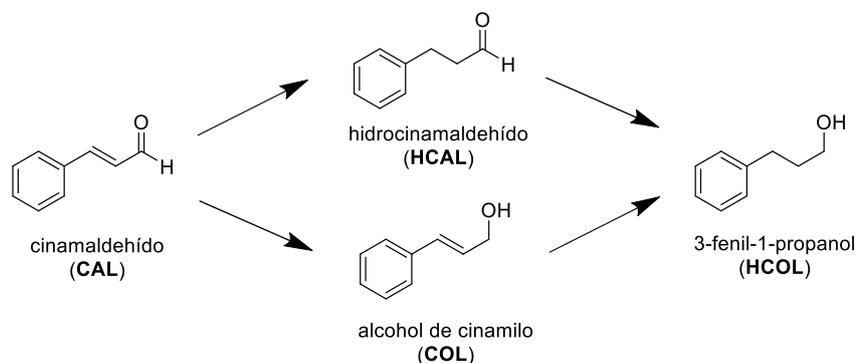


Figura 1.24. Ruta de reacción de la hidrogenación de cinamaldehído.

Por último, la transformación de compuestos derivados de la biomasa en productos de alto valor añadido ha ganado importancia a lo largo de los últimos años. Entre estos compuestos, el 5-hidroximetilfurfural (HMF) o el furfural se identifican como los principales productos plataforma derivados de la lignina. Ambas moléculas pueden sufrir varias transformaciones químicas, como hidrogenación (**Figura 1.25**), oxidación, hidrodesoxigenación, descarbonilación, etc., por lo que se requiere un control preciso de la selectividad. Recientemente, se ha reportado el uso de RuNi NPs estabilizadas con PVP para la hidrogenación selectiva de furfural, observándose diferencias significativas en términos de rendimiento catalítico en función del disolvente empleado. El 1-propanol ha demostrado ser el disolvente más conveniente para esta reacción, alcanzando

rendimientos superiores al 90 % para el furfural alcohol.¹⁹¹ Un año más tarde, el mismo grupo ha reportado el uso de Ru/PVP NPs modificadas *in situ* con moléculas orgánicas (HDA, NHC, TBA, etc.) para la reducción selectiva de furfural a 1,2-pentanodiol (apertura de anillo).¹⁹² En este sentido, en la presente tesis se detalla la síntesis de una serie de MNPs coloidales y soportadas para la hidrogenación selectiva de moléculas derivadas de la biomasa, como el HMF o furfural, y moléculas portadoras de hidrógeno (LOHC *de liquid organic hydrogen carrier*) como el 1-metilindol (*vide infra*).

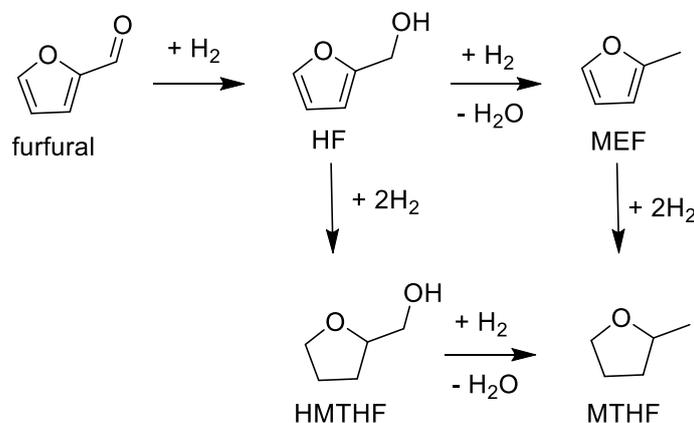


Figura 1.25. Ruta de reacción de la hidrogenación de furfural.

1.6.2 Nanopartículas Metálicas en Reacciones de Oxidación

La oxidación es una reacción catalítica clave en síntesis orgánica y desempeña un papel importante en la obtención de productos químicos de alto valor añadido. La utilización de MNPs coloidales o soportadas ofrece una alternativa ecológica a los oxidantes químicos tóxicos tradicionalmente utilizados en química fina, como el dicromato potásico (K₂Cr₂O₇). Entre las reacciones de oxidación más estudiadas se encuentran la oxidación de alcoholes a sus correspondientes cetonas, aldehídos y/o ácidos carboxílicos. La oxidación del alcohol bencílico se utiliza a menudo como reacción modelo para probar la reactividad de los distintos catalizadores, debido a su reactividad extremadamente alta y al número limitado de productos secundarios. Al igual

que con otros alcoholes, la oxidación de alcohol bencílico procede a través del aldehído intermedio, benzaldehído, para dar el producto final, ácido benzoico, como se puede observar en la **Figura 1.26**.¹⁹³

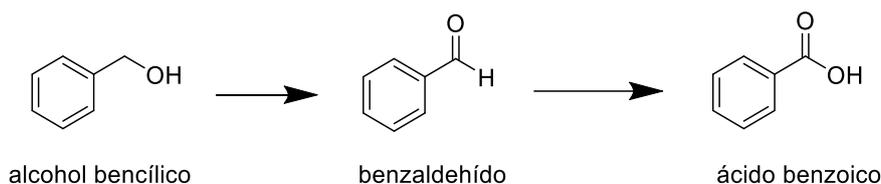


Figura 1.26. Ruta de reacción para la oxidación del alcohol bencílico.

Uno de los primeros ejemplos reportados de reacciones de oxidación mediante MNPs formadas a partir de la aproximación organometálica es el reportado Tristany y colaboradores. Concretamente, usan Ru NPs estabilizadas con la amina $\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_n\text{Si}(\text{OEt})_3$ ($n=3$ y $n=11$) para la formación de Ru NPs embebidas en sílice ($\text{RuO}_2@\text{SiO}_2$). Estos catalizadores demostraron ser muy activos en la oxidación selectiva de alcohol bencílico a benzaldehído (100 % rendimiento en 24h).¹⁹⁴ En 2016, Glorius y colaboradores usaron Ru NPs estabilizadas con ligandos NHC de cadena larga (LC-IME y LC-IPr) para llevar a cabo reacciones de oxidación de alcohol bencílico o fenilmetanamina, entre otros, bajo 1 bar O_2 .¹⁰⁷ Otro ejemplo es el reportado por Novio *et al.*, donde se usaron Ru/PVP y Ru/dppb NPs para la oxidación de CO a CO_2 .¹⁹⁵

1.6.3 Nanopartículas Metálicas en Reacciones de Acoplamiento C-C

El uso de catalizadores basados en metales de transición para la formación de nuevos enlaces C-C es una de las reacciones más importantes en síntesis orgánica. En este campo, estudios pioneros evidenciaron que las Pd NPs activan haluros de arilo,¹⁹⁶ permitiendo su utilización en este tipo de procesos incluyendo las reacciones de Suzuki, Heck y Sonogashira (**Figura 1.27**).¹⁹⁷ A través de la aproximación organometálica se han publicado multitud de ejemplos donde utilizan Pd NPs para llevar a cabo reacciones de acoplamiento C-C. Gómez y colaboradores reportaron uno de los primeros ejemplos

de nanopartículas coloidales que presentan una enantioselectividad casi completa. En concreto, detallaron la síntesis de Pd NPs estabilizadas con un ligando quiral para llevar a cabo la alquilación alílica de 3-acetoxi-1,3-difenil-1-propeno con malonato de dimetilo.¹⁹⁸ Años más tarde, el mismo grupo reportó el uso de Pd NPs estabilizadas en líquidos iónicos, BMI·PF₆, para la reacción de acoplamiento cruzado de Suzuki. Estas Pd NPs presentaron una elevada actividad catalítica en la producción de bifenilo, sin mostrar lixiviación de paladio durante diez ciclos catalíticos.¹⁹⁹ Como un último ejemplo, Gómez et al. inmovilizaron Pd NPs estabilizadas con el ligando PPP y el líquido iónico BMI·PF₆ en MWCNTs funcionalizados, para llevar a cabo una reacción en cascada. Concretamente, primero se lleva a cabo la reacción de Heck y después una reacción de hidrogenación, mostrando una gran actividad y estabilidad gracias a su inmovilización.²⁰⁰

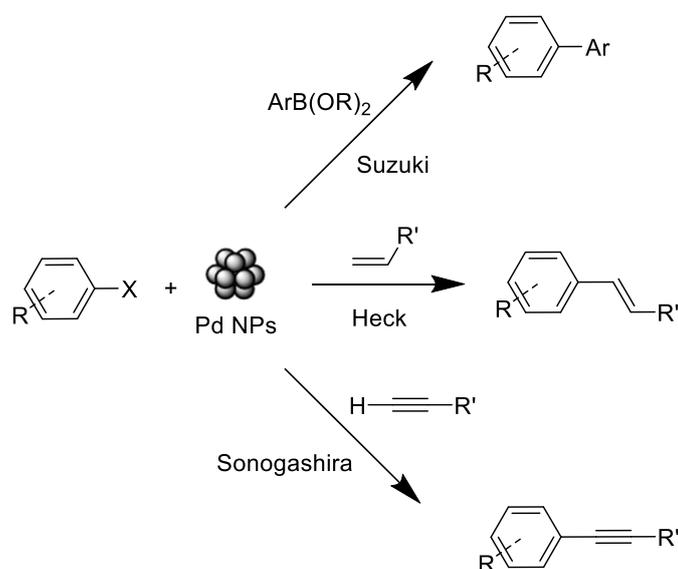


Figura 1.27. Reacciones de acoplamiento C-C catalizadas por Pd NPs

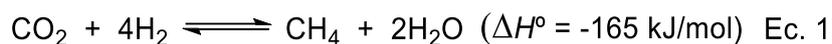
1.6.4 Nanopartículas Metálicas en Reacciones de Activación C-H

Como es bien sabido, desde hace más de 30 años la activación de enlaces C-H ha despertado un gran interés científico ya que es una herramienta muy importante para obtener moléculas orgánicas de alto valor añadido mediante la funcionalización de hidrocarburos. Por ello, la activación C-H catalizada por MNPs es de gran interés científico e industrial, sobre todo en farmacología, ya que pueden resolver las limitaciones que presentan los complejos moleculares.^{201,202} Entre las reacciones de activación C-H, cabe destacar las reacciones de intercambio isotópico H/D (HIE de *hydrogen isotope exchange*).²⁰³ Los compuestos deuterados no solo son muy útiles para estudios mecanísticos en química orgánica/organometálica, sino que también se emplean como fármacos más duraderos y como estándares internos en cromatografía.²⁰⁴ Un ejemplo de nanopartículas activas en reacciones de intercambio H/D son las reportado por Castellón y colaboradores, donde se deuteró selectivamente compuestos fosforados usando Ru NPs.²⁰⁵ En concreto, estudiaron la deuteración de tres tipos de moléculas fosforadas, la trifenilfosfina, el óxido de trifenilfosfina y el trifenilfosfito, observando diferencias significativas en la deuteración en función del tipo de coordinación de las distintas moléculas con la superficie de la nanopartícula.

Por otra parte, el grupo de G. Pieters en colaboración con el del Prof. Chaudret, han realizado grandes avances científicos en relación a activaciones C-H para reacciones de intercambio isotópico H/D. En 2014, reportaron el uso de Ru NPs estabilizadas con PVP para el intercambio selectivo H-D en compuestos azoderivados. En particular, observaron la deuteración selectiva en la posición α al átomo de N de moléculas de interés biológico como piridinas, indoles y aminas.²⁰⁶ Un año más tarde, utilizando de nuevo las Ru/PVP NPs, estudiaron la deuteración enantioespecífica de aminoácidos. En este trabajo obtuvieron altos rendimientos en la deuteración de las posiciones α del átomo de N bajo condiciones suaves de reacción (55 °C y 2 bar D₂).²⁰⁷

1.6.5 Nanopartículas Metálicas en Reacciones de Interés Industrial

La reducción de gases de efecto invernadero, como el CO₂, es de gran interés desde un punto de vista medioambiental. Por ello, reacciones de tipo Sabatier (Ec. 1) para la formación de metano,²⁰⁸ o la producción de gas de síntesis (CO e H₂) a partir de CO₂, más conocido del inglés como *Reverse Water Gas Shift* (Ec. 2),²⁰⁹ son de gran interés a nivel industrial. Otra reacción importante para reducir la huella de carbono es la síntesis de Fischer-Tropsch (FTS de *Fischer-Tropsch synthesis*), en la que se convierte el gas de síntesis (CO/H₂) en hidrocarburos (Ec. 3).²¹⁰ En el caso en el que el gas de síntesis provenga de una síntesis sostenible, por ejemplo de la RWGS, la huella de carbono para producir combustibles líquidos es próxima a cero.



En estas reacciones, la aplicación de MNPs es de gran interés ya que presentan una elevada actividad y selectividad al producto deseado, siendo los metales de transición más estudiados el Ru, Fe y Co. Respecto a MNPs preparadas a través de la aproximación organometálica, han sido varios los sistemas reportados para llevar a cabo reacciones de hidrogenación de CO₂/CO.^{211,212} Por ejemplo, Meffre *et al.* usaron FeRu NPs inmovilizadas en el soporte mesoporoso MCF-17 para la reacción de Fischer-Tropsch, observando selectividades a olefinas ligeras (C₂-C₄) cercanas al 50 %.²¹³ También se estudió el uso de las ya mencionadas Ru/PVP y Ru/dppb NPs en la reacción de FTS, observando un interesante efecto del ligando, ya que la presencia de dppb en la superficie de la nanopartícula mejoraba la actividad de las Ru NPs en comparación a las estabilizadas con PVP.⁷⁷ Recientemente, Bordet *et al.* reportaron el uso de la catálisis

por inducción magnética a través de $\text{Fe}_{2.2}\text{C}$ NPs para llevar a cabo la reacción de Sabatier.²¹⁴ El uso de nanopartículas magnéticas (MagNPs) para convertir energía electromagnética en calor ha despertado un gran interés en el campo de la catálisis al representar una alternativa prometedora al calentamiento convencional (para más información consultar Capítulo 6 de la Tesis: Catálisis por Inducción Magnética).

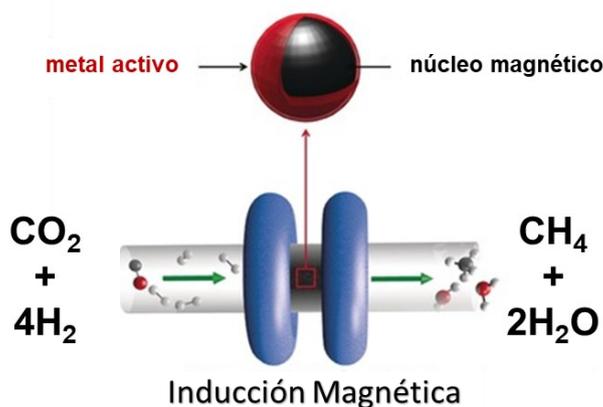


Figura 1.28. Representación de la catálisis por inducción magnética con MagNPs. Imagen adaptada de la ref. 214.

1.7 Métodos de Caracterización de Nanopartículas Metálicas

Dado que las nanopartículas se consideran materiales con propiedades muy particulares debido a su pequeño tamaño, se requiere el uso de diferentes técnicas analíticas para caracterizar y comprender sus propiedades fisicoquímicas. Los métodos analíticos más utilizados son la microscopía electrónica de transmisión (TEM de *Transmission Electron Microscopy*) y de alta resolución (HRTEM de *High Resolution TEM*), la espectroscopia de fotoelectrones emitidos por rayos-X (XPS de *X-ray Photoelectron Spectroscopy*), la espectroscopia infrarroja (IR de *Infrared Spectroscopy*), y de resonancia magnética nuclear (RMN) (líquida y sólida), entre otras. Además, como algunas de las nanopartículas sintetizadas en esta tesis doctoral son magnéticas también se emplearán técnicas para determinar sus propiedades magnéticas, como la tasa de

absorción específica (SAR de *Specific Absorption Rate*) y medidas de ciclo de histéresis por VSM (de *Vibrating-Sample Magnetometer*) en función de la temperatura (entre 5 y 300 K). Estas dos últimas técnicas se explican más detalladamente en el Capítulo 6 de la Tesis.

A continuación, se detalla brevemente el funcionamiento de las diferentes técnicas de caracterización utilizadas:

1.7.1 Microscopia electrónica de transmisión (TEM), TEM de alta resolución (HRTEM) y rayos-X por energía dispersiva (EDX)

La microscopia electrónica de transmisión (TEM) es una herramienta de caracterización muy útil para obtener imágenes directas de diferentes nanomateriales. En concreto, nos ofrece la posibilidad de obtener información sobre la distribución de tamaños de las nanopartículas, así como de su morfología.²¹⁵ Es una técnica microscópica que consiste en la aplicación de un haz de electrones a la muestra nanométrica, que previamente se ha depositado en una rejilla de cobre o níquel cubierta de carbono. La detección de los electrones transmitidos por la muestra permite ampliar y enfocar la imagen en una pantalla o cámara con dispositivo de carga acoplada (CCD de *Charge-Coupled Device*). Aquí, el haz de electrones se transmite a través de la muestra formando una imagen a partir de dicha interacción. Debido a que se utiliza un haz de electrones en lugar de luz para iluminar la muestra, las imágenes TEM tienen una resolución significativamente mayor que el microscopio óptico (en un factor 1000, aproximadamente). Aunque el TEM presente algunas limitaciones, como que las imágenes son en blanco y negro, su elevado coste y cierta sensibilidad frente a nanopartículas magnéticas (provocan astigmatismo en la imagen), casi siempre es el primer método utilizado para determinar la morfología y la distribución de tamaño de nanopartículas metálicas.

Los microscopios electrónicos de alta resolución (HRTEM), aparte de tener mayor resolución que un TEM, se pueden equipar con un dispositivo que permite analizar la

composición de las muestras por espectroscopia de rayos-X con dispersión de energía (EDX). Esto proporciona información muy valiosa sobre los elementos presentes en una región específica, además de información sobre la composición metálica de la nanopartícula. De esta manera, se puede determinar la abundancia de elementos específicos (cualitativa y semi-cuantitativamente) en una región dada de la muestra.

1.7.2 Espectroscopia de Fotoelectrones Emitidos por Rayos-X (XPS)

El XPS es una técnica espectroscópica cuantitativa basada en el análisis de electrones superficiales foto-excitados por rayos-X que brinda información sobre la energía de cada nivel y, por tanto, sobre la naturaleza y el estado de oxidación de los átomos emisores situados en la superficie de la nanopartícula. Por esto es una técnica ideal para estudiar la superficie de MNPs, dándonos información sobre su composición química (cada elemento y estado de oxidación generan picos a cierta energía de enlace), y la abundancia de cada especie (dependiendo de la intensidad del pico generado).

1.7.3 Espectroscopia Infrarroja (IR)

Las técnicas de espectroscopia infrarroja (IR) son muy útiles para estudiar la superficie de las nanopartículas, especialmente para determinar la coordinación de compuestos orgánicos usados como estabilizadores. Además, el monóxido de carbono (CO) puede utilizarse como molécula sonda para investigar la superficie de las nanopartículas a través de la localización de sus sitios activos. A partir de las frecuencias de vibración del CO, es posible analizar sus modos de coordinación (terminal, CO_t, o puente, CO_b), que a su vez nos dan una idea sobre los sitios activos disponibles de las MNPs. Por ejemplo, cuando el CO se coordina en modo puente, normalmente lo hace en las caras de las nanopartículas, y cuando se coordina en modo terminal, en los vértices o en las aristas (**Figura 1.29**). Por ello, analizando la relación CO_b/CO_t podemos saber si los sitios activos de las nanopartículas se encuentran principalmente en las caras o en los vértices/aristas.

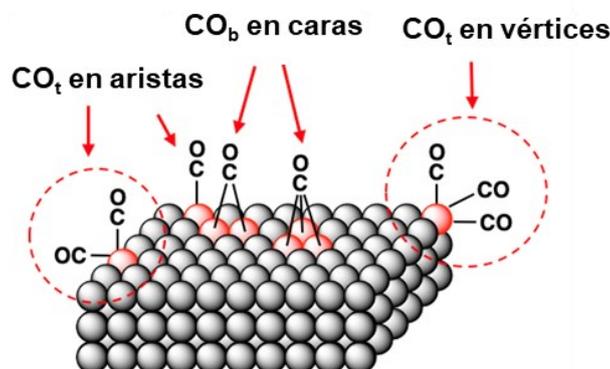


Figura 1.29. Modos de coordinación del CO sobre la superficie de una nanopartícula metálica.

1.7.4 Resonancia Magnética Nuclear (RMN)

La espectroscopia de resonancia magnética nuclear (RMN) es una herramienta de caracterización molecular que proporciona un análisis sobre el entorno químico de los núcleos atómicos constituyentes. Estas características hacen que el RMN sea una herramienta óptima para el análisis de estructuras químicas, el seguimiento *in situ* de reacciones catalíticas e incluso estudios superficiales de MNPs. De esta forma, a partir del análisis por RMN es posible obtener una amplia información de las MNPs, como por ejemplo determinar la localización y dinámicas de los ligandos coordinados a la superficie de la nanopartícula tanto en disolución como en fase sólida.²¹⁶ A partir del RMN de líquidos es posible caracterizar las MNPs, siempre que estén bien dispersas en un disolvente (p. ej. ¹H, DOSY, etc.), pudiendo obtener información muy valiosa sobre la coordinación de los ligandos a la superficie metálica y el tamaño de las nanopartículas. Sin embargo, multitud de MNPs no pueden ser dispersadas, por lo que únicamente pueden analizarse a través de RMN en estado sólido. Al igual que en espectroscopía IR, por RMN se puede utilizar el ¹³CO como molécula sonda pudiendo distinguir la localización de los sitios activos disponibles en la MNP en función de los modos de coordinación terminal o puente del CO (ver **Figura 1.29**).

1.8 Bibliografía

- (1) Asamblea General de Las Naciones Unidas, Informe de Comisión Sobre Medio Ambiente y Desarrollo: Nuestro Futuro Común. 1987.
- (2) Warner, J. C.; Anastas, P. T. *Green Chemistry: Theory and Practice*; Oxford University Press: New York, 1998.
- (3) Anastas, P. T.; Kirchoff, M. M.; Williamson, T. C. Catalysis as a Foundational Pillar of Green Chemistry. *Appl. Catal. A Gen.* **2001**, *221*, 3–13.
- (4) Piet W.N.M. van Leeuwen. *Homogeneous Catalysis: Understanding the Art*; Kluwer Publishers: Amsterdam, Netherlands, 2004.
- (5) Fechte, I.; Wang, Y.; Védrine, J. C. The Past, Present and Future of Heterogeneous Catalysis. *Catal. Today* **2012**, *189*, 2–27.
- (6) Allhoff, F.; Lin, P.; Moore, D. *What Is Nanotechnology and Why Does It Matter?: From Science to Ethics*; Wiley- VCH: Weinheim, Germany, 2010.
- (7) Appenzeller, T. The Man Who Dared to Think Small. *Science* **1991**, *254*, 1300–1301.
- (8) Schodek, D.; Ferreira, P.; Ashby, M. *Nanomaterials, Nanotechnologies and Design*; Elsevier: Amsterdam, Netherlands, 2009.
- (9) Hunt, L. B. The True Story of Purple of Cassius - The Birth of Gold-Based Glass and Enamel Colours. *Gold Bull.* **1976**, *9*, 134–139.
- (10) Faraday, M. The Bakerian Lecture. -Experimental Relations of Gold (and Other Metals) to Light. *Philos. Trans. R. Soc. London* **1857**, *147*, 145–181.
- (11) Wood, R. W. On a Remarkable Case of Uneven Distribution of Light in a Diffraction Grating Spectrum. *Philos. Mag.* **1902**, *4*, 396–402.
- (12) Rickerby, D. G.; Valdrè, G.; Valdrè, U. *The Impact of Electron Microscopy on Materials Research*; Springer: Netherlands, 1999.
- (13) von Ardenne, M. Das Elektronen-Rastermikroskop - Theoretische Grundlagen.

Zeitschrift für Phys. **1938**, *109*, 553–572.

- (14) Haruta, M.; Kobayashi, T.; Sano, H.; Yamada, N. Novel Gold Catalysts for the Oxidation of Carbon Monoxide at a Temperature Far Below 0 °C. *Chem. Lett.* **1987**, *16*, 405–408.
- (15) Thompson, D. T. Using Gold Nanoparticles for Catalysis. *Nano Today* **2007**, *2*, 40–43.
- (16) Mirkin, C. A. The Beginning of a Small Revolution. *Small* **2004**, *1*, 14–16.
- (17) Prieto, G.; Zečević, J.; Friedrich, H.; De Jong, K. P.; De Jongh, P. E. Towards Stable Catalysts by Controlling Collective Properties of Supported Metal Nanoparticles. *Nat. Mater.* **2013**, *12*, 34–39.
- (18) Hartland, G.; Okamoto, H.; Orrit, M.; Zijlstra, P. Optical Studies of Single Metal Nanoparticles. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2013**, *15*, 4090–4092.
- (19) Salata, O. V. Applications of Nanoparticles in Biology and Medicine. *J. Nanobiotechnology* **2004**, *2*, 3.
- (20) Liu, L.; Lopez-Haro, M.; Lopes, C. W.; Li, C.; Concepcion, P.; Simonelli, L.; Calvino, J. J.; Corma, A. Regioselective Generation and Reactivity Control of Subnanometric Platinum Clusters in Zeolites for High-Temperature Catalysis. *Nat. Mater.* **2019**, *18*, 866–873.
- (21) Serp, P.; Philippot, K. *Nanomaterials in Catalysis*; Wiley-VCH: Weinheim, Germany, 2013.
- (22) Astruc, D.; Lu, F.; Aranzaes, J. R. Nanoparticles as Recyclable Catalysts: The Frontier between Homogeneous and Heterogeneous Catalysis. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 7852–7872.
- (23) Ozin, G. A. Metal Atom Matrix Chemistry. Correlation of Bonding with Chemisorbed Molecules. *Acc. Chem. Res.* **1977**, *10*, 21–26.
- (24) Liu, L.; Corma, A. Metal Catalysts for Heterogeneous Catalysis: From Single Atoms

- to Nanoclusters and Nanoparticles. *Chem. Rev.* **2018**, *118*, 4981–5079.
- (25) Aiken, J. D.; Finke, R. G. A Review of Modern Transition-Metal Nanoclusters: Their Synthesis, Characterization, and Applications in Catalysis. *J. Mol. Catal. A Chem.* **1999**, *145*, 1–44.
- (26) Liu, L.; Corma, A. Evolution of Isolated Atoms and Clusters in Catalysis. *Trends Chem.* **2020**, *2*, 383–400.
- (27) Thanh, N. T. K.; Maclean, N.; Mahiddine, S. Mechanisms of Nucleation and Growth of Nanoparticles in Solution. *Chem. Rev.* **2014**, *114*, 7610–7630.
- (28) Duan, H.; Wang, D.; Li, Y. Green Chemistry for Nanoparticle Synthesis. *Chem. Soc. Rev.* **2015**, *44*, 5778–5792.
- (29) Sakthivel, S.; Krishnan, V. V.; Pitchumani, B. Influence of Suspension Stability on Wet Grinding for Production of Mineral Nanoparticles. *Particuology* **2008**, *6*, 120–124.
- (30) Astruc, D. *Nanoparticles and Catalysis*; Willey-VCH: Weinheim, Germany, 2008.
- (31) Lamer, V. K.; Dinegar, R. H. Theory, Production and Mechanism of Formation of Monodispersed Hydrosols. *J. Am. Chem. Soc.* **1950**, *72*, 4847–4854.
- (32) L, V. K.; Mer, A.; Gibbs, J. W. Nucleation in Phase Transitions. *Ind. Eng. Chem.* **1952**, *44*, 1270–1277.
- (33) Xia, Y.; Xiong, Y.; Lim, B.; Skrabalak, S. E. Shape-Controlled Synthesis of Metal Nanocrystals: Simple Chemistry Meets Complex Physics? *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 60–103.
- (34) Roucoux, A.; Schulz, J.; Patin, H. Reduced Transition Metal Colloids: A Novel Family of Reusable Catalysts? *Chem. Rev.* **2002**, *102*, 3757–3778.
- (35) Moraru, I. T.; Martínez-Prieto, L. M.; Coppel, Y.; Chaudret, B.; Cusinato, L.; Del Rosal, I.; Poteau, R. A Combined Theoretical/Experimental Study Highlighting the Formation of Carbides on Ru Nanoparticles during CO Hydrogenation. *Nanoscale*

- 2021**, *13*, 6902–6915.
- (36) Heuer-Jungemann, A.; Feliu, N.; Bakaimi, I.; Hamaly, M.; Alkilany, A.; Chakraborty, I.; Masood, A.; Casula, M. F.; Kostopoulou, A.; Oh, E.; Susumu, K.; Stewart, M. H.; Medintz, I. L.; Stratakis, E.; Parak, W. J.; Kanaras, A. G. The Role of Ligands in the Chemical Synthesis and Applications of Inorganic Nanoparticles. *Chem. Rev.* **2019**, *119*, 4819–4880.
- (37) He, Z.; Alexandridis, P. Nanoparticles in Ionic Liquids: Interactions and Organization. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2015**, *17*, 18238–18261.
- (38) Chen, Y.; Peng, D. L.; Lin, D.; Luo, X. Preparation and Magnetic Properties of Nickel Nanoparticles via the Thermal Decomposition of Nickel Organometallic Precursor in Alkylamines. *Nanotechnology* **2007**, *18*, 505703.
- (39) Gedanken, A. Using Sonochemistry for the Fabrication of Nanomaterials. *Ultrason. Sonochem.* **2004**, *11*, 47–55.
- (40) Suslick, K. S.; Choe, S. B.; Cichowlas, A. A.; Grinstaff, M. W. Sonochemical Synthesis of Amorphous Iron. *Nature* **1991**, *353*, 414–416.
- (41) Bönnemann, H.; Braun, G.; Brijoux, W.; Brinkmann, R.; Tilling, A. S.; Seevogel, K.; Siepen, K. Nanoscale Colloidal Metals and Alloys Stabilized by Solvents and Surfactants Preparation and Use as Catalyst Precursors. *J. Organomet. Chem.* **1996**, *520*, 143–162.
- (42) Martínez-Prieto, L. M.; Chaudret, B. Organometallic Ruthenium Nanoparticles: Synthesis, Surface Chemistry, and Insights into Ligand Coordination. *Acc. Chem. Res.* **2018**, *51*, 376–384.
- (43) Bradley, J. S.; Millar, J. M.; Hill, E. W.; Behal, S.; Chaudret, B.; Duteil, A. Surface Chemistry on Colloidal Metals: Spectroscopic Study of Adsorption of Small Molecules. *Faraday Discuss.* **1991**, *92*, 255–268.
- (44) Amiens, C.; Chaudret, B.; Ciuculescu-Pradines, D.; Collière, V.; Fajerweg, K.; Fau, P.; Kahn, M.; Maisonnat, A.; Soulantica, K.; Philippot, K. Organometallic Approach

- for the Synthesis of Nanostructures. *New J. Chem.* **2013**, *37*, 3374–3401.
- (45) Cormary, B.; Dumestre, F.; Liakakos, N.; Soulantica, K.; Chaudret, B. Organometallic Precursors of Nano-Objects, a Critical View. *Dalt. Trans.* **2013**, *42*, 12546–12553.
- (46) López-Vinasco, A. M.; Martínez-Prieto, L. M.; Asensio, J. M.; Lecante, P.; Chaudret, B.; Cámpora, J.; Van Leeuwen, P. W. N. M. Novel Nickel Nanoparticles Stabilized by Imidazolium-Amidinate Ligands for Selective Hydrogenation of Alkynes. *Catal. Sci. Technol.* **2020**, *10*, 342–350.
- (47) Castelbou, J. L.; Bresó-Femenia, E.; Blondeau, P.; Chaudret, B.; Castellón, S.; Claver, C.; Godard, C. Tuning the Selectivity in the Hydrogenation of Aromatic Ketones Catalyzed by Similar Ruthenium and Rhodium Nanoparticles. *ChemCatChem* **2014**, *6*, 3160–3168.
- (48) Desvaux, C.; Dumestre, F.; Amiens, C.; Respaud, M.; Lecante, P.; Snoeck, E.; Fejes, P.; Renaud, P.; Chaudret, B. FeCo Nanoparticles from an Organometallic Approach: Synthesis, Organisation and Physical Properties. *J. Mater. Chem.* **2009**, *19*, 3268–3275.
- (49) Barrière, C.; Alcaraz, G.; Margeat, O.; Fau, P.; Quoirin, J. B.; Anceau, C.; Chaudret, B. Copper Nanoparticles and Organometallic Chemical Liquid Deposition (OMCLD) for Substrate Metallization. *J. Mater. Chem.* **2008**, *18*, 3084–3086.
- (50) Lara, P.; Casanove, M. J.; Lecante, P.; Fazzini, P. F.; Philippot, K.; Chaudret, B. Segregation at a Small Scale: Synthesis of Core-Shell Bimetallic RuPt Nanoparticles, Characterization and Solid State NMR Studies. *J. Mater. Chem.* **2012**, *22*, 3578–3584.
- (51) Marbaix, J.; Mille, N.; Lacroix, L.-M.; Asensio, J. M.; Fazzini, P.-F.; Soulantica, K.; Carrey, J.; Chaudret, B. Tuning the Composition of FeCo Nanoparticle Heating Agents for Magnetically Induced Catalysis. *ACS Appl. Nano Mater.* **2020**, *3*, 3767–3778.

-
- (52) Martínez-Prieto, L. M.; Marbaix, J.; Asensio, J. M.; Cerezo-Navarrete, C.; Fazzini, P. F.; Soulantica, K.; Chaudret, B.; Corma, A. Ultrastable Magnetic Nanoparticles Encapsulated in Carbon for Magnetically Induced Catalysis. *ACS Appl. Nano Mater.* **2020**, *2020*, 7076–7087.
- (53) Cerezo-Navarrete, C.; Marin, I. M.; García-Miquel, H.; Corma, A.; Chaudret, B.; Martínez-Prieto, L. M. Magnetically Induced Catalytic Reduction of Biomass-Derived Oxygenated Compounds in Water. *ACS Catal.* **2022**, *12*, 8462–8475.
- (54) Amiens, C.; de Caro, D.; Chaudret, B.; Bradley, J. S.; Mazel, R.; Roucau, C. Selective Synthesis, Characterization, and Spectroscopic Studies on a Novel Class of Reduced Platinum and Palladium Particles Stabilized by Carbonyl and Phosphine Ligands. *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 11638–11639.
- (55) Redel, E.; Krämer, J.; Thomann, R.; Janiak, C. Synthesis of Co, Rh and Ir Nanoparticles from Metal Carbonyls in Ionic Liquids and Their Use as Biphasic Liquid-Liquid Hydrogenation Nanocatalysts for Cyclohexene. *J. Organomet. Chem.* **2009**, *694*, 1069–1075.
- (56) Zaleska-Medynska, A.; Marchelek, M.; Diak, M.; Grabowska, E. Noble Metal-Based Bimetallic Nanoparticles: The Effect of the Structure on the Optical, Catalytic and Photocatalytic Properties. *Adv. Colloid Interface Sci.* **2016**, *229*, 80–107.
- (57) Cerezo-Navarrete, C.; Mathieu, Y.; Puche, M.; Morales, C.; Concepción, P.; Martínez-Prieto, L. M.; Corma, A. Controlling the Selectivity of Bimetallic Platinum–Ruthenium Nanoparticles Supported on N-Doped Graphene by Adjusting Their Metal Composition. *Catal. Sci. Technol.* **2021**, *11*, 494–505.
- (58) Pan, C.; Pelzer, K.; Philippot, K.; Chaudret, B.; Dassenoy, F.; Lecante, P.; Casanove, M. J. Ligand-Stabilized Ruthenium Nanoparticles: Synthesis, Organization, and Dynamics. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 7584–7593.
- (59) Kinayyigit, S.; Lara, P.; Lecante, P.; Philippot, K.; Chaudret, B. Probing the Surface of Platinum Nanoparticles with ^{13}C O by Solid-State NMR and IR Spectroscopies. *Nanoscale* **2014**, *6*, 539–546.

- (60) Niu, Z.; Li, Y. Removal and Utilization of Capping Agents in Nanocatalysis. *Chem. Mater.* **2014**, *26*, 72–83.
- (61) Lara, P.; Philippot, K.; Chaudret, B. Organometallic Ruthenium Nanoparticles: A Comparative Study of the Influence of the Stabilizer on Their Characteristics and Reactivity. *ChemCatChem* **2013**, *5*, 28–45.
- (62) Axet, M. R.; Philippot, K. Catalysis with Colloidal Ruthenium Nanoparticles. *Chem. Rev.* **2020**, *120*, 1085–1145.
- (63) Cerezo-Navarrete, C.; Lara, P.; Martínez-Prieto, L. M. Organometallic Nanoparticles Ligated by NHCs: Synthesis, Surface Chemistry and Ligand Effects. *Catalysts* **2020**, *10*, 1144.
- (64) Dupont, J.; Fonseca, G. S.; Umpierre, A. P.; Fichtner, P. F. P.; Teixeira, S. R. Transition-Metal Nanoparticles in Imidazolium Ionic Liquids: Recyclable Catalysts for Biphasic Hydrogenation Reactions. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 4228–4229.
- (65) Vidoni, O.; Philippot, K.; Amiens, C.; Chaudret, B.; Balmes, O.; Malm, J.; Bovin, J.; Senocq, F.; Casanove, M. Novel, Spongelike Ruthenium Particles of Controllable Size Stabilized Only by Organic Solvents. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 3736–3738.
- (66) Glaria, A.; Soulé, S.; Hallali, N.; Ojo, W. S.; Mirjolet, M.; Fuks, G.; Cornejo, A.; Allouche, J.; Dupin, J. C.; Martínez, H.; Carrey, J.; Chaudret, B.; Delpech, F.; Lachaize, S.; Nayral, C. Silica Coated Iron Nanoparticles: Synthesis, Interface Control, Magnetic and Hyperthermia Properties. *RSC Adv.* **2018**, *8*, 32146–32156.
- (67) García-Zaragoza, A.; Cerezo-Navarrete, C.; Mollar-Cuni, A.; Oña-Burgos, P.; Mata, J. A.; Corma, A.; Martínez-Prieto, L. M. Tailoring Graphene-Supported Ru Nanoparticles by Functionalization with Pyrene-Tagged N-Heterocyclic Carbenes. *Catal. Sci. Technol.* **2022**, *12*, 1257–1270.
- (68) Mallón, L.; Cerezo-Navarrete, C.; Romero, N.; Puche, M.; García-Antón, J.; Bofill, R.; Philippot, K.; Martínez-Prieto, L. M.; Sala, X. Ru Nanoparticles Supported on

- Alginate-Derived Graphene as Hybrid Electrodes for the Hydrogen Evolution Reaction. *New J. Chem.* **2022**, *46*, 49–56.
- (69) Martínez-Prieto, L. M.; van Leeuwen, P. W. N. M. Ligand Effects in Ruthenium Nanoparticles. In *Recent Advances in Nanoparticle Catalysis*; van Leeuwen, P. W. N. M., Claver, C., Eds.; Springer: Berlin, Germany, 2020; pp 407–448.
- (70) Asensio, J. M.; Tricard, S.; Coppel, Y.; Andrés, R.; Chaudret, B.; de Jesús, E. Knight Shift in ^{13}C NMR Resonances Confirms the Coordination of N-Heterocyclic Carbene Ligands to Water-Soluble Palladium Nanoparticles. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, *56*, 865–869.
- (71) Richter, C.; Schaepe, K.; Glorius, F.; Ravoo, B. J.; Jan Ravoo, B. Tailor-Made N-Heterocyclic Carbenes for Nanoparticle Stabilization. *Chem. Commun.* **2014**, *50*, 3204–3207.
- (72) Ott, L. S.; Finke, R. G. Transition-Metal Nanocluster Stabilization for Catalysis: A Critical Review of Ranking Methods and Putative Stabilizers. *Coord. Chem. Rev.* **2007**, *251*, 1075–1100.
- (73) Ramirez, E.; Jansat, S.; Philippot, K.; Lecante, P.; Gomez, M.; Masdeu-Bultó, A. M.; Chaudret, B. Influence of Organic Ligands on the Stabilization of Palladium Nanoparticles. *J. Organomet. Chem.* **2004**, *689*, 4601–4610.
- (74) Amiens, C.; Ciuculescu-Pradines, D.; Philippot, K. Controlled Metal Nanostructures: Fertile Ground for Coordination Chemists. *Coord. Chem. Rev.* **2016**, *308*, 409–432.
- (75) González-Gómez, R.; Cusinato, L.; Bijani, C.; Coppel, Y.; Lecante, P.; Amiens, C.; Del Rosal, I.; Philippot, K.; Poteau, R. Carboxylic Acid-Capped Ruthenium Nanoparticles: Experimental and Theoretical Case Study with Ethanoic Acid. *Nanoscale* **2019**, *11*, 9392–9409.
- (76) Dong, H.; Chen, Y. C.; Feldmann, C. Polyol Synthesis of Nanoparticles: Status and Options Regarding Metals, Oxides, Chalcogenides, and Non-Metal Elements. *Green Chem.* **2015**, *17*, 4107–4132.

- (77) Martínez-Prieto, L. M.; Carencó, S.; Wu, C. H.; Bonnefille, E.; Axnanda, S.; Liu, Z.; Fazzini, P. F.; Philippot, K.; Salmeron, M.; Chaudret, B. Organometallic Ruthenium Nanoparticles as Model Catalysts for Co Hydrogenation: A Nuclear Magnetic Resonance and Ambient-Pressure x-Ray Photoelectron Spectroscopy Study. *ACS Catal.* **2014**, *4*, 3160–3168.
- (78) Pelzer, K.; Vidoni, O.; Philippot, K.; Chaudret, B.; Collière, V. Organometallic Synthesis of Size-Controlled Polycrystalline Ruthenium Nanoparticles in the Presence of Alcohols. *Adv. Funct. Mater.* **2003**, *13*, 118–126.
- (79) Dang-Bao, T.; Favier, I.; Gómez, M. Metal Nanoparticles in Polyols: Bottom-up and Top-down Syntheses and Catalytic Applications. In *Nanoparticles in Catalysis: Advances in Synthesis and Application*; Philippot, K., Roucoux, A., Eds.; Wiley-VCH: Weinheim, Germany, 2021; pp 99–122.
- (80) Chahdoura, F.; Pradel, C.; Gómez, M. Palladium Nanoparticles in Glycerol: A Versatile Catalytic System for C-X Bond Formation and Hydrogenation Processes. *Adv. Synth. Catal.* **2013**, *355*, 3648–3660.
- (81) Fievet, F.; Ammar-Merah, S.; Brayner, R.; Chau, F.; Giraud, M.; Mammeri, F.; Peron, J.; Piquemal, J. Y.; Sicard, L.; Viau, G. The Polyol Process: A Unique Method for Easy Access to Metal Nanoparticles with Tailored Sizes, Shapes and Compositions. *Chem. Soc. Rev.* **2018**, *47*, 5187–5233.
- (82) Gu, Y.; Jérôme, F. Glycerol as a Sustainable Solvent for Green Chemistry. *Green Chem.* **2010**, *12*, 1127–1138.
- (83) Chahdoura, F.; Mallet-Ladeira, S.; Gómez, M. Palladium Nanoparticles in Glycerol: A Clear-Cut Catalyst for One-Pot Multi-Step Processes Applied in the Synthesis of Heterocyclic Compounds. *Org. Chem. Front.* **2015**, *2*, 312–318.
- (84) Chahdoura, F.; Favier, I.; Pradel, C.; Mallet-Ladeira, S.; Gómez, M. Palladium Nanoparticles Stabilised by PTA Derivatives in Glycerol: Synthesis and Catalysis in a Green Wet Phase. *Catal. Commun.* **2015**, *63*, 47–51.

-
- (85) Reina, A.; Serrano-Maldonado, A.; Teuma, E.; Martin, E.; Gómez, M. Palladium Nanocatalysts in Glycerol: Tuning the Reactivity by Effect of the Stabilizer. *Catal. Commun.* **2018**, *104*, 22–27.
- (86) Reina, A.; Pradel, C.; Martin, E.; Teuma, E.; Gómez, M. Palladium Nanoparticles Stabilised by Cinchona-Based Alkaloids in Glycerol: Efficient Catalysts for Surface Assisted Processes. *RSC Adv.* **2016**, *6*, 93205–93216.
- (87) Reina, A.; Favier, I.; Pradel, C.; Gómez, M. Stable Zero-Valent Nickel Nanoparticles in Glycerol: Synthesis and Applications in Selective Hydrogenations. *Adv. Synth. Catal.* **2018**, *360*, 3544–3552.
- (88) Martínez-Prieto, L. M.; Cano, I.; Márquez, A.; Baquero, E. A.; Tricard, S.; Cusinato, L.; Del Rosal, I.; Poteau, R.; Coppel, Y.; Philippot, K.; Chaudret, B.; Cámpora, J.; Van Leeuwen, P. W. N. M. Zwitterionic Amidinates as Effective Ligands for Platinum Nanoparticle Hydrogenation Catalysts. *Chem. Sci.* **2017**, *8*, 2931–2941.
- (89) De Los Bernardos, M. D.; Pérez-Rodríguez, S.; Gual, A.; Claver, C.; Godard, C. Facile Synthesis of NHC-Stabilized Ni Nanoparticles and Their Catalytic Application in the Z-Selective Hydrogenation of Alkynes. *Chem. Commun.* **2017**, *53*, 7894–7897.
- (90) Costa, N. J. S.; Guerrero, M.; Collière, V.; Teixeira-Neto, É.; Landers, R.; Philippot, K.; Rossi, L. M. Organometallic Preparation of Ni, Pd, and NiPd Nanoparticles for the Design of Supported Nanocatalysts. *ACS Catal.* **2014**, *4*, 1735–1742.
- (91) Suárez-Riaño, O.; Mencia, G.; Tricard, S.; Esvan, J.; Fazzini, P. F.; Chaudret, B.; Baquero, E. A. Water-Soluble NHC Pd/Ni Bimetallic Nanoparticles for H/D Exchange in Aromatic Amino-Acids. *Chem. Commun.* **2023**, *59*, 1062–1065.
- (92) Dumestre, F.; Chaudret, B.; Amiens, C.; Fromen, M.-C.; Casanove, M.-J.; Renaud, P.; Zurcher, P. Shape Control of Thermodynamically Stable Cobalt Nanorods through Organometallic Chemistry. *Angew. Chem. Int. Ed* **2002**, *114*, 4462–4465.
- (93) Ciuculescu, D.; Dumestre, F.; Comesaña-Hermo, M.; Chaudret, B.; Spasova, M.;

- Farle, M.; Amiens, C. Single-Crystalline Co Nanowires: Synthesis, Thermal Stability, and Carbon Coating. *Chem. Mater.* **2009**, *21*, 3987–3995.
- (94) Meffre, A.; Lachaize, S.; Gatel, C.; Respaud, M.; Chaudret, B. Use of Long Chain Amine as a Reducing Agent for the Synthesis of High Quality Monodisperse Iron(0) Nanoparticles. *J. Mater. Chem.* **2011**, *21*, 13464–13469.
- (95) Ramirez, E.; Eradès, L.; Philippot, K.; Lecante, P.; Chaudret, B. Shape Control of Platinum Nanoparticles. *Adv. Funct. Mater.* **2007**, *17*, 2219–2228.
- (96) Favier, I.; Massou, S.; Teuma, E.; Philippot, K.; Chaudret, B.; Gómez, M. A New and Specific Mode of Stabilization of Metallic Nanoparticles. *Chem. Commun.* **2008**, 3296–3298.
- (97) Creus, J.; Drouet, S.; Suriñach, S.; Lecante, P.; Collière, V.; Poteau, R.; Philippot, K.; García-Antón, J.; Sala, X. Ligand-Capped Ru Nanoparticles as Efficient Electrocatalyst for the Hydrogen Evolution Reaction. *ACS Catal.* **2018**, *8*, 11094–11102.
- (98) Martínez-Prieto, L. M.; Urbaneja, C.; Palma, P.; Cámpora, J.; Philippot, K.; Chaudret, B. A Betaine Adduct of N-Heterocyclic Carbene and Carbodiimide, an Efficient Ligand to Produce Ultra-Small Ruthenium Nanoparticles. *Chem. Commun.* **2015**, *51*, 4647–4650.
- (99) Zahmakiran, M.; Philippot, K.; Özkar, S.; Chaudret, B. Size-Controllable APTS Stabilized Ruthenium(0) Nanoparticles Catalyst for the Dehydrogenation of Dimethylamine-Borane at Room Temperature. *Dalt. Trans.* **2012**, *41*, 590–598.
- (100) Hopkinson, M. N.; Richter, C.; Schedler, M.; Glorius, F. An Overview of N-Heterocyclic Carbenes. *Nature* **2014**, *510*, 485–496.
- (101) Planellas, M.; Pleixats, R.; Shafir, A. Palladium Nanoparticles in Suzuki Cross-Couplings: Tapping into the Potential of Tris-Imidazolium Salts for Nanoparticle Stabilization. *Adv. Synth. Catal.* **2012**, *354*, 651–662.
- (102) Baquero, E. A.; Tricard, S.; Flores, J. C.; de Jesús, E.; Chaudret, B. Highly Stable

- Water-Soluble Platinum Nanoparticles Stabilized by Hydrophilic N-Heterocyclic Carbenes. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 13220–13224.
- (103) Baquero, E. A.; Tricard, S.; Coppel, Y.; Flores, J. C.; Chaudret, B.; De Jesús, E. Water-Soluble Platinum Nanoparticles Stabilized by Sulfonated N-Heterocyclic Carbenes: Influence of the Synthetic Approach. *Dalt. Trans.* **2018**, *47*, 4093–4104.
- (104) Martínez-Prieto, L. M.; Ferry, A.; Lara, P.; Richter, C.; Philippot, K.; Glorius, F.; Chaudret, B. New Route to Stabilize Ruthenium Nanoparticles with Non-Isolable Chiral N-Heterocyclic Carbenes. *Chem. - A Eur. J.* **2015**, *21*, 17495–17502.
- (105) Zuluaga-Villamil, A.; Mencia, G.; Asensio, J. M.; Fazzini, P. F.; Baquero, E. A.; Chaudret, B. N-Heterocyclic Carbene-Based Iridium and Ruthenium/Iridium Nanoparticles for the Hydrogen Isotope Exchange Reaction through C-H Bond Activations. *Organometallics* **2022**, *41*, 3313–3319.
- (106) Martínez-Prieto, L. M.; Rakers, L.; López-Vinasco, A. M.; Cano, I.; Coppel, Y.; Philippot, K.; Glorius, F.; Chaudret, B.; van Leeuwen, P. W. N. M.; van Leeuwen, P. W. N. M. Soluble Platinum Nanoparticles Ligated by Long-Chain N-Heterocyclic Carbenes as Catalysts. *Chem. - A Eur. J.* **2017**, *23*, 12779–12786.
- (107) Martínez-Prieto, L. M.; Ferry, A.; Rakers, L.; Richter, C.; Lecante, P.; Philippot, K.; Chaudret, B.; Glorius, F. Long-Chain NHC-Stabilized RuNPs as Versatile Catalysts for One-Pot Oxidation/Hydrogenation Reactions. *Chem. Commun.* **2016**, *52*, 4768–4771.
- (108) Lara, P.; Rivada-Wheelaghan, O.; Conejero, S.; Poteau, R.; Philippot, K.; Chaudret, B. Ruthenium Nanoparticles Stabilized by N-Heterocyclic Carbenes: Ligand Location and Influence on Reactivity. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 12080–12084.
- (109) Axet, M. R.; Conejero, S.; Gerber, I. C. Ligand Effects on the Selective Hydrogenation of Nitrobenzene to Cyclohexylamine Using Ruthenium Nanoparticles as Catalysts. *ACS Appl. Nano Mater.* **2018**, *1*, 5885–5894.

- (110) Moraes, L. C.; Figueiredo, R. C.; Espinós, J. P.; Vattier, F.; Franconetti, A.; Jaime, C.; Lacroix, B.; Rojo, J.; Lara, P.; Conejero, S. Platinum Nanoparticles Stabilized by N-Heterocyclic Thiones. Synthesis and Catalytic Activity in Mono- and Di-Hydroboration of Alkynes. *Nanoscale* **2020**, *12*, 6821–6831.
- (111) Bouzouita, D.; Lippens, G.; Baquero, E. A.; Fazzini, P. F.; Pieters, G.; Coppel, Y.; Lecante, P.; Tricard, S.; Martínez-Prieto, L. M.; Chaudret, B. Tuning the Catalytic Activity and Selectivity of Water-Soluble Bimetallic RuPt Nanoparticles by Modifying Their Surface Metal Distribution. *Nanoscale* **2019**, *11*, 16544–16552.
- (112) Palazzolo, A.; Feuillastre, S.; Pfeifer, V.; Garcia-Argote, S.; Bouzouita, D.; Tricard, S.; Chollet, C.; Marcon, E.; Buisson, D.; Cholet, S.; Fenaille, F.; Lippens, G.; Chaudret, B.; Pieters, G. Efficient Access to Deuterated and Tritiated Nucleobase Pharmaceuticals and Oligonucleotides Using Hydrogen-Isotope Exchange. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2019**, *58*, 4891–4895.
- (113) García-Antón, J.; Axet, M. R.; Jansat, S.; Philippot, K.; Chaudret, B.; Pery, T.; Buntkowsky, G.; Limbach, H.-H. Reactions of Olefins with Ruthenium Hydride Nanoparticles: NMR Characterization, Hydride Titration, and Room-Temperature C–C Bond Activation. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 2074–2078.
- (114) Stewart, B.; Harriman, A.; Higham, L. J. Predicting the Air Stability of Phosphines. *Organometallics* **2011**, *30*, 5338–5343.
- (115) Ackermann, L. Phosphine Oxides as Preligands in Ruthenium-Catalyzed Arylations via C-H Bond Functionalization Using Aryl Chlorides. *Org. Lett.* **2005**, *7*, 3123–3125.
- (116) Rafter, E.; Gutmann, T.; Löw, F.; Buntkowsky, G.; Philippot, K.; Chaudret, B.; Van Leeuwen, P. W. N. M. Secondary Phosphine Oxides as Pre-Ligands for Nanoparticle Stabilization. *Catal. Sci. Technol.* **2013**, *3*, 595–599.
- (117) Duteil, A.; Quéau, R.; Chaudret, B.; Mazel, R.; Roucau, C.; Bradley, J. S. Preparation of Organic Solutions or Solid Films of Small Particles of Ruthenium, Palladium, and Platinum from Organometallic Precursors in the Presence of Cellulose Derivatives.

- Chem. Mater.* **1993**, *5*, 341–347.
- (118) Koczur, K. M.; Mourdikoudis, S.; Polavarapu, L.; Skrabalak, S. E. Polyvinylpyrrolidone (PVP) in Nanoparticle Synthesis. *Dalt. Trans.* **2015**, *44*, 17883–17905.
- (119) Novio, F.; Philippot, K.; Chaudret, B. Location and Dynamics of Co Co-Ordination on Ru Nanoparticles: A Solid State NMR Study. *Catal. Letters* **2010**, *140*, 1–7.
- (120) Astruc, D. Palladium Catalysis Using Dendrimers: Molecular Catalysts versus Nanoparticles. *Tetrahedron: Asymmetry* **2010**, *21*, 1041–1054.
- (121) Devadas, B.; Periasamy, A. P.; Bouzek, K. A Review on Poly(Amidoamine) Dendrimer Encapsulated Nanoparticles Synthesis and Usage in Energy Conversion and Storage Applications. *Coord. Chem. Rev.* **2021**, *444*, 214062.
- (122) Badetti, E.; Caminade, A. M.; Majoral, J. P.; Moreno-Mañas, M.; Sebastián, R. M. Palladium(0) Nanoparticles Stabilized by Phosphorus Dendrimers Containing Coordinating 15-Membered Triolefinic Macrocycles in Periphery. *Langmuir* **2008**, *24*, 2090–2101.
- (123) Dupont, J.; Scholten, J. D. On the Structural and Surface Properties of Transition-Metal Nanoparticles in Ionic Liquids. *Chem. Soc. Rev.* **2010**, *39*, 1780–1804.
- (124) Dupont, J.; De Souza, R. F.; Suarez, P. A. Z. Ionic Liquid (Molten Salt) Phase Organometallic Catalysis. *Chem. Rev.* **2002**, *102*, 3667–3692.
- (125) Canongia Lopes, J. N. A.; Pádua, A. A. H. Nanostructural Organization in Ionic Liquids. *J. Phys. Chem. B* **2006**, *110*, 3330–3335.
- (126) Silveira, E. T.; Umpierre, A. P.; Rossi, L. M.; Machado, G.; Morais, J.; Soares, G. V.; Baumvol, I. J. R.; Teixeira, S. R.; Fichtner, P. F. P.; Dupont, J. The Partial Hydrogenation of Benzene to Cyclohexene by Nanoscale Ruthenium Catalysts in Imidazolium Ionic Liquids. *Chem. – A Eur. J.* **2004**, *10*, 3734–3740.
- (127) Gutel, T.; Garcia-Antón, J.; Pelzer, K.; Philippot, K.; Santini, C. C.; Chauvin, Y.; Chaudret, B.; Basset, J. M. Influence of the Self-Organization of Ionic Liquids on the

- Size of Ruthenium Nanoparticles: Effect of the Temperature and Stirring. *J. Mater. Chem.* **2007**, *17*, 3290–3292.
- (128) Scheeren, C. W.; Machado, G.; Dupont, J.; Fichtner, P. F. P.; Ribeiro Texeira, S. Nanoscale Pt(O) Particles Prepared in Imidazolium Room Temperature Ionic Liquids: Synthesis from an Organometallic Precursor, Characterization, and Catalytic Properties in Hydrogenation Reactions. *Inorg. Chem.* **2003**, *42*, 4738–4742.
- (129) Gutel, T.; Santini, C. C.; Philippot, K.; Padua, A.; Pelzer, K.; Chaudret, B.; Chauvin, Y.; Basset, J. M. Organized 3D-Alkyl Imidazolium Ionic Liquids Could Be Used to Control the Size of in Situ Generated Ruthenium Nanoparticles? *J. Mater. Chem.* **2009**, *19*, 3624–3631.
- (130) Moos, G.; Emondts, M.; Bordet, A.; Leitner, W. Selective Hydrogenation and Hydrodeoxygenation of Aromatic Ketones to Cyclohexane Derivatives Using a Rh@SILP Catalyst. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2020**, *59*, 11977–11983.
- (131) Rengshausen, S.; Van Stappen, C.; Levin, N.; Tricard, S.; Luska, K. L.; DeBeer, S.; Chaudret, B.; Bordet, A.; Leitner, W.; Rengshausen, S.; Van Stappen, C.; Levin, N.; DeBeer, S.; Bordet, A.; Leitner, W.; Luska, K. L.; Tricard, S.; Chaudret, B. Organometallic Synthesis of Bimetallic Cobalt-Rhodium Nanoparticles in Supported Ionic Liquid Phases (Co_xRh_{100-x}@SILP) as Catalysts for the Selective Hydrogenation of Multifunctional Aromatic Substrates. *Small* **2021**, *17*, 2006683.
- (132) Sisodiya-Amrute, S.; Van Stappen, C.; Rengshausen, S.; Han, C.; Sodreau, A.; Weidenthaler, C.; Tricard, S.; DeBeer, S.; Chaudret, B.; Bordet, A.; Leitner, W. Bimetallic M_xRu_{100-x} Nanoparticles (M = Fe, Co) on Supported Ionic Liquid Phases (M_xRu_{100-x}@SILP) as Hydrogenation Catalysts: Influence of M and M:Ru Ratio on Activity and Selectivity. *J. Catal.* **2022**, *407*, 141–148.
- (133) Toshima, N. Metal Nanoparticles for Catalysis. In *Nanoscale Materials*; Liz-Marzán, L. M., Kamat, P. V., Eds.; Kluwer Academic Publishers: Amsterdam, 2006; pp 79–96.
- (134) Campelo, J. M.; Luna, D.; Luque, R.; Marinas, J. M.; Romero, A. A. Sustainable

- Preparation of Supported Metal Nanoparticles and Their Applications in Catalysis. *ChemSusChem* **2009**, *2*, 18–45.
- (135) Li, Z.; Ji, S.; Liu, Y.; Cao, X.; Tian, S.; Chen, Y.; Niu, Z.; Li, Y. Well-Defined Materials for Heterogeneous Catalysis: From Nanoparticles to Isolated Single-Atom Sites. *Chem. Rev.* **2020**, *120*, 623–682.
- (136) Dong, C.; Li, Y.; Cheng, D.; Zhang, M.; Liu, J.; Wang, Y. G.; Xiao, D.; Ma, D. Supported Metal Clusters: Fabrication and Application in Heterogeneous Catalysis. *ACS Catal.* **2020**, *10*, 11011–11045.
- (137) Zhu, Q. L.; Xu, Q. Immobilization of Ultrafine Metal Nanoparticles to High-Surface-Area Materials and Their Catalytic Applications. *Chem* **2016**, *1*, 220–245.
- (138) Pelzer, K.; Philippot, K.; Chaudret, B.; Meyer-Zaika, W.; Schmid, G. Ruthenium Nanoparticles in Nanoporous Alumina Membranes: Preparation, Characterization and Catalytic Properties. *Zeitschrift für Anorg. und Allg. Chemie* **2003**, *629*, 1217–1222.
- (139) Kormann, H. P.; Schmid, G.; Pelzer, K.; Philippot, K.; Chaudret, B. Gas Phase Catalysis by Metal Nanoparticles in Nanoporous Alumina Membranes. *Zeitschrift für Anorg. und Allg. Chemie* **2004**, *630*, 1913–1918.
- (140) Kent, P.; Mondloch, J. E.; Finke, R. G. Synthesis of Heterogeneous Ir⁰-₆₀₀₋₉₀₀/γ-Al₂O₃ in One Pot from the Precatalyst Ir(1,5-COD)Cl/γ-Al₂O₃: Discovery of Two Competing Trace “Ethyl Acetate Effects” on the Nucleation Step and Resultant Product. *ACS Catal.* **2016**, *6*, 5449–5461.
- (141) Costa, N. J. S.; Vono, L. L. R.; Wojcieszak, R.; Teixeira-Neto, É.; Philippot, K.; Rossi, L. M. One-Pot Organometallic Synthesis of Alumina-Embedded Pd Nanoparticles. *Dalt. Trans.* **2017**, *46*, 14318–14324.
- (142) Dhiman, M.; Singh, B.; Polshettiwar, V. Silica-Supported Nanoparticles as Heterogeneous Catalysts. In *Nanoparticles in Catalysis: Advances in Synthesis and Application*; Philippot, K., Roucoux, A., Eds.; Wiley-VCH: Weinheim, Germany,

- 2021; pp 215–238.
- (143) Wan, Y.; Zhao, D. On the Controllable Soft-Templating Approach to Mesoporous Silicates. *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 2821–2860.
- (144) Hulea, V.; Brunel, D.; Galarneau, A.; Philippot, K.; Chaudret, B.; Kooyman, P. J.; Fajula, F. Synthesis of Well-Dispersed Ruthenium Nanoparticles inside Mesoporous Silica under Mild Conditions. *Microporous Mesoporous Mater.* **2005**, *79*, 185–194.
- (145) Yang, C. min; Liu, P. hung; Ho, Y. fu; Chiu, C. yang; Chao, K. jung. Highly Dispersed Metal Nanoparticles in Functionalized SBA-15. *Chem. Mater.* **2003**, *15*, 275–280.
- (146) Guari, Y.; Thieuleux, C.; Mehdi, A.; Reyé, C.; Corriu, R. J. P.; Gomez-Gallardo, S.; Philippot, K.; Chaudret, B. In Situ Formation of Gold Nanoparticles within Thiol Functionalized HMS-C16 and SBA-15 Type Materials via an Organometallic Two-Step Approach. *Chem. Mater.* **2003**, *15*, 2017–2024.
- (147) Sánchez-Resca, D.; Delgado, J. A.; Fernández-Martínez, M. D.; Didelot, C.; De Mallmann, A.; Szeto, K. C.; Taoufik, M.; Claver, C.; Godard, C. Pd, Cu and Bimetallic PdCu NPs Supported on CNTs and Phosphine-Functionalized Silica: One-Pot Preparation, Characterization and Testing in the Semi-Hydrogenation of Alkynes. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2021**, *2021*, 4970–4978.
- (148) Zhu, Q. L.; Xu, Q. Metal–Organic Framework Composites. *Chem. Soc. Rev.* **2014**, *43*, 5468–5512.
- (149) Dhakshinamoorthy, A.; Garcia, H. Catalysis by Metal Nanoparticles Embedded on Metal–Organic Frameworks. *Chem. Soc. Rev.* **2012**, *41*, 5262–5284.
- (150) Escamilla, P.; Guerra, W. D.; Leyva-Pérez, A.; Armentano, D.; Ferrando-Soria, J.; Pardo, E. Metal–Organic Frameworks as Chemical Nanoreactors for the Preparation of Catalytically Active Metal Compounds. *Chem. Commun.* **2023**, *59*, 836–851.
- (151) Schröder, F.; Esken, D.; Cokoja, M.; Van Den Berg, M. W. E.; Lebedev, O. I.; Van

- Tendeloo, G.; Walaszek, B.; Buntkowsky, G.; Limbach, H. H.; Chaudret, B.; Fischer, R. A. Ruthenium Nanoparticles inside Porous [Zn₄O(Bdc)₃] by Hydrogenolysis of Adsorbed [Ru(Cod)(Cot)]: A Solid-State Reference System for Surfactant-Stabilized Ruthenium Colloids. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 6119–6130.
- (152) Cao, Y.; Mao, S.; Li, M.; Chen, Y.; Wang, Y. Metal/Porous Carbon Composites for Heterogeneous Catalysis: Old Catalysts with Improved Performance Promoted by N-Doping. *ACS Catal.* **2017**, *7*, 8090–8112.
- (153) Gutiérrez-Tarriño, S.; Rojas-Buzo, S.; Lopes, C. W.; Agostini, G.; Calvino, J. J.; Corma, A.; Oña-Burgos, P. Cobalt Nanoclusters Coated with N-Doped Carbon for Chemoselective Nitroarene Hydrogenation and Tandem Reactions in Water. *Green Chem.* **2021**, *23*, 4490–4501.
- (154) Martínez-Prieto, L. M.; Puche, M.; Cerezo-Navarrete, C.; Chaudret, B. Uniform Ru Nanoparticles on N-Doped Graphene for Selective Hydrogenation of Fatty Acids to Alcohols. *J. Catal.* **2019**, *377*, 429–437.
- (155) Li, Z.; Liu, J.; Xia, C.; Li, F. Nitrogen-Functionalized Ordered Mesoporous Carbons as Multifunctional Supports of Ultrasmall Pd Nanoparticles for Hydrogenation of Phenol. *ACS Catal.* **2013**, *3*, 2440–2448.
- (156) Huang, R.; Wang, J.; Zhang, B.; Wu, K. H.; Zhang, Y.; Su, D. S. Phosphorus Oxide Clusters Stabilized by Carbon Nanotubes for Selective Isomerization and Dehydrogenation of β -Isopentene. *Catal. Sci. Technol.* **2018**, *8*, 1522–1527.
- (157) Gerber, I. C.; Serp, P. A Theory/Experience Description of Support Effects in Carbon-Supported Catalysts. *Chem. Rev.* **2020**, *120*, 1250–1349.
- (158) García-Suárez, E. J.; Lara, P.; García, A. B.; Ojeda, M.; Luque, R.; Philippot, K. Efficient and Recyclable Carbon-Supported Pd Nanocatalysts for the Suzuki–Miyaura Reaction in Aqueous-Based Media: Microwave vs Conventional Heating. *Appl. Catal. A Gen.* **2013**, *468*, 59–67.
- (159) Pinilla, J. L.; García, A. B.; Philippot, K.; Lara, P.; García-Suárez, E. J.; Millan, M.

- Carbon-Supported Pd Nanoparticles as Catalysts for Anthracene Hydrogenation. *Fuel* **2014**, *116*, 729–735.
- (160) Machado, B. F.; Oubenali, M.; Rosa Axet, M.; Trang Nguyen, T.; Tunckol, M.; Girleanu, M.; Ersen, O.; Gerber, I. C.; Serp, P. Understanding the Surface Chemistry of Carbon Nanotubes: Toward a Rational Design of Ru Nanocatalysts. *J. Catal.* **2014**, *309*, 185–198.
- (161) Dai, H. Carbon Nanotubes: Synthesis, Integration, and Properties. *Acc. Chem. Res.* **2002**, *35*, 1035–1044.
- (162) Castillejos, E.; Debouttière, P. J.; Roiban, L.; Solhy, A.; Martinez, V.; Kihn, Y.; Ersen, O.; Philippot, K.; Chaudret, B.; Serp, P. An Efficient Strategy to Drive Nanoparticles into Carbon Nanotubes and the Remarkable Effect of Confinement on Their Catalytic Performance. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 2529–2533.
- (163) Jahjah, M.; Kihn, Y.; Teuma, E.; Gómez, M. Ruthenium Nanoparticles Supported on Multi-Walled Carbon Nanotubes: Highly Effective Catalytic System for Hydrogenation Processes. *J. Mol. Catal. A Chem.* **2010**, *332*, 106–112.
- (164) Li, X.; Hungria, T.; Garcia Marcelot, C.; Axet, M. R.; Fazzini, P. F.; Tan, R. P.; Serp, P.; Soulantica, K. Confinement Effects on the Shape and Composition of Bimetallic Nano-Objects in Carbon Nanotubes. *Chem. Commun.* **2016**, *52*, 2362–2365.
- (165) Mallón, L.; Romero, N.; Jiménez, A.; Martín Morales, E.; Alemán, J.; Mas-Ballesté, R.; Bofill, R.; Philippot, K.; García-Antón, J.; Sala, X. The Role of Catalyst–Support Interactions in Oxygen Evolution Anodes Based on Co(OH)₂ Nanoparticles and Carbon Microfibers. *Catal. Sci. Technol.* **2020**, *10*, 4513–4521.
- (166) Navalon, S.; Dhakshinamoorthy, A.; Alvaro, M.; Garcia, H. Metal Nanoparticles Supported on Two-Dimensional Graphenes as Heterogeneous Catalysts. *Coord. Chem. Rev.* **2016**, *312*, 99–148.
- (167) Novoselov, K. S.; Geim, A. K.; Morozov, S. V.; Jiang, D.; Zhang, Y.; Dubonos, S. V.; Grigorieva, I. V.; Firsov, A. A. Electric Field in Atomically Thin Carbon Films.

- Science* **2004**, *306*, 666–669.
- (168) Rao, C. N. R.; Sood, A. K.; Subrahmanyam, K. S.; Govindaraj, A. Graphene: The New Two-Dimensional Nanomaterial. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 7752–7777.
- (169) Hummers, W. S.; Offeman, R. E. Preparation of Graphitic Oxide. *J. Am. Chem. Soc.* **1958**, *80*, 1339.
- (170) Zhang, X.; Jin, S.; Zhang, Y.; Wang, L.; Liu, Y.; Duan, Q. One-Pot Facile Synthesis of Noble Metal Nanoparticles Supported on rGO with Enhanced Catalytic Performance for 4-Nitrophenol Reduction. *Molecules* **2021**, *26*, 7261.
- (171) Peres, L.; Axet, M. R.; Yi, D.; Serp, P.; Soulantica, K. Selective Hydrogenation of Cinnamaldehyde by Unsupported and Few Layer Graphene Supported Platinum Concave Nanocubes Exposing {110} Facets Stabilized by a Long-Chain Amine. *Catal. Today* **2020**, *357*, 166–175.
- (172) Sági, A.; Rajkumar, T.; Kiss, J.; Kukovecz, Á.; Kónya, Z.; Somorjai, G. A. Metallic Nanoparticles in Heterogeneous Catalysis. *Catal. Letters* **2021**, *151*, 2153–2175.
- (173) Gual, A.; Godard, C.; Castellón, S.; Claver, C. Soluble Transition-Metal Nanoparticles -Catalysed Hydrogenation of Arenes. *Dalt. Trans.* **2010**, *39*, 11499–11512.
- (174) Porwal, G.; Gupta, S.; Sreedhala, S.; Elizabeth, J.; Khan, T. S.; Haider, M. A.; Vinod, C. P. Mechanistic Insights into the Pathways of Phenol Hydrogenation on Pd Nanostructures. *ACS Sustain. Chem. Eng.* **2019**, *7*, 17126–17136.
- (175) Castelbou, J. L.; Gual, A.; Mercadé, E.; Claver, C.; Godard, C. Ligand Effect in the Rh-NP Catalysed Partial Hydrogenation of Substituted Arenes. *Catal. Sci. Technol.* **2013**, *3*, 2828–2833.
- (176) Rakers, L.; Martínez-Prieto, L. M.; López-Vinasco, A. M.; Philippot, K.; Van Leeuwen, P. W. N. M.; Chaudret, B.; Glorius, F. Ruthenium Nanoparticles Ligated by Cholesterol-Derived NHCs and Their Application in the Hydrogenation of Arenes. *Chem. Commun.* **2018**, *54*, 7070–7073.

- (177) Martínez-Espinar, F.; Blondeau, P.; Nolis, P.; Chaudret, B.; Claver, C.; Castellón, S.; Godard, C. NHC-Stabilised Rh Nanoparticles: Surface Study and Application in the Catalytic Hydrogenation of Aromatic Substrates. *J. Catal.* **2017**, *354*, 113–127.
- (178) Guerrero, M.; Roucoux, A.; Denicourt-Nowicki, A.; Bricout, H.; Monflier, E.; Collire, V.; Fajerweg, K.; Philippot, K. Alkyl Sulfonated Diphosphines-Stabilized Ruthenium Nanoparticles as Efficient Nanocatalysts in Hydrogenation Reactions in Biphasic Media. *Catal. Today* **2012**, *183*, 34–41.
- (179) Liu, L.; Concepción, P.; Corma, A. Modulating the Catalytic Behavior of Non-Noble Metal Nanoparticles by Inter-Particle Interaction for Chemoselective Hydrogenation of Nitroarenes into Corresponding Azoxy or Azo Compounds. *J. Catal.* **2019**, *369*, 312–323.
- (180) Gonzalez-Galvez, D.; Lara, P.; Rivada-Wheelaghan, O.; Conejero, S.; Chaudret, B.; Philippot, K.; Van Leeuwen, P. W. N. M. NHC-Stabilized Ruthenium Nanoparticles as New Catalysts for the Hydrogenation of Aromatics. *Catal. Sci. Technol.* **2013**, *3*, 99–105.
- (181) Lara, P.; Suárez, A.; Collière, V.; Philippot, K.; Chaudret, B. Platinum N-Heterocyclic Carbene Nanoparticles as New and Effective Catalysts for the Selective Hydrogenation of Nitroaromatics. *ChemCatChem* **2014**, *6*, 87–90.
- (182) Bordet, A.; Leitner, W. Metal Nanoparticles Immobilized on Molecularly Modified Surfaces: Versatile Catalytic Systems for Controlled Hydrogenation and Hydrogenolysis. *Acc. Chem. Res.* **2021**, *54*, 2144–2157.
- (183) Cano, I.; Martínez-Prieto, L. M.; van Leeuwen, P. W. N. M. Heterolytic Cleavage of Dihydrogen (HCD) in Metal Nanoparticle Catalysis. *Catal. Sci. Technol.* **2021**, *11*, 1157–1185.
- (184) Cano, I.; van Leeuwen, P. W. N. M. Selective Hydrogenation of Aldehydes and Ketones. In *Recent Advances in Nanoparticle Catalysis*; van Leeuwen, P. W. N. M., Claver, C., Eds.; Springer: Berlin, Germany, 2020; pp 345–405.

-
- (185) Vu, H.; Gonçalves, F.; Philippe, R.; Lamouroux, E.; Corrias, M.; Kihn, Y.; Plee, D.; Kalck, P.; Serp, P. Bimetallic Catalysis on Carbon Nanotubes for the Selective Hydrogenation of Cinnamaldehyde. *J. Catal.* **2006**, *240*, 18–22.
- (186) Qi, X.; Axet, M. R.; Philippot, K.; Lecante, P.; Serp, P. Seed-Mediated Synthesis of Bimetallic Ruthenium–Platinum Nanoparticles Efficient in Cinnamaldehyde Selective Hydrogenation. *Dalt. Trans.* **2014**, *43*, 9283–9295.
- (187) Cano, I.; Huertos, M. A.; Chapman, A. M.; Buntkowsky, G.; Gutmann, T.; Groszewicz, P. B.; Van Leeuwen, P. W. N. M. Air-Stable Gold Nanoparticles Ligated by Secondary Phosphine Oxides as Catalyst for the Chemoselective Hydrogenation of Substituted Aldehydes: A Remarkable Ligand Effect. *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 7718–7727.
- (188) Cano, I.; Martínez-Prieto, L. M.; Fazzini, P. F.; Coppel, Y.; Chaudret, B.; Van Leeuwen, P. W. N. M. Characterization of Secondary Phosphine Oxide Ligands on the Surface of Iridium Nanoparticles. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2017**, *19*, 21655–21662.
- (189) Cano, I.; Martínez-Prieto, L. M.; Chaudret, B.; van Leeuwen, P. W. N. M. Iridium versus Iridium: Nanocluster and Monometallic Catalysts Carrying the Same Ligand Behave Differently. *Chem. – A Eur. J.* **2017**, *23*, 1444–1450.
- (190) Leng, F.; Gerber, I. C.; Axet, M. R.; Serp, P. Selectivity Shifts in Hydrogenation of Cinnamaldehyde on Electron-Deficient Ruthenium Nanoparticles. *Comptes Rendus Chim.* **2018**, *21*, 346–353.
- (191) Cardona-Farreny, M.; Lecante, P.; Esvan, J.; Dinoi, C.; Del Rosal, I.; Poteau, R.; Philippot, K.; Axet, M. R. Bimetallic RuNi Nanoparticles as Catalysts for Upgrading Biomass: Metal Dilution and Solvent Effects on Selectivity Shifts. *Green Chem.* **2021**, *23*, 8480–8500.
- (192) Bruna, L.; Cardona-Farreny, M.; Colliere, V.; Philippot, K.; Axet, M. R. In Situ Ruthenium Catalyst Modification for the Conversion of Furfural to 1,2-Pentanediol. *Nanomaterials* **2022**, *12*, 328.

- (193) Davis, S. E.; Ide, M. S.; Davis, R. J. Selective Oxidation of Alcohols and Aldehydes over Supported Metal Nanoparticles. *Green Chem.* **2012**, *15*, 17–45.
- (194) Tristany, M.; Philippot, K.; Guari, Y.; Collière, V.; Lecante, P.; Chaudret, B. Synthesis of Composite Ruthenium-Containing Silica Nanomaterials from Amine-Stabilized Ruthenium Nanoparticles as Elemental Bricks. *J. Mater. Chem.* **2010**, *20*, 9523–9530.
- (195) Novio, F.; Monahan, D.; Coppel, Y.; Antorrena, G.; Lecante, P.; Philippot, K.; Chaudret, B. Surface Chemistry on Small Ruthenium Nanoparticles: Evidence for Site Selective Reactions and Influence of Ligands. *Chem. – A Eur. J.* **2014**, *20*, 1287–1297.
- (196) Reetz, M. T.; Westermann, E. Phosphane-Free Palladium-Catalyzed Coupling Reactions: The Decisive Role of Pd Nanoparticles. *Angew. Chem. Int. Ed* **2000**, *39*, 165–168.
- (197) Balanta, A.; Godard, C.; Claver, C. Pd Nanoparticles for C–C Coupling Reactions. *Chem. Soc. Rev.* **2011**, *40*, 4973–4985.
- (198) Jansat, S.; Gómez, M.; Philippot, K.; Muller, G.; Guiu, E.; Claver, C.; Castellón, S.; Chaudret, B. A Case for Enantioselective Allylic Alkylation Catalyzed by Palladium Nanoparticles. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 1592–1593.
- (199) Durand, J.; Teuma, E.; Malbosc, F.; Kihn, Y.; Gómez, M. Palladium Nanoparticles Immobilized in Ionic Liquid: An Outstanding Catalyst for the Suzuki C–C Coupling. *Catal. Commun.* **2008**, *9*, 273–275.
- (200) Rodríguez-Pérez, L.; Pradel, C.; Serp, P.; Gómez, M.; Teuma, E. Supported Ionic Liquid Phase Containing Palladium Nanoparticles on Functionalized Multiwalled Carbon Nanotubes: Catalytic Materials for Sequential Heck Coupling/Hydrogenation Process. *ChemCatChem* **2011**, *3*, 749–754.
- (201) Pla, D.; Gómez, M. Metal and Metal Oxide Nanoparticles: A Lever for C-H Functionalization. *ACS Catal.* **2016**, *6*, 3537–3552.

-
- (202) Asensio, J. M.; Bouzouita, D.; Van Leeuwen, P. W. N. M.; Chaudret, B. σ -H-H, σ -C-H, and σ -Si-H Bond Activation Catalyzed by Metal Nanoparticles. *Chem. Rev.* **2020**, *120*, 1042–1084.
- (203) Lepron, M.; Daniel-Bertrand, M.; Mencia, G.; Chaudret, B.; Feuillastre, S.; Pieters, G. Nanocatalyzed Hydrogen Isotope Exchange. *Acc. Chem. Res.* **2021**, *54*, 3.
- (204) Atzrodt, J.; Derdau, V.; Kerr, W. J.; Reid, M. Deuterium- and Tritium-Labelled Compounds: Applications in the Life Sciences. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2018**, *57*, 1758–1784.
- (205) Bresó-Femenia, E.; Godard, C.; Claver, C.; Chaudret, B.; Castellón, S. Selective Catalytic Deuteration of Phosphorus Ligands Using Ruthenium Nanoparticles: A New Approach to Gain Information on Ligand Coordination. *Chem. Commun.* **2015**, *51*, 16342–16345.
- (206) Pieters, G.; Taglang, C.; Bonnefille, E.; Gutmann, T.; Puente, C.; Berthet, J. C.; Dugave, C.; Chaudret, B.; Rousseau, B. Regioselective and Stereospecific Deuteration of Bioactive Aza Compounds by the Use of Ruthenium Nanoparticles. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 230–234.
- (207) Taglang, C.; Martínez-Prieto, L. M.; del Rosal, I.; Maron, L.; Poteau, R.; Philippot, K.; Chaudret, B.; Perato, S.; Sam Lone, A.; Puente, C.; Dugave, C.; Rousseau, B.; Pieters, G. Enantiospecific C-H Activation Using Ruthenium Nanocatalysts. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 10474–10477.
- (208) Sakakura, T.; Choi, J. C.; Yasuda, H. Transformation of Carbon Dioxide. *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 2365–2387.
- (209) Alam, M. I.; Cheula, R.; Moroni, G.; Nardi, L.; Maestri, M. Mechanistic and Multiscale Aspects of Thermo-Catalytic CO₂ Conversion to C1 Products. *Catal. Sci. Technol.* **2021**, No. 20, 6601–6629.
- (210) Méndez, C. I.; Ancheyta, J. Kinetic Models for Fischer-Tropsch Synthesis for the Production of Clean Fuels. *Catal. Today* **2020**, *353*, 3–16.

- (211) Meffre, A.; Mehdaoui, B.; Kelsen, V.; Fazzini, P. F.; Carrey, J.; Lachaize, S.; Respaud, M.; Chaudret, B. A Simple Chemical Route toward Monodisperse Iron Carbide Nanoparticles Displaying Tunable Magnetic and Unprecedented Hyperthermia Properties. *Nano Lett.* **2012**, *12*, 4722–4728.
- (212) Meffre, A.; Mehdaoui, B.; Connord, V.; Carrey, J.; Fazzini, P. F.; Lachaize, S.; Respaud, M.; Chaudret, B. Complex Nano-Objects Displaying Both Magnetic and Catalytic Properties: A Proof of Concept for Magnetically Induced Heterogeneous Catalysis. *Nano Lett.* **2015**, *15*, 3241–3248.
- (213) Meffre, A.; Iablokov, V.; Xiang, Y.; Barbosa, R.; Pier, •; Fazzini, F.; Kelsen, V.; Kruse, N.; Chaudret, B. Influence of Chemical Composition on the Catalytic Activity of Small Bimetallic FeRu Nanoparticles for Fischer–Tropsch Syntheses. *Catal. Letters* **2014**, *145*, 373–379.
- (214) Bordet, A.; Lacroix, L. M.; Fazzini, P. F.; Carrey, J.; Soulantica, K.; Chaudret, B. Magnetically Induced Continuous CO₂ Hydrogenation Using Composite Iron Carbide Nanoparticles of Exceptionally High Heating Power. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, *55*, 15894–15898.
- (215) Axet, M. R.; Philippot, K.; Chaudret, B.; Cabié, M.; Giorgio, S.; Henry, C. R. TEM and HRTEM Evidence for the Role of Ligands in the Formation of Shape-Controlled Platinum Nanoparticles. *Small* **2011**, *7*, 235–241.
- (216) Marbella, L. E.; Millstone, J. E. NMR Techniques for Noble Metal Nanoparticles. *Chem. Mater.* **2015**, *27*, 2721–2739.

Capítulo 2

Objetivos

El objetivo de la presente Tesis Doctoral es el desarrollo de nuevos catalizadores basados en nanopartículas metálicas (MNPs), coloidales, soportadas o encapsuladas, sintetizadas a través de la aproximación organometálica, y su posterior aplicación en reacciones catalíticas de interés bajo los principios de la Química Sostenible. A partir de este objetivo general, se plantean los siguientes objetivos específicos:

1. Síntesis de Ru NPs estabilizadas con una nueva familia de ligandos policíclicos aromáticos no planos, denominados nanografenos (hept-HBC), a partir de la aproximación organometálica. El parecido de estos sistemas con las MNPs soportadas en materiales grafénicos, hace que sean muy atractivos para investigar las interacciones MNP-grafeno. En concreto el objetivo ha sido realizar un estudio teórico/experimental para determinar los modos de coordinación y dinámica de los nanografenos distorsionados sobre la superficie de las Ru NPs. Además, estos nanosistemas se han probado como catalizadores en reacciones de hidrogenación de arenos, estudiando si existen diferencias significativas en términos de actividad y/o selectividad en función del estabilizador utilizado.
2. Generación de Ru NPs sobre óxido de grafeno reducido dopado con nitrógeno (**Ru@NH₂-rGO**), a través de la aproximación organometálica. Aquí el objetivo ha sido estudiar el efecto del soporte N-dopado en la hidrogenación del ácido palmítico a 1-hexadecanol, observando si existen diferencias con su homólogo no dopado (rGO), con el fin de correlacionar el efecto del soporte con el mecanismo de reacción.
3. Síntesis de PtRu NPs de tipo aleación sobre NH₂-rGO siguiendo la aproximación organometálica. Aquí de nuevo el objetivo ha sido estudiar el efecto del soporte sobre la estabilización de las MNPs y en la hidrogenación de grupos polares (C=O). Además de estudiar cómo afecta

la composición atómica de las PtRu NPs (5:1, 1:1 y 1:5) en la actividad/selectividad en una serie de reacciones de hidrogenación.

4. Aplicación del calentamiento por inducción magnética por acción de un campo magnético oscilante de alta frecuencia para llevar a cabo reacciones a altas temperaturas (>600 °C) mediante el uso de un nuevo catalizador basado en nanopartículas magnéticas bimetalicas de tipo “*core-shell*” de CoNi encapsuladas en carbono (**Co@Ni@C**), y así poder evaluar su actividad en la hidrogenación de CO₂ a CO mediante inducción magnética (RWGS).
5. Desarrollo de un nuevo material magnético bimetalico de tipo “*core-shell*” sin encapsular (**FeCo@Ni**) y encapsulado en carbono (**FeCo@Ni@C**) para su aplicación en catálisis magnética en disolución. En principio, el objetivo ha sido estudiar la actividad del **FeCo@Ni** en la reducción de una molécula derivada de la biomasa (5-hidroximetilfurfural) en función del campo magnético aplicado. Además de estudiar el efecto del disolvente (medio orgánico y acuoso) en la hidrogenación del HMF utilizando **FeCo@Ni** y **FeCo@Ni@C** como catalizadores, y observar las diferencias en términos de actividad y estabilidad.

Capítulo 3

Materiales y Métodos

3.1 Consideraciones generales

Todas las operaciones químicas llevadas a cabo en el desarrollo de la presente tesis doctoral han sido realizadas utilizando matraces Schlenk, reactores de tipo Fischer-Porter y caja seca bajo atmósfera de nitrógeno. Los reactivos químicos empleados han sido obtenidos generalmente de casas comerciales (p. ej. Merck, Acros Organics, etc.) y, a excepción de que se indique lo contrario, se han utilizado sin purificación previa. La mayoría de precursores organometálicos empleados, $(\text{Ru}(\text{COD})(\text{COT}))$, $\text{Pt}(\text{NBE})_3$, $[\text{Fe}\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}_2]_2$ y $[\text{Co}\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}_2(\text{THF})]$, se obtuvieron de Nanomeps (Toulouse). Por último, los compuestos obtenidos como productos de reacción aparecen caracterizados junto con el procedimiento experimental que se ha llevado a cabo para su obtención.

3.2 Técnicas instrumentales

A continuación, se detallan las técnicas analíticas empleadas para caracterizar todos los catalizadores sintetizados en la presente tesis doctoral, así como el equipamiento utilizado para el seguimiento de los compuestos involucrados en las reacciones catalíticas.

Microscopía electrónica de transmisión (TEM) y TEM de alta resolución (HRTEM). Esta técnica se emplea para determinar la distribución de tamaño de las MNPs coloidales o soportadas desarrolladas en la tesis doctoral, así como analizar su dispersión y homogeneidad. Para ello, se procede a depositar una gota de una disolución del catalizador bajo estudio, previamente disperso normalmente en THF, en una rejilla de cobre. Los análisis TEM y HRTEM se realizaron en el Servicio de Microscopía Electrónica de la Universitat Politècnica de València (UPV). El equipo empleado para TEM es un microscopio electrónico JEOL JEM 1400 Flash que opera a 120 kV con una resolución de 3.8 Å. La distribución de tamaño de partícula se realiza midiendo un número de partículas (>100 NPs) de una imagen dada a través del software ImageJ. Las

imágenes HRTEM se realizaron con un microscopio electrónico JEOL JEM 2010 operando a 200 kV con una resolución de 2.35 Å. Los tratamientos FFT (de *Fast Fourier Transform*) se llevaron a cabo utilizando el software Digital Micrograph versión 3.7.4.

Espectroscopia de emisión atómica de plasma acoplado por inducción (ICP-AES). Esta técnica analítica se emplea para determinar de forma precisa el contenido metálico de los catalizadores coloidales o soportados obtenidos en la presente tesis. Los análisis ICP se realizaron en el Instituto de Tecnología Química (ITQ), utilizando un espectrómetro de emisión con fuente de plasma por inducción Varían 715-ES.

Todos los catalizadores heterogéneos (MNPs soportadas/encapsuladas en soportes basados en carbono) sintetizados se disgregan siguiendo una metodología descrita previamente.¹ Específicamente, se suspenden ~30 mg del catalizador en 21 mL de una mezcla HCl:HNO₃ (6:1). Luego, la disolución se somete a ultrasonidos durante 90 minutos y se digiere a 180 °C durante 15 horas. Por último, la disolución se enfría a temperatura ambiente (r.t.), se diluye con 100 mL de agua Mili-Q y se analiza por ICP.

Análisis Termogravimétrico (TGA). Esta técnica analítica se ha utilizado para estudiar la descomposición y desorción de moléculas orgánicas, normalmente agentes estabilizadores, de las MNPs con la temperatura. En nuestro caso, el TGA se emplea para determinar el contenido metálico de las MNPs por diferencia del porcentaje de orgánico observado, comparando así, los resultados obtenidos por ICP-AES. Los análisis TGA se llevan a cabo en un dispositivo Netzsch TGA/STA 449 F3 Jupiter, utilizando una rampa de temperatura de 10 °C/min en una corriente de aire de 100 mL/min hasta alcanzar una temperatura máxima de 700 °C.

Análisis Elemental (EA). Esta técnica se emplea para determinar la cantidad de C, H, N y S de los catalizadores obtenidos en la presente tesis mediante el uso de un equipo Euro EA3000 (EuroVector), utilizando sulfanilamida como patrón interno.

Espectroscopia fotoelectrónica de rayos-X (XPS). A partir de esta técnica es posible realizar un estudio de la naturaleza y el estado de oxidación de los átomos metálicos

situados en la superficie de la nanopartícula. Los análisis XPS se realizan en el ITQ utilizando un dispositivo SPECS equipado con un detector Phoibos 150-9MCD utilizando la radiación Al-K α (hv: 1486.61 eV) con un paso de energía de 30 eV y una potencia de rayos-X de 100W. La presión durante las mediciones se mantiene por debajo de 10⁻⁹ mbar. El tratamiento y evaluación de los espectros se realiza con la ayuda del software CASA, referenciando los espectros al C1s (284.5 eV).

Espectroscopía Raman. Esta técnica se ha empleado para estudiar el número de defectos, grado de exfoliación, etc. de los distintos grafenos utilizados como soportes para las MNPs. Los espectros Raman se han medido con una radiación láser de 514 o 785 nm en un espectrómetro Renishaw (“Reflex”) equipado con un detector CCD y un microscopio Lyca. Las muestras se depositan en un soporte de aluminio y se mide dentro de la región de 0 a 3000 cm⁻¹ con una resolución de <4 cm⁻¹.

Estudios de intercambio isotópico. Los experimentos de intercambio hidrógeno/deuterio (H/D) se llevaron a cabo para estudiar la diferente capacidad de activación de los catalizadores mono y bimetálicos de PtRu todos ellos soportados sobre óxido de grafeno reducido dopado con nitrógeno (NH₂-rGO). Los experimentos de intercambio H/D se llevaron a cabo en un reactor en flujo a diferentes temperaturas (25, 60, 90 y 120 °C). El flujo de gas de alimentación consta de 4 mL/min de H₂, 4 mL/min de D₂ y 18 mL/min de Ar, y la cantidad de catalizador medida es de 0.5 mg. Los productos de reacción (H₂, HD y D₂) se analizan con un espectrómetro de masas Omnistar (Balzers). Los catalizadores se reducen in situ a 180 °C durante 2 h con una rampa de 10 °C/min desde temperatura ambiente. Después se reduce la temperatura a 25 °C y, una vez estabilizada, se pasa el gas de alimentación y se aumenta la temperatura escalonadamente de 25 a 120 °C.

Reducción a temperatura programada (TPR). Esta técnica se utiliza para estudiar la temperatura a partir de la cual los catalizadores se transforman a su forma reducida, que normalmente es la especie activa en catálisis (reacciones de hidrogenación). Las medidas de TPR se realizaron utilizando el sistema Micromeritics Auto-Chem 2910 con un

detector de conductividad térmica (TCD). Para ello, se desgasifica 40 mg de muestra a temperatura ambiente bajo un flujo de He (10 mL/min) durante 20 minutos. Después, la muestra se calienta de 25 a 600 °C con una rampa de temperatura de 5 °C/min bajo un flujo de 10 vol% H₂/Ar (50 mL/min).

Difracción de rayos-X de polvo (PXRD). Esta técnica se ha empleado para la caracterización de los catalizadores. Las medidas de PXRD se adquirieron utilizando un difractómetro CUBIX PANalytical equipado con un detector PANalytical X'Celerator, utilizando la radiación del Cu-K α y midiendo en el intervalo de medida entre 5 y 80 ° (2 θ) con un paso de 0.020 ° (2 θ).

Espectroscopía infrarroja de reflectancia difusa (DRIFT). Las mediciones DRIFT se llevan a cabo antes y después de burbujear CO a soluciones coloidales de las MNPs, con el objetivo de determinar la naturaleza y localización de los sitios activos libres disponibles en la superficie de la nanopartícula. En función del modo de coordinación, en modo puente (CO_b) o terminal (CO_t), podemos determinar si los CO adsorbidos están situados en las caras o en los aristas y/o vértices de la superficie nanoparticular, respectivamente.² Las mediciones DRIFT se realizaron en un equipo Bruker Vertex 70 con una apertura de 3 mm, velocidad de 20 kHz y una resolución de 4 cm⁻¹.

Resonancia magnética nuclear (RMN) en fase líquida y sólida. El análisis RMN se ha llevado a cabo para determinar, en primer lugar, la disposición y modo de coordinación de los ligandos orgánicos superficiales que actúan como estabilizadores de las MNPs y, por otro lado, para caracterizar alguno de los productos obtenidos en reacciones catalíticas. Los espectros mono y bidimensionales de ¹H y ¹³C RMN en fase líquida se obtuvieron con un espectrómetro Bruker Avance de 300 MHz utilizando como disolvente en su mayoría THF (d⁸). Por otro lado, los espectros MAS-RMN en fase sólida con y sin polarización cruzada (CP) se adquirieron en el ITQ en un espectrómetro Bruker Avance 400 MHz equipado con un rotor de zirconia de 3.2 mm y una frecuencia de rotación de 10 kHz.

Cromatografía de gases (GC). Gracias a esta técnica analítica es posible cuantificar el rendimiento de las reacciones catalíticas llevadas a cabo en el transcurso de la presente tesis doctoral. El cálculo de las conversiones y selectividades se ha realizado utilizando como patrón interno n-dodecano, añadiendo una cantidad conocida del mismo a la mezcla de reacción. Al analizar las alícuotas de reacción en el GC se obtienen las áreas del patrón y analitos, que junto con el factor de respuesta de cada uno de ellos obtenido previamente mediante una recta de calibrado, podemos obtener la concentración de cada analito presente en la muestra.

Los cromatogramas de los reactivos y sus productos hidrogenados se registraron con un sistema GC Agilent Technologies 7890A con un detector de ionización de llama (FID) y una columna HP-5. El volumen de inyección es de 1 μ L y como gas portador se utiliza He (2 mL/min). El método utilizado comienza con la temperatura de inyección T0. Después de mantener esta temperatura durante 2 min, la columna se calienta a la temperatura T1 (10 $^{\circ}$ C/min) y, finalmente, se alcanza la temperatura T2 (30 $^{\circ}$ C/min) y se mantiene durante 1 min (T0 = 80 $^{\circ}$ C, T1 = 160 $^{\circ}$ C, T2 = 280 $^{\circ}$ C). Por otra parte, los cromatogramas de los productos derivados de la biomasa (como el HMF, vanilina, etc.) y sus derivados hidrogenados se registraron con un equipo Varían CP-3800 con un inyector automático Varían CP-8400 y una columna Carbowax. El método utilizado parte de una temperatura de inyección de 50 $^{\circ}$ C. Después de mantener la temperatura durante 1 minuto, la columna se calienta a 240 $^{\circ}$ C (20 $^{\circ}$ C/min) manteniendo esta temperatura durante 3.5 min. El dodecano se ha utilizado como estándar en todos los casos.

Cromatografía de gases acoplada a espectrometría de masas (GC-MS). Esta técnica analítica permite elucidar los productos formados en catálisis en base a la fragmentación producida (relación m/z) por comparación con una base de datos. Los análisis GC-MS se llevaron a cabo en un cromatógrafo Agilent 6890N equipado con una columna HP-5 (30 m, 0.32 mm, 0.25 μ m) acoplado a un espectrómetro de masas de impacto electrónico Agilent 5973N. El volumen de inyección es de 1 μ L y como gas portador se utiliza He

(2 mL/min). El programa de temperatura utilizado comienza a 50 °C manteniéndose por 2 minutos, y alcanza una temperatura máxima de 280 °C (15 minutos) con una rampa de 30 °C/min.

3.3 Bibliografía

- (1) Suoranta, T.; Niemelä, M.; Perämäki, P. Comparison of Digestion Methods for the Determination of Ruthenium in Catalyst Materials. *Talanta* **2014**, *119*, 425–429.
- (2) Novio, F.; Philippot, K.; Chaudret, B. Location and Dynamics of Co Co-Ordination on Ru Nanoparticles: A Solid State NMR Study. *Catal. Letters* **2010**, *140*, 1–7.

Capítulo 4

Nanopartículas de Ru estabilizadas con nanografenos curvos para la hidrogenación de arenos

4.1 Introducción

Tal y como se ha comentado en el Capítulo 1, las propiedades catalíticas de las MNPs se pueden controlar a través de los ligandos utilizados como estabilizadores (por ejemplo, ligandos nitrogenados, fosforados u oxigenados; **Figura 4.1**).¹ Al igual que en química organometálica, estos ligandos superficiales pueden modificar las propiedades electrónicas y estéricas de los centros metálicos activos.^{2,3} Además, las interacciones ligando-sustrato durante los procesos catalíticos también pueden influir en la reactividad de las MNPs. En este contexto, la búsqueda de nuevos ligandos capaces de modular el comportamiento catalítico de las MNPs es de gran interés. Por ejemplo, recientemente se ha publicado el uso de un nuevo tipo de ligandos zwitteriónicos (*i.e.* aductos de betaina de carbenos *N*-heterocíclicos y carbodiimidas) capaces de modificar la reactividad de MNPs.^{4,5,6} En concreto, se observó que pequeñas variaciones en los *N*-sustituyentes de los ligandos estabilizadores producían cambios significativos en la actividad catalítica de las MNPs.

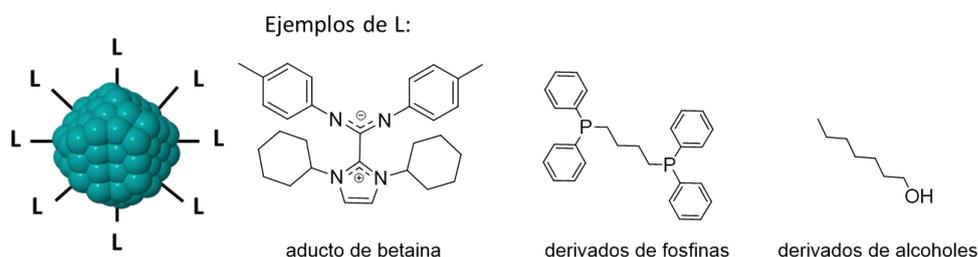


Figura 4.1. Ejemplo de ligandos estabilizadores para la formación de MNPs.

La búsqueda de nuevas familias de ligandos estabilizadores nos llevó a explorar por primera vez el uso de hidrocarburos aromáticos policíclicos (PAHs de *polycyclic aromatic hydrocarbons*) no planos, también conocidos como nanografenos, en la estabilización de MNPs. Es importante destacar que estas MNPs estabilizadas con nanografenos pueden ser unos modelos ideales para el estudio de interacciones MNP-grafeno. Los materiales gráfenicos normalmente contienen anillos no hexagonales

(pentágonos o heptágonos) que curvan estas estructuras laminares modificando sus propiedades.⁷⁻⁹ Además, es bien sabido que estos defectos actúan como excelentes puntos de anclaje para las MNPs.¹⁰⁻¹² En general, los estudios teóricos predicen que la interacción entre las MNPs y el grafeno sin defectos es muy débil, aunque exista una superposición entre los orbitales π del grafeno y los electrones d de la nanopartícula, y es la presencia de dichos defectos (curvatura, elementos dopantes o grupos funcionales) la que origina una fuerte interacción MNP-grafeno. La falta de estudios de interacción experimental, junto con la posibilidad de sintetizar nanografenos distorsionados, dopados o funcionalizados, hacen que los PAHs sean moléculas ideales para el estudio de las interacciones metal-grafeno.

Técnicas espectroscópicas, como RMN,¹³⁻¹⁶ XPS^{17,18} o FT-IR,^{6,19} han demostrado ser herramientas analíticas muy útiles para investigar los modos de coordinación y la dinámica de los ligandos coordinados a la superficie de la MNP. Esto, junto con la importancia de los cálculos teóricos para explicar los datos experimentales observados, hace que los estudios combinados teóricos y experimentales sean ideales para determinar los distintos modos de coordinación de los ligandos superficiales y comprender mejor los procesos químicos que ocurren en la superficie de la nanopartícula.²⁰⁻²² Se sabe que la interacción de los ligandos orgánicos con la superficie de la MNP puede ocurrir a través de diferentes modos de coordinación, lo que finalmente va a definir las propiedades catalíticas del catalizador. Por tanto, los estudios de coordinación y efecto del ligando son esenciales para diseñar nanocatalizadores más eficientes. Y en este sentido, las Ru NPs estabilizadas con ligandos orgánicos son candidatos excepcionales, ya que además de poder caracterizarse fácilmente por RMN debido a la ausencia de perturbaciones paramagnéticas, suelen ser catalizadores muy activos en reacciones de hidrogenación.²³

Tal y como se ha comentado en la introducción de la presente tesis (ver capítulo 1), la hidrogenación de compuestos aromáticos es un área de investigación científica muy activa,²⁴⁻²⁶ que abarca desde reacciones de interés para la industria química,²⁷⁻²⁹ hasta la

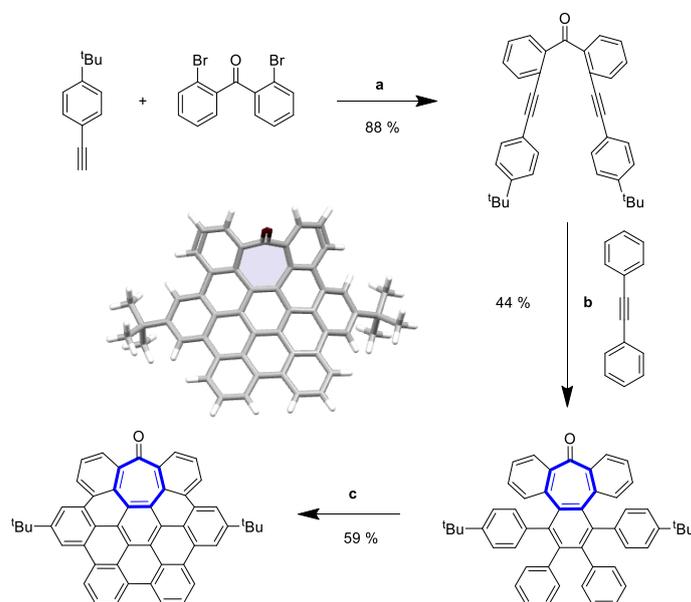
valorización de moléculas derivadas de la biomasa³⁰ o reacciones para el almacenamiento de hidrógeno.³¹ En comparación con otras olefinas más simples, la reducción de arenos es más difícil debido a su aromaticidad, por lo que tradicionalmente se ha llevado a cabo con catalizadores heterogéneos bajo condiciones de reacción agresivas (alta temperatura y/o presión). Sin embargo, el uso de Ru NPs estabilizadas con ligandos, que suelen operar bajo condiciones más suaves de reacción, han demostrado recientemente ser catalizadores muy eficientes en la hidrogenación de anillos aromáticos.^{32,33}

En el presente capítulo de tesis presentamos la formación de Ru NPs estabilizadas con nanografenos distorsionados. En particular, utilizamos nanografenos que contienen un anillo de siete miembros derivados del hexa-peri-hexabenzocoroneno (hept-HBC) como ligandos orgánicos estabilizadores. Mediante estudios experimentales y cálculos DFT se ha obtenido información muy valiosa sobre la interacción del nanografeno con la superficie de rutenio, demostrando que la curvatura del nanografeno es crucial para la estabilización de la MNP. Por último, se ha evaluado la actividad catalítica de estas Ru NPs en la hidrogenación de varios sustratos aromáticos, observando interesantes efectos del ligando en términos de actividad y selectividad.

4.2 Discusión de Resultados

4.2.1 Síntesis, caracterización y estudios superficiales

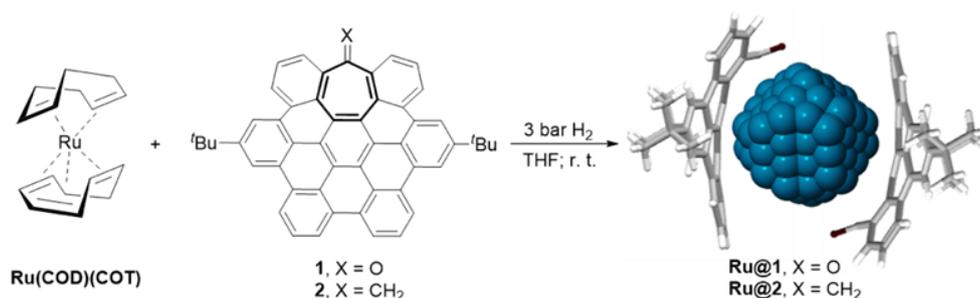
Los ligandos nanografeno, que contienen un anillo de siete átomos de carbono que elimina la planaridad del sistema, fueron sintetizados por el grupo de la Prof. Araceli Campaña del departamento de Orgánica de la Universidad de Granada. En concreto, se sintetizaron siguiendo un procedimiento sintético descrito con anterioridad, que consiste en una ciclotrimerización de alquinos seguida de una ciclodeshidrogenación de Scholl (ver **Esquema 4.1**).^{34,35}



Esquema 4.1. Síntesis y estructura de rayos-X del ligando nanografeno **1**. Reactivos y condiciones de reacción: (a) $\text{PdCl}_2(\text{CH}_3\text{CN})_2$, CuI , $\text{P}(\text{tBu})_3\text{HBF}_4$, $i\text{Pr}_2\text{NH}$, THF, r.t., 2h; (b) $\text{Co}_2(\text{CO})_8$, dioxano, $100\text{ }^\circ\text{C}$, 16 h; (c) DDQ, $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$, CH_2Cl_2 , $0\text{ }^\circ\text{C}$, 5 min.

Siguiendo esta ruta sintética, dos tipos de nanografenos hept-HBC fueron sintetizados: uno funcionalizado con un (i) grupo carbonilo (**1**), y el otro con una unidad (ii) metileno en la misma posición (**2**) (ver **Esquema 4.2**). Una vez obtenidos estos nanografenos se utilizaron como ligandos estabilizadores para preparar Ru NPs siguiendo la aproximación organometálica. En concreto, las Ru NPs se obtuvieron después de reducir $\text{Ru}(\text{COD})(\text{COT})$ (COD: ciclooctadieno y COT: ciclooctatrieno) en presencia de 3 bar H_2 y 0.1 equivalentes (equiv.) del nanografeno correspondiente (**Ru@1** y **Ru@2**, ver **Esquema 4.2**). Una vez purificadas, las Ru NPs resultantes se caracterizaron mediante microscopía electrónica de transmisión (TEM) y TEM de alta resolución (HRTEM) (**Figura 4.2**). El análisis microscópico de **Ru@1** y **Ru@2** reveló la formación de nanopartículas esféricas, cristalinas y bien dispersas con un tamaño medio de 1.6 ± 0.4 y 1.6 ± 0.5 nm, respectivamente. Ambos nanomateriales presentan la

estructura cristalina hexagonal compacta (hcp del inglés *hexagonal close packed*) característica del rutenio metálico.



Esquema 4.2. Síntesis de **Ru@1** y **Ru@2** utilizando como agentes estabilizadores los ligandos curvados nanografénicos **1** y **2**.

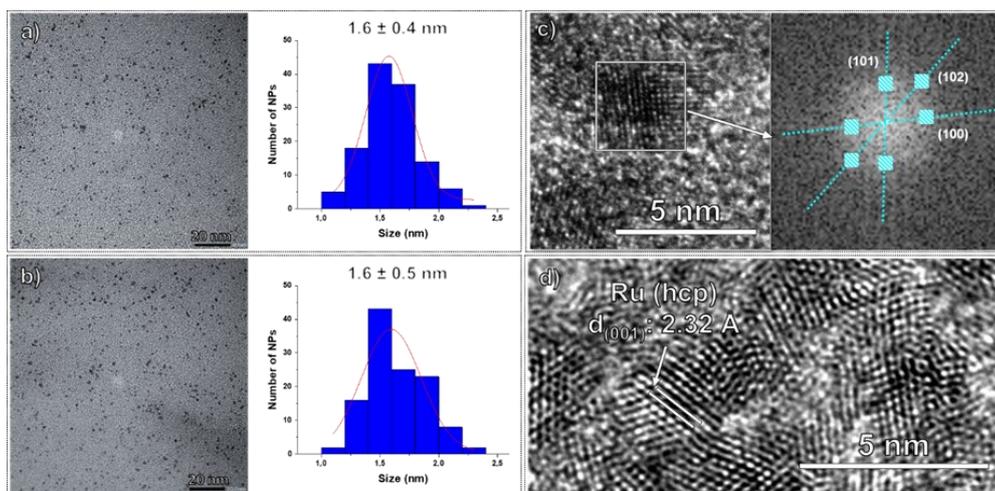


Figura 4.2. Imágenes TEM y distribución de tamaños de (a) **Ru@1** y (b) **Ru@2**. (c) Análisis Fourier aplicado a una imagen HRTEM de **Ru@1**, que muestra la reflexión de los planos atómicos (101), (102) y (100). (d) Imagen HRTEM de **Ru@2** que muestra una distancia interplanar de 2.32 Å que corresponde al plano (001) de Ru metálico. Ambas imágenes HRTEM revelan la presencia de Ru NPs cristalinas con morfología hcp.

El porcentaje metálico de las Ru NPs se determinó mediante análisis termogravimétrico (TGA), observando contenidos de rutenio de 58.8 y 57.6 wt%

(porcentaje en peso) para el **Ru@1** y **Ru@2**, respectivamente. Estos contenidos metálicos tan próximos a los teóricos (~60 wt%), sugieren la coordinación de todas las moléculas de hept-HBC añadidas durante la síntesis (0.1 equiv.). Sin embargo, la relación de átomos superficiales de Ru y ligandos superficiales (Ru_{surf}/L) para **Ru@1** y **Ru@2** no es lo suficientemente grande (aprox. 6) como para acomodar todas las moléculas de nanografeno en la superficie de rutenio (ver **Tabla 4.1**). Por tanto, las moléculas restantes seguramente se encuentran formando una segunda esfera de coordinación, estabilizadas por apilamiento π - π entre los anillos aromáticos de los hept-HBC.³⁶

Tabla 4.1. Composición de **Ru@1** y **Ru@2**.

Ru NP	Ru (nm)	Ru (wt%) ^a	Ru _x :L _y ^b	Ru _x /L _y	Ru _{surf.} ^c	% Ru _{surf.} ^c	Ru _{xsurf.} /L _y
Ru@1	1.6	58.8	163:17	9.6	99	60.7	5.8
Ru@2	1.6	57.6	163:18	9.0	99	60.7	5.5

[a] % Ru obtenido por TGA. [b] Número total de átomos, calculado a partir de la celda unidad del Ru hcp por nanopartícula en función del tamaño medido por TEM. [c] Número de átomos superficiales. Valores aproximados obtenidos de la ref. *ChemCatChem* **2011**, 3, 1413-1418.

La química superficial de **Ru@1** y **Ru@2** se estudió mediante ¹³C MAS-RMN (del inglés *magic angle spinning*) de estado sólido con y sin polarización cruzada (CP). La mayoría de las señales de los nanografenos **1** y **2** se pueden identificar en los espectros MAS-RMN obtenidos de las Ru NPs purificadas (**Figura 4.3a**). Además de las señales intensas a ~27 ppm correspondientes a los grupos *t*Bu, se observa claramente una resonancia ancha entre 120 y 130 ppm debido a los anillos aromáticos. La presencia de esta señal indica que la aromaticidad de los nanografenos **1** y **2** no se pierde durante la síntesis de las nanopartículas, pudiendo estabilizar las Ru NPs a través de interacciones π entre los anillos aromáticos del nanografeno y la superficie del metal. Además, en el caso del **Ru@1**, el pico correspondiente al C=O no es visible (normalmente se observa alrededor de 200 ppm), lo que sugiere que el ligando **1** también coordina con la superficie

de la MNP a través del grupo carbonilo mediante donación σ del par de electrones solitarios del oxígeno al rutenio. Esta ausencia de la señal del carbonilo se atribuye a un ensanchamiento de la misma producido por la coordinación del ligando a través del grupo carbonilo a la superficie metálica.

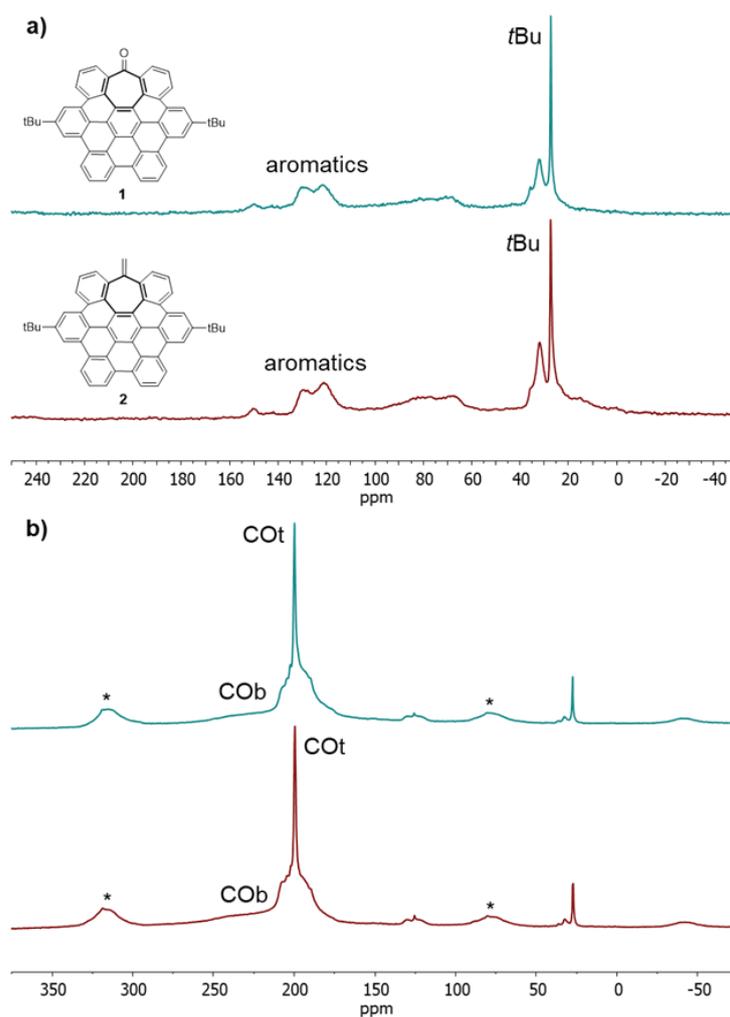


Figura 4.3. (a) Espectros ^{13}C CP-MAS RMN de **Ru@1** (azul) y **Ru@2** (rojo). (b) Espectros de ^{13}C MAS-RMN de **Ru@1** (azul) y **Ru@2** (rojo) después de la exposición con ^{13}CO (1 bar, 20 h, r.t.). Las señales con asterisco corresponden a “*spinning side bands*”.

El estudio de la coordinación de CO mediante RMN ha demostrado ser una herramienta muy útil para estudiar la superficie de MNP a través de la localización de los sitios activos disponibles.^{4,37} Mientras que las moléculas de CO que se coordinan en modo puente (CO_b) se encuentran ubicadas en las caras de las MNPs, el CO que se coordina en modo terminal (CO_t) se suele encontrar en los bordes o vértices.³⁸ De este modo, podemos obtener información sobre la naturaleza de los sitios activos de las MNPs. Los espectros de ^{13}C MAS-RMN de **Ru@1** y **Ru@2** después de ser expuestas a 1 bar de ^{13}CO (**Figura 4.3b**), muestran dos nuevas señales atribuidas a moléculas de CO adsorbidas a la superficie del metal. El pico ancho localizado alrededor de 230 ppm se asigna a CO_b , mientras que el pico agudo localizado a 200 ppm se atribuye a CO_t . Comparando las intensidades de estos dos picos, podemos deducir que en ambos casos la mayoría de las moléculas de CO están coordinadas en modo terminal. Esto probablemente se debe a que las caras de la nanopartícula no están accesibles debido a la coordinación de los nanografenos a través de interacciones π entre los anillos aromáticos y la superficie del Ru. Sin embargo, esta interacción π no envenena a las Ru NPs, ya que bajo condiciones de reacción son muy activas en la hidrogenación de compuestos aromáticos (reacción que requiere MNPs con caras disponibles en la superficie) (*vide infra*). Además, la presencia de *spinning side bands* (*) indica que los CO_t están estáticos en la superficie de la MNP, lo que puede ser una consecuencia de la coordinación cercana de los hept-HBC que restringen su movilidad. En los espectros de ^{13}C CP-MAS RMN de **Ru@1** y **Ru@2** (**Figura 4.4**), la intensidad de las señales de CO_t aumenta ligeramente en comparación con las de CO_b . Esto significa que los CO puente se ven menos afectados por la polarización cruzada que las moléculas de CO terminales, que están más cerca de las moléculas que contienen hidrógeno, es decir, los ligandos hept-HBC **1** y **2**.

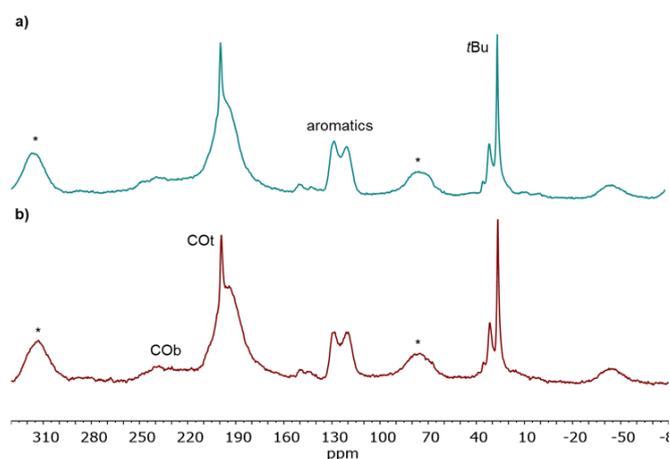


Figura 4.4. Espectros de ^{13}C CP-MAS RMN de **Ru@1** (a, azul) y **Ru@2** (b, rojo) después de su exposición con ^{13}CO (1 bar, 20 h, r.t.). Las señales con asterisco corresponden a “*spinning side bands*”.

La espectroscopía infrarroja de reflectancia difusa (DRIFT) también se utilizó para investigar la química superficial de **Ru@1** y **Ru@2**. Para continuar con el estudio sobre la localización de los sitios activos libres presentes en la superficie de la MNP, se burbujeó CO a una dispersión de las nanopartículas en THF durante 5 min. Curiosamente, los espectros DRIFT de las nanopartículas **Ru@1** y **Ru@2** antes exponerse a monóxido de carbono muestran ya la banda característica de adsorción de CO a $\sim 2000\text{ cm}^{-1}$ (ver **Figura 4.5**). Esta pequeña cantidad de CO coordinada con la superficie de Ru se debe a la decarbonilación parcial del THF utilizado durante la síntesis, como ya ha sido previamente observado.⁴ Esto es un indicativo de la gran reactividad de estas Ru NPs. Después de la exposición al monóxido de carbono, la débil señal de CO antes mencionada mostró un aumento en la intensidad y un desplazamiento a una frecuencia más alta, lo que confirma la coordinación del CO y la presencia de una gran cantidad de sitios activos disponibles en estas Ru NPs.

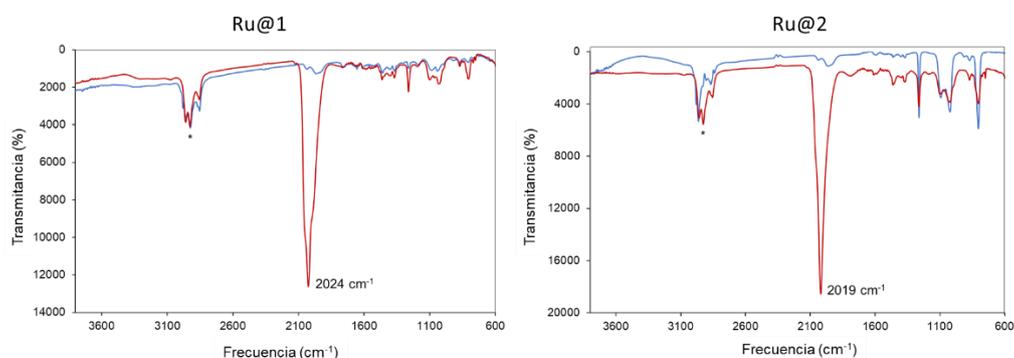


Figura 4.5. Espectros DRIFT de **Ru@1** (izq.) y **Ru@2** (der.) antes (azul) y después (rojo) de la adsorción de CO (burbujeo de CO a una suspensión coloidal en THF durante 5 min). Las bandas con asterisco corresponden a THF.

La espectroscopia de fotoelectrones emitidos por rayos-X (XPS) es una técnica muy útil para analizar la composición metálica y los estados de oxidación de las especies en superficie de los materiales. Además, también es posible estudiar el modo de coordinación de los ligandos en superficie de las MNPs a través de esta técnica.^{5,6,17} Un aumento en la energía de enlace de los átomos coordinantes (p. ej. átomos de O) indica una pérdida de densidad electrónica y, por tanto, la coordinación del ligando con la superficie del metal a través de estos átomos donantes de electrones. Desafortunadamente, la señal O 1s para el **Ru@1** presenta una energía de enlace idéntica a la del nanografeno **1** libre utilizado como estabilizador (532.4 eV; **Figura 4.6a-b**). Por lo tanto, no se pudo demostrar la coordinación del ligando **1** a través del oxígeno del grupo carbonilo a la superficie de Ru por XPS. Al menos, sí fue posible estudiar los estados de oxidación de las Ru NPs sintetizadas mediante XPS. La **Figura 4.6c-d** muestra un pico de Ru 3p_{5/2} con una BE de ~462 eV característica de Ru(0), lo que sugiere que las superficies de **Ru@1** y **Ru@2** están compuestas principalmente de rutenio metálico sin signos aparentes de oxidación.

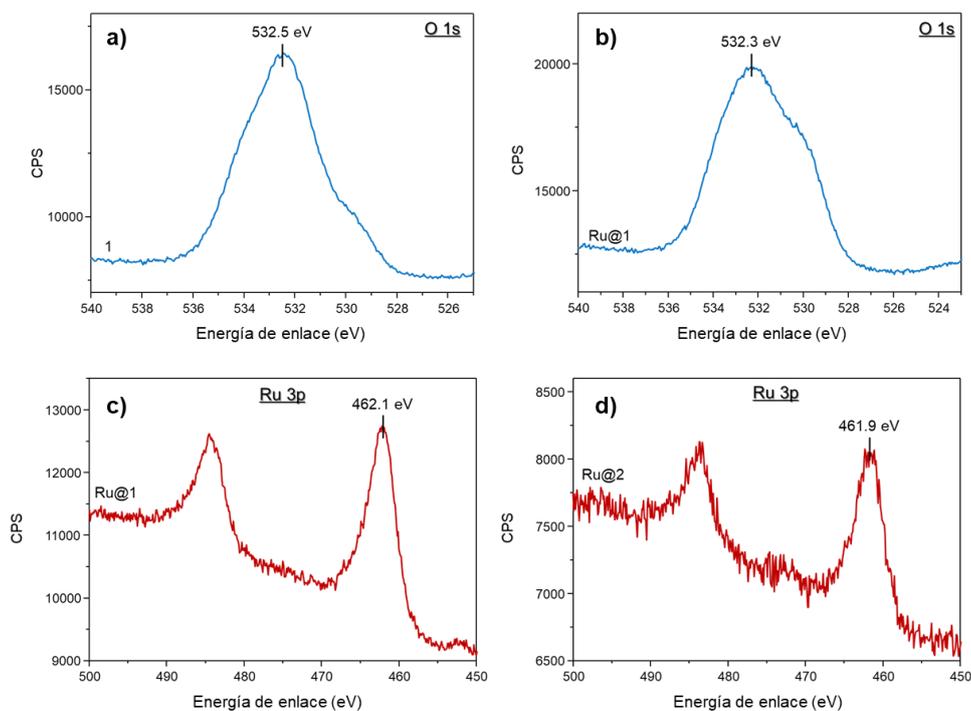


Figura 4.6. XPS de las región O1s del ligando nanografeno (a) hept-HBC **1** y (b) **Ru@1**. XPS de la región Ru3p del (c) **Ru@1** y (d) **Ru@2**.

4.2.2 Estudios de coordinación mediante espectroscopía de RMN y cálculos DFT

La gran solubilidad de **Ru@1** y **Ru@2** en disolventes orgánicos como el THF nos permitió caracterizarlos por RMN en fase líquida, empleando experimentos 1D y 2D para realizar una asignación completa de las señales. A partir de estos experimentos, pudimos demostrar la interacción de los ligandos nanografeno a la superficie de las Ru NPs. La asignación de picos de RMN de ^1H de los ligandos **1** y **2** libres también se estudió mediante cálculos DFT, para corroborar lo observado experimentalmente (ver Anexos **Figura 4.1A**). El espectro de ^1H RMN de **Ru@1** en THF(d^8) mostró que las resonancias de los anillos aromáticos se encontraban significativamente desplazadas

respecto a las del nanografeno libre (**Figura 4.7**). La asignación de picos se completó con la ayuda del RMN bidimensional ^1H - ^1H gCOSY (**Figura 4.8**). Las señales afectadas por la proximidad de la superficie de rutenio, debido a las interacciones π entre los anillos aromáticos y el rutenio, normalmente están desapantalladas, y por tanto, se ven desplazadas a campo bajo (mayor desplazamiento químico, ppm). Por ejemplo, la señal de los protones aromáticos más cercanos al grupo carbonilo (protones **a**) se desplaza considerablemente a campo bajo (de 7.87 a 8.26 ppm). En concreto, este desplazamiento sugiere que el hept-HBC **1** también está coordinado con la superficie de rutenio a través del grupo carbonilo. La ausencia de señal del grupo carbonilo en el espectro ^1H - ^{13}C gHMBC del **Ru@1**, respalda la idea de que existe una interacción σ entre el grupo C=O y la superficie metálica (**Figura 4.9**). Además, las señales aromáticas pertenecientes a los protones **f**, **g** y **h**, también se ven desplazadas a campo bajo, y por tanto deben estar interaccionando con la superficie de rutenio. Por otro lado, las resonancias aromáticas que se ven más afectadas por la presencia de otra molécula aromática policíclica (localizada en una segunda esfera de coordinación y coordinada a través de un apilamiento π - π), están más apantalladas y, por tanto, desplazadas a campo alto (**b** y **c**). Este desplazamiento de las resonancias aromáticas a campo alto debido al autoensamblaje por interacción π - π entre diferentes moléculas del ligando **1**, ya ha sido observado previamente.³⁶ Finalmente, las resonancias correspondientes a los protones **d**, **e** y a las de los grupos *t*Bu no se ven prácticamente afectadas, lo que significa que estos protones están lejos tanto de la superficie de rutenio como de los ligandos más cercanos (**Figura 4.7** y ver anexo **Figura 4.2A**). Estos resultados confirman la presencia del ligando **1** en la superficie del rutenio, probablemente coordinado a través del grupo carbonilo (donación σ) y de los anillos aromáticos (interacciones π), y la existencia de una segunda esfera de coordinación formada por el apilamiento π - π entre los anillos aromáticos de los nanografenos hept-HBC (**Tabla 4.1**).

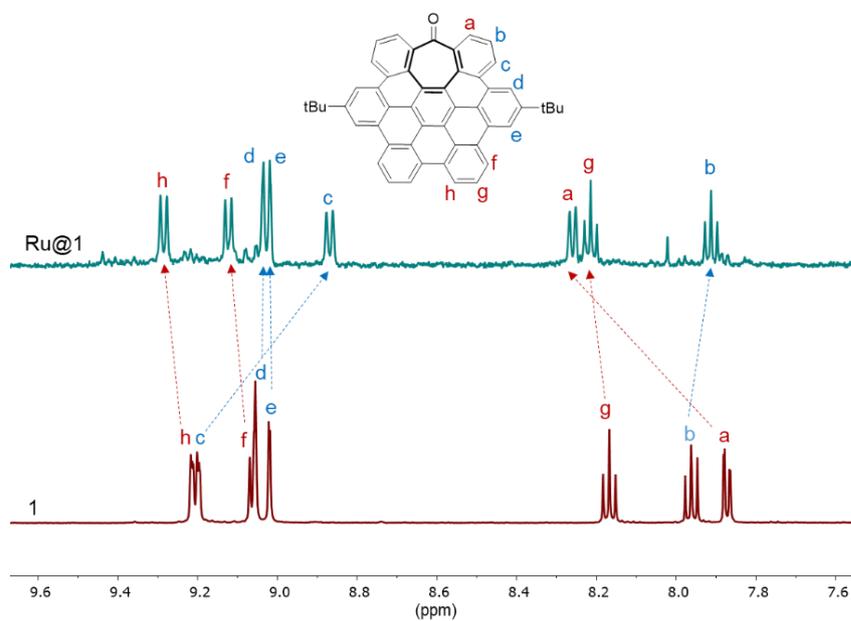


Figura 4.7. Región aromática de los espectros ^1H RMN del ligando **1** (rojo) y **Ru@1** (azul) en THF (d^8).

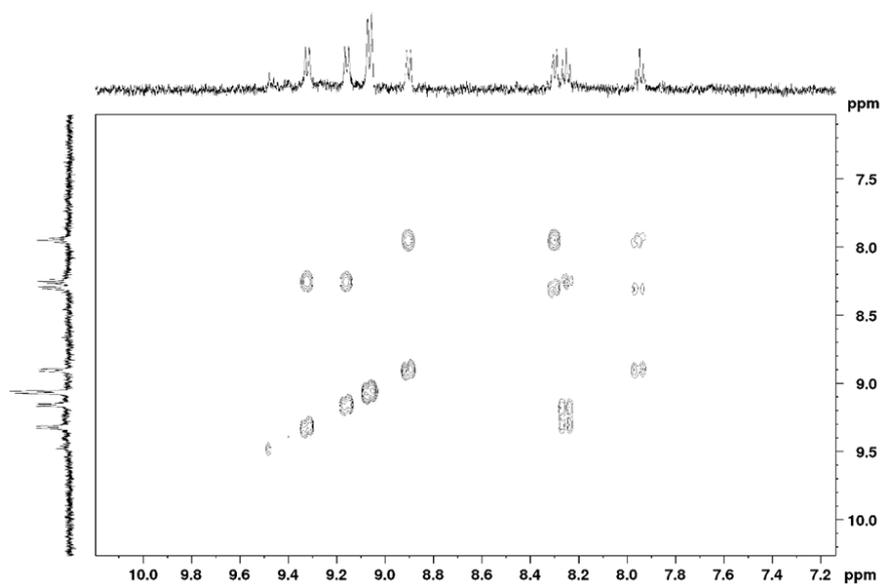


Figura 4.8. Espectro ^1H - ^1H gCOSY de la región aromática de **Ru@1**.

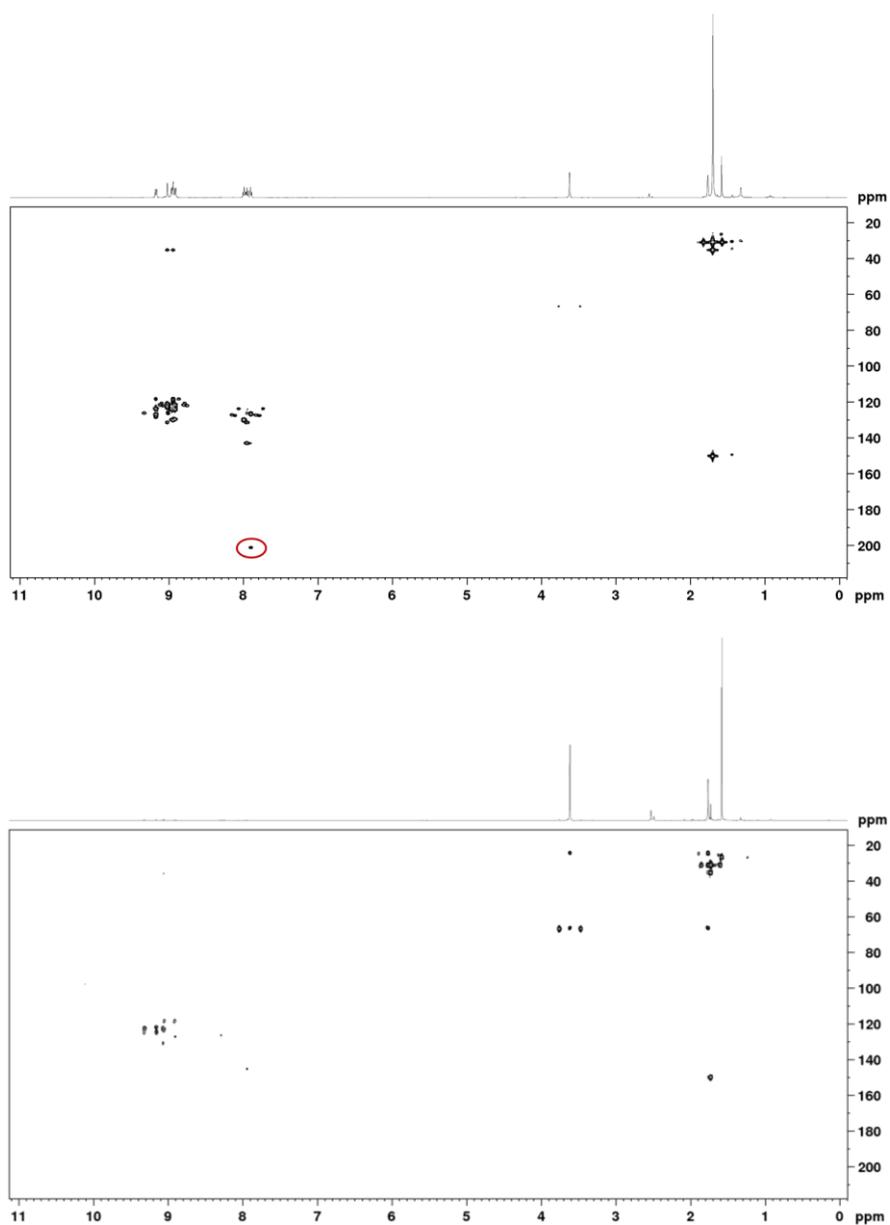


Figura 4.9. Espectros ^1H - ^{13}C gHMBC del ligando libre **1** (arriba) y **Ru@1** (abajo), destacando la señal correspondiente al grupo carbonilo.

El espectro de RMN de ^1H de **Ru@2** en THF (d^8) también mostró un desplazamiento notable de las resonancias aromáticas con respecto a las señales del nanografeno libre **2**. Nuevamente, podemos obtener información muy valiosa sobre las interacciones rutenio-nanografeno al analizar sus desplazamientos químicos por ^1H y 2D ^1H - ^1H gCOSY RMN (**Figura 4.10** y **4.11**). Sin embargo, aquí la asignación es algo más compleja ya que algunas de las señales se desdoblan dividiéndose en dos. Igual que ocurría en el caso del hept-HBC **1**, los protones **a** junto al grupo vinilo están cerca de la superficie del rutenio y, por lo tanto, se desplazan hacia campo bajo. Esto, junto con la ausencia de la señal característica del grupo vinilo a 5.03 ppm, apunta a que el nanografeno **2** interactúa con la superficie del metal a través de interacciones π entre los anillos aromáticos del ligando y la superficie de rutenio. Curiosamente, los protones **f**, **g** y **h** también se desplazan a campo bajo, lo que significa que estos protones también están cerca de la superficie de rutenio. Por el contrario, la señal para los protones **c** no solo se desplaza hacia campo alto, lo que significa que estos protones principalmente interactúan con otra molécula de hept-HBC a través de interacciones π - π , sino que también se desdobla en dos. Este doble conjunto de señales probablemente se debe a dos modos de coordinación diferentes de este nanografeno en la superficie de las nanopartículas o a una pérdida de simetría en el nanografeno coordinado. La misma división de señal ocurre con las resonancias correspondientes a los protones **f** y **b** (en el caso de **b**, una de las dos señales se desplaza a frecuencias mayores y la otra hacia menores). Al igual que en el espectro ^1H RMN de **Ru@1**, los protones **d**, y **e**, junto con la señal del *t*Bu (ver Anexo **Figura 4.3A**), están prácticamente en la misma posición, por lo que podemos suponer que prácticamente no se ven afectados por la superficie del rutenio, ni por otra molécula de nanografeno. Esto probablemente se debe al gran impedimento estérico de los voluminosos grupos *t*Bu. De nuevo, estos resultados confirman la coordinación del ligando nanografeno **2** con la superficie de la nanopartícula a través de interacciones π y la existencia de una segunda esfera de coordinación (mediante apilamiento π - π). En conjunto, estos datos corroboran que las moléculas de hept-HBC **1** y **2** interactúan de

manera diferente con la superficie de Ru, por lo que deberíamos esperar un efecto del ligando importante en procesos catalíticos.

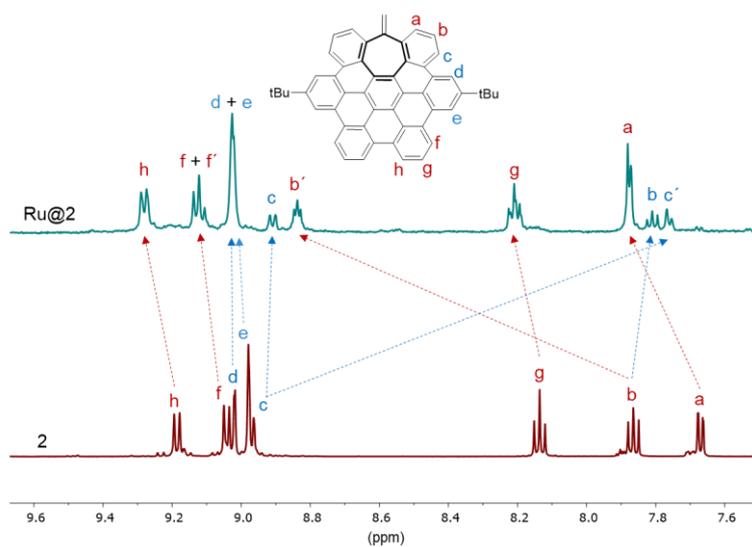


Figura 4.10. Región aromática de los espectros ¹H RMN del ligando libre **2** (rojo) y **Ru@2** (azul) en THF (d⁸).

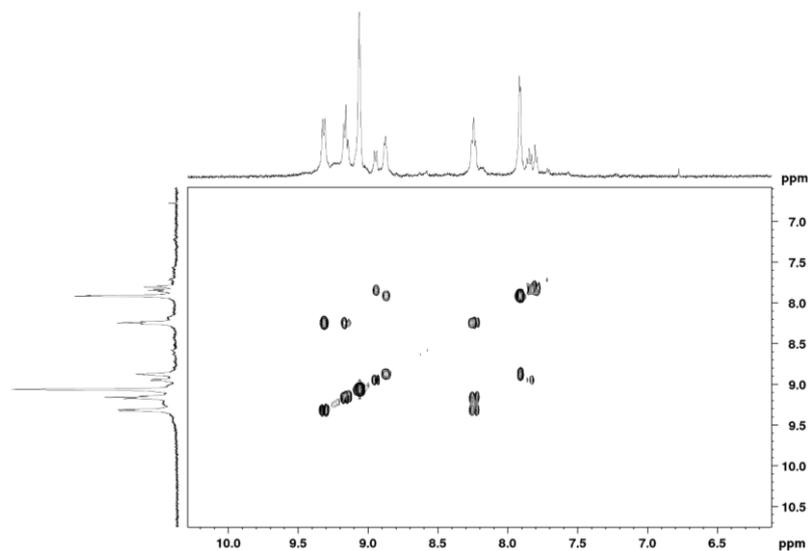


Figura 4.11. Espectro ¹H-¹H gCOSY de la región aromática de **Ru@2**.

Para verificar el modo de coordinación y la estabilidad de los ligandos nanografeno unidos a la superficie de la nanopartícula de rutenio, se llevaron a cabo cálculos DFT. Estos cálculos fueron realizados en colaboración con el grupo teórico de los profesores Romuald Poteau e Iker del Rosal (en Toulouse, Francia). Los cálculos DFT se realizaron sobre un modelo esférico hcp que contiene 57 átomos de rutenio (13 átomos en el núcleo y 44 en la superficie) con un diámetro de 1 nm, que es cercano al tamaño medio observado por TEM para el **Ru@1** y **Ru@2**. También se consideró que las Ru NPs contenían átomos de hidrógeno en superficie (al llevarse a cabo la síntesis bajo 3 bar H₂). Concretamente, se consideraron dos coberturas de hidrógeno distintas, con 0.84 o 1.07 H/Ru_{surf}, que corresponden a 37 o 47 átomos de hidrógeno coordinados en la superficie de la Ru NP. En estos dos tipos de MNPs, la coordinación de tres ligandos de **1** o **2** en la superficie de la MNP puede ocurrir a través de dos modos de coordinación que involucran: i) el átomo de oxígeno del hept-HBC **1** o el carbono de la unidad metileno del ligando **2**, y la parte aromática del ligando hept-HBC (**Figura 4.12a**), o ii) solo la aromaticidad de las moléculas hept-HBC (**Figura 4.12b**). Curiosamente, cuando los tres ligandos **1** o **2** interactúan con la superficie de Ru₅₇H₃₇ solo a través de la aromaticidad del hept-HBC, observamos una coordinación de tipo cúpula en la que los grupos C=O o CH₂ apuntan hacia afuera. En este caso, los nanografenos presentan una coordinación de tipo $\mu\text{-}\eta^2\text{:}\eta^2$ a los átomos de rutenio situados en los vértices, creando una cavidad entre el centro del nanografeno y la superficie de la NP. Desde un punto de vista termodinámico, este modo de coordinación es entre 22 y 24 kcal·mol⁻¹ por ligando menos estable que el segundo, en el que el ligando nanografeno está coordinado tanto por el átomo de oxígeno o por el carbono metileno de los ligandos **1** y **2**, como por la parte aromática del ligando hept-HBC (tipo **bold**). En este caso, observamos la donación σ/π del átomo de oxígeno en **1** o la donación π del grupo metileno en **2** y una interacción π aromática con la superficie del metal, con al menos 3 ciclos aromáticos de cada ligando exhibiendo un modo de coordinación de tipo $\mu_3\text{-}\eta^2\text{:}\eta^2\text{:}\eta^2$. Cuando el ligando se coordina

tipo-cúpula las especies pequeñas, como los hidruros, pueden coordinarse por debajo de esta protección sin molestias estéricas (**Figura 4.12b**).

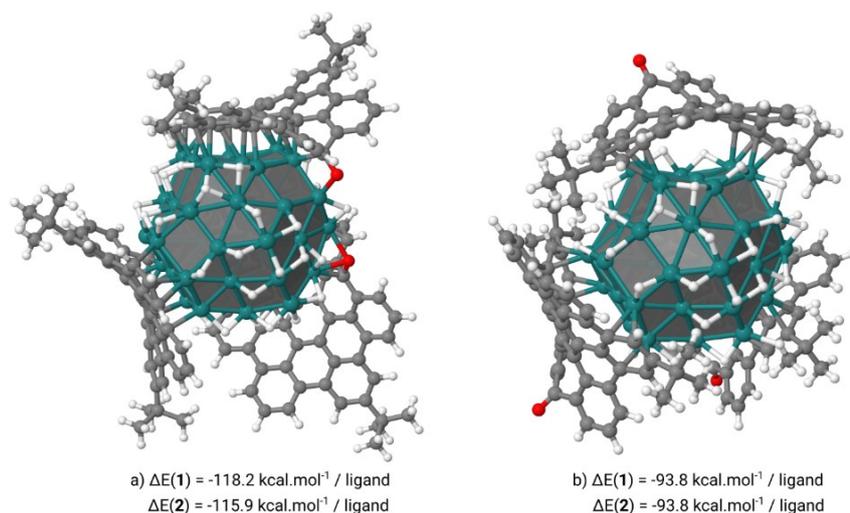


Figura 4.12. Comparación de los dos posibles modos de coordinación de **1** y **2** a la nanopartícula $\text{Ru}_{57}\text{H}_{37}$ mostrando sus respectivas energías de adsorción (ΔE), a través de: (a) el átomo de oxígeno del ligando nanografénico **1** y el hept-HBC (tipo toldo), y (b) solo a partir de la aromaticidad del ligando hept-HBC (tipo cúpula). Las estructuras similares obtenidas para el modelo de **Ru@2** no se muestran.

A modo de comparación (ver Anexos **Figura 4.4A**), en un modelo teórico con más hidrógenos en superficie ($\text{Ru}_{57}\text{H}_{47}$), la energía de adsorción de la disposición en forma de cúpula se ve ligeramente afectada por el número de hidrógenos superficiales ($-93.8 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ en $\text{Ru}_{57}\text{H}_{37}$ frente a $-77.1 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ en $\text{Ru}_{57}\text{H}_{47}$). Esto principalmente se debe a la migración de los átomos de hidrógeno al interior de la mencionada cavidad. Por otra parte, la coordinación $\sigma\text{-CO}/\pi\text{-HBC}$ (tipo-toldo) se ve mucho más afectada ($-113.4 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ en $\text{Ru}_{57}\text{H}_{37}$ frente a $-88.4 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ en $\text{Ru}_{57}\text{H}_{47}$), pero sigue siendo más favorable que la de la disposición tipo-cúpula. Otro estudio interesante realizado es sobre la movilidad de los ligandos coordinados a la superficie de la nanopartícula. Como podemos ver en la **Figura 4.13**, el desplazamiento de los ligandos **1** o **2** coordinados por las partes centrales a las partes más externas de la superficie metálica es un proceso termodinámicamente factible en vista de la diferencia de energía entre estos dos modos

de coordinación ($+4.8 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ para $\text{Ru}_5\text{H}_{37}@1$ y $+3.8 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ para $\text{Ru}_5\text{H}_{37}@2$). Por lo tanto, es posible que este movimiento de deriva tenga lugar dinámicamente en la superficie de las Ru NPs.

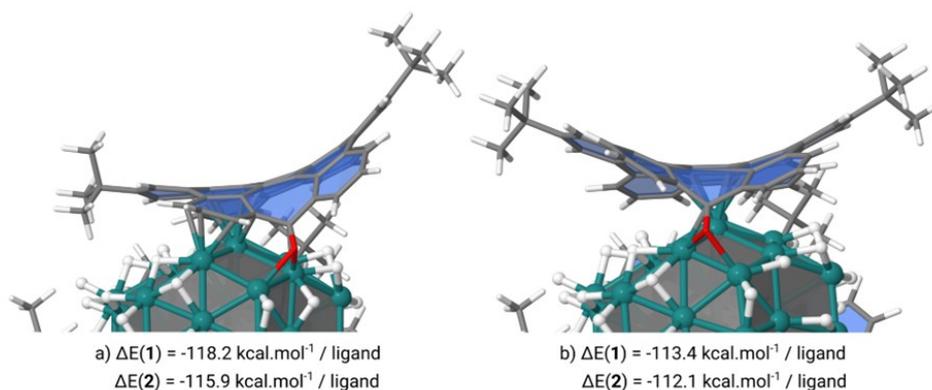


Figura 4.13. Efecto de deriva en el modo de coordinación de **1** en Ru_5H_{37} NP. Dada la similitud estructural con los modelos de **Ru@1**, para los modelos **Ru@2** solo se muestran sus energías de adsorción [$\Delta E(2)$].

Finalmente, se investigó la posible acomodación de un cuarto ligando (**1** ó **2**) en la segunda esfera de coordinación de la nanopartícula. Los resultados muestran que la interacción por apilamiento π - π entre uno de los tres ligandos coordinados a la superficie de la Ru NP y el cuarto ligando es termodinámicamente estable independientemente de la orientación de este último (entre -26.5 y $-32.1 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ para **1** y entre -19.2 y $-37.1 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ para **2**) (**Figura 4.14**). En los tres casos, la distancia media entre los dos ligandos es de unos 4.3 \AA , con una diferencia de estabilidad gobernada por el impedimento estérico de los grupos *t*Bu. De hecho, en la forma más estable (**Figura 4.14a**), los grupos C=O y CH₂ apuntan hacia afuera y los dos ligandos giran 90° entre sí, lo que maximiza la interacción por apilamiento π - π al evitar choques estéricos entre los ligandos voluminosos *t*Bu.

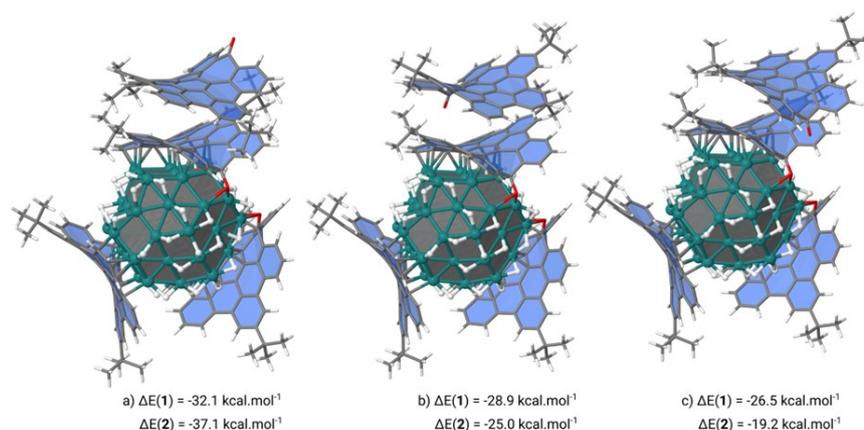


Figura 4.14. Segunda esfera de coordinación mediante interacción por apilamiento π - π entre los anillos aromáticos de los nanografenos. Las energías de interacción entre el ligando de la segunda esfera de coordinación y los modelos **Ru@1** o **Ru@2** se muestran debajo de las representaciones 3D.

4.2.3 Estudios de coordinación adicionales

Ru NPs han sido soportadas en una gran variedad de materiales basados en carbono, incluyendo grafito,^{39,40} carbón activo,^{41–43} nanotubos de carbono,^{44–46} fulerenos,^{47–49} nanofibras de carbono^{50,51} y grafenos.^{52–54} Sin embargo, los estudios sobre la interacción de MNPs con soportes derivados del carbono están prácticamente restringidos a cálculos teóricos DFT. Gracias a la posibilidad de preparar estos ligandos hept-HBC nanografénicos con diferentes grupos funcionales, y a la solubilidad de **Ru@1** y **Ru@2** en disolventes orgánicos (como el THF), ha sido posible realizar estudios de coordinación obteniendo información experimental sobre las interacciones MNP-nanografeno. Para comprender mejor el papel de la curvatura y el grupo carbonilo de estos nanografenos en la estabilización de las nanopartículas de rutenio, se llevaron a cabo algunos experimentos de control. Primero, intentamos generar Ru NPs siguiendo la misma aproximación organometálica que se describe en el **Esquema 4.1**, pero utilizando coroneno (**Figura 4.15a**) como agente estabilizador. Sin embargo, después de la descomposición controlada de Ru(COD)(COT) bajo 3 bar H₂ en presencia de 0.5 equiv. de coroneno, no observamos la formación de Ru NPs. Las imágenes de TEM solo

mostraron la presencia de aglomerados de Ru de gran tamaño (**Figura 4.16**). Como podemos ver en la **Figura 4.15a**, el coroneno es un estabilizador fuerte, con una energía de adsorción promedio de $-87.3 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ por ligando, en comparación con $-118.2 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ para **1** y $-115.9 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ para **2**. Sin embargo, es una molécula plana que implica una menor flexibilidad y adaptabilidad durante la etapa de crecimiento, lo que se encuentra en marcado contraste con los ligandos **1** y **2**. Dado que un hidrocarburo aromático policíclico como el coroneno no es capaz de estabilizar las Ru NPs y el nanografeno **2** sí, podemos considerar que la curvatura es crucial para estabilizar las Ru NPs. De hecho, hasta donde sabemos, el **Ru@2** es el primer ejemplo de MNPs estabilizadas por un ligando puramente aromático, donde las interacciones π entre los anillos aromáticos y la superficie metálica son más que suficientes para estabilizar las nanopartículas.

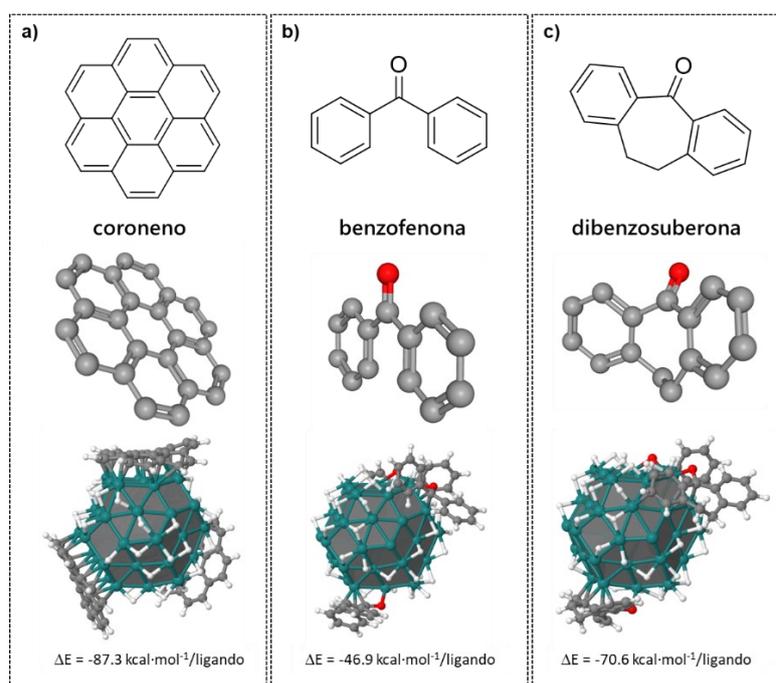


Figura 4.15. Estructuras 2D y 3D de los ligandos poliaromáticos utilizados en los estudios de coordinación: (a) coroneno, (b) benzofenona y (c) dibenzosuberona adsorbidos en la superficie de la $\text{Ru}_{57}\text{H}_{37}$ NP junto con las energías de adsorción promedio por ligando.

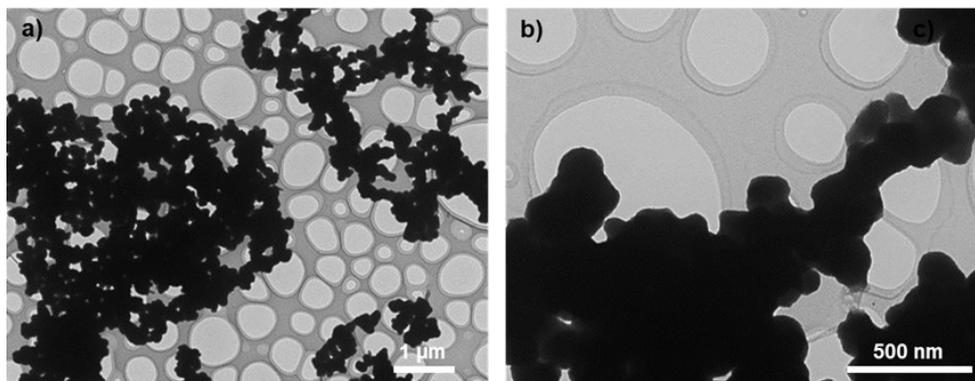


Figura 4.16. Imágenes TEM después de la descomposición de Ru(COD)(COT) bajo 3 bar H₂ en presencia de 0.5 equiv. de coroneno (20 h, THF, r.t.).

Una vez observada la importancia de la curvatura, decidimos investigar el papel del grupo carbonilo presente en el nanografeno **1** en la estabilización de las Ru NPs. La capacidad de ligandos donadores de electrones que contienen átomos de oxígeno como los alcoholes,^{55,56} las ciclodextrinas^{57,58} y los ácidos carboxílicos²² para estabilizar MNPs es de sobra conocida. Sin embargo, no hay ejemplos sobre MNP estabilizadas con cetonas que hayan sido sintetizadas a partir de la aproximación organometálica. Por esto, primero probamos a descomponer en THF el Ru(COD)(COT) bajo 3 bar H₂ en presencia de benzofenona (**Figura 4.15b**), obteniendo una dispersión negra. Una vez purificada, el análisis TEM reveló la presencia de dos poblaciones de nanopartículas con tamaños medios de 1.4 ± 0.3 y 2.7 ± 0.7 nm, además de una gran cantidad de aglomerados (**Figura 4.17**). Aunque la benzofenona presenta un grupo carbonilo junto con dos grupos fenilo, observamos que esta molécula no es un ligando efectivo para estabilizar Ru NPs.

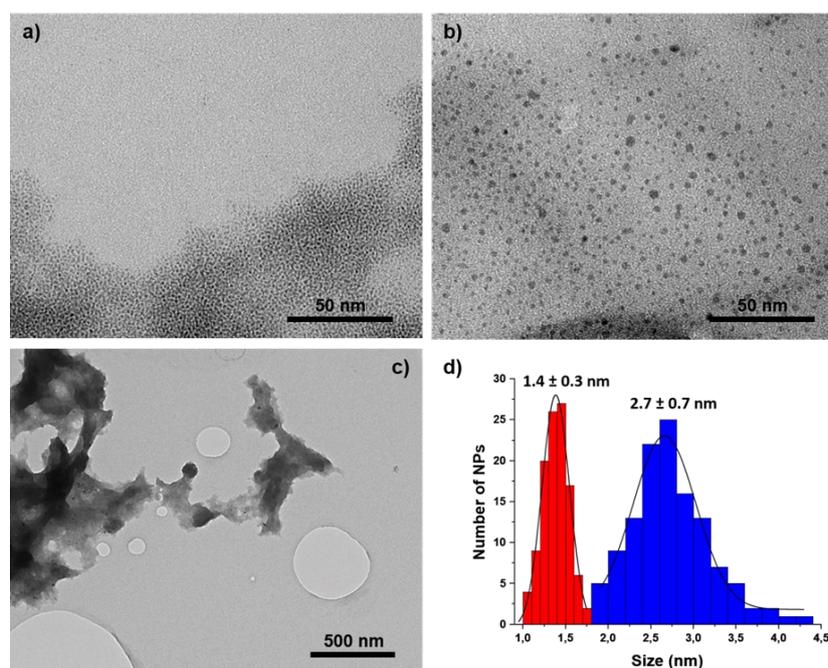


Figura 4.17. Imágenes TEM (a-c) y distribución de tamaño (d) de las Ru NPs obtenidas después de la descomposición de Ru(COD)(COT) bajo 3 bar H₂ en presencia de 0.5 equiv. de benzofenona (20 h, THF, r.t.).

Continuando con los estudios de coordinación, también se usó la dibenzosuberona (**Figura 4.15c**) como ligando estabilizador. Además del grupo carbonilo y dos grupos fenilo, esta molécula orgánica contiene un heptaciclo que le otorga su característica curvatura. Curiosamente, dicha curvatura mejora notablemente la capacidad de estabilización del ligando. Tras la descomposición de Ru(COD)(COT) bajo las condiciones habituales de trabajo (3 bar H₂, THF y r.t.) utilizando dibenzosuberona como estabilizador, se obtuvieron Ru NPs de pequeño tamaño. Las imágenes TEM de estas Ru NPs después de su purificación mostraron nanopartículas bien distribuidas con un tamaño medio de 1.3 ± 0.6 nm (**Figura 4.18**). Respecto a la coordinación con la benzofenona, como se puede ver en la **Figura 4.15b**, los ligandos se coordinan principalmente a través del grupo C=O, o al menos por este grupo y por los carbonos ipso y orto de los grupos fenilo, lo que explica la capacidad de coordinación más bien

baja de este ligando ($\Delta E = -46.9 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$). Para la dibenzosuberona (**Figura 4.15c**), la presencia del heptaciclo permite, además de la coordinación a través del carbonilo, la formación de una fuerte interacción del grupo fenilo con las caras de la superficie nanoparticular de tipo $\mu_3\text{-}\eta^2\text{:}\eta^2\text{:}\eta^2$. En este caso, la adsorción es 1.5 veces más estable que la de la benzofenona (-70.6 vs $-46.9 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$). Por lo tanto, podemos suponer que, aunque los pares de electrones solitarios del grupo C=O pueden ayudar a estabilizar las Ru NPs, la propiedad más importante del nanografeno **1** como estabilizador es su curvatura, que al igual que ocurre en el nanografeno hept-HBC **2**, favorece una coordinación óptima a la superficie de la nanopartícula.

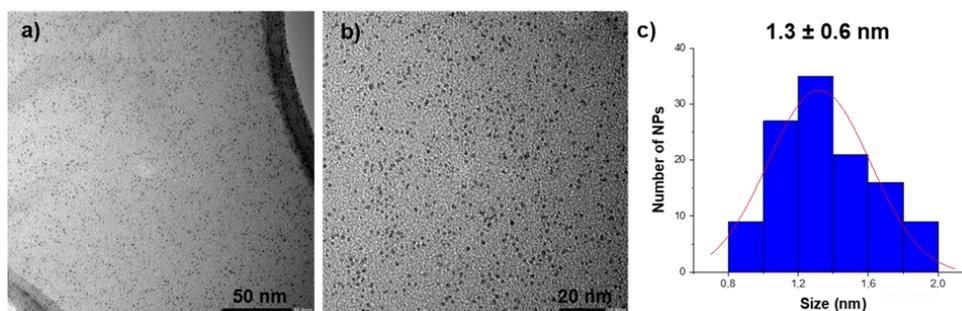


Figura 4.18. Imágenes TEM (a, b) y distribución de tamaño (c) de Ru NPs obtenidas después de la descomposición de Ru(COD)(COT) bajo 3 bar H₂ en presencia de 0.5 equiv. de dibenzosuberona (20 h, THF, r.t.).

4.2.4 Estudios Catalíticos

Una vez observado que los nanografenos curvos de tipo hept-HBC son capaces de estabilizar de manera muy eficiente Ru NPs, se investigó el efecto del ligando en su actividad catalítica. Es bien sabido que las Ru NPs estabilizadas con ligandos orgánicos son nanocatalizadores muy activos en reacciones de hidrogenación.^{1,2,59} Por tanto, en una primera aproximación, se exploró la reactividad de **Ru@1** y **Ru@2** usando la hidrogenación de la acetofenona en condiciones suaves de reacción (50 °C, 10 bar H₂ y 20 h) como reacción modelo, y así poder evaluar la selectividad del catalizador entre la hidrogenación del anillo aromático y el grupo carbonilo. De hecho, la acetofenona se

puede hidrogenar a 1-ciclohexiletanol a través de dos rutas diferentes (**Figura 4.19**): i) ruta A (en rojo) donde primero se hidrogena el grupo carbonilo y a continuación el anillo aromático; y ii) la ruta B (en azul), donde se obtiene primero la 1-ciclohexiletanona que posteriormente se hidrogena a 1-ciclohexiletanol. En particular se observó que la actividad y selectividad de las Ru NPs está muy influenciada por la estructura molecular del tipo nanografeno usado como estabilizador. Aunque ambos catalizadores prefieren hidrogenar el anillo aromático antes que la cetona (ruta B), el **Ru@2** es claramente más activo que el **Ru@1** (**Figuras 4.19b-c**). Comparando sus conversiones iniciales, el **Ru@2** hidrogena el grupo fenilo mucho más rápido que el **Ru@1**. Después de 1 hora de reacción, el **Ru@2** presenta una conversión alrededor del 60 % (TOF estimado = 12.5 h⁻¹), siendo la relación 1-ciclohexiletanona/1-feniletanol de 2.7, mientras que la conversión con **Ru@1** al mismo tiempo es de solo el 35 % (TOF estimado = 7.3 h⁻¹), con una relación mucho más baja (*i.e.* 1.6) (ver datos cinéticos en las **Figuras 3.19b-c**). Cuanto mayor es la relación 1-ciclohexiletanona/1-feniletanol en las primeras etapas de reacción, mayor es la capacidad del catalizador de hidrogenar anillos aromáticos. Sin embargo, a mayores tiempos de reacción (20 horas), se alcanzan conversiones completas con ambos catalizadores, observándose solo pequeñas diferencias en términos de selectividad (**Tabla 4.2**, entradas 1 y 2). Con el **Ru@2** se obtiene el 1-ciclohexiletanol como producto principal con un rendimiento del 85 %, siendo el único producto secundario la 1-ciclohexiletanona. Por otro lado, el **Ru@1** parece ser menos selectivo ya que produce una mezcla de 1-feniletanol, 1-ciclohexiletanona y 1-ciclohexiletanol. Estos resultados catalíticos resaltan la gran actividad de **Ru@1** y **Ru@2** en la hidrogenación de anillos aromáticos bajo condiciones suaves de reacción.

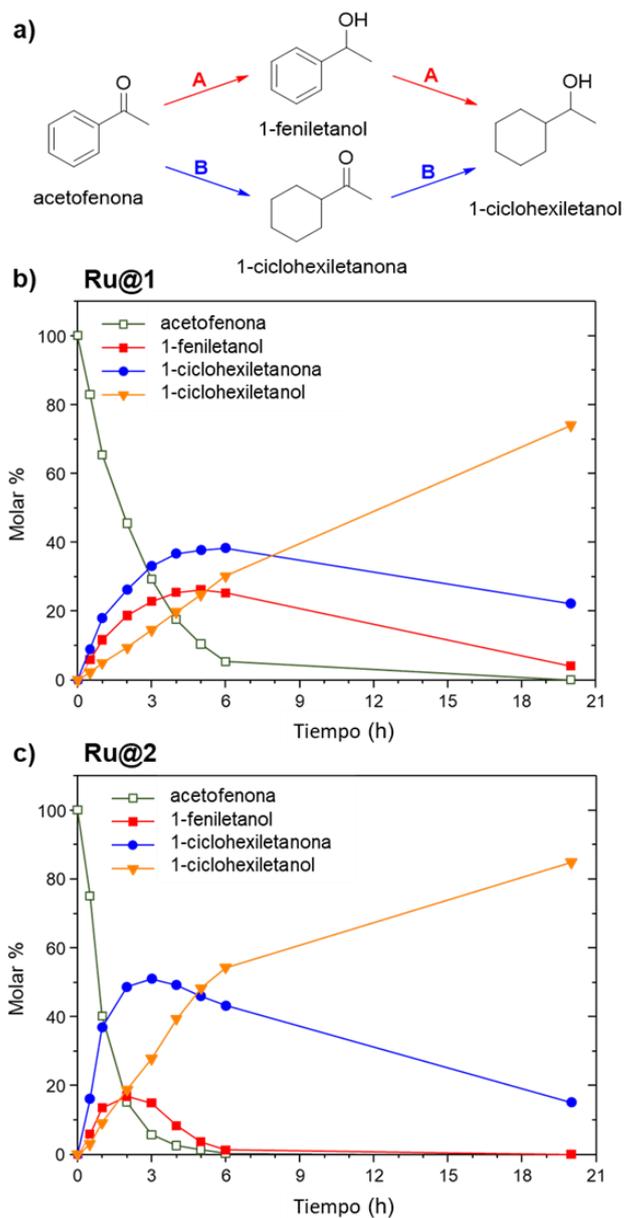
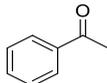
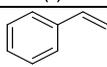
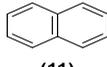
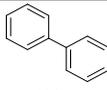
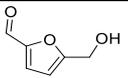
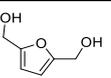
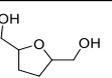
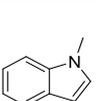
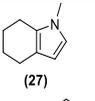
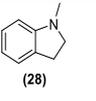


Figura 4.19. (a) Distintas rutas catalíticas para la hidrogenación de la acetofenona. Cinéticas de la hidrogenación de acetofenona utilizando los nanocatalizadores (b) **Ru@1** y (c) **Ru@2**. Condiciones de reacción: acetofenona (0.15 mmol), 2 mg de Ru NP ($7.2 \cdot 10^{-3}$ mmol Ru suponiendo ~60 % Ru por TGA/ICP), THF (2 mL), H_2 (10 bar) y 50 °C.

Motivados por la gran actividad de estas Ru NPs en la hidrogenación de anillos aromáticos, decidimos investigar más a fondo el comportamiento catalítico de **Ru@1** y **Ru@2**. Para ello se estudió su reactividad en la hidrogenación de una serie de arenos usando las mismas condiciones catalíticas (50 °C, 10 bar H₂, 20 h). Por regla general, el **Ru@2** es más activo que **Ru@1**, siguiendo la misma tendencia observada con la acetofenona. Por ejemplo, en la hidrogenación de benzaldehído, la conversión con ambos catalizadores fue >99 %, pero el **Ru@2** formó un mayor porcentaje del producto totalmente reducido (**Tabla 4.2**, entradas 3 y 4). Se encontraron resultados similares en la hidrogenación de estireno, naftaleno y bifenilo, donde en todos los casos, el **Ru@2** formó una mayor cantidad del producto totalmente hidrogenado (**Tabla 4.2**, entradas 5-10). Por otro lado, el tolueno y el anisol se hidrogenaron completamente con ambos catalizadores (**Tabla 4.2**, entradas 11-14). El fenol y el 5-hidroximetilfurfural (HMF) también se hidrogenaron con gran facilidad, lo que destaca el gran potencial de estas Ru NPs para la transformación de derivados de la biomasa, aunque de nuevo el **Ru@2** mostró una mayor reactividad (**Tabla 4.2**, entradas 15-18). Finalmente, también se evaluó la actividad de **Ru@1** y **Ru@2** en la hidrogenación del *N*-metilindol, que es un líquido orgánico portador de hidrógeno (LOHC del inglés *liquid organic hydrogen carrier*) muy prometedor, debido a su alto contenido en hidrógeno (5.76 wt%) y bajo punto de fusión (-20 °C). Bajo estas moderadas condiciones de reacción, el **Ru@2** mostró una conversión del 69 %, con un 85 % de selectividad hacia el octahidro-1-metilindol, mientras que el **Ru@1** presentó una conversión de solo el 49 %, con una selectividad similar (**Tabla 4.2**, entradas 19-20). En cambio, cuando la reacción se realizó a 70 °C (en lugar de 50 °C), la conversión con ambos catalizadores fue del >99 %, con selectividades muy altas hacia el producto **29** (99 y 95 %). Lo que significa la incorporación de hasta cuatro moléculas de hidrogeno al sustrato inicial. Normalmente, la hidrogenación del *N*-metilindol, u otros LOHCs, requiere de condiciones de reacción mucho más severas,⁶⁰⁻⁶² demostrando nuevamente el gran potencial de estas Ru NPs en la hidrogenación de compuestos aromáticos de interés.

Tabla 4.2. Aplicación de Ru@1 y Ru@2 en la hidrogenación de arenos.^a

Entrada	Catalizador	Sustrato	Productos	Conversión ^b	Selectividad ^b
1	Ru@1		 	>99 %	2:3:4 = 4:22:74
2	Ru@2	(1)		>99 %	2:3:4 = 0:15:85
3	Ru@1		 	>99 %	6:7 = 67:33
4	Ru@2	(5)	(6) (7)	>99 %	6:7 = 56:44
5	Ru@1		 	>99 %	9:10 = 6:94
6	Ru@2	(8)	(9) (10)	>99 %	9:10 = 0:100
7	Ru@1		 	>99 %	12:13 = 45:55
8	Ru@2	(11)	(12) (13)	>99 %	12:13 = 16:84
9	Ru@1		 	>99 %	15:16 = 59:41
10	Ru@2	(14)	(15) (16)	>99 %	15:16 = 21:79
11	Ru@1			>99 %	-
12	Ru@2	(17)	(18)	>99 %	-
13	Ru@1			>99 %	-
14	Ru@2	(19)	(20)	>99 %	-
15	Ru@1			94	-
16	Ru@2	(21)	(22)	>99 %	-
17	Ru@1		 	98 %	24:25 = 77:23
18	Ru@2	(23)	(24) (25)	97 %	24:25 = 50:50
19	Ru@1		 	49 % >99 % ^c	27:28:29 = 13:6:81 27:28:29 = 5:0:95 ^c
20	Ru@2	(26)		69 % >99 % ^c	27:28:29 = 12:3:85 27:28:29 = 1:0:99 ^c

[a] Condiciones de reacción: sustrato (0.15 mmol), 2 mg Ru NPs ($7.2 \cdot 10^{-3}$ mmol Ru suponiendo ~60 % Ru por TGA/ICP), THF (2 mL), H₂ (10 bar), 50 °C, 20 h. [b] Las conversiones y selectividades se determinan mediante GC utilizando dodecano como patrón interno y se confirmaron por GC-MS. [c] Temperatura de reacción (70 °C)

Dado que las energías de adsorción calculadas entre el nanografeno y la superficie del Ru para **Ru@1** y **Ru@2** son tan similares (ver **Figura 4.12**), el origen de la mayor actividad del **Ru@2** en comparación al **Ru@1** no es evidente ($\Delta E = -118.2$ vs -115.9 kcal·mol⁻¹/ligando para el nanografeno **1** y **2**, respectivamente). Sin embargo, dos efectos distintos podrían estar involucrados. Por un lado, la interacción ligeramente más débil entre el nanografeno **2** y la superficie de la nanopartícula, debido en parte a la falta del grupo carbonilo en este nanografeno. Esto, junto con un efecto de deriva ligeramente mayor, podría facilitar el acercamiento de los sustratos aromáticos a la superficie del rutenio en el caso de **Ru@2** (**Figura 4.13**). Por otro lado, la **Figura 4.19** muestra una conversión más lenta del 1-feniletanol en 1-ciclohexiletanol para el **Ru@1**, lo que podría estar relacionado con la formación de puentes de hidrógeno entre el 1-feniletanol y el grupo C=O del ligando **1**. Esto podría competir con la coordinación π del grupo fenilo, o incluso favorecer el intercambio del 1-feniletanol con la segunda esfera de coordinación, dificultando así la hidrogenación del anillo aromático. En cualquier caso, se observa un efecto de ligando muy interesante, ya que una pequeña modificación en la estructura del nanografeno (C=CH₂ en lugar de C=O), se ve reflejada en un aumento sustancial en la actividad de las Ru NPs en la hidrogenación de aromáticos.

Para investigar la estabilidad de las NPs **Ru@1** y **Ru@2**, se llevó a cabo una serie de experimentos. Los análisis TEM y HRTEM después de la hidrogenación de acetofenona (**Tabla 4.2**, entrada 1 y 2) mostraron MNPs con la misma morfología, tamaño y cristalinidad (**Figuras 4.5A** y **4.6A**), demostrando su estabilidad bajo condiciones de reacción (50 °C, 10 bar H₂, 20 h). Además, también se realizó un experimento de adición múltiple en el que se estudió la hidrogenación del sustrato anisol. Concretamente, cada 12 horas se añadió nuevo sustrato al medio de reacción, analizando la conversión de la reacción justo antes de cada nueva adición. La actividad de las NPs **Ru@1** y **Ru@2** permaneció prácticamente inalterada durante al menos 4 ciclos catalíticos (conversiones entre 98 y 94 %). Luego, la conversión disminuyó levemente a 90-80 %, permaneciendo constante hasta el 8° ciclo (**Figura 4.20a-b**). Las imágenes

TEM de **Ru@1** y **Ru@2** después de los experimentos de adición múltiple revelaron nanopartículas de rutenio similares en tamaño y distribución (**Figura 4.21**) a las recién sintetizadas. Esto confirma la gran estabilidad de estas Ru NPs durante largos tiempos de reacción (hasta 96 horas).

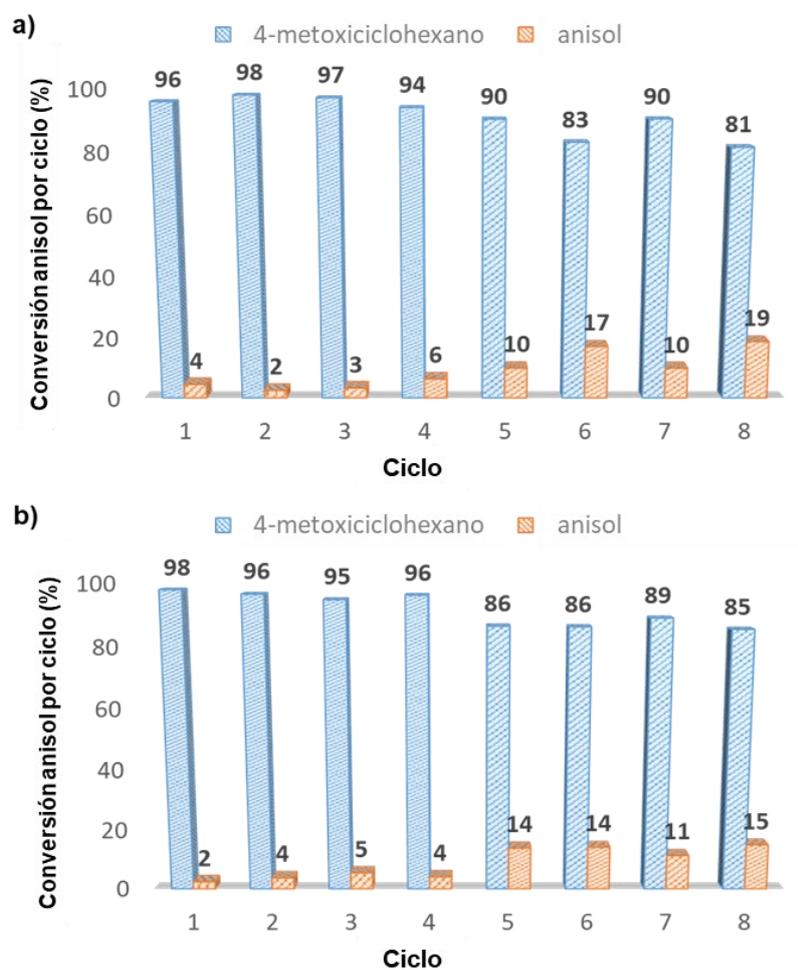


Figura 4.20. Experimentos de adición múltiple para la hidrogenación de anisol catalizada por (a) **Ru@1** y (b) **Ru@2**. Condiciones de reacción: anisol (0.15 mmol), Ru NPs (2 mg), THF (2 mL), H₂ (10 bar), 50 °C, 12 h. Las conversiones y selectividades se determinaron mediante GC utilizando dodecano como patrón interno y se confirmaron mediante GC-MS.

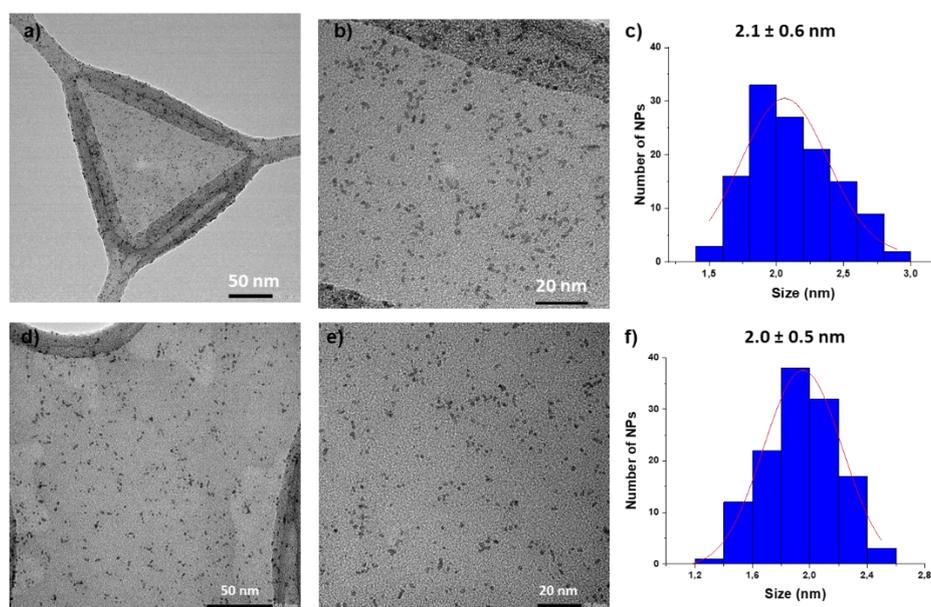


Figura 4.21. Imágenes TEM y distribución de tamaños correspondiente de (a-c) **Ru@1** y (d-f) **Ru@2** después del experimento de adición múltiple a 50 °C (reacción de 96 h). Condiciones de reacción: anisol (0.15 mmol), Ru NPs (2 mg), THF (2 mL), H₂ (10 bar), 50 °C, 12 h. Cada 12 horas, se añade anisol (0.15 mmol) a la mezcla de reacción.

Finalmente, se realizó la hidrogenación del tolueno utilizando **Ru@2** como catalizador en condiciones libres de disolvente, es decir el propio tolueno actúa como sustrato y como disolvente. En este caso se observó un aumento muy notable en el valor del TON (del inglés *turn over number*) del catalizador. Mientras que en condiciones estándar (2 mL THF, 10 bar H₂, 50 °C y 20 h) el **Ru@2** muestra un TON de 20.8 (Tabla 4.2, entrada 12), en tolueno puro el TON aumenta a un valor de 1420 (Figura 4.22).⁶³ Este gran aumento en la actividad probablemente se deba a un efecto de concentración y a la existencia de una competencia sustrato-THF por la coordinación con la superficie de la nanopartícula. El elevado número de ciclos catalíticos realizados por átomo superficial de Ru (TON máximo = 1420), junto con la alta estabilidad de estos nanocatalizadores (hasta 96 h), destacan el gran potencial de estas Ru NPs para la hidrogenación de arenos.

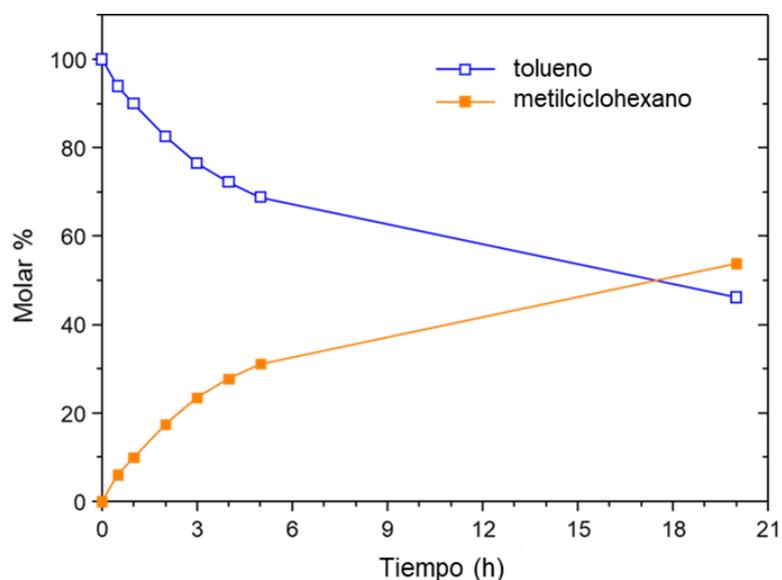


Figura 4.22. Hidrogenación de tolueno en condiciones libres de disolvente usando **Ru@2** como catalizador. Condiciones de reacción: 2 mL de tolueno, 2 mg **Ru@2** ($7.2 \cdot 10^{-3}$ mmol Ru suponiendo ~60 % Ru de TGA/ICP), 10 bar H_2 , 50 °C, 20 h.

4.3 Conclusiones

En el presente capítulo de tesis se han estabilizado con éxito Ru NPs con nanografenos curvos de tipo hept-HBC siguiendo la aproximación organometálica (**Ru@1** y **Ru@2**). Normalmente, los hidrocarburos aromáticos policíclicos no son ligandos estabilizadores muy efectivos, pero curiosamente, la curvatura de los hept-HBC los convierte en estabilizadores excepcionales de MNPs. Un estudio combinado teórico/experimental nos ha permitido investigar los diferentes modos de coordinación y la dinámica de los ligandos nanografeno utilizados como estabilizadores. Se ha demostrado que el hept-HBC **1**, funcionalizado con un grupo carbonilo, se coordina con la superficie del rutenio a través de una doble interacción: i) a través de grupo carbonilo por donación σ y ii) a través de interacción π -metal de los anillos aromáticos. De manera similar, el hept-HBC **2**, que contiene un grupo vinilo, se coordina tanto por el carbono del metileno como por el resto de anillos aromáticos del hept-HBC. En cualquier caso,

se ha observado que el desplazamiento de estos ligandos por la superficie de la nanopartícula es un proceso termodinámicamente sencillo.

Las Ru NPs estabilizadas con nanografenos curvos han demostrado ser muy activas en la hidrogenación de sustratos aromáticos en condiciones suaves. Además de una gran cantidad de sustratos aromáticos, se han hidrogenado con buenos niveles de eficiencia moléculas plataforma de la biomasa (como el HMF) y LOHCs (como el *N*-indol) usando **Ru@1** y **Ru@2** como catalizadores. Además, se ha observado un efecto del ligando nanografeno bastante interesante; el **Ru@2** estabilizado con el hept-HBC vinílico es claramente más activo que el **Ru@1**. La sutil modificación del ligando estabilizador presenta un efecto muy notable en la actividad catalítica de las Ru NPs en la hidrogenación de sustratos aromáticos. Finalmente, se ha investigado la estabilidad de las Ru NPs mediante experimentos de adición múltiple, demostrando ser catalizadores bastante estables durante 96 h de reacción. Por lo tanto, se han estabilizado por primera vez Ru NPs coloidales con hidrocarburos aromáticos policíclicos no planos, obteniéndose información muy interesante sobre su modo de coordinación. La similitud de estos ligandos con los soportes de carbono en general, y con los grafenos en particular, hace que estos hept-HBC nanografénicos sean compuestos muy atractivos para estabilizar MNPs y así hacer estudios modelo sobre las interacciones grafeno-metal. Además, la gran actividad (TON máximo = 1420) y estabilidad (hasta 96 h) de estas Ru NPs las convierte en catalizadores muy prometedores para reacciones de interés industrial.

4.4 Parte Experimental

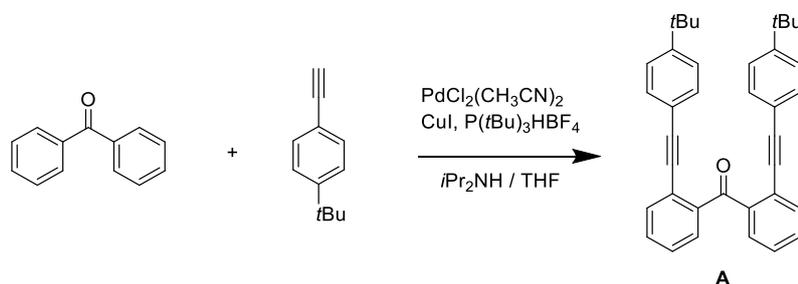
Todas las operaciones químicas se han llevado a cabo utilizando matraces Schlenk, reactores de tipo Fischer-Porter y la caja seca en condiciones de atmósfera inerte. Todos los disolventes utilizados (*i.e.* THF) han sido purificados antes de su uso mediante un sistema de purificación SPS (de *solvent purification system*). El Ru(COD)(COT) se adquirió en Nanomeps y la acetofenona (99 %), 1-metilindol (>97 %), benzaldehído (>97

%), estireno (99 %), naftaleno (99 %), bifenilo (>99 %), 5-hidroximetilfurfural (99 %) y dodecano (99 %) se obtuvieron en Merck. Todos los reactivos se han utilizado sin purificación previa, a excepción del HMF que se ha purificado mediante filtración a través de una mezcla equimolar de sílice:alúmina y posteriormente almacenado bajo refrigeración.

4.4.1 Síntesis de nanografenos

Los nanografenos curvos hept-HBC **1** y **2** que contienen un heptaciclo en el centro de la molécula, se prepararon siguiendo un protocolo previamente descrito por el grupo de la profesora Araceli Campaña.^{34,36} Concretamente consiste en una síntesis de 3 pasos (describiremos únicamente la obtención del ligando hept-HBC **1** para mayor claridad):

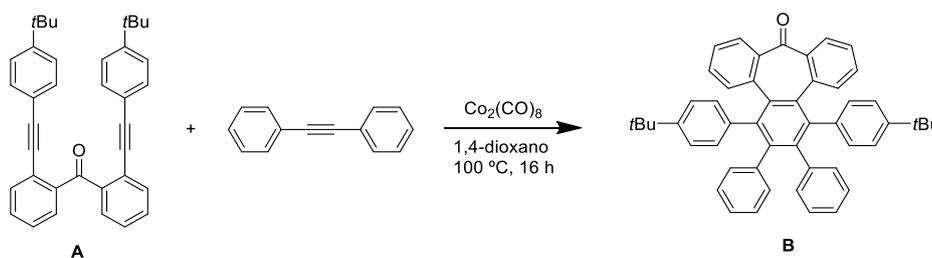
- Reacción de acoplamiento de Sonogashira.



Una suspensión de 2,2'-dibromobenzofenona (1.47 mmol, 1 equiv.), PdCl₂(CH₃CN)₂ (0.15 equiv.), CuI (0.15 equiv.) y P(tBu)₃HBF₄ (0.3 equiv.) en *i*Pr₂NH (5 mL) desgasificada se añade a una disolución de 1-(*t*Butil)-4-etinilbenceno (3 equiv.) disuelto en el mínimo volumen de THF. La reacción se agita en atmósfera inerte a temperatura ambiente durante 2 h, seguido por TLC. A continuación, la mezcla se diluye con EtOAc, se lava con NH₄Cl acuoso, se seca sobre Na₂SO₄ anhidro y el disolvente se elimina a presión reducida. Finalmente, el residuo se purifica mediante cromatografía en columna (mezcla de EtOAc/hexano 5/95), dando el producto **A** que fue caracterizado por ¹H-RMN, ¹³C-RMN y HRMS. Rendimiento: 93 %, sólido negro.

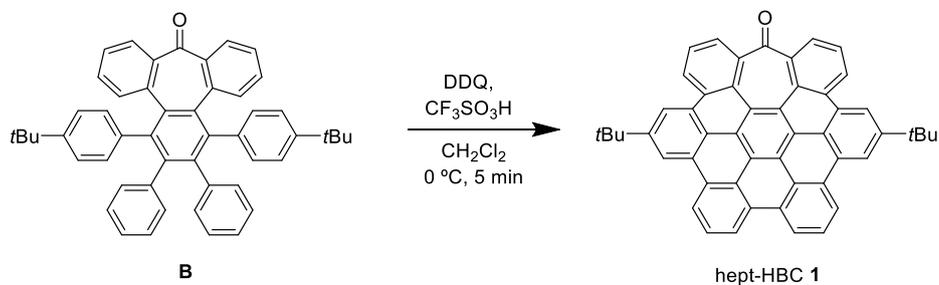
- Reacción de ciclotrimerización.

Se añade una disolución desgasificada de **A** (0.19 mmol, 1 equiv.) en 1,4-dioxano (2 mL) a una disolución desgasificada de $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ (1.3 equiv.) en 1,4-dioxano (6 mL) y la mezcla se agita a 100 °C durante 30 min. Luego se adiciona gota a gota durante 30 min una disolución desgasificada de difenilacetileno (1.5 equiv.) en 1,4-dioxano (2 mL). La reacción se agita durante 16 h en atmósfera de argón a 100 °C. A continuación, la mezcla se enfría a temperatura ambiente y el disolvente se elimina a presión reducida. El residuo se purifica por cromatografía en columna con una mezcla CH_2Cl_2 /hexano 4/6 para obtener el producto **B**, que fue caracterizado por ^1H -RMN, ^{13}C -RMN y HRMS. Rendimiento: 44 %, sólido blanco.



- Reacción de ciclodeshidrogenación.

A una disolución del producto **B** (0.088 mmol, 1 equiv.) y 2,3-dicloro-5,6-diciano-1,4-benzoquinona (DDQ) (6 equiv.) en CH_2Cl_2 seco (4 mL), se añade lentamente ácido metanosulfónico (0.1 mL) a 0 °C. La reacción se agita durante 5 min en atmósfera de argón a temperatura ambiente. A continuación, la mezcla se diluye con CH_2Cl_2 , se lava con agua, se seca sobre Na_2SO_4 anhidro y finalmente el disolvente se elimina a presión reducida. El residuo fue purificado por cromatografía en columna (mezcla CH_2Cl_2 /hexano 4/6) para dar el nanografeno hept-HBC **1**, que fue caracterizado por ^1H -RMN, ^{13}C -RMN y HRMS. Rendimiento: 59 %, sólido amarillo.



4.4.2 Síntesis de nanopartículas de rutenio

Ru@1. En un matraz Schlenk se disuelve el ligando nanografeno hept-HBC **1** (51.9 mg, 0.078 mmol) en THF (10 mL). Posteriormente, esta disolución se añade a un reactor Fischer-Porter de 250 mL cargado previamente con una disolución de Ru(COD)(COT) (250 mg, 0.78 mmol) en 50 mL de THF (previamente desgasificado) enfriada en un baño acetona (-80 °C). Luego se presuriza el Fischer-Porter con 3 bar H₂ y se deja que la disolución alcance la temperatura ambiente mientras se agita vigorosamente durante 20 horas a temperatura ambiente. Posteriormente, se libera la presión de H₂ remanente y se adiciona a la suspensión 50 mL de pentano anhidro para favorecer la precipitación de las Ru NPs. El precipitado negro resultante se seca durante la noche a vacío. El tamaño de las NPs se midió por TEM en una muestra que contenía al menos 100 nanopartículas, lo que proporcionó un valor medio de 1.6 ± 0.4 nm. TGA dio el siguiente contenido metálico de Ru: 58.8 wt% para el **Ru@1**,

Ru@2. Se sigue el mismo procedimiento descrito anteriormente para el **Ru@1**, con la diferencia de que el ligando nanografeno hept-HBC utilizado fue el **2** (52.4 mg, 0.078 mmol). El tamaño de las nanopartículas se midió por TEM, analizando una muestra del catalizador con al menos 100 nanopartículas, obteniendo un valor medio de 1.6 ± 0.5 nm. El contenido metálico se cuantificó por ICP, dando un contenido de Ru experimental de 57.6 wt%.

4.4.3 Reacciones de hidrogenación

En un reactor tipo Fischer-Porter equipado con un agitador magnético se introducen 2 mg de Ru NPs (**Ru@1** ó **Ru@2**). Una vez añadido el sustrato correspondiente (0.15 mmol) disuelto en THF anhidro (2 mL) bajo argón, se ajusta la presión del reactor a 10 bar H₂ y la mezcla de reacción se agita a 50 °C durante 20 horas. Una vez finalizada la reacción, el catalizador se separa por filtración y los productos de la mezcla de reacción se analizan por GC usando dodecano como estándar interno y se confirman por GC-MS.

4.4.4 Experimentos cinéticos

Para los experimentos cinéticos, el reactor se carga, presuriza y calienta a las condiciones de reacción requeridas y se toman alícuotas de 100 µL del medio de reacción diluyendo a un volumen final de 1 mL con THF que posteriormente se analizan por GC, utilizando dodecano como estándar interno.

4.4.5 Experimentos de adición múltiple

Para el experimento de adición múltiple, el reactor se carga, presuriza y calienta a las condiciones de reacción requeridas para la hidrogenación del anisol (50 °C, 10 bar H₂, 2 mL THF). Cada 12 horas se toma una alícuota del medio de reacción y se añade nuevo sustrato de partida (0.15 mmol anisol) al reactor. Las alícuotas se analizan por GC usando dodecano como patrón interno. La actividad y selectividad se mantuvo casi constante durante ocho ciclos catalíticos confirmando la estabilidad de los nanocatalizadores de Ru.

4.4.6 Cálculos VASP-DFT de las nanopartículas metálicas

Para la realización de los cálculos teóricos DFT se hizo uso del software Vienna ab initio VASP,^{64,65} utilizando un potencial de correlación de intercambio aproximado a través de la aproximación de gradiente generalizado por Perdew, Burke y Ernzerhof (PBE).⁶⁶ Las interacciones de Van der Waals se tuvieron en cuenta mediante el método de corrección D3 de Grimme *et al.*⁶⁷ El tamaño de la celda es de $33 \text{ \AA} \sim 33.5 \text{ \AA} \sim 34 \text{ \AA}^3$ para todas las especies (garantiza un espacio de vacío de al menos 10 \AA entre las imágenes periódicas de las nanopartículas).

4.4.7 Cálculos teóricos Gaussian-RMN

Todos los cálculos DFT se realizaron con el conjunto de programas Gaussian 09. Las geometrías se optimizaron completamente en fase gaseosa sin restricciones de simetría, empleando el funcional PBE, en coherencia con los cálculos VASP.⁶⁶ La naturaleza de los átomos situados en los bordes de la nanopartícula se verificó mediante cálculos analíticos de frecuencia. El cálculo de las energías electrónicas y las entalpías de los ligandos en superficie para los estudios de coordinación (estados mínimos y de transición) se realizaron al mismo nivel teórico que las optimizaciones geométricas. Para C y H, se utilizó el conjunto de bases de doble ζ de Pople aumentado por una polarización y una función difusa 6-31+G (d,p).⁶⁸⁻⁷¹ Las correcciones de dispersión se trataron con la versión D3 de la dispersión de Grimme con amortiguamiento Becke-Johnson.⁷² En todos los casos, entre las diversas teorías disponibles para calcular los tensores de blindaje químico, se ha adoptado el método GIAO (del inglés *Gauge Inclusive Atomic Orbital*) por las numerosas ventajas que presenta.⁷³ Por lo general, para comparar nuestros cálculos con valores experimentales, el blindaje químico ^1H se ha convertido en desplazamientos químicos utilizando la ecuación: $\delta_{\text{iso}} = \sigma_{\text{ix0,ref}} - \sigma_{\text{iso}}$, donde $\sigma_{\text{iso,ref}}$ es el blindaje químico ^1H isotrópico en TMS calculado al mismo nivel de teoría.

4.5 Bibliografía

- (1) Martínez-Prieto, L. M.; van Leeuwen, P. W. N. M. Ligand Effects in Ruthenium Nanoparticles. In *Recent Advances in Nanoparticle Catalysis*; van Leeuwen, P. W. N. M., Claver, C., Eds.; Springer: Berlin, Germany, 2020; pp 407–448.
- (2) Martínez-Prieto, L. M.; Chaudret, B. Organometallic Ruthenium Nanoparticles: Synthesis, Surface Chemistry, and Insights into Ligand Coordination. *Acc. Chem. Res.* **2018**, *51*, 376–384.
- (3) Cerezo-Navarrete, C.; Lara, P.; Martínez-Prieto, L. M. Organometallic Nanoparticles Ligated by NHCs: Synthesis, Surface Chemistry and Ligand Effects. *Catalysts* **2020**, *10*, 1144.
- (4) Martínez-Prieto, L. M.; Urbaneja, C.; Palma, P.; Cámpora, J.; Philippot, K.; Chaudret, B. A Betaine Adduct of N-Heterocyclic Carbene and Carbodiimide, an Efficient Ligand to Produce Ultra-Small Ruthenium Nanoparticles. *Chem. Commun.* **2015**, *51*, 4647–4650.
- (5) Martínez-Prieto, L. M.; Cano, I.; Márquez, A.; Baquero, E. A.; Tricard, S.; Cusinato, L.; Del Rosal, I.; Poteau, R.; Coppel, Y.; Philippot, K.; Chaudret, B.; Cámpora, J.; Van Leeuwen, P. W. N. M. Zwitterionic Amidinates as Effective Ligands for Platinum Nanoparticle Hydrogenation Catalysts. *Chem. Sci.* **2017**, *8*, 2931–2941.
- (6) López-Vinasco, A. M.; Martínez-Prieto, L. M.; Asensio, J. M.; Lecante, P.; Chaudret, B.; Cámpora, J.; Van Leeuwen, P. W. N. M. Novel Nickel Nanoparticles Stabilized by Imidazolium-Amidinate Ligands for Selective Hydrogenation of Alkynes. *Catal. Sci. Technol.* **2020**, *10*, 342–350.
- (7) Huang, P. Y.; Ruiz-Vargas, C. S.; Van Der Zande, A. M.; Whitney, W. S.; Levendorf, M. P.; Kevek, J. W.; Garg, S.; Alden, J. S.; Hustedt, C. J.; Zhu, Y.; Park, J.; McEuen, P. L.; Muller, D. A. Grains and Grain Boundaries in Single-Layer Graphene Atomic Patchwork Quilts. *Nature* **2011**, *469*, 389–392.
- (8) Banhart, F.; Kotakoski, J.; Krasheninnikov, A. V. Structural Defects in Graphene.

ACS Nano **2011**, *5*, 26–41.

- (9) Pulido, A.; Concepción, P.; Boronat, M.; Botas, C.; Alvarez, P.; Menendez, R.; Corma, A. Reconstruction of the Carbon sp^2 Network in Graphene Oxide by Low-Temperature Reaction with CO. *J. Mater. Chem.* **2011**, *22*, 51–56.
- (10) Fampiou, I.; Ramasubramaniam, A. Binding of Pt Nanoclusters to Point Defects in Graphene: Adsorption, Morphology, and Electronic Structure. *J. Phys. Chem. C* **2012**, *116*, 6543–6555.
- (11) Grayfer, E. D.; Kibis, L. S.; Stadnichenko, A. I.; Vilkov, O. Y.; Boronin, A. I.; Slavinskaya, E. M.; Stonkus, O. A.; Fedorov, V. E. Ultradisperse Pt Nanoparticles Anchored on Defect Sites in Oxygen-Free Few-Layer Graphene and Their Catalytic Properties in CO Oxidation. *Carbon N. Y.* **2015**, *89*, 290–299.
- (12) García-Rodríguez, D. E.; Mendoza-Huizar, L. H.; Díaz, C. A DFT Study of Cu Nanoparticles Adsorbed on Defective Graphene. *Appl. Surf. Sci.* **2017**, *412*, 146–151.
- (13) Pan, C.; Pelzer, K.; Philippot, K.; Chaudret, B.; Dassenoy, F.; Lecante, P.; Casanove, M. J. Ligand-Stabilized Ruthenium Nanoparticles: Synthesis, Organization, and Dynamics. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 7584–7593.
- (14) Lara, P.; Rivada-Wheelaghan, O.; Conejero, S.; Poteau, R.; Philippot, K.; Chaudret, B. Ruthenium Nanoparticles Stabilized by N-Heterocyclic Carbenes: Ligand Location and Influence on Reactivity. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 12080–12084.
- (15) Novio, F.; Monahan, D.; Coppel, Y.; Antorrena, G.; Lecante, P.; Philippot, K.; Chaudret, B. Surface Chemistry on Small Ruthenium Nanoparticles: Evidence for Site Selective Reactions and Influence of Ligands. *Chem. – A Eur. J.* **2014**, *20*, 1287–1297.
- (16) Martínez-Prieto, L. M.; Rakers, L.; López-Vinasco, A. M.; Cano, I.; Coppel, Y.; Philippot, K.; Glorius, F.; Chaudret, B.; van Leeuwen, P. W. N. M.; van Leeuwen, P.

- W. N. M. Soluble Platinum Nanoparticles Ligated by Long-Chain N-Heterocyclic Carbenes as Catalysts. *Chem. - A Eur. J.* **2017**, *23*, 12779–12786.
- (17) Rühling, A.; Schaepe, K.; Rakers, L.; Vonhören, B.; Tegeder, P.; Ravoo, B. J.; Glorius, F. Modular Bidentate Hybrid NHC-Thioether Ligands for the Stabilization of Palladium Nanoparticles in Various Solvents. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, *55*, 5856–5860.
- (18) Martínez-Prieto, L. M.; Baquero, E. A.; Pieters, G.; Flores, J. C.; De Jesús, E.; Nayral, C.; Delpech, F.; Van Leeuwen, P. W. N. M.; Lippens, G.; Chaudret, B. Monitoring of Nanoparticle Reactivity in Solution: Interaction of L-Lysine and Ru Nanoparticles Probed by Chemical Shift Perturbation Parallels Regioselective H/D Exchange. *Chem. Commun.* **2017**, *53*, 5850–5853.
- (19) Ramirez, E.; Eradès, L.; Philippot, K.; Lecante, P.; Chaudret, B. Shape Control of Platinum Nanoparticles. *Adv. Funct. Mater.* **2007**, *17*, 2219–2228.
- (20) Taglang, C.; Martínez-Prieto, L. M.; del Rosal, I.; Maron, L.; Poteau, R.; Philippot, K.; Chaudret, B.; Perato, S.; Sam Lone, A.; Puente, C.; Dugave, C.; Rousseau, B.; Pieters, G. Enantiospecific C-H Activation Using Ruthenium Nanocatalysts. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 10474–10477.
- (21) Moraru, I. T.; Martínez-Prieto, L. M.; Coppel, Y.; Chaudret, B.; Cusinato, L.; Del Rosal, I.; Poteau, R. A Combined Theoretical/Experimental Study Highlighting the Formation of Carbides on Ru Nanoparticles during CO Hydrogenation. *Nanoscale* **2021**, *13*, 6902–6915.
- (22) González-Gómez, R.; Cusinato, L.; Bijani, C.; Coppel, Y.; Lecante, P.; Amiens, C.; Del Rosal, I.; Philippot, K.; Poteau, R. Carboxylic Acid-Capped Ruthenium Nanoparticles: Experimental and Theoretical Case Study with Ethanoic Acid. *Nanoscale* **2019**, *11*, 9392–9409.
- (23) Guerrero, M.; Roucoux, A.; Denicourt-Nowicki, A.; Bricout, H.; Monflier, E.; Collire, V.; Fajerweg, K.; Philippot, K. Alkyl Sulfonated Diphosphines-Stabilized Ruthenium Nanoparticles as Efficient Nanocatalysts in Hydrogenation Reactions in

- Biphasic Media. *Catal. Today* **2012**, *183*, 34–41.
- (24) Gual, A.; Godard, C.; Castellón, S.; Claver, C. Soluble Transition-Metal Nanoparticles -Catalysed Hydrogenation of Arenes. *Dalt. Trans.* **2010**, *39*, 11499–11512.
- (25) Chacón, G.; Dupont, J. Arene Hydrogenation by Metal Nanoparticles in Ionic Liquids. *ChemCatChem* **2019**, *11*, 333–341.
- (26) Wiesenfeldt, M. P.; Nairoukh, Z.; Dalton, T.; Glorius, F. Selective Arene Hydrogenation for Direct Access to Saturated Carbo- and Heterocycles. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2019**, *58*, 10460–10476.
- (27) Nagahara, H.; Ono, M.; Konishi, M.; Fukuoka, Y. Partial Hydrogenation of Benzene to Cyclohexene. *Appl. Surf. Sci.* **1997**, *121–122*, 448–451.
- (28) Weissermel, K.; Arpe, H.-J. *Industrial Organic Chemistry*; Wiley-VCH: Weinheim, 2008.
- (29) Foppa, L.; Dupont, J. Benzene Partial Hydrogenation: Advances and Perspectives. *Chem. Soc. Rev.* **2015**, *44*, 1886–1897.
- (30) Chen, S.; Wojcieszak, R.; Dumeignil, F.; Marceau, E.; Royer, S. How Catalysts and Experimental Conditions Determine the Selective Hydroconversion of Furfural and 5-Hydroxymethylfurfural. *Chem. Rev.* **2018**, *118*, 11023–11117.
- (31) Preuster, P.; Papp, C.; Wasserscheid, P. Liquid Organic Hydrogen Carriers (LOHCs): Toward a Hydrogen-Free Hydrogen Economy. *Acc. Chem. Res.* **2017**, *50*, 74–85.
- (32) Gonzalez-Galvez, D.; Lara, P.; Rivada-Wheelaghan, O.; Conejero, S.; Chaudret, B.; Philippot, K.; Van Leeuwen, P. W. N. M. NHC-Stabilized Ruthenium Nanoparticles as New Catalysts for the Hydrogenation of Aromatics. *Catal. Sci. Technol.* **2013**, *3*, 99–105.
- (33) Rakers, L.; Martínez-Prieto, L. M.; López-Vinasco, A. M.; Philippot, K.; Van Leeuwen, P. W. N. M.; Chaudret, B.; Glorius, F. Ruthenium Nanoparticles Ligated by Cholesterol-Derived NHCs and Their Application in the Hydrogenation of

- Arenes. *Chem. Commun.* **2018**, *54*, 7070–7073.
- (34) Márquez, I. R.; Fuentes, N.; Cruz, C. M.; Puente-Muñoz, V.; Sotorrios, L.; Marcos, M. L.; Choquesillo-Lazarte, D.; Biel, B.; Crovetto, L.; Gómez-Bengoia, E.; González, M. T.; Martín, R.; Cuerva, J. M.; Campaña, A. G. Versatile Synthesis and Enlargement of Functionalized Distorted Heptagon-Containing Nanographenes. *Chem. Sci.* **2017**, *8*, 1068–1074.
- (35) Márquez, I. R.; Castro-Fernández, S.; Millán, A.; Campaña, A. G. Synthesis of Distorted Nanographenes Containing Seven- and Eight-Membered Carbocycles. *Chem. Commun.* **2018**, *54*, 6705–6718.
- (36) David, A. H. G.; Míguez-Lago, S.; Cruz, C. M.; Cuerva, J. M.; Blanco, V.; Campaña, A. G. Heptagon-Containing Saddle-Shaped Nanographenes: Self-Association and Complexation Studies with Polycyclic Aromatic Hydrocarbons and Fullerenes. *Org. Mater.* **2021**, *3*, 51–59.
- (37) Asensio, J. M.; Tricard, S.; Coppel, Y.; Andrés, R.; Chaudret, B.; de Jesús, E. Knight Shift in ^{13}C NMR Resonances Confirms the Coordination of N-Heterocyclic Carbene Ligands to Water-Soluble Palladium Nanoparticles. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, *56*, 865–869.
- (38) Novio, F.; Philippot, K.; Chaudret, B. Location and Dynamics of Co Co-Ordination on Ru Nanoparticles: A Solid State NMR Study. *Catal. Letters* **2010**, *140*, 1–7.
- (39) Liang, C.; Wei, Z.; Xin, Q.; Li, C. Ammonia Synthesis over Ru/C Catalysts with Different Carbon Supports Promoted by Barium and Potassium Compounds. *Appl. Catal. A Gen.* **2001**, *208*, 193–201.
- (40) Song, Z.; Cai, T.; Hanson, J. C.; Rodriguez, J. A.; Hrbek, J. Structure and Reactivity of Ru Nanoparticles Supported on Modified Graphite Surfaces: A Study of the Model Catalysts for Ammonia Synthesis. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 8576–8584.
- (41) García-García, F. R.; Fernández-García, M.; Newton, M. A.; Rodríguez-Ramos, I.; Guerrero-Ruiz, A. Following the Evolution of Ru/Activated Carbon Catalysts during

- the Decomposition–Reduction of the Ru(NO)(NO₃)₃ Precursor. *ChemCatChem* **2013**, *5*, 2446–2452.
- (42) Iqbal, S.; Kondrat, S. A.; Jones, D. R.; Schoenmakers, D. C.; Edwards, J. K.; Lu, L.; Yeo, B. R.; Wells, P. P.; Gibson, E. K.; Morgan, D. J.; Kiely, C. J.; Hutchings, G. J. Ruthenium Nanoparticles Supported on Carbon: An Active Catalyst for the Hydrogenation of Lactic Acid to 1,2-Propanediol. *ACS Catal.* **2015**, *5*, 5047–5059.
- (43) Zhang, Y.; Lu, F.; Zhang, H. Y.; Zhao, J. Activated Carbon Supported Ruthenium Nanoparticles Catalyzed Synthesis of Imines from Aerobic Oxidation of Alcohols with Amines. *Catal. Letters* **2017**, *147*, 20–28.
- (44) Garcia, J.; Gomes, H. T.; Serp, P.; Kalck, P.; Figueiredo, J. L.; Faria, J. L. Carbon Nanotube Supported Ruthenium Catalysts for the Treatment of High Strength Wastewater with Aniline Using Wet Air Oxidation. *Carbon N. Y.* **2006**, *44*, 2384–2391.
- (45) Kang, J.; Zhang, S.; Zhang, Q.; Wang, Y. Ruthenium Nanoparticles Supported on Carbon Nanotubes as Efficient Catalysts for Selective Conversion of Synthesis Gas to Diesel Fuel. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 2565–2568.
- (46) Machado, B. F.; Oubenali, M.; Rosa Axet, M.; Trang Nguyen, T.; Tunckol, M.; Girleanu, M.; Ersen, O.; Gerber, I. C.; Serp, P. Understanding the Surface Chemistry of Carbon Nanotubes: Toward a Rational Design of Ru Nanocatalysts. *J. Catal.* **2014**, *309*, 185–198.
- (47) Lashdaf, M.; Hase, A.; Kauppinen, E.; Krause, A. O. I. Fullerene-based Ruthenium Catalysts in Cinnamaldehyde Hydrogenation. *Catal. Letters* **1998**, *52*, 199–204.
- (48) Leng, F.; Gerber, I. C.; Lecante, P.; Bacsa, W.; Miller, J.; Gallagher, J. R.; Moldovan, S.; Girleanu, M.; Axet, M. R.; Serp, P. Synthesis and Structure of Ruthenium-Fullerides. *RSC Adv.* **2016**, *6*, 69135–69148.
- (49) Leng, F.; Gerber, I. C.; Lecante, P.; Bentaleb, A.; Muñoz, A.; Illescas, B. M.; Martín, N.; Melinte, G.; Ersen, O.; Martinez, H.; Axet, M. R.; Serp, P. Hexakis [60]Fullerene

- Adduct-Mediated Covalent Assembly of Ruthenium Nanoparticles and Their Catalytic Properties. *Chem. – A Eur. J.* **2017**, *23*, 13379–13386.
- (50) Ayusheev, A. B.; Taran, O. P.; Seryak, I. A.; Podyacheva, O. Y.; Descorme, C.; Besson, M.; Kibis, L. S.; Boronin, A. I.; Romanenko, A. I.; Ismagilov, Z. R.; Parmon, V. Ruthenium Nanoparticles Supported on Nitrogen-Doped Carbon Nanofibers for the Catalytic Wet Air Oxidation of Phenol. *Appl. Catal. B Environ.* **2014**, *146*, 177–185.
- (51) Creus, J.; Mallón, L.; Romero, N.; Bofill, R.; Moya, A.; Fierro, J. L. G.; Mas-Ballesté, R.; Sala, X.; Philippot, K.; García-Antón, J. Ruthenium Nanoparticles Supported on Carbon Microfibers for Hydrogen Evolution Electrocatalysis. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2019**, *2019*, 2071–2077.
- (52) Gopiraman, M.; Ganesh Babu, S.; Khatri, Z.; Kai, W.; Kim, Y. A.; Endo, M.; Karvembu, R.; Kim, I. S. Dry Synthesis of Easily Tunable Nano Ruthenium Supported on Graphene: Novel Nanocatalysts for Aerial Oxidation of Alcohols and Transfer Hydrogenation of Ketones. *J. Phys. Chem. C* **2013**, *117*, 23582–23596.
- (53) Martínez-Prieto, L. M.; Puche, M.; Cerezo-Navarrete, C.; Chaudret, B. Uniform Ru Nanoparticles on N-Doped Graphene for Selective Hydrogenation of Fatty Acids to Alcohols. *J. Catal.* **2019**, *377*, 429–437.
- (54) García-Zaragoza, A.; Cerezo-Navarrete, C.; Mollar-Cuni, A.; Oña-Burgos, P.; Mata, J. A.; Corma, A.; Martínez-Prieto, L. M. Tailoring Graphene-Supported Ru Nanoparticles by Functionalization with Pyrene-Tagged N-Heterocyclic Carbenes. *Catal. Sci. Technol.* **2022**, *12*, 1257–1270.
- (55) Vidoni, O.; Philippot, K.; Amiens, C.; Chaudret, B.; Balmes, O.; Malm, J.; Bovin, J.; Senocq, F.; Casanove, M. Novel, Spongelike Ruthenium Particles of Controllable Size Stabilized Only by Organic Solvents. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 3736–3738.
- (56) Pelzer, K.; Vidoni, O.; Philippot, K.; Chaudret, B.; Collière, V. Organometallic Synthesis of Size-Controlled Polycrystalline Ruthenium Nanoparticles in the

- Presence of Alcohols. *Adv. Funct. Mater.* **2003**, *13*, 118–126.
- (57) Nowicki, A.; Zhang, Y.; Léger, B.; Rolland, J. P.; Bricout, H.; Monflier, E.; Roucoux, A. Supramolecular Shuttle and Protective Agent: A Multiple Role of Methylated Cyclodextrins in the Chemoselective Hydrogenation of Benzene Derivatives with Ruthenium Nanoparticles. *Chem. Commun.* **2006**, 296–298.
- (58) Chau, N. T. T.; Handjani, S.; Guegan, J. P.; Guerrero, M.; Monflier, E.; Philippot, K.; Denicourt-Nowicki, A.; Roucoux, A. Methylated β -Cyclodextrin-Capped Ruthenium Nanoparticles: Synthesis Strategies, Characterization, and Application in Hydrogenation Reactions. *ChemCatChem* **2013**, *5*, 1497–1503.
- (59) Axet, M. R.; Philippot, K. Catalysis with Colloidal Ruthenium Nanoparticles. *Chem. Rev.* **2020**, *120*, 1085–1145.
- (60) Eblagon, K. M.; Tam, K.; Yu, K. M. K.; Tsang, S. C. E. Comparative Study of Catalytic Hydrogenation of 9-Ethylcarbazole for Hydrogen Storage over Noble Metal Surfaces. *J. Phys. Chem. C* **2012**, *116*, 7421–7429.
- (61) Yang, M.; Cheng, G.; Xie, D.; Zhu, T.; Dong, Y.; Ke, H.; Cheng, H. Study of Hydrogenation and Dehydrogenation of 1-Methylindole for Reversible Onboard Hydrogen Storage Application. *Int. J. Hydrogen Energy* **2018**, *43*, 8868–8876.
- (62) Yu, H.; Yang, X.; Wu, Y.; Guo, Y.; Li, S.; Lin, W.; Li, X.; Zheng, J. Bimetallic Ru-Ni/TiO₂ Catalysts for Hydrogenation of N-Ethylcarbazole: Role of TiO₂ Crystal Structure. *J. Energy Chem.* **2020**, *40*, 188–195.
- (63) Umpierre, A. P.; DeJesús, E.; Dupont, J. Turnover Numbers and Soluble Metal Nanoparticles. *ChemCatChem* **2011**, *3*, 1413–1418.
- (64) Kresse, G.; Furthmüller, J. Efficient Iterative Schemes for Ab Initio Total-Energy Calculations Using a Plane-Wave Basis Set. *Phys. Rev. B* **1996**, *54*, 11169.
- (65) Kresse, G.; Furthmüller, J. Efficiency of Ab-Initio Total Energy Calculations for Metals and Semiconductors Using a Plane-Wave Basis Set. *Comput. Mater. Sci.* **1996**, *6*, 15–50.

- (66) Perdew, J. P.; Burke, K.; Ernzerhof, M. Generalized Gradient Approximation Made Simple. *Phys. Rev. Lett.* **1996**, *77*, 3865.
- (67) Grimme, S.; Antony, J.; Ehrlich, S.; Krieg, H. A Consistent and Accurate Ab Initio Parametrization of Density Functional Dispersion Correction (DFT-D) for the 94 Elements H-Pu. *J. Chem. Phys.* **2010**, *132*, 154104.
- (68) Ditchfield, R.; Hehre, W. J.; Pople, J. A. Self-Consistent Molecular-Orbital Methods. IX. An Extended Gaussian-Type Basis for Molecular-Orbital Studies of Organic Molecules. *J. Chem. Phys.* **1971**, *54*, 724.
- (69) Hehre, W. J.; Ditchfield, K.; Pople, J. A. Self—Consistent Molecular Orbital Methods. XII. Further Extensions of Gaussian—Type Basis Sets for Use in Molecular Orbital Studies of Organic Molecules. *J. Chem. Phys.* **1972**, *56*, 2257.
- (70) Hariharan, P. C.; Pople, J. A. The Influence of Polarization Functions on Molecular Orbital Hydrogenation Energies. *Theor. Chim. Acta* **1973**, *28*, 213–222.
- (71) Francl, M. M.; Pietro, W. J.; Hehre, W. J.; Binkley, J. S.; Gordon, M. S.; DeFrees, D. J.; Pople, J. A. Self-consistent Molecular Orbital Methods. XXIII. A Polarization-type Basis Set for Second-row Elements. *J. Chem. Phys.* **1982**, *77*, 3654.
- (72) Grimme, S.; Ehrlich, S.; Goerigk, L. Effect of the Damping Function in Dispersion Corrected Density Functional Theory. *J. Comput. Chem.* **2011**, *32*, 1456–1465.
- (73) Cheeseman, J. R.; Trucks, G. W.; Keith, T. A.; Frisch, M. J. A Comparison of Models for Calculating Nuclear Magnetic Resonance Shielding Tensors. *J. Chem. Phys.* **1996**, *104*, 5497.

4.6 Anexos

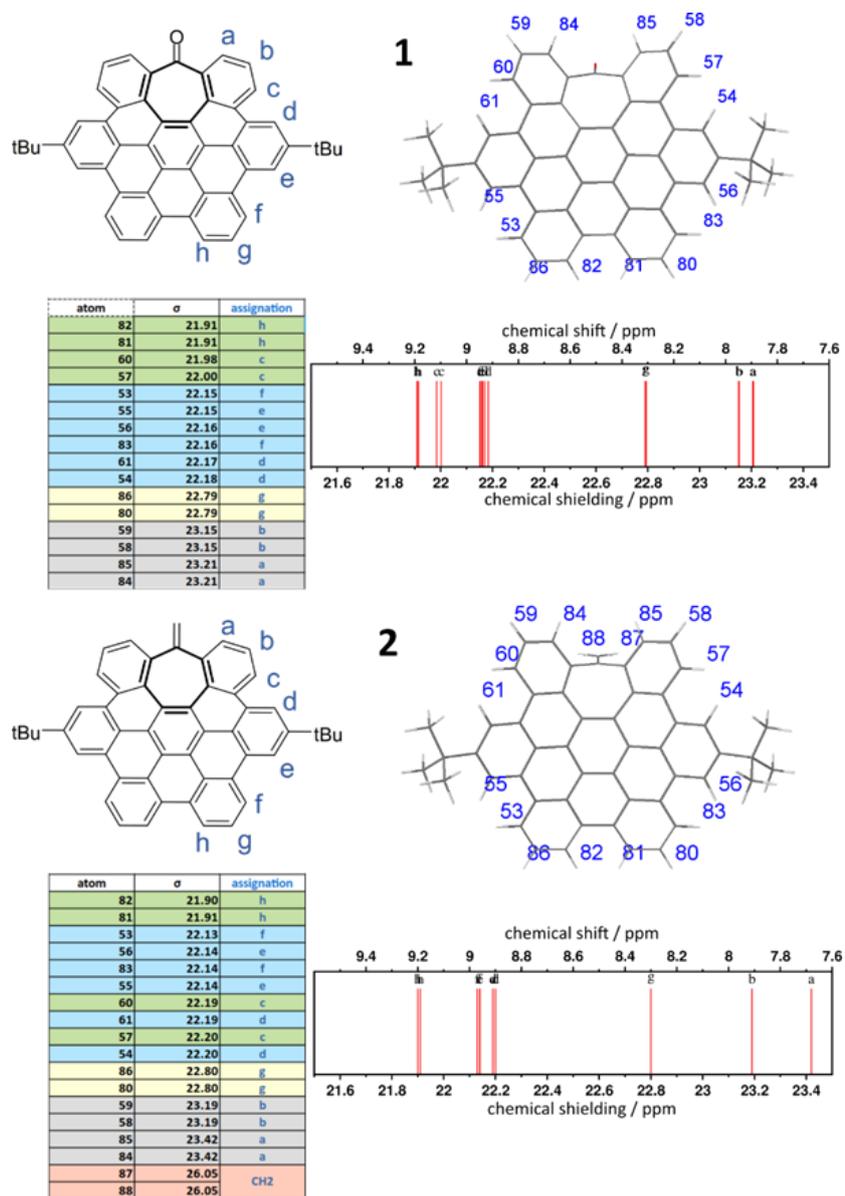


Figura 4.1A. Espectros ^1H RMN y desplazamientos químicos (ppm) de los ligandos nanografeno hept-HBC **1** (arriba) y **2** (abajo) calculados teóricamente a partir de estudios DFT-PBE (ver detalles computacionales en la sección Experimental).

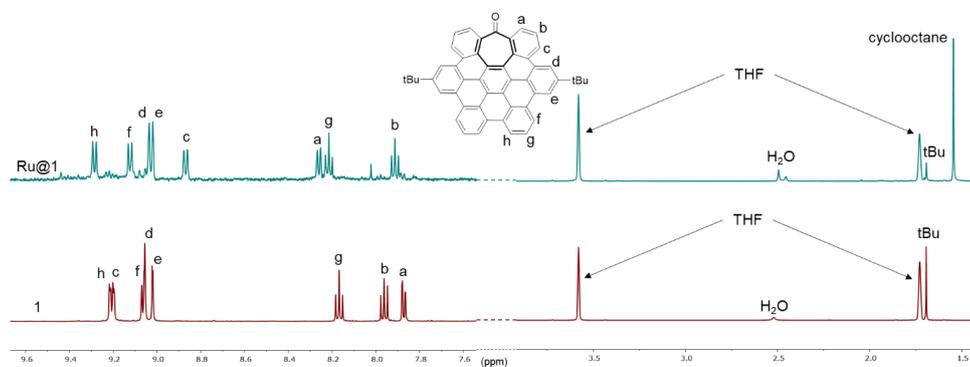


Figura 4.2A. Espectro ¹H RMN del ligando libre **1** (rojo) y **Ru@1** (azul) en THF (d⁸). El ciclooctano proviene de la reducción de Ru(COD)(COT) durante la síntesis de las Ru NPs.

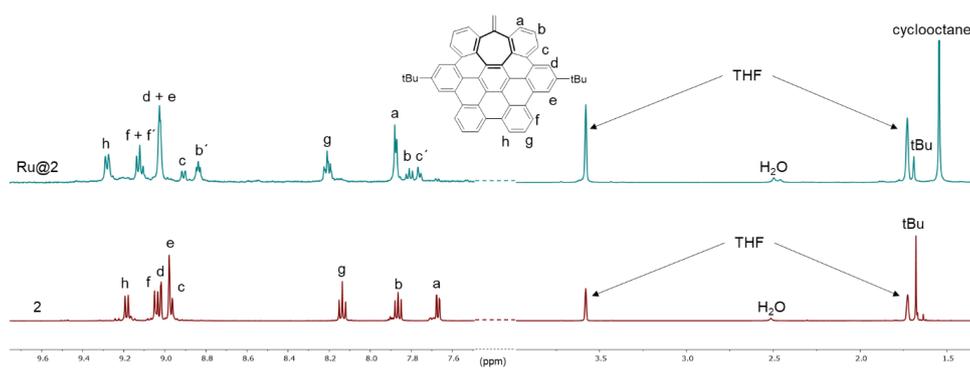


Figura 4.3A. Espectro ¹H RMN del ligando libre **2** (rojo) y **Ru@2** (azul) en THF (d⁸). El ciclooctano proviene de la reducción de Ru(COD)(COT) durante la síntesis de las Ru NPs.

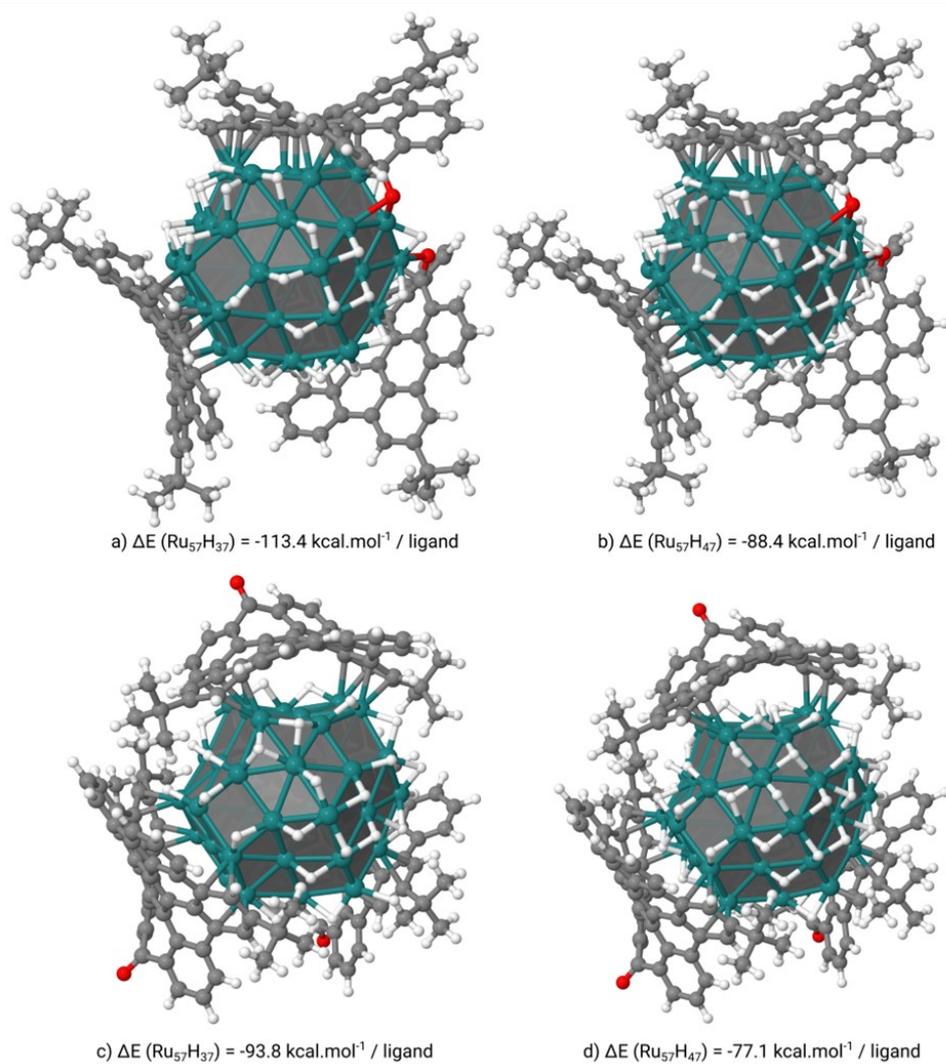


Figura 4.4A. Efecto de la cobertura de hidrógeno en la energía de coordinación en (a y c) $\text{Ru}_{57}\text{H}_{37}@1$ y (b y d) $\text{Ru}_{57}\text{H}_{47}@1$.

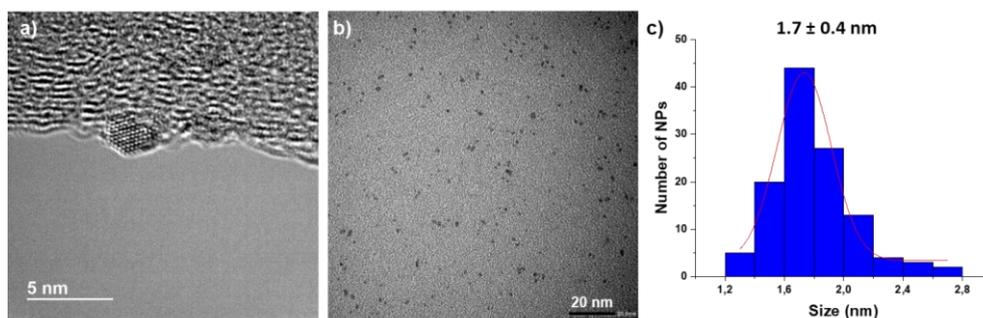


Figura 4.5A. Imágenes HRTEM (a) y TEM (b) con la distribución de tamaños correspondiente (c) de **Ru@1** después de la hidrogenación acetofenona. Condiciones de reacción: acetofenona (0.15 mmol), Ru NPs (2 mg), THF (2 mL), H₂ (10 bar), 50 °C, 20 h.

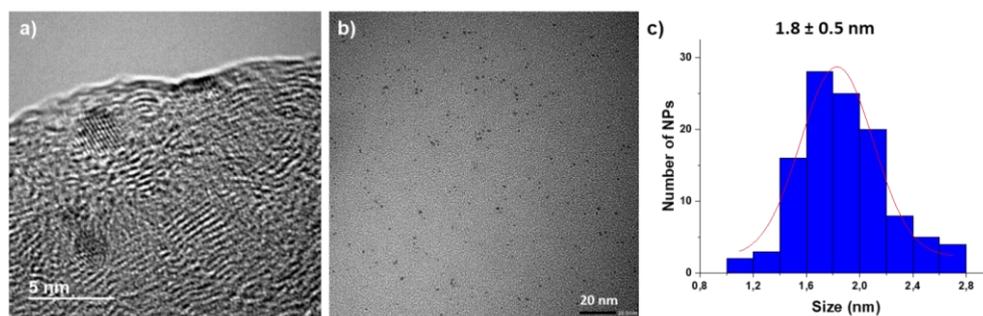


Figura 4.6A. Imágenes HRTEM (a) y TEM (b) con la distribución de tamaños correspondiente (c) de **Ru@2** después de la hidrogenación acetofenona. Condiciones de reacción: acetofenona (0.15 mmol), Ru NPs (2 mg), THF (2 mL), H₂ (10 bar), 50 °C, 20 h.

Capítulo 5

Nanopartículas metálicas soportadas en óxido de grafeno reducido N-dopado para reacciones de hidrogenación selectiva

5.1 Introducción

Los catalizadores heterogéneos basados en metales de transición soportados son de gran importancia para la síntesis industrial de numerosos compuestos químicos.^{1,2} Estos catalizadores suelen ser materiales con una gran superficie activa y una buena interacción entre el metal y el soporte, lo que da lugar a catalizadores muy activos y estables. Dependiendo de la naturaleza de los sitios activos requeridos para su posterior aplicación, ya sean átomos individuales (SA de *single atoms*) o nanopartículas metálicas (MNPs), es muy importante el método sintético que permita controlar de forma adecuada la formación de dichos sitios activos.³⁻⁷ De hecho, la actividad y selectividad de los catalizadores no solo dependerá de las propiedades electrónicas del metal, sino también de su interacción con el soporte que puede actuar como un “ligando”.⁸⁻¹⁰ Por tanto, la selección del soporte con las características adecuadas (alta área superficial, funcionalización con heteroátomos, sitios básicos/ácidos, etc.) es un parámetro clave para la estabilización controlada del metal y su posterior comportamiento catalítico. En este contexto, los materiales bidimensionales (2D) funcionalizados, como los grafenos dopados con nitrógeno (N-dopados), son soportes muy atractivos para la estabilización de MNPs. La presencia de grupos funcionales con átomos dadores, como los grupos nitrogenados, introducen nuevos sitios activos que modifican el entorno local de la nanopartícula y facilita la interacción MNP-soporte. Existen numerosos trabajos en los que se ha demostrado que los grafenos N-dopados mejoran el rendimiento de las MNPs soportadas en muchas reacciones catalíticas, incluidas hidrogenaciones,¹¹⁻¹⁴ oxidaciones¹⁵⁻¹⁷ y reacciones de acoplamiento,¹⁸⁻²⁰ entre otras.

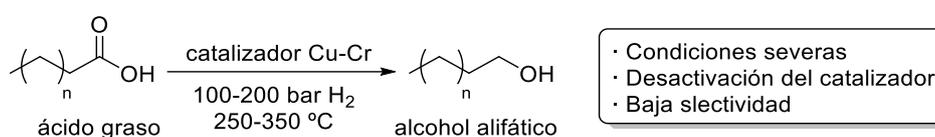
Otra forma de modular la reactividad de las MNPs consiste en la funcionalización de la superficie de las mismas con moléculas orgánicas o con complejos organometálicos. Estas moléculas superficiales, aparte de modificar electrónicamente y estéricamente las MNPs, pueden modificar las interacciones MNP-sustrato durante la catálisis y, así, modular su actividad/selectividad. El empleo de moléculas orgánicas para funcionalizar/estabilizar MNPs y controlar su química superficial ha sido ampliamente

estudiado en catálisis coloidal,^{21,22} pero se ha utilizado en menor medida en MNPs soportadas. Esto se debe a que en principio los ligandos superficiales bloquean parcialmente los sitios activos del metal y pueden reducir la actividad catalítica de los catalizadores, lo que puede llegar a ser un efecto no deseado.²³⁻²⁵ Del mismo modo, complejos moleculares, como el hidruro de tetrabutilestaño (Bu_3SnH), se han empleado para modificar la superficie de MNPs, y así mejorar la selectividad de los nanocatalizadores. Sin embargo, este aumento en la selectividad viene a veces acompañado de una disminución de la actividad, ya que estas especies moleculares de estaño envenenan en parte la superficie de la nanopartícula, bloqueando un gran número de sitios activos.²⁶

Otra estrategia apropiada para modificar las propiedades electrónicas y geométricas de las MNPs es mediante la formación de entidades bimetalicas.²⁷⁻²⁹ De esta forma, al contrario de lo que ocurre en la funcionalización con moléculas orgánicas, la adición de un segundo metal a la MNP altera sus propiedades fisicoquímicas, pudiendo mejorar la selectividad sin tener que afectar a la actividad catalítica. Es decir, las nanopartículas bimetalicas presentan nuevas propiedades catalíticas, respecto a aquellas inherentes de las MNPs monometalicas, sin la necesidad de presentar una pérdida evidente en la actividad. De hecho, en determinados casos, se ha observado un aumento de la actividad debido a un efecto sinérgico.³⁰ Por ejemplo, la incorporación de un metal más electropositivo como el Sn a nanopartículas de Pt aumenta su actividad y selectividad hacia la hidrogenación de grupos carbonilo en aldehídos o cetonas insaturadas. La presencia de un segundo metal dador de electrones, aumenta la densidad electrónica del platino y conduce a una activación electrofílica del enlace $\text{C}=\text{O}$.³¹⁻³³

El uso de biomasa y aceites vegetales para generar productos químicos de alto valor añadido es de gran interés, ya que contribuye a crear un futuro más sostenible. En concreto, la hidrogenación de ácidos grasos a alcoholes alifáticos es de gran interés para las industrias farmacéutica y de química fina.^{34,35} En general, los alcoholes grasos son producidos por la industria petroquímica (alrededor del 85 % de la producción total), que

se basa en el uso de materias primas no renovables.^{36,37} Por otra parte, los ácidos grasos, de fácil obtención a partir de aceites vegetales, están comenzando a ser utilizados como recursos renovables de bajo coste para la producción de alcoholes alifáticos. El proceso industrial actual emplea catalizadores de Cu-Cr en condiciones severas de reacción (250-350 °C y 100-200 bar, **Esquema 5.1**), consiguiendo selectividades relativamente bajas, además de presentar una significativa desactivación del catalizador.³⁵

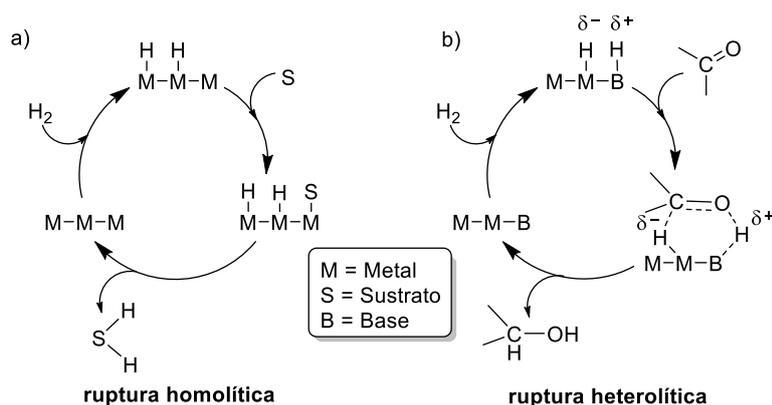


Esquema 5.1. Producción industrial de alcoholes alifáticos a partir de ácidos grasos.

En los últimos años, se han reportado multitud de catalizadores homogéneos y heterogéneos para llevar a cabo la hidrogenación de ácidos grasos a alcoholes de cadena larga. Entre todos ellos, el más activo es un catalizador homogéneo basado en Co descrito por de Bruin *et al.*³⁸ Sin embargo, además de los problemas de estabilidad y reciclabilidad que presentan los catalizadores homogéneos,³⁹ este catalizador requiere de la adición de un ácido de Lewis como promotor, como es el Sn(OTf)₂, que activa el grupo carbonilo del ácido graso. Por esta misma razón, la mayoría de los catalizadores heterogéneos empleados en la hidrogenación de ácidos grasos son sistemas bimetálicos (Ru-Sn ó Pt-Re) soportados sobre Al₂O₃ y TiO₂, donde el metal activo (Ru, Pt) se potencia con un segundo metal (Sn, Re) que es capaz de activar el enlace C=O.^{40,41} Otra forma de aumentar la actividad de los catalizadores de metales de transición en la hidrogenación selectiva de grupos carbonilo, es mediante el uso de óxidos metálicos como soportes (TiO₂, MoO₃, ZrO₂, etc.), donde las vacantes de oxígeno activan el grupo carbonilo del ácido graso. Por ejemplo, catalizadores de rutenio monometálicos, como el Ru/TiO₂, ha mostrado una gran actividad en la hidrogenación del ácido esteárico, pero con una baja selectividad, ya que también produce productos derivados de la hidroxilación (HDO).⁴² Por todo esto, el acceso a un catalizador estable, selectivo

y activo, capaz de operar bajo condiciones suaves en la hidrogenación catalítica de ácidos grasos a alcoholes, tiene un gran interés para la comunidad científica.

La hidrogenación de grupos carbonilo con catalizadores basados en metales de transición soportados, como el Ru/C, tiene lugar a través de la ruptura homolítica del hidrógeno,⁴³ transfiriendo el hidrógeno quimisorbido al sustrato (**Esquema 5.2a**). Sin embargo, la ruptura heterolítica de H₂ utilizando catalizadores basados en soportes básicos es una forma más efectiva de hidrogenar grupos C=O (**Esquema 5.2b**). Aunque la disociación heterolítica del H₂ en H⁻ y H⁺ no es muy común sobre superficies metálicas, se ha observado en algunos catalizadores basados en MNPs inmobilizadas en soportes básicos.⁴⁴⁻⁴⁶ En el mecanismo de reacción más plausible, no existe una interacción directa entre el sustrato y los sitios activos del metal, sino que la hidrogenación tiene lugar en una esfera exterior (**Esquema 5.2b**).⁴⁷ Además, como este tipo de mecanismo no requiere la interacción directa entre el sustrato y el metal, previene el envenenamiento del catalizador. Motivados por esta aproximación tan novedosa, decidimos inmobilizar MNPs sobre óxido de grafeno reducido dopado con átomos de nitrógeno (MNPs@NH₂-rGO), con el objetivo de generar catalizadores constituidos por partículas metálicas con sitios básicos adyacentes en la superficie que podrían promover la hidrogenación de enlaces C=O a través de la ruptura heterolítica del H₂.



Esquema 5.2. Mecanismo de hidrogenación sobre un catalizador heterogéneo.

La mayoría de MNPs soportadas en grafeno reportadas hasta la fecha se sintetizan a través de la reducción química de una sal metálica con un agente reductor fuerte (como el NaBH_4 .) en una dispersión de óxido de grafeno (GO).⁴⁸ Normalmente de esta forma, además de la sal metálica para formar las MNPs, también se reduce el GO a óxido de grafeno reducido (rGO). Sin embargo, las MNPs obtenidas mediante esta ruta sintética pueden presentar la superficie contaminada de sales provenientes del agente reductor o de la sal metálica utilizada como precursor. Para evitar este hecho, y además tener un mayor control sobre el tamaño y la morfología de las MNPs, la aproximación organometálica es un método sintético ideal para generar MNPs soportadas con la superficie limpia de posibles contaminantes.

En el presente capítulo de tesis presentamos, en primer lugar, Ru NPs soportadas en óxido de grafeno reducido N-dopado (**Ru@NH₂-rGO**, ver **Figura 5.1a**) para la hidrogenación selectiva de ácidos grasos. A modo de comparación, también se inmovilizaron Ru NPs sobre rGO no dopado (**Ru@rGO**, ver **Figura 5.1b**), observándose diferencias muy interesantes en términos de estabilización, dispersión y actividad catalítica. Concretamente, la reactividad de **Ru@NH₂-rGO** y **Ru@rGO** se investigó en la hidrogenación del ácido palmítico a 1-hexadecanol, exhibiendo **Ru@NH₂-rGO** la mayor actividad y selectividad reportada hasta la fecha en comparación a los catalizadores heterogéneos monometálicos de Ru. En segundo lugar, sintetizamos una serie de nanopartículas mono y bimetalicas de PtRu sobre NH₂-rGO con diferentes composiciones atómicas (5:1, 1:1 y 1:5), y así poder evaluar su reactividad en la hidrogenación de sustratos con enlaces polares C=O. En general, tanto la actividad como la selectividad de estas PtRu NPs dependen en gran medida de la composición metálica de las nanopartículas y del soporte empleado (NH₂-rGO ó rGO). En ambos casos (Ru y PtRu NPs), los átomos de nitrógeno del material grafénico ayudan a la formación de las nanopartículas (sintetizadas a partir de una aproximación organometálica) al mejorar la interacción MNP-grafeno. Además, el soporte N-dopado

favorece la hidrogenación de los grupos carbonilo al introducir centros básicos junto a los sitios metálicos activos que ayudan a la ruptura heterolítica del H₂.

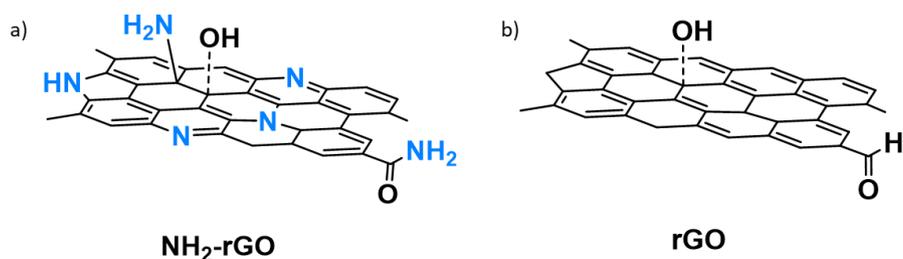


Figura 5.1. Representación de los dos soportes grafénicos utilizados en el presente capítulo de tesis: (a) óxido de grafeno reducido N-dopado (NH₂-rGO) y (b) óxido de grafeno reducido (rGO).

5.2 Discusión de Resultados

5.2.1 Ru@NH₂-rGO para la hidrogenación selectiva de ácidos grasos

5.2.1.1 Síntesis, caracterización y estudios de superficie de Ru@NH₂-rGO

En esta primera parte del capítulo hemos sintetizado Ru NPs inmovilizadas en dos soportes grafénicos diferentes, en óxido de grafeno reducido (**Ru@rGO**) y en óxido de grafeno reducido N-dopado (**Ru@NH₂-rGO**). Para ello se descompone el precursor organometálico de rutenio, Ru(COD)(COT), bajo 3 bar H₂ y a temperatura ambiente en presencia del correspondiente soporte grafénico previamente dispersado en THF (**Figura 5.2**). Los contenidos metálicos de **Ru@NH₂-rGO** y **Ru@rGO** fueron determinados mediante ICP-AES (espectroscopia atómica de plasma acoplado por inducción) siguiendo un método de digestión optimizado para materiales carbonosos (ver *Capítulo 3, Materiales y métodos*),⁴⁹ observándose un contenido de Ru en peso del 2.5 y 2.4 %, respectivamente.

El análisis mediante microscopia electrónica de transmisión (TEM) para el **Ru@NH₂-rGO** reveló la formación de NP esféricas, monodispersas y bien distribuidas con un tamaño medio de 1.5 ± 0.2 nm (**Figura 5.2a-c**). Sin embargo, cuando se utilizó

como soporte el rGO no dopado (**Ru@rGO**), el tamaño (2.0 ± 0.8 nm) y la dispersión de las nanopartículas empeoraron considerablemente (**Figura 5.2d-f**). Esta diferencia en tamaño y dispersión sugiere que los átomos de N presentes en el grafeno dopado ayudan a la formación de las nanopartículas. Además, también se observó que para la formación de Ru NPs soportadas en grafeno mediante la descomposición de Ru(COD)(COT), es importante que el grafeno se encuentre en su forma reducida, ya que cuando utilizamos el óxido de grafeno (GO) como soporte no se observa la formación de Ru NPs (ver Anexos, **Figura 5.1A**). Esto probablemente se debe a la elevada concentración de grupos funcionales oxigenados en la superficie del GO, como se puede deducir a partir del análisis elemental (C: 48.2 % para GO y C: 83.6 % para rGO), lo que dificulta la interacción entre el Ru(COD)(COT) y el material grafénico y por tanto, evita la formación de las Ru NPs sobre el soporte oxigenado.

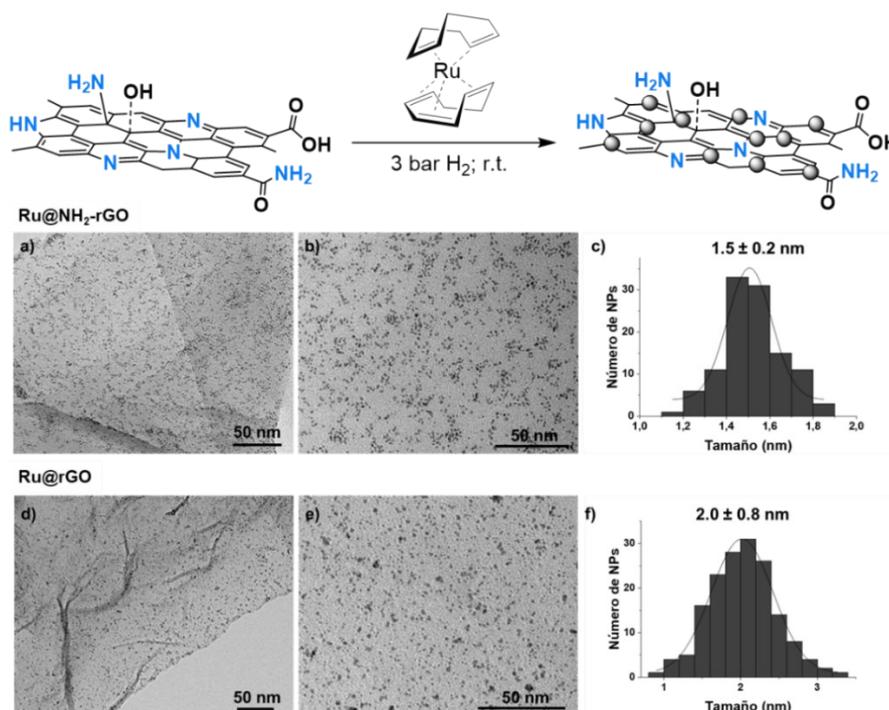


Figura 5.2. Arriba: Síntesis de **Ru@NH₂-rGO** siguiendo la aproximación organometálica. Bajo: Imágenes TEM e histogramas de distribución de tamaños de (a-c) **Ru@NH₂-rGO** y (d-f) **Ru@rGO**.

Las imágenes TEM de alta resolución (HRTEM) del **Ru@NH₂-rGO** indican la existencia de Ru NPs cristalinas con una estructura hexagonal compacta (hcp). El análisis Fourier aplicado a estas imágenes revela reflexiones debidas a los planos atómicos (002), (101) y (002) (**Figura 5.3a**). La **Figura 5.3b** muestra los difractogramas de difracción de rayos-X en polvo (XRD) del grafito, GO, NH₂-rGO y **Ru@NH₂-rGO**. El XRD del grafito muestra un pico a $2\theta = 26.4^\circ$ correspondiente al plano atómico (002) con una distancia entre capas de 3.36 Å. Después de su oxidación a GO, aparece un nuevo pico a $2\theta = 11.5^\circ$ asignado al plano (001) y que corresponde a una separación entre capas de 7.64 Å. Esta gran separación entre las capas de grafeno está relacionada con el alto grado de oxidación del GO. La ausencia del pico (002) a 24.6° confirma la oxidación total del grafito. Después del proceso de reducción/exfoliación térmico y el tratamiento con NH₃, el pico situado a 11.5° desaparece y emerge un nuevo pico a $2\theta = 24.2^\circ$ que indica la reducción del GO a NH₂-rGO. El XRD para el **Ru@NH₂-rGO** no presentó diferencias significativas respecto al soporte NH₂-rGO. Esto básicamente debe por la baja concentración de metal (<3 wt%) y el pequeño tamaño de las nanopartículas, que no permite la observación de los picos XRD característicos del rutenio metálico.

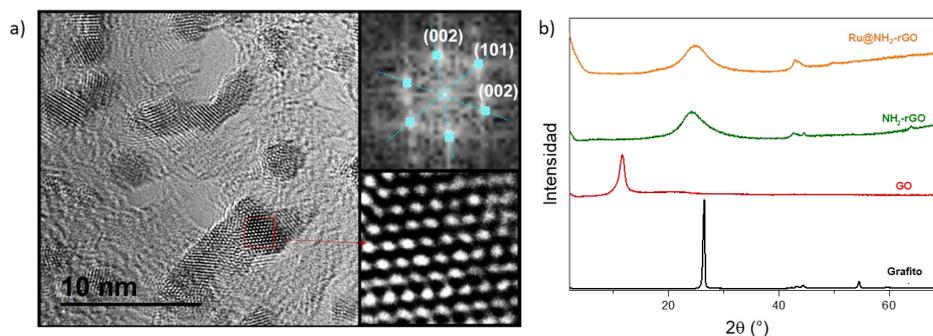


Figura 5.3. (a) Imagen HRTEM del **Ru@NH₂-rGO** y análisis de la transformada de Fourier mostrando los planos atómicos (002), (101) y (002). (b) Espectros de difracción de rayos-X de polvo (PXRD) del grafito, GO, NH₂-rGO y **Ru@NH₂-rGO**.

Ya que la espectroscopía Raman es una técnica ideal para evaluar la calidad del grafeno,⁵⁰ procedimos a registrar los espectros Raman del NH₂-rGO y **Ru@NH₂-rGO**.

El espectro del NH₂-rGO muestra dos bandas principales a 1354 cm⁻¹ (pico D) y 1595 cm⁻¹ (pico G), junto con el pico ancho 2D situado ~3000 cm⁻¹, que está asociado a 1-2 capas de grafeno (**Figura 5.4a**). La elevada intensidad del pico D y la anchura del pico 2D indican que este grafeno N-dopado presenta un gran porcentaje de defectos. Estos defectos son puntos de anclaje excepcionales para las Ru NPs y mejoran la interacción grafeno-rutenio, lo que podría mejorar la estabilidad y actividad de estos catalizadores. La incorporación de Ru NPs a este material no afectó significativamente a su espectro Raman, que sigue mostrando principalmente los picos típicos D, G y 2D (**Figura 5.4b**). Únicamente la región entre 200 y 800 cm⁻¹ del Ru@NH₂-rGO presenta pequeños picos que pueden atribuirse a vibraciones Ru-C, Ru-N y Ru-O.

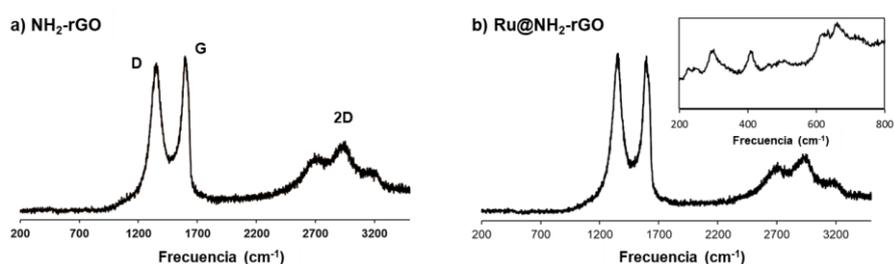


Figura 5.4. Espectros Raman de (a) NH₂-rGO y (b) Ru@NH₂-rGO ampliando en el intervalo de 200 a 800 cm⁻¹.

La presencia de átomos de N y la composición química de este grafeno N-dopado fue analizada mediante espectroscopía de fotoelectrones de rayos-X (XPS). La señal C1s del NH₂-rGO presenta una banda relativamente ancha a una energía de enlace (BE) de 284.8 eV, que puede dividirse en tres componentes diferentes (ver Anexos, **Figura 5.2Ai**). El pico principal a 284.8 eV (rosa) se atribuye a los átomos de carbono de los dominios grafiticos (sp²). El pico a 286.9 eV (azul) corresponde a átomos de carbono pertenecientes a epóxidos, alcoholes terciarios o a aquellos directamente enlazados a nitrógenos. Y por último, el tercer pico centrado a ~289 eV (rojo) pertenece a carbonos de grupos carboxílicos.⁵¹ La señal N1s del soporte NH₂-rGO centrada a 399.5 eV, también es el resultado de la convolución de tres picos (**Figura 5.5a**). El pico más intenso

a 399.7 eV corresponde a los grupos -NH_2 y -NH . El pico situado a 398.6 eV es característico de los átomos de nitrógeno piridínicos y el otro situado a 401.2 eV pertenece a los átomos de nitrógeno grafiticos.⁵² En conclusión, este estudio revela la naturaleza de los diferentes grupos nitrogenados presentes en el soporte, que pueden estar dopando (grafíticos, piridínicos y pirrólicos) o funcionalizando (grupos amino) la superficie del rGO, siendo los grupos aminos y pirrólicos (-NH_2 y -NH) los más abundantes.

Ya que la superposición de las señales Ru3d y C1s (ver Anexos, **Figura 5.2Aii**) dificulta la deconvolución e interpretación de la señal del Ru3d, los estados de oxidación de las Ru NPs se han estudiado analizando la región Ru3p. La **Figura 5.5b** muestra la señal Ru $3p_{3/2}$ del **Ru@NH₂-rGO** a una BE de 462.4 eV. La deconvolución de esta señal presenta dos contribuciones, una situada a 463.4 eV que se atribuye al Ru(IV), característico del RuO₂, y otra a 461.9 eV que pertenece al Ru(0).⁵³ En concreto, la superficie del **Ru@NH₂-rGO** contiene aproximadamente un 59 % de Ru(IV) y 41 % de Ru(0). Curiosamente, después de calentar el **Ru@NH₂-rGO** a 180 °C bajo una atmósfera reductora de H₂ durante 5 h (próximas a las condiciones catalíticas empleadas), gran parte del RuO₂ se reduce a Ru metálico, observándose por XPS un aumento del Ru(0) en superficie hasta del 72 % (**Figura 5.5c**). Esto sugiere que bajo condiciones catalíticas (210 °C y 100 bar H₂) la mayor parte del Ru se encuentra en su estado metálico, que es la especie activa en la hidrogenación de grupos carbonilo.

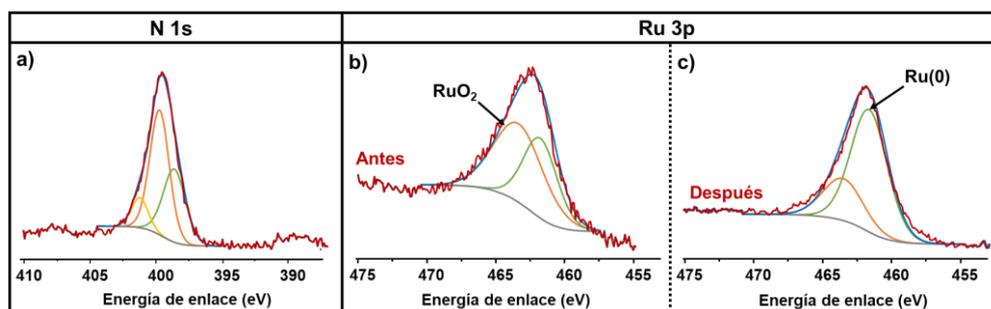


Figura 5.5. XPS de la señal (a) N1s del soporte NH₂-rGO y las señales Ru3p del **Ru@NH₂-rGO** (b) antes y (c) después de condiciones de reducción.

Para estudiar más a fondo la naturaleza de los átomos de nitrógeno presentes en el soporte $\text{NH}_2\text{-rGO}$, se analizó por espectroscopía ^{15}N MAS RMN (del inglés *magic angle spinning*) de estado sólido el mismo grafeno N-dopado pero marcado con ^{15}N ($^{15}\text{NH}_2\text{-rGO}$). Para su preparación se siguió el mismo procedimiento sintético que para el $\text{NH}_2\text{-rGO}$, pero usando $^{15}\text{NH}_3$ (ver sección 5.4, Parte Experimental). El espectro ^{15}N MAS RMN del $^{15}\text{NH}_2\text{-rGO}$ (**Figura 5.6a**, azul) presenta una banda ancha entre 330 y 185 ppm, que puede asociarse a átomos de nitrógeno que no están próximos a átomos de hidrógeno (átomos de N piridínicos y grafiticos), y una banda más estrecha a 150 ppm que corresponde a átomos de N que están próximos o directamente enlazados a átomos de H ($-\text{NH}_2$, $-\text{NH}$ y átomos de N grafiticos cercanos a H). Esta asignación se pudo corroborar gracias a experimentos RMN de polarización cruzada (CP). En concreto, a partir del espectro $^1\text{H}\text{-}^{15}\text{N}$ CP-MAS RMN (**Figura 5.6a**, naranja) se puede observar como la intensidad de la señal más ancha situada entre 330-185 ppm disminuye en comparación con la situada a 150 ppm, lo que significa que estos grupos nitrogenados no se ven afectados por la polarización cruzada de los átomos de hidrógeno cercanos.⁵⁴

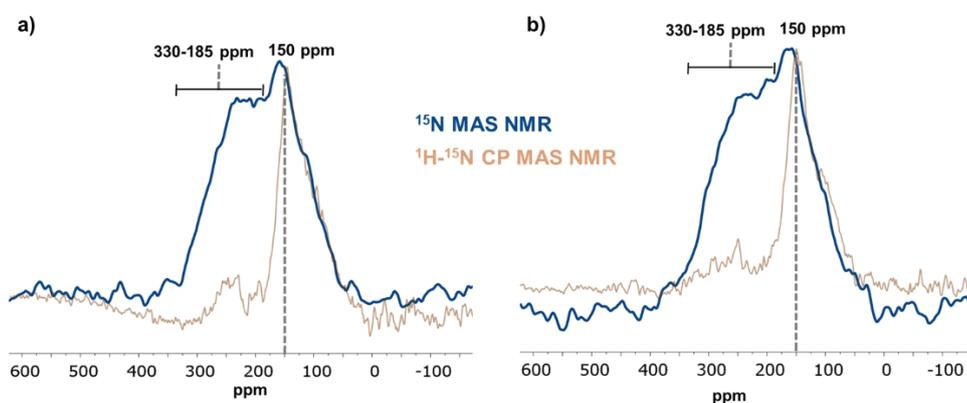


Figura 5.6. Espectros ^{15}N MAS RMN (azul) y $^1\text{H}\text{-}^{15}\text{N}$ CP-MAS RMN (naranja) de (a) $^{15}\text{NH}_2\text{-rGO}$ y (b) $\text{Ru}@^{15}\text{NH}_2\text{-rGO}$.

Tras la incorporación de Ru al soporte $^{15}\text{NH}_2\text{-rGO}$ ($\text{Ru}@^{15}\text{NH}_2\text{-rGO}$), empleando el mismo método sintético descrito anteriormente, obtuvimos Ru NPs con un tamaño

(1.4 ± 0.3 nm) y dispersión similares a las del **Ru@NH₂-rGO** (Figura 5.7). Sin embargo, no se observaron diferencias significativas en los espectros ¹⁵N MAS y CP-MAS RMN del **Ru@¹⁵NH₂-rGO** antes y después de la incorporación de rutenio (Figuras 5.6a y 5.6b). Esto probablemente se debe a la enorme anchura de pico, donde los desplazamientos químicos correspondientes a las interacciones ¹⁵N-Ru (50-70 ppm)⁵⁵ se vean solapados.

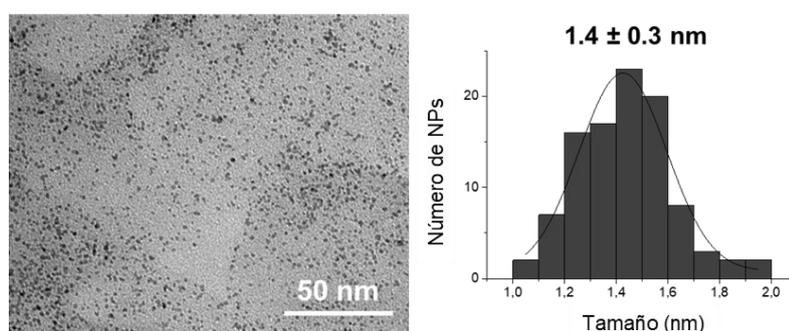


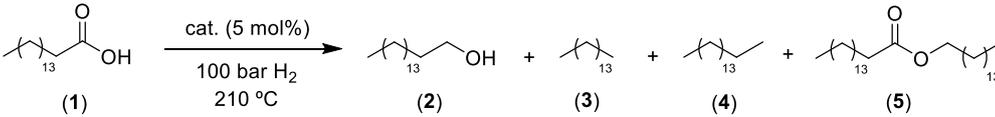
Figura 5.7. Imagen TEM y distribución de tamaños del **Ru@¹⁵NH₂-rGO**.

5.2.1.2 Estudios catalíticos

Como se mencionó en la introducción de este capítulo, la producción de alcoholes alifáticos a partir de la hidrogenación de ácidos grasos es un proceso de gran interés industrial, ya que es mucho más respetuoso con el medio ambiente que los actuales basados en procesos petroquímicos. Para evaluar la actividad/selectividad de los diferentes sistemas catalíticos sintetizados se utilizó la hidrogenación del ácido palmítico (**1**) al correspondiente 1-hexadecanol (**2**) como reacción modelo. Los resultados de la **Tabla 5.1** muestran los diferentes productos obtenidos utilizando como catalizadores Ru NPs sobre grafeno dopado con nitrógeno (**Ru@NH₂-rGO**) y sin dopar (**Ru@rGO**), así como Ru NPs sobre carbono comercial (**Ru@C**) (condiciones de reacción: 210 °C, 100 bar H₂ y 1,4-dioxano). La formación de 1-hexadecanol (**2**), vía hidrogenación del ácido palmítico, es consecuencia de una doble hidrogenación, primero a 1-hexadecanal y, luego al alcohol correspondiente. Sin embargo, también se pueden formar tres productos

no deseados: i) pentadecano (**3**), que es el producto resultante de la descarbonilación del 1-hexadecanol, ii) hexadecano (**4**), que proviene de la hidrodesoxigenación (HDO) del alcohol graso, y iii) hexadecanoato de pentadecilo (**5**), producido por la esterificación del alcohol y el ác. graso (ver Anexos, **Figura 5.3A**). La formación de este último se puede evitar fácilmente agregando una pequeña cantidad de agua al medio de reacción. El principal problema es la descarbonilación del alcohol, que es un proceso difícil de evitar debido a la gran reactividad de las Ru NPs y a las severas condiciones de reacción necesarias para llevar a cabo este tipo de reacciones catalíticas. Cuando las Ru NPs son muy activas, son capaces de descarbonilar alcoholes e incluso otros disolventes oxigenados, como el THF.⁵⁶⁻⁵⁸

Tabla 5.1. Hidrogenación de ácido palmítico con diferentes catalizadores basados en Ru NPs.^a



Entrada	Catalizador	Conv. (%) ^b	Selectividad (%) ^b			
			2	3	4	5
1	Ru@rGO	49	86	10	2	2
2	Ru@rGO ^c	24	91	5	2	2
3	Ru@NH ₂ -rGO	>99	93	4	2	1
4	Ru@NH ₂ -rGO (5 wt N%)	82	92	4	3	1
5	Ru@NH ₂ -rGO ^d	59	89	7	3	1
6	Ru@C	17	66	31	2	1

[a] Condiciones de reacción: ácido palmítico (0.15 mmol), 25 mg catalizador (5 mol% Ru), 1,4-dioxano (10 mL), H₂O (0.15 mL), H₂ (100 bar), 210 °C, 22 h.

[b] Las conversiones y selectividades se determinan mediante GC utilizando dodecano como patrón interno y se confirman por GC-MS.

[c] 1^{er} reciclaje.

[d] Condiciones de reacción: ácido palmítico (0.15 mmol), 25 mg catalizador (5 mol% Ru), HBF₄ (4.8 μL), 1,4-dioxano (10 mL), H₂O (0.15 mL), H₂ (100 bar), 210 °C, 22 h.

Primero se evaluó la actividad y selectividad del **Ru@rGO** (**Tabla 5.1**, entrada 1), observando que su actividad es moderada y que además del producto de interés, 1-hexadecanol (**2**), también se forma pentadecano (**3**), junto con pequeñas cantidades de

hexadecano (4) y hexadecanoato de pentadecilo (5). Por otra parte, el **Ru@NH₂-rGO** muestra una actividad mucho mayor, siendo además muy selectivo a la formación de 1-hexadecanol (**Tabla 5.1**, entrada 3). En particular, la conversión es de >99 % (TOF = 3.0 h⁻¹) con un 93 % de selectividad hacia el correspondiente alcohol alifático, siendo el catalizador heterogéneo monometálico de Ru más selectivo reportado hasta la fecha. Finalmente, y como era de esperar, el catalizador comercial de rutenio sobre carbono, **Ru@C** (5 wt%), muestra la peor actividad y selectividad para esta reacción bajo las mismas condiciones experimentales (**Tabla 5.1**, entrada 6). En principio, la mayor actividad catalítica del **Ru@NH₂-rGO** respecto al **Ru@rGO** tendría que deberse a la presencia de átomos de N en las láminas de grafeno, ya que ambos soportes tienen un grado de exfoliación y tamaño de nanopartícula similares.

Para estudiar la reciclabilidad del **Ru@NH₂-rGO**, después de cada ciclo catalítico el catalizador se filtró y lavó con hexano y se reutilizó bajo las mismas condiciones de reacción (1,4-dioxano, 210 °C, 100 bar H₂, 22 h). Como se muestra en la **Figura 5.8**, tanto la conversión como la selectividad hacia el 1-hexadecanol se mantuvieron prácticamente constantes durante al menos 4 ciclos catalíticos, observándose un ligero aumento en la selectividad (del 93 al 97 %) y una pequeña disminución en la actividad (del >99 al 97 %). Imágenes TEM del **Ru@NH₂-rGO** reciclado mostraron un tamaño (2.6 ± 0.8 nm) y dispersión de las Ru NPs mayores que antes de la catálisis (**Figura 5.9a**). Este aumento de tamaño podría estar relacionado con la pequeña disminución en la actividad observada durante sus reusos. Por otro lado, después del 1^{er} reuso del **Ru@rGO**, su actividad disminuyó significativamente en comparación a lo observado para el **Ru@NH₂-rGO** (**Tabla 5.1**, entrada 2). Al analizar las imágenes TEM del **Ru@rGO** después de catálisis (**Figura 5.9b**), observamos un incremento notable del tamaño (3.4 ± 1.2 nm) y del número de agregados, lo que explicaría esta pérdida de actividad. Por tanto, podemos suponer que la presencia de átomos de nitrógeno favorece la estabilización de las Ru NPs, impidiendo en gran parte su aglomeración bajo condiciones de reacción.

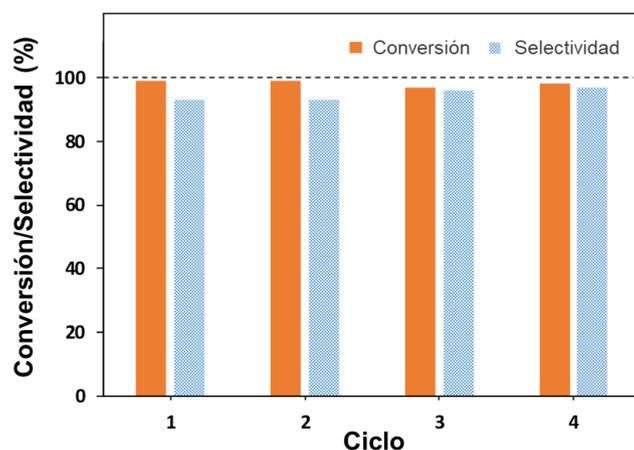


Figura 5.8. Experimento de reciclabilidad de $\text{Ru@NH}_2\text{-rGO}$ en la hidrogenación de ácido palmítico. Condiciones de reacción: ácido palmítico (0.15 mmol), 25 mg catalizador (5 mol% Ru), 1,4-dioxano (10 mL), H_2O (0.15 mL), H_2 (100 bar), 210 °C, 22 h.

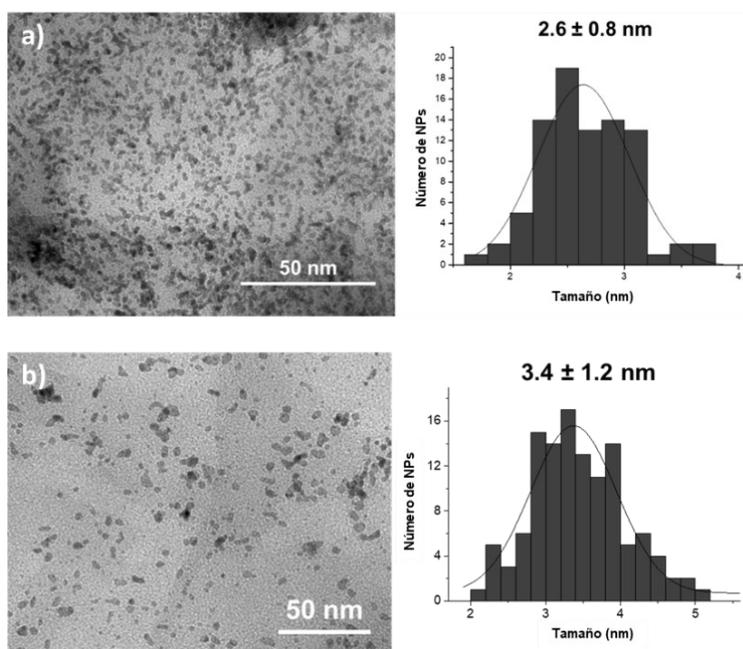


Figura 5.9. Imágenes TEM e histogramas de distribución de tamaños del (a) $\text{Ru@NH}_2\text{-rGO}$ y (b) Ru@rGO después de condiciones catalíticas (210 °C, 100 bar H_2 , 22 h).

Las cinéticas de las reacciones de hidrogenación del ácido palmítico utilizando **Ru@NH₂-rGO** y **Ru@rGO** durante las primeras 6-7 horas de reacción (**Figura 5.10**), muestran que la conversión del ácido palmítico transcurre al mismo tiempo que la formación del alcohol alifático. Claramente se pueden observar dos velocidades de conversión diferentes dentro de las primeras horas de reacción. A tiempos iniciales (de 0 a 3 h), la velocidad de la reacción es más lenta siendo de 7.8 mol·h⁻¹ para el **Ru@NH₂-rGO** y de 2.3 mol·h⁻¹ para el **Ru@rGO**. Este periodo de inducción probablemente se debe al tiempo necesario para reducir el RuO₂ presente en la superficie de las nanopartículas a Ru(0), como se ha observado anteriormente por XPS. En concreto, el **Ru@NH₂-rGO** recién sintetizado presenta un 59 % de RuO₂ y 41 % de Ru(0), y después de condiciones de reducción (180 °C bajo atmósfera de H₂ durante 5 h) el porcentaje de Ru(0) aumenta hasta un 72 %. Esto último sugiere que bajo condiciones catalíticas (210 °C y 100 bar H₂), casi toda la superficie de Ru se encuentra en su estado metálico, que es la especie activa en las reacciones de hidrogenación. Como se puede observar en la **Figura 5.10**, a partir de la tercera hora de reacción existe un aumento en la velocidad de reacción, alcanzando un valor de 13.1 mol·h⁻¹ para el **Ru@NH₂-rGO** y de 5.3 mol·h⁻¹ para el **Ru@rGO**, ya que a ese tiempo de reacción las Ru NPs se encuentran mayormente reducidas. Pequeñas cantidades de pentadecano (**3**) comienzan a aparecer después de 2 h de reacción utilizando **Ru@NH₂-rGO** como catalizador o después de 4 h usando **Ru@rGO**, produciéndose en ambos casos cuando la cantidad de 1-hexadecanol es lo suficientemente grande como para experimentar el proceso de descarbonilación. Algo similar sucede con la formación de hexadecano (**4**), pero esta reacción secundaria (hidrodesoxigenación, HDO) ocurre incluso en menor medida.

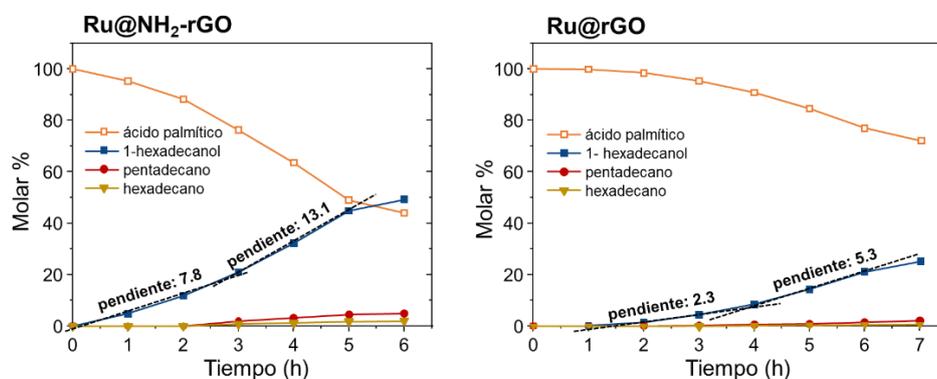


Figura 5.10. Experimentos cinéticos para la formación de 1-hexadecanol a partir de ácido palmítico utilizando **Ru@NH₂-rGO** (izquierda) y **Ru@rGO** (derecha) como catalizadores.

5.2.1.3 Estudios mecanísticos

Dado que el contenido metálico, el tamaño de las NPs y el área accesible del **Ru@rGO** son comparables a los observados para el **Ru@NH₂-rGO**, pero la actividad de este último es muy superior, podemos suponer que la presencia de los átomos de nitrógeno en el grafeno está jugando un papel fundamental durante la catálisis. Por lo que, para verificar la participación de los átomos de N en el mecanismo de hidrogenación, se han realizado una serie de experimentos. Primero, se preparó **Ru@NH₂-rGO** pero utilizando como soporte un grafeno N-dopado con un menor contenido de nitrógeno (con un 5 wt% en lugar de un 8 wt%). El catalizador resultante [**Ru@NH₂-rGO (5 %)**] presenta un contenido metálico comparable al **Ru@NH₂-rGO** (2.6 wt% Ru) y las Ru NPs soportadas tienen un tamaño (1.5 ± 0.3 nm) y una dispersión similar a los del **Ru@NH₂-rGO** (**Figura 5.11**). Sin embargo, cuando utilizamos este catalizador en la hidrogenación del ácido palmítico en condiciones estándar, observamos una disminución en la actividad, aunque mantiene la selectividad hacia el producto deseado, el 1-hexadecanol (**Tabla 5.1**, entrada 4), lo que sugiere que los átomos de N juegan un papel importante en la hidrogenación del grupo carbonilo.

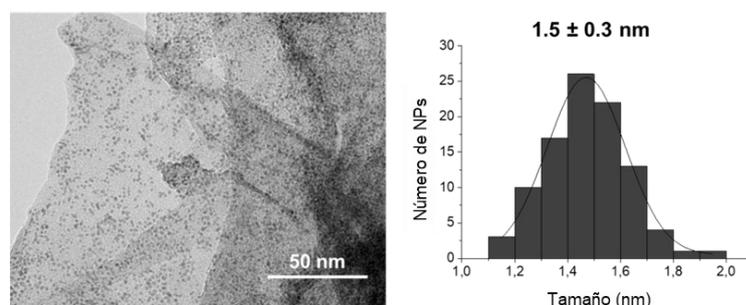


Figura 5.11. Imagen TEM y distribución de tamaños del **Ru@NH₂-rGO (5 wt% N)**.

En segundo lugar, se decidió estudiar el efecto isotópico cinético de esta reacción utilizando el **Ru@¹⁵NH₂-rGO** previamente sintetizado para los estudios de MAS RMN. Como era de esperar, cuando los átomos de N del **Ru@NH₂-rGO** fueron reemplazados por sus isótopos ¹⁵N, la velocidad de la reacción fue algo más lenta. De hecho, si comparamos las cinéticas de reacción del **Ru@NH₂-rGO** y **Ru@¹⁵NH₂-rGO** (Figura 5.12), podemos observar cómo tanto el período de inducción como la velocidad de la reacción (entre 3 y 6 horas) son menores para el **Ru@¹⁵NH₂-rGO**. Este efecto isotópico cinético refuerza la idea de que los átomos de N participan en el mecanismo de hidrogenación.

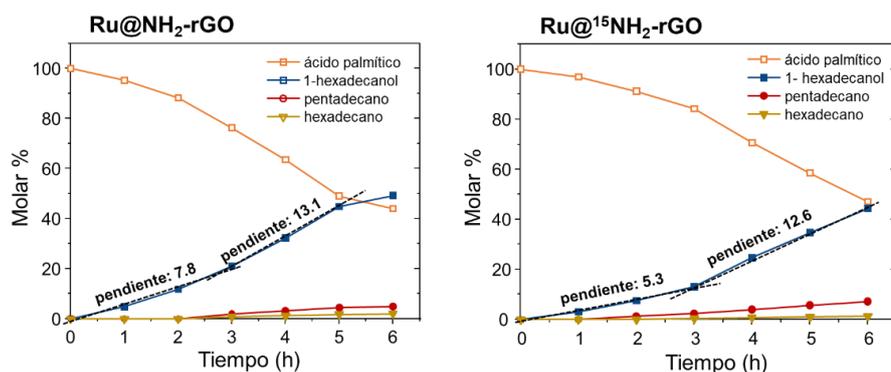


Figura 5.12. Cinética para la formación de 1-hexadecanol a partir de ácido palmítico utilizando **Ru@NH₂-rGO** (izquierda) y **Ru@¹⁵NH₂-rGO** (derecha) como catalizadores. Condiciones de reacción: ácido palmítico (0.15 mmol), catalizador (15 mg, 0.5 mol%), 1,4-dioxano (10 mL), H₂O (0.15 mL), 210 °C, H₂ (100 bar), 6 h.

Para corroborar que los grupos -NH_2 y -NH son los que principalmente participan en el mecanismo de hidrogenación, neutralizamos parcialmente estos centros básicos mediante la adición de un ácido fuerte con una base conjugada poco coordinante (HBF_4). Concretamente, se añadió $4.8 \mu\text{L}$ de HBF_4 (0.25 equiv. de H^+ respecto al 8 wt% N presentes en **Ru@NH₂-rGO**) a una reacción catalítica típica, con la intención de eliminar la basicidad de la mayoría de los centros básicos formando sus ácidos conjugados (-NH_3^+ y -NH_2^+). Como esperábamos, la actividad catalítica del **Ru@NH₂-rGO** después de la adición del ácido se vio considerablemente reducida, alcanzando una conversión solo del 59 % (**Tabla 5.1**, entrada 5). Por tanto, a través de este experimento se pudo confirmar que la basicidad del soporte grafénico asiste a las Ru NPs en la hidrogenación del ácido palmítico.

En base a esto, dos posibles mecanismos de reacción podrían explicar por qué la presencia de centros básicos (-NH_2 y -NH) junto a los centros metálicos mejora la actividad del **Ru@NH₂-rGO**. Un primer mecanismo se basaría en la desprotonación del ácido palmítico por parte de los centros básicos del soporte, lo que formaría el correspondiente carboxilato, que posteriormente se coordinaría a la superficie de Ru y sería fácilmente reducido al alcohol alifático a través de una disociación homolítica del H_2 (**Figura 5.13a**).⁵⁹ En el otro mecanismo plausible ocurrirían dos rutas de hidrogenación diferentes al mismo tiempo: i) los átomos de Ru ubicados en la proximidad del grafeno N-dopado serían susceptibles de disociar el H_2 de manera heterolítica (sitio A de la **Figura 5.13b**), y ii) los demás átomos de Ru de la partícula que se encuentran más alejados del soporte operarían como típicos sitios metálicos disociando el H_2 homolíticamente (sitio B de la **Figura 5.13b**). Este último mecanismo se ha observado previamente en Ru NPs soportadas en óxido de magnesio (MgO), donde los átomos de oxígeno del soporte actúan como centros fuertemente básicos.⁶⁰

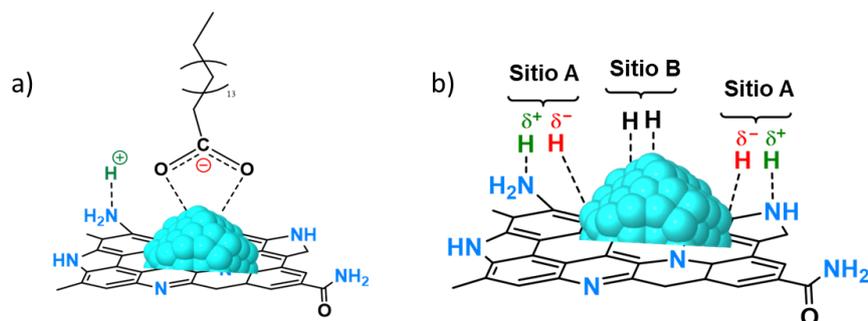


Figura 5.13. Mecanismos plausibles para la hidrogenación del ácido palmítico a través del **Ru@NH₂-rGO**.

Con la idea de obtener más información acerca del mecanismo de reacción que tiene lugar, decidimos comparar la actividad de los catalizadores **Ru@NH₂-rGO** y **Ru@rGO** en pruebas de intercambio isotópico H/D. Los experimentos de intercambio isotópico mostraron que el **Ru@NH₂-rGO** disocia el H₂ más rápido que el **Ru@rGO**. Después de una preactivación de los catalizadores bajo H₂, el **Ru@NH₂-rGO** y **Ru@rGO** presentan un aumento de la señal de masa HD a temperatura ambiente con valores de $6.64 \cdot 10^{-9}$ mA y $4.75 \cdot 10^{-9}$ mA, respectivamente (ver Anexos, **Figura 5.4A**). La mayor formación de HD del **Ru@NH₂-rGO** va en concordancia con el mecanismo dual de disociación heterolítica/homolítica del hidrógeno, donde los centros básicos del **Ru@NH₂-rGO** facilitan la disociación del H₂ de forma heterolítica. Además, también se investigó el efecto de la presión de H₂ sobre la velocidad de la reacción mediante una serie de experimentos cinéticos con **Ru@NH₂-rGO** y **Ru@rGO** (25, 50, 70 y 100 bar). Al analizar la velocidad de la reacción frente a la presión de H₂ utilizada (**Figura 5.14**), se obtiene un ajuste lineal que indica que la hidrogenación del ácido palmítico catalizada por **Ru@NH₂-rGO** es en gran medida dependiente de la concentración de H₂ (pendiente: $0.13 \text{ mol} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{bar}^{-1}$). Sin embargo, esta dependencia es mucho menos pronunciada para el **Ru@rGO** (pendiente: $0.06 \text{ mol} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{bar}^{-1}$). Esto indica que la hidrogenación del ácido palmítico es más dependiente con respecto a la presión de H₂ cuando utilizamos el **Ru@NH₂-rGO** como catalizador, lo que también apunta a que sea el mecanismo dual mencionado anteriormente el que esté operando.

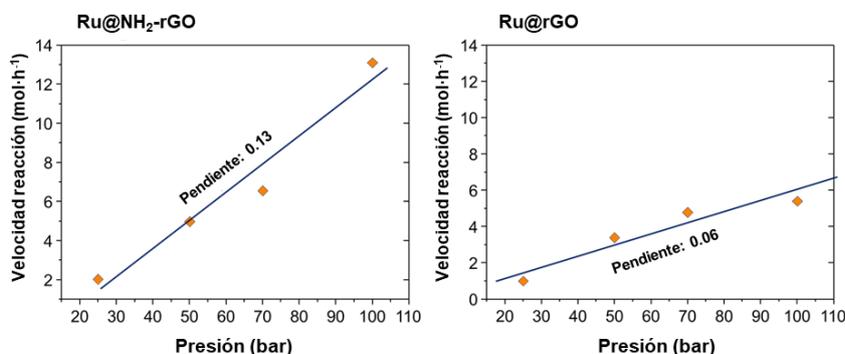


Figura 5.14. Velocidad de la reacci3n en funci3n de la presi3n de H₂ utilizando **Ru@NH₂-rGO** (izquierda) y **Ru@rGO** (derecha) como catalizadores.

Por 3ltimo, se realiz3 un experimento que respalda definitivamente este mecanismo dual heterol3tico/homol3tico. En concreto, utilizamos la hidrogenaci3n de la acetofenona como reacci3n modelo y as3 poder distinguir entre los dos sitios catal3ticos sugeridos (sitios A y B). Como se ha comentado previamente, la hidrogenaci3n de la acetofenona a 1-ciclohexiletanol puede ocurrir a trav3s de dos rutas distintas: la ruta A (azul), donde el grupo carbonilo se hidrogena en primer lugar, y la ruta B (roja), donde el grupo fenilo se reduce primero para dar 1-ciclohexiletanona (**Figura 5.15a**). Suponemos que los grupos fenilo se hidrogenan principalmente en las caras de las Ru NPs (sitio B, ver **Figura 5.13b**), mientras que los grupos carbonilo prefieren hidrogenarse a trav3s de la ruta i3nica (sitio A, ver **Figura 5.13b**). Comparando las velocidades iniciales del **Ru@NH₂-rGO** y **Ru@rGO** en la hidrogenaci3n de la acetofenona, observamos diferencias significativas en sus rutas de hidrogenaci3n (**Figura 5.15b-c**). **Ru@NH₂-rGO** opera preferentemente a trav3s de la ruta A, hidrogenando el grupo carbonilo mucho m3s r3pido que el anillo arom3tico. Mientras que en el **Ru@rGO**, la velocidad de hidrogenaci3n del grupo C=O es mucho m3s lenta. De hecho, la relaci3n de velocidades de formaci3n 1-feniletanol/1-ciclohexiletanona es mucho mayor para **Ru@NH₂-rGO** (4.50 mol·min⁻¹) que para el **Ru@rGO** (3.61 mol·min⁻¹). Esto significa que la presencia de sitios A en el **Ru@NH₂-rGO** potencia la hidrogenaci3n de la acetofenona a trav3s de la ruta A, mientras que este efecto no es tan pronunciado para el

Ru@rGO, que en su mayoría presenta sitios B. Por tanto, la mayor actividad y selectividad catalítica de **Ru@NH₂-rGO** en la hidrogenación del ácido palmítico es probablemente el resultado de un mecanismo de disociación del H₂ dual heterolítico/homolítico. Por otra parte, el **Ru@rGO** opera predominantemente a través de un mecanismo homolítico, por lo que presenta una menor actividad y selectividad al producto de interés.

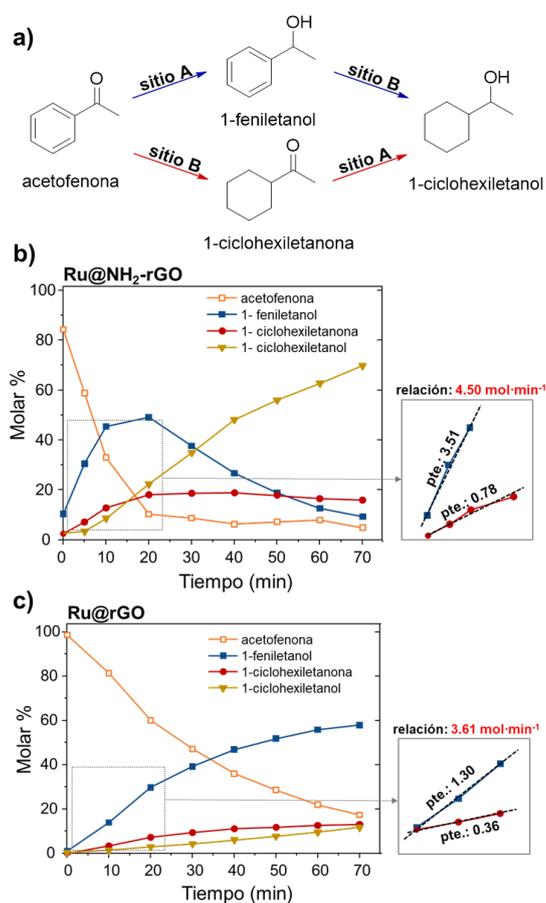
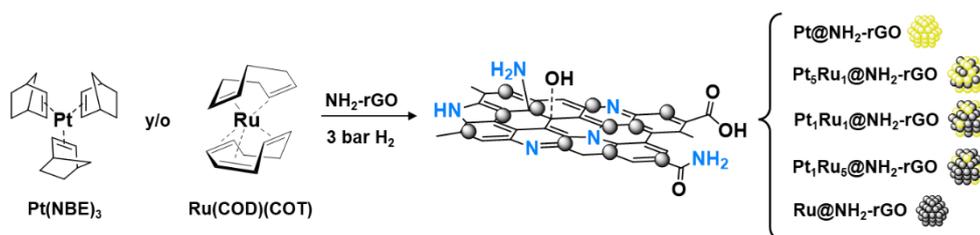


Figura 5.15. (a) Distintas rutas catalíticas remarcando los sitios de hidrogenación propuestos para la hidrogenación de la acetofenona. Cinéticas de hidrogenación de la acetofenona utilizando (b) **Ru@NH₂-rGO** y (c) **Ru@rGO** como catalizadores. Condiciones de reacción: acetofenona (0.15 mmol), catalizador (15 mg, 0.5 mol%), 1,4-dioxano (10 mL), 210 °C, H₂ (100 bar), 70 min.

5.2.2 Control de la selectividad de nanopartículas bimetálicas PtRu@NH₂-rGO mediante el ajuste de su composición metálica

5.2.2.1 Síntesis, caracterización y estudios de superficie de PtRu@NH₂-rGO

Una vez demostrado el excepcional soporte que es el grafeno N-dopado (NH₂-rGO) para la estabilización y mejora de las propiedades catalíticas de las MNPs, procedimos a generar una serie de nanopartículas mono y bimetálicas de Pt y Ru siguiendo la aproximación organometálica. En concreto, los sistemas monometálicos de Pt@NH₂-rGO y Ru@NH₂-rGO se prepararon siguiendo el método sintético descrito en la primera parte de este capítulo,⁶¹ utilizando Pt(NBE)₃ y Ru(COD)(COT) como precursores organometálicos. Por otra parte, los sistemas bimetálicos se obtuvieron mediante una descomposición conjunta de los mismos precursores en relaciones molares 5:1, 1:1 y 1:5 (Pt₅Ru₁@NH₂-rGO, Pt₁Ru₁@NH₂-rGO y Pt₁Ru₅@NH₂-rGO). En concreto, esta co-descomposición se llevó a cabo en THF bajo una presión de 3 bar H₂, a temperatura ambiente (r.t.) y en presencia del NH₂-rGO (Esquema 5.3). Como precursores organometálicos se usaron Pt(NBE)₃ y Ru(COD)(COT) ya que debido a sus rápidas y similares velocidades de descomposición bajo H₂, lleva a la formación de aleaciones de PtRu.⁶²



Esquema 5.3. Generación de nanopartículas mono y bimetálicas de PtRu siguiendo la aproximación organometálica.

Los contenidos metálicos de todos los sistemas preparados (mono y bimetálicos) se encuentran en torno al 3 wt% de metal, y fueron determinados mediante ICP-AES y análisis de fluorescencia de rayos-X (XRF). En todos los casos, las composiciones

metálicas observadas por ICP y XRF se encuentran cerca de los valores teóricos (ver **Tabla 5.2**).

Tabla 5.2. Composiciones metálicas (wt%) de los sistemas mono y bimetalicos de PtRu calculados por ICP-AES y XRF.

Catalizador	Metal (wt%)	Ru (wt%)	Pt (wt%)	Relación molar (teórico)	Relación molar (experimental)
Ru@NH₂-rGO	2.5	2.5	-	-	-
Pt₁Ru₅@NH₂-rGO	2.4	1.7	0.7	5:1	4.7:1
Pt₁Ru₁@NH₂-rGO	2.8	0.9	1.9	1:1	1:1.1
Pt₅Ru₁@NH₂-rGO	2.9	0.3	2.6	1:5	1:4.5
Pt@NH₂-rGO	2.4	-	2.4	-	-

El estudio de microscopía electrónica de transmisión (TEM) de los sistemas mono y bimetalicos muestra NPs monodispersas con un tamaño medio comprendido entre 1.5 y 2.1 nm (**Figura 5.16a-e**). En particular, las NPs de Ru soportadas en NH₂-rGO (**Ru@NH₂-rGO**) son las más pequeñas, presentando un diámetro de 1.5 ± 0.2 nm, mientras que las monometálicas de Pt, **Pt@NH₂-rGO**, son las más grandes (2.1 ± 0.4 nm). Las NPs bimetalicas muestran tamaños intermedios, aumentando su tamaño conforme aumenta el porcentaje de Pt ($Pt_5Ru_1 > Pt_1Ru_1 > Pt_1Ru_5$; **Pt₅Ru₁@NH₂-rGO**: 1.9 ± 0.3 nm, **Pt₁Ru₁@NH₂-rGO**: 1.7 ± 0.3 nm y **Pt₁Ru₅@NH₂-rGO**: 1.6 ± 0.4 nm). También se estudió el papel del soporte en la estabilización de las MNPs. Se obtuvieron NPs más pequeñas y mejor distribuidas cuando se utilizó como soporte el óxido de grafeno reducido dopado con nitrógeno (**Pt₅Ru₁@NH₂-rGO**: 1.9 ± 0.3 nm; ver **Figura 5.16d**), en lugar del análogo no dopado (**Pt₅Ru₁@rGO**: 2.5 ± 0.5 nm, ver **Figura 5.16f**). Esto principalmente se debe a que los átomos de N facilitan la interacción entre los precursores organometálicos y el material grafénico durante la síntesis, formándose MNPs más pequeñas y mejor distribuidas, como ya se había observado previamente en

el sistema **Ru@NH₂-rGO**.⁶¹ Además, los átomos de N presentes en el grafeno actúan como excelentes puntos de anclaje para las MNPs, aumentando su estabilidad.

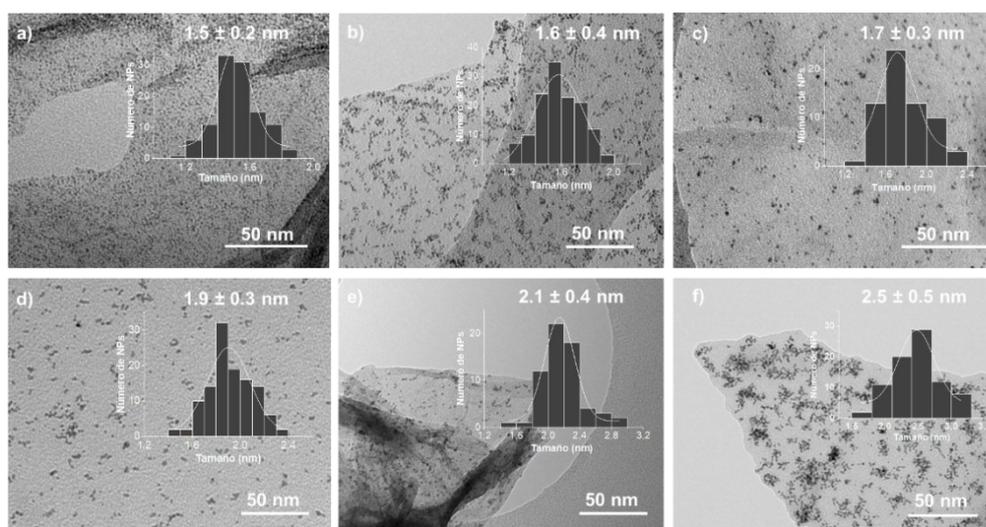


Figura 5.16. Imágenes TEM e histogramas de distribución de tamaños correspondientes a (a) **Ru@NH₂-rGO**, (b) **Pt₁Ru₅@NH₂-rGO**, (c) **Pt₁Ru₁@NH₂-rGO**, (d) **Pt₅Ru₁@NH₂-rGO**, (e) **Pt@NH₂-rGO** y (f) **Pt₅Ru₁@rGO**.

La microscopía de alta resolución (HRTEM) confirmó la cristalinidad de las NPs mono y bimetalicas soportadas (**Figura 5.17**). En concreto, el rutenio del catalizador monometálico **Ru@NH₂-rGO** presenta una estructura cristalina hexagonal compacta (hcp), exhibiendo reflexiones de los planos atómicos (002) y (101) (**Figura 5.17a**). Por otra parte, la imagen de HRTEM del **Pt@NH₂-rGO** muestra NPs altamente cristalinas con una estructura cúbica compacta en las caras (fcc) típica del platino. El análisis de Fourier aplicado a esta imagen muestra planos de reflexión (220) y (111) (**Figura 5.17e**). De la misma forma, se observa una estructura cristalina fcc en los sistemas bimetalicos **Pt₁Ru₁@NH₂-rGO** y **Pt₅Ru₁@NH₂-rGO**, con distancias interplanares de 2.23 y 2.28 Å, respectivamente, correspondientes al plano (111) en ambos casos (**Figura 5.17c-d**). Sin embargo, el **Pt₁Ru₅@NH₂-rGO** mantiene la estructura hcp típica del rutenio, con una distancia interplanar de 2.36 Å que corresponde al plano (100) (**Figura 5.17b**). Esta

correlación entre la composición metálica y la estructura cristalina ya había sido observada en sistemas coloidales bimetálicos de PtRu.⁶³ Estudios HAADF-STEM EDX (de *high-angle annular dark-field scanning transmission electron microscopy coupled to energy-dispersive X-ray spectroscopy*) de los sistemas bimetálicos confirmaron la presencia de NPs de tipo aleación de Pt y Ru (ver Anexos, **Figura 5.5A**). En concreto, las composiciones atómicas observadas por STEM-EDX fueron de Pt₂₁Ru₇₉ (Pt₁Ru_{3,8}), Pt₄₈Ru₅₂ (Pt₁Ru_{1,1}) y Pt₇₆Ru₂₄ (Pt_{3,2}Ru₁), que son próximos a los valores teóricos y a los experimentales observados previamente por ICP-AES y XRF (ver **Tabla 5.3**). Estos resultados confirman que la similar velocidad de descomposición de los precursores organometálicos utilizados durante la síntesis lleva a la formación de PtRu NPs de tipo aleación.

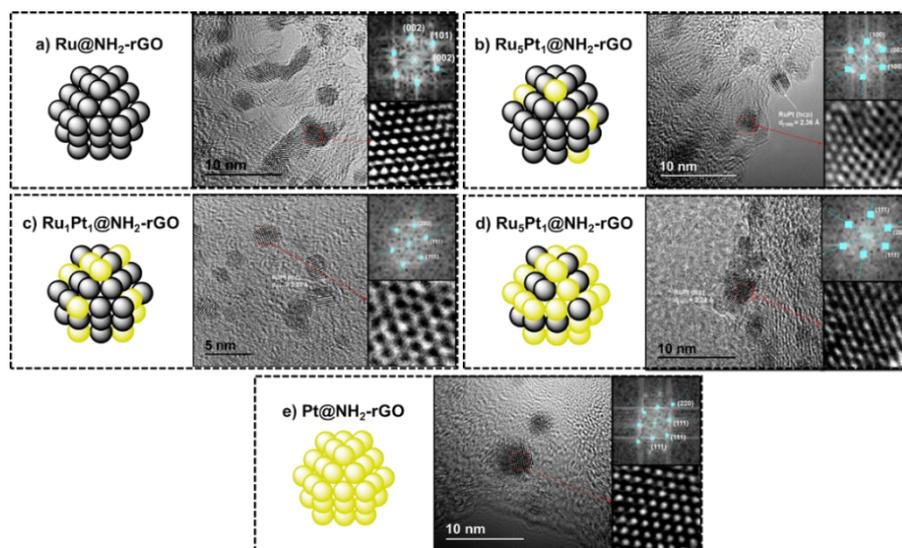


Figura 5.17. Imágenes HRTEM y análisis de Fourier de (a) Ru@NH₂-rGO, (b) Pt₁Ru₅@NH₂-rGO, (c) Pt₁Ru₁@NH₂-rGO, (d) Pt₅Ru₁@NH₂-rGO y (e) Pt@NH₂-rGO.

Estos sistemas bimetálicos también se estudiaron por espectroscopia Raman, tal y como se realizó previamente para el Ru@NH₂-rGO (ver **Figura 5.4**).⁶⁴ Los espectros Raman de los sistemas bimetálicos no mostraron ninguna diferencia significativa respecto al soporte NH₂-rGO (ver Anexos, **Figura 5.6A**).

Tabla 5.3. Comparación de las composiciones metálicas (% atómico y relaciones molares) de catalizadores bimetalicos determinadas por ICP-AES, XRF, EDX y XPS.

Catalizador	ICP-AES y XRF		EDX		XPS	
	Pt _x Ru _y (%at.)	Pt:Ru (relación molar)	Pt _x Ru _y (%at.)	Pt:Ru (relación molar)	Pt _x Ru _y (%at.)	Pt:Ru (relación molar)
Pt ₁ Ru ₅ /NH ₂ -rGO	Pt ₂₂ Ru ₇₈	1:4.7	Pt ₂₁ Ru ₇₉	1:4.7	Pt ₂₈ Ru ₇₂	1:4.3
Pt ₁ Ru ₁ /NH ₂ -rGO	Pt ₄₅ Ru ₅₅	1:1.1	Pt ₄₈ Ru ₅₂	1:1	Pt ₅₆ Ru ₄₄	1.1:1
Pt ₅ Ru ₁ /NH ₂ -rGO	Pt ₇₅ Ru ₂₅	4.5:1	Pt ₇₆ Ru ₂₄	4.6:1	Pt ₇₈ Ru ₂₂	4.7:1

La composición química del grafeno N-dopado fue previamente determinada por XPS (ver **Figura 5.5a**), mostrando que la mayor parte de los grupos nitrogenados presentes en el soporte son grupos amino y pirrólicos (-NH₂ y -NH) que actúan como centros básicos.⁵² A través de XPS, también se ha estudiado la composición metálica y el estado de oxidación de las MNPs bimetalicas antes y después de condiciones de reducción (180 °C bajo flujo de H₂ durante 5 h). La **Figura 5.18** muestra la región Ru 3p_{3/2} de los diferentes sistemas que contienen rutenio (**Ru@NH₂-rGO**, **Pt₁Ru₅@NH₂-rGO**, **Pt₁Ru₁@NH₂-rGO** y **Pt₅Ru₁@NH₂-rGO**), donde se observa una señal con una energía de enlace (BE) de aproximadamente 463 eV. La deconvolución de esta banda presenta dos contribuciones, una alrededor de 464 eV correspondiente al Ru(IV) de la capa de RuO₂ formada tras la exposición de las NPs al aire, y la otra sobre 462 eV característica del Ru(0).⁵³ Después de condiciones de reducción (**Figura 5.18**, derecha), en la señal de Ru 3p_{3/2} se puede observar claramente que la componente del Ru(0) a *ca.* 462 eV aumenta a expensas de la disminución de la de Ru(IV). De manera similar, la **Figura 5.19** muestra la región 4f antes y después de la reducción de los sistemas con Pt, **Pt@NH₂-rGO**, **Pt₁Ru₅@NH₂-rGO**, **Pt₁Ru₁@NH₂-rGO** y **Pt₅Ru₁@NH₂-rGO**. En esta zona observamos los picos asimétricos característicos del platino correspondientes a las señales Pt 4f_{7/2} y 4f_{5/2}, con energías de enlace entre 70 y 80 eV. Concretamente, en todos los espectros XPS, la banda Pt 4f_{7/2} está localizada sobre ~72 eV y su deconvolución muestra dos componentes. Una a *ca.* 71 eV, característica del Pt(0), y otra a *ca.* 73 eV

que se atribuye al Pt con carga parcialmente positiva, en parte debido a la presencia de óxidos de platino (PtO_x) en la superficie de la MNP.⁶⁵ De la misma manera que el Ru, pero en menor grado, después de condiciones de reducción una fracción de PtO_x se reduce de nuevo a $\text{Pt}(0)$. Los porcentajes exactos de $\text{Ru}(0)$, RuO_2 , $\text{Pt}(0)$ y PtO_x antes y después de condiciones reductoras se muestran en la **Tabla 5.4**. Por lo tanto, se puede concluir que bajo condiciones de reducción, muy similares a las utilizadas durante la catálisis ($130\text{ }^\circ\text{C}$ y 50 bar H_2), las MNPs bimetalicas están reducidas en su mayor parte a sus respectivos estados cerivalentes, que son las especies activas en reacciones de hidrogenación. Además, la composición metálica de la superficie de los sistemas bimetalicos también se determinó mediante XPS (**Tablas 5.3**), mostrando una composición atómica superficial cercana a la teórica.

Tabla 5.4. Estados de oxidación de **Ru@NH₂-rGO**, **Pt@NH₂-rGO** y **PtRu@NH₂-rGO** antes y después de condiciones de reducción obtenidos por XPS.

Catalizador	Antes de reducción (%)				Después de reducción (%)			
	Ru(0)	RuO ₂	Pt(0)	PtO _x	Ru(0)	RuO ₂	Pt(0)	PtO _x
Ru@NH₂-rGO	41	59	-	-	73	27	-	-
Pt₁Ru₅@NH₂-rGO	34	66	50	50	64	36	67	33
Pt₁Ru₁@NH₂-rGO	36	64	47	53	65	35	60	40
Pt₅Ru₁@NH₂-rGO	31	69	48	52	62	38	66	34
Pt@NH₂-rGO	-	-	47	53	-	-	63	37

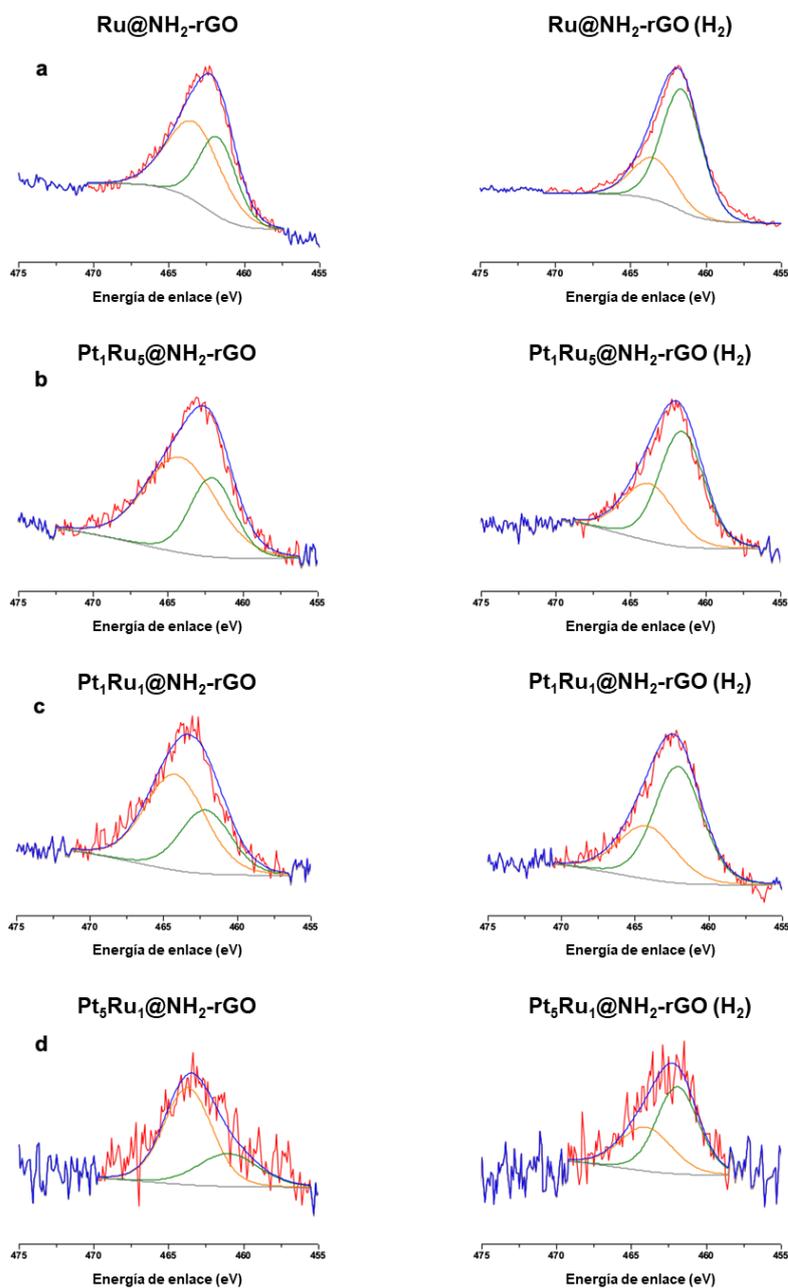


Figura 5.18. XPS del área Ru 3p_{3/2} de (a) Ru@NH₂-rGO, (b) Pt₁Ru₅@NH₂-rGO, (c) Pt₁Ru₁@NH₂-rGO y (d) Pt₅Ru₁@NH₂-rGO antes (izquierda) y después (derecha) de condiciones de reducción.

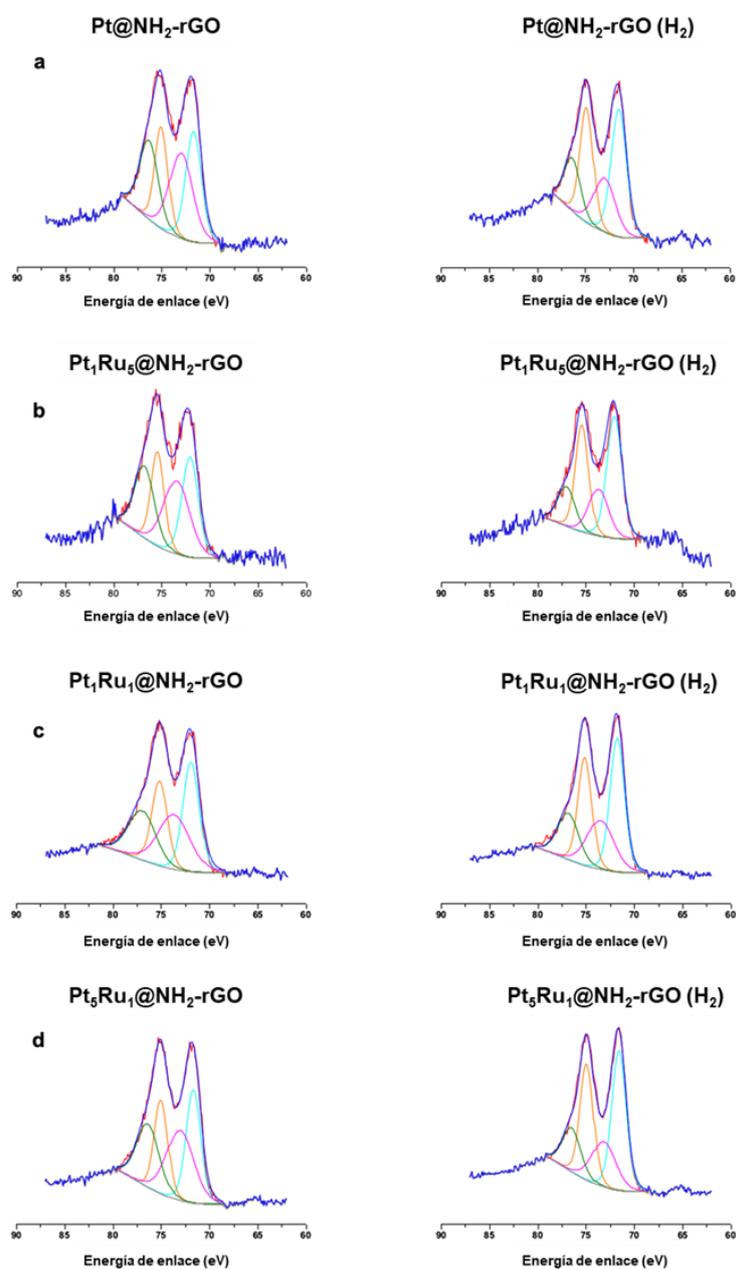


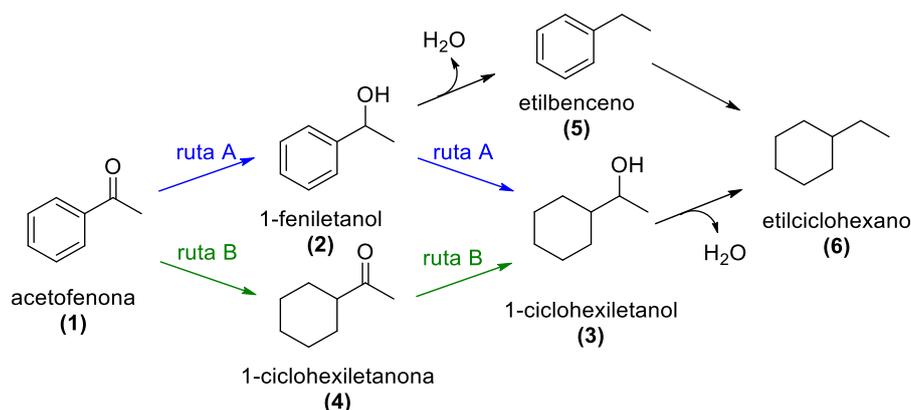
Figura 5.19. XPS del área Pt 4f de (a) Pt@NH₂-rGO, (b) Pt₁Ru₅@NH₂-rGO, (c) Pt₁Ru₁@NH₂-rGO y (d) Pt₅Ru₁@NH₂-rGO antes (izquierda) y después (derecha) de condiciones de reducción.

5.2.2.2 Estudios catalíticos de PtRu@NH₂-rGO

En primer lugar, se estudió la actividad y selectividad de los diferentes catalizadores sintetizados en la hidrogenación de la acetofenona (ver **Tabla 5.5** y **Figura 5.20**). Se eligió la reducción de esta molécula como reacción modelo, ya que la acetofenona tiene dos grupos funcionales potencialmente hidrogenables, la cetona y el anillo aromático. Esto nos permite comparar con facilidad la actividad y selectividad de los distintos catalizadores preparados. Como ya se ha mencionado anteriormente, la acetofenona (**1**) se puede reducir a 1-ciclohexiletanol (**4**) a través de dos rutas distintas (ver rutas A y B en el esquema de la parte superior de la **Tabla 5.5**).

En cuanto a los catalizadores monometálicos, se observó que para la hidrogenación de la acetofenona el Pt@NH₂-rGO es claramente menos activo que el Ru@NH₂-rGO. Después de 1 hora de reacción, el Ru@NH₂-rGO presenta una conversión del 92 %, mientras que la conversión con el Pt@NH₂-rGO es solo del 8 % (ver cinéticas **Figura 5.20a** y **e**). Esta tendencia se confirma a mayores tiempos de reacción. Después de 20 h de reacción, se alcanza una conversión completa cuando se utiliza el catalizador Ru@NH₂-rGO, mientras que con el Pt@NH₂-rGO solo se obtiene una conversión del 62.9 % (ver **Tabla 5.5**, entradas 1 y 5, respectivamente). Respecto a las selectividades de estos catalizadores, 1-ciclohexiletanol (**4**) es el producto mayoritario cuando se opera con Ru@NH₂-rGO (~ 91 % de selectividad después de 20 h de reacción), aunque también se detecta la formación de productos derivados de la hidrodesoxigenación (HDO, reacción secundaria), como son el etilbenceno (**5**) y etilciclohexano (**6**) (observándose incluso a tiempos cortos de reacción). Por otra parte, el Pt@NH₂-rGO es mucho más selectivo a la hidrogenación del grupo carbonilo, obteniéndose principalmente 1-feniletanol (**2**) a tiempos cortos y largos de reacción (> 95 % después de 20 h de reacción, ver **Tabla 5.5**, entrada 5).

Tabla 5.5. Hidrogenación de acetofenona utilizando **Ru@NH₂-rGO**, **Pt@NH₂-rGO**, **PtRu@NH₂-rGO**, **Pt₁Ru₅@rGO** y **Ru@NH₂-rGO/Bu₃Sn** como catalizadores.^a



Entrada	Catalizador	Conv. (%) ^b	Selectividad (%) ^b				
			2	3	4	5	6
1	Ru@NH₂-rGO	>99	0	1.7	90.6	0.1	7.6
2	Pt₁Ru₅@NH₂-rGO	>99	0.7	0.5	92.0	1.3	5.5
3	Pt₁Ru₁@NH₂-rGO	97.2	74.6	1.3	22.5	1.1	0.5
4	Pt₅Ru₁@NH₂-rGO	92.2	96.0	0.3	3.0	0.4	0.3
5	Pt@NH₂-rGO	62.9	95.4	0.4	3.5	0.3	0.4
6	Pt₅Ru₁@rGO	86.9	87.1	3.2	8.3	1.3	0.5
7	Ru@NH₂-rGO/Bu₃Sn	38.0	97.2	1.4	1.0	0.4	0.0

[a] Condiciones de reacción: acetofenona (0.5 mmol), 0.5 mol% catalizador (0.0025 mmol metal), THF (10 mL), H₂ (50 bar), 130 °C, 20 h.

[b] Conversiones y selectividades se determinan mediante GC utilizando dodecano como patrón interno y se confirman por GC-MS.

Por otro lado, los catalizadores bimetálicos presentan reactividades intermedias entre los sistemas monometálicos de Pt y Ru. En términos generales, cuanto mayor es la relación Pt/Ru, mayor es la selectividad hacia el 1-feniletanol (2), pero menor es su actividad. Después de 20 h, **Pt₅Ru₁@NH₂-rGO** presenta una mayor actividad en comparación con el catalizador monometálico **Pt@NH₂-rGO**, pero manteniendo su

selectividad (conversión del 92 % con un 96 % de selectividad hacia el 1-feniletanol) (Tabla 5.5, entrada 4). En concreto, este catalizador bimetalico es tan selectivo como el **Pt@NH₂-rGO** en la hidrogenación de la acetofenona a 1-feniletanol (**2**), pero mucho más activo. La presencia de una pequeña cantidad de rutenio potencia la actividad de las Pt NPs, pero manteniendo la selectividad del **Pt@NH₂-rGO**. La incorporación de un metal menos electronegativo, como es el rutenio, en las Pt NPs aumenta la densidad electrónica del platino, lo que conduce a la activación electrofílica del enlace C=O, y aumenta la actividad en la hidrogenación de grupos carbonilo. Al aumentar el contenido de Ru en el sistema, **Pt₁Ru₁@NH₂-rGO**, observamos como la velocidad inicial de la reacción aumenta, sin embargo, este aumento en la actividad viene acompañado de una pérdida de la selectividad (ver Figura 5.20c). De hecho, después de 20 h de reacción, la conversión es del 97.2 % con una selectividad al 1-feniletanol (**2**) del 74.6 % (Tabla 5.5, entrada 3). Esta tendencia se confirmó con el **Pt₁Ru₅@NH₂-rGO**, que presenta una mayor actividad que el **Pt₁Ru₁@NH₂-rGO**, pero una selectividad muy pobre al 1-feniletanol (**2**) (Figura 5.20b). De hecho, después de 20 h de reacción, el **Pt₁Ru₅@NH₂-rGO** alcanza conversión completa con una selectividad similar a la del catalizador monometálico **Ru@NH₂-rGO** (Tabla 5.5, entrada 1 y 2). En conjunto, los resultados obtenidos indican que es posible controlar la actividad y selectividad de nanopartículas bimetalicas de PtRu soportadas en grafeno N-dopado durante la hidrogenación de la acetofenona mediante la variación de su composición metálica.

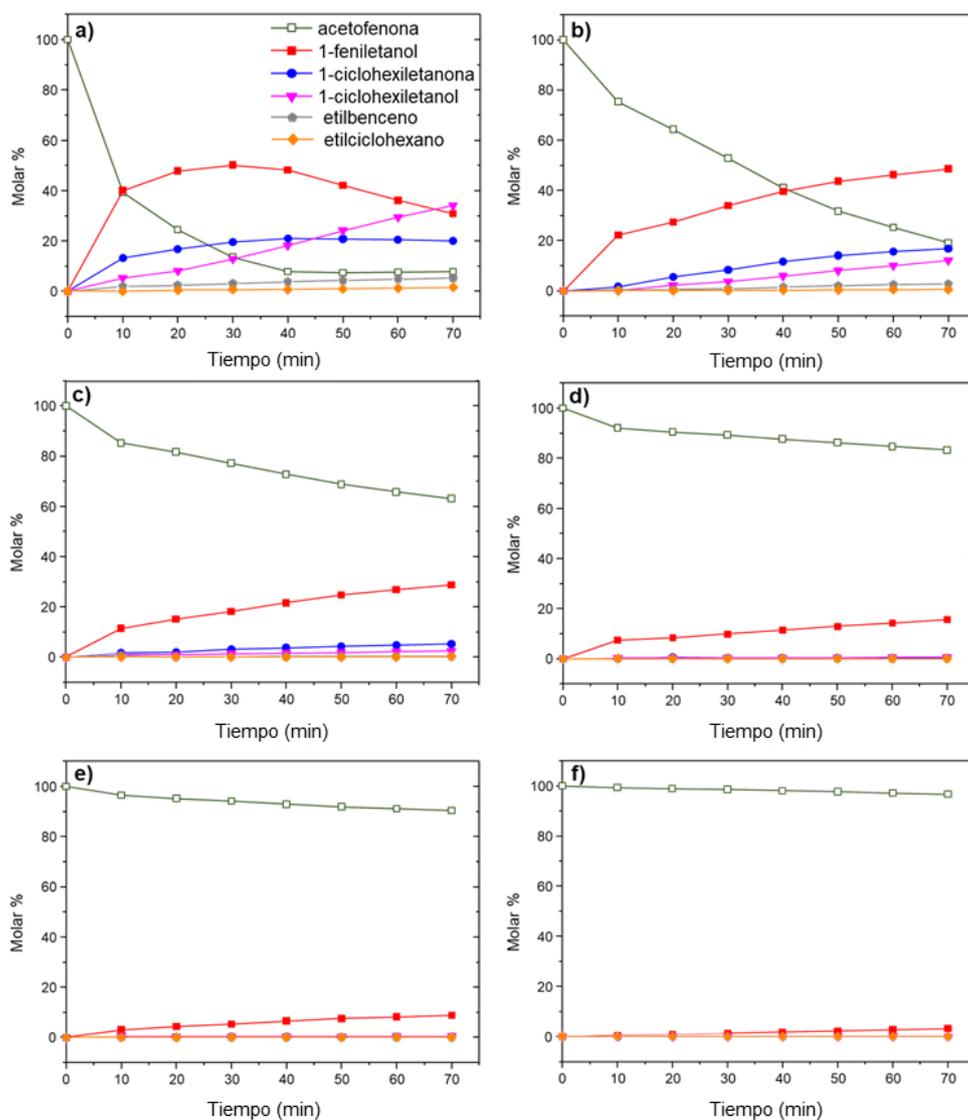


Figura 5.20. Cinéticas de la hidrogenación de la acetofenona utilizando (a) Ru@NH₂-rGO, (b) Pt₁Ru₅@NH₂-rGO, (c) Pt₁Ru₁@NH₂-rGO, (d) Pt₅Ru₁@NH₂-rGO, (e) Pt@NH₂-rGO y (f) Ru@NH₂-rGO/Bu₃Sn como catalizadores (130 °C, 50 bar H₂, 70 min).

Además, es interesante resaltar que la formación de alcoholes bencílicos mediante la hidrogenación selectiva de cetonas aromáticas normalmente se lleva a cabo mediante el uso de catalizadores homogéneos.⁶⁶ Ya que cuando se emplean catalizadores heterogéneos, normalmente se obtiene una mezcla de los productos **(2)**, **(3)** y **(4)**.^{67,68} Sin embargo, las MNPs inmovilizadas sobre soportes básicos han sido recientemente reportadas como catalizadores muy eficientes en reacciones de hidrogenación selectivas.^{60,69,70} Para confirmar el efecto del soporte en estos novedosos catalizadores bimetalicos, generamos MNP de Pt₅Ru₁ en óxido de grafeno reducido (rGO). La falta de átomos de N en el soporte del catalizador **Pt₅Ru₁@rGO** se vio reflejada en una pérdida de actividad y selectividad en comparación con el catalizador homólogo **Pt₅Ru₁@NH₂-rGO** (Tabla 5.5, entrada 4 y 6). Después de 20 h, el **Pt₅Ru₁@rGO** muestra una conversión del 86.9 % con una selectividad al 1-feniletanol **(2)** del 87.1 %. Además, se observa la formación de un 3% de 1-ciclohexiletanona **(3)**, 8 % de 1-ciclohexiletanol **(4)**, así como trazas de los productos derivados de la HDO **(5 y 6)**. Como la composición metálica y el tamaño de las MNPs (Figura 5.16f) del **Pt₅Ru₁@rGO** son muy parecidos al catalizador dopado con N (**Pt₅Ru₁@NH₂-rGO**), podemos suponer que el grafeno N-dopado mejora la actividad y selectividad del catalizador bimetalico en la hidrogenación del grupo carbonilo en cetonas aromáticas. Por tanto, la gran actividad y selectividad observada para el **Pt₅Ru₁@NH₂-rGO** se debe a la combinación de dos factores: i) la modificación electrónica del Pt por parte del Ru que favorece su interacción con el grupo carbonilo, y ii) el trabajo cooperativo entre la superficie metálica y los centros básicos del soporte para disociar heterolíticamente el H₂.

Como se mencionó en la introducción, otra forma eficiente de controlar la selectividad de las MNPs es a través de la funcionalización de su superficie con moléculas orgánicas o complejos moleculares.^{23,25,71} Sin embargo, esta modificación superficial suele ir acompañada de una pérdida de la actividad, debido a que en principio se bloquean parte de los sitios metálicos activos. Para comprobar esto, el **Ru@NH₂-rGO** se funcionalizó con 0.5 equivalentes de hidruro de tributilestano (**Ru@NH₂-**

rGO/Bu₃Sn, ver Anexos **Figura 5.7A**) y se usó como catalizador en la hidrogenación de acetofenona. La funcionalización con este complejo organometálico de estaño aumentó la selectividad del catalizador, pero disminuyó considerablemente su actividad (**Figura 5.20f**). Concretamente, tras 20 h la conversión fue solo del 38 % con una selectividad al 1-feniletanol (**2**) del 97 % (**Tabla 5.5**, entrada 7). Curiosamente, en el sistema bimetalico **Pt₅Ru₁@NH₂-rGO**, la actividad se ve mucho menos afectada (96 % de 1-fenietanol al 92 % de conversión; **Tabla 5.5**, entrada 4). Aunque la funcionalización con moléculas orgánicas es una buena estrategia, la gran pérdida de actividad que la acompaña hace que a priori los sistemas bimetalicos sean catalizadores más atractivos.

Siguiendo con el estudio catalítico, se comparó la reactividad del **Pt₅Ru₁@NH₂-rGO** con los catalizadores monometálicos de Pt y Ru en la hidrogenación de otros arenos funcionalizados como son el nitrobenzeno o el benzaldehído (**Tabla 5.6**). En general, se observa una tendencia similar a la observada con la acetofenona, siendo el **Ru@NH₂-rGO** el catalizador más activo, pero el menos selectivo. Por ejemplo, en la hidrogenación de nitrobenzeno (**Tabla 5.6**, entradas 7-9), el **Ru@NH₂-rGO** no solo alcanza la conversión completa del sustrato, sino que también muestra la mayor selectividad hacia el producto totalmente hidrogenado (55 % a ciclohexilamina, **9**). Por otro lado, el **Pt₅Ru₁@NH₂-rGO** y el **Pt@NH₂-rGO** presentan una reactividad similar, produciendo selectivamente la anilina (**8**) con conversiones completas. Al comparar la reactividad de estos sistemas catalíticos usando el benzaldehído como sustrato (**Tabla 5.6**, entradas 10-12), de nuevo el catalizador monometálico de Ru es el que presenta una mayor actividad, pero una menor selectividad. Después de 4 h, el **Ru@NH₂-rGO** muestra conversión completa con un 84 % de selectividad hacia el alcohol bencílico (**11**). Mientras que con el **Pt@NH₂-rGO**, la conversión es de solo el 67 % siendo completamente selectivo al alcohol aromático. Y como era de esperar, el **Pt₅Ru₁@NH₂-rGO** presenta una reactividad intermedia entre ambos catalizadores monometálicos, mostrando una gran actividad y selectividad hacia el alcohol bencílico (93 % conversión con una selectividad del 100 %).

Tabla 5.6. Hidrogenación de arenos funcionalizados utilizando **Ru@NH₂-rGO**, **Pt@NH₂-rGO** y **Pt₅Ru₁@NH₂-rGO** como catalizadores.

Entrada/Catalizador	Sustrato	Productos	Condiciones	Conv. (%) ^b	Selectividad (%) ^b	
7/Ru@NH₂-rGO			H ₂ (30 bar), 1 h, 100 °C	>99	8:9 = 45:55	
8/Pt₅Ru₁@NH₂-rGO				>99	8:9 = 95:5	
9/Pt@NH₂-rGO				>99	8:9 = 97:3	
10/Ru@NH₂-rGO			H ₂ (50 bar), 4 h, 130 °C	>99	10:11:12 = 84:9:7	
11/Pt₅Ru₁@NH₂-rGO					93	10:11:12 = 100:0:0
12/Pt@NH₂-rGO					67	10:11:12 = 100:0:0

[a] Condiciones de reacción: 0.5 mmol sustrato, 0.5 mol% cat. (0.0025 mmol metal), THF (10 mL).

[b] Conversiones y selectividades se determinan mediante GC utilizando dodecano como patrón interno y se confirman por GC-MS.

Debido al gran potencial del **Pt₅Ru₁@NH₂-rGO** para reacciones de hidrogenación, también se estudió la reducción del 5-hidroximetilfurfural (HMF), una molécula plataforma derivada de la biomasa.⁷² La hidrogenación selectiva del grupo formilo para producir el 2,5-bis(hidroximetil)furano (BHMF) es de gran interés ya que es una materia prima de origen biológico con alto potencial industrial.⁷³⁻⁷⁵ En cualquier caso, a partir de la reducción catalítica de HMF, se pueden obtener una gran variedad de productos como se puede observar en la **Figura 5.21a**.⁷⁶ Los productos de hidrogenación son principalmente el BHMF y el 2,5-bis(hidroximetil)tetrahydrofuran (BHMTHF), dependiendo de si solo se reduce el grupo aldehído o se hidrogena también el anillo aromático. Además, durante la catálisis también se pueden formar productos derivados de la HDO, como son el 5-metilfurfural (5-MF), el 2-hidroximetil-5-metilfuran (MFA) o el 2-hidroximetil-5-metiltetrahydrofuran (MTHFA). Comparando los resultados obtenidos con los diferentes catalizadores después de 4 h de reacción (**Figuras 5.21b-d**), se puede observar que aunque el **Ru@NH₂-rGO** es el catalizador más activo (96 % de conversión), el **Pt₅Ru₁@NH₂-rGO** muestra una actividad similar, pero con una

selectividad superior al BHMf (87 % de selectividad con un 93 % de conversión). Por su parte, el **Ru@NH₂-rGO** muestra un 78 % de selectividad al BHMf, formando también BHMTHf (18 %) y MFA (4 %). Por otro lado, el catalizador monometálico **Pt@NH₂-rGO** es claramente el menos activo, pero más selectivo (94 % de selectividad hacia el BHMf con un 83 % de conversión). Nuevamente, podemos concluir que el sistema bimetalico **Pt₅Ru₁@NH₂-rGO** es casi tan activo como el **Ru@NH₂-rGO**, pero manteniendo la alta selectividad del catalizador monometálico de Pt. La incorporación de pequeñas cantidades de Ru a las Pt NPs soportadas en grafeno N-dopado aumenta considerablemente la actividad del Pt, conservando su gran selectividad en la hidrogenación de grupos carbonilos.

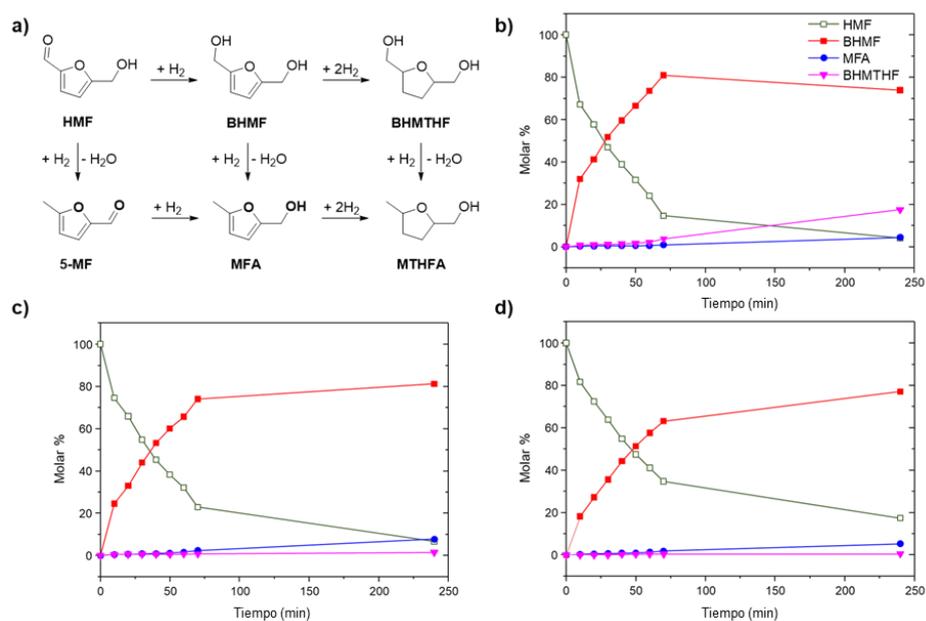


Figura 5.21. (a) Transformación catalítica en la hidrogenación del 5-hidroximetilfurfural (HMF) utilizando como catalizadores (b) **Ru@NH₂-rGO**, (c) **Pt₅Ru₁@NH₂-rGO** y (d) **Pt@NH₂-rGO**. Condiciones de reacción: HMF (0.5 mmol), 0.5 mol% cat. (0.0025 mmol metal), THF (10 mL), H₂ (50 bar), 130 °C, 4 h.

Con el objetivo de investigar la estabilidad del catalizador $\text{Pt}_5\text{Ru}_1@\text{NH}_2\text{-rGO}$, se llevaron a cabo una serie de experimentos. Primero, este sistema bimetalico fue analizado por TEM y HRTEM después de ser usado como catalizador en la hidrogenación de acetofenona. Las imágenes TEM revelaron MNPs con una distribución de tamaño y dispersión similares a las del catalizador antes de someterse a las condiciones catalíticas (2.3 ± 0.7 nm; ver **Figura 5.22a-c**). Por otro lado, las imágenes TEM del catalizador análogo soportado en el rGO sin dopar ($\text{Pt}_5\text{Ru}_1@\text{rGO}$) después de la catálisis, mostraron MNPs con un tamaño bastante mayor (5.8 ± 1.2 nm, ver **Figura 5.22d-f**) y una cantidad considerable de aglomerados. Esto demuestra la gran eficacia del grafeno dopado con N para estabilizar MNPs y así evitar su sinterización y aglomeración bajo condiciones de reacción (130 °C y 50 bar H_2). El análisis HRTEM confirmó que las nanopartículas del $\text{Pt}_5\text{Ru}_1@\text{NH}_2\text{-rGO}$ después de la catálisis aún mantenían su cristalinidad, presentando una estructura cristalina fcc con una distancia interplanar de 2.28 Å, que corresponde al plano (111) (ver Anexos, **Figura 5.8A**).

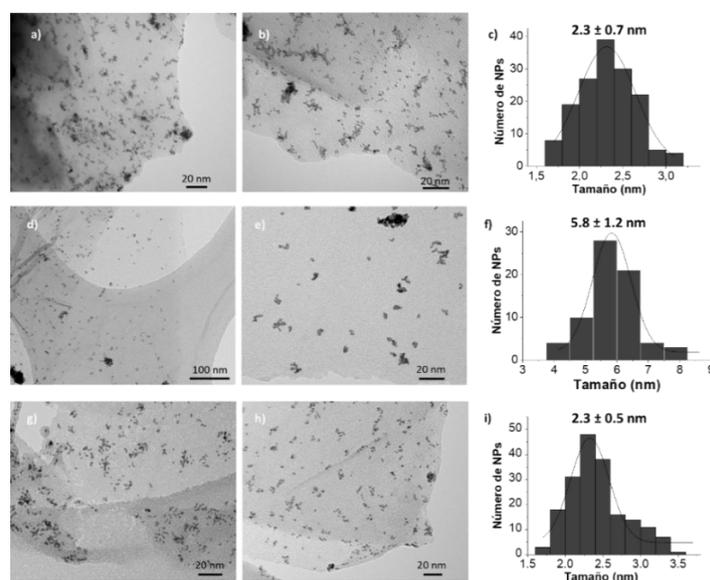


Figura 5.22. Imágenes TEM e histogramas de distribución de tamaño de (a-c) $\text{Pt}_5\text{Ru}_1@\text{NH}_2\text{-rGO}$ y (d-f) $\text{Pt}_5\text{Ru}_1@\text{rGO}$ después de catálisis con acetofenona; y (g-i) $\text{Pt}_5\text{Ru}_1@\text{NH}_2\text{-rGO}$ después del experimento de adición múltiple.

Para estudiar la reusabilidad del $\text{Pt}_5\text{Ru}_1@\text{NH}_2\text{-rGO}$, se llevó a cabo un experimento de adición múltiple. Concretamente, la hidrogenación de nitrobenzono se realizó de manera múltiple usando $\text{Pt}_5\text{Ru}_1@\text{NH}_2\text{-rGO}$ como catalizador, observándose que después de siete adiciones consecutivas la actividad y selectividad del $\text{Pt}_5\text{Ru}_1@\text{NH}_2\text{-rGO}$ se mantiene constante (Figura 5.23a). Este resultado confirma la reusabilidad y estabilidad del catalizador con el tiempo en condiciones catalíticas. El análisis TEM del $\text{Pt}_5\text{Ru}_1@\text{NH}_2\text{-rGO}$ después del experimento de adición múltiple no mostró diferencias significativas en el tamaño y dispersión de las nanopartículas (ver Figura 5.22g-i), lo que confirma la gran estabilidad de este catalizador. Para probar la heterogeneidad del $\text{Pt}_5\text{Ru}_1@\text{NH}_2\text{-rGO}$, se llevó a cabo una prueba de filtración en caliente durante la reacción de hidrogenación de HMF (130 °C y 50 bar H_2 en 10 mL de THF). Después de 50 min de reacción, se eliminó el $\text{Pt}_5\text{Ru}_1@\text{NH}_2\text{-rGO}$ mediante una filtración en caliente y se cargó el reactor con la disolución filtrada. Después de 4 h a 130 °C y 50 bar H_2 , no se observa ningún cambio en la conversión; permaneciendo en un 63 %, mientras que en presencia del catalizador se obtiene una conversión del 94 % (Figura 5.23b). Este resultado, junto con la ausencia de lixiviación de metales de la disolución filtrada observada por ICP, confirman la heterogeneidad del catalizador.

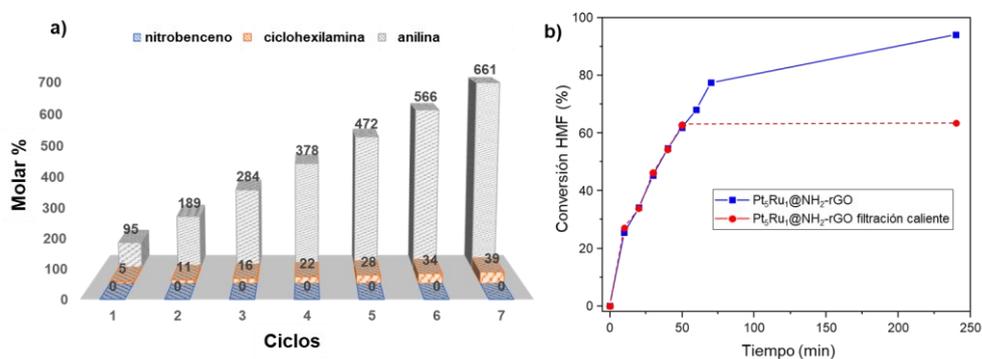


Figura 5.23. (a) Experimento de adición múltiple usando la hidrogenación de nitrobenzono catalizada por $\text{Pt}_5\text{Ru}_1@\text{NH}_2\text{-rGO}$ (hidrogenación de nitrobenzono, 100 °C, 30 bar H_2 , THF). (b) Cinética de la hidrogenación del HMF en presencia de $\text{Pt}_5\text{Ru}_1@\text{rGO}$ (rojo) y con la filtración en caliente a los 50 min (azul) (hidrogenación HMF, 130 °C, 50 bar H_2 , THF).

5.3 Conclusiones

En el presente capítulo de tesis se han sintetizado una serie de MNPs soportadas en un óxido de grafeno reducido dopado con átomos de nitrógeno (NH₂-rGO) mediante la aproximación organometálica. En la primera parte del capítulo se han presentado Ru NPs soportadas en N-dopado (**Ru@NH₂-rGO**) para la reducción de ácidos grasos. En esta primera parte, se ha observado como la presencia de átomos de N en el material grafénico no solo facilita la generación de Ru NPs de pequeño tamaño, monodispersas y bien distribuidas, sino que también aumentan su estabilidad bajo condiciones de reacción severas. Si comparamos con el material sin dopar, el óxido de grafeno reducido (rGO), las Ru NPs generadas en rGO (**Ru@rGO**) son de mayor tamaño y muestran una peor distribución por el soporte. También se ha observado que para una correcta formación de Ru NPs se requiere que la superficie del grafeno esté reducida, no siendo posible generar Ru NPs en óxido de grafeno (GO) mediante la aproximación organometálica. El **Ru@NH₂-rGO** fue completamente caracterizado mediante TEM, HRTEM, XRD, RAMAN, XPS y ¹⁵N-MAS-NMR, observándose que los átomos de nitrógeno del grafeno se encuentran en su mayor parte formando grupos amino y pirrólicos (-NH₂ y -NH). De acuerdo con los resultados catalíticos se percibe una clara influencia del soporte sobre la actividad y selectividad en la hidrogenación del ácido palmítico a 1-hexadecanol. De hecho, el **Ru@NH₂-rGO** ha demostrado ser el catalizador monometálico de rutenio más activo y selectivo reportado hasta la fecha para la hidrogenación de ácidos grasos (99 % conversión y 93 % selectivo al alcohol alifático). En concreto, el NH₂-rGO no solo estabiliza las Ru NPs, sino que también participa activamente en la catálisis. Esto se debe en gran parte a la presencia de centros básicos del soporte (-NH₂ y -NH) próximos a los sitios activos del metal, que mediante un trabajo cooperativo son capaces de disociar el hidrógeno de forma heterolítica y aumentan su selectividad hacia la reducción de enlaces polares como el C=O. Por todo esto, la mayor actividad de **Ru@NH₂-rGO** se debe a la existencia de dos sitios activos diferentes (A y B), los cuales operan al mismo tiempo mediante un mecanismo dual que disocia el H₂

heterolítica y homolíticamente a la vez. En cambio, cuando se utiliza el **Ru@rGO** como catalizador, el mecanismo predominante es el homolítico, lo que explica su menor actividad. Además, la utilización del grafeno N-dopado ha demostrado tener un papel fundamental en la estabilidad del sistema catalítico, lo que permitió su reutilización hasta cuatro veces sin pérdida significativa de la actividad.

En la segunda parte de este capítulo, se han sintetizado una serie de NPs bimetálicas de PtRu con diferentes composiciones atómicas (5:1, 1:1 y 1:5), utilizando como soporte el mismo grafeno N-dopado (**NH₂-rGO**) y la aproximación organometálica como ruta sintética. En concreto, la generación de las PtRu NPs se realizó mediante la descomposición conjunta de dos precursores organometálicos con velocidades de descomposición similares, **Pt(NBE)₃** y **Ru(COD)(COT)**, lo que permitió la obtención de nanopartículas bimetálicas de PtRu de tipo aleación. Estas NPs bimetálicas soportadas (**Pt₅Ru₁@NH₂-rGO**, **Pt₁Ru₁@NH₂-rGO** y **Pt₁Ru₅@NH₂-rGO**), junto con sus homólogos monometálicos (**Ru@NH₂-rGO** y **Pt@NH₂-rGO**), se caracterizaron mediante TEM, HRTEM, STEM-EDX, RAMAN y XPS, observándose diferentes composiciones superficiales dependiendo de la relación Pt/Ru utilizada durante la síntesis. Interesantemente, tanto la actividad como la selectividad de estas nanopartículas bimetálicas de PtRu dependen en gran medida de su composición metálica y del tipo soporte grafénico. Para evaluar la actividad y selectividad de los sistemas catalíticos preparados, se usó como reacción modelo la hidrogenación de acetofenona. Mientras que las NPs monometálicas de **Ru@NH₂-rGO** mostraron una elevada conversión al producto totalmente hidrogenado (1-ciclohexiletanol), el **Pt@NH₂-rGO** presentó una gran selectividad hacia el 1-feniletanol, pero con una actividad mucho menor. Entre ambos podemos encontrar la reactividad de las NPs bimetálicas, donde se observó que cuanto mayor es la relación Pt/Ru, mayor es la selectividad hacia la hidrogenación del grupo carbonilo, siendo el **Pt₅Ru₁@NH₂-rGO** el catalizador más interesante ya que es tan selectivo como el monometálico de Pt al 1-feniletanol, pero mucho más activo. La gran actividad y selectividad del **Pt₅Ru₁@NH₂-rGO** se debe principalmente a dos

factores: i) la modificación de densidad electrónica del Pt por parte del Ru que favorece la interacción con los grupos C=O, y ii) el trabajo cooperativo entre centros básicos del soporte y los sitios activos del metal, lo que permiten la disociación del H₂ de forma heterolítica aumentando la selectividad hacia la hidrogenación de grupos polares, como los carbonilos. La reactividad de este catalizador bimetalico, **Pt₅Ru₁@NH₂-rGO**, también se investigó en la hidrogenación de otros sustratos de interés como son el nitrobenzono y benzaldehído, así como en la hidrogenación de un derivado de la biomasa como es el 5-hidroximetilfurfural (HMF), demostrando que es posible controlar la actividad/selectividad de las PtRu NPs ajustando su composición metálica. Finalmente, se estudió la reusabilidad y estabilidad del sistema **Pt₅Ru₁@NH₂-rGO** mediante experimentos de adición múltiple y filtración en caliente, demostrando ser un catalizador muy estable.

La gran actividad, selectividad y estabilidad de estos sistemas catalíticos, gracias en gran medida al soporte utilizado (NH₂-rGO), los convierte en candidatos muy interesantes para futuras catálisis selectivas.

5.4 Parte Experimental

La mayoría de las operaciones químicas se han llevado a cabo en condiciones de atmósfera inerte utilizando matraces Schlenk, reactores de tipo Fischer-Porter y caja seca. Los disolventes utilizados han sido purificados antes de su uso; THF (Sigma Aldrich) por destilación en atmósfera de argón mediante filtración en la columna de un sistema de purificación (SPS de *solvent purification system*) y el 1,4-dioxano (Sigma Aldrich) se almacenó sobre tamices moleculares bajo argón. El Pt(NBE)₃ y Ru(COD)(COT) se adquirieron de Nanomeps (Toulouse, Francia). Los sustratos utilizados en las reacciones de hidrogenación, como el ácido palmítico (99 %), 1-hexadecanol (99 %), acetofenona (99 %), 1-feniletanol (98 %), 1-ciclohexiletanol (97 %), etilbenzono (99 %), etilciclohexano (99 %), nitrobenzono (99 %), benzaldehído (>99 %), 5-hidroximetilfurfural (99 %) y dodecano (99 %) se obtuvieron de Sigma Aldrich.

Todos los reactivos se utilizaron sin purificación previa, a excepción del HMF que se purificó por filtración con una mezcla equimolar de sílice:alúmina, que posteriormente se almacenó bajo refrigeración.

5.4.1 Síntesis de grafenos

Óxido de grafeno (GO). El GO se obtuvo por el método de Hummers modificado.^{77,78} La oxidación del grafito (2 g) se logra mezclando NaNO_3 , H_2SO_4 y H_2O_2 a una temperatura controlada. Al final de la reacción, y después de lavar el producto con HCl y H_2O destilada (1:10, 37 vol%) hasta pH 7, el sólido se suspende en agua y se somete a ultrasonido. Después la suspensión se centrifuga primero a 4000 rpm durante 4 h (para eliminar el sólido depositado) y luego se vuelve a centrifugar a 15000 rpm durante 1 h. El sólido resultante se seca a 60 °C, obteniéndose 3-4 g de un material marrón oscuro identificado como GO. Análisis elemental: C = 48.2 %, S = 1.6 %, H = 2.2 %, N = 0.06 %. XRD: $2\theta = 11.5^\circ$ asignado al plano (001) y corresponde a una separación entre láminas de grafeno de $d = 7.64 \text{ \AA}$. IR (pellet de KBr, cm^{-1}) = 3600-2400 cm^{-1} (v estiramiento O-H), 1733-1700 cm^{-1} (v C=O), 1612-1630 cm^{-1} (v H_2O), 1060 cm^{-1} (v CO), 1384 cm^{-1} (v flexión O-H), 1270 cm^{-1} (v O-H fenólico).

Óxido de grafeno reducido (rGO). El rGO se obtuvo por un proceso de exfoliación/reducción térmica a baja temperatura del GO. El GO se introdujo en un reactor de cuarzo y luego se calentó a 400 °C durante 15 min en atmósfera de N_2 (5 °C/min). Después de eso, el reactor se enfrió a temperatura ambiente en atmósfera de N_2 durante casi 2 h. Análisis elemental: C = 83.6 %, H = 0.5 %, S = 0.14 %.

Óxido de grafeno reducido N-dopado (NH_2 -rGO). El NH_2 -rGO se obtuvo siguiendo un método sintético reportado previamente.⁵² Para ello, se dispersaron 100 mg de GO (preparado por el método de Hummers modificado)^{77,78} en 40 mL de etilenglicol con la ayuda de un ultrasonidos (3 h). Después, se añadió 1 mL de NH_4OH (25 %) a la dispersión (marrón oscuro), que posteriormente se transfirió a un autoclave revestido de

teflón y se calentó a 175 °C durante 16 h. Finalmente, el precipitado se filtró, se lavó con agua destilada a pH 7 y se secó a 60 °C durante 24 h. Análisis elemental: C = 75.43 %, N = 7.91 %, H = 1.69 %. XRD: grafeno reducido. IR (pellet de KBr, cm^{-1}): 1580 cm^{-1} (v N-H) y 1020 cm^{-1} (v C-N).

Óxido de grafeno reducido ^{15}N -dopado ($^{15}\text{NH}_2\text{-rGO}$). Se preparó siguiendo el mismo procedimiento descrito anteriormente, pero utilizando $^{15}\text{NH}_3$ como promotor de los átomos de nitrógeno marcados.

$\text{NH}_2\text{-rGO}$ (5 wt% N). Se obtuvo $\text{NH}_2\text{-rGO}$ al 5 wt% por el mismo método sintético empleado anteriormente, pero utilizando 0.5 mL de NH_4OH (25 %). Análisis elemental: C = 74.77 %, N = 5.24 %, H = 1.49 %.

5.4.2 Síntesis de los catalizadores monometálicos

$\text{Ru@NH}_2\text{-rGO}$ y $\text{Ru@}^{15}\text{NH}_2\text{-rGO}$. En un matraz Schlenk se disolvió con 3 mL THF el $\text{Ru}(\text{COD})(\text{COT})$ (10 mg, 0.032 mmol). Posteriormente, la disolución se añadió a un reactor Fischer-Porter de 250 mL cargado previamente con una suspensión de $\text{NH}_2\text{-rGO}$ (100 mg) en 50 mL de THF (previamente desgasificado), y se sometió a ultrasonidos durante 90 min. Luego se presurizó el Fischer-Porter con 3 bar H_2 mientras se agitaba vigorosamente. Se continuó con la agitación durante 20 horas a temperatura ambiente. Posteriormente, se liberó la presión de H_2 remanente y el **$\text{Ru@NH}_2\text{-rGO}$** se filtró con un filtro de poliamida (Whatman®, 47 mm x 0.45 μm) y se lavó con THF (100 mL). El precipitado negro resultante se secó durante la noche a 60 °C. El tamaño de las NP se midió por TEM en una muestra que contenía al menos 100 nanopartículas, lo que proporcionó un valor medio de 1.5 ± 0.2 nm para el **$\text{Ru@NH}_2\text{-rGO}$** y de 1.4 ± 0.3 nm para el **$\text{Ru@}^{15}\text{NH}_2\text{-rGO}$** . ICP dio el siguiente contenido metálico de Ru: 2.5 wt% para el **$\text{Ru@NH}_2\text{-rGO}$** , 2.4 wt% para el **$\text{Ru@NH}_2\text{-rGO}$ (5 wt% N)** y 2.6 wt% para el **$\text{Ru@}^{15}\text{NH}_2\text{-rGO}$** .

Ru@rGO. Se ha seguido el mismo procedimiento que se ha descrito anteriormente para el **Ru@NH₂-rGO**, con la diferencia que el soporte utilizado fue el rGO (100 mg). El tamaño de las nanopartículas se midió por TEM, analizando una muestra del catalizador con al menos 100 nanopartículas, obteniendo un valor medio de 2.0 ± 0.8 nm. El contenido metálico se cuantificó por ICP, dando un contenido de Ru experimental de 2.4 wt%.

Pt@NH₂-rGO. Se ha seguido el mismo procedimiento que se ha descrito anteriormente para el **Ru@NH₂-rGO**, con la diferencia que el precursor organometálico utilizado fue el Pt(NBE)₃ (8 mg, 0.017 mmol). El tamaño de las nanopartículas se midió por TEM, analizando una muestra del catalizador con al menos 100 nanopartículas, obteniendo un valor medio de 2.1 ± 0.4 nm. El contenido metálico se cuantificó por XRF, dando un contenido de Pt experimental de 2.4 wt%.

5.4.3 Síntesis de los catalizadores bimetalicos

Pt₁Ru₅@NH₂-rGO. Un reactor Fischer-Porter se cargó con NH₂-rGO (100 mg) y se dispersó en 50 mL de THF anhidro y desoxigenado utilizando el ultrasonidos. Luego, se añadieron 2 mg Pt(NBE)₃ (0.0042 mmol) y 5 mg de Ru(COD)(COT) (0.016 mmol) a un matraz Schlenk en caja seca y se disolvieron en 3 mL de THF. La disolución se transfirió vía cánula al Fischer-Porter y la mezcla resultante se presurizó con 3 bar H₂. Después de 20 h bajo agitación vigorosa, se liberó la presión de hidrógeno y el sólido resultante, **Pt₁Ru₅@NH₂-rGO**, se filtró a vacío utilizando una membrana de poliamida (Whatman®, 47 mm x 0.45 µm) y se lavó con THF (100 mL). Finalmente, el **Pt₁Ru₅@NH₂-rGO** se secó a 60 °C durante 24 h. El tamaño de las nanopartículas ha sido medido por TEM, analizando una muestra del catalizador que contenía al menos 100 nanopartículas, lo que dio un valor medio de 1.6 ± 0.4 nm. El contenido metálico ha sido cuantificado por ICP y XRF, dando un valor experimental de 1.7 wt% Ru y 0.7 wt% Pt.

Pt₁Ru₁@NH₂-rGO. Se siguió el mismo procedimiento descrito anteriormente para el **Pt₁Ru₅@NH₂-rGO**, con la diferencia de que se añadieron 5 mg Pt(NBE)₃ (0.010 mmol) y 3 mg Ru(COD)(COT) (0.010 mmol). El tamaño de las nanopartículas se midió por TEM, analizando una muestra del catalizador con al menos 100 partículas, obteniendo un valor medio de 1.7 ± 0.3 nm. El contenido metálico ha sido cuantificado por ICP y XRF, dando un valor experimental de 0.9 wt% Ru y 1.9 wt% Pt.

Pt₅Ru₁@NH₂-rGO. Se siguió el mismo procedimiento descrito anteriormente para el **Pt₁Ru₅@NH₂-rGO**, con la diferencia de que se añadieron 7 mg Pt(NBE)₃ (0.015 mmol) y 1 mg Ru(COD)(COT) (0.0032 mmol). El tamaño de las nanopartículas se midió por TEM, analizando una muestra del catalizador con al menos 100 partículas, obteniendo un valor medio de 1.9 ± 0.3 nm. El contenido metálico ha sido cuantificado por ICP y XRF, dando un valor experimental de 0.3 wt% Ru y 2.6 wt% Pt.

Pt₅Ru₁@rGO. Se siguió el mismo procedimiento descrito anteriormente para el **Pt₅Ru₁@NH₂-rGO**, con la diferencia de que ahora usamos rGO como soporte. El tamaño de las nanopartículas se midió por TEM, analizando una muestra del catalizador con al menos 100 partículas, obteniendo un valor medio de 2.5 ± 0.5 nm. El contenido metálico ha sido cuantificado por ICP y XRF, dando un valor experimental de 0.4 wt% Ru y 2.5 wt% Pt.

Ru@NH₂-rGO/Bu₃Sn. Se siguió el mismo procedimiento descrito anteriormente para el **Ru@NH₂-rGO**, con la diferencia de que se agregaron 0.5 equivalentes de hidruro de tributilestano (Bu₃SnH, 8.5 μ L, 0.032 mmol). El tamaño de las nanopartículas se midió por TEM, analizando una muestra del catalizador con al menos 100 partículas, obteniendo un valor medio de 1.5 ± 0.3 nm. El contenido metálico ha sido cuantificado por ICP y XRF, dando un valor experimental de 2.6 wt% Ru.

5.4.4 Reacciones de hidrogenación

En la hidrogenación de todos los sustratos mencionados en el presente capítulo de tesis haciendo uso de los catalizadores monometálicos (**Ru@NH₂-rGO** y **Pt@NH₂-rGO**) y bimetálicos (**Pt₁Ru₅@NH₂-rGO**, **Pt₁Ru₁@NH₂-rGO** y **Pt₅Ru₁@NH₂-rGO**), se utilizó un autoclave *engineer* de 25 mL equipado con un agitador mecánico (750 rpm).

En un experimento típico de hidrogenación de ácido palmítico, se dispersan 25 mg del catalizador (~0.075 mmol Ru), normalmente **Ru@NH₂-rGO**, en un vial con 10 mL de 1,4-dioxano y se somete a ultrasonidos durante 90 min. Después, se añaden al vial 38.4 mg (0.15 mmol) de ácido palmítico y 0.15 mL de H₂O. Luego se transfiere la mezcla al reactor y se purga tres veces con H₂, y finalmente se carga a 65 bar de H₂. A continuación se calienta el reactor a 210 °C, alcanzando una presión final de 100 bar. Después de conservar el reactor en estas condiciones durante 22 h, se detiene la calefacción y se deja que el reactor se enfríe hasta temperatura ambiente. Luego, se detiene la agitación mecánica y se elimina la presión de H₂ resultante. Finalmente, el catalizador se separa por filtración y los productos de la mezcla de reacción se analizan por GC usando dodecano como patrón interno. El GC utilizado es un Agilent 7890A con detector de ionización de llama y columna biodiésel (10 m x 320 μm x 0.1 μm).

La hidrogenación de acetofenona, nitrobeneno, benzaldehído y HMF llevada a cabo con los catalizadores mono y bimetálicos, se realiza de forma que la relación molar sea de un 0.5 mol% (0.0025 mol metal). La masa exacta de los catalizadores agregados se muestra a continuación:

Catalizador	Masa (mg)
Ru@NH₂-rGO	10
Pt₁Ru₅@NH₂-rGO	12
Pt₁Ru₁@NH₂-rGO	15
Pt₅Ru₁@NH₂-rGO	18
Pt@NH₂-rGO	20

La cantidad de catalizador determinada en cada caso se dispersa en 10 mL de THF sometido a ultrasonidos durante 90 min. Luego se transfiere la mezcla al reactor y se purga tres veces con hidrógeno, y finalmente se carga hasta 35 bar H₂. Luego se calienta el reactor a 150 °C, alcanzando una presión final de 50 bar. El catalizador se mantiene en estas condiciones durante dos horas, para asegurar la reducción y activación del metal. Antes de introducir el sustrato (0.5 mmol) con ayuda de una jeringa Hamilton de 250 µL, se enfría el reactor a la temperatura deseada (100 o 130 °C) para llevar a cabo la reacción. Después de mantener la reacción durante el tiempo requerido, paramos la calefacción y se deja enfriar hasta temperatura ambiente. Luego se detiene la agitación mecánica y se elimina la presión de H₂ resultante. Finalmente, el catalizador se separa por filtración y los productos de la mezcla de reacción se analizan por GC utilizando dodecano como patrón interno. El GC utilizado es un Agilent 7890A con detector de ionización de llama y columna HP-5, a excepción del utilizado para determinar el HMF y sus derivados hidrogenados que se analizan en un Varían CP-3800 con una columna Carbowax.

5.4.5 Experimentos cinéticos

Para los experimentos cinéticos, el autoclave se carga, presuriza y calienta a las condiciones de reacción requeridas y se toman alícuotas de 100 µL del medio de reacción diluyendo a un volumen final de 1 mL con THF y se analizan por GC, utilizando dodecano como patrón interno.

5.4.6 Experimentos de reciclabilidad

En los experimentos de reciclaje del **Ru@NH₂-rGO** con ácido palmítico, el catalizador se separa de la mezcla de reacción mediante filtración a través de una membrana de poliamida (Whatman®, 47 mm x 0.45 µm) y se lava con hexano (3 x 10 mL). El **Ru@NH₂-rGO** filtrado se redispersa en 10 mL de 1,4-dioxano con la ayuda de un ultrasonidos. Después de la adición de 38.4 mg (0.15 mmol) de ácido palmítico y 0.15

mL de H₂O, el reactor se carga, presuriza y calienta a las mismas condiciones utilizadas en un experimento típico explicado anteriormente.

Para estudiar la estabilidad y reciclabilidad del **Pt₅Ru₁@NH₂-rGO** se realizó un experimento de adición múltiple. Para ello, el autoclave se carga, presuriza y calienta a las condiciones de trabajo requeridas para la hidrogenación de nitrobenzeno (100 °C, 30 bar H₂, 10 mL THF). Cada hora, se toma una alícuota del medio de reacción y se añade nuevo material de partida (es decir, 0.5 mmol nitrobenzeno) al reactor. Las alícuotas fueron analizadas por GC, utilizando dodecano como patrón interno. La actividad y selectividad se mantuvieron constantes durante 7 ciclos catalíticos confirmando la estabilidad del catalizador.

5.4.7 Experimento de filtrado en caliente

La heterogeneidad del catalizador **Pt₅Ru₁@NH₂-rGO** se investigó mediante filtración en caliente. Para la realización de este experimento, el autoclave *engineer* se carga, presuriza y calienta a las condiciones de reacción requeridas para la hidrogenación de HMF (130 °C, 50 bar H₂, 10 mL THF). Después de 50 min de reacción, se filtra el catalizador **Pt₅Ru₁@NH₂-rGO** y se carga, presuriza y calienta de nuevo el reactor con la disolución filtrada a las mismas condiciones de trabajo. Después, la conversión de HMF se determina a las 4 h de reacción y se compara con la obtenida a los 50 min (**Figura 5.23b**). No se observó ningún cambio en la conversión después de la filtración en caliente. Además, las aguas madre se analizaron por ICP y el rutenio y platino detectados fueron insignificantes (<1 ppm).

5.5 Bibliografía

- (1) Corma, A.; Garcia, H. Crossing the Borders between Homogeneous and Heterogeneous Catalysis: Developing Recoverable and Reusable Catalytic Systems. *Top. Catal.* **2008**, *48*, 8–31.
- (2) Climent, M. J.; Corma, A.; Iborra, S. Heterogeneous Catalysts for the One-Pot Synthesis of Chemicals and Fine Chemicals. *Chem. Rev.* **2011**, *111*, 1072–1133.
- (3) Ni, B.; Wang, X.; Ni, B.; Wang, X. Face the Edges: Catalytic Active Sites of Nanomaterials. *Adv. Sci.* **2015**, *2*, 1500085.
- (4) Liu, L.; Corma, A. Metal Catalysts for Heterogeneous Catalysis: From Single Atoms to Nanoclusters and Nanoparticles. *Chem. Rev.* **2018**, *118*, 4981–5079.
- (5) Liu, L.; Lopez-Haro, M.; Lopes, C. W.; Li, C.; Concepcion, P.; Simonelli, L.; Calvino, J. J.; Corma, A. Regioselective Generation and Reactivity Control of Subnanometric Platinum Clusters in Zeolites for High-Temperature Catalysis. *Nat. Mater.* **2019**, *18*, 866–873.
- (6) Liu, L.; Corma, A. Confining Isolated Atoms and Clusters in Crystalline Porous Materials for Catalysis. *Nat. Rev. Mater.* **2020**, *6*, 244–263.
- (7) Axet, M. R.; Philippot, K. Catalysis with Colloidal Ruthenium Nanoparticles. *Chem. Rev.* **2020**, *120*, 1085–1145.
- (8) Noudjima, A.; Mitsudome, T.; Mizugaki, T.; Jitsukawa, K.; Kaneda, K. Selective Deoxygenation of Epoxides to Alkenes with Molecular Hydrogen Using a Hydrotalcite-Supported Gold Catalyst: A Concerted Effect between Gold Nanoparticles and Basic Sites on a Support. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 2986–2989.
- (9) Zhu, Q. L.; Xu, Q. Immobilization of Ultrafine Metal Nanoparticles to High-Surface-Area Materials and Their Catalytic Applications. *Chem* **2016**, *1*, 220–245.
- (10) Chen, Y. Z.; Cai, G.; Wang, Y.; Xu, Q.; Yu, S. H.; Jiang, H. L. Palladium

- Nanoparticles Stabilized with N-Doped Porous Carbons Derived from Metal–Organic Frameworks for Selective Catalysis in Biofuel Upgrade: The Role of Catalyst Wettability. *Green Chem.* **2016**, *18*, 1212–1217.
- (11) Liu, P.; Li, G.; Chang, W. T.; Wu, M. Y.; Li, Y. X.; Wang, J. Highly Dispersed Pd Nanoparticles Supported on Nitrogen-Doped Graphene with Enhanced Hydrogenation Activity. *RSC Adv.* **2015**, *5*, 72785–72792.
- (12) Pisiewicz, S.; Formenti, D.; Surkus, A. E.; Pohl, M. M.; Radnik, J.; Junge, K.; Topf, C.; Bachmann, S.; Scalone, M.; Beller, M. Synthesis of Nickel Nanoparticles with N-Doped Graphene Shells for Catalytic Reduction Reactions. *ChemCatChem* **2016**, *8*, 129–134.
- (13) Mollar-Cuni, A.; Ventura-Espinosa, D.; Martín, S.; Mayoral, Á.; Borja, P.; Mata, J. A. Stabilization of Nanoparticles Produced by Hydrogenation of Palladium-N-Heterocyclic Carbene Complexes on the Surface of Graphene and Implications in Catalysis. *ACS Omega* **2018**, *3*, 15217–15228.
- (14) Xia, L.; Li, D.; Long, J.; Huang, F.; Yang, L.; Guo, Y.; Jia, Z.; Xiao, J.; Liu, H. N-Doped Graphene Confined Pt Nanoparticles for Efficient Semi-Hydrogenation of Phenylacetylene. *Carbon N. Y.* **2019**, *145*, 47–52.
- (15) Xie, X.; Long, J.; Xu, J.; Chen, L.; Wang, Y.; Zhang, Z.; Wang, X. Nitrogen-Doped Graphene Stabilized Gold Nanoparticles for Aerobic Selective Oxidation of Benzylic Alcohols. *RSC Adv.* **2012**, *2*, 12438–12446.
- (16) Giles, S. A.; Yan, Y.; Vlachos, D. G. Effect of Substitutionally Doped Graphene on the Activity of Metal Nanoparticle Catalysts for the Hydrogen Oxidation Reaction. *ACS Catal.* **2019**, *9*, 1129–1139.
- (17) Ramirez-Barria, C. S.; Isaacs, M.; Parlett, C.; Wilson, K.; Guerrero-Ruiz, A.; Rodríguez-Ramos, I. Ru Nanoparticles Supported on N-Doped Reduced Graphene Oxide as Valuable Catalyst for the Selective Aerobic Oxidation of Benzyl Alcohol. *Catal. Today* **2020**, *357*, 8–14.

- (18) Siva Prasanna Sanka, R. V.; Balaji, K.; Leterrier, Y.; Pandey, S.; Srivastava, M.; Srivastava, A.; Binder, W. H.; Rana, S.; Michaud, V. Nitrogen-Doped Graphene Stabilized Copper Nanoparticles for Huisgen [3+2] Cycloaddition “Click” Chemistry. *Chem. Commun.* **2019**, *55*, 6249–6252.
- (19) Kuniyil, M.; Shanmukha Kumar, J. V.; Adil, S. F.; Shaik, M. R.; Khan, M.; Assal, M. E.; Siddiqui, M. R. H.; Al-Warthan, A. One-Pot Synthesized Pd@N-Doped Graphene: An Efficient Catalyst for Suzuki–Miyaura Couplings. *Catalysts* **2019**, *9*, 469.
- (20) Zhao, X.; Xie, J.; Liu, X.; Liu, X. Facilitating a High-Performance Photocatalyst for Suzuki Reaction: Palladium Nanoparticles Immobilized on Reduced Graphene Oxide-Doped Graphitic Carbon Nitride. *Appl. Organomet. Chem.* **2019**, *33*, e4623.
- (21) Martínez-Prieto, L. M.; Chaudret, B. Organometallic Ruthenium Nanoparticles: Synthesis, Surface Chemistry, and Insights into Ligand Coordination. *Acc. Chem. Res.* **2018**, *51*, 376–384.
- (22) Martínez-Prieto, L. M.; van Leeuwen, P. W. N. M. Ligand Effects in Ruthenium Nanoparticles. In *Recent Advances in Nanoparticle Catalysis*; van Leeuwen, P. W. N. M., Claver, C., Eds.; Springer: Berlin, Germany, 2020; pp 407–448.
- (23) Kunz, S. Supported, Ligand-Functionalized Nanoparticles: An Attempt to Rationalize the Application and Potential of Ligands in Heterogeneous Catalysis. *Top. Catal.* **2016**, *59*, 1671–1685.
- (24) Palazzolo, A.; Naret, T.; Daniel-Bertrand, M.; Buisson, D.-A.; Tricard, S.; Lesot, P.; Coppel, Y.; Chaudret, B.; Feuillastre, S.; Pieters, G. Tuning the Reactivity of a Heterogeneous Catalyst Using N-Heterocyclic Carbene Ligands for C-H Activation Reactions. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2020**, *59*, 20879–20884.
- (25) García-Zaragoza, A.; Cerezo-Navarrete, C.; Mollar-Cuni, A.; Oña-Burgos, P.; Mata, J. A.; Corma, A.; Martínez-Prieto, L. M. Tailoring Graphene-Supported Ru Nanoparticles by Functionalization with Pyrene-Tagged N-Heterocyclic Carbenes. *Catal. Sci. Technol.* **2022**, *12*, 1257–1270.

- (26) Bonnefille, E.; Novio, F.; Gutmann, T.; Poteau, R.; Lecante, P.; Jumas, J.-C.; Philippot, K.; Chaudret, B. Tin-Decorated Ruthenium Nanoparticles: A Way to Tune Selectivity in Hydrogenation Reaction. *Nanoscale* **2014**, *6*, 9806.
- (27) Sankar, M.; Dimitratos, N.; Miedziak, P. J.; Wells, P. P.; Kiely, C. J.; Hutchings, G. J. Designing Bimetallic Catalysts for a Green and Sustainable Future. *Chem. Soc. Rev.* **2012**, *41*, 8099–8139.
- (28) Gao, F.; Goodman, D. W. Pd–Au Bimetallic Catalysts : Understanding Alloy Effects from Planar Models and (Supported) Nanoparticles. *Chem. Soc. Rev.* **2012**, *41*, 8009–8020.
- (29) Wilson, N. M.; Priyadarshini, P.; Kunz, S.; Flaherty, D. W. Direct Synthesis of H₂O₂ on Pd and Au_xPd₁ Clusters: Understanding the Effects of Alloying Pd with Au. *J. Catal.* **2018**, *357*, 163–175.
- (30) Ruzicka, J.-Y.; Anderson, D. P.; Gaw, S.; Golovko, V. B.; Ruzicka, J.-Y.; Anderson, D. P.; Gaw, S.; Golovko, V. B. Platinum-Ruthenium Nanoparticles: Active and Selective Catalysts for Hydrogenation of Phenylacetylene. *Aust. J. Chem.* **2012**, *65*, 1420–1425.
- (31) Claus, P. Selective Hydrogenation of α,β -Unsaturated Aldehydes and Other C=O and C=C Bonds Containing Compounds. *Top. Catal.* **1998**, *5*, 51–62.
- (32) Mäki-Arvela, P.; Hájek, J.; Salmi, T.; Murzin, D. Y. Chemoselective Hydrogenation of Carbonyl Compounds over Heterogeneous Catalysts. *Appl. Catal. A Gen.* **2005**, *292*, 1–49.
- (33) Qi, X.; Axet, M. R.; Philippot, K.; Lecante, P.; Serp, P. Seed-Mediated Synthesis of Bimetallic Ruthenium–Platinum Nanoparticles Efficient in Cinnamaldehyde Selective Hydrogenation. *Dalt. Trans.* **2014**, *43*, 9283–9295.
- (34) Thakur, D. S.; Kundu, A. Catalysts for Fatty Alcohol Production from Renewable Resources. *J. Am. Oil Chem. Soc.* **2016**, *93*, 1575–1593.
- (35) Sánchez, M. A.; Torres, G. C.; Mazzieri, V. A.; Pieck, C. L. Selective Hydrogenation

- of Fatty Acids and Methyl Esters of Fatty Acids to Obtain Fatty Alcohols—a Review. *J. Chem. Technol. Biotechnol.* **2017**, *92*, 27–42.
- (36) Herman, R. G. Advances in Catalytic Synthesis and Utilization of Higher Alcohols. *Catal. Today* **2000**, *55*, 233–245.
- (37) Van Gerpen, J. Biodiesel Processing and Production. *Fuel Process. Technol.* **2005**, *86*, 1097–1107.
- (38) Korstanje, T. J.; Van Der Vlugt, J. I.; Elsevier, C. J.; De Bruin, B. Hydrogenation of Carboxylic Acids with a Homogeneous Cobalt Catalyst. *Science* **2015**, *350*, 298–302.
- (39) Cui, X.; Li, Y.; Topf, C.; Junge, K.; Beller, M. Direct Ruthenium-Catalyzed Hydrogenation of Carboxylic Acids to Alcohols. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *127*, 10742–10745.
- (40) Toba, M.; Tanaka, S. I.; Niwa, S. I.; Mizukami, F.; Koppány, Z.; Guczi, L.; Cheah, K. Y.; Tang, T. S. Synthesis of Alcohols and Diols by Hydrogenation of Carboxylic Acids and Esters over Ru–Sn–Al₂O₃ Catalysts. *Appl. Catal. A Gen.* **1999**, *189*, 243–250.
- (41) Manyar, H. G.; Paun, C.; Pilus, R.; Rooney, D. W.; Thompson, J. M.; Hardacre, C. Highly Selective and Efficient Hydrogenation of Carboxylic Acids to Alcohols Using Titania Supported Pt Catalysts. *Chem. Commun.* **2010**, *46*, 6279–6281.
- (42) Di, L.; Yao, S.; Song, S.; Wu, G.; Dai, W.; Guan, N.; Li, L. Robust Ruthenium Catalysts for the Selective Conversion of Stearic Acid to Diesel-Range Alkanes. *Appl. Catal. B Environ.* **2017**, *201*, 137–149.
- (43) Geoffrey C. Bond. *Metal-Catalysed Reactions of Hydrocarbons*; Springer: New York, 2005.
- (44) Juárez, R.; Parker, S. F.; Concepción, P.; Corma, A.; García, H. Heterolytic and Heterotopic Dissociation of Hydrogen on Ceria-Supported Gold Nanoparticles. Combined Inelastic Neutron Scattering and FT-IR Spectroscopic Study on the Nature

- and Reactivity of Surface Hydrogen Species. *Chem. Sci.* **2010**, *1*, 731–738.
- (45) Fang, M.; MacHalaba, N.; Sánchez-Delgado, R. A. Hydrogenation of Arenes and N-Heteroaromatic Compounds over Ruthenium Nanoparticles on Poly(4-Vinylpyridine): A Versatile Catalyst Operating by a Substrate-Dependent Dual Site Mechanism. *Dalt. Trans.* **2011**, *40*, 10621–10632.
- (46) Rahi, R.; Fang, M.; Ahmed, A.; Sánchez-Delgado, R. A. Hydrogenation of Quinolines, Alkenes, and Biodiesel by Palladium Nanoparticles Supported on Magnesium Oxide. *Dalt. Trans.* **2012**, *41*, 14490–14497.
- (47) Sandoval, C. A.; Ohkuma, T.; Muñiz, K.; Noyori, R. Mechanism of Asymmetric Hydrogenation of Ketones Catalyzed by BINAP/1,2-Diamine-Ruthenium(II) Complexes. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 13490–13503.
- (48) Navalon, S.; Dhakshinamoorthy, A.; Alvaro, M.; Garcia, H. Metal Nanoparticles Supported on Two-Dimensional Graphenes as Heterogeneous Catalysts. *Coord. Chem. Rev.* **2016**, *312*, 99–148.
- (49) Suoranta, T.; Niemelä, M.; Perämäki, P. Comparison of Digestion Methods for the Determination of Ruthenium in Catalyst Materials. *Talanta* **2014**, *119*, 425–429.
- (50) Saito, R.; Hofmann, M.; Dresselhaus, G.; Jorio, A.; Dresselhaus, M. S. Raman Spectroscopy of Graphene and Carbon Nanotubes. *Adv. Phys.* **2011**, *60*, 413–550.
- (51) Dimiev, A. M.; Eigler, S. *Graphene Oxide: Fundamentals and Applications*; Wiley-VCH: Weinheim, Germany, 2016.
- (52) Lai, L.; Chen, L.; Zhan, D.; Sun, L.; Liu, J.; Lim, S. H.; Poh, C. K.; Shen, Z.; Lin, J. One-Step Synthesis of NH₂-Graphene from in Situ Graphene-Oxide Reduction and Its Improved Electrochemical Properties. *Carbon N. Y.* **2011**, *49*, 3250–3257.
- (53) Morgan, D. J. Resolving Ruthenium: XPS Studies of Common Ruthenium Materials. *Surf. Interface Anal.* **2015**, *47*, 1072–1079.
- (54) MacIntosh, A. R.; Jiang, G.; Zamani, P.; Song, Z.; Riese, A.; Harris, K. J.; Fu, X.; Chen, Z.; Sun, X.; Goward, G. R. Phosphorus and Nitrogen Centers in Doped

- Graphene and Carbon Nanotubes Analyzed through Solid-State NMR. *J. Phys. Chem. C* **2018**, *122*, 6593–6601.
- (55) Pazderski, L.; Pawlak, T.; Sitkowski, J.; Kozerski, L.; Edward Szłyk. ¹H NMR Assignment Corrections and ¹H, ¹³C, ¹⁵N NMR Coordination Shifts Structural Correlations in Fe(II), Ru(II) and Os(II) Cationic Complexes with 2,2'-Bipyridine and 1,10-Phenanthroline. *Magn. Reson. Chem.* **2010**, *48*, 450–457.
- (56) Bolton, P. D.; Grellier, M.; Vautravers, N.; Vendier, L.; Sabo-Etienne, S. Access to Ruthenium(0) Carbonyl Complexes via Dehydrogenation of a Tricyclopentylphosphine Ligand and Decarbonylation of Alcohols. *Organometallics* **2008**, *27*, 5088–5093.
- (57) Martínez-Prieto, L. M.; Urbaneja, C.; Palma, P.; Cámpora, J.; Philippot, K.; Chaudret, B. A Betaine Adduct of N-Heterocyclic Carbene and Carbodiimide, an Efficient Ligand to Produce Ultra-Small Ruthenium Nanoparticles. *Chem. Commun.* **2015**, *51*, 4647–4650.
- (58) Mondal, S.; Singuru, R.; Chandra Shit, S.; Hayashi, T.; Irle, S.; Hijikata, Y.; Mondal, J.; Bhaumik, A. Ruthenium Nanoparticle-Decorated Porous Organic Network for Direct Hydrodeoxygenation of Long-Chain Fatty Acids to Alkanes. *ACS Sustain. Chem. Eng.* **2018**, *6*, 1610–1619.
- (59) González-Gómez, R.; Cusinato, L.; Bijani, C.; Coppel, Y.; Lecante, P.; Amiens, C.; Del Rosal, I.; Philippot, K.; Poteau, R. Carboxylic Acid-Capped Ruthenium Nanoparticles: Experimental and Theoretical Case Study with Ethanoic Acid. *Nanoscale* **2019**, *11*, 9392–9409.
- (60) Fang, M.; Sánchez-Delgado, R. A. Ruthenium Nanoparticles Supported on Magnesium Oxide: A Versatile and Recyclable Dual-Site Catalyst for Hydrogenation of Mono- and Poly-Cyclic Arenes, N-Heteroaromatics, and S-Heteroaromatics. *J. Catal.* **2014**, *311*, 357–368.
- (61) Martínez-Prieto, L. M.; Puche, M.; Cerezo-Navarrete, C.; Chaudret, B. Uniform Ru Nanoparticles on N-Doped Graphene for Selective Hydrogenation of Fatty Acids to

- Alcohols. *J. Catal.* **2019**, *377*, 429–437.
- (62) Bouzouita, D.; Lippens, G.; Baquero, E. A.; Fazzini, P. F.; Pieters, G.; Coppel, Y.; Lecante, P.; Tricard, S.; Martínez-Prieto, L. M.; Chaudret, B. Tuning the Catalytic Activity and Selectivity of Water-Soluble Bimetallic RuPt Nanoparticles by Modifying Their Surface Metal Distribution. *Nanoscale* **2019**, *11*, 16544–16552.
- (63) Pan, C.; Dassenoy, F.; Casanove, M. J.; Philippot, K.; Amiens, C.; Lecante, P.; Messet, A.; Chaudret, B. A New Synthetic Method toward Bimetallic Ruthenium Platinum Nanoparticles; Composition Induced Structural Changes. *J. Phys. Chem. B* **1999**, *103*, 10098–10101.
- (64) Stankovich, S.; Dikin, D. A.; Piner, R. D.; Kohlhaas, K. A.; Kleinhammes, A.; Jia, Y.; Wu, Y.; Nguyen, S. B. T.; Ruoff, R. S. Synthesis of Graphene-Based Nanosheets via Chemical Reduction of Exfoliated Graphite Oxide. *Carbon N. Y.* **2007**, *45*, 1558–1565.
- (65) Şen, F.; Gökağaç, G. Different Sized Platinum Nanoparticles Supported on Carbon: An XPS Study on These Methanol Oxidation Catalysts. *J. Phys. Chem. C* **2007**, *111*, 5715–5720.
- (66) Piet W.N.M. van Leeuwen. *Homogeneous Catalysis: Understanding the Art*; Kluwer Publishers: Amsterdam, Netherlands, 2004.
- (67) Denicourt-Nowicki, A.; Léger, B.; Roucoux, A. N-Donor Ligands Based on Bipyridine and Ionic Liquids: An Efficient Partnership to Stabilize Rhodium Colloids. Focus on Oxygen -Containing Compounds Hydrogenation. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2011**, *13*, 13510–13517.
- (68) Duraczyńska, D.; Drelinkiewicz, A.; Bielańska, E.; Serwicka, E. M.; Lityńska-Dobrzyńska, L. Hydrogenation of Acetophenone in the Presence of Ru Catalysts Supported on Amine Groups Functionalized Polymer. *Catal. Letters* **2011**, *141*, 83–94.
- (69) Formenti, D.; Topf, C.; Junge, K.; Ragaini, F.; Beller, M. Fe₂O₃/NGr@C- and Co-

- Co₃O₄/NGr@C-Catalysed Hydrogenation of Nitroarenes under Mild Conditions. *Catal. Sci. Technol.* **2016**, *6*, 4473–4477.
- (70) Fiorio, J. L.; Gonçalves, R. V.; Teixeira-Neto, E.; Ortuño, M. A.; López, N.; Rossi, L. M. Accessing Frustrated Lewis Pair Chemistry through Robust Gold@N-Doped Carbon for Selective Hydrogenation of Alkynes. *ACS Catal.* **2018**, *8*, 3516–3524.
- (71) Martínez-Prieto, L. M.; Marbaix, J.; Asensio, J. M.; Cerezo-Navarrete, C.; Fazzini, P. F.; Soulantica, K.; Chaudret, B.; Corma, A. Ultrastable Magnetic Nanoparticles Encapsulated in Carbon for Magnetically Induced Catalysis. *ACS Appl. Nano Mater.* **2020**, *2020*, 7076–7087.
- (72) Van Putten, R. J.; Van Der Waal, J. C.; De Jong, E.; Rasrendra, C. B.; Heeres, H. J.; De Vries, J. G. Hydroxymethylfurfural, a Versatile Platform Chemical Made from Renewable Resources. *Chem. Rev.* **2013**, *113*, 1499–1597.
- (73) Balakrishnan, M.; Sacia, E. R.; Bell, A. T. Etherification and Reductive Etherification of 5-(Hydroxymethyl)Furfural : 5-(Alkoxymethyl)Furfurals and 2,5-Bis(Alkoxymethyl)Furans as Potential Bio-Diesel Candidates. *Green Chem.* **2012**, *14*, 1626–1634.
- (74) Gupta, K.; Rai, R. K.; Singh, S. K. Metal Catalysts for the Efficient Transformation of Biomass-Derived HMF and Furfural to Value Added Chemicals. *ChemCatChem* **2018**, *10*, 2326–2349.
- (75) Chen, Q.; Li, T.; Zhou, Y.; Bi, Y.; Guo, S.; Liu, X.; Kang, H.; Wang, M.; Liu, L.; Xing, E.; Yang, D. Selective Hydrogenation of 5-Hydroxymethylfurfural via Zeolite Encapsulation to Avoid Further Hydrodehydroxylation. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2020**, *59*, 12004–12012.
- (76) Wang, Y.; Wang, H.; Kong, X.; Zhu, Y. Catalytic Conversion of 5-Hydroxymethylfurfural to High-Value Derivatives by Selective Activation of C–O, C=O, and C=C Bonds. *ChemSusChem* **2022**, *15*, e202200421.
- (77) Hummers, W. S.; Offeman, R. E. Preparation of Graphitic Oxide. *J. Am. Chem. Soc.*

1958, 80, 1339.

- (78) Feliz, M.; Puche, M.; Atienzar, P.; Concepción, P.; Cordier, S.; Molard, Y. In Situ Generation of Active Molybdenum Octahedral Clusters for Photocatalytic Hydrogen Production from Water. *ChemSusChem* **2016**, 9, 1963–1971.

5.6 Anexos

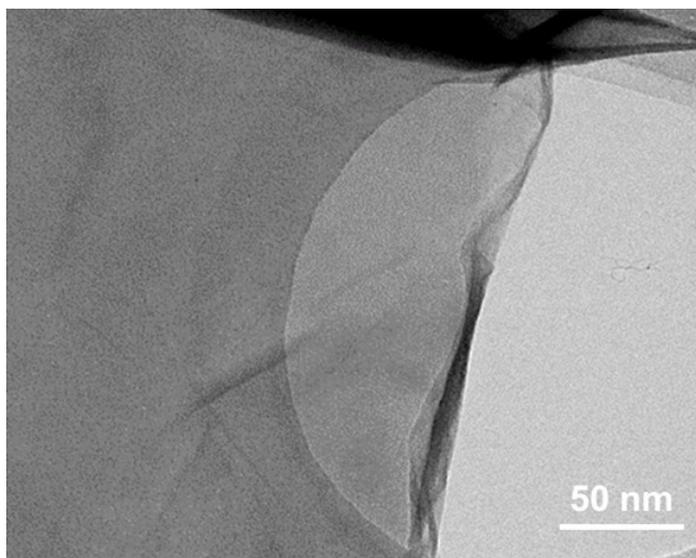


Figura 5.1A. Imagen TEM del GO después de la descomposición de Ru(COD)(COT) bajo H₂.

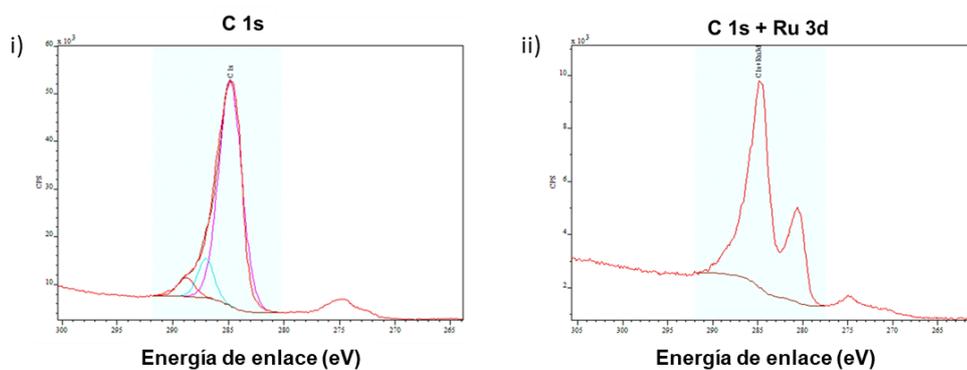


Figura 5.2A. Espectros XPS de las señales C1s del NH₂-rGO (i) y superposición de señales C1s+Ru3d del Ru@NH₂-rGO (ii).

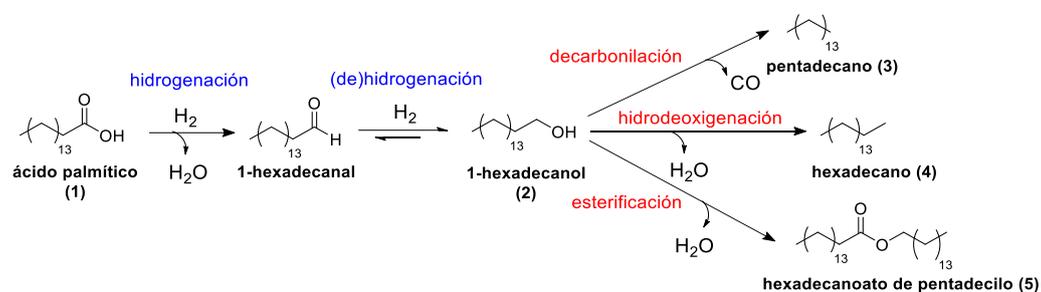


Figura 5.3A. Transformación catalítica de ácido palmítico usando Ru NPs.

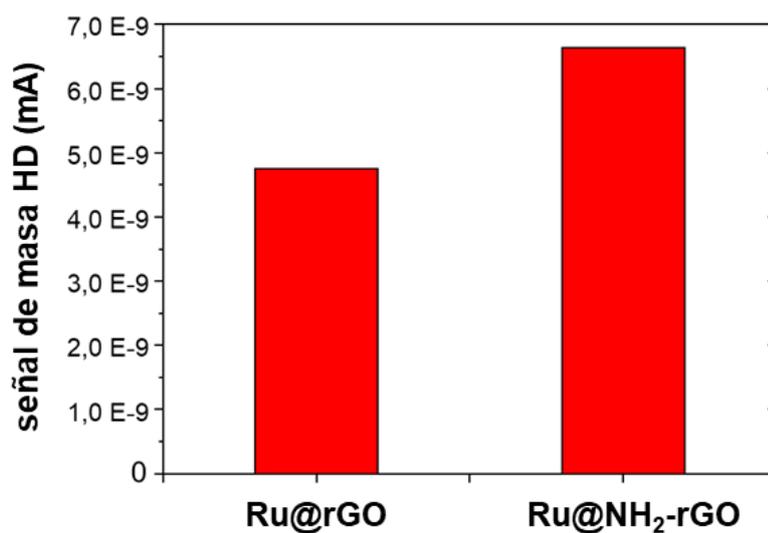


Figura 5.4A. Incremento de la señal de masa HD durante los experimentos de intercambio isotópico H/D a temperatura ambiente utilizando Ru@rGO y Ru@NH₂-rGO como catalizadores (preactivación a 120 °C con un flujo de H₂ de 10 mL/min).

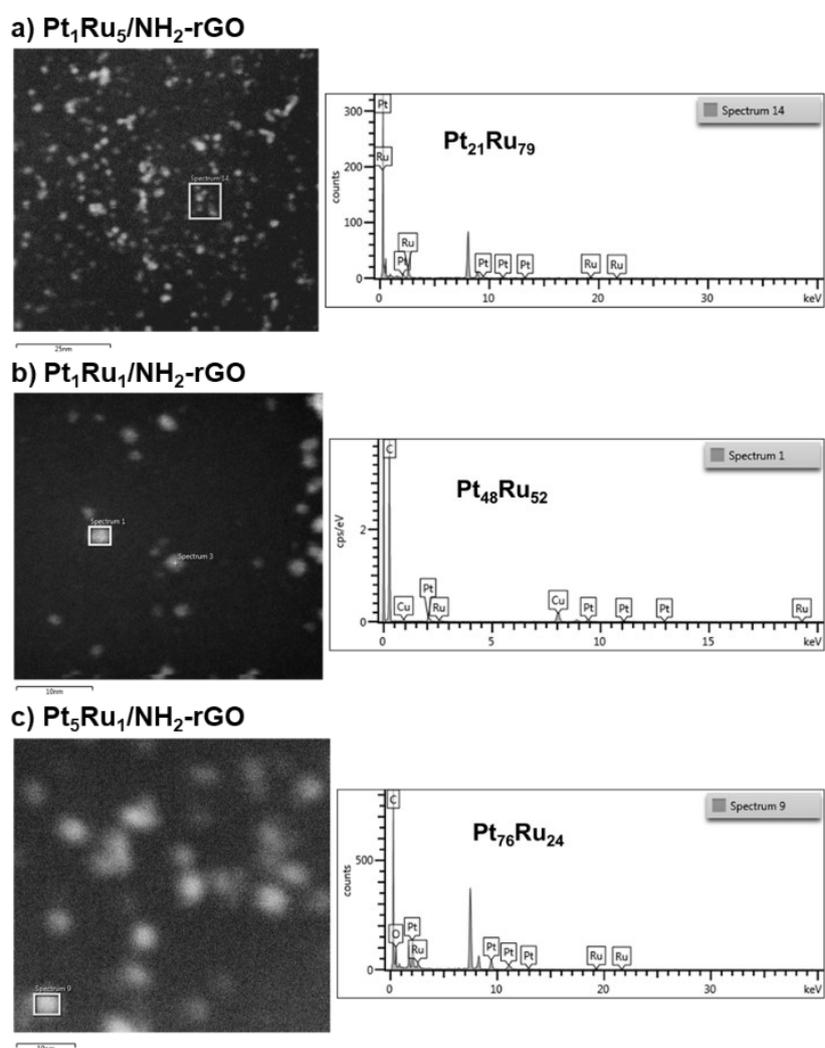


Figura 5.5A. Imágenes HAADF-STEM y composiciones relativas de (a) $\text{Pt}_1\text{Ru}_5/\text{NH}_2\text{-rGO}$, (b) $\text{Pt}_1\text{Ru}_1/\text{NH}_2\text{-rGO}$ y (c) $\text{Pt}_5\text{Ru}_1/\text{NH}_2\text{-rGO}$ determinadas por EDX.

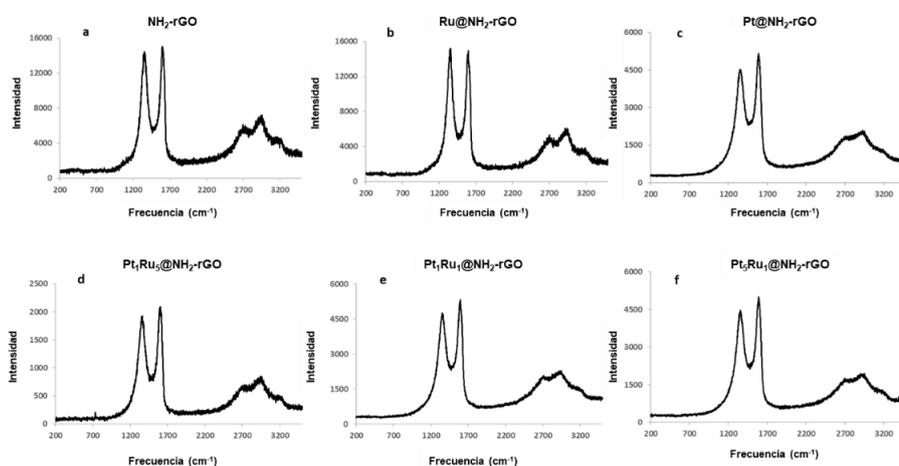


Figura 5.6A. Espectros Raman de (a) $\text{NH}_2\text{-rGO}$, (b) $\text{Ru@NH}_2\text{-rGO}$, (c) $\text{Pt@NH}_2\text{-rGO}$, (d) $\text{Pt}_1\text{Ru}_5\text{@NH}_2\text{-rGO}$, (e) $\text{Pt}_1\text{Ru}_1\text{@NH}_2\text{-rGO}$ y (f) $\text{Pt}_5\text{Ru}_1\text{@NH}_2\text{-rGO}$.

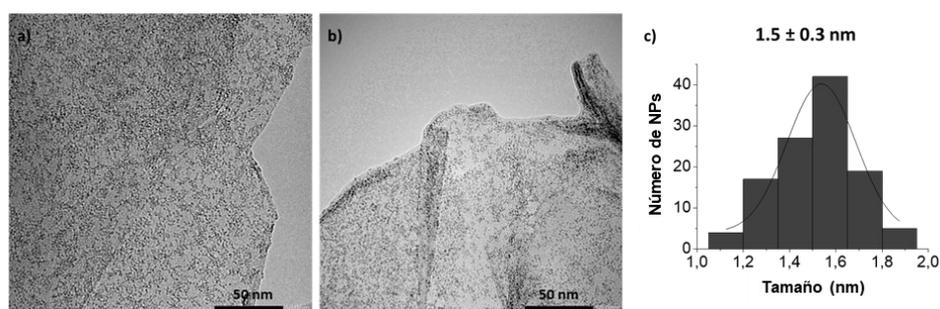


Figura 5.7A. Imágenes TEM (a, b) e histograma de distribución de tamaños (c) correspondiente al $\text{Ru@NH}_2\text{-rGO/Bu}_3\text{Sn}$.

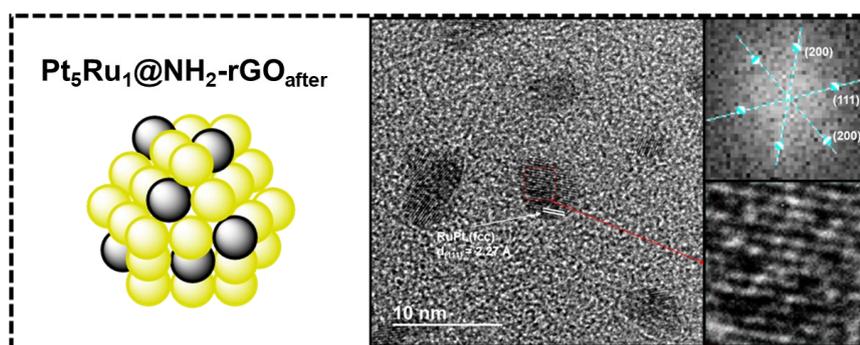


Figura 5.8A. Imagen HRTEM y análisis de Fourier de $\text{Pt}_5\text{Ru}_1\text{@NH}_2\text{-rGO}$ después de reacción catalítica.

Capítulo 6

Catálisis por

Inducción Magnética

6.1 Introducción

6.1.1 Nanopartículas Magnéticas (MagNPs) e Inducción Magnética

Para comprender el fenómeno de la inducción magnética, es importante tener una idea general sobre el magnetismo y, más concretamente, sobre el magnetismo en los nanomateriales. Primero de todo, para que un material sea magnético es necesario que presente electrones desapareados en los orbitales d o f que se acoplen con los electrones desapareados de otro átomo cercano. Existen cinco tipos de respuesta ante la aplicación de un campo magnético externo según las cuales pueden clasificarse todos los materiales, y depende de la orientación de sus momentos magnéticos (μ). En base a esto, podemos diferenciar los distintos tipos de materiales según su ordenamiento magnético (**Figura 6.1**) en:¹

- Diamagnéticos. Son aquellos materiales que presentan todos sus electrones apareados, produciéndose en estos una repulsión frente al campo magnético. La mayoría de los materiales son diamagnéticos, como por ejemplo el agua, el grafito, etc.
- Ferromagnéticos. La dirección y sentido de los momentos magnéticos son iguales y su magnetización total es distinta de cero. Es decir, incluso en ausencia de campo estos materiales presentan una magnetización espontánea. Normalmente, la mayoría de MagNPs son ferromagnéticas y están compuestas de hierro (Fe), cobalto (Co) o níquel (Ni).
- Antiferromagnéticos. En estos materiales la dirección de los momentos magnéticos es igual pero con sentido contrario, es decir, se acoplan de forma antiparalela y la magnetización resultante es igual a cero. Existen multitud de NPs antiferromagnéticas, como por ejemplo las de MnO o Cr₂O₃.
- Ferrimagnéticos. Aquí los momentos magnéticos se disponen de forma antiparalela (como en los materiales antiferromagnéticos), aunque su contribución no es igual, provocando que el acoplamiento no sea nulo y, por

tanto, exista una magnetización del compuesto. Un ejemplo reconocido de material ferrimagnético es el de la magnetita (Fe_3O_4).

- Paramagnéticos. En ausencia de un campo magnético, son materiales que presentan sus momentos magnéticos orientados al azar. Esto se debe a que la energía térmica (kT) disponible es mayor a la energía de acoplamiento entre los momentos magnéticos. Por este motivo, tanto en un sistema ferromagnético como antiferromagnético, existe una temperatura T_c (temperatura de Curie o de Néel, respectivamente), por encima de la cual desaparece el comportamiento cooperativo dando paso a un sistema paramagnético con los momentos magnéticos desalineados.

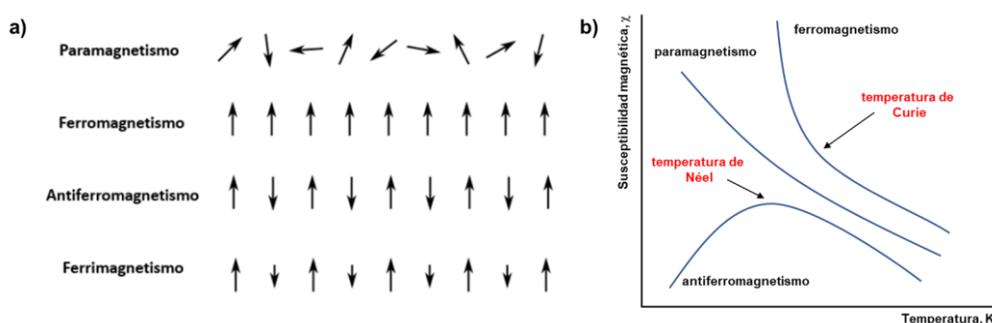


Figura 6.1. (a) Representación de las distintas alineaciones posibles de los momentos magnéticos (μ) en materiales magnéticos con electrones desapareados. (b) Variación del ordenamiento magnético en función de la temperatura.

La alineación de estos momentos magnéticos es el resultado de tres energías diferentes (ver **Ecuación 6.1**): i) el intercambio o interacción entre los momentos magnéticos de átomos vecinos, ii) la anisotropía que tiende a alinear los momentos magnéticos según una dirección definida (eje de fácil magnetización ó dirección en la que la magnetización se produce con mayor facilidad) relativa a la red cristalina o a la geometría del material, y iii) la interacción dipolar que tiende a cerrar el flujo magnético y, por lo tanto, a rotar el movimiento de los momentos magnéticos lo que genera distintos dominios.²

$$E_{\text{Total}} = E_{\text{intercambio}} + E_{\text{anisotropía}} + E_{\text{dipolar}} \quad (\text{Ecuación 6.1})$$

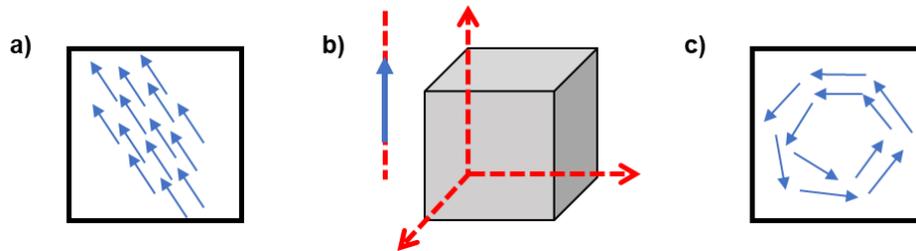


Figura 6.2. Representación de las diferentes energías involucradas en la alineación de los momentos magnéticos: (a) de intercambio, (b) anisotropía y (c) dipolar.

Los dominios magnéticos fueron postulados por primera vez por Pierre Weiss en 1907,³ por lo que también se conocen como dominios de Weiss, y se refieren a regiones con un ordenamiento de los momentos magnéticos atómicos orientados en la misma dirección y sentido. Los diferentes dominios magnéticos están separados por las denominadas paredes de Bloch, que son la zona de transición entre dominios donde la magnetización apunta en diferentes direcciones (**Figura 6.3a**).⁴ En materiales ferromagnéticos tridimensionales (*bulk*) se observa una configuración de varios dominios magnéticos denominada multidominio, mientras que en materiales por debajo de un cierto tamaño crítico ($t_c < 19$ nm para el hierro) todos los momentos se alinean en único dominio, lo que se conoce como monodominio (**Figura 6.3b**).⁵

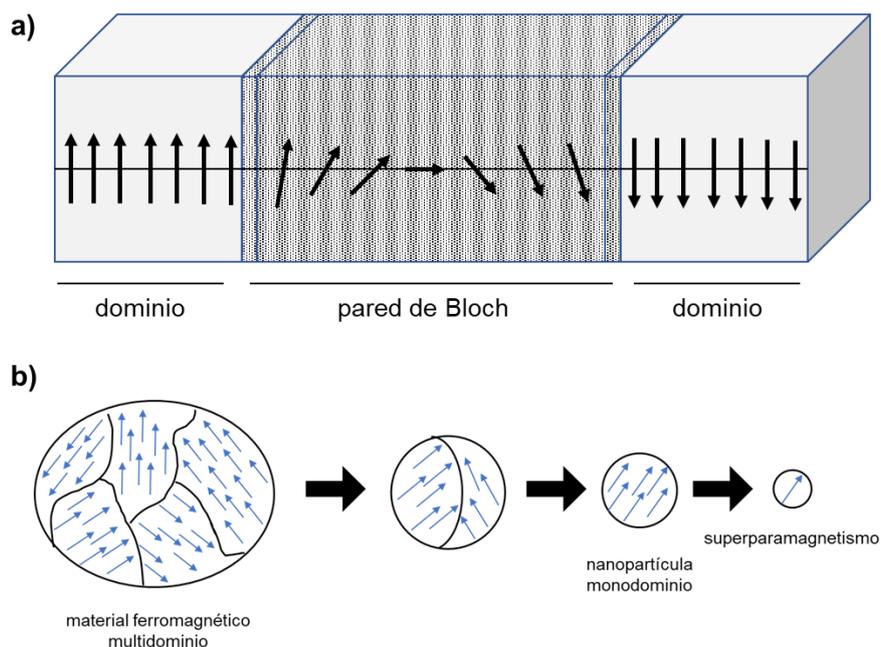


Figura 6.3. (a) Representación del movimiento de la magnetización entre dominios magnéticos. (b) Nanopartícula que presenta una configuración magnética de multidominio ($t > t_c$) y monodominio ($t < t_c$).

Generalmente, las nanopartículas magnéticas actúan como monodominios ferromagnéticos, ya que presentan un tamaño inferior al tamaño crítico, presentando un ordenamiento magnético por debajo de cierta temperatura crítica, conocida como temperatura de Curie. Por encima de dicha temperatura, los momentos magnéticos de la partícula se disponen de forma aleatoria y se comportan como un material paramagnético. Por ejemplo, el Fe y Co son elementos ferromagnéticos con temperaturas de Curie en torno a 770 y 1130 °C, respectivamente.⁶ En MagNPs suficientemente pequeñas, al reducir todavía más el tamaño de partícula, la fuerza cooperativa de los momentos magnéticos alineados dentro del monodominio es inferior a la energía térmica, lo que provoca que éstos se encuentren orientados de forma aleatoria en ausencia del campo magnético (materiales superparamagnéticos). Estos materiales se

diferencian de los paramagnéticos en que presentan una susceptibilidad magnética muy grande.⁷

En materiales ferromagnéticos con multidominios, en ausencia de campo los momentos magnéticos dentro de cada dominio están alineados entre sí gracias a la cooperatividad entre los mismos, pero los diferentes dominios se encuentran orientados al azar tendiendo a anularse entre sí, es decir, la magnetización es nula. Como podemos ver en la **Figura 6.4**, en el momento que se aplica un campo magnético las paredes de Bloch tienden a desplazarse hasta un punto en el que se forma un único dominio donde todos los momentos magnéticos coinciden en dirección y sentido al campo magnético aplicado. Esto ocurre hasta un valor de magnetización máximo denominado magnetización de saturación (M_s , $A \cdot m^2 \cdot kg^{-1}$). Una vez se alcanza ese valor de la magnetización el material queda magnetizado, de forma que cuando se deja de aplicar el campo magnético sigue teniendo una magnetización remanente (M_R , $A \cdot m^2 \cdot kg^{-1}$). El campo necesario para que el material pierda la magnetización remanente se conoce como campo coercitivo (H_C). De esta forma, para determinar las propiedades magnéticas (M_s , M_R y H_C) de las MagNPs se suele medir el valor de la magnetización de un material frente a la intensidad del campo magnético aplicado (H), obteniéndose ciclos de histéresis debido a la magnetización remanente (**Figura 6.4**). En función de las distintas propiedades magnéticas que posea el material se pueden clasificar, por ejemplo, en materiales blandos o duros. Es decir, un material magnéticamente blando es aquel que es fácil de imantar, con un ciclo de histéresis estrecho y campos coercitivos pequeños, que suelen utilizarse en maquinaria eléctrica como transformadores o generadores. Sin embargo, los materiales magnéticamente duros suelen utilizarse como imanes permanentes, ya que presentan un ciclo de histéresis ancho con campos coercitivos grandes.⁸ Por ejemplo, el Fe es un material magnético blando en comparación al Co, ya que es capaz de imantarse con un campo magnético de menor intensidad.

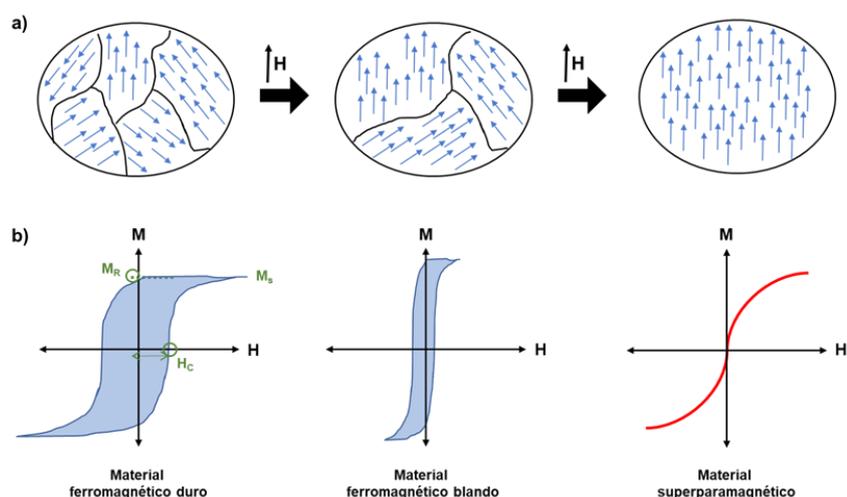


Figura 6.4. (a) Representación de un material ferromagnético con multidominios bajo la acción de un campo magnético externo. (b) Determinación de las propiedades magnéticas (M_s , M_R y H_C) a partir de los ciclos de histéresis para un material ferromagnético duro, blando y superparamagnético.

En el caso de una MagNP monodominio sometida a un campo magnético, los momentos magnéticos de las MagNPs tenderán a alinearse con el campo magnético a través de dos posibles fenómenos de relajación, conocidos como relajación de Néel y de Brown (ver **Figura 6.5a**). La relajación de Brown consiste en la rotación del momento magnético como resultado de la rotación total de la propia partícula, mientras que si el momento magnético es el que gira mientras la nanopartícula permanece fija es cuando se produce la relajación de Néel. El predominio de una relajación u otra depende principalmente del volumen de las MagNPs y del medio de reacción involucrado. La relajación browniana tiende a estar favorecida en MagNPs con volúmenes mayores y medios con viscosidades más bajas, mientras que la relajación de Néel está favorecida con partículas pequeñas en soluciones viscosas.⁹

Al aplicar un campo magnético alterno (AMF de *alternating magnetic field*) de frecuencia f y amplitud $\mu_0 H$, se obliga al momento magnético a oscilar también en la misma dirección del campo magnético aplicado y a la misma frecuencia. Para regímenes

de alta frecuencia, se produce un retraso entre la oscilación del campo magnético aplicado y la del momento magnético, lo que produce una pérdida de energía en forma de calor por histéresis magnética. Para valores de frecuencia más bajas, la relajación del momento magnético es espontánea a lo largo del eje de fácil magnetización y no produce pérdidas de calor. Así, para valores de frecuencia suficientemente grandes, la magnetización total de un conjunto de MagNPs monodominio en función del campo aplicado describe un ciclo de histéresis típico a la del material ferromagnético, y la cantidad de calor producido por inducción magnética está directamente relacionado con el área del ciclo de histéresis.

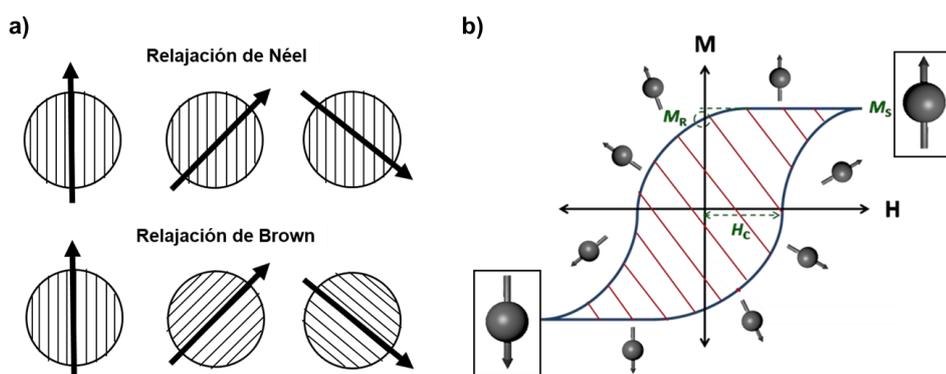


Figura 6.5. (a) Representación esquemática de los distintos modos de relajación de MagNPs monodominio expuestas a un campo magnético alterno. (b) Ciclo de histéresis obtenido durante la relajación de una MagNP monodominio sometida a un campo magnético alterno.

La capacidad de calentamiento de las nanopartículas magnéticas expuestas a un campo magnético se expresa a través de la Tasa de Absorción Específica (SAR, del inglés *specific absorption rate*), y se puede expresar de la siguiente manera:

$$SAR = A \cdot f \quad \text{(Ecuación 6.2)}$$

siendo A el área del ciclo de histéresis y f la frecuencia del campo magnético aplicado. El valor del SAR (expresado en $W \cdot g^{-1}$) es la cantidad de energía absorbida por un

material por unidad de masa, y normalmente se utiliza para comparar el poder calorífico de las MagNPs por inducción magnética. Para maximizar el valor del SAR a una frecuencia de trabajo fija, es necesario maximizar el área A del ciclo de histéresis, la cual depende de muchos parámetros como por ejemplo la temperatura de medición o la amplitud ($\mu_0 H$) del campo aplicado, que debe ser al menos igual al campo coercitivo (H_C) de la muestra para permitir la relajación del momento magnético y la emisión de calor. Aunque también depende de las propiedades intrínsecas de las nanopartículas, como el tamaño de partícula y estado de agregación, composición, anisotropía, etc.^{10,11} Por ejemplo, en MagNPs con una composición química dada, es posible determinar el intervalo de tamaños para el cual se optimizan sus propiedades magnéticas.¹²⁻¹⁴ En el caso de partículas con un tamaño demasiado grande, éstas pasarán a presentar una configuración multidominio donde, en algunos casos, podrían calentarse no por pérdida de histéresis, sino por corrientes de Foucault como ocurre con los sistemas conductores tridimensionales (*bulk*). Por el contrario, si las MagNPs son demasiado pequeñas, por debajo del tamaño de monodominio, las partículas se encuentran en un estado superparamagnético que carecen de histéresis magnética. En el caso de MagNPs de FeCo, el intervalo de tamaño óptimo está entre 8 y 19 nm.¹⁵ En el ejemplo concreto reportado por Cheon *et al.*, observaron como en FeZn NPs existía un efecto del tamaño claro en sus valores del SAR (**Figura 6.6**). FeZn NPs con tamaños comprendidos entre 30 y 60 nm presentan un gran poder calorífico, mientras que NPs más grandes conducen a una disminución severa del SAR debido a la transición de nanopartículas monodominio a multidominio. Además, también observaron como la anisotropía juega un papel importante en el valor del SAR, observando como FeZn NPs de tipo “*core-shell*” presentan valores de M_S y H_C mayores que sus homólogas de tipo aleación.¹⁶ En este mismo trabajo, los autores demostraron que una MagNP con morfología cúbica presentaba una magnetización de saturación mayor, y por tanto mayor SAR, que una MagNP esférica del mismo volumen y composición. Lógico si pensamos que MagNPs esféricas no están favorecidas anisotrópicamente ya que son iguales en todos sus ejes direccionales. Sin embargo, soluciones coloidales de MagNPs esféricas se suelen

disponer en forma de cadenas favoreciendo su disposición axial haciendo que estén favorecidas anisotrópicamente, y su valor de SAR aumente.¹⁷

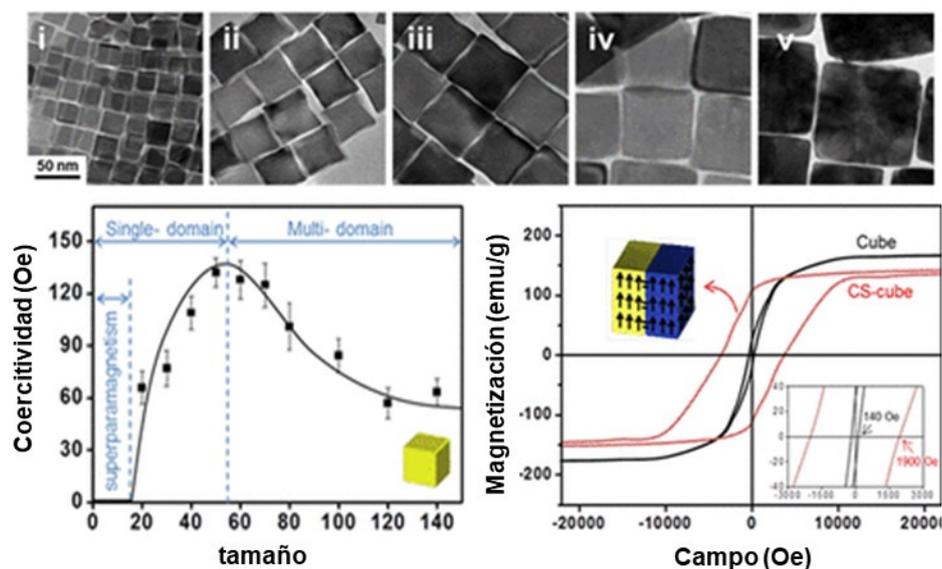


Figura 6.6. Efecto del tamaño de MagNPs (FeZn) sobre el campo coercitivo y el valor del SAR. Imagen adaptada de la ref. 16.

Como ya se ha comentado, otro parámetro importante a analizar para aumentar el valor del SAR es la composición de las MagNPs, habiéndose estudiado ampliamente desde principios de los 80s. La mayoría de resultados publicados están relacionados con nanopartículas de óxido de hierro debido a su biocompatibilidad y facilidad de síntesis. Éstas NPs tienen una magnetización de saturación del orden de $70 \text{ A} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{kg}^{-1}$ y valores de SAR (normalizados a 100 kHz) mayores de $100 \text{ W} \cdot \text{g}^{-1}$. Además, también se ha estudiado el uso de partículas de hierro metálico, carburo de hierro (FeC) o incluso aleaciones de hierro, como FeCo o FeNi, consiguiendo alcanzar valores de SAR por encima de los $1000 \text{ W} \cdot \text{g}^{-1}$. Algunos ejemplos de MagNPs y sus valores de SAR, normalizados a 100 kHz, se presentan en la **Tabla 6.1**:

Tabla 6.1. Valores de SAR para MagNPs de distinta composición atómica.

NPs	Tamaño (nm)	Ms (A·m ² ·kg ⁻¹)	Disolvente	f (kHz)	μ ₀ H (mT)	SAR (W·g ⁻¹) ^a	Ref.
Fe _x O _y	30	63	H ₂ O	410	12.5	234	18
Fe _x O _y	19	80	H ₂ O	520	36.5	472	12
γ-Fe ₂ O ₃	16	53	H ₂ O	700	31	236	19
CoFe ₂ O ₄	9	95	tolueno	500	47	89	20
MnFe ₂ O ₄	15	120	tolueno	500	47	86	20
Fe	16	60	H ₂ O	105	40	857	21
Fe(0)@FeC	13.5	198	mesitileno	54	47	648	22
Fe ₂ C	15	170	mesitileno	100	47	3200	23
FeC@Ni	15	-	mesitileno	100	47	2000	24
FeNi ₃	16	150	mesitileno	100	47	800	25
FeNi ₃ @Ni	16	87	mesitileno	93	47	350	26,27
FeCo	10	228	mesitileno	100	47	1650	28

[a]. Valores del SAR están normalizados a una frecuencia de 100 kHz.

El SAR generalmente se obtiene mediante mediciones magnéticas (determinando el área del ciclo de histéresis) o calorimétricas, siendo esta última la utilizada para determinar el poder calorífico de las distintas MagNPs sintetizadas en el presente capítulo de tesis. Las mediciones calorimétricas consisten en medir la diferencia de temperatura (ΔT) en un tiempo determinado (Δt) cuando la muestra se calienta por inducción magnética en un calorímetro. Para ello, es necesario aplicar la siguiente fórmula:

$$SAR = \frac{\sum_i c_{p,i} \cdot m_i}{m_{MagNP}} \cdot \frac{\Delta T}{\Delta t} \quad \text{(Ecuación 6.3)}$$

donde $C_{p,i}$ y m_i corresponden, respectivamente, a la capacidad calorífica y a la masa de cada constituyente del sistema, que en este caso en concreto son las MagNPs, el disolvente, el agua y el vidrio. El sistema donde se llevan a cabo las medidas del SAR

consiste en un tubo de vidrio que contiene el material magnético disperso en un disolvente. Este se sumerge en un calorímetro de teflón lleno de agua localizado en el centro de una bobina de inducción (**Figura 6.7a**). Cuando se activa el campo magnético, se mide el aumento de la temperatura (ΔT) del agua durante un tiempo Δt mediante sondas ópticas de temperatura, ya que no se excitan bajo la aplicación del campo magnético (como haría un termopar de Pt regular). Los tiempos de medida de ΔT no pueden ser largos, ya que únicamente a tiempos cortos en un sistema que no es idealmente adiabático pueden despreciarse las pérdidas de calor. Es por ello, que para medir el valor del SAR por calorimetría, se suele utilizar el método de la pendiente inicial (**Figura 6.7b**).²⁹

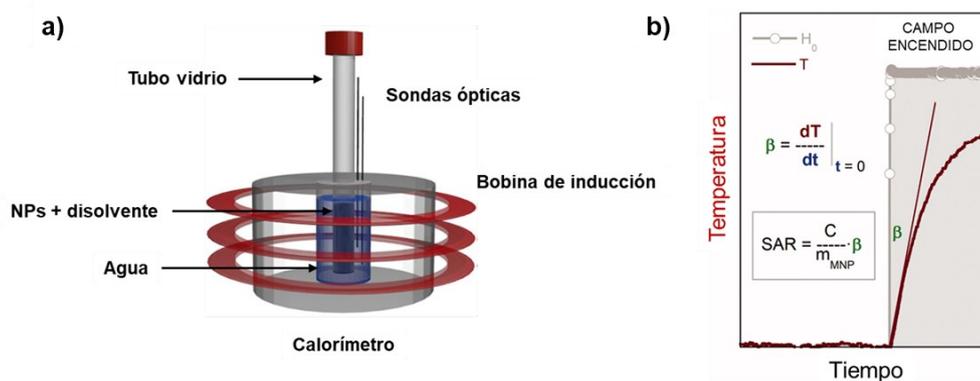


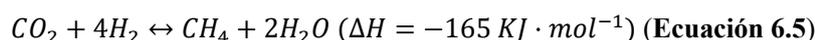
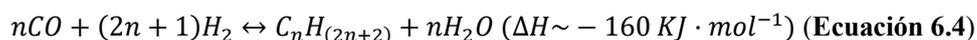
Figura 6.7. (a) Esquema del calorímetro utilizado para determinar el valor del SAR. (b) Medición de SAR por el método de la pendiente inicial; adapta de la ref. 29.

6.1.2 Catálisis por Inducción Magnética en fase gas

Hoy en día, la mayoría de los países desarrollados apuestan por el uso de energías renovables, principalmente solar y eólica, lo que nos acerca a un futuro más sostenible. No obstante, tanto la energía eólica y solar varían innegablemente entre la escasez y la superproducción, haciendo que su intermitencia nos plantee ciertas dudas acerca de su eficacia real. La tecnología “*Power-to-fuels*” (P2F), es la única manera realista capaz de lidiar con la impredecible naturaleza del viento o con la cantidad de radiación solar

recibida. El exceso de electricidad producido en los días soleados o ventosos se puede emplear para producir metano o hidrocarburos, ambos fácilmente almacenables, y que debido a su gran densidad energética pueden ser usados localmente como combustibles, así como ser transportados con facilidad usando la infraestructura ya existente.³⁰

En la actualidad destacan dos tecnologías para la producción industrial de hidrocarburos a partir de recursos renovables: el proceso Fischer-Tropsch (FTS de *Fischer-Tropsch synthesis*; **Ecuación 6.4**) y la reacción de Sabatier o metanación (**Ecuación 6.5**), basados en la hidrogenación de CO y CO₂, respectivamente.



Es importante mencionar que, si para estas reacciones usamos como fuente de hidrógeno aquel producido durante la electrólisis del agua, la huella de carbono de estos procesos se vería reducida considerablemente (**Figura 6.8**). A pesar de que ambos procesos industriales han sido notablemente mejorados, todavía necesitan de un gran aporte energético para alcanzar la presión y temperatura de reacción, lo que supone un problema para aplicaciones relacionadas con P2F, que están sujetas a condiciones de suministro energético intermitente. Poner en marcha una planta industrial los días soleados/ventosos o pararla los días nublados/sin viento requiere un gran coste energético y económico. Por este motivo, un proceso centrado en el almacenamiento químico de energías intermitentes necesita un catalizador activo que presente una gran eficiencia magnética capaz de transformar la energía electromagnética en calor con gran rapidez y eficacia, y así alcanzar la temperatura óptima de reacción usando principalmente las propiedades físicas intrínsecas del catalizador.

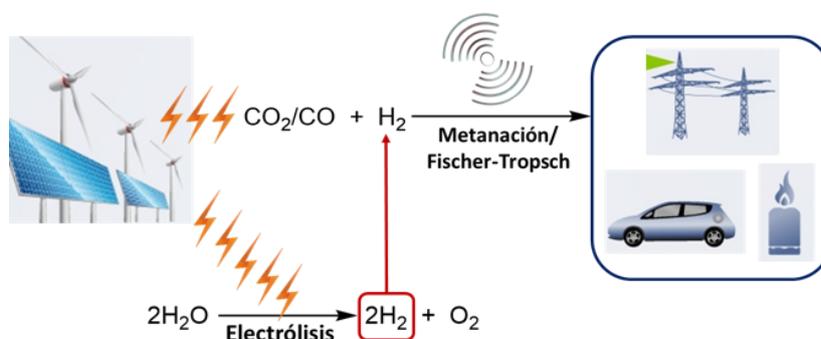


Figura 6.8. Ilustración de la energía *Power-to-fuels* (P2F), resaltando la reducción de la huella de carbono.

El calentamiento por inducción magnética al aplicar un campo magnético alterno (AMF) de alta frecuencia a MagNPs ha despertado un gran interés en el campo de la catálisis, ya que representa una alternativa prometedora al calentamiento convencional.³¹ Como ya hemos mencionado en el apartado anterior, el calentamiento por inducción magnética se basa en la capacidad de los materiales ferromagnéticos en emitir calor por pérdidas de histéresis en presencia de un campo magnético oscilante. Las principales ventajas del calentamiento por inducción magnética frente al calentamiento convencional (convección, conducción y/o radiación de calor), son la gran rapidez de calentamiento y la transferencia directa de calor del agente calefactor (MagNPs) al catalizador, que en numerosas ocasiones son las propias nanopartículas magnéticas,³² lo que hace que estos sistemas sean ideales para el almacenamiento de energías intermitentes (**Figura 6.9**). Por ejemplo, mediante el calentamiento magnético es posible alcanzar temperaturas elevadas (por encima de los 600 °C) en el propio catalizador sin necesidad de calentar todo el reactor.

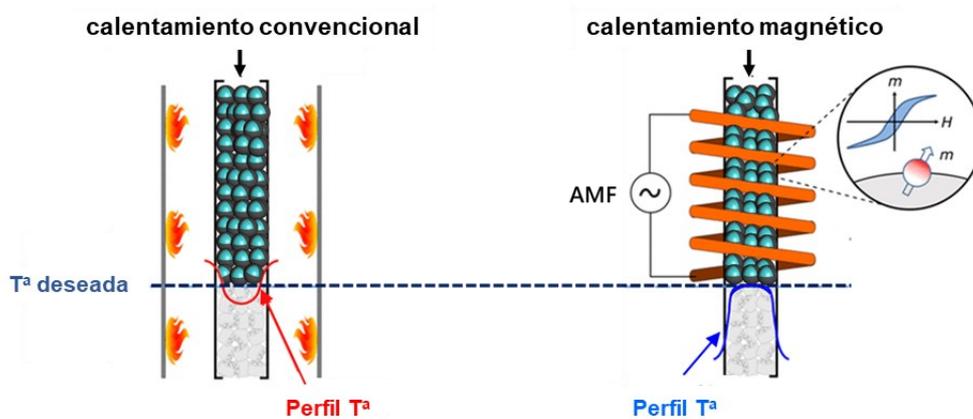


Figura 6.9. Esquema de un reactor en flujo calentando convencionalmente (izq.) y por inducción magnética (der.). Imagen adaptada de la ref. 31.

Desde hace más de 30 años, el calentamiento por inducción magnética ha sido descrito para multitud de aplicaciones biomédicas, sobre todo para la liberación de fármacos^{33,34} y tratamiento de enfermedades como el cáncer,^{35–37} lo que también se conoce como hipertermia magnética. Sin embargo, recientemente, también se ha empleado satisfactoriamente en multitud de reacciones catalíticas, tanto en disolución (hidrogenaciones,^{38–40} hidrogenólisis,²⁶ disociación del agua,^{24,41} etc.) como en fase gaseosa (Fischer-Tropsch,⁴² hidrogenación de CO_2 ,^{23,43,44} deshidrogenación de alcanos,²⁸ etc.).

El uso de campos magnéticos de alta frecuencia (AMF) en catálisis no es precisamente nuevo; una patente de 1971 ya proponía calentar reactores catalíticos mediante inducción magnética.⁴⁵ Posteriormente, Kirschning *et al.* investigaron como diferentes materiales (bolas de acero milimétricas, cables de cobre y nanopartículas de óxido de hierro) podían ser usados para calentar medios de reacción, encontrándose en todos los casos descritos la fuente de calor y el catalizador separados en el reactor.^{46,47} Sin embargo, tal y como fue estudiado por Rebrov *et al.*, el contacto íntimo entre el catalizador y el material magnético aumenta el rendimiento, la selectividad y la eficiencia

energética de la reacción.⁴⁸ En 2015, Chaudret y colaboradores describieron el uso de un campo magnético oscilante para su aplicación en catálisis por inducción de MagNPs en fase gaseosa. En este trabajo, los autores reportaron el uso de dos tipos de MagNPs basadas en Fe(0) dopado con Co o con Ru para llevar a cabo la reacción de Fischer-Tropsch (Figura 6.10).⁴²

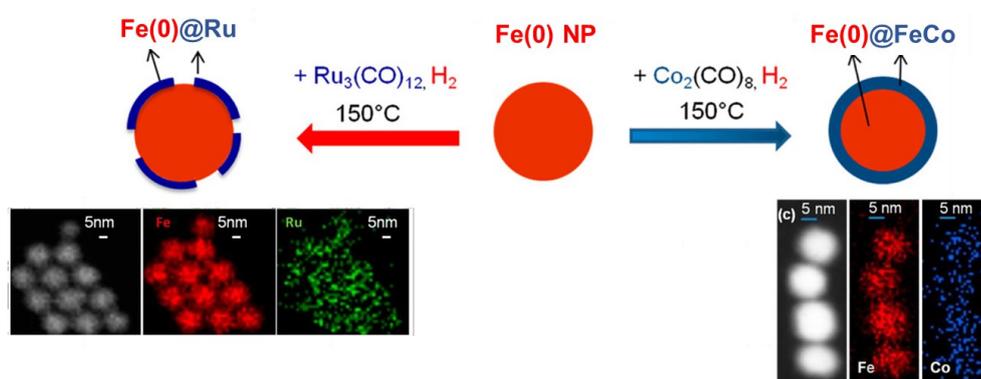
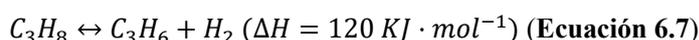
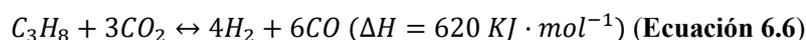


Figura 6.10. Síntesis de MagNPs basadas en Fe(0) dopadas con Ru y Co para llevar a cabo la reacción de Fischer-Tropsch. Imagen adaptada de la ref. 42.

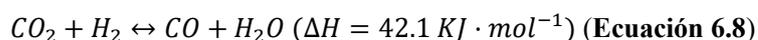
El mismo grupo también ha descrito el uso de nanopartículas magnéticas de carburo de hierro (Fe_{2.2}C) dopadas con Ni o Ru como catalizadores en la reacción de Sabatier (93 % rendimiento a CH₄). Sin embargo, observaron que las MagNPs sinterizaban tras la aplicación de altas amplitudes de campo, lo que alteraba sus propiedades catalíticas y calefactoras.²³ En esta misma línea, también han sintetizado FeCo NPs con distintas composiciones atómicas con el objetivo de modular sus propiedades magnéticas y temperaturas de calentamiento.²⁸ Estas NPs bimetalicas alcanzan temperaturas lo suficientemente altas como para llevar a cabo reacciones endotérmicas que necesitan un gran aporte energético, como el reformado seco de propano (PDR de *propane dry reforming*; 550-900 °C, **Ecuación 6.6**) o la deshidrogenación de propano (PDH de *propane dehydrogenation*; >600 °C, **Ecuación 6.7**).^{49,50} Sin embargo, al igual que ocurría con las NPs de Fe_{2.2}C, en estos sistemas bimetalicos se observa una falta de estabilidad frente a la sinterización a altas temperaturas. Esta sinterización reduce tanto

las propiedades catalíticas como las de calentamiento de las NPs y, por lo tanto, la vida útil de catalizador. En este sentido, las nanopartículas metálicas (MNPs) encapsuladas en carbono han demostrado ser materiales resistentes a la sinterización gracias a su elevada estabilidad térmica y capacidad de estabilización.⁵¹⁻⁵³ En relación a esto último, recientemente, en colaboración con el grupo del Prof. Chaudret, hemos reportado agentes calefactores basados en MagNPs de Co y FeCo encapsuladas en carbono (**Co@C** y **FeCo@C**) para catálisis por inducción magnética.⁵⁴ Aquí se ha observado que la encapsulación en carbono no solo las protege de la oxidación, sino que también les confiere la estabilidad necesaria para evitar su sinterización a altas temperaturas. Por lo tanto, se ha demostrado que el **FeCo@C** y **Co@C** pueden utilizarse como agentes calefactores en reacciones inducidas magnéticamente que tienen lugar a temperaturas superiores a 600 °C, manteniendo su morfología y capacidad de calentamiento. Además, estos materiales ultraestables (**FeCo@C** y **Co@C**) decorados con nanopartículas de Ni o PtSn se han utilizado con éxito en la reacción de Sabatier, reformado seco de propano y deshidrogenación de propano, presentando una gran estabilidad.



Siguiendo esta línea de investigación, en la primera parte de este capítulo de tesis se han sintetizado nanopartículas bimetálicas de CoNi de tipo “*core-shell*” (**Co@Ni**) encapsuladas en carbono (**Co@Ni@C**). En concreto, estos sistemas bifuncionales se han utilizado simultáneamente como agentes calefactores y catalíticos en la hidrogenación selectiva de CO₂ a CO, más conocida como la reacción de “*Reverse Water Gas Shift*” (RWGS, **Ecuación 6.8**), mediante un sistema de flujo continuo acoplado a un campo magnético. La RWGS es una reacción que se ve favorecida a altas temperaturas de reacción debido a su carácter endotérmico, y generalmente tiene lugar por encima de los 300-400 °C.^{55,56} A menores temperaturas (por debajo de ~400 °C), la reducción de CO₂

a CO suele ir acompañada de la formación de metano.^{57,58} Por ello, y aunque ya se esté explotando a nivel industrial, una de las mayores limitaciones de la RWGS son las altas temperaturas de reacción (600-700 °C). Por todo esto, el desarrollo de nuevos catalizadores que no requieran grandes aportes energéticos para alcanzar las condiciones de trabajo es de gran interés.⁵⁹



Los estudios catalíticos de esta parte del capítulo se realizaron en el grupo del Prof. Bruno Chaudret, donde realicé una estancia de investigación de tres meses (Toulouse, Francia).

6.1.3 Catálisis por Inducción Magnética en fase líquida

Uno de los grupos pioneros en publicar la activación de reacciones en disolución por inducción magnética fue el del Prof. Andreas Kirschning. En concreto, en sucesivos trabajos reportaron la eficacia del calentamiento magnético para catalizar reacciones orgánicas en un reactor en flujo continuo por inducción magnética utilizando como agentes calefactores nanopartículas de óxido de hierro recubiertas en sílice.^{47,60,61} La capa de SiO₂ previene a las Fe_xO_y NPs de la sinterización debido a las altas temperaturas y, además, permite su funcionalización y dopaje con otros metales (como el Pd) para así poder modificar su reactividad catalítica. Estas MagNPs operan en un intervalo de temperaturas de 60 a 180 °C, aplicándose en multitud de reacciones orgánicas como en transesterificaciones, condensaciones, transposición de Claisen, acoplamiento de Heck, etc, donde en la mayoría de los casos se obtuvieron mayores rendimientos por inducción magnética que por calentamiento convencional.⁶⁰

Posteriormente, Rebrov y colaboradores usaron NiFe₂O₄ NPs para la síntesis de amidas por inducción magnética en flujo continuo.⁶²⁻⁶⁴ Y poco después usaron las mismas MagNPs pero esta vez encapsuladas en zeolitas, para la isomerización de citronelal.⁶⁵ Sin embargo, la mayor limitación de todos estos ejemplos es que no existe

un contacto estrecho entre el agente calefactor y el catalizador. En 2019, el grupo del Prof. Chaudret reportó el primer ejemplo de catálisis magnética en disolución, utilizando para ello Fe_{2.2}C NPs decoradas con Ru (Fe_{2.2}C@Ru).³⁸ Concretamente, las Fe_{2.2}C NPs actúan como agentes calefactores y el Ru como la especie activa en reacciones de hidroxilación (HDO) de grupos carbonilo. Normalmente, este tipo de reacciones se llevan a cabo a temperaturas y presiones elevadas.⁶⁶⁻⁶⁸ Sin embargo, Chaudret *et al.* reportaron que gracias al calentamiento por inducción magnética se crean puntos calientes (*hot spots*) en la superficie de los catalizadores que permiten el calentamiento local por encima del punto de ebullición del propio disolvente, creando una capa de vapor alrededor de las MagNPs que favorece que la reacción se lleve a cabo a presiones y temperaturas más moderadas (**Figura 6.11**).

Recientemente, el mismo grupo determinó con exactitud la temperatura en superficie (T_{superf}) de las mismas MagNPs (Fe_{2.2}C@Ru) durante el calentamiento magnético siguiendo una aproximación catalítica.⁶⁹ En concreto, a partir de las conversiones observadas para la hidroxilación de la acetofenona a distintas temperaturas mediante calentamiento convencional y su correspondiente ecuación de Arrhenius, pudieron establecer una correlación entre la temperatura superficial de las MagNPs y el campo magnético aplicado. De este modo estimaron que las T_{superf} eran muy superiores a las temperaturas medidas (T_{local}), siendo incluso mayores que los puntos de ebullición del disolvente, lo que explica el excepcional rendimiento catalítico de las MagNPs en disolución por inducción magnética. Sin embargo, a campos magnéticos altos, la actividad de estas Fe_{2.2}C@Ru NPs disminuye debido de nuevo a la sinterización,^{26,28,69} lo que reduce sus propiedades catalíticas y, por tanto, su vida útil.

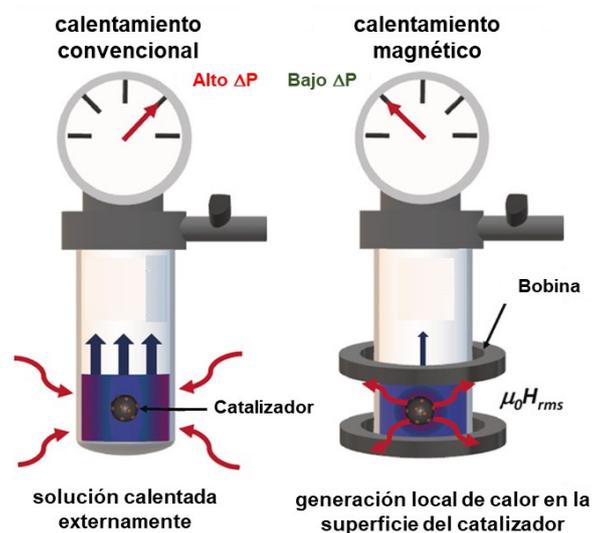


Figura 6.11. Comparación entre el calentamiento convencional (izq.) y el calentamiento por inducción magnética (der.) en un reactor en *batch*. Imagen adaptada de la ref. 38.

La hidrogenación e hidrodeshidrogenación son reacciones involucradas en la transformación de compuestos oxigenados derivadas de la biomasa.^{70,71} Mientras que las reacciones HDO se llevan a cabo principalmente a altas temperaturas y presiones,^{68,72} las reacciones de hidrogenación normalmente requieren condiciones más suaves.^{73,74} Sin embargo, es complicado encontrar un catalizador capaz de operar simultáneamente en los procesos de hidrogenación y HDO. Recientemente, Leitner *et al.* pudieron controlar la formación de productos hidrogenados o hidrodeshidrogenados utilizando el mismo catalizador de Rh modificando únicamente la temperatura de la reacción.⁷⁵ En 2018, Wang y colaboradores también fueron capaces de controlar la reducción en fase acuosa de una molécula derivada de la biomasa como es la vanilina en función de la temperatura.⁷⁶ Recientemente, también se han estudiado este tipo de reacciones de transformación de la biomasa usando calentamiento por inducción magnética. Como ya hemos mencionado anteriormente, Asensio *et al.* utilizaron nanopartículas de carburo de hierro decoradas con rutenio ($\text{Fe}_{2.2}\text{C}@\text{Ru}$) para hidrodeshidrogenar multitud de moléculas plataforma de la biomasa bajo condiciones suaves de reacción.³⁸ Los mismos autores

también describieron la utilización de MagNPs bimetálicas ($\text{FeNi}_3@\text{Ni}$) para la HDO de productos derivados de la lignocelulosa mediante inducción magnética.²⁶ Por otro lado, Gyergyek y colaboradores han reportado el uso de MagNPs (Fe_xO_y) decoradas con rutenio para la hidrogenación selectiva de furfural y ácido levulínico.^{39,77} Sin embargo, las principales limitaciones de estos estudios son la baja estabilidad de los catalizadores en disolución y el uso de disolventes orgánicos como medios de reacción, mientras que la mayoría de los compuestos derivados de la biomasa son principalmente solubles en agua.⁷⁸

Por ello, en la segunda parte de este capítulo de tesis, se presenta la síntesis de MagNPs de tipo “*core-shell*” ($\text{FeCo}@\text{Ni}$) para su aplicación en catálisis magnética en disolución, donde el núcleo de FeCo (agente calefactor) está en contacto estrecho con la capa de Ni (especie catalíticamente activa). Aquí, por primera vez, se ha observado que un material ($\text{FeCo}@\text{Ni}$) es capaz de modular su selectividad al producto de la hidrogenación o HDO en función del campo magnético aplicado. Además, después de la encapsulación de $\text{FeCo}@\text{Ni}$ en carbono ($\text{FeCo}@\text{Ni}@\text{C}$), las MagNPs han demostrado ser realmente activas, selectivas y estables en la reducción de numerosos compuestos oxigenados derivados de la biomasa en fase acuosa por calentamiento magnético, lo que representa un gran avance para las transformaciones catalíticas de la biomasa.

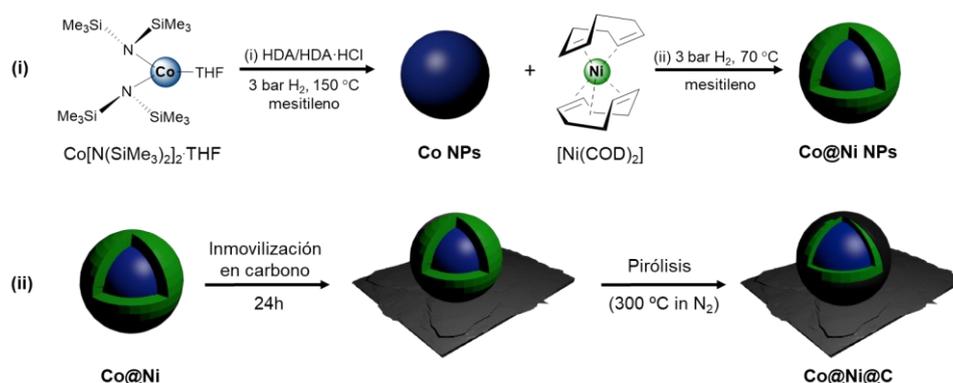
6.2 Discusión de Resultados

6.2.1 Nanopartículas de Co y Ni de tipo “*core-shell*” encapsuladas en carbono ($\text{Co}@\text{Ni}@\text{C}$) para la reducción selectiva de CO_2 a CO

6.2.1.1 Síntesis y caracterización de $\text{Co}@\text{Ni}@\text{C}$

Como ya se ha explicado en la introducción, la encapsulación de las MagNPs en carbón evita su sinterización y ayuda a su estabilidad a altas temperaturas de reacción (>600 °C). Por ello, en esta primera parte del capítulo procedimos a sintetizar una nueva

clase de MagNPs bimetálicas de Co y Ni de tipo “*core-shell*” encapsuladas en carbono. En concreto, se descompuso $\text{Ni}(\text{COD})_2$ bajo 3 bar H_2 a 70 °C en presencia de Co NPs ($\text{Co@HDA}\cdot\text{HCl}$) dispersas en mesitileno, que a su vez fueron sintetizadas previamente por descomposición de $\text{Co}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2\cdot\text{THF}$ bajo 3 bar H_2 a 150 °C siguiendo una síntesis ya reportada.⁵⁴ Una vez obtenidas las “*core-shell*” Co@Ni NPs, estas se inmovilizaron y posteriormente encapsularon en carbón activo (Co@Ni@C), mediante un proceso de pirólisis a 300 °C (2 h, 10 °C/min; ver **Esquema 6.1**). La encapsulación en carbono de las Co@Ni NPs es importante para aumentar su estabilidad durante la catálisis por inducción magnética. Sin embargo, es fundamental realizar el proceso de encapsulación a 300 °C por dos razones: i) para mantener la estructura “*core-shell*” de las Co@Ni NP, ya que a temperaturas más altas de pirólisis las MagNP se transforman a tipo aleación, y ii) formar una capa de carbón con un gran número de huecos que permiten el acceso de sustratos a la superficie metálica activa. El contenido metálico de Co@Ni@C se determinó mediante ICP-AES, utilizando un método de digestión previamente reportado.⁷⁹ En concreto, se observó que el Co@Ni@C tiene un contenido metálico del 10.4 wt% (Co: 5.1 wt% y Ni: 5.3 wt%), lo que corresponde a una composición de $\text{Co}_{49}\text{Ni}_{51}$, muy cercana al valor teórico ($\text{Co}_{50}\text{Ni}_{50}$).



Esquema 6.1. Síntesis de Co@Ni@C en dos pasos: i) generación de Co@Ni NPs de tipo “*core-shell*” a través de la aproximación organometálica, y ii) formación de Co@Ni@C por encapsulación de las MagNPs de Co@Ni en carbono por pirólisis a 300 °C (2h bajo N_2 , 10 °C/min)

Las imágenes TEM de las Co NPs antes de la formación de la capa de Ni mostraron nanopartículas esféricas y bien distribuidas con un tamaño de $10.1 \pm 1,9$ nm (ver Anexos, **Figura 6.1A**). Después de la descomposición controlada del precursor de Ni, se obtuvieron Co@Ni NPs de tipo “core-shell” uniformes con un tamaño ligeramente mayor debido a la incorporación de la capa de Ni (11.1 ± 2.5 nm) (ver Anexos, **Figura 6.1A**). Finalmente, después de la encapsulación en carbono (Co@Ni@C), el tamaño de las NPs aumenta a 12.4 ± 2.8 nm, debido a una ligera sinterización de las MagNPs durante el proceso de pirólisis a 300 °C (**Figura 6.12**).

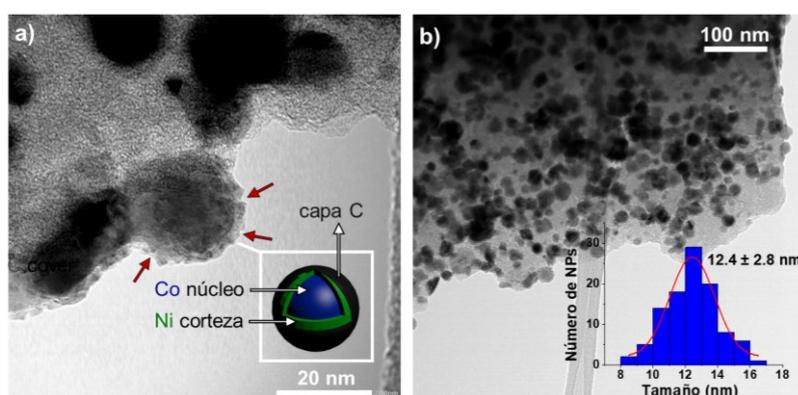


Figura 6.12. Imágenes TEM (a, b) e histograma de tamaños de Co@Ni@C NPs. Los huecos de la capa de carbono están resaltados por flechas rojas.

La cristalinidad y composición metálica del Co@Ni@C se estudiaron mediante HRTEM, evidenciándose la formación de MagNPs de Co@Ni de tipo “core-shell”, formadas por un núcleo de fcc-Co (fcc de *face centered cubic*) y una coraza de fcc-Ni (**Figura 6.13a**). Además, por HRTEM pudimos determinar que estas NPs cristalinas estaban cubiertas por una capa de carbono de aprox. 3 nm, con una separación entre capas de 3.6 Å (**Figura 6.13b**). A pesar del gran número de huecos observados, la capa de carbono previene la sinterización de las Co@Ni NPs a las altas temperaturas alcanzadas durante la catálisis magnética (*vide infra*). La presencia de estos huecos se confirmó mediante un experimento de digestión simple, en el que el Co@Ni@C se

disgregó utilizando una disolución de H_2SO_4 2M (ICP-AES: 8.1 wt% de metal). Este gran número de huecos se debe a la imperfecta encapsulación de las MagNPs cuando el proceso de pirólisis se realiza a 300 °C. La morfología de tipo “core-shell” también fue confirmada por STEM-HAADF-EDX, observándose una composición atómica de $\text{Co}_{47}\text{Ni}_{53}$ (**Figura 6.13c**), que está muy cerca de los valores observados por ICP (*vide supra*) y coincide muy bien con la composición teórica ($\text{Co}_{50}\text{Ni}_{50}$). Es muy importante que el proceso de encapsulación se realice a 300 °C, ya que la estructura “core-shell” de estas MagNPs se pierde a temperaturas superiores. Por ejemplo, a 600 °C, las Co@Ni NPs experimentan una reestructuración completa, donde los átomos de Co del núcleo difunden hacia la superficie formando nanopartículas de tipo aleación (ver Anexos, **Figura 6.2A**).

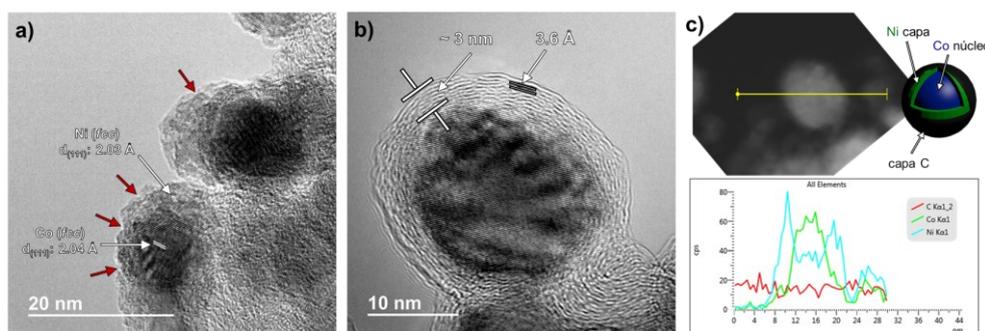


Figura 6.13. Imágenes HRTEM de Co@Ni@C (a,b); resaltando en blanco las distancias interplanares de fcc-Co (2.04 Å) y fcc-Ni (2.03 Å), y con flechas rojas las grietas de la capa de carbono. (b) Separación de las capas de carbono (3.6 Å) y espesor de la capa de carbono (~3 nm). (c) Imagen STEM-HAADF y medida EDX de una línea de una MagNP de Co@Ni@C .

El espectro Raman de Co@Ni@C (ver Anexos, **Figura 6.3A**) muestra dos picos principales a 1353 cm^{-1} y 1602 cm^{-1} , asociados a las bandas D y G características de los materiales carbonosos.⁸⁰ Por otro lado, a partir del XRD del Co@Ni@C se observa una serie de picos de baja intensidad correspondientes a fcc-Co y fcc-Ni junto con los picos de CoO_x y NiO (ver Anexos, **Figura 6.4A**), lo que confirma la oxidación parcial de las

MagNPs debido a los numerosos huecos de la capa de carbono (observados previamente por HRTEM y confirmados por el experimento de digestión).

La composición química y los estados de oxidación de las nanopartículas de **Co@Ni@C** se investigaron mediante XPS. La **Figura 6.14** muestra las áreas de Ni2p y Co2p de las **Co@Ni** NPs encapsuladas en carbono. El área de Ni2p muestra un pico principal en 855.1 eV, que una vez deconvolucionado presenta dos componentes: i) una contribución mayor a 855.5 eV que corresponde a la especie de óxido de Ni (NiO) y ii) una menor situada a 853.0 eV perteneciente a Ni metálico (Ni⁰).⁸¹ De la misma forma, la región Co2p presenta una banda centrada a 780.3 eV que después de su deconvolución muestra dos contribuciones diferentes, una principal a 780.9 eV correspondiente al óxido de Co (CoO) y otra de menor tamaño a 778.9 eV, característica del cobalto metálico (Co⁰). Por lo tanto, al analizar las regiones XPS de Ni2p y Co2p, podemos corroborar nuevamente que la superficie de las NPs del **Co@Ni@C** está mayormente oxidada.

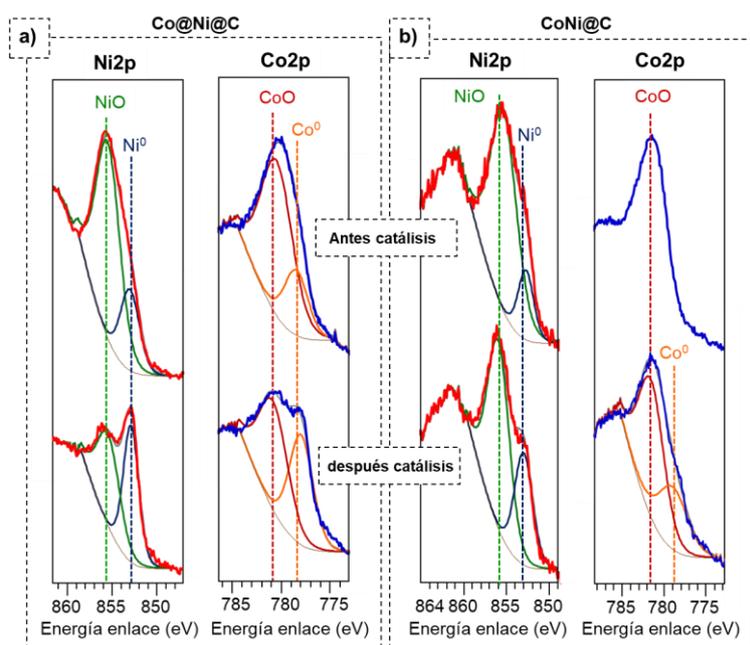


Figura 6.14. XPS de las áreas Ni2p y Co2p del (a) **Co@Ni@C** y (b) **CoNi@C** antes (arriba) y después (bajo) de condiciones catalíticas.

Las propiedades magnéticas del catalizador **Co@Ni@C** se determinaron por VSM aplicando un campo magnético entre -3 y 3 T a 300 y 5 K. A partir de los ciclos de histéresis medidos se obtienen los valores de la magnetización de saturación (M_s) y del campo coercitivo (H_c) (**Figura 6.15**). Los M_s obtenidos fueron $65 \text{ A} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{kg}^{-1}$ a 300K y $70 \text{ A} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{kg}^{-1}$ a 5 K, valores relativamente inferiores a los observados para las Co NPs encapsuladas en carbono (**Co@C**; M_s : $120 \text{ A} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{kg}^{-1}$)⁵⁴ debido a la incorporación de la capa de Ni. Además, a partir de los ciclos de histéresis podemos confirmar la oxidación parcial de las MagNPs del **Co@Ni@C**, como ya corroboramos anteriormente por XRD y XPS, ya que existe una pequeña diferencia en términos del campo coercitivo cuando se aumenta y disminuye el campo magnético aplicado, característico del acoplamiento entre capas ferromagnéticas y antiferromagnéticas (también conocido como *exchange bias*).

La capacidad de calentamiento de **Co@Ni@C** se evaluó determinando su tasa de absorción específica (SAR) por calorimetría.^{23,42,82} Los valores de SAR a diferentes amplitudes de campo (de 0 a 47 mT) se determinaron en estado sólido después de la aplicación de un campo magnético alterno con una frecuencia de 93 kHz (ver Anexos, **Figura 6.5A**). El **Co@Ni@C** empezó a calentarse a 19 mT, alcanzando un valor máximo del SAR de $76 \text{ W} \cdot \text{g}^{-1}$ a 47 mT. Este valor es comparable al observado para el material análogo de Co (**Co@C**; $70 \text{ W} \cdot \text{g}^{-1}$), que como se ha podido observar en trabajos anteriores, alcanza temperaturas muy altas en presencia de un campo magnético oscilante de alta frecuencia ($\sim 300 \text{ KHz}$).⁵⁴

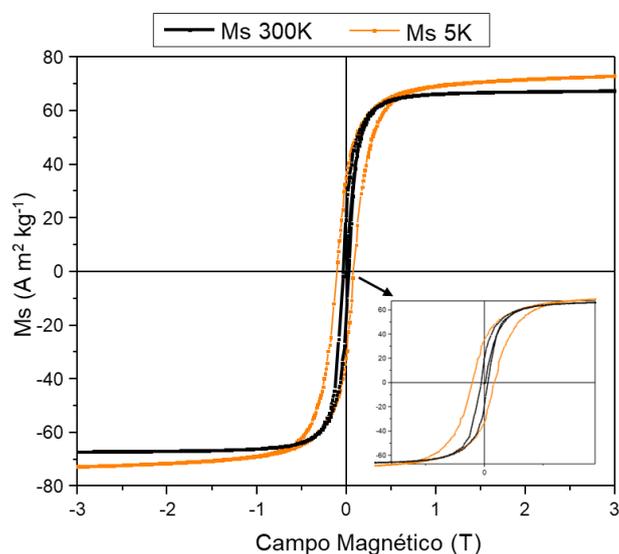


Figura 6.15. Ciclos de histéresis medidos por VSM para el Co@Ni@C a 5 K (naranja) y 300 K (negro), señalando la zona de -0.1 a 0.1 T para identificar el *exchange bias*.

6.2.1.2 Estudios Catalíticos

El Co@Ni@C se utilizó simultáneamente como agente calefactor y catalizador en la hidrogenación de CO₂ mediante calentamiento por inducción magnética utilizando un sistema de flujo continuo y una mezcla CO₂:H₂ con relación molar 1:4 (5 mL·min⁻¹ de CO₂ y 20 mL·min⁻¹ de H₂). Como se puede observar en la **Figura 6.16**, a amplitudes de campo pequeñas (de 24 a 38 mT) las conversiones son bajas (< 25 %), obteniéndose como productos de reacción mezclas de CO (RWGS) y CH₄ (reacción de Sabatier). Por ejemplo, a 32 mT se observa una conversión del 13.2 % con una selectividad del 76 % hacia el CH₄ y del 24 % a CO. Sin embargo, a 41 mT el Co@Ni@C comienza a convertir selectivamente el CO₂ a CO (34.9 % de conversión con 94 % de selectividad para el CO). A 44 mT la selectividad hacia el CO es del 100 %, con una conversión del 49.5 %. El aumento de la amplitud de campo aplicado condujo a mayores conversiones, manteniéndose la alta selectividad hacia el CO y alcanzando un valor máximo de

conversión de 74.2 % a 53 mT. La temperatura local del sistema (T_{local}), determinada por un termopar ultrafino ubicado en el centro del lecho catalítico, aumenta con la amplitud del campo (desde 289 °C a 24 mT hasta 698 °C a 53 mT). Curiosamente, la conversión a 53 mT (T_{local} de 698 °C) es superior a la conversión en equilibrio termodinámico a esta temperatura (~ 66 %; ver Anexos, **Figura 6.6A**),⁸³ lo que sugiere que la temperatura superficial (T_{superf}) del **Co@Ni@C** está muy por encima del valor medido, como se ha observado previamente en sistemas similares.⁶⁹ Según la conversión observada a 53 mT (74.2 %), se estima que la superficie del catalizador se encuentra por encima de 750 °C (ver Anexos, **Figura 6.6A**). En comparación con los catalizadores reportados en la literatura, el **Co@Ni@C** parece ser uno de los catalizadores más activos en la hidrogenación selectiva de CO₂ a CO (ver Anexos, **Tabla 6.1A**). Finalmente, cuando disminuimos de nuevo la amplitud del campo a 32 mT, observamos como el **Co@Ni@C** mantiene la selectividad hacia el CO observada a altas temperaturas, obteniéndose un 10.5 % de conversión de CO₂ con una selectividad de 100 % hacia el CO. Este último resultado confirma que la gran selectividad observada para el **Co@Ni@C** no se debe únicamente a la mayor temperatura alcanzada a amplitudes de campo más altas. Por tanto, este cambio en la selectividad del **Co@Ni@C** debe ser debido a una reestructuración atómica del catalizador bajo condiciones de reacción y/o a la formación de nuevos sitios activos durante la catálisis magnética, ya que su tamaño y morfología permanecen prácticamente inalterados tal y como puede observarse por las imágenes TEM después de catálisis (ver Anexos, **Figura 6.7A**).

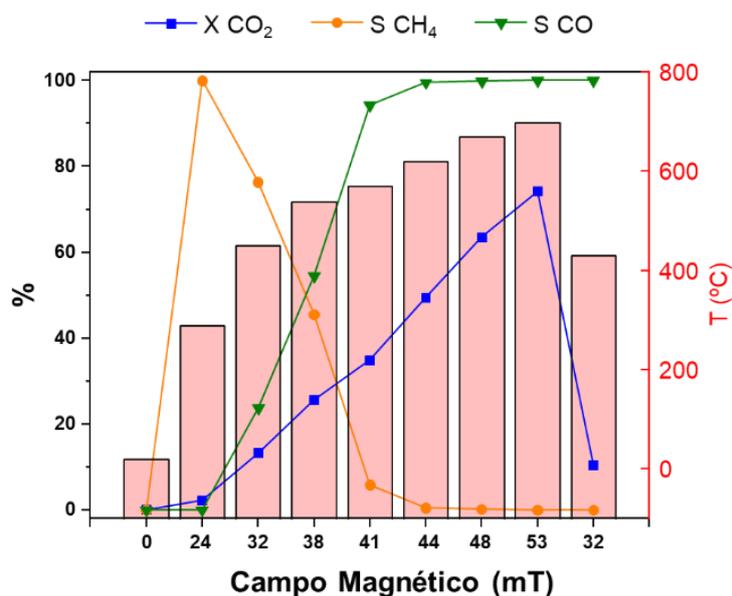


Figura 6.16. Hidrogenación de CO₂ utilizando Co@Ni@C inducido magnéticamente (300 kHz). Flujo de gas: 25 mL/min CO₂:H₂ (1:4) (GHSV = 1500 h⁻¹). X = conversión y S = selectividad. La T (°C) se representa mediante barras rojas.

Con el objetivo de confirmar el cambio observado en la selectividad del Co@Ni@C se realizaron unos experimentos de reciclabilidad y ciclabilidad. Primero, procedimos a realizar el mismo ensayo catalítico que el de la **Figura 6.16**, pero utilizando el catalizador Co@Ni@C previamente utilizado y recuperado (Co@Ni@C_{after}). Como se muestra en la **Figura 6.17**, la selectividad hacia el CO es del 100 % incluso a conversiones y amplitudes de campo bajas, lo que demuestra que el catalizador se vuelve selectivo durante el primer ciclo catalítico. Y del mismo modo, al aumentar la amplitud de campo la conversión aumenta linealmente alcanzando un 67 % de conversión de CO₂ a 53 mT, que es ligeramente inferior que cuando se utilizó el Co@Ni@C no reutilizado como catalizador. Esto puede ser debido a un mayor grado de encapsulamiento de las MagNPs al alcanzar temperaturas >600 °C, que haría que presentará menos sitios activos disponibles.

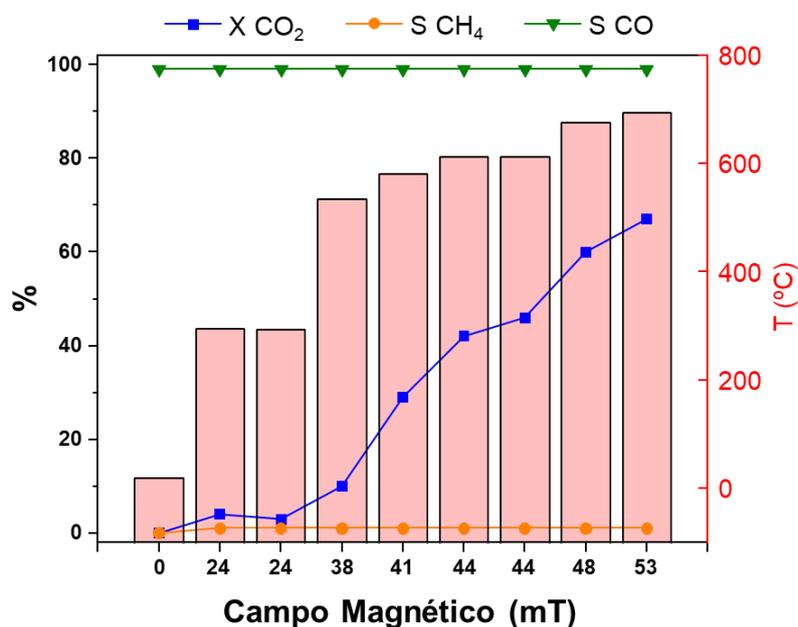


Figura 6.17. Estudio de reciclabilidad en la hidrogenación de CO₂ con Co@Ni@C inducido magnéticamente (300 kHz). Flujo de gas: 25 mL/min CO₂:H₂ (1:4) (GHSV = 1500 h⁻¹). X = conversión y S = selectividad. La T (°C) se representa mediante barras rojas.

En segundo lugar, se estudió la ciclabilidad del Co@Ni@C a amplitudes de campo variables (de 32 a 44 mT). En concreto se midieron la conversión y la selectividad del Co@Ni@C a 32, 38 y 44 mT de manera cíclica (ver **Figura 6.18**). El Co@Ni@C presenta una ciclabilidad casi perfecta en términos de temperatura (620 °C) y conversión de CO₂ (~50 %). En cuanto a la selectividad podemos resaltar que al principio de la reacción, a amplitudes de campo bajas (32 mT), la conversión es también baja (12 %) y como producto de reacción tenemos una mezcla CH₄:CO, siendo el producto mayoritario el metano (71 % de selectividad). Después, al seguir aumentando la amplitud de campo aplicada (38 mT) la conversión también aumenta (32 %), pero la selectividad cambia, siendo el producto mayoritario el CO (selectividad del 54 %). Es cuando se alcanza una temperatura local determinada (>500 °C a 44 mT) cuando se produce un cambio drástico en la selectividad, siendo el CO prácticamente el único producto de la reacción. Al

alcanzar esa temperatura es cuando se da el cambio en la selectividad del catalizador, ya que al disminuir el campo aplicado a los valores iniciales (32 mT) ya no se vuelve a observar la formación de metano (ver **Figura 6.18**).

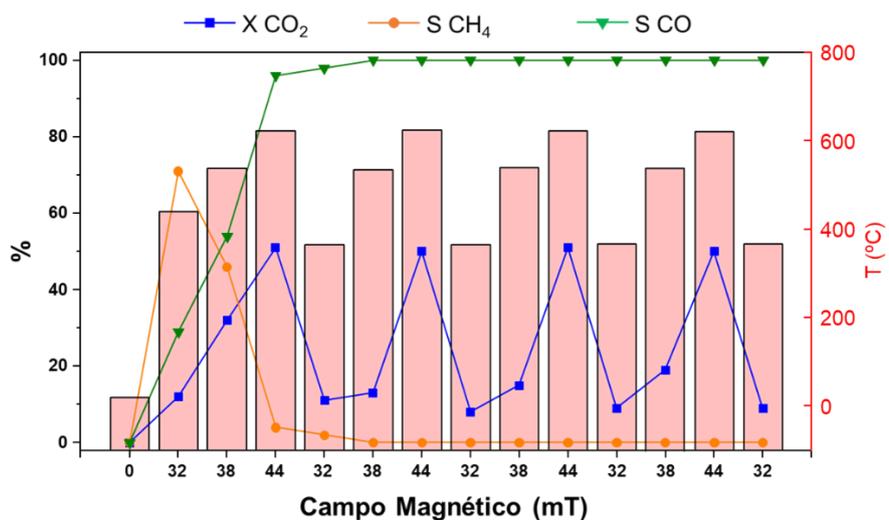


Figura 6.18. Estudio de ciclabilidad en la hidrogenación de CO₂ con Co@Ni@C inducido magnéticamente (300 kHz). Flujo de gas: 25 mL/min CO₂:H₂ (1:4) (GHSV = 1500 h⁻¹). X = conversión y S = selectividad. La T (°C) se representa mediante barras rojas.

Además, el Co@Ni@C ha demostrado ser estable durante al menos 9 horas de reacción, sin observarse ninguna pérdida notable en su actividad o selectividad (conversión ~76 % y selectividad >99 % al CO después de 9 h de reacción; **Figura 6.19**). Por ello, podemos concluir que el recubrimiento de carbono aumenta notablemente la estabilidad de estos catalizadores magnéticos, evitando su aglomeración y permitiéndoles mantener tanto su actividad como su capacidad calorífica durante largos periodos de reacción.

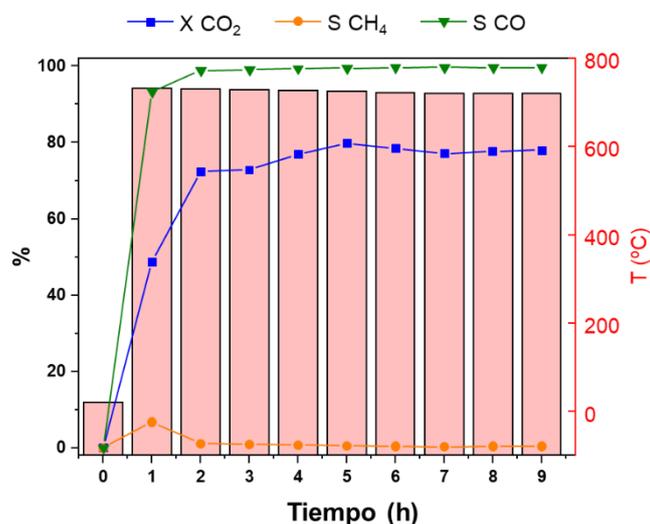


Figura 6.19. Hidrogenación de CO₂ a lo largo del tiempo utilizando Co@Ni@C inducido magnéticamente (300 kHz) a una amplitud de campo de 53 mT. Flujo de gas: 25 mL/min CO₂:H₂ (1:4) (GHSV = 1500 h⁻¹). X = conversión y S = selectividad. La T (°C) se representa mediante barras rojas.

Como ya mencionamos anteriormente, el proceso de encapsulación de las Co@Ni NPs se realiza a 300 °C, ya que a temperaturas superiores las MagNPs de tipo “core-shell” experimentan una reestructuración atómica en la que los átomos de Co del núcleo difunden hacia la superficie, formando nanopartículas de tipo aleación (ver Anexos, **Figura 6.2A**). De igual forma, durante catálisis a amplitudes de campo superiores a 41 mT (a temperatura mayores de 500 °C), se produce un cambio irreversible en las MagNPs, formándose nanopartículas de Co y Ni de tipo aleación. Este cambio estructural se confirmó a partir de imágenes STEM-EDX de Co@Ni@C_{after}, donde se pueden observar diferentes tipos de MagNPs con distintos grados de reestructuración atómica, es decir, se puede observar MagNPs que siguen siendo “core-shell”, de tipo aleación y otras que presentan un estado intermedio (**Figura 6.20**). Posiblemente, el cambio en la selectividad se debe a la reestructuración atómica que sufre el catalizador a amplitudes de campo altas.

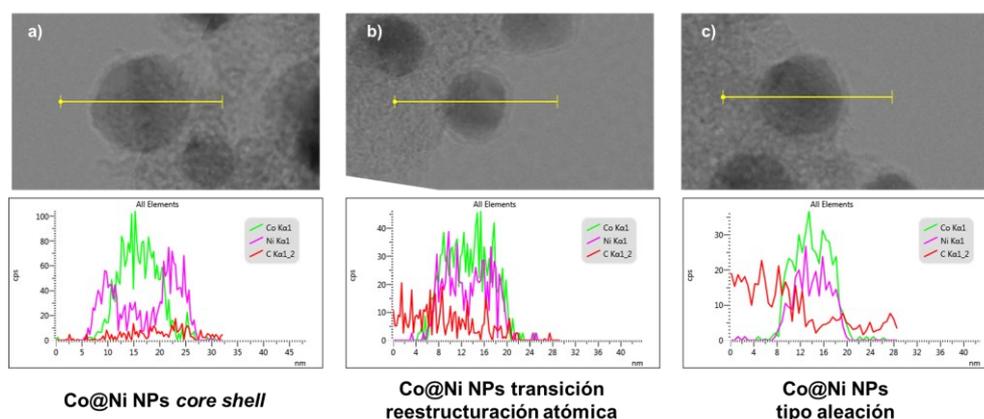


Figura 6.20. Análisis STEM-EDX de Co@Ni@C después de la hidrogenación de CO_2 , diferenciando distintos tipos de MagNPs: (a) tipo “*core-shell*”, (b) estado intermedio y (c) de tipo aleación.

Al observar que durante la catálisis tiene lugar una reestructuración atómica en el catalizador Co@Ni@C , donde en su mayor parte las MagNPs pasan de “*core-shell*” a aleación, procedimos a encapsular en carbono nanopartículas bimetálicas de Co y Ni de tipo aleación (CoNi@C), y probarlas en la misma reacción catalítica. En concreto, para la síntesis de las CoNi NPs de tipo aleación, se hizo una descomposición conjunta de los precursores $\text{Co}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2 \cdot \text{THF}$ y $\text{Ni}(\text{COD})_2$ bajo 3 bar H_2 a 150 °C, que posteriormente se encapsularon en carbono mediante el mismo proceso de pirólisis descrito anteriormente (2h a 300 °C, 10 °C/min bajo N_2). El contenido metálico de CoNi@C es muy próximo al de su homólogo “*core-shell*”, presentando un 4.4 wt% Co y 4.9 wt% Ni. Además, mediante análisis TEM y STEM-EDX se pudo confirmar que las MagNPs eran de tipo aleación, así como que el CoNi@C presenta un tamaño de partícula de 9.3 ± 2.2 nm (**Figura 6.21**), bastante parecido al observado para el catalizador de tipo “*core-shell*” (Co@Ni@C).

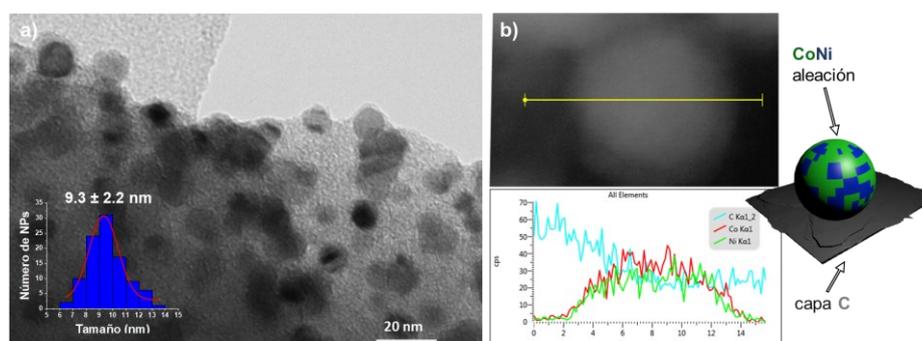


Figura 6.21. (a) Imagen TEM, distribución de tamaños y (b) STEM-EDX del **CoNi@C**, evidenciando su morfología de tipo aleación.

Una vez caracterizada la superficie del catalizador de tipo aleación por XPS (**Figura 6.14b**), **CoNi@C** se probó en la hidrogenación magnética de CO_2 (**Figura 6.22**) bajo las mismas condiciones catalíticas usadas anteriormente con el **Co@Ni@C** (Flujo de gas: $25 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$, relación molar $\text{CO}_2:\text{H}_2$ 1:4). De la misma forma que ocurre con el catalizador de tipo “*core-shell*”, a campos bajos (32 mT) se producen mezclas $\text{CO}:\text{CH}_4$ donde el producto mayoritario es el metano (7.3 % conversión y 58.5 % selectividad al metano). Sin embargo, cuando trabajamos a amplitudes de campo superiores a 44 mT, el CO es el único producto de reacción. A 53 mT (máxima amplitud de campo) se obtiene una conversión a CO del 51.3 % (T_{local} de 646 °C). Al igual que ocurría con el **Co@Ni@C**, al bajar de nuevo la amplitud del campo a 32 mT, se mantiene la selectividad al CO con T_{local} y conversiones bajas (~ 400 °C y 5.8 % de conversión). Aunque el **CoNi@C** presenta un comportamiento catalítico muy semejante al **Co@Ni@C**, este catalizador es bastante menos activo. Al mismo valor de amplitud de campo (53 mT), el catalizador de tipo aleación alcanza una conversión máxima del 51.3 %, mientras que el **Co@Ni@C** presenta una conversión del 74.2 %. Esta diferencia de actividad probablemente sea debido a la mayor temperatura local observada con el catalizador “*core-shell*” (T_{local} de 698 °C), ya que con el **CoNi@C** a 53 mT se alcanza solo una T_{local} de 646 °C.

Por su parte, los estudios de ciclabilidad del **CoNi@C** revelan un comportamiento semejante al previamente observado para el **Co@Ni@C** (**Figura 6.23**), pero con una actividad menor. En el primer ciclo, a campos bajos (32 mT) la conversión es del 6.3 %, siendo el producto mayoritario el CH₄ (63 % selectividad). Sin embargo, cuando se aumenta el campo a 44 mT se observa cómo se invierte la selectividad, obteniéndose exclusivamente CO (18.2 % conversión y >99 % selectividad). Al realizar los siguientes ciclos 32-38-44 mT, podemos ver como ya no se vuelve a observar la producción de metano, al igual que ocurría con el **Co@Ni@C**.

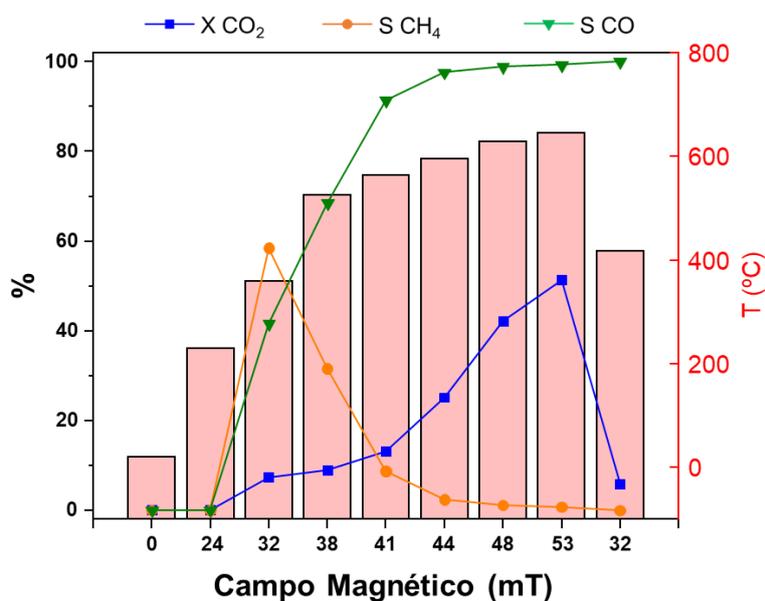


Figura 6.22. Hidrogenación de CO₂ con **CoNi@C** inducido magnéticamente (300 kHz). Flujo de gas: 25 mL/min CO₂:H₂ (1:4) (GHSV = 1500 h⁻¹). X = conversión y S = selectividad. La T (°C) se representa mediante barras rojas.

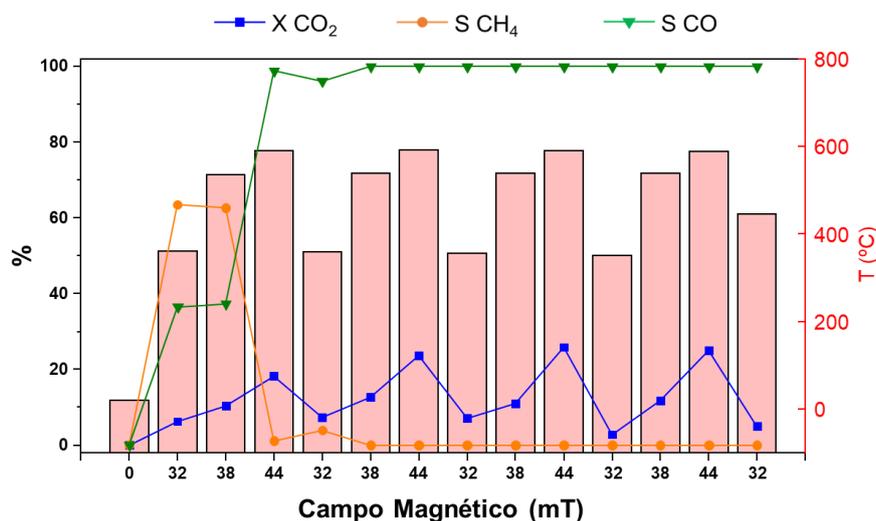


Figura 6.23. Estudio de ciclabilidad en la hidrogenación de CO₂ con CoNi@C inducido magnéticamente (300 kHz). Flujo de gas: 25 mL/min CO₂:H₂ (1:4) (GHSV = 1500 h⁻¹). X = conversión y S = selectividad. La T (°C) se representa mediante barras rojas.

Con el objetivo de determinar el papel que juega el cobalto en la reactividad del catalizador, se preparó el material análogo de Co (Co@C) y se estudió su comportamiento en la hidrogenación del CO₂ inducida magnéticamente (ver Anexos, **Figura 6.8A**). En resumen, cuando se utiliza Co@C como catalizador usando las mismas condiciones de reacción (25 mL·min⁻¹, relación molar CO₂:H₂ 1:4), se observa que a campos bajos (32 mT) la conversión es muy baja (1.8 %) y forma mezclas CH₄:CO (selectividad del 53.7 % a metano) (**Figura 6.24a**). Conforme se aumenta la amplitud del campo, se observa como aumenta la conversión y la selectividad hacia el CO, alcanzando a 53 mT una conversión del 44.3 % con una selectividad al CO del 97.0 % (T_{local} de 635 °C). Sin embargo, al contrario de lo que ocurría con los catalizadores bimetalicos (Co@Ni@C y CoNi@C), cuando se aplica de nuevo amplitudes de campo bajas (i.e. 32 ó 24 mT) se pierde la selectividad hacia el CO, obteniéndose de nuevo mezclas CO:CH₄. Este comportamiento se confirmó mediante el estudio de ciclabilidad (**Figura 6.24b**). Al contrario que los catalizadores bimetalicos, el Co@C sigue un mismo

patrón durante los sucesivos ciclos, en el que a campos bajos se producen mezclas CH₄:CO y a campos altos produce principalmente CO (el producto derivado de la RWGS). Estos estudios confirman que la presencia de Ni en el catalizador, no solo aumenta su actividad (siendo el Co@C el menos activo de todos los catalizadores aquí reportados), sino que también mejora notablemente su selectividad en la producción de CO incluso a bajas temperaturas.

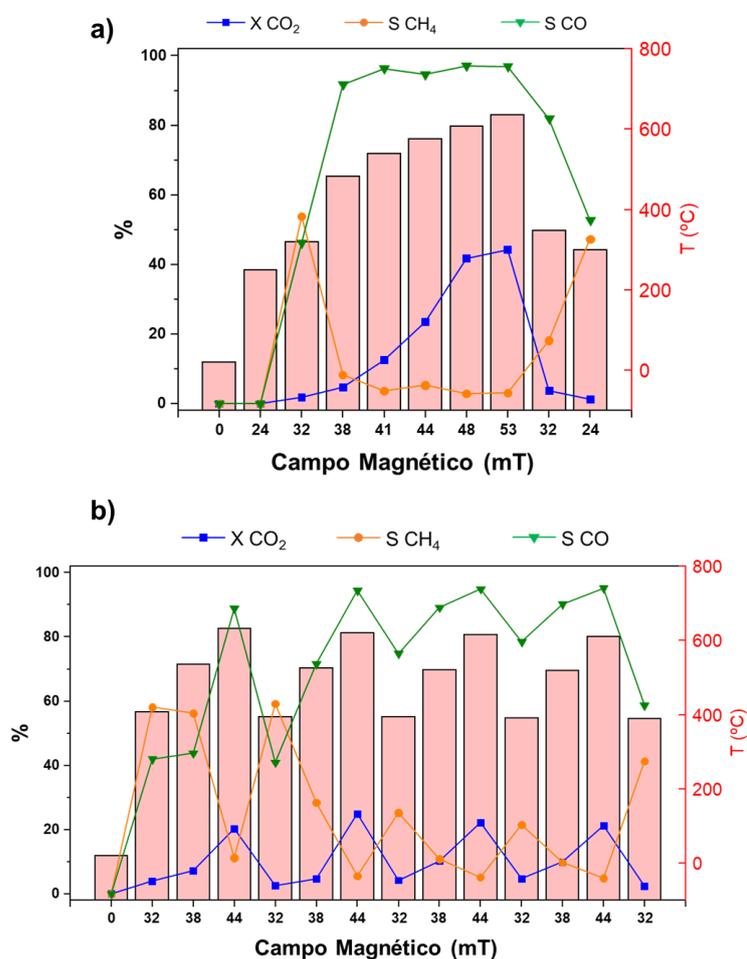


Figura 6.24. (a) Hidrogenación de CO₂ y (b) estudio de ciclabilidad utilizando Co@C inducido magnéticamente (300 kHz). Flujo de gas: 25 mL/min CO₂:H₂ (1:4) (GHSV = 1500 h⁻¹). X = conversión y S = selectividad. La T (°C) se representa mediante barras rojas.

Como se puede observar en la **Tabla 6.2**, las MagNPs de tipo “*core-shell*” (**Co@Ni@C**) presentan la mayor actividad en la hidrogenación selectiva de CO₂ a CO, siendo uno de los catalizadores más activos reportados hasta la fecha (ver Anexos, **Tabla 6.1A**). La menor actividad del catalizador de tipo aleación (**CoNi@C**) indica que, aun produciéndose una reestructuración atómica, las **Co@Ni@C** NPs no llegan a formar una aleación perfecta durante la catálisis, si no que se quedan en un estado intermedio (**Figura 6.20**) el cual favorece su capacidad de calentamiento y conversión hacia el CO (**Tabla 6.2**, entrada 2). Por otra parte, el cambio en la selectividad del catalizador de tipo aleación (**CoNi@C**), nos apunta que este catalizador también puede sufrir algún tipo de reestructuración durante la catálisis (**Figura 6.23**) que lo hace selectivo hacia el CO.

Tabla 6.2. Resultados catalíticos obtenidos por inducción magnética en la RWGS utilizando **Co@Ni@C**, **CoNi@C** y **Co@C** como catalizadores.

Catalizador	Conversión (%)	Selectividad (%)	T _{local} (°C) ^a	Conv. equilibrio (%) ^b
Co@Ni@C	74.2	>99	698	66
CoNi@C	51.3	>99	646	63
Co@C	44.3	97	635	60

[a] T_{local} determinada por un termopar ultrafino ubicado en el centro del lecho catalítico. [b] Las conversiones en equilibrio termodinámico se estimaron empleando el método de minimización de energía libre de Gibbs.⁸³

Con la intención de estudiar este cambio en la selectividad durante la catálisis, la composición atómica de los catalizadores bimetalicos antes y después de la catálisis se estudió mediante experimentos de absorción XANES y EXAFS. De este modo se pudo estudiar en profundidad el estado de oxidación y el número de coordinación de los centros metálicos en estos catalizadores heterogéneos. Los espectros XANES normalizados en el borde Co-K y Ni-K para los catalizadores antes (**Co@Ni@C** y **CoNi@C**) y después de condiciones catalíticas (**Co@Ni@C_{after}** y **CoNi@C_{after}**), se pueden observar en la **Figura 6.25**. Al comparar los espectros XANES de las muestras bimetalicas junto con los estándares de Co y Ni, podemos observar como en todas las muestras tanto el cobalto como el níquel se encuentran principalmente reducidos en sus

respectivos estados cerivalentes (**Tabla 6.3**). Esta afirmación va en contra de los resultados previamente observados por XPS (**Figura 6.14**), donde se confirmó que la mayor parte de las MagNPs estaban oxidadas antes de condiciones de reducción. Sin embargo, el XPS es una técnica de caracterización superficial y únicamente es capaz de determinar la naturaleza y estados de oxidación de los átomos en superficie, los cuales tienen una mayor exposición al aire debido a los huecos de la capa de carbono. A partir de los datos recogidos en la **Tabla 6.3**, se puede observar como el **Co@Ni@C** después de catálisis (**Co@Ni@C_{after}**) está más reducido que antes. Concretamente, antes de catálisis el 89.5 % del cobalto se encuentra como Co(0) y el 81.2 % del níquel como Ni(0), mientras que después de la catálisis el 93.9 % del cobalto y el 92.8 % del níquel se encuentran en sus respectivos estados cerivalentes. Esto es normal ya que bajo las condiciones reductoras de reacción (flujo de reacción: 25 mL·min⁻¹ de CO₂:H₂ 1:4), la pequeña fracción de óxidos metálicos presente en la superficie de los catalizadores se reduce al ser calentados mediante inducción magnética. Por otro lado, en el caso del catalizador de tipo aleación (**CoNi@C**) se observa una tendencia similar para el cobalto, el cual se reduce bajo condiciones de reacción (67.8 % y 82.0 % Co(0) antes y después de reacción, respectivamente). El mayor grado de oxidación del cobalto en el **CoNi@C** que en el **Co@Ni@C** se debe a que en las MagNPs de tipo aleación el Co se encuentra más expuesto al aire. En cambio, en las “*core-shell*” (**Co@Ni@C**), la capa de Ni superficial actúa como un escudo protector del núcleo de cobalto frente a la oxidación. Sin embargo, en el caso del níquel podemos observar cómo después de reacción, el **CoNi@C** presenta una mayor proporción de NiO (de 9.0 % a 23.5 %). Esto puede ser debido a un movimiento de los átomos de Ni a la superficie de la nanopartícula, donde sin llegar a formar un “*core-shell*” enriquece la superficie de Ni, y se acerca al mencionado estado intermedio que hace que el material sea completamente selectivo al CO incluso a amplitudes de campo bajas. De esta forma, se podría explicar esa mayor oxidación del níquel en el **CoNi@C_{after}**, ya que habría un mayor número de átomos de Ni próximos a la superficie que se oxidan más fácilmente al exponerse al aire.⁸⁴

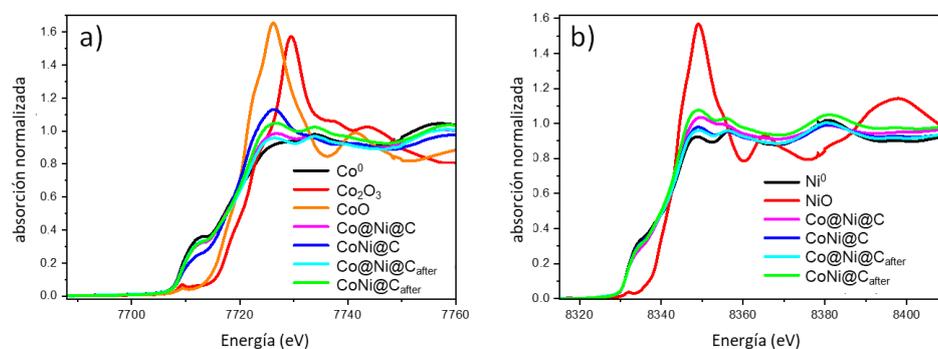


Figura 6.25. Espectros XANES normalizados en el borde (a) Co-K y (b) Ni-K comparando los catalizadores **Co@Ni@C** y **CoNi@C**, antes y después de catálisis magnética, con los respectivos estándares basados en Co (Co^0 , Co_2O_3 y CoO) y Ni (Ni^0 y NiO).

Tabla 6.3. Estados de oxidación de **Co@Ni@C** y **CoNi@C**, antes y después de condiciones catalíticas, calculados por XANES.

Muestra	Co^0 (%)	CoO (%)	Ni^0 (%)	NiO (%)
Co@Ni@C	89.5	10.5	81.2	18.8
Co@Ni@C_{after}	93.9	6.1	92.8	7.2
CoNi@C	67.8	32.2	91.0	9.0
CoNi@C_{after}	82.0	18.0	76.5	23.5

Con el objetivo de tener más información sobre el estado intermedio entre “*core-shell*” y aleación que se observa en los catalizadores bimetalicos después de la catálisis, se realizó un análisis por espectroscopía EXAFS del **Co@Ni@C** y **CoNi@C** antes y después de condiciones catalíticas (**Figura 6.26**). Como se puede observar en la **Tabla 6.4**, el **Co@Ni@C_{after}** presenta valores de número entre átomos metálicos vecinos (N) distintos a los del propio catalizador antes de reacción (**Co@Ni@C**) e incluso diferentes a los obtenidos para el catalizador de tipo aleación (**CoNi@C**). Sin embargo, si comparamos los valores N del **Co@Ni@C_{after}** y **CoNi@C_{after}** después de condiciones catalíticas, podemos observar como son prácticamente iguales, sugiriendo que en ambos catalizadores se ha producido una reestructuración atómica y presentan una composición metálica final parecida. Por tanto, a partir del análisis EXAFS se ha podido confirmar la

existencia de un estado intermedio entre “*core-shell*” y pura aleación, que se produce por consecuencia de una reestructuración atómica de las MagNPs a temperaturas de reacción altas (400-500 °C), y que les otorga a los catalizadores bimetalicos una selectividad total hacia la formación de CO incluso a amplitudes de campo bajas.

Tabla 6.4. Número (N) y distancias (R) entre átomos metálicos vecinos de **Co@Ni@C** y **CoNi@C**, antes y después de condiciones catalíticas, calculados por EXAFS.

Muestra	N				R			
	Co-M	Co-O	Ni-M	Ni-O	Co-M	Co-O	Ni-M	Ni-O
Co@Ni@C	10.08	-	6.81	5.81	2.492	-	2.489	2.002
Co@Ni@C_{after}	10.76	-	9.24	-	2.497	-	2.488	-
CoNi@C	9.17	5.31	8.81	-	2.496	2.035	2.493	-
CoNi@C_{after}	10.75	-	10.55	4.06	2.518	-	2.494	2.029

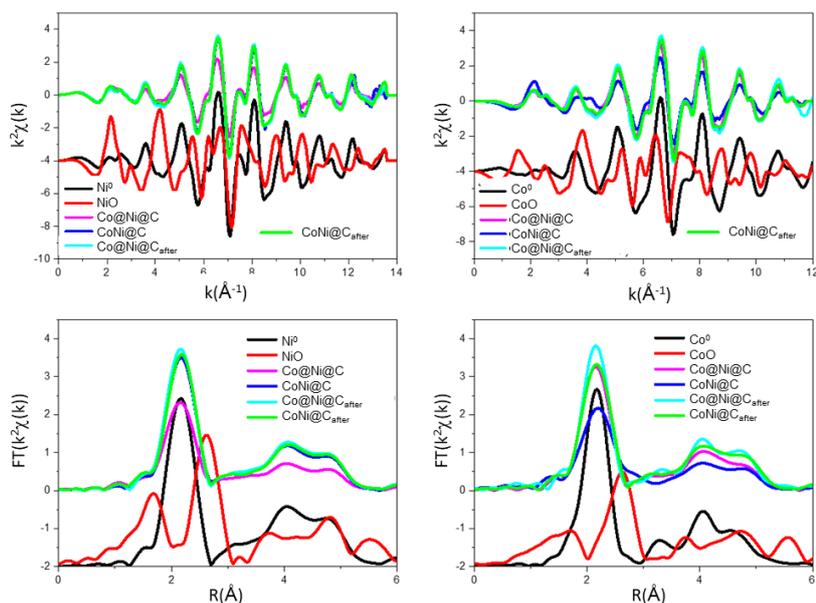


Figura 6.26. Espectros EXAFS (arriba) y transformada de Fourier (bajo) comparando los catalizadores **Co@Ni@C** y **CoNi@C**, antes y después de catálisis magnética, con los respectivos estándares basados en Co (Co⁰, Co₂O₃ y CoO) y Ni (Ni⁰ y NiO).

Es importante mencionar que en un estudio previo, Rossi y colaboradores han reportado un cambio de selectividad similar al nuestro, pero usando NPs de Ni soportadas en SiO₂ (Ni/SiO₂ 15 wt%). Aquí la gran selectividad a la formación de CO se debe a la formación de especies de carburo de níquel (Ni-C) cuando el catalizador se calienta a 800 °C.^{83,85} Sin embargo, al analizar nuestros catalizadores después de catálisis (**Co@Ni@C_{after}** y **CoNi@C_{after}**) por XPS y XANES, no se pudo observar la formación de especies de Ni-C, descartando que el cambio en la selectividad de nuestros sistemas sea debido a la formación de esta especie activa.

Por último, se han realizado experimentos TPR (del inglés *temperatura-programmed reduction*) y TPD-CO (del inglés *temperature-programmed desorption*) para poder explicar la gran selectividad hacia la formación de CO de los catalizadores bimetalicos. Gracias a los experimentos de TPR se pudo comparar la reducibilidad de los diferentes catalizadores, **Co@Ni@C**, **CoNi@C** y **Co@C**. El perfil TPR del catalizador monometálico **Co@C**, muestra un pico de reducción a ~320 °C (ver Anexos, **Figura 6.9A**). En cambio, cuando lo comparamos con los TPRs de los catalizadores bimetalicos (**Co@Ni@C** y **CoNi@C**), podemos observar que la reducción del CoO tiene lugar a temperaturas más bajas debido a la presencia de los átomos de níquel (**Figura 6.27**), como ya se ha observado previamente en la literatura.^{53,86} Concretamente, el **Co@Ni@C** presenta dos picos de reducción a 168 y 232 °C, que se atribuyen a la reducción de las especies de CoO y NiO presentes en este catalizador. Sorprendentemente, sobre 460 °C se observa un pico negativo que normalmente se debe a la desorción de un gas. Como sobre esa misma temperatura es cuando se produce el cambio de selectividad hacia el CO durante la catálisis magnética (ver **Figura 6.16**), es muy probable que el pico negativo en el perfil TPR sea consecuencia de ese cambio estructural. Al superar los 400 °C se observa la desorción de un gas previamente adsorbido a la superficie de las MagNPs (probablemente H₂), que puede deberse a la reestructuración atómica que sufre el **Co@Ni@C** a esa temperatura. Al perder su estructura “*core-shell*” debido a la reestructuración atómica, la adsorción de H₂ es menos

favorable y se produce una desorción de los átomos de hidrógenos previamente adsorbidos a la superficie de las MagNPs. Es más, si comparamos los perfiles TPR del **Co@Ni@C** antes y después de catálisis (**Figura 6.27a**), podemos observar cómo, además de producirse un desplazamiento de los picos de reducción del Co y Ni a mayores temperaturas (244 y 319 °C), la contribución del pico negativo es casi nula. Después de la catálisis se alcanza el mencionado estado intermedio y ya no se observa esa desorción de gas en el experimento TPR. La misma tendencia tiene lugar para el **CoNi@C**, antes de condiciones de reducción se observa los picos debidos a la reducción de las especies oxidadas del catalizador (144 y 206 °C) junto al pico negativo debido a la desorción del gas (413 °C). Después de la catálisis magnética, la contribución negativa del perfil TPR desaparece, sugiriendo que ya ha habido un cambio en la distribución metálica del catalizador. El TPR nos aporta una evidencia más de ese cambio estructural, que otorga una mayor selectividad a la producción de CO en los catalizadores bimetalicos (**Co@Ni@C** y **CoNi@C**). Aunque bien es cierto que esa transformación estructural no origina dos catalizadores iguales, ya que, aunque ambos presentan una gran selectividad al CO incluso a bajas temperaturas de reacción, el **Co@Ni@C** es bastante más activo en la hidrogenación del CO₂ (74.2 vs. 51.3 % a 53 mT, ver **Tabla 6.2**).

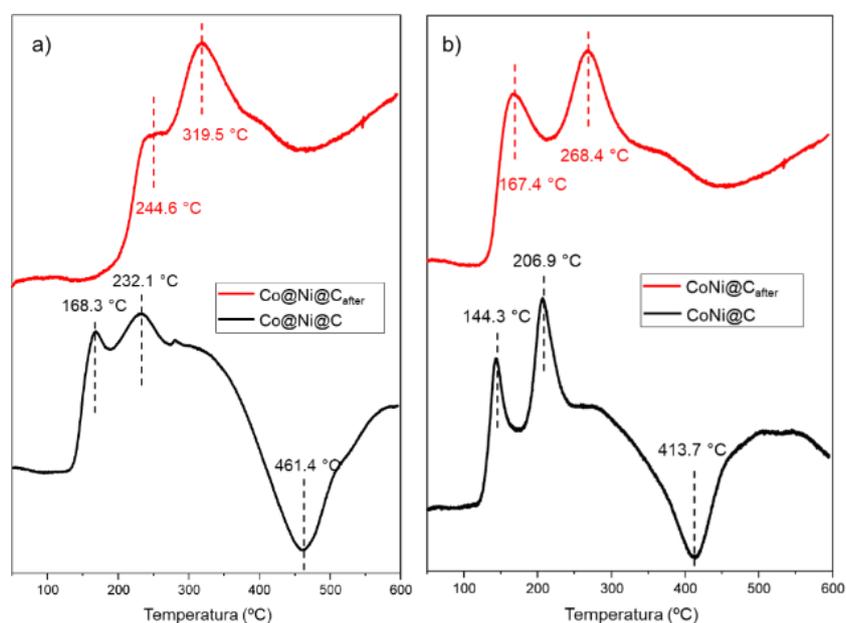


Figura 6.27. Perfil TPR de (a) Co@Ni@C y (b) CoNi@C , antes (negro) y después (rojo) de catálisis magnética.

El TPD de monóxido de carbono se midió con el objetivo de determinar la capacidad del catalizador, antes y después del cambio estructural (Co@Ni@C y $\text{Co@Ni@C}_{\text{after}}$), para la desorción de CO. Como se puede observar en la **Figura 6.28**, el Co@Ni@C antes de condiciones catalíticas muestra un pico a 316.7 °C atribuido a la desorción de CO por parte del catalizador. Sin embargo, el mismo catalizador después de ser utilizado en catálisis magnética ($\text{Co@Ni@C}_{\text{after}}$) no muestra ningún pico de desorción en el TPD. Esto sugiere que el $\text{Co@Ni@C}_{\text{after}}$ tiene una gran capacidad de desorción de CO, y éste se desorbe durante el tiempo de estabilización de la señal a temperatura ambiente, por lo que no es posible su posterior detección. Este resultado explica la gran selectividad del $\text{Co@Ni@C}_{\text{after}}$ hacia la formación de CO, ya que para la formación de CH_4 es necesario que el CO este adsorbido más fuertemente a la superficie del catalizador y así pueda hidrogenarse hasta metano.

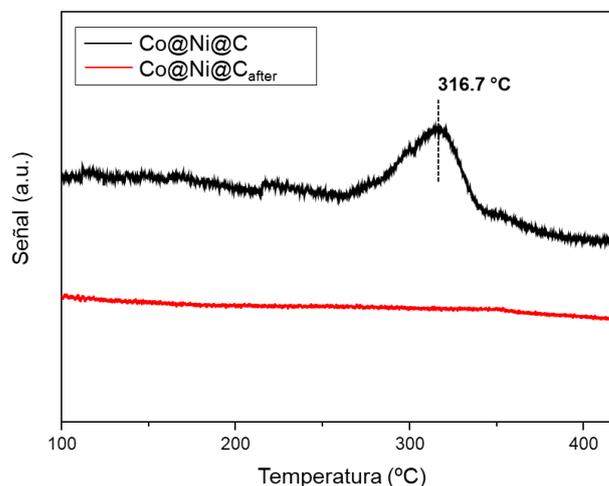


Figura 6.28. TPD-CO de Co@Ni@C antes (negro) y después (rojo) de su utilización en catálisis magnética para la hidrogenación de CO₂.

6.2.1.3 Conclusiones

Con el objetivo de evitar la sinterización que las nanopartículas magnéticas sufren al calentarse por acción de un campo magnético oscilante, en esta primera parte del capítulo de tesis se ha logrado encapsular con éxito Co@Ni NPs bimetalicas de tipo “core-shell” en carbono (Co@Ni@C). Estos sistemas bifuncionales se han utilizado simultáneamente como agentes calefactores y catalíticos en la hidrogenación selectiva de CO₂ a CO. Primero se ha observado que el proceso de pirólisis para la encapsulación de las MagNPs tiene que ocurrir a una temperatura máxima de 300 °C por dos razones: i) para preservar la estructura “core-shell” de la MagNP, ya que a mayores temperaturas se produce una reestructuración atómica obteniéndose una aleación; y ii) para que la capa de carbono contenga un gran número huecos y así favorecer la accesibilidad de los sustratos a la superficie metálica activa. Los estudios catalíticos sobre la hidrogenación de CO₂ demostraron que a amplitudes de campo bajas el Co@Ni@C produce mezclas

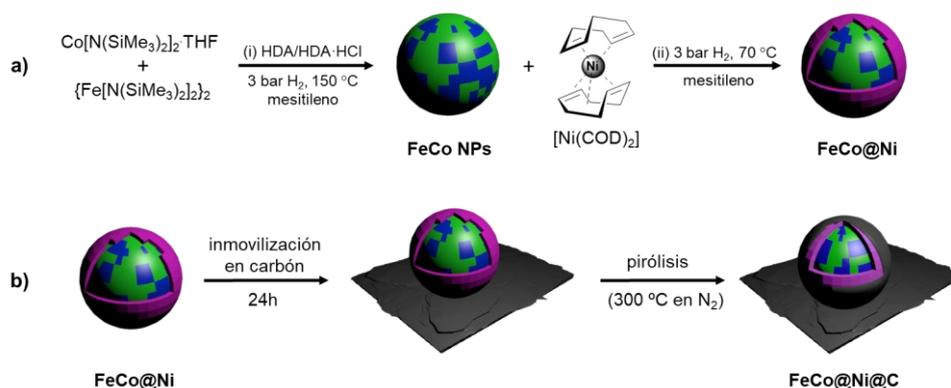
de CO:CH₄, pero que a amplitudes de campo mayores (i.e. 53 mT, T_{local} = 698 °C) presentan una gran conversión y selectividad al CO (74.2 % conversión y 100 % selectividad), siendo uno de los catalizadores más activo reportado hasta la fecha (ver Anexo, **Tabla 6.1A**). Interesantemente, estudios de reciclaje y ciclabilidad demostraron que el **Co@Ni@C** después de calentarse a altas temperaturas (> 400 °C) sufre un cambio en su reactividad, volviéndose completamente selectivo al CO incluso a amplitudes de campo bajas. Además, estudios de estabilidad demostraron que el **Co@Ni@C** permanece estable durante al menos 9 horas de reacción, sin pérdida notable de actividad y selectividad. Estudios microscópicos (STEM-EDX), espectroscópicos (XANES y EXAFS) y de adsorción (TPR y TPD-CO) han demostrado que durante la catálisis el **Co@Ni@C** sufre una transformación estructural donde los átomos de Ni de la superficie de la MagNP difunden hacia el núcleo, perdiéndose la estructura “*core-shell*” y obteniéndose una nanopartícula que se asemeja a una de tipo aleación. Algo similar le ocurre al **CoNi** NPs de tipo aleación encapsuladas en carbono (**CoNi@C**), donde también se observa un cambio en la selectividad. Sin embargo, cuando partimos de las NPs **CoNi** de tipo aleación, la actividad en la hidrogenación de CO₂ es bastante menor (51.3 % de conversión a 53 mT, 646 °C). Por otra parte, el catalizador monometálico de Co (**Co@C**), no solo es el menos activo de todos (44.3 % conversión a 53 mT, 635 °C), sino que no sufre ningún cambio en su selectividad, y sigue produciendo mezclas CH₄:CO a bajas amplitudes de campo/temperaturas. Por todo esto, podemos concluir que los catalizadores **Co@Ni@C** y **CoNi@C** durante la catálisis magnética sufren una reestructuración atómica que las vuelve selectivas en la hidrogenación de CO₂ a CO incluso a bajas temperaturas.

6.2.2 Reducción de compuestos derivados de la biomasa mediante catálisis magnética en disolución usando FeCo@Ni NPs de tipo “core-shell”

6.2.2.1 Síntesis y caracterización de FeCo@Ni y FeCo@Ni@C

Como hemos avanzado en la introducción del presente capítulo de tesis, el calentamiento por inducción magnética también ha sido utilizado para llevar a cabo reacciones en disolución, aunque el mayor problema de las MagNPs utilizadas es que al ser sistemas coloidales presentan problemas de estabilidad y reciclabilidad.^{26,28,69} De esta forma, y siguiendo la línea de investigación desarrollada, procedimos a encapsular una nueva clase de MagNPs de tipo “core-shell” (FeCo@Ni) en carbono (FeCo@Ni@C), y así obtener un sistema catalítico mucho más estable.

La síntesis de FeCo@Ni de tipo “core-shell” se basa en un método sintético similar al de las Co@Ni NPs del capítulo anterior. En primer lugar, se sintetizan las FeCo NPs estabilizadas con hexadecilamina (HDA) y cloruro de hexadecilamonio (HDA·HCl) mediante la descomposición controlada de los precursores organometálicos {Fe[N(SiMe₃)₂]₂}₂ y Co[N(SiMe₃)₂]₂·THF bajo 3 bar H₂ y 150 °C, siguiendo un método previamente publicado.⁵⁴ En un segundo paso, una vez se obtienen las FeCo NPs dispersas en mesitileno, la capa de níquel se forma por la descomposición de 1 equiv. de Ni(COD)₂ bajo 3 bar H₂ y 70 °C (**Esquema 6.2a**; ver Parte Experimental). Así, se obtienen FeCo@Ni NPs de tipo “core-shell” con una composición metálica teórica de Fe₂₅Co₂₅@Ni₅₀. Los contenidos metálicos experimentales se determinaron por ICP-AES, dando un contenido de Fe, Co y Ni de 27.9 wt%, 21.0 wt% y 35.2 wt%, respectivamente, lo que corresponde a una composición atómica de Fe₃₃Co₂₅@Ni₄₂. En concreto, el contenido metálico obtenido por ICP-AES fue del 84.1 wt%, muy cercano al valor observado por análisis termogravimétrico (TGA) de 75.5 wt%.



Esquema 6.2. Síntesis de las MagNPs (a) FeCo@Ni y (b) FeCo@Ni@C.

Para mejorar la estabilidad de las FeCo@Ni NPs durante la catálisis por inducción magnética, se procedió a su encapsulamiento en carbono como se ha realizado previamente para MagNPs análogas.^{52,53} Concretamente, las FeCo@Ni NPs se cubrieron con una capa de carbón activo (FeCo@Ni@C) mediante un proceso de pirólisis a 300 °C (2 h, 10 °C/min) (Esquema 6.2b). Igual que ocurre con las Co@Ni NPs de tipo “core-shell” de la sección anterior, la temperatura de pirólisis es de 300 °C por dos razones: i) para preservar la estructura “core-shell” de las FeCo@Ni NPs, ya que después de la pirólisis a temperaturas más altas se forman NP de tipo aleación; y ii) contener un mayor número de huecos en la capa de carbón, lo cual es importante para la accesibilidad de los sustratos a los sitios activos del metal. El gran número de huecos en la capa de carbono se confirmó realizando un experimento de digestión con H₂SO₄ 2M (ver Parte Experimental).⁷⁹ Los contenidos metálicos del FeCo@Ni@C también se determinaron mediante ICP-AES, obteniendo valores de Fe: 2.9 wt %, Co: 2.2 wt% y Ni: 5.1 wt%, lo que corresponde a una composición atómica de Fe₂₈Co₂₁@Ni₅₀, cercana a los valores teóricos esperados.

Las imágenes TEM de FeCo@Ni NPs revelaron la formación de nanopartículas bien dispersas con una distribución de tamaño de 12.6 ± 2.2 nm (Figura 6.29a-c). El

tamaño y morfología de **FeCo@Ni@C** son comparables a las observadas antes de su encapsulación, presentando un tamaño medio de 13.8 ± 5.9 nm (**Figura 6.29d-f**).

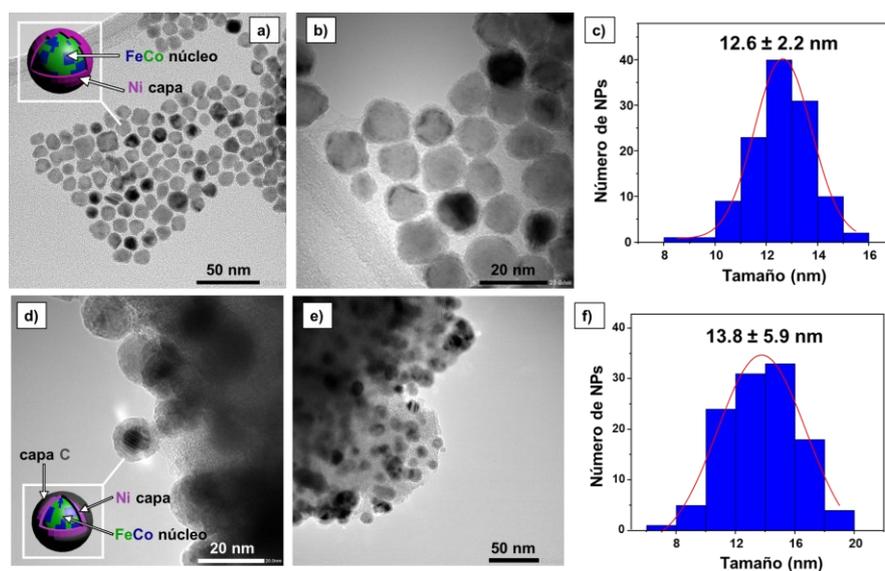


Figura 6.29. Imágenes TEM y distribución de tamaños de (a-c) **FeCo@Ni** y (d-f) **FeCo@Ni@C**.

La composición metálica y cristalinidad de las **FeCo@Ni** NPs y **FeCo@Ni@C** se investigaron por HRTEM y STEM-EDX. Las imágenes HRTEM de **FeCo@Ni** revelaron la existencia de MagNPs cristalinas, formadas por un núcleo de FeCo y una coraza de Ni. El núcleo de FeCo exhibe una estructura cúbica centrada en el cuerpo (bcc), mientras que la capa de Ni presenta una estructura cúbica centrada en las caras (fcc), que es la típica del Ni metálico (**Figura 6.30a**). De igual manera, las imágenes HRTEM del **FeCo@Ni@C** mostraron las mismas MagNPs cristalinas de tipo “*core-shell*”, pero encapsuladas con una delgada capa de carbono de ~3 nm de espesor (**Figura 6.30d**). A partir del análisis HRTEM se puede observar una gran cantidad de grietas y huecos en la capa de carbono, lo que indica que los sustratos pueden tener acceso a la superficie de las nanopartículas (**Figura 6.30e**). Aun así, a pesar de la presencia de estos huecos en el **FeCo@Ni@C**, la capa de carbono evita la sinterización de las MagNPs a las elevadas temperaturas alcanzadas durante la catálisis por inducción magnética.

La estructura “core-shell” de FeCo@Ni y FeCo@Ni@C se confirmó mediante análisis STEM-EDX (Figuras 6.30b-c), mostrando una composición atómica de $\text{Fe}_{27}\text{Co}_{23}\text{Ni}_{50}$ (ver Anexos, Figura 6.10A), que coincide bastante bien con la composición nominal ($\text{Fe}_{25}\text{Co}_{25}\text{Ni}_{50}$), y está cerca de los resultados observados por ICP (*vide supra*). Además, el escaneo de línea EDX del FeCo@Ni@C corroboró que las MagNPs están formadas por un núcleo de FeCo envuelto por una capa de Ni, todo ello encapsulado por una capa de carbono (Figura 6.30f; ver Anexos, Figura 6.11A). Además, al igual que ocurría con las MagNPs de tipo Co@Ni , mediante STEM-EDX observamos como se produce una transformación estructural de las FeCo@Ni NPs de tipo “core-shell” a aleación (FeCoNi@C) cuando se usan temperatura de pirólisis superiores a 300 °C (i.e. $T = 600$ °C; ver Anexos, Figura 6.12A).

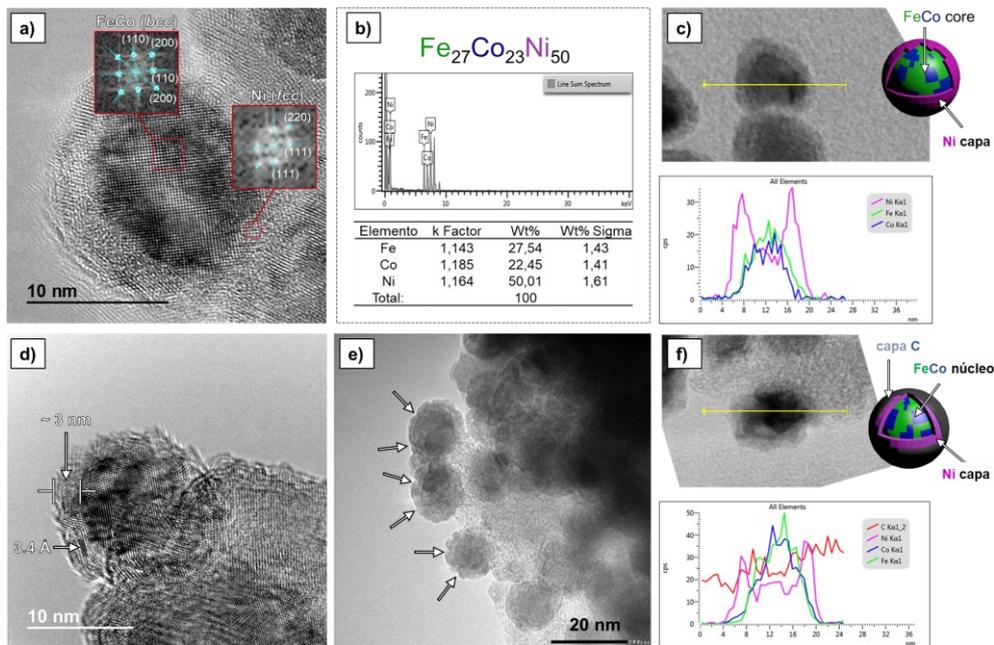


Figura 6.30. (a) Imagen HRTEM de FeCo@Ni , confirmando la estructura del bcc-FeCo y fcc-Ni. (b-c) Imagen STEM-EDX la composición y naturaleza de las “core-shell” MagNPs. (d-e) HRTEM de FeCo@Ni@C que destaca la separación, grosor y grietas de la capa de carbono. (f) Imagen STEM-BF y medida del perfil de composición de una línea por EDX para el FeCo@Ni@C .

El espectro Raman del **FeCo@Ni@C** (ver Anexos, **Figura 6.13A**) muestra dos bandas, una a 1353 cm^{-1} (banda D) y otra a 1602 cm^{-1} (banda G), características de los materiales basados en carbono.⁸⁰ Por otro lado, el XRD del **FeCo@Ni** exhibe picos correspondientes a bcc-FeCo y fcc-Ni, con una pequeña cantidad de óxido de Ni (NiO) (ver Anexos, **Figura 6.14A**). Después del encapsulamiento de las MagNPs, el pico (002) del carbono aparece en $2\theta = 31.1^\circ$. Aquí, aparte de observar los picos del bcc-FeCo y fcc-Ni se pueden observar los picos derivados de la oxidación de las MagNPs (FeCoO_x y NiO), confirmando la oxidación parcial del **FeCo@Ni@C** después de su exposición al aire debido a los huecos de la capa de carbón.

El estado de oxidación de las **FeCo@Ni** NPs antes y después de su encapsulamiento se investigó mediante XPS (**Figura 6.31**). La región Fe2p del espectro XPS del **FeCo@Ni** presenta un pico principal a 707.6 eV que corresponde a Fe⁰.⁸¹ Sin embargo, después de la encapsulación y exposición al aire, el pico se desplaza a 712.1 eV debido a la oxidación del hierro a FeO_x. Un patrón similar se observa en la región Co2p (**Figura 6.31b**), donde las **FeCo@Ni** NPs antes de encapsulamiento están reducidas como Co⁰ (781.1 eV), pero después de la encapsulación en carbono prácticamente se encuentran como CoO_x (778.7 eV). Finalmente, se estudió el estado de oxidación de la capa de níquel mediante el análisis del área Ni2p. La capa de Ni de **FeCo@Ni** está formada principalmente por níquel metálico (852.7-853.2 eV), pero después del encapsulamiento y exposición al aire, se produce un aumento del porcentaje de NiO (855.1-855.3 eV) (**Figura 6.31c**). Concretamente, analizando las áreas Ni2p del XPS tras la deconvolución, podemos suponer que la capa de níquel de **FeCo@Ni** está formada aproximadamente por un 72 % de Ni⁰ y un 28 % de NiO, mientras que la de **FeCo@Ni@C** está compuesta por 38 % de Ni⁰ y 62 % de NiO.

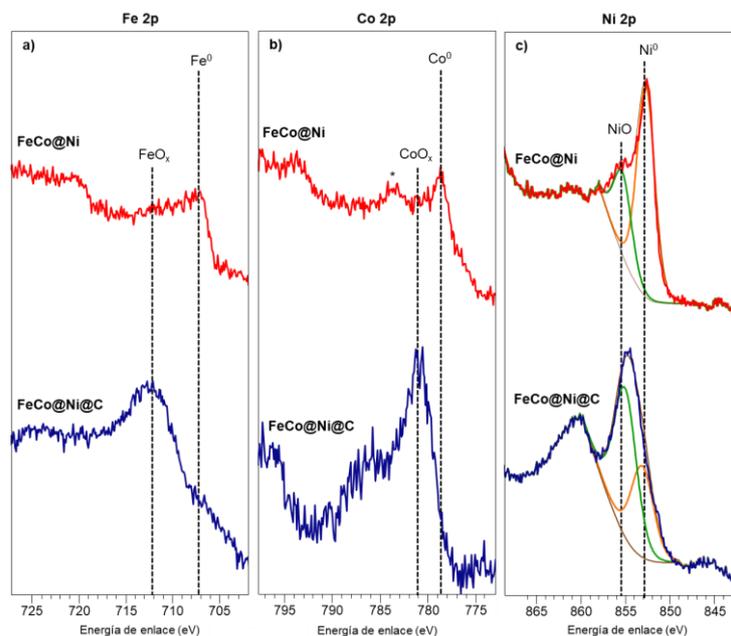


Figura 6.31. Espectros XPS de las áreas (a) Fe2p, (b) Co2p y (c) Ni2p de las **FeCo@Ni** NPs (arriba, rojo) y del **FeCo@Ni@C** (abajo, azul).

Las propiedades magnéticas de **FeCo@Ni** y **FeCo@Ni@C** han sido estudiadas mediante VSM aplicando un campo magnético de -3 a 3 T a 300 K y 5 K. Los valores de la magnetización de saturación (M_S) y el campo coercitivo (H_C) se obtienen de los ciclos de histéresis correspondientes (**Figura 6.32**). El valor M_S para **FeCo@Ni** es de $162 \text{ A}\cdot\text{m}^2\cdot\text{kg}^{-1}$ a 300 K y de $168 \text{ A}\cdot\text{m}^2\cdot\text{kg}^{-1}$ a 5 K. Estos valores de M_S son inferiores a los reportados para las FeCo NPs ($230 \text{ A}\cdot\text{m}^2\cdot\text{kg}^{-1}$),^{28,54} debido a la incorporación de la capa de Ni que es un material magnéticamente más blando.⁸⁷ Los valores de M_S para **FeCo@Ni@C** son notablemente más bajos ($65 \text{ A}\cdot\text{m}^2\cdot\text{kg}^{-1}$ a 300 K y $80 \text{ A}\cdot\text{m}^2\cdot\text{kg}^{-1}$ a 5 K) debido tanto a la oxidación parcial de las MagNPs como a su encapsulación en carbono. Se sabe que este encapsulamiento conduce a agentes calefactores con mayor estabilidad pero menor M_S .⁵⁴ Además, la oxidación parcial de **FeCo@Ni@C** observada por XPS, fue corroborada por VSM debido la existencia del fenómeno *exchange bias* (*vide supra*) en los ciclos de histéresis tomados a 5 K.

Finalmente, los valores de SAR del **FeCo@Ni** y **FeCo@Ni@C** se determinaron por calorimetría utilizando el procedimiento ya descrito en la primera parte de este capítulo (ver Parte Experimental). El SAR de las **FeCo@Ni** NPs coloidales se midió en mesitileno debido a su buena dispersabilidad en este disolvente (ver Anexos, **Figura 6.15A**).^{23,42,82} En este caso, las MagNPs comenzaron a calentarse a partir de 19 mT con una frecuencia de 100 kHz. El poder calorífico de **FeCo@Ni** medido a 47 mT fue de $620 \text{ W}\cdot\text{g}^{-1}$, valor inferior al reportado para las FeCo NPs ($1600 \text{ W}\cdot\text{g}^{-1}$).²⁸ Esto probablemente se debe a la incorporación de la capa de níquel, que cambia la anisotropía magnética de las NPs y, por lo tanto, su capacidad de calentamiento.⁸⁸⁻⁹⁰ Por otro lado, el **FeCo@Ni@C** comenzó a calentarse a amplitudes más bajas (14 mT) alcanzando un valor de SAR menor de $82 \text{ W}\cdot\text{g}^{-1}$ a 47 mT (ver Anexos, **Figura 6.15A**). Estos valores de M_s y H_c más bajos en comparación con las NPs de **FeCo@Ni** se deben a la encapsulación en carbono y su oxidación parcial. El encapsulamiento en carbono dificulta la organización de las NPs en forma de cadenas siguiendo la dirección del campo magnético, lo que explica su menor poder calorífico.^{17,91} Aun así, a pesar de los menores valores de SAR, **FeCo@Ni** y **FeCo@Ni@C** presentan un poder calorífico suficiente como para calentar los sistemas y realizar la catálisis magnética en disolución (*vide infra*).

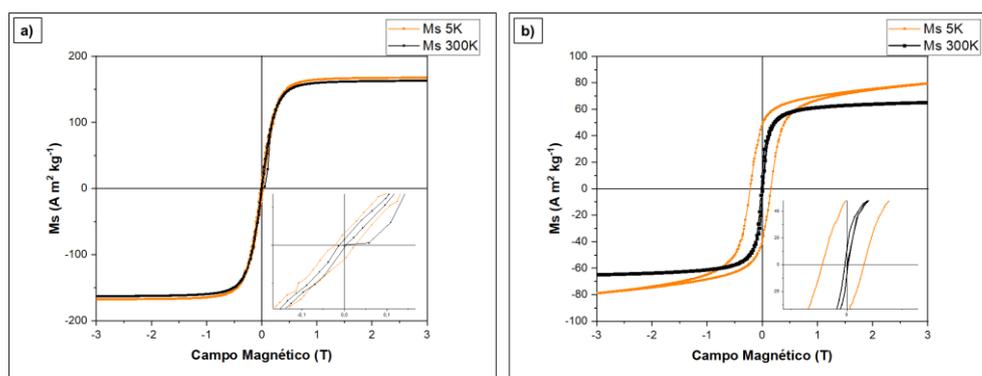


Figura 6.32. Ciclos de histéresis medidos por VSM para el (a) **FeCo@Ni** y (b) **FeCo@Ni@C** a 5 K (naranja) y 300 K (negro), señalando la zona de -0.1 a 0.1 T para identificar el *exchange bias*.

6.2.2.2 Estudios catalíticos

Primero decidimos estimar la temperatura superficial (T_{superf}) alcanzada por **FeCo@Ni** y **FeCo@Ni@C** durante la catálisis por inducción magnética en disolución. Para ello estudiamos la relación entre la actividad observada de las MagNPs con la temperatura usando la hidrogenación de benzaldehído en 1,4-dioxano como reacción modelo. Elegimos el benzaldehído como sustrato modelo ya que tiene dos grupos funcionales potencialmente hidrogenables (el grupo carbonilo y un anillo aromático), y además puede formar tolueno o metilciclohexano a través de procesos de hidredesoxigenación (HDO). Una vez elegida la reacción modelo, se estableció una correlación entre la conversión y la temperatura a través de la ecuación de Arrhenius utilizando calentamiento convencional (**Ecuación 6.9**). Posteriormente, interpolando en la ecuación de Arrhenius los valores de las constantes cinéticas obtenidas mediante catálisis por inducción magnética, pudimos determinar la T_{superf} a diferentes campos magnéticos.

$$k = A \cdot e^{\frac{-E_a}{RT}} \text{ (ec. Arrhenius)} \rightarrow \ln k = \ln A - \frac{E_a}{R} \cdot \frac{1}{T} \quad \text{(Ecuación 6.9)}$$

dónde k es la constante de velocidad, A el factor preexponencial, E_a la energía de activación, R la constante de los gases ideales y T la temperatura.

La hidrogenación de benzaldehído (**1**) bajo 3 bar H_2 mediante calentamiento convencional (a diferentes temperaturas) usando las **FeCo@Ni** NPs coloidales como catalizadores, nos permitió correlacionar la temperatura y la conversión a través de la ecuación de Arrhenius.⁶⁹ Al representar las velocidades iniciales (k) de hidrogenación de benzaldehído (**1**) a alcohol bencílico (**2**) a diferentes temperaturas (entre 100 y 150 °C; ver Anexos, **Figura 6.16A**), podemos obtener el valor de la energía de activación para las **FeCo@Ni** NPs ($E_a = 16.93 \text{ KJ.mol}^{-1}$) (**Figura 6.33a**). Después de 20 h, las reacciones calentadas convencionalmente fueron prácticamente selectivas hacia el producto de la hidrogenación, el alcohol bencílico (**2**) (**Figura 6.33b**). Solo a 180 °C la selectividad cambia, siendo el producto derivado de la HDO, tolueno (**3**), el mayoritario (ver Anexos,

Figura 6.17A). Este punto no se incluyó en gráfica de Arrhenius porque la hidrogenación del benzaldehído fue más lenta que a 150 °C, debido a la alta temperatura de reacción y la consiguiente desactivación por aglomeración de las **FeCo@Ni** NPs al no estar recubiertas por la capa de carbono (ver Anexo, **Figura 6.18A**).

Una vez obtenida la ec. de Arrhenius para la hidrogenación de benzaldehído usando **FeCo@Ni** (**Figura 6.33a**), interpolamos las velocidades iniciales de la formación de alcohol bencílico (**2**) obtenidas por catálisis por inducción magnética (ver Anexos, **Figuras 6.19A**), y así pudimos estimar la T_{superf} alcanzada en la **FeCo@Ni** durante la hidrogenación de benzaldehído inducida magnéticamente (**Figura 6.33c**). Esta estimación funcionó bastante bien en amplitudes de campo bajas y medias, como 35 o 60 mT, donde las T_{superf} fueron 213 y 268 °C, respectivamente (Tabla de la **Figura 6.33c**, entradas 1 y 2). Estas T_{superf} se encuentran muy por encima de las temperaturas observadas en la disolución (T_{local} ; medida por un sensor de fibra óptica),⁹² lo que demuestra que la temperatura alcanzada en la superficie del catalizador es mucho mayor. Sin embargo, aunque a amplitudes de campo más altas, la T_{local} aumenta (Tabla de la **Figura 6.33c**, entradas 3 y 4), los valores de conversión en los primeros tiempos de reacción fueron más bajos de lo esperado, por lo que la T_{superf} estimada no es precisa en estos casos. Esto se debe a la aglomeración de las **FeCo@Ni** NPs producida a campos magnéticos altos (ver Anexos, **Figura 6.20A**), lo que reduce su actividad catalítica.

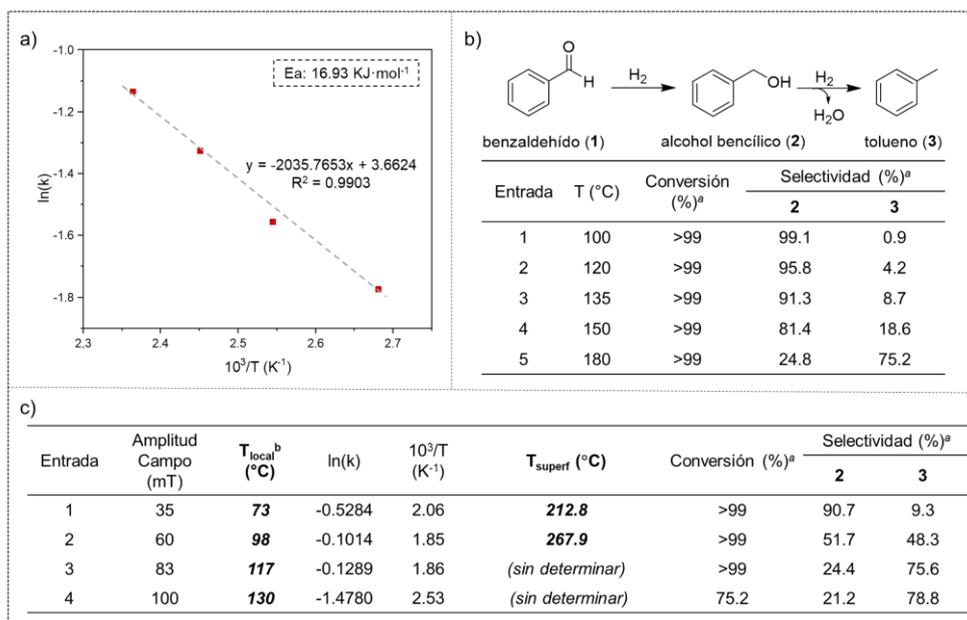


Figura 6.33. (a) Gráfica de la ec. Arrhenius para la hidrogenación de benzaldehído utilizando **FeCo@Ni** y calentamiento convencional. (b) Hidrogenación de benzaldehído catalizada por **FeCo@Ni** NPs utilizando el calentamiento convencional a diferentes temperaturas después de 20 h. (c) Determinación de la T_{superf} durante la hidrogenación de benzaldehído catalizada por **FeCo@Ni** utilizando el calentamiento de inducción magnética a diferentes amplitudes de campo. [a] Condiciones de reacción: 0.68 mmol benzaldehído, 5 mg **FeCo@Ni** (~4 mol% Ni), 3 mL 1,4-dioxano, 3 bar H₂, 8h. Conversiones y selectividades se determinaron por GC utilizando dodecano como patrón interno y se confirmaron por GC-MS. [b] La T_{local} se midió mediante un sensor de temperatura de fibra óptica.

La hidrogenación de benzaldehído (1) catalizada por **FeCo@Ni** mediante calentamiento magnético genera una mezcla de alcohol bencílico (2) y tolueno (3) (Tabla de la **Figura 6.33c**), demostrando que bajo acción del campo magnético tienen lugar los procesos de hidrogenación y HDO ya que la T_{superf} de **FeCo@Ni** es mucho mayor que la T_{local}. Por ejemplo, a 60 mT y una temperatura aparente de 98 °C, la conversión después de 8h es > 99 % con 51.7 % de selectividad hacia el alcohol bencílico (2) y 48.3 % hacia el tolueno (3) (Tabla de la **Figura 6.33c**, entrada 2). La mayor actividad y diferente selectividad de esta reacción en comparación con la realizada a 100 °C bajo calentamiento convencional (Tabla de la **Figura 6.33b**, entrada 1), confirma que la

temperatura en la superficie de la MagNP es mucho mayor. Curiosamente, a amplitudes de campo bajas (i.e. 35 mT), el producto principal es el alcohol bencílico (**2**) (selectividad del 90.7 %), mientras que a campos más altos (i.e. 83 mT) el producto principal es tolueno (**3**) (selectividad del 75.6 %) (Tabla de la **Figura 6.33c**, entradas 1 y 3). Teniendo en cuenta estos resultados, observamos que es posible controlar la selectividad de la reacción ajustando únicamente la amplitud del campo magnético aplicado.

La hidrogenación de benzaldehído a diferentes temperaturas y campos magnéticos aplicados también se empleó para determinar la T_{superf} del **FeCo@Ni@C**. Del mismo modo, primero obtuvimos la ecuación de Arrhenius y la energía de activación correspondiente ($E_a = 26.45 \text{ KJ.mol}^{-1}$) para la hidrogenación de benzaldehído a alcohol bencílico bajo 3 bar de H_2 calentando convencionalmente entre 75 y 180 °C (**Figura 6.34a**; ver Anexos, **Figuras 6.21A**). A tiempos largos de reacción (20 h), el **FeCo@Ni@C** por calentamiento convencional también produce principalmente alcohol bencílico (**2**) como producto mayoritario, aunque presentan menor actividad que las nanopartículas sin encapsular, **FeCo@Ni** (Tabla de la **Figura 6.34b**). De hecho, al comparar las energías de activación obtenidas para el **FeCo@Ni** y el **FeCo@Ni@C**, observamos un valor menor para el proceso catalizado por las MagNPs no encapsuladas (**Figuras 6.33a-6.34a**). Esta mayor actividad catalítica observada para el **FeCo@Ni** es de esperar ya que el número de sitios activos superficiales disponibles es mucho mayor que en el caso de **FeCo@Ni@C**, donde las MagNPs están parcialmente encapsuladas en carbono.

Interpolando los valores de las velocidades iniciales para la formación de alcohol bencílico (**2**) obtenidas por inducción magnética (ver Anexos, **Figuras 6.22A**) en la ecuación de Arrhenius determinada por calentamiento térmico (**Figura 6.34a**), nos permitió calcular la T_{superf} de **FeCo@Ni@C** en función del campo magnético aplicado (Tabla de la **Figura 6.34c**). En este caso, la T_{superf} del catalizador aumentó linealmente en todo el rango de amplitudes del campo magnético, alcanzando 168.6 °C a 105 mT. Con el **FeCo@Ni@C** no observamos disminución en la conversión a campos

magnéticos altos como en el caso de las **FeCo@Ni** NPs, principalmente debido a la alta estabilidad contra la aglomeración que la encapsulación en carbono confiere a las MagNPs. Nuevamente, pudimos demostrar experimentalmente que la T_{superf} de este catalizador magnético está muy por encima de la T_{local} , lo que nos permite alcanzar altas temperaturas en la superficie del catalizador ("*hot spots*") en un ambiente más frío.

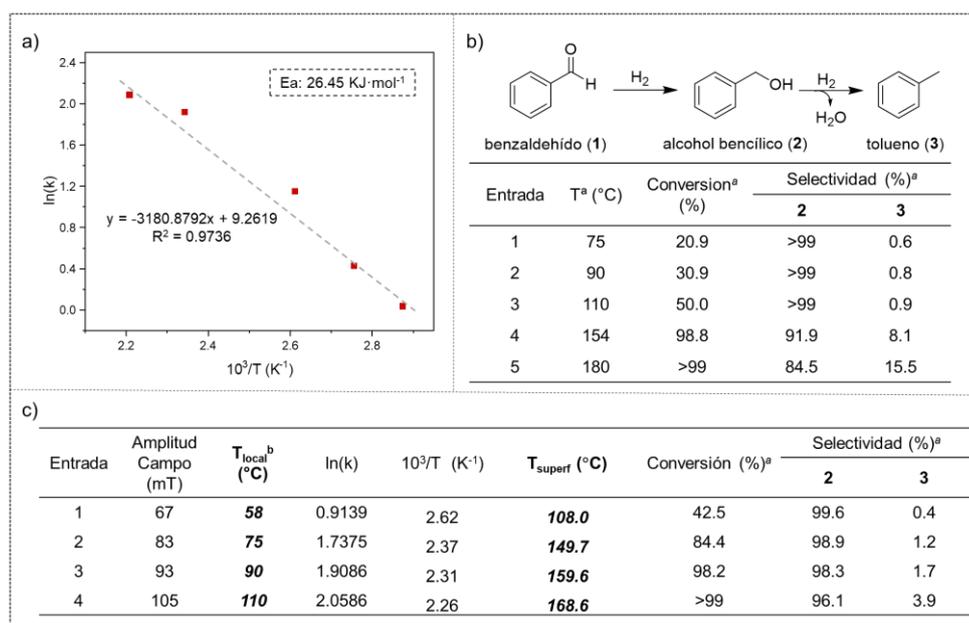


Figura 6.34. (a) Gráfica de la ec. Arrhenius para la hidrogenación de benzaldehído utilizando **FeCo@Ni@C** y calentamiento convencional. (b) Hidrogenación de benzaldehído catalizada por **FeCo@Ni@C** utilizando el calentamiento convencional a diferentes temperaturas después de 20 h. (c) Determinación de la T_{superf} durante la hidrogenación de benzaldehído catalizada por **FeCo@Ni@C** utilizando el calentamiento inducido magnéticamente a diferentes amplitudes de campo. [a] Condiciones de reacción: 0.68 mmol benzaldehído, 30 mg **FeCo@Ni@C** (~4 mol% Ni), 3 mL 1,4-dioxano, 3 bar H_2 , 20h. Conversiones y selectividades se determinaron por GC utilizando dodecano como patrón interno y se confirmaron por GC-MS. [b] La T_{local} se midió mediante un sensor de temperatura de fibra óptica.

Aprovechando la gran capacidad de calentamiento de estos materiales en disolución, decidimos evaluar su reactividad catalítica con sustratos oxigenados derivados de la biomasa, como el 5-hidroximetilfurfural (HMF). El HMF, que se puede obtener directamente del tratamiento térmico y/o químico de la biomasa, es una molécula

plataforma importante para una amplia gama de aplicaciones en las áreas de polímeros, química fina y combustibles.⁹³ Por ejemplo, el HMF (**4**) se puede hidrogenar a 2,5-bishidroximetilfurano (BHMF, **5**) y/o 2,5-bishidroximetiltetrahidrofurano (BHMTHF, **9**), que son monómeros atractivos para la producción de polímeros. Además, el HMF también se puede transformar por hidrogenólisis a 2,5-dimetilfurano (DMF, **8**), que se está empleando como biocombustible.⁹⁴ Así que procedimos a evaluar la actividad de las **FeCo@Ni** NPs en la hidrogenación de HMF bajo la acción de un campo magnético oscilante (entre 50 mT y 83 mT). Después de 20 h de reacción a 50 mT, que corresponden a una T_{local} de 75 °C, se produce casi exclusivamente la formación del diol BHMF (**5**), observándose tan solo una pequeña cantidad de los productos derivados de la HDO (**Figura 6.35b**). Sin embargo, a 83 mT (T_{local} de 106 °C) la selectividad de la reacción cambia totalmente, obteniéndose únicamente como producto principal el DMF (**8**) (**Figura 6.35c**). En concreto, después de 20 h de reacción bajo un campo magnético de 50 mT, las **FeCo@Ni** NPs alcanzaron una conversión del 95 % con una selectividad del 92.8 % hacia BHMF (**5**), produciendo solo una pequeña cantidad de los productos derivados de la HDO (5-MF y MFA). Por el contrario, a mayor amplitud de campo aplicado (83 mT) se alcanza una conversión total hacia el DMF (>99 % conversión y 100 % selectividad). Las NPs de **FeCo@Ni** mostraron un cambio completo de selectividad entre el producto de la hidrogenación, BHMF (**5**), y el producto de la HDO, DMF (**8**), al cambiar el campo magnético aplicado. Así que, ajustando la amplitud del campo durante la catálisis por inducción magnética, es posible controlar la selectividad de la reacción.

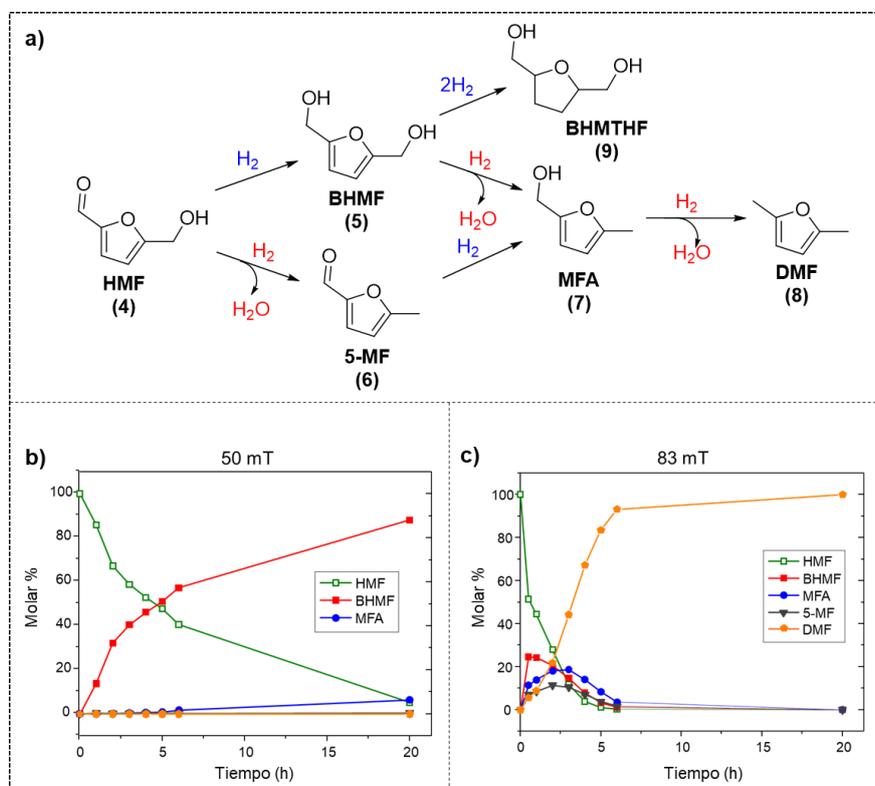


Figura 6.35. (a) Transformación catalítica de 5-hidroximetilfural (HMF), utilizando como catalizador **FeCo@Ni** NPs con (b) 50 mT y (c) 83 mT.

Una vez demostrado el gran potencial de estas MagNPs en catálisis magnética en disolución, decidimos llevar a cabo la misma reacción (reducción de HMF por calentamiento magnético) pero en medio acuoso. En agua, las **FeCo@Ni** NPs exhiben una actividad y selectividad completamente diferentes. Después de 20 h a 83 mT (T_{local} de 99 °C), la conversión en agua es solo del 24 % con 100 % de selectividad a BHMf (5), mientras que en dioxano la conversión es completa a DMF (8) (Tabla 6.5, entradas 2 y 3). Esta falta de actividad en agua se debe a varios factores, incluida la oxidación y el alto grado de agregación que experimentan las MagNPs en este disolvente (ver Anexos, Figura 6.23A), estando muy aglomeradas incluso después de someterse a ultrasonidos durante 1 h. Por el contrario, las **FeCo@Ni** NPs se dispersan uniformemente

en dioxano después de estar en un baño de ultrasonidos durante 10 min (ver Anexos, **Figura 6.24A**).

El catalizador **FeCo@Ni@C**, que a priori es más estable y robusto, también se evaluó en la hidrogenación de HMF en medio acuoso y orgánico. Después de 20 h en dioxano y 60 mT (T_{local} de 81 °C), aunque la conversión fue pobre, el HMF se hidrogenó selectivamente a BHMF (**5**) (19 % conversión y 95 % de selectividad; **Tabla 6.5**, entrada 4). Sin embargo, a una amplitud de campo mayor (100 mT y T_{local} de 143 °C), la conversión es completa y la selectividad de la reacción cambia nuevamente hacia DMF (**8**) (**Tabla 6.5**, entrada 5). Aquí, de forma similar a las **FeCo@Ni** NPs en dioxano, la actividad y la distribución de productos están controladas por el campo magnético aplicado durante la catálisis. Sin embargo, cuando se utiliza agua como disolvente los resultados catalíticos difieren mucho. Después de 20 h bajo una excitación magnética de 100 mT, el único producto observado fue el diol (93.4 % conversión) obtenido del proceso de hidrogenación (**Tabla 6.5**, entrada 6). La disolución acuosa mostró una T_{local} de 95 °C a 100 mT, valor muy lejano al alcanzado en dioxano a la misma amplitud de campo (T_{local} de 143 °C). Esta diferencia en la temperatura local podría explicar parcialmente la diferente reactividad de **FeCo@Ni@C** según el disolvente utilizado durante la catálisis magnética (**Tabla 6.5**, entradas 5 y 6). La menor T_{local} lograda en medio acuoso se debe a la mayor capacidad calorífica del agua ($c_p = 4.184 \text{ J}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$) en comparación con el dioxano ($c_p = 1.702 \text{ J}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$). En cualquier caso, la alta conversión y excelente selectividad obtenida en la transformación acuosa de HMF utilizando **FeCo@Ni@C** como catalizador (**Tabla 6.5**, entrada 6) es un gran logro en catálisis inducida magnéticamente, siendo el primer ejemplo reportado hasta la fecha. Vale la pena mencionar que la actividad catalítica de los sistemas **FeCo@Ni** y **FeCo@Ni@C** es comparable a otros sistemas catalíticos reportados previamente en la literatura (ver Anexos, **Tabla 6.2A**), pero con las ventajas añadidas de la inducción magnética en agua.

Tabla 6.5. Hidrogenación HMF catalizada con **FeCo@Ni** y **FeCo@Ni@C** por inducción magnética.

Cat.	Campo (mT)	Disolvente	T _{local} ^a (°C)	Conv. (%) ^b	Selectividad (%) ^b				
					BHMF	5-MF	MFA	DMF	
1	FeCo@Ni	50	dioxano	75	95.0	92.8	0.5	6.7	0
2	FeCo@Ni	83	dioxano	106	>99	-	-	-	100
3	FeCo@Ni	83	agua	99	24.0	100	-	-	-
4	FeCo@Ni@C	60	dioxano	81	19.0	95.0	1.4	3.6	0
5	FeCo@Ni@C	100	dioxano	143	>99	4.8	2.5	10.9	81.8
6	FeCo@Ni@C	100	agua	95	93.4	100	-	-	-
7	FeCo@Ni@C	100	agua/dioxano 1:21	115	90.9	96.9	0.6	2.2	0.3
8	FeCo@Ni@C	100	agua/dioxano 1:8	130	95.5	83.8	1.3	8.7	6.2
9	FeCo@Ni@C	100	agua/dioxano 1:32	136	>99	79.8	0.4	10.3	9.5

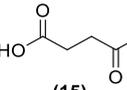
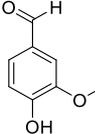
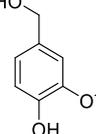
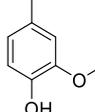
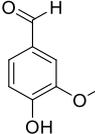
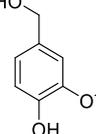
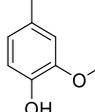
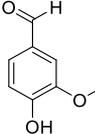
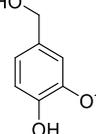
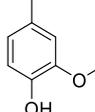
[a] T_{local} se midió con un sensor de fibra óptica. [b] Conversión y selectividades a 20 h, determinadas mediante GC utilizando dodecano como patrón interno y confirmadas mediante GC-MS. Condiciones de reacción: 0.5 mmol HMF, 5 mg **FeCo@Ni** (~6 mol% Ni) o 50 mg **FeCo@Ni@C** (~8 mol% Ni), 3 mL de disolvente, 3 bar H₂.

Para comprender mejor las diferencias de selectividad observadas en función del disolvente utilizado, se estudió la hidrogenación de HMF con **FeCo@Ni@C** en mezclas dioxano:agua. Cuando la reacción se realizó en mezclas agua:dioxano 1:2 ó 1:8, la actividad y selectividad de **FeCo@Ni@C** fueron comparables a las observadas en agua, obteniendo como producto principal BHMF (**5**) (Tabla 6.5, entradas 7 y 8). Aquí, las T_{local} fueron 115-130 °C, más altas que en medio acuoso (T_{local} de 95 °C). Por lo tanto, el cambio en la selectividad no es solo un problema de temperatura. Para confirmarlo, la hidrogenación de HMF se realizó en una mezcla agua:dioxano 1:32. Después de agregar solo 0.1 mL de agua a la mezcla de reacción, se siguió observando una alta selectividad hacia el BHMF (**5**) a T_{local} de 136 °C (Tabla 6.5, entrada 9). De este modo, se demostró que incluso una pequeña cantidad de agua en dioxano es suficiente para cambiar la

selectividad de la reacción, por lo que la alta selectividad hacia BHMF observada en agua no se debe a la menor T_{local} , sino probablemente a un bloqueo de los sitios activos consecuencia de la adsorción de moléculas de agua en la superficie de Ni o la formación de hidróxido de níquel en la superficie de las MagNPs.

Motivados por la prometedora actividad del **FeCo@Ni@C** en fase acuosa, decidimos investigar más a fondo su reactividad catalítica en la reducción magnética de una serie de compuestos oxigenados derivados de la biomasa, como el furfural, la levoglucosenona, el ácido levulínico o la vanilina (**Tabla 6.6**). Por ejemplo, la hidrogenación de furfural dio lugar a una conversión del 81.9 % hacia el producto de hidrogenación (**10**) (**Tabla 6.6**, entrada 1). Un resultado similar se encontró en la hidrogenación de la levoglucosanona (**12**) (uno de los principales productos obtenidos de la pirólisis de la celulosa), donde **FeCo@Ni@C** produjo una gran cantidad del producto totalmente hidrogenado (**14**) (**Tabla 6.6**, entrada 2). Por otra parte, la conversión del ácido levulínico (**15**), fue muy baja (28.6 %). La hidrogenación y posterior deshidratación del ácido levulínico produjeron selectivamente γ -valerolactona (**16**) (**Tabla 6.6**, entrada 3).⁹⁵⁻⁹⁷ Finalmente, después de 20 h a 100 mT, la vanilina (**17**) se hidrodeoxigenó completamente a 2-metoxi-4-metilfenol (**19**) (selectividad del 100 % a >99 % de conversión) (**Tabla 6.6**, entrada 4). Sorprendentemente, al reducir el campo magnético aplicado a 50 mT, se produjo un cambio en la selectividad, obteniéndose exclusivamente el alcohol vanilínico (**18**) como producto de reacción (conversión del 88.4 % y selectividad del 100 %; ver **Tabla 6.6**, entrada 6). Cuando aplicamos una amplitud intermedia (67 mT), se obtuvo una mezcla de productos **18** y **19** (**Tabla 6.6**, entrada 5). Por lo tanto, demostramos que también es posible modular la selectividad (entre la hidrogenación y el HDO) en agua cambiando solo el campo magnético aplicado.

Tabla 6.6. Hidrogenación de compuestos oxigenados derivados de la biomasa con FeCo@Ni@C por inducción magnética.^a

	Sustrato	Productos	Campo (mT)	Conversión (%) ^b	Selectividad (%) ^b
1	 (9)	 (10)  (11)	100	81.9	10:11 = 100:0
2	 (12)	 (13)  (14)	100	99.1	13:14 = 3:97
3	 (15)	 (16)	100	28.6	-
4	 (17)	 (18)  (19)	100	>99	18:19 = 0:100
5	 (17)	 (18)  (19)	67	>99	18:19 = 19:81
6	 (17)	 (18)  (19)	50	88.4	18:19 = 100:0

[a] Conversión y selectividades a 20 h, determinadas mediante GC utilizando dodecano como patrón interno y confirmadas mediante GC-MS. [b] Condiciones de reacción: 0.5 mmol sustrato, 50 mg FeCo@Ni@C (~8 mol% Ni), 3 mL H₂O, 3 bar H₂.

Por último, para investigar la estabilidad de las nanopartículas bimetálicas encapsuladas en carbono en dioxano y agua, se realizaron una serie de experimentos de reciclaje. En primer lugar, se estudió la reciclabilidad del FeCo@Ni@C en la hidrogenación por calentamiento magnético del HMF en dioxano a tiempos de reacción cortos. Concretamente, después de 4 h de reacción a 100 mT, el catalizador se recuperó sin esfuerzo del medio de reacción con la ayuda de un imán externo y después de lavarlo y secarlo se usó en el siguiente ciclo. Se llevaron a cabo ocho ciclos de reciclaje consecutivos sin pérdida notable de actividad y selectividad (conversiones entre 69 y 60 %) (Figura 6.36a). Las imágenes TEM y HRTEM después del experimento de

reciclabilidad mostraron MagNPs con una distribución de tamaño y una composición metálica muy similares a las recién sintetizadas (ver Anexos, **Figuras 6.25A-6.26A**). Este último resultado demuestra la reciclabilidad y robustez del **FeCo@Ni@C** en condiciones catalíticas (100 mT, 3 bar H₂). Por tanto, el recubrimiento de carbono aumenta notablemente la estabilidad de estas nanopartículas magnéticas, evitando su aglomeración y permitiéndoles mantener tanto su actividad como su capacidad calorífica. Este encapsulamiento supone una notable mejora en la estabilidad de los catalizadores magnéticos en disolución, permitiendo su reutilización, al menos, hasta ocho veces. Posteriormente, se realizó el mismo estudio de reciclabilidad en medio acuoso. En concreto se realizaron siete ciclos consecutivos utilizando el **FeCo@Ni@C** en agua. En este caso, la reactividad del **FeCo@Ni@C** permanece prácticamente constante durante los primeros 4 reciclados (conversiones entre 31 y 27 %) (**Figura 6.36b**). Sin embargo, después del cuarto ciclo, la conversión disminuye progresivamente hasta el 11 % de conversión para el séptimo ciclo, lo que supone una importante pérdida de la actividad del catalizador. Dado que el análisis TEM reveló la presencia de NPs encapsuladas en carbono con un tamaño similar (ver Anexos, **Figura 6.27A**), esta pérdida de actividad puede deberse a una adsorción gradual de moléculas de agua en el catalizador, o a un mayor grado de oxidación del **FeCo@Ni@C** en agua. Para comprobar estas hipótesis se realizaron dos tratamientos de regeneración diferentes: (i) tras el séptimo ciclo, el catalizador se calentó a 110 °C bajo flujo de N₂ durante 12 h (para facilitar la desorción de las moléculas de agua adsorbidas), recuperando parcialmente su actividad. Esto indica que las moléculas de agua pueden actuar como un inhibidor de la reacción por su adsorción en la superficie del catalizador **FeCo@Ni@C**, como se sugirió anteriormente durante la catálisis en mezclas de agua:dioxano. (ii) Después de calentar a 180 °C bajo 3 bar H₂ durante 12 h, el catalizador casi recuperó su actividad inicial, lo que sugiere que la superficie de Ni también se oxidó parcialmente durante la catálisis magnética en agua.

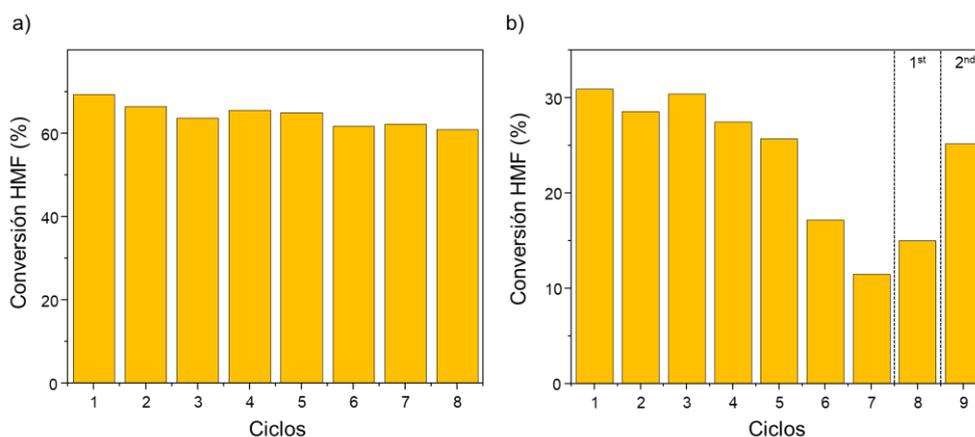


Figura 6.36. Experimentos de reciclaje utilizado como catalizador FeCo@Ni@C en (a) dioxano y (b) agua (los tratamiento de regeneración después del séptimo ciclo están separados por líneas discontinuas). Condiciones de reacción: 0.5 mmol HMF, 50 mg FeCo@Ni@C (~8 mol% Ni), 3 mL disolvente, 3 bar H_2 y 100 mT.

6.2.2.3 Conclusiones

En esta segunda parte del capítulo, procedimos a utilizar MagNPs para llevar a cabo reacciones catalíticas mediante calentamiento por inducción magnética en disolución. En concreto, se han reducido de manera eficiente una serie de compuestos oxigenados derivados de la biomasa mediante catálisis magnética en medio orgánico y acuoso utilizando MagNPs de tipo “core-shell” sin encapsular (FeCo@Ni) y encapsuladas en carbono (FeCo@Ni@C) como catalizadores. La temperatura superficial (T_{superf}) de FeCo@Ni y FeCo@Ni@C durante la catálisis magnética se estimó estableciendo una correlación entre la conversión y la temperatura (calentamiento convencional) usando la hidrogenación de benzaldehído como reacción modelo. De este modo se observó como la T_{superf} de los catalizadores magnéticos es mucho más alta que la temperatura de la disolución (T_{local} ; medida por un sensor de fibra óptica). Según los resultados catalíticos, tanto la actividad como la selectividad de FeCo@Ni y FeCo@Ni@C depende en gran medida del campo magnético aplicado y del disolvente utilizado. Por ejemplo, en la

hidrogenación por inducción magnética de HMF con **FeCo@Ni** NPs en dioxano, a una amplitud de campo baja (50 mT) el producto principal es BHMF, mientras que a un campo más alto (83 mT) el producto principal es DMF. De esta forma, se ha demostrado por primera vez cómo es posible controlar la selectividad de la reacción (hidrogenación o hidroxigenación) en función de la amplitud del campo aplicado. Por otro lado, las **FeCo@Ni** NPs mostraron una actividad y selectividad completamente diferente en agua, principalmente debido a su pobre estabilidad en este medio. Sin embargo, su encapsulación en carbono eludió esta limitación y condujo a catalizadores estables y adecuados para la catálisis por inducción magnética tanto en dioxano como en agua. De hecho, el **FeCo@Ni@C** ha demostrado ser capaz de hidrogenar eficientemente una serie de compuestos oxigenados derivados de la biomasa en agua (i.e. furfural, vanilina, levoglucosano, etc.), mostrando una excelente estabilidad. Además de ser un precedente, la transformación acuosa de compuestos oxigenados derivados de la biomasa es un gran éxito en catálisis mediante inducción magnética, ya que es un método muy eficiente energéticamente para llevar a cabo reacciones catalíticas de forma más sostenible.

Por todo esto, en el presente capítulo de tesis hemos podido evidenciar como los catalizadores magnéticos basados en NPs encapsuladas en carbono son perfectamente capaces de llevar a cabo un amplio rango de reacciones catalíticas mediante calentamiento por inducción magnética, tanto en fase gas como en disolución, y a altas temperaturas (> 700 °C).

6.3 Parte Experimental

Todos los catalizadores sintetizados se obtuvieron utilizando matraces Schlenk, reactores de tipo Fischer-Porter y caja seca bajo atmósfera de nitrógeno. Los disolventes utilizados se purificaron previamente a su uso; THF (Sigma Aldrich) por destilación en atmósfera de argón mediante filtración en la columna de un sistema de purificación (SPS de *solvent purification system*), mientras que el mesitileno (Sigma Aldrich) se almacenó sobre tamices moleculares bajo argón. Los precursores organometálicos $[\text{Fe}\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}_2]_2$ y $[\text{Co}\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}_2\cdot\text{THF}]$ se adquirieron de Nanomeps (Toulouse, Francia), mientras que los productos comerciales hexadecilamina (HDA, 99 %) y el precursor de níquel ($\text{Ni}(\text{COD})_2$) se adquirieron de Merk. Los sustratos utilizados en las reacciones de hidrogenación en disolución con **FeCo@Ni** y **FeCo@Ni@C**, como el benzaldehído (97 %), 5-hidroximetilfurfural (99 %), furfural (99 %), ácido levulínico (98 %), vanilina (99 %) y dodecano (99 %) se obtuvieron de Merk. Todos los reactivos se utilizaron sin purificación previa, a excepción del HMF y furfural que se purificaron por filtración con una mezcla equimolar de sílice:alúmina, almacenándolos posteriormente bajo refrigeración.

6.3.1 Técnicas instrumentales

A parte de las ya mencionadas técnicas de caracterización descritas en el Capítulo 3 de la Tesis Doctoral (Materiales y Métodos), en la primera parte del presente capítulo se ha utilizado la espectroscopía de absorción de rayos-X (XAS) para llevar a cabo análisis EXAFS y XANES. Estas técnicas se han empleado para la caracterización de los catalizadores **Co@Ni@C** y **CoNi@C**, en concreto para analizar el estado de oxidación y número de coordinación de las especies metálicas presentes en los catalizadores heterogéneos (i.e. Co y Ni). Los experimentos EXAFS y XANES en el borde del Co-K y Ni-K se realizaron en la línea CLAESS del sincrotrón ALBA. Como referencia para la alineación de datos se utilizó una lámina de cobalto y níquel pura (>99.99 %). Los datos EXAFS y XANES se ajustaron utilizando el programa Artemis

del paquete IFFEFIT. Las muestras en las que la fracción de óxido se ha encontrado inferior al 20 % se han considerado únicamente la interacción M-M, como si no existieran interacciones M-O.

6.3.2 Síntesis de MagNPs

FeCo@HDA·HCl. Las **FeCo** NPs se sintetizaron reproduciendo un método sintético de la literatura.^{28,98} Los precursores de Fe y Co, $[\text{Fe}\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}_2]_2$ (180.7 mg; 0.2 mmol) y $[\text{Co}\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}_2\cdot\text{THF}]$ (150.5 mg; 0.4 mmol), se reducen bajo 3 bar de H_2 a 150 °C durante 24 h en mesitileno (20 mL) y en presencia de hexadecilamina (HDA; 386 mg, 1.6 mmol) , y cloruro de hexadecilamonio (HDA·HCl; 333.5, 1.2 mmol). Las concentraciones de los precursores se mantienen en 20 mmol·L⁻¹ y las de HDA y HDA·HCl entre 80 y 60 mmol·L⁻¹, respectivamente. Después de la reacción, se obtiene una disolución negra con las NP magnéticas de FeCo estabilizadas con HDA/HDA·HCl. Se depositó una gota de esta disolución en una rejilla de cobre y se midió el tamaño de partícula por TEM para al menos 100 nanopartículas, lo que proporcionó un valor medio de 10.1 ± 2.0 nm (**Figura 6.28A**).

Co@HDA·HCl. Las **Co** NPs se sintetizaron siguiendo el mismo procedimiento anteriormente descrito para las **FeCo** NPs, pero usando únicamente el precursor de Co, $[\text{Co}\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}_2\cdot\text{THF}]$ (361.4 mg; 0.8 mmol). El tamaño de las NP se midió por TEM para al menos 100 nanopartículas, lo que proporcionó un valor medio de 11.7 ± 2.6 nm (**Figura 6.28A**).

Co@Ni@HDA·HCl. Las nanopartículas bimetálicas de tipo “*core-shell*” **Co@Ni** se sintetizaron siguiendo una metodología de dos pasos. Primero, se obtienen las **Co** NPs de la misma forma que se ha descrito anteriormente, obteniendo al final una disolución negra con las **Co** NPs estabilizadas con HDA/HDA·HCl. En segundo lugar, se adiciona $\text{Ni}(\text{COD})_2$ (220 mg, 0.8 mmol) a la disolución y se reduce bajo 3 bar H_2 a 70 °C durante 20 h. Después de reacción, se obtiene una suspensión con las **Co@Ni** NPs estabilizadas con la mezcla de ligandos HDA/HDA·HCl. El tamaño de partícula se midió por TEM

para al menos 100 nanopartículas, lo que proporcionó un valor medio de 11.1 ± 2.5 nm (**Figura 6.1A**).

CoNi@HDA·HCl. Las nanopartículas bimetalicas de tipo aleación **CoNi** se sintetizaron mediante un descomposición conjunta de los precursores metálicos $[\text{Co}\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}_2 \cdot \text{THF}]$ (150.5 mg; 0.4 mmol) y $\text{Ni}(\text{COD})_2$ (110.0 mg; 0.4 mmol) bajo 3 bar H_2 a 150 °C durante 24 h en mesitileno (20 mL) y en presencia de HDA (386.0 mg; 1.6 mmol) y HDA·HCl (333.5; 1.2 mmol). Después de la reacción, se obtiene una disolución negra con las NP magnéticas de **CoNi** estabilizadas con HDA/HDA·HCl.

FeCo@Ni@HDA·HCl. Las **FeCo@Ni** NPs de tipo “core-shell” se sintetizaron siguiendo el mismo procedimiento descrito anteriormente para las **Co@Ni** NPs, pero partiendo de las **FeCo** NPs. Después de la formación de la capa de Ni, las **FeCo@Ni** NPs se purifican lavando 3 veces con 5 mL de tolueno. El sólido magnético resultante se almacenó en la caja seca. El tamaño de las NPs se midió mediante TEM para al menos 100 nanopartículas, lo que proporcionó un valor medio de 12.6 ± 2.2 nm (**Figura 6.29a**). ICP: Fe: 27.9 wt%, Co: 21.0 wt% y Ni: 35.2 wt%.

6.3.3 Síntesis de MagNPs encapsuladas en carbono.

Co@C. 920 mg de carbón activo (Norit D10) dispersos en 10 mL de mesitileno se adicionan a un reactor Fischer-Porter cargado previamente con una suspensión de **Co** NPs en 20 mL de mesitileno. Después de 24 h de agitación vigorosa, las **Co** NPs se adsorben en el carbón activo formando Co/C. Luego, el Co/C se lava tres veces con hexano y se seca a 60 °C durante la noche. A continuación, el polvo negro resultante se somete a un proceso de pirólisis (2 h a 300 °C bajo N_2 , con rampa de calentamiento: $10 \text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$), obteniéndose las **Co** NPs encapsuladas en carbono (**Co@C**). El tamaño de las NPs se midió mediante TEM para al menos 100 nanopartículas, lo que proporcionó un valor medio de 10.7 ± 2.4 nm (**Figura 6.8A**). ICP: Co 4.8 wt%.

Co@Ni@C. Este catalizador se prepara siguiendo el mismo procedimiento descrito para el Co@C, pero utilizando una suspensión en 20 mL mesitileno de Co@Ni NPs en vez de Co NPs. Una vez adsorbidas las MagNPs en el carbón activo formando Co@Ni/C, éstas se someten a un proceso de pirólisis a 300 °C (2h bajo N₂, con rampa de calentamiento: 10 °C/min). El tamaño de las NPs se midió mediante TEM para al menos 100 nanopartículas, lo que proporcionó un valor medio de 12.4 ± 2.8 nm (**Figura 6.12**). ICP: Co 5.1 wt% y Ni 5.3 wt%.

CoNi@C. Este catalizador se prepara siguiendo el mismo procedimiento descrito para el Co@Ni@C, pero utilizando una suspensión de CoNi NPs en 20 mL mesitileno. El tamaño de las NPs se midió mediante TEM para al menos 100 nanopartículas, lo que proporcionó un valor medio de 9.3 ± 2.2 nm (**Figura 6.21**). ICP: Co 4.4 wt% y Ni 4.9 wt%.

FeCo@Ni@C. Este catalizador se prepara siguiendo el mismo procedimiento descrito para el Co@Ni@C, pero utilizando una suspensión de FeCo@Ni NPs en 20 mL mesitileno. El tamaño de las NPs se midió por TEM, lo que proporcionó un valor medio de 13.8 ± 5.9 nm (**Figura 6.29b**). ICP: Fe 2.9 wt%, Co 2.2 wt% y Ni 5.1 wt%.

6.3.4 Experimentos de digestión

Seguendo un procedimiento similar al de Bao y colaboradores, quienes concluyeron que sus CoNi NPs estaban completamente encapsuladas por el grafeno porque no eran solubles en un ácido fuerte,⁷⁹ procedimos a determinar la existencia de huecos en la capa de carbono de las MagNPs aquí sintetizadas (**Tabla 6.7**). En concreto, las MagNPs encapsuladas en carbono (10 mg de catalizador) se adicionan a una disolución de H₂SO₄ (2M, 5 mL) a 80 °C durante 2 h, para su posterior análisis por ICP. Los resultados mostrados en la **Tabla 6.7** indican que casi todos los metales presentes en los catalizadores Co@Ni@C, CoNi@C y FeCo@Ni@C (pirolizados a 300 °C) se disuelven debido a la presencia de un gran número de huecos en la capa de carbono.

Tabla 6.7. Análisis ICP-AES de los catalizadores **Co@C**, **Co@Ni@C**, **CoNi@C** y **FeCo@Ni@C** después de su digestión con H₂SO₄ (2M).

Catalizador	Fe (wt%)	Co (wt%)	Ni (wt%)
Co@Ni@C	-	3.94	4.19
CoNi@C	-	4.72	5.18
FeCo@Ni@C	2.6	2.08	5.13

6.3.5 Experimentos TPR y TPD-CO

Los experimentos TPR y TPD-CO se realizaron para poder explicar la gran selectividad hacia la formación de CO de los catalizadores bimetalicos **Co@Ni@C** y **CoNi@C** incluso a bajos valores de amplitud y temperatura.

Reducción a temperatura programada (TPR). Las medidas TPR se realizaron utilizando un sistema Micromeritics Auto-Chem 2910 con un detector de conductividad térmica (TCD). Específicamente, se introduce 40 mg de muestra a temperatura ambiente bajo un flujo de He (10 mL/min) durante 20 minutos. Después, la muestra se calienta en el intervalo de 25 a 600 °C con una rampa de temperatura de 5 °C/min bajo un flujo de H₂/Ar (10 vol%, 50 mL/min).

Desorción a temperatura programada (TPD). Los estudios de TPD-CO se realizaron en un reactor de cuarzo conectado en línea a un espectrómetro de masas Balzer (QMG 220M1). Para el análisis de **Co@Ni@C** no fue necesaria una activación previa, ya que no queríamos que se produjera una transformación *in situ* del mismo al realizar la medida. Concretamente, 50 mg de muestra se desgasificaron a temperatura ambiente (25 °C) en un flujo al 10 vol% H₂/Ar (20 mL/min) durante 1 hora. Después, se hace pasar una corriente al 4 vol% CO/He (15 mL/min) a 25 °C durante 2 h, y se purga durante 30 min el posible CO que no esté quimisorbido con una corriente Ar (20 mL/min). Por último, se abre la válvula del masas y se calienta la muestra en el intervalo de 25 a 450 °C con una rampa de temperatura de 5 °C/min bajo una corriente de Ar (20 mL/min).

6.3.6 Reacciones catalíticas

6.3.6.1 Reacciones catalíticas en fase gaseosa

Los experimentos catalíticos realizados para los catalizadores (**Co@C**, **Co@Ni@C** y **CoNi@C**) se llevaron a cabo en un reactor de flujo continuo de cuarzo de 1 cm de diámetro. El reactor se sitúa en el centro de una bobina que genera un campo magnético de corriente alterna que oscila a una frecuencia de 300 kHz con una amplitud de campo ajustable entre 0 y 65mT. La bobina de inducción tiene 3 cm de ancho y 2 cm de alto.

Para los catalizadores **Co@Ni@C**, **CoNi@C** y **Co@C** se utilizaron 400 mg de lecho catalítico para la RWGS, suministrando un flujo de 25 mL·min⁻¹ con una relación molar de CO₂:H₂ 1:4 (GHSV: 70.7 L·h⁻¹·g_{Ni}⁻¹).

En todos los casos, los gases salientes se inyectan a un GC-MS (GC PerkinElmer 580 acoplado a un MS Clarus SQ8T). La calibración de la inyección de gas y el método de análisis GC se realizaron con gases puros. El factor de respuesta de los analitos (RF_i) se determina inyectando cantidades conocidas de cada analito *i* en la columna. El área del pico de la especie *i* en el cromatograma (A_i) permite determinar la conversión de *i* (X_i) y la selectividad en base a los cálculos siguientes (caso de deshidrogenación de propano). Para el PDR, la conversión se calcula sobre la cantidad de propano observada, ya que se suministra un exceso de CO₂.

$$X_{propano} = \frac{\sum RF_{productos,i} \cdot A_{productos,i}}{\sum RF_{productos,i} \cdot A_{productos,i} + RF_{reactivo,i} \cdot A_{reactivo,i}}$$

$$S_{propileno} = \frac{RF_{propileno} \cdot A_{propileno}}{\sum RF_{productos,i} \cdot A_{productos,i}}$$

6.3.6.2 Reacciones catalíticas en disolución

Los experimentos catalíticos se realizaron en un reactor Fischer Porter de 80 mL y 160 mm de diámetro que se sitúa en el centro de una bobina que genera un campo magnético de corriente alterna (AMF) que oscila a una frecuencia de 300 kHz con una amplitud ajustable entre 35 y 105mT (modelo UltraFlex HS-N5). La bobina de inducción tiene 6 vueltas, con 25 mm de ancho y 42 mm de alto. En particular, en el reactor se adiciona el catalizador magnético (5 mg de **FeCo@Ni** o 50 mg de **FeCo@Ni@C**). Para el catalizador **FeCo@Ni**, esta adición se realiza en el interior de la caja seca con el fin de evitar la oxidación de las MagNPs de tipo “*core-shell*”. A continuación, se añade el sustrato correspondiente (0.68 mmol para benzaldehído o 0.5 mmol para el resto sustratos catalíticos) y 3 mL de disolvente (dioxano, agua o mezclas de dioxano/agua). Posteriormente, se ajusta a la presión indicada (3 bar) y se sitúa el Fischer-Porter en el centro de la bobina a la amplitud y tiempo requerido. Finalmente, el catalizador se separa por filtración y los productos de la mezcla de reacción se analizan por GC usando dodecano como estándar interno y se confirman por GC-MS.

Para todos los casos, la calibración se realizó utilizando dodecano como patrón interno. El factor de respuesta de los analitos (RF_i) se determinó inyectando cantidades conocidas de cada analito *i* en el GC correspondiente:

$$mol_i = \frac{A_i}{A_{PI}} \cdot \frac{mol_{PI}}{RF_i}$$

siendo A_i el área del analito, A_{PI} el área del patrón (dodecano) y mol_{PI} el mol exacto del patrón añadido. Luego, las conversiones y selectividades se calcularon de la siguiente manera:

$$Conversión = \frac{mol_{producto}}{mol_{producto} + mol_{reactivo}}$$

$$Selectividad = \frac{mol_{producto,i}}{\sum mol_{productos,i}}$$

6.3.7 Tasa de Absorción Específica (SAR)

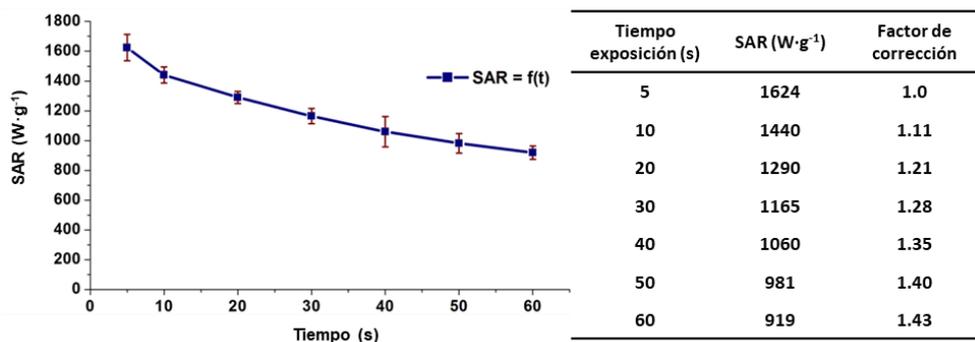
Los valores SAR de todos los catalizadores aquí presentados se midieron por calorimetría. Para ello, se llena un tubo hermético (en el caso de que las MagNPs sean sensibles al aire se llena en el interior de la caja seca) con aprox. 10 mg del catalizador dispersos en 0.5 mL del disolvente. Luego, el tubo se sitúa en un calorímetro que contiene 2.5 mL de agua desionizada, cuya temperatura se controla durante el experimento. El calorímetro se expone a un campo magnético oscilante por un tiempo que varía entre 5 y 20 s para que el aumento de temperatura nunca exceda los 20 °C. Dicho aumento de temperatura al final de la aplicación del campo magnético siempre se mide después de agitar el calorímetro para asegurar la homogeneidad de la medida. El aumento de temperatura se determina a partir de la pendiente media de la función $\Delta T/\Delta t$. Finalmente, los valores de SAR se calculan usando la expresión:

$$SAR = \frac{\sum_i C_{p_i} m_i}{m_{met}} \cdot \frac{\Delta T}{\Delta t}$$

donde C_{p_i} y m_i son la capacidad calorífica específica y la masa de cada componente respectivamente ($C_{p_{Fe}}$: 449 J·kg⁻¹·K⁻¹, $C_{p_{Co}}$: 421 J·kg⁻¹·K⁻¹, $C_{p_{Ni}}$: 440 J·kg⁻¹·K⁻¹, $C_{p_{mesetileno}}$ = 1750 J·kg⁻¹·K⁻¹, $C_{p_{H2O}}$: 4186 J·kg⁻¹·K⁻¹ y $C_{p_{vidrio}}$: 720 J·kg⁻¹·K⁻¹), y m_{met} es la masa del metal puro en la muestra.

Los valores de SAR se corrigieron a partir de las pérdidas del calorímetro, que se calibraron previamente. Para la calibración, se expuso una muestra que contenía nanopartículas que mostraban un SAR moderado durante diferentes períodos de tiempo a un campo magnético alterno de 47 mT, 100 kHz. El SAR medido para un tiempo de exposición de 5s se considera como el SAR “real” (sin pérdidas). Para tiempos de

exposición más largos, la diferencia entre el SAR medido y el SAR “real” permite la determinación de un factor correctivo. La curva de calibración se muestra a continuación.



Para cada tiempo de exposición, el SAR se midió varias veces para garantizar la reproducibilidad. Para las muestras presentadas en este artículo, los tiempos de medición a menudo estaban comprendidos entre 20 y 30 s.

6.3.8 Medición T_{local} mediante un sensor de fibra óptica

Para determinar la temperatura de la disolución (T_{local}) durante la catálisis con **FeCo@Ni** y **FeCo@Ni@C**, utilizamos un sensor de temperatura novedoso basado en Regenerated Fiber Bragg Grating (RFBGs) desarrollado por el Instituto de Investigación PRL-ITEAM de la Universitat Politècnica de València.⁹² Los sensores RFBG miden variaciones en la longitud de onda de la luz que se transmite en respuesta a una variación de temperatura, siendo la medida de temperatura de gran precisión (registrándose temperaturas de hasta 1200 °C con una precisión de 0.5 °C). Concretamente, durante la catálisis el sensor RFBG se sitúa en el interior del reactor Fischer-Porter a través de una cápsula de cuarzo delgada (ver Anexos, **Figura 6.37A**), y la temperatura se registra con la ayuda de un interrogador LUNA, modelo Hyperion si155.

6.4 Bibliografía

- (1) Mathew, D. S.; Juang, R. S. An Overview of the Structure and Magnetism of Spinel Ferrite Nanoparticles and Their Synthesis in Microemulsions. *Chem. Eng. J.* **2007**, *129*, 51–65.
- (2) Brissonneau, P. Les Domaines Magnétiques. *Rev. Phys. Appliquée* **1974**, *9*, 783–792.
- (3) Weiss, P. L'hypothèse Du Champ Moléculaire et La Propriété Ferromagnétique. *J. Phys. Théorique Appliquée* **1907**, *6*, 661–690.
- (4) Alex Hubert; Rudolf Schäfer. *Magnetic Domains: The Analysis of Magnetic Microstructures*; Springer: Berlin, Heidelberg, 1998.
- (5) Salunkhe, A. B.; Khot, V. M.; Pawar, S. H. Magnetic Hyperthermia with Magnetic Nanoparticles: A Status Review. *Curr. Top. Med. Chem.* **2014**, *14*, 572–594.
- (6) Ningthoujam, R. S.; Vatsa, R. K.; Kumar, A.; Pandey, B. N. Functionalized Magnetic Nanoparticles: Concepts, Synthesis and Application in Cancer Hyperthermia. In *Functional Materials: Preparation, Processing and Applications*; S Banerjee, A Tyagi, Eds.; Elsevier: Amsterdam, Netherlands, 2012; pp 229–260.
- (7) Sorensen, C. M. Magnetism. In *Nanoscale Materials in Chemistry*; Kenneth J. Klabunde, Ed.; John Wiley & Sons, Ltd: New York, USA, 2011; pp 169–221.
- (8) Azuma, D. Magnetic Materials. In *Wide Bandgap Power Semiconductor Packaging: Materials, Components, and Reliability*; Katsuaki Suganuma, Ed.; Woodhead Publishing: Sawston, United Kingdom, 2018; pp 97–107.
- (9) Deatsch, A. E.; Evans, B. A. Heating Efficiency in Magnetic Nanoparticle Hyperthermia. *J. Magn. Magn. Mater.* **2014**, *354*, 163–172.
- (10) Raikher, Y. L.; Stepanov, V. I. Dynamic Hysteresis of a Superparamagnetic Nanoparticle at Low-to-Intermediate Frequencies. *J. Magn. Magn. Mater.* **2006**, *300*, e311–e314.
- (11) Rodrigues, M.; C Torres, P. M.; S Barros, M. J.; -, A.; Zhong, J.; Schilling, M.;

- Ludwig -, F.; Hergt, R.; Dutz, S.; Zeisberger, M. Validity Limits of the Néel Relaxation Model of Magnetic Nanoparticles for Hyperthermia. *Nanotechnology* **2009**, *21*, 15706.
- (12) Guardia, P.; Di Corato, R.; Lartigue, L.; Wilhelm, C.; Espinosa, A.; Garcia-Hernandez, M.; Gazeau, F.; Manna, L.; Pellegrino, T. Water-Soluble Iron Oxide Nanocubes with High Values of Specific Absorption Rate for Cancer Cell Hyperthermia Treatment. *ACS Nano* **2012**, *6*, 3080–3091.
- (13) Müller, R.; Dutz, S.; Neeb, A.; Cato, A. C. B.; Zeisberger, M. Magnetic Heating Effect of Nanoparticles with Different Sizes and Size Distributions. *J. Magn. Magn. Mater.* **2013**, *328*, 80–85.
- (14) Sathya, A.; Guardia, P.; Brescia, R.; Silvestri, N.; Pugliese, G.; Nitti, S.; Manna, L.; Pellegrino, T. $\text{Co}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ Nanocubes for Theranostic Applications: Effect of Cobalt Content and Particle Size. *Chem. Mater.* **2016**, *28*, 1769–1780.
- (15) Mehdaoui, B.; Meffre, A.; Carrey, J.; Lachaize, S.; Lacroix, L. M.; Gougeon, M.; Chaudret, B.; Respaud, M. Optimal Size of Nanoparticles for Magnetic Hyperthermia: A Combined Theoretical and Experimental Study. *Adv. Funct. Mater.* **2011**, *21*, 4573–4581.
- (16) Noh, S. H.; Na, W.; Jang, J. T.; Lee, J. H.; Lee, E. J.; Moon, S. H.; Lim, Y.; Shin, J. S.; Cheon, J. Nanoscale Magnetism Control via Surface and Exchange Anisotropy for Optimized Ferrimagnetic Hysteresis. *Nano Lett.* **2012**, *12*, 3716–3721.
- (17) Asensio, J. M.; Marbaix, J.; Mille, N.; Lacroix, L. M.; Soulantica, K.; Fazzini, P. F.; Carrey, J.; Chaudret, B. To Heat or Not to Heat: A Study of the Performances of Iron Carbide Nanoparticles in Magnetic Heating. *Nanoscale* **2019**, *11*, 5402–5411.
- (18) Hergt, R.; Hiergeist, R.; Zeisberger, M.; Schüler, D.; Heyen, U.; Hilger, I.; Kaiser, W. A. Magnetic Properties of Bacterial Magnetosomes as Potential Diagnostic and Therapeutic Tools. *J. Magn. Magn. Mater.* **2005**, *293*, 80–86.
- (19) Fortin, J. P.; Wilhelm, C.; Servais, J.; Ménager, C.; Bacri, J. C.; Gazeau, F. Size-

- Sorted Anionic Iron Oxide Nanomagnets as Colloidal Mediators for Magnetic Hyperthermia. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 2628–2635.
- (20) Lee, J. H.; Jang, J. T.; Choi, J. S.; Moon, S. H.; Noh, S. H.; Kim, J. W.; Kim, J. G.; Kim, I. S.; Park, K. I.; Cheon, J. Exchange-Coupled Magnetic Nanoparticles for Efficient Heat Induction. *Nat. Nanotechnol.* **2011**, *6*, 418–422.
- (21) Mehdaoui, B.; Meffre, A.; Lacroix, L. M.; Carrey, J.; Lachaize, S.; Respaud, M.; Gougeon, M.; Chaudret, B. Magnetic Anisotropy Determination and Magnetic Hyperthermia Properties of Small Fe Nanoparticles in the Superparamagnetic Regime. *J. Appl. Phys.* **2010**, *107*, 09A324.
- (22) Meffre, A.; Mehdaoui, B.; Kelsen, V.; Fazzini, P. F.; Carrey, J.; Lachaize, S.; Respaud, M.; Chaudret, B. A Simple Chemical Route toward Monodisperse Iron Carbide Nanoparticles Displaying Tunable Magnetic and Unprecedented Hyperthermia Properties. *Nano Lett.* **2012**, *12*, 4722–4728.
- (23) Bordet, A.; Lacroix, L. M.; Fazzini, P. F.; Carrey, J.; Soulantica, K.; Chaudret, B. Magnetically Induced Continuous CO₂ Hydrogenation Using Composite Iron Carbide Nanoparticles of Exceptionally High Heating Power. *Angew. Chemie Int. Ed.* **2016**, *55*, 15894–15898.
- (24) Niether, C.; Faure, S.; Bordet, A.; Deseure, J.; Chatenet, M.; Carrey, J.; Chaudret, B.; Rouet, A. Improved Water Electrolysis Using Magnetic Heating of FeC–Ni Core–Shell Nanoparticles. *Nat. Energy* **2018**, *3*, 476–483.
- (25) De Masi, D.; Asensio, J. M.; Fazzini, P. F.; Lacroix, L. M.; Chaudret, B. Engineering Iron–Nickel Nanoparticles for Magnetically Induced CO₂ Methanation in Continuous Flow. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2020**, *59*, 6187–6191.
- (26) Mustieles Marin, I.; De Masi, D.; Lacroix, L. M.; Fazzini, P. F.; van Leeuwen, P. W. N. M.; Asensio, J. M.; Chaudret, B. Hydrodeoxygenation and Hydrogenolysis of Biomass-Based Materials Using FeNi Catalysts and Magnetic Induction. *Green Chem.* **2021**, *23*, 2025–2036.

- (27) Gatard, V.; Marin, I. M.; De Masi, D.; Encinas, T.; Charlot, F.; Martin, V.; Aouine, M.; Geantet, C.; Faure, S.; Deseure, J.; Carrey, J.; Chaudret, B.; Chatenet, M. Durability of the FeNi₃@Ni Material Designed for Water Electrolysis Enhanced by High Frequency Alternating Magnetic Field. *ACS Appl. Energy Mater.* **2022**, *5*, 7034–7048.
- (28) Marbaix, J.; Mille, N.; Lacroix, L.-M.; Asensio, J. M.; Fazzini, P.-F.; Soulantica, K.; Carrey, J.; Chaudret, B. Tuning the Composition of FeCo Nanoparticle Heating Agents for Magnetically Induced Catalysis. *ACS Appl. Nano Mater.* **2020**, *3*, 3767–3778.
- (29) Andreu, I.; Natividad, E. Accuracy of Available Methods for Quantifying the Heat Power Generation of Nanoparticles for Magnetic Hyperthermia. *Int. J. Hyperth.* **2013**, *29*, 739–751.
- (30) Schiermeier, Q. Germany's Energy Gamble: An Ambitious Plan to Slash Greenhouse--Gas Emissions Must Clear Some High Technical and Economic Hurdles. *Nature* **2013**, *496*, 156–159.
- (31) Mortensen, P. M.; Engbæk, J. S.; Vendelbo, S. B.; Hansen, M. F.; Østberg, M. Direct Hysteresis Heating of Catalytically Active Ni-Co Nanoparticles as Steam Reforming Catalyst. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2017**, *56*, 14006–14013.
- (32) Wang, W.; Tuci, G.; Duong-Viet, C.; Liu, Y.; Rossin, A.; Luconi, L.; Nhut, J. M.; Nguyen-Dinh, L.; Pham-Huu, C.; Giambastiani, G. Induction Heating: An Enabling Technology for the Heat Management in Catalytic Processes. *ACS Catal.* **2019**, *9*, 7921–7935.
- (33) Timko, B. P.; Whitehead, K.; Gao, W.; Kohane, D. S.; Farokhzad, O.; Anderson, D.; Langer, R. Advances in Drug Delivery. *Annu. Rev. Mater. Res.* **2011**, *41*, 1–20.
- (34) Norris, M. D.; Seidel, K.; Kirschning, A. Externally Induced Drug Release Systems with Magnetic Nanoparticle Carriers: An Emerging Field in Nanomedicine. *Adv. Ther.* **2019**, *2*, 1800092.

- (35) Hedayatnasab, Z.; Abnisa, F.; Daud, W. M. A. W. Review on Magnetic Nanoparticles for Magnetic Nanofluid Hyperthermia Application. *Mater. Des.* **2017**, *123*, 174–196.
- (36) Abenojar, E. C.; Wickramasinghe, S.; Bas-Concepcion, J.; Samia, A. C. S. Structural Effects on the Magnetic Hyperthermia Properties of Iron Oxide Nanoparticles. *Prog. Nat. Sci. Mater. Int.* **2016**, *26*, 440–448.
- (37) Gangwar, A.; Varghese, S. S.; Meena, S. S.; Prajapat, C. L.; Gupta, N.; Prasad, N. K. Fe₃C Nanoparticles for Magnetic Hyperthermia Application. *J. Magn. Magn. Mater.* **2019**, *481*, 251–256.
- (38) Asensio, J. M.; Miguel, A. B.; Fazzini, P.; van Leeuwen, P. W. N. M.; Chaudret, B. Hydrodeoxygenation Using Magnetic Induction: High-Temperature Heterogeneous Catalysis in Solution. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2019**, *58*, 11306–11310.
- (39) Gyergyek, S.; Kocjan, A.; Grilc, M.; Likozar, B.; Hočevár, B.; Makovec, D. A Hierarchical Ru-Bearing Alumina/Magnetic Iron-Oxide Composite for the Magnetically Heated Hydrogenation of Furfural. *Green Chem.* **2020**, *22*, 5978–5983.
- (40) Kreissl, H.; Jin, J.; Lin, S.-H.; Schüette, D.; Störtte, S.; Levin, N.; Chaudret, B.; Vorholt, A. J.; Bordet, A.; Leitner, W. Commercial Cu₂Cr₂O₅ Decorated with Iron Carbide Nanoparticles as a Multifunctional Catalyst for Magnetically Induced Continuous-Flow Hydrogenation of Aromatic Ketones. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2021**, *60*, 26639–26646.
- (41) Zheng, H. B.; Chen, H. H.; Wang, Y. L.; Gao, P. Z.; Liu, X. P.; Rebrov, E. V. Fabrication of Magnetic Superstructure NiFe₂O₄@MOF-74 and Its Derivative for Electrocatalytic Hydrogen Evolution with AC Magnetic Field. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2020**, *12*, 45987–45996.
- (42) Meffre, A.; Mehdaoui, B.; Connord, V.; Carrey, J.; Fazzini, P. F.; Lachaize, S.; Respaud, M.; Chaudret, B. Complex Nano-Objects Displaying Both Magnetic and Catalytic Properties: A Proof of Concept for Magnetically Induced Heterogeneous Catalysis. *Nano Lett.* **2015**, *15*, 3241–3248.

- (43) Bordet, A.; Asensio, J. M.; Soulantica, K.; Chaudret, B. Enhancement of Carbon Oxides Hydrogenation on Iron-Based Nanoparticles by In-Situ Water Removal. *ChemCatChem* **2018**, *10*, 4047–4051.
- (44) Kale, S. S.; Asensio, J. M.; Estrader, M.; Werner, M.; Bordet, A.; Yi, D.; Marbaix, J.; Fazzini, P. F.; Soulantica, K.; Chaudret, B. Iron Carbide or Iron Carbide/Cobalt Nanoparticles for Magnetically-Induced CO₂ Hydrogenation over Ni/SiAlO_x Catalysts. *Catal. Sci. Technol.* **2019**, *9*, 2601–2607.
- (45) Camin, D. L.; Burtner, R. E. Apparatus for Inductive Heating Nonconductive Exhaust Treatment Catalyst, US-3581489-A, June 1, 1971.
- (46) Kirschning, A.; Kupracz, L.; Hartwig, J. New Synthetic Opportunities in Miniaturized Flow Reactors with Inductive Heating. *Chem. Lett.* **2012**, *41*, 562–570.
- (47) Hartwig, J.; Ceylan, S.; Kupracz, L.; Coutable, L.; Kirschning, A. Heating under High-Frequency Inductive Conditions: Application to the Continuous Synthesis of the Neurolepticum Olanzapine (Zyprexa). *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 9813–9817.
- (48) Houlding, T. K.; Rebrov, E. V. Application of Alternative Energy Forms in Catalytic Reactor Engineering. *Green Process. Synth.* **2012**, *1*, 19–31.
- (49) Wilhelm, D. J.; Simbeck, D. R.; Karp, A. D.; Dickenson, R. L. Syngas Production for Gas-to-Liquids Applications: Technologies, Issues and Outlook. *Fuel Process. Technol.* **2001**, *71*, 139–148.
- (50) Sattler, J. J. H. B.; Ruiz-Martinez, J.; Santillan-Jimenez, E.; Weckhuysen, B. M. Catalytic Dehydrogenation of Light Alkanes on Metals and Metal Oxides. *Chem. Rev.* **2014**, *114*, 10613–10653.
- (51) Fu, T.; Wang, M.; Cai, W.; Cui, Y.; Gao, F.; Peng, L.; Chen, W.; Ding, W. Acid-Resistant Catalysis without Use of Noble Metals: Carbon Nitride with Underlying Nickel. *ACS Catal.* **2014**, *4*, 2536–2543.
- (52) Liu, L.; Concepción, P.; Corma, A. Non-Noble Metal Catalysts for Hydrogenation:

- A Facile Method for Preparing Co Nanoparticles Covered with Thin Layered Carbon. *J. Catal.* **2016**, *340*, 1–9.
- (53) Liu, L.; Gao, F.; Concepción, P.; Corma, A. A New Strategy to Transform Mono and Bimetallic Non-Noble Metal Nanoparticles into Highly Active and Chemoselective Hydrogenation Catalysts. *J. Catal.* **2017**, *350*, 218–225.
- (54) Martínez-Prieto, L. M.; Marbaix, J.; Asensio, J. M.; Cerezo-Navarrete, C.; Fazzini, P. F.; Soulantica, K.; Chaudret, B.; Corma, A. Ultrastable Magnetic Nanoparticles Encapsulated in Carbon for Magnetically Induced Catalysis. *ACS Appl. Nano Mater.* **2020**, *2020*, 7076–7087.
- (55) Khodakov, A. Y.; Chu, W.; Fongarland, P. Advances in the Development of Novel Cobalt Fischer-Tropsch Catalysts for Synthesis of Long-Chain Hydrocarbons and Clean Fuels. *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 1692–1744.
- (56) González-Castaño, M.; Dorneanu, B.; Arellano-García, H. The Reverse Water Gas Shift Reaction: A Process Systems Engineering Perspective. *React. Chem. Eng* **2021**, *6*, 954.
- (57) Tang, Q. L.; Hong, Q. J.; Liu, Z. P. CO₂ Fixation into Methanol at Cu/ZrO₂ Interface from First Principles Kinetic Monte Carlo. *J. Catal.* **2009**, *263*, 114–122.
- (58) Ishito, N.; Hara, K.; Nakajima, K.; Fukuoka, A. Selective Synthesis of Carbon Monoxide via Formates in Reverse Water–Gas Shift Reaction over Alumina-Supported Gold Catalyst. *J. Energy Chem.* **2016**, *25*, 306–310.
- (59) Liu, L.; Das, S.; Chen, T.; Dewangan, N.; Ashok, J.; Xi, S.; Borgna, A.; Li, Z.; Kawi, S. Low Temperature Catalytic Reverse Water-Gas Shift Reaction over Perovskite Catalysts in DBD Plasma. *Appl. Catal. B Environ.* **2020**, *265*, 118573.
- (60) Ceylan, S.; Friese, C.; Lammel, C.; Mazac, K.; Kirschning, A. Inductive Heating for Organic Synthesis by Using Functionalized Magnetic Nanoparticles Inside Microreactors. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 8950–8953.
- (61) Ceylan, S.; Coutable, L.; Wegner, J.; Kirschning, A. Inductive Heating with

- Magnetic Materials inside Flow Reactors. *Chem. – A Eur. J.* **2011**, *17*, 1884–1893.
- (62) Houlding, T. K.; Gao, P.; Degirmenci, V.; Tchabanenko, K.; Rebrov, E. V. Mechanochemical Synthesis of TiO₂/NiFe₂O₄ Magnetic Catalysts for Operation under RF Field. *Mater. Sci. Eng. B* **2015**, *193*, 175–180.
- (63) Liu, Y.; Gao, P.; Cherkasov, N.; Rebrov, E. V. Direct Amide Synthesis over Core–Shell TiO₂@NiFe₂O₄ Catalysts in a Continuous Flow Radiofrequency-Heated Reactor. *RSC Adv.* **2016**, *6*, 100997–101007.
- (64) Liu, Y.; Cherkasov, N.; Gao, P.; Fernández, J.; Lees, M. R.; Rebrov, E. V. The Enhancement of Direct Amide Synthesis Reaction Rate over TiO₂@SiO₂@NiFe₂O₄ Magnetic Catalysts in the Continuous Flow under Radiofrequency Heating. *J. Catal.* **2017**, *355*, 120–130.
- (65) García-Aguilar, J.; Fernández-García, J.; Rebrov, E. V.; Lees, M. R.; Gao, P.; Cazorla-Amorós, D.; Berenguer-Murcia, Á. Magnetic Zeolites: Novel Nanoreactors through Radiofrequency Heating. *Chem. Commun.* **2017**, *53*, 4262–4265.
- (66) Bu, Q.; Lei, H.; Zacher, A. H.; Wang, L.; Ren, S.; Liang, J.; Wei, Y.; Liu, Y.; Tang, J.; Zhang, Q.; Ruan, R. A Review of Catalytic Hydrodeoxygenation of Lignin-Derived Phenols from Biomass Pyrolysis. *Bioresour. Technol.* **2012**, *124*, 470–477.
- (67) Khromova, S. A.; Smirnov, A. A.; Bulavchenko, O. A.; Saraev, A. A.; Kaichev, V. V.; Reshetnikov, S. I.; Yakovlev, V. A. Anisole Hydrodeoxygenation over Ni–Cu Bimetallic Catalysts: The Effect of Ni/Cu Ratio on Selectivity. *Appl. Catal. A Gen.* **2014**, *470*, 261–270.
- (68) Climent, M. J.; Corma, A.; Iborra, S. Conversion of Biomass Platform Molecules into Fuel Additives and Liquid Hydrocarbon Fuels. *Green Chem.* **2014**, *16*, 516–547.
- (69) Díaz-Puerto, Z. J.; Raya-Barón, Á.; van Leeuwen, P. W. N. M.; Asensio, J. M.; Chaudret, B. Determination of the Surface Temperature of Magnetically Heated Nanoparticles Using a Catalytic Approach. *Nanoscale* **2021**, *13*, 12438–12442.
- (70) Corma, A.; Iborra, S.; Velty, A. Chemical Routes for the Transformation of Biomass

- into Chemicals. *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 2411–2502.
- (71) Leitner, W.; Klankermayer, J.; Pischinger, S.; Pitsch, H.; Kohse-Höinghaus, K. Advanced Biofuels and Beyond: Chemistry Solutions for Propulsion and Production. *Angew. Chemie Int. Ed.* **2017**, *56*, 5412–5452.
- (72) Luska, K. L.; Migowski, P.; Leitner, W. Ionic Liquid-Stabilized Nanoparticles as Catalysts for the Conversion of Biomass. *Green Chem.* **2015**, *17*, 3195–3206.
- (73) Wiesenfeldt, M. P.; Nairoukh, Z.; Dalton, T.; Glorius, F. Selective Arene Hydrogenation for Direct Access to Saturated Carbo- and Heterocycles. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2019**, *58*, 10460–10476.
- (74) Pritchard, J.; Filonenko, G. A.; Van Putten, R.; Hensen, E. J. M.; Pidko, E. A. Heterogeneous and Homogeneous Catalysis for the Hydrogenation of Carboxylic Acid Derivatives: History, Advances and Future Directions. *Chem. Soc. Rev.* **2015**, *44*, 3808–3833.
- (75) Moos, G.; Emondts, M.; Bordet, A.; Leitner, W. Selective Hydrogenation and Hydrodeoxygenation of Aromatic Ketones to Cyclohexane Derivatives Using a Rh@SILP Catalyst. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2020**, *59*, 11977–11983.
- (76) Tian, S.; Wang, Z.; Gong, W.; Chen, W.; Feng, Q.; Xu, Q.; Chen, C.; Peng, Q.; Gu, L.; Zhao, H.; Hu, P.; Wang, D.; Li, Y. Temperature-Controlled Selectivity of Hydrogenation and Hydrodeoxygenation in the Conversion of Biomass Molecule by the Ru₁/Mpg-C₃N₄ Catalyst. *J. Am. Chem. Soc.* **2018**, *140*, 11161–11164.
- (77) Gyergyek, S.; Grilc, M.; Likozar, B.; Makovec, D. Electro-Hydrogenation of Biomass-Derived Levulinic Acid to γ -Valerolactone via the Magnetic Heating of a Ru Nanocatalyst. *Green Chem.* **2022**, *24*, 2788–2794.
- (78) Kitanosono, T.; Masuda, K.; Xu, P.; Kobayashi, S. Catalytic Organic Reactions in Water toward Sustainable Society. *Chem. Rev.* **2018**, *118*, 679–746.
- (79) Deng, J.; Ren, P.; Deng, D.; Bao, X. Enhanced Electron Penetration through an Ultrathin Graphene Layer for Highly Efficient Catalysis of the Hydrogen Evolution

- Reaction. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 2100–2104.
- (80) Ferrari, A. C. Raman Spectroscopy of Graphene and Graphite: Disorder, Electron–Phonon Coupling, Doping and Nonadiabatic Effects. *Solid State Commun.* **2007**, *143*, 47–57.
- (81) Biesinger, M. C.; Payne, B. P.; Grosvenor, A. P.; Lau, L. W. M.; Gerson, A. R.; Smart, R. S. C. Resolving Surface Chemical States in XPS Analysis of First Row Transition Metals, Oxides and Hydroxides: Cr, Mn, Fe, Co and Ni. *Appl. Surf. Sci.* **2011**, *257*, 2717–2730.
- (82) Saville, S. L.; Qi, B.; Baker, J.; Stone, R.; Camley, R. E.; Livesey, K. L.; Ye, L.; Crawford, T. M.; Thompson Mefford, O. The Formation of Linear Aggregates in Magnetic Hyperthermia: Implications on Specific Absorption Rate and Magnetic Anisotropy. *J. Colloid Interface Sci.* **2014**, *424*, 141–151.
- (83) Galhardo, T. S.; Braga, A. H.; Arpini, B. H.; Szanyi, J.; Gonçalves, R. V.; Zornio, B. F.; Miranda, C. R.; Rossi, L. M. Optimizing Active Sites for High CO Selectivity during CO₂ Hydrogenation over Supported Nickel Catalysts. *J. Am. Chem. Soc.* **2021**, *143*, 4268–4280.
- (84) Los Experimentos de Absorción XANES y EXAFS No Fueron Llevados a Cabo En Atmósfera Inerte.
- (85) Arpini, B. H.; Braga, A. H.; Borges, L. R.; Vidinha, P.; Gonçalves, R. V.; Szanyi, J.; Rossi, L. M. Tuning CO₂ Hydrogenation Selectivity by N-Doped Carbon Coating over Nickel Nanoparticles Supported on SiO₂. *ACS Sustain. Chem. Eng.* **2022**, *10*, 2331–2342.
- (86) Hernández Mejía, C.; Van Der Hoeven, J. E. S.; De Jongh, P. E.; De Jong, K. P. Cobalt-Nickel Nanoparticles Supported on Reducible Oxides as Fischer-Tropsch Catalysts. *ACS Catal.* **2020**, *10*, 7343–7354.
- (87) Cullity B. D.; C. D. Graham. *Introduction to Magnetic Materials*; John Wiley & Sons: Hoboken, United States, 2008.

- (88) Mehdaoui, B.; Tan, R. P.; Meffre, A.; Carrey, J.; Lachaize, S.; Chaudret, B.; Respaud, M. Increase of Magnetic Hyperthermia Efficiency Due to Dipolar Interactions in Low-Anisotropy Magnetic Nanoparticles: Theoretical and Experimental Results. *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.* **2013**, *87*, 174419.
- (89) Myrovali, E.; Maniotis, N.; Makridis, A.; Terzopoulou, A.; Ntomprougkidis, V.; Simeonidis, K.; Sakellari, D.; Kalogirou, O.; Samaras, T.; Salikhov, R.; Spasova, M.; Farle, M.; Wiedwald, U.; Angelakeris, M. Arrangement at the Nanoscale: Effect on Magnetic Particle Hyperthermia. *Sci. Rep.* **2016**, *6*, 1–11.
- (90) Martinez-Boubeta, C.; Simeonidis, K.; Serantes, D.; Conde-Leborán, I.; Kazakis, I.; Stefanou, G.; Peña, L.; Galceran, R.; Balcells, L.; Monty, C.; Baldomir, D.; Mitrakas, M.; Angelakeris, M. Adjustable Hyperthermia Response of Self-Assembled Ferromagnetic Fe-MgO Core–Shell Nanoparticles by Tuning Dipole–Dipole Interactions. *Adv. Funct. Mater.* **2012**, *22*, 3737–3744.
- (91) Serantes, D.; Simeonidis, K.; Angelakeris, M.; Chubykalo-Fesenko, O.; Marciello, M.; Del Puerto Morales, M.; Baldomir, D.; Martinez-Boubeta, C. Multiplying Magnetic Hyperthermia Response by Nanoparticle Assembling. *J. Phys. Chem. C* **2014**, *118*, 5927–5934.
- (92) Madrigal, J.; Sales, S.; Barrera, D. Tilted Fiber Bragg Gratings in Multicore Optical Fibers for Optical Sensing. *Opt. Lett.* **2017**, *42*, 1460–1463.
- (93) Van Putten, R. J.; Van Der Waal, J. C.; De Jong, E.; Rasrendra, C. B.; Heeres, H. J.; De Vries, J. G. Hydroxymethylfurfural, a Versatile Platform Chemical Made from Renewable Resources. *Chem. Rev.* **2013**, *113*, 1499–1597.
- (94) Siddiqui, N.; Roy, A. S.; Goyal, R.; Khatun, R.; Pendem, C.; Chokkapu, A. N.; Bordoloi, A.; Bal, R. Hydrogenation of 5-Hydroxymethylfurfural to 2,5-Dimethylfuran over Nickel Supported Tungsten Oxide Nanostructured Catalyst †. *Sustain. Energy Fuels* **2018**, *2*, 191–198.
- (95) Bond, J. Q.; Alonso, D. M.; Wang, D.; West, R. M.; Dumesic, J. A. Integrated Catalytic Conversion of γ -Valerolactone to Liquid Alkenes for Transportation Fuels.

Science **2010**, *327*, 1110–1114.

- (96) Heeres, H.; Handana, R.; Chunai, D.; Borromeus Rasrendra, C.; Girisuta, B.; Jan Heeres, H. Combined Dehydration/(Transfer)-Hydrogenation of C6-Sugars (D-Glucose and D-Fructose) to γ -Valerolactone Using Ruthenium Catalysts. *Green Chem.* **2009**, *11*, 1247–1255.
- (97) Bond, J. Q.; Wang, D.; Alonso, D. M.; Dumesic, J. A. Interconversion between γ -Valerolactone and Pentenoic Acid Combined with Decarboxylation to Form Butene over Silica/Alumina. *J. Catal.* **2011**, *281*, 290–299.
- (98) Garnero, C.; Lepasant, M.; Garcia-Marcelot, C.; Shin, Y.; Meny, C.; Farger, P.; Warot-Fonrose, B.; Arenal, R.; Viau, G.; Soulantica, K.; Fau, P.; Poveda, P.; Lacroix, L. M.; Chaudret, B. Chemical Ordering in Bimetallic FeCo Nanoparticles: From a Direct Chemical Synthesis to Application as Efficient High-Frequency Magnetic Material. *Nano Lett.* **2019**, *19*, 1379–1386.

6.5 Anexos

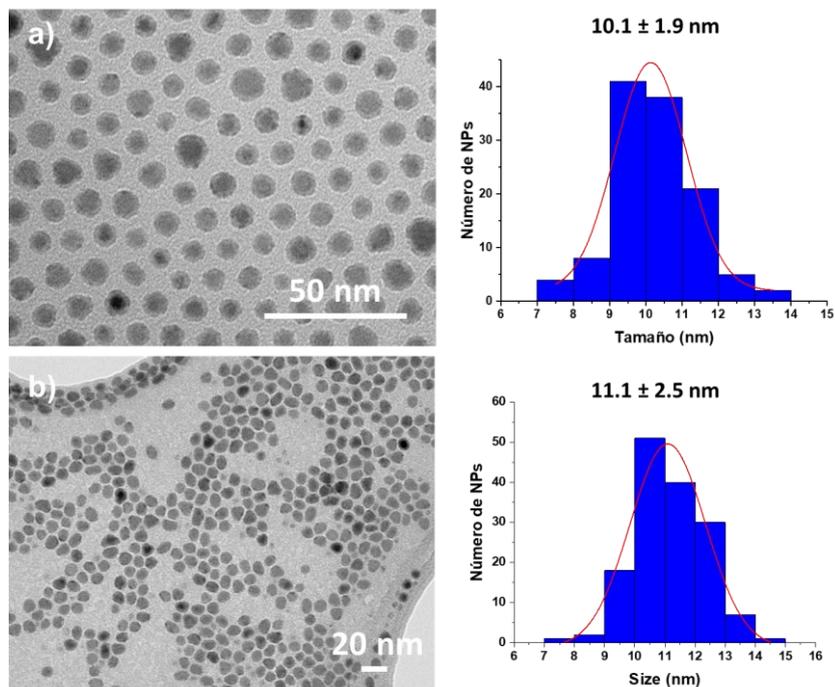


Figura 6.1A. Imágenes TEM y distribución de tamaños de (a) Co NPs y (b) Co@Ni NPs estabilizadas con mezcla de ligandos HDA/HDA·HCl.

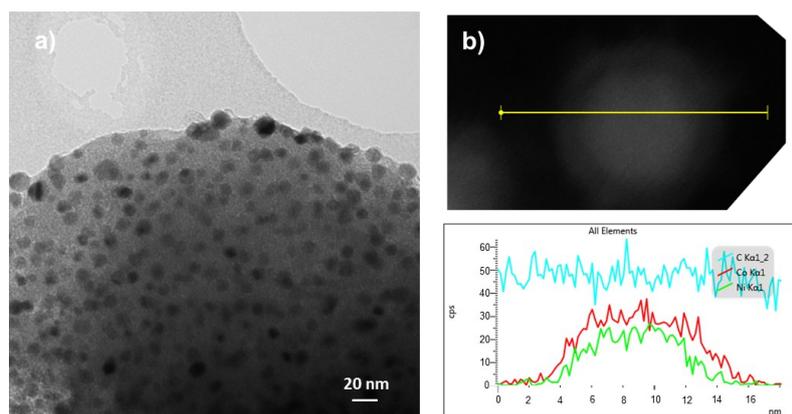


Figura 6.2A. (a) Imagen HRTEM y (b) STEM-HAADF-EDX para el catalizador Co@Ni@C pirolizado a 600 °C.

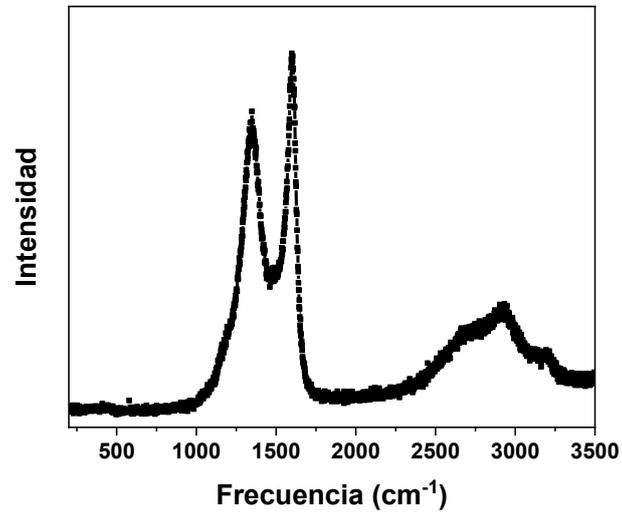


Figura 6.3A. Espectro Raman del Co@Ni@C.

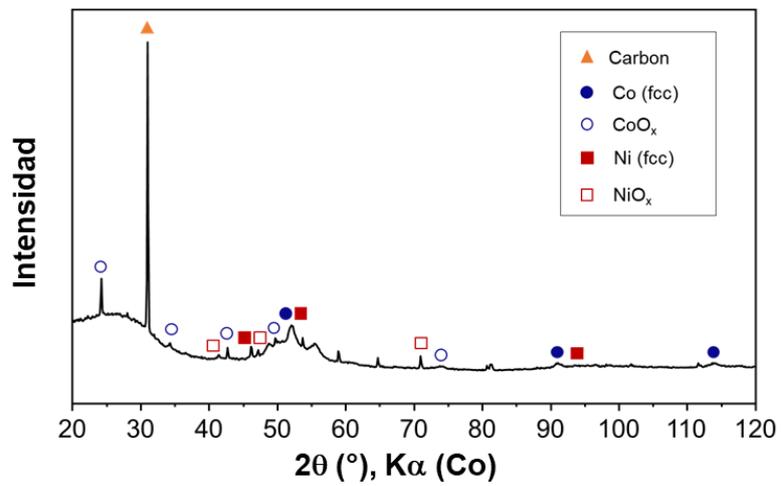


Figura 6.4A. Difractograma de XRD del Co@Ni@C.

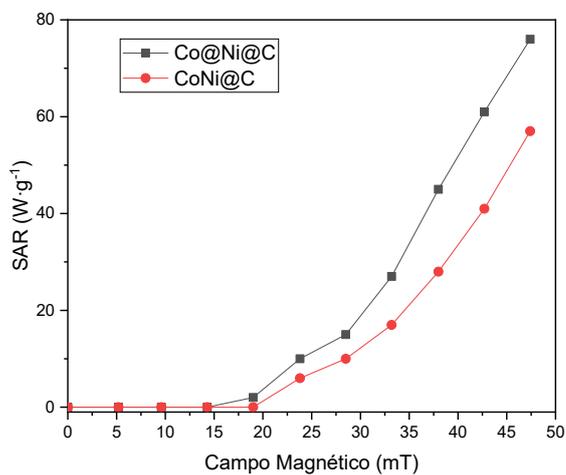


Figura 6.5A. Tasa de absorción específica (SAR) de Co@Ni@C (negro) y CoNi@C (rojo) medida por calorimetría en un campo magnético alterno de 93 kHz.

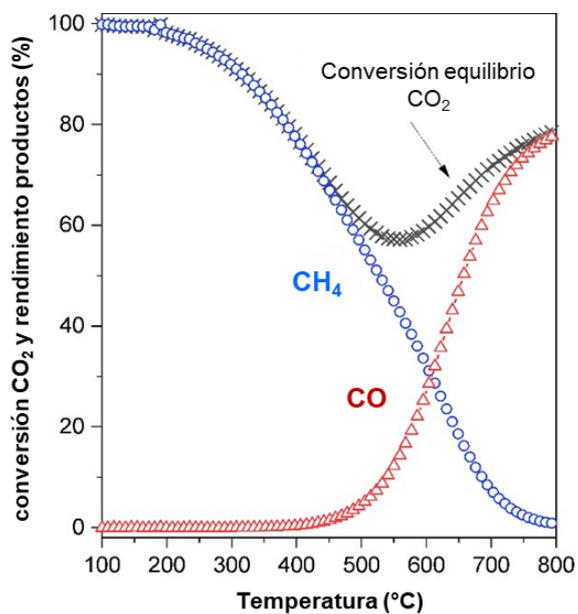


Figura 6.6A. Conversión en el equilibrio de CO_2 y rendimientos de CH_4 y CO . Los rendimientos de se estimaron a partir de la minimización de la energía libre de Gibbs (1 bar y relación molar $\text{CO}_2:\text{H}_2$ 1:4). Imagen adaptada de la ref. 83.

Tabla 6.1A. Catalizadores reportados en la literatura para la hidrogenación de CO₂.

No	Catalizador	Conv. CO ₂ (%)	T ^a (°C)	H ₂ /CO ₂	Presión (bar)	Sel. CO (%)	Sel. CH ₄ (%)	GHSV (mL·h ⁻¹ ·g ⁻¹)	Referencia
1	Au/TiO ₂	49.8	400	9:1	PCO ₂ = 10 kPa	100	0	15.000	1
2	Au@UIO-67	30.5	408	3:1	20	96.5	3.5	12.000	2
3	Pt/Al ₂ O ₃	33.0	500	1:1	1	100	0	12.000	3
4	Pt/CeO ₂	13.7	225	4:1	1	100	0	3.750	4
5	Pt/TiO ₂	21.0	400	1:1	1	95	0	5.400	5
6	PtK/Mullite	30.9	550	1:1	1	99.2	0	27.000	6
7	Rh/Al ₂ O ₃	83.0	800	4:1	1	100	0	15.000	7
8	Co/CeO ₂	16.0	450	1:1	1	100	0	300.000	8
9	Co-Fe@NiG	56.0	500	7:1	10	98	2	6.000	9
10	Co-Fe/Al ₂ O ₃	50.0	650	3:1	1	96	4	1.000	10
11	Co pristine	71.2	388	4:1	1	1.4	98.6	965 h ⁻¹	11
12	Ni pristine	54.7	519	4:1	1	20.1	79.9	956 h ⁻¹	11
13	Ru/Al ₂ O ₃	52.0	350	3:1	1	1.9	98.1	14.400	12
14	Cu/b-Mo ₂ C	39.0	600	2:1	1	99.2	0	300.000	13
15	Cu/CeO ₂	70.0	600	4:1	1	100	0	15.000	14
16	Ni/CeO ₂	24.0	550	1:1	1	100	0	12.000	15
17	Ni/CeO ₂	42.0	750	1:1	1	100	0	12.000	15
18	Ni/CeO	47.0	750	1:1	1	100	0	7.200	15
19	Ni/SiO ₂	73.0	800	4:1	1	100	0	40.000	16,17
20	Ni/TiO ₂	5.0	360	4:1	1	100	0	15.000	18
21	Ni/Al ₂ O ₃	60.0	600	4:1	1	84	16	9.000	19
22	Ni@NiC/SiO ₂	58.0	550	4:1	1	95	5	40.000	20
23	Co@Ni@C	74.2	620	4:1	1	100	0	70.750	Este trabajo

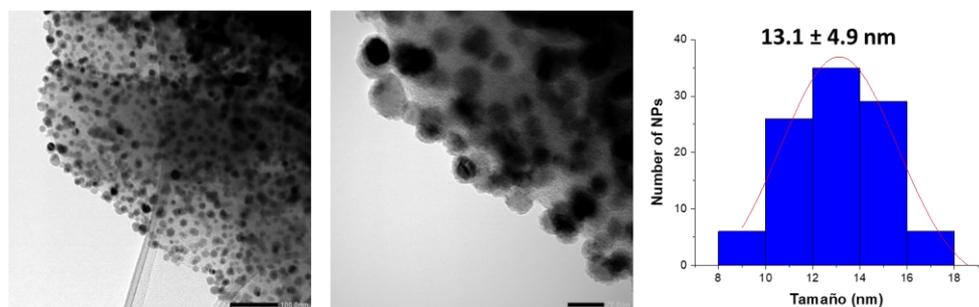


Figura 6.7A. Imágenes TEM y distribución de tamaños de Co@Ni@C después de la hidrogenación de CO₂.

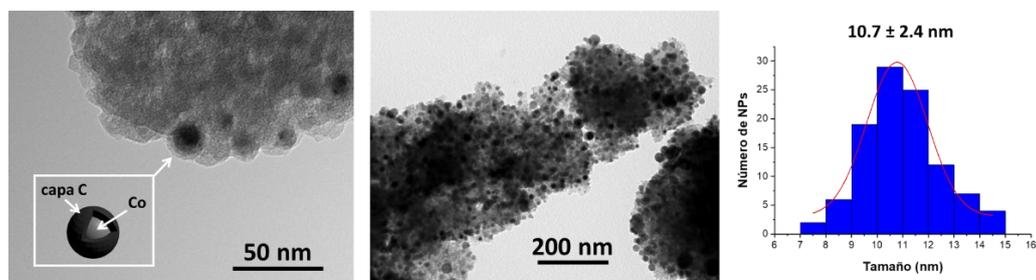


Figura 6.8A. Imágenes TEM y distribución de tamaños de Co@C.

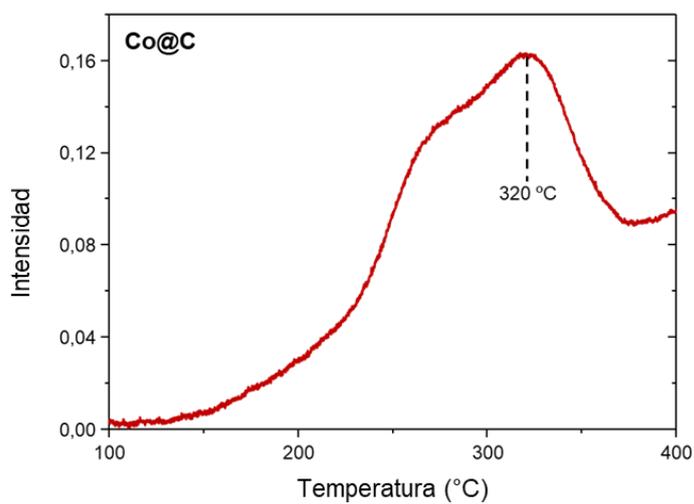


Figura 6.9A. TPR de Co@C.

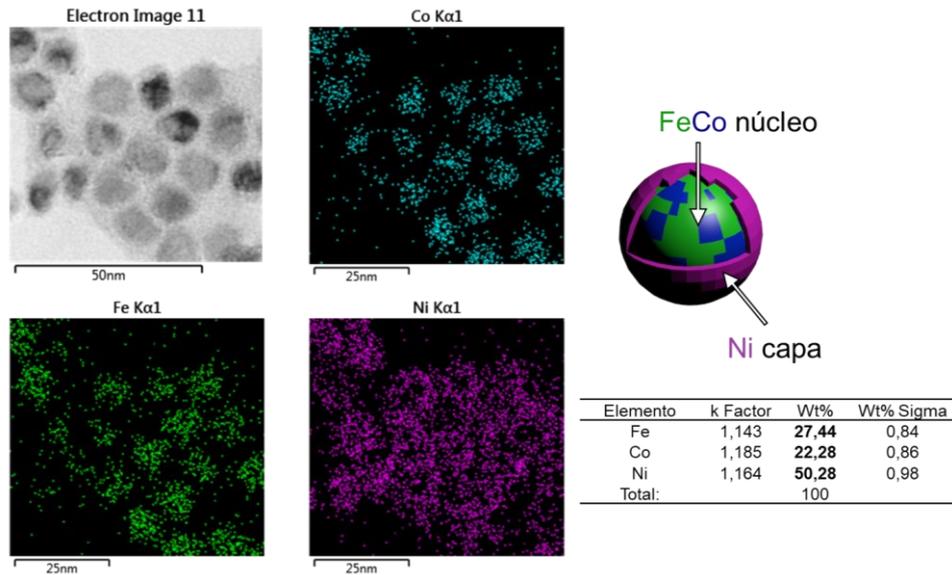


Figura 6.10A. Imagen STEM-BF, mapeo elemental y perfil de composición relativa de FeCo@Ni NPs determinado por EDX. Fe (verde), Co (azul) y Ni (rosa).

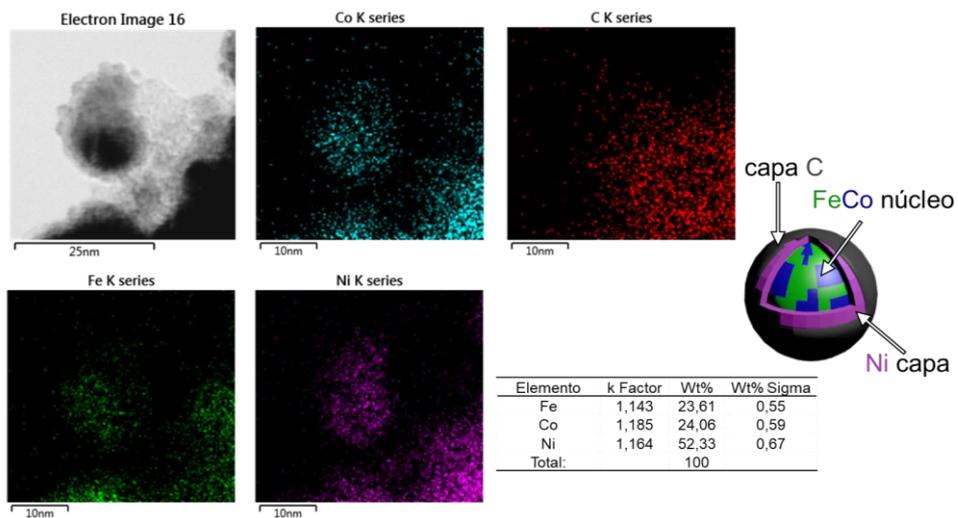


Figura 6.11A. Imagen STEM-BF, mapeo elemental y perfil de composición relativa de FeCo@Ni@C determinado por EDX. Fe (verde), Co (azul), Ni (rosa) y C (rojo).

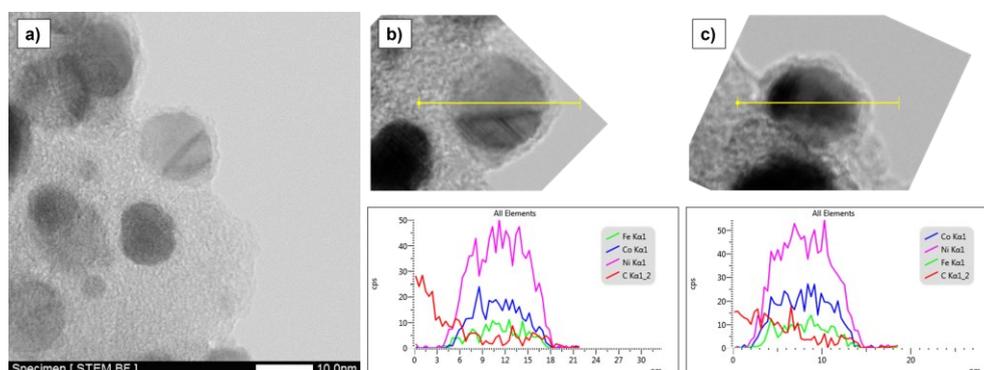


Figura 6.12A. (a) Imagen STEM-BF y (b-c) perfiles de composición relativa de **FeCoNi@C** tras pirólisis a 600 °C determinados por EDX.

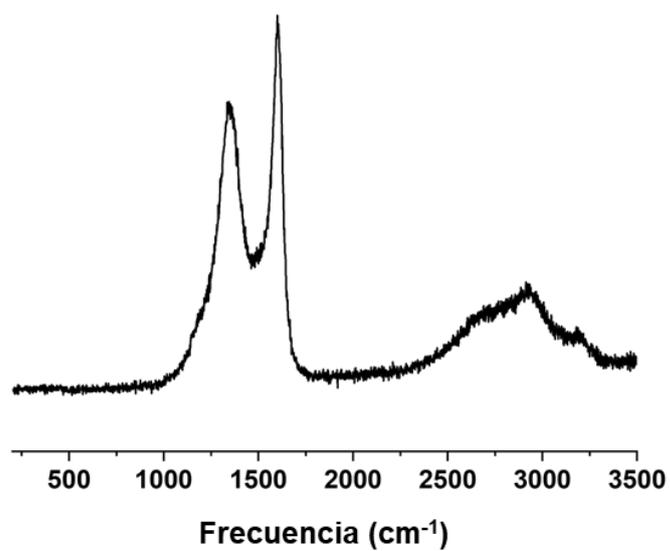


Figura 6.13A. Espectro Raman del **FeCo@Ni@C**.

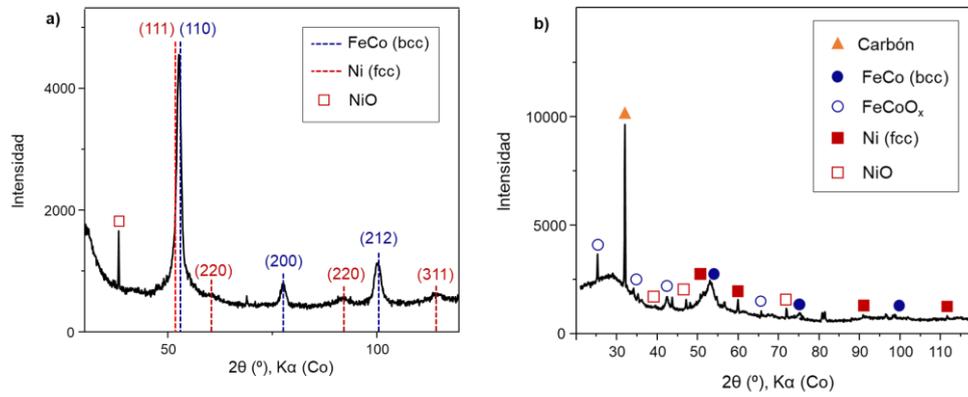


Figura 6.14A. Difractogramas XRD de (a) FeCo@Ni NPs y (b) del FeCo@Ni@C.

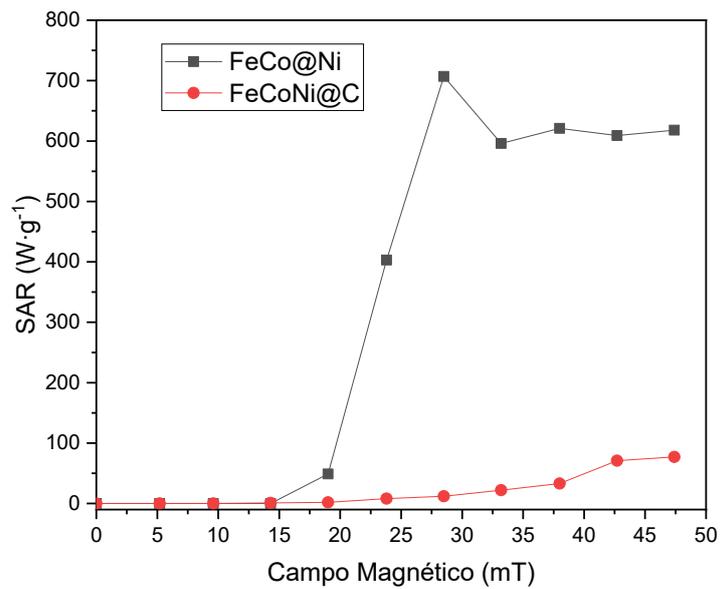


Figura 6.15A. Tasa de absorción específica (SAR) de FeCo@Ni (negro) y FeCo@Ni@C (rojo) medida por calorimetría en un campo magnético alterno de 93 kHz.

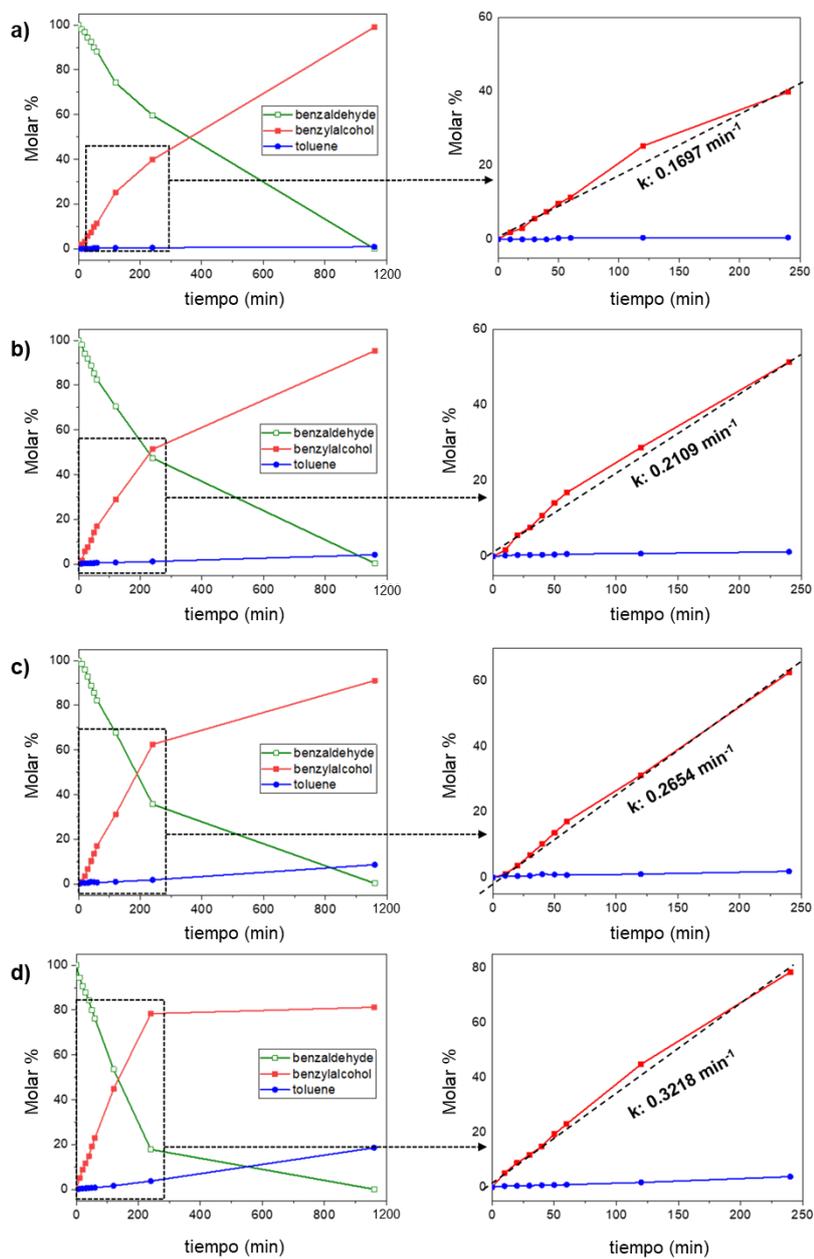


Figura 6.16A. Transformación catalítica de benzaldehído con FeCo@Ni NPs mediante calentamiento convencional a (a) 100 °C, (b) 120 °C, (c) 135 °C y (d) 150 °C.

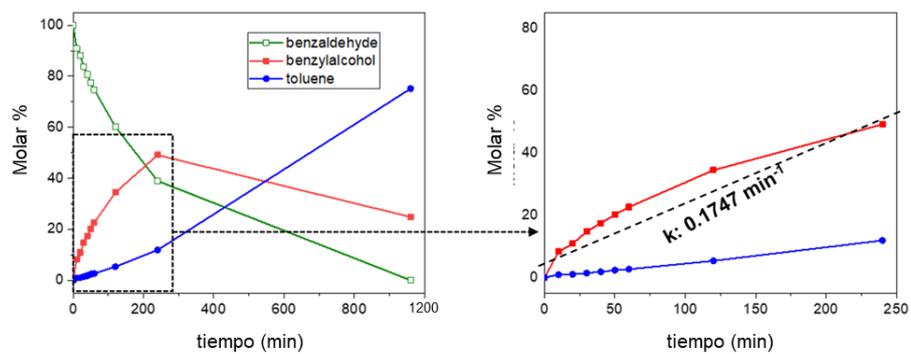


Figura 6.17A. Transformación catalítica de benzaldehído con FeCo@Ni NPs mediante calentamiento convencional a 180 °C.

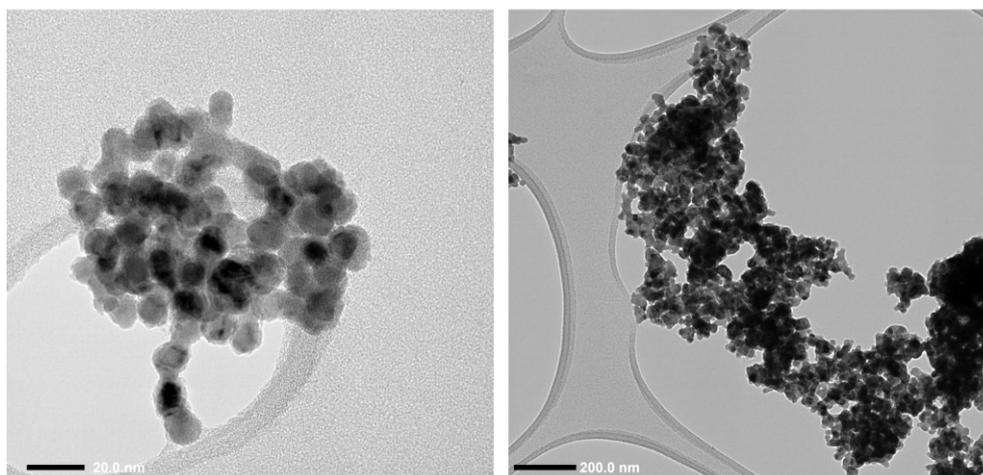


Figura 6.18A. Imágenes TEM de FeCo@Ni NPs después de catálisis con benzaldehído bajo calentamiento convencional a 180 °C.

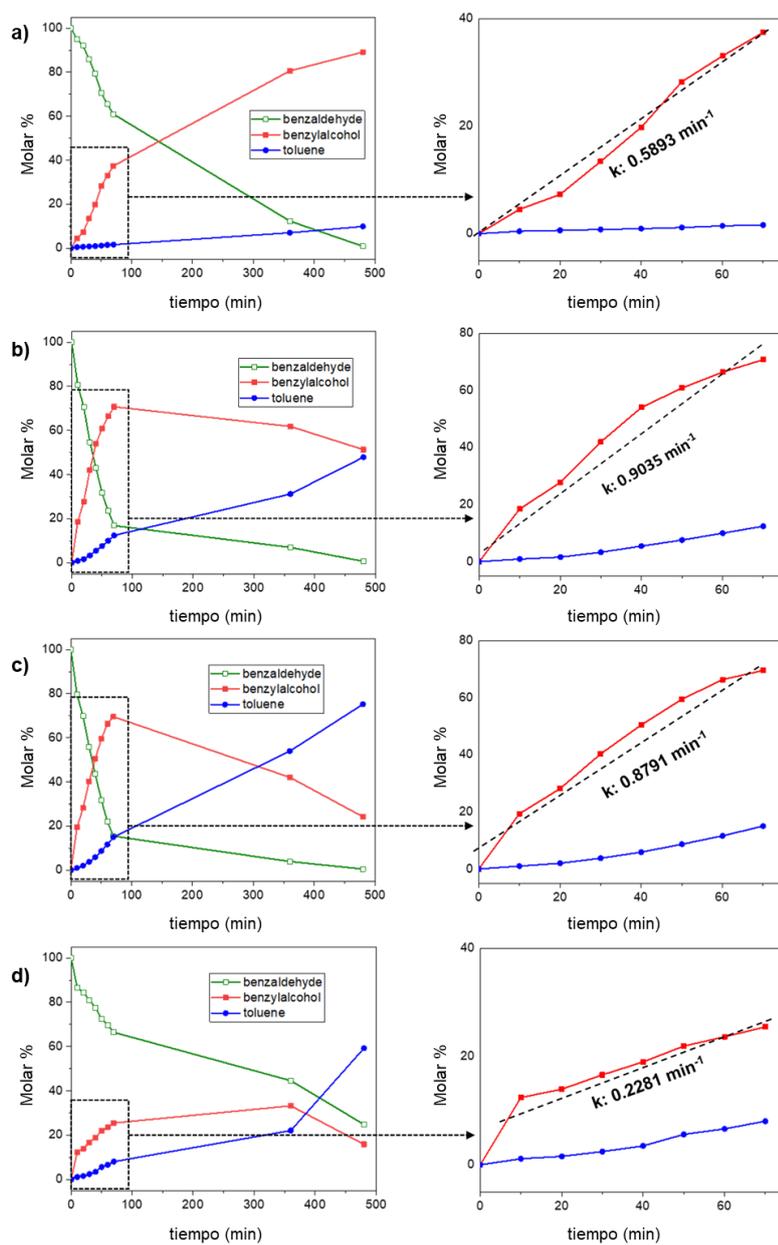


Figura 6.19A. Transformación catalítica de benzaldehído con FeCo@Ni NPs mediante inducción magnética a (a) 35 mT (73 °C), (b) 60 mT (98 °C), (c) 83 mT (117 °C) y (d) 100 mT (130 °C).

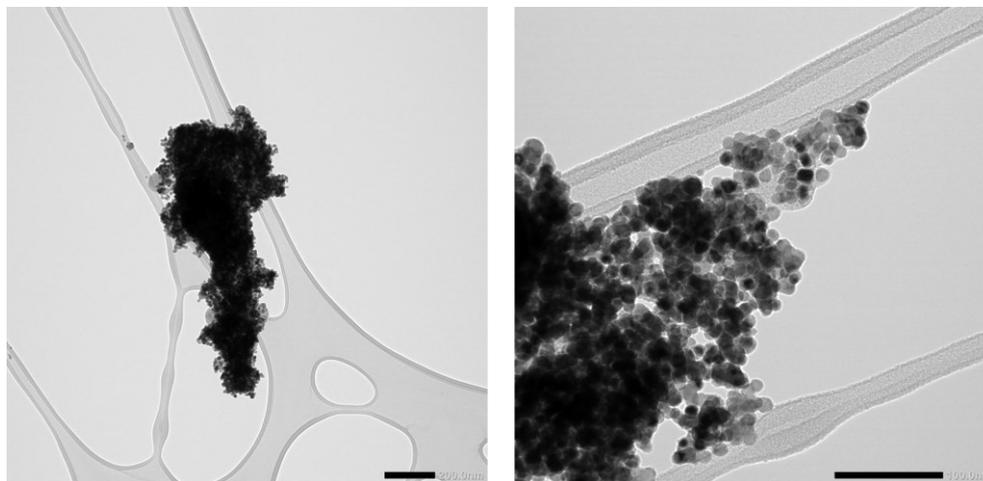


Figura 6.20A. Imágenes TEM de FeCo@Ni NPs después de catálisis con benzaldehído por inducción magnética a 100 mT.

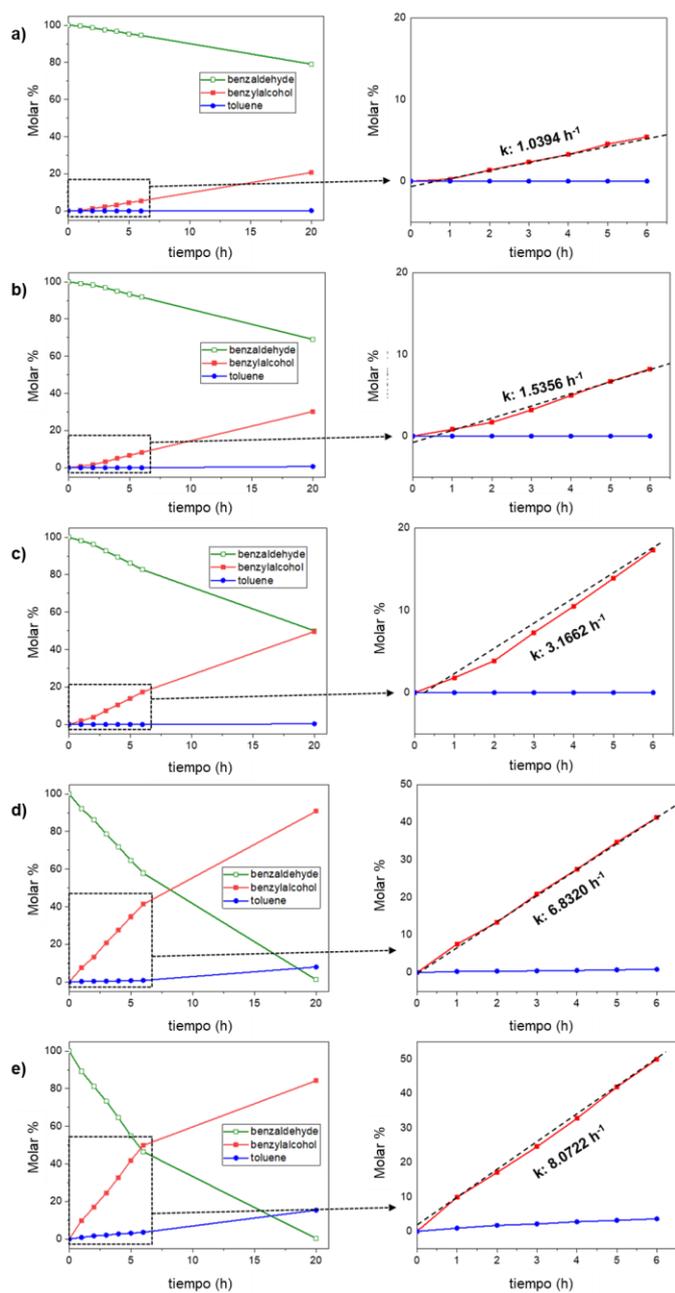


Figura 6.21A. Transformación catalítica de benzaldehído con FeCo@Ni@C NPs mediante calentamiento convencional a (a) 75 °C, (b) 90 °C, (c) 110 °C, (d) 154 °C y (e) 180 °C.

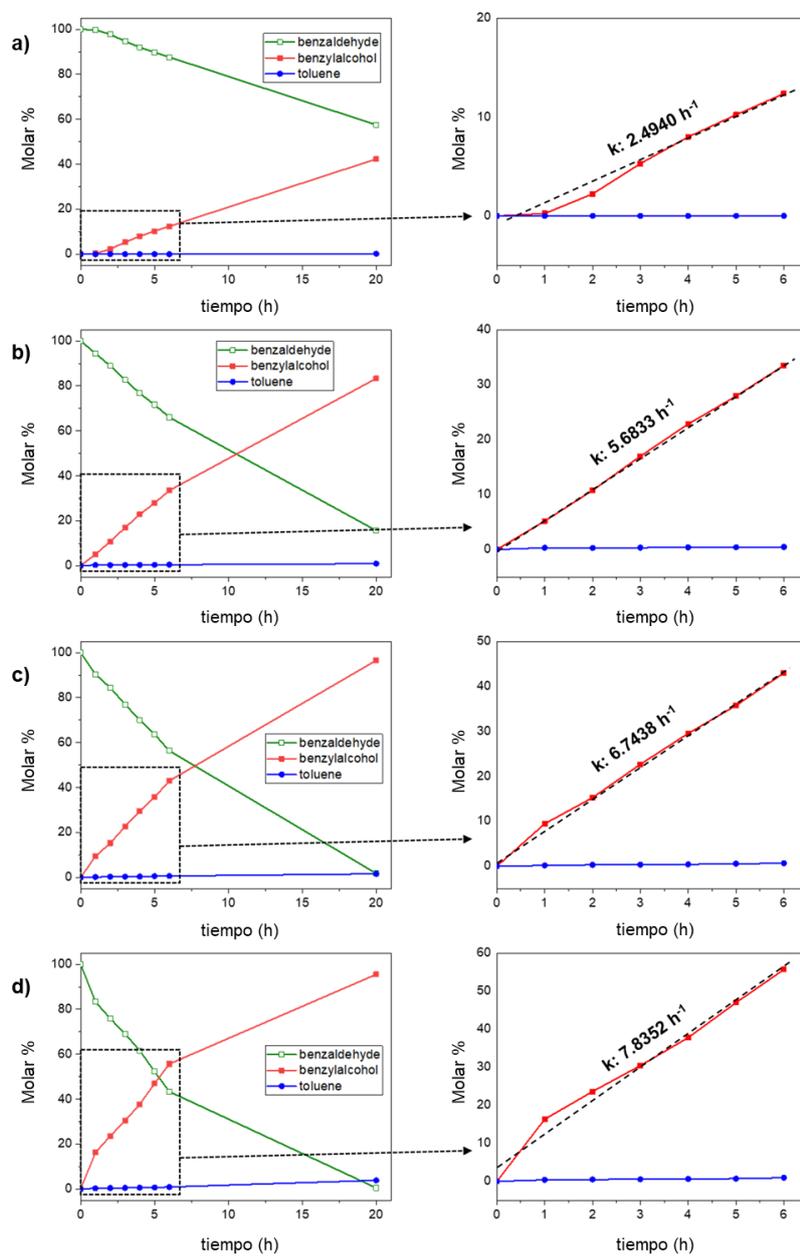


Figura 6.22A. Transformación catalítica de benzaldehído con FeCo@Ni@C NPs mediante inducción magnética a (a) 67 mT (58 °C), (b) 83 mT (75 °C), (c) 93 mT (90 °C) y (d) 105 mT (110 °C).

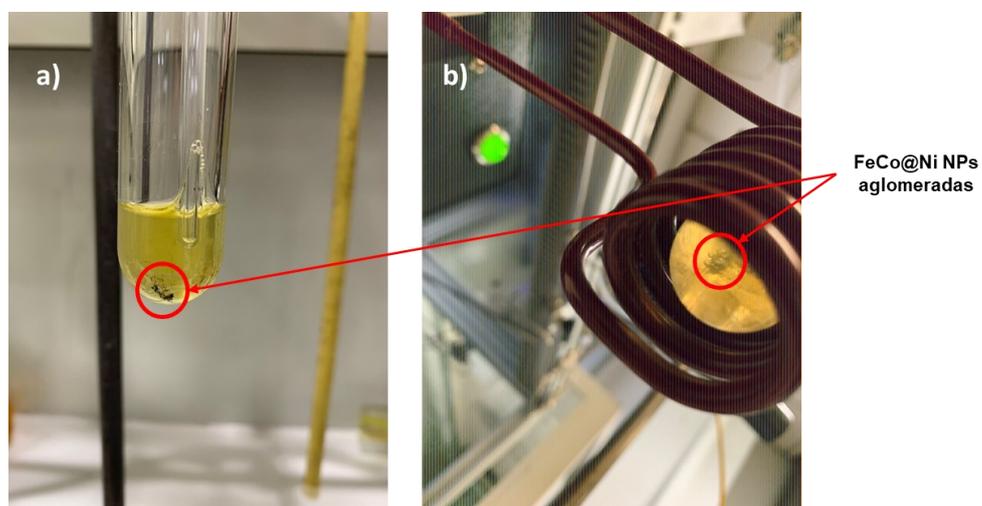


Figura 6.23A. Dispersabilidad de **FeCo@Ni** NPs después de (a) someter a ultrasonidos y (b) bajo acción del campo magnético en agua.

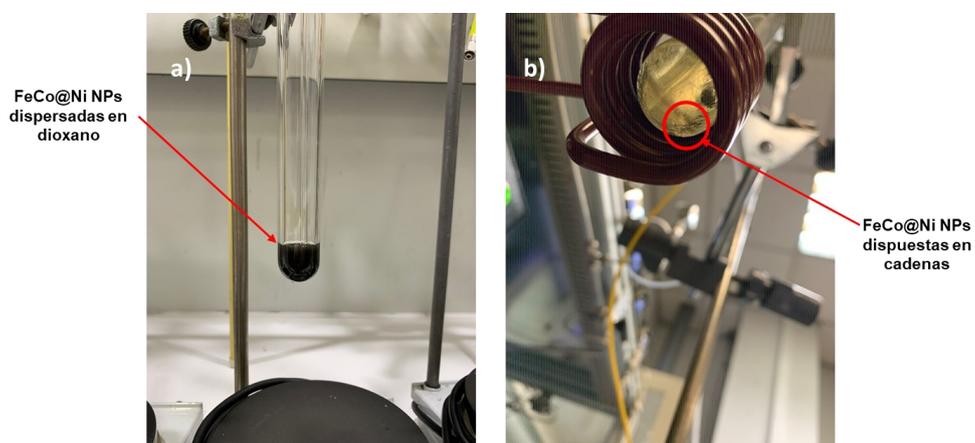


Figura 6.24A. Dispersabilidad de **FeCo@Ni** NPs después de (a) someter a ultrasonidos (b) bajo acción del campo magnético en dioxano.

Tabla 6.2A. Catalizadores reportados en la literatura para la reducción de HMF

	Catalizador	Catalizador/HMF (mol %)	Disolvente	Temp. (°C)	H ₂ (bar)	Tiempo (h)	Conversión (%)	Selectividad (%)			Referencia
								BHMF	BHMTHF	DMF	
1	Pt/MCM-41 (1 wt%)	0.15	H ₂ O	35	8	2	>99	99	-	-	21
2	Pt/Y (1.3 wt%)	1	H ₂ O	80	20	4	>99	100	-	-	22
3	Ru/C (5 wt%)	5	THF	200	20	2	>99	-	-	94.8	23
4	Ru/MSN-Zr (5 wt%)	3	H ₂ O	25	5	4	98.1	92	5	-	24
5	Ru/MnCo ₂ O ₄ (4 wt%)	0.1	metanol	100	82	4	>99	98	2	-	25
6 ^a	Fe ₂ C/Ru (7 wt%)	0.1	mesitileno	165	3	15	>99	-	-	100	26
7	Raney Ni	72	1,4-dioxano	100	15	30	>99	-	96	2	27
8	Raney Ni	72	1,4-dioxano	180	15	15	>99	-	-	89	27
9	Ni/Al ₂ O ₃ (47 wt%)	14	H ₂ O	80	20	6	>99	25	71	-	28
10	Ni/ZSM-5 (40 wt%) Ni-Ce/Al ₂ O ₃	34	THF	180	2.5	7	91	-	-	96	29
11	(10 Ni, 15 Ce wt%)	3.5	THF/H ₂ O	140	50	6	>99	96	4	-	30
12	Ni _{1.5} Co ₃ (45 wt%) NiCo/C	28	THF	100	10	1	99	93	-	-	31
13	(2 Ni, 20 Co wt%) NiZnAl	38	H ₂ O	210	15	24	99	-	-	61	32
14	(25 Ni, 29 Zn wt%)	11	1,4-dioxano	180	15	15	>99	-	-	94	33
15	Ni/WO ₃ (5 wt%)	10	H ₂ O	180	10	6	>99	-	-	95	34
16	Ni/CNTs (10 wt%)	2.2	n-butanol	110	30	18	>99	76	-	5.5	35
17	Ni/CNTs (10 wt%)	2.2	n-butanol	200	30	3	>99	13	-	46	35
18 ^a	FeNi ₃ @Ni (67 wt%)	12	mesitileno	165	3	16	>99	-	-	100	36
19 ^a	FeCo@Ni (35 wt%)	6	1,4-dioxano	75 ^{b,c}	3	20	95	93	-	0	-
20 ^a	FeCo@Ni (35 wt%)	6	1,4-dioxano	106 ^{b,d}	3	20	>99	-	-	100	Este trabajo
21 ^a	FeCo@Ni@C (5 wt%)	8	1,4-dioxano	143 ^{b,e}	3	20	>99	5	-	82	-
22 ^a	FeCo@Ni@C (5 wt%)	8	H ₂ O	95 ^{a,e}	3	20	93	100	-	-	-

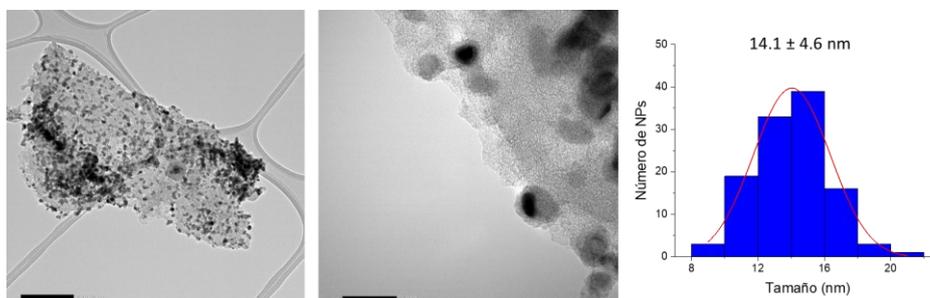


Figura 6.25A. Imagen TEM e histograma de tamaño de FeCo@Ni@C después del experimento de reciclaje en dioxano.

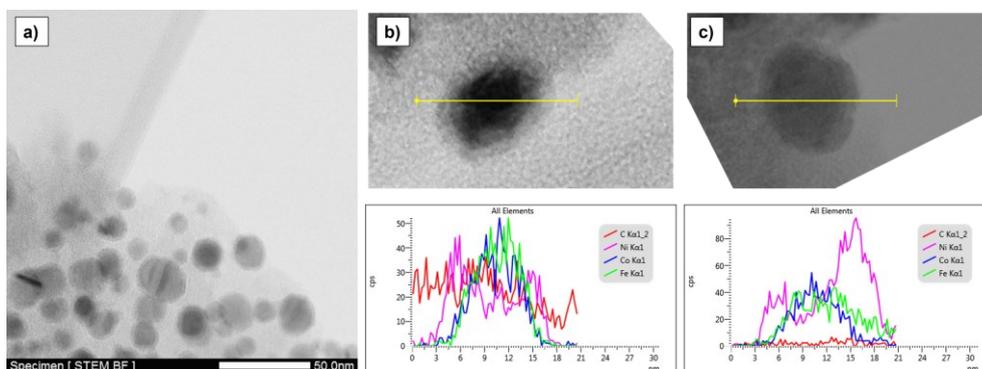


Figura 6.26A. (a) Imagen STEM-BF y (b-c) perfiles de composición relativa por EDX de FeCo@Ni@C después del experimento de reciclaje en dioxano.

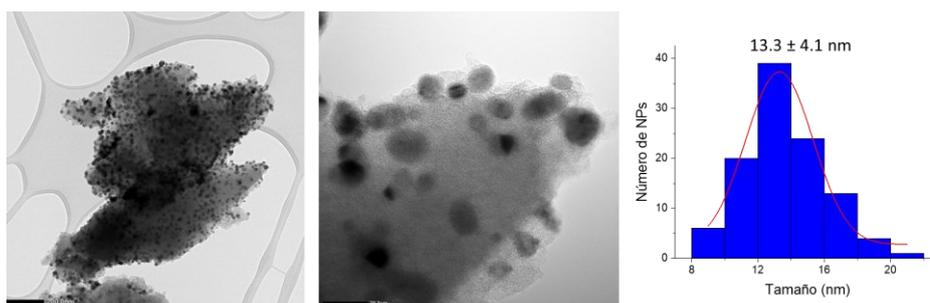


Figura 6.27A. Imagen TEM e histograma de tamaño de FeCo@Ni@C después del experimento de reciclaje en agua.

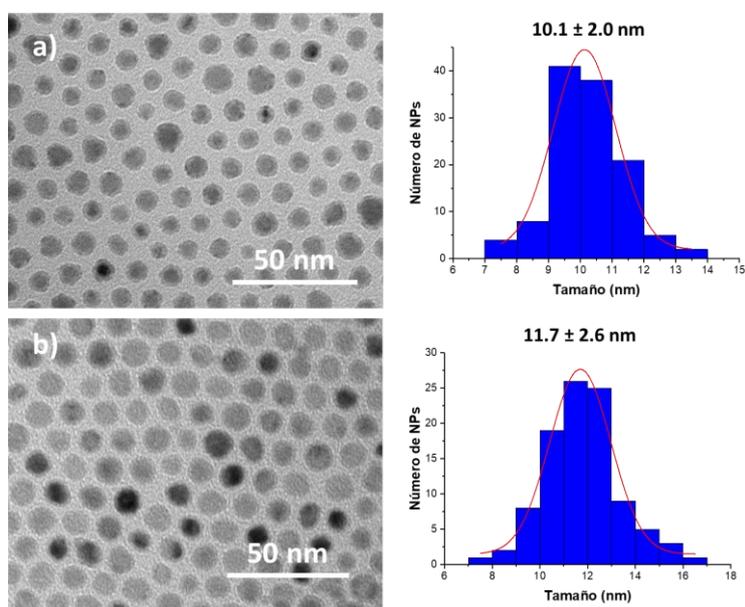


Figura 6.28A. Imágenes TEM y distribución de tamaños de (a) FeCo NPs y (b) Co NPs estabilizadas con los ligandos HDA/HDA·HCl.

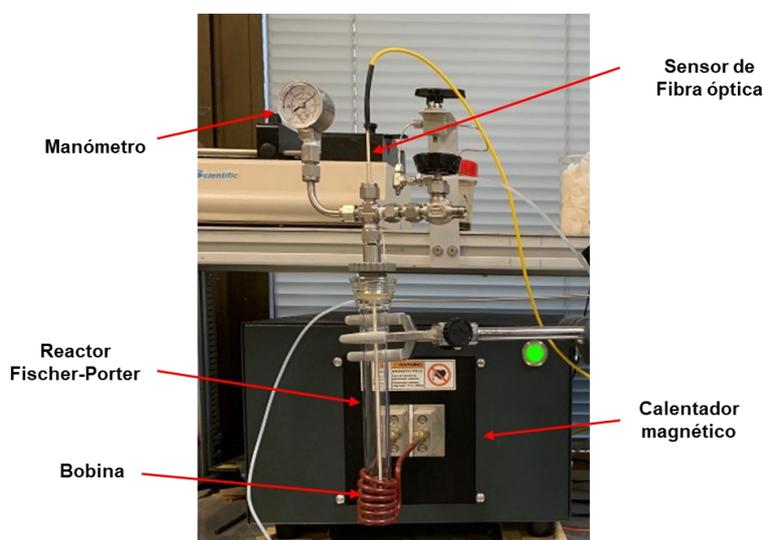


Figura 6.29A. Imagen del montaje catalítico utilizado para llevar a cabo la catálisis en disolución con FeCo@Ni y FeCo@Ni@C, resaltando el sensor de fibra óptica utilizado para medir la T_{local} .

Referencias de Anexos

- [1] Kyriakou, V.; Vourros, A.; Garagounis, I.; Carabineiro, S.A.C.; Maldonado-Hódar, F.J.; Marnellos, G.E.; Konsolakis, M. Highly active and stable TiO₂-supported Au nanoparticles for CO₂ reduction. *Catal. Commun.*, **2017**, *98*, 52-56.
- [2] Xu, H.; Li, Y.; Luo, X.; Xu, Z.; Ge, J. Monodispersed gold nanoparticles supported on a zirconium-based porous metal-organic framework and their high catalytic ability for the reverse water-gas shift reaction. *Chem. Commun.*, **2017**, *53*, 7953-7956.
- [3] Su, S.; Lee, H.H.; Hong, S.C. A study on the effect of support's reducibility on the reverse water-gas shift reaction over Pt catalysts. *Appl. Catal. A* **2012**, *423-424*, 100-107.
- [4] Goguet, A.; Meunier, F.C.; Tibiletti, D.; Breen, J.P.; Burch, R. Spectrokinetic Investigation of Reverse Water-Gas-Shift Reaction Intermediates over a Pt/CeO₂ Catalyst. *J. Phys. Chem. B* **2014**, *108*, 20240-20246.
- [5] Chen, X.; Su, X.; Duan, H.; Liang, B.; Huang, Y.; Zhang, T. Catalytic performance of the Pt/TiO₂ catalysts in reverse water gas shift reaction: Controlled product selectivity and a mechanism study. *Catal. Today* **2017**, *281*, 312-318.
- [6] Liang, B.; Duan, H.; Su, X.; Chen, X.; Huang, Y.; Chen, X.; Delgado, J.J.; Zhang, T. Promoting role of potassium in the reverse water gas shift reaction on Pt/mullite catalyst. *Catal. Today* **2017**, *281*, 319-326.
- [7] Büchel, R.; Baiker, A.; Pratsinis, S.E. Effect of Ba and K addition and controlled spatial deposition of Rh in Rh/Al₂O₃ catalysts for CO₂ hydrogenation. *Appl. Catal. A* **2014**, *477*, 93-101.
- [8] Wang, L.; Liu, H.; Chen, Y.; Yang, S. Reverse water-gas shift reaction over co-precipitated Co-CeO₂ catalysts: Effect of Co content on selectivity and carbon formation. *Int. J. Hydrog. Energy* **2017**, *42*, 3682-3689.
- [9] Peng, L.; Jurca, B.; Primo, A.; Gordillo, A.; Parvulescu, V.I.; García, H. Co-Fe Clusters Supported on N-Doped Graphitic Carbon as Highly Selective Catalysts for Reverse Water Gas Shift Reaction. *ACS Sustainable Chem. Eng.*, **2021**, *9*, 9264-9272.

- [10] Sengupta, S.; Jha, A.; Shende, P.; Maskara, R.; Das, A. K. Catalytic performance of Co and Ni doped Fe-based catalysts for the hydrogenation of CO₂ to CO via reverse water-gas shift reaction. *J. Environ. Chem. Eng.*, **2019**, *7*, 102911.
- [11] Mutschler, R.; Moioli, E.; Luo, W.; Gallandat, N.; Züttel, A. CO₂ hydrogenation reaction over pristine Fe, Co, Ni, Cu and Al₂O₃ supported Ru: Comparison and determination of the activation energies. *J. Catal.*, **2018**, *366*, 139-149.
- [12] Kwak, J.H.; Kovarik, L.; Szanyi, J. CO₂ Reduction on Supported Ru/Al₂O₃ Catalysts: Cluster Size Dependence of Product Selectivity. *ACS Catal.*, **2013**, *3*, 2449-2455.
- [13] Zhang, X.; Zhu, X.; Lin, L.; Yao, S.; Zhang, M.; Liu, X.; Wang, X.; Li, Y.W.; Shi, C.; Ma, D. Highly Dispersed Copper over β-Mo₂C as an Efficient and Stable Catalyst for the Reverse Water Gas Shift (RWGS) Reaction. *ACS Catal.*, **2017**, *7*, 912-918.
- [14] Ebrahimi, P.; Kumar, A.; Khraished, M. Combustion synthesis of copper ceria solid solution for CO₂ conversion to CO via reverse water gas shift reaction. *Int. J. Hydrog. Energy* **2022**, *47*, 41259-41267.
- [15] Lu, B.; Kawamoto, K. Preparation of mesoporous CeO₂ and monodispersed NiO particles in CeO₂, and enhanced selectivity of NiO/CeO₂ for reverse water gas shift reaction. *Mater. Res. Bull.*, **2014**, *53*, 70-78.
- [16] Gonçalves, R.V.; Vono, L.L.R.; Wojcieszak, R.; Dias, C.S.B.; Wender, H.; Teixeira-Neto, E.; Rossi, L.M. Selective hydrogenation of CO₂ into CO on a highly dispersed nickel catalyst obtained by magnetron sputtering deposition: A step towards liquid fuels. *Appl. Catal. B Environ.*, **2017**, *209*, 240-246.
- [17] Galhardo, T.S.; Braga, A.H.; Arpini, B.H.; Szanyi, J.; Gonçalves, R.V.; Zornio, B.F.; Miranda, C.R.; Rossi, L.M. Optimizing Active Sites for High CO Selectivity during CO₂ Hydrogenation over Supported Nickel Catalysts. *J. Am. Chem. Soc.*, **2021**, *143*, 4268-4280.
- [18] Li, J.; Lin, Y.; Pan, X.; Miao, D.; Ding, D.; Cui, Y.; Dong, J.; Bao, X. Enhanced CO₂ Methanation Activity of Ni/Anatase Catalyst by Tuning Strong Metal-Support Interactions. *ACS Catal.*, **2019**, *9*, 6342-6348.

- [19] Yan, B.; Zhao, B.; Kattel, S.; Wu, Q.; Yao, S.; Su, D.; Chen, J.G. Tuning CO₂ hydrogenation selectivity via metal-oxide interfacial sites. *J. Catal.*, **2019**, *374*, 60-71.
- [20] Zhang, Z.; Tian, Y.; Zhang, L.; Hu, S.; Xiang, J.; Wang, Y.; Xu, L.; Liu, Q.; Zhang, S.; Hu, X. Impacts of nickel loading on properties, catalytic behaviors of Ni/ γ -Al₂O₃ catalysts and the reaction intermediates formed in methanation of CO₂. *Int. J. Hydrog. Energy* **2019**, *44*, 9291-9306.
- [21] Chatterjee, M.; Ishizaka, T.; Kawanami, H. Selective hydrogenation of 5-hydroxymethylfurfural to 2,5-bis-(hydroxymethyl)furan using Pt/MCM-41 in an aqueous medium: a simple approach. *Green Chem.*, **2014**, *16*, 4734-4739.
- [22] Chen, Q.; Li, T.; Zhou, Y.; Bi, Y.; Guo, S.; Liu, X.; Kang, H.; Wang, M.; Liu, L.; Xing, E.; Yang, D. Selective Hydrogenation of 5-Hydroxymethylfurfural via Zeolite Encapsulation to Avoid Further Hydrodehydroxylation. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **2020**, *59*, 12004-12012.
- [23] Hu, L.; Tang, X.; Xu, J.; Wu, X.; Lin, L.; Liu, S. Selective Transformation of 5-Hydroxymethylfurfural into the Liquid Fuel 2,5-Dimethylfuran over Carbon-Supported Ruthenium. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **2014**, *53*, 3056-3064.
- [24] Chen, J.; Lu, F.; Zhang, J.; Yu, W.; Wang, F.; Gao, J.; Xu, J. Immobilized Ru Clusters in Nanosized Mesoporous Zirconium Silica for the Aqueous Hydrogenation of Furan Derivatives at Room Temperature. *ChemCatChem* **2013**, *5*, 2822-2826.
- [25] Mishra, D. K.; Lee, H. J.; Truong, C. C.; Kim, J.; Suh, Y.-W.; Baek, J.; Kim, Y. J. Ru/MnCo₂O₄ as a catalyst for tunable synthesis of 2,5-bis(hydroxymethyl)furan or 2,5-bis(hydroxymethyl)tetrahydrofuran from hydrogenation of 5-hydroxymethylfurfural. *Mol. Catal.*, **2020**, *484*, 110722.
- [26] Asensio, J. M.; Miguel, A. B.; Fazzini, P.-F.; van Leeuwen, P. W. N. M.; Chaudret, B. Hydrodeoxygenation Using Magnetic Induction: High-Temperature Heterogeneous Catalysis in Solution. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2019**, *58*, 11306-11310.
- [27] Kong, X.; Zhu, Y.; Zheng, H.; Dong, F.; Zhu, Y.; Li, Y.-W. Switchable synthesis of 2,5-dimethylfuran and 2,5-dihydroxymethyltetrahydrofuran from 5-hydroxymethylfurfural over Raney Ni catalyst. *RSC Adv.*, **2014**, *4*, 60467-60472.

- [28] Perret, N.; Grigoropoulos, A.; Zanella, M.; Manning, T. D.; Claridge, J. B.; Rosseinsky, M. J. Catalytic Response and Stability of Nickel/Alumina for the Hydrogenation of 5-Hydroxymethylfurfural in Water. *ChemSusChem* **2016**, *9*, 521–531.
- [29] Guo, D.; Liu, X.; Cheng, F.; Zhao, W.; Wen, S.; Xiang, Y.; Xu, Q.; Yu, N.; Yin, D. Selective hydrogenolysis of 5-hydroxymethylfurfural to produce biofuel 2,5-dimethylfuran over Ni/ZSM-5 catalysts. *Fuel* **2020**, *274*, 117853.
- [30] Pomeroy, B.; Grilc, M.; Likozar, B. Process condition-based tuneable selective catalysis of hydroxymethylfurfural (HMF) hydrogenation reactions to aromatic, saturated cyclic and linear poly-functional alcohols over Ni-Ce/Al₂O₃. *GreenChem.*, **2021**, *23*, 7996–800
- [31] Zhao, W.; Huang, Z.; Yang, L.; Liu, X.; Xie, H.; Liu, Z. Highly efficient syntheses of 2,5-bis(hydroxymethyl)furan and 2,5-dimethylfuran via the hydrogenation of biomass-derived 5-hydroxymethylfurfural over nickel-cobalt bimetallic catalyst. *Appl. Surf. Sci.*, **2022**, *577*, 151869.
- [32] Yang, P.; Xia, Q.; Liu, X.; Wang, Y. Catalytic transfer hydrogenation/hydrogenolysis of 5-hydroxymethylfurfural to 2,5-dimethylfuran over Ni-Co/C catalyst. *Fuel* **2017**, *187*, 159-166.
- [33] Kong, X.; Zhu, Y.; Zheng, H.; Zhu, Y.; Fang, Z. Inclusion of Zn into Metallic Ni Enables Selective and Effective Synthesis of 2,5-Dimethylfuran from Bioderived 5-Hydroxymethylfurfural. *ACS Sustainable Chem. Eng.*, **2017**, *5*, 11280–11289.
- [34] Siddiqui, N.; Roy, A. S.; Goyal, R.; Khatun, R.; Pendem, C.; Chokkapu, A. N.; Bordoloi, A.; Bal, R. Hydrogenation of 5-hydroxymethylfurfural to 2,5-dimethylfuran over nickel supported tungsten oxide nanostructured catalyst. *Sustain. Energy Fuels* **2018**, *2*, 191–198.
- [35] Yu, L.; He, L.; Chen, J.; Zheng, J.; Ye, L.; Lin, H.; Yuan, Y. Robust and recyclable nonprecious bimetallic nanoparticles on carbon nanotubes for the hydrogenation and hydrogenolysis of 5-hydroxymethylfurfural. *ChemCatChem* **2015**, *7*, 1701-1707.
- [36] Mustieles Marin, I.; De Masi, D.; Lacroix, L.-M.; Fazzini, P.-F.; van Leeuwen, P. W. N. M.; Asensio, J. M.; Chaudret, B. Hydrodeoxygenation and hydrogenolysis of

biomass-based materials using FeNi catalysts and magnetic induction. *Green Chem.*, **2021**, 23, 2025-2036.

Chapter 7

General Conclusions

In this doctoral thesis, the importance of catalysis with metal nanoparticles in the development of Sustainable Chemistry concept has been highlighted. The use of MNPs in catalysis is gaining attention over the last years since they combine the advantages of homogeneous (activity) and heterogeneous (recyclability/reusability) catalysts. Among the many synthetic methods of MNPs, during the different chapters we have shown how the organometallic approach emerges as a great candidate due to the many advantages that it presents. Normally, a high-energy organometallic precursor is well-decomposed under mild conditions (room temperature and 3 bar H₂) in presence of a stabilizer, which can be a coordinating ligand, a polymer or a support. The main advantage of this synthetic approach is the generation of MNPs with a clean surface of contaminants, which could block the surface active sites necessary for catalysis.

The catalytic properties of these MNPs are greatly influenced by the ligands used as stabilizers, which are able to modify the electronic and steric properties of the nanoparticles. So, the searching of new ligands capable of modifying the properties of the MNPs is always a challenge. For this reason, in *Chapter 4* it has been explored for the first time the use of non-planar polycyclic aromatic hydrocarbons, namely nanographenes, in MNP stabilization. Ru NPs stabilized with two different nanographene ligands (functionalized with a carbonyl group or bearing a methylene unit in the same position; **Ru@1** and **Ru@2**, respectively) were synthesized following the organometallic approach. By a combined theoretical/experimental study we were able to determine that the curvature of the hept-HBC ligands is crucial for MNP stabilization. Besides, these Ru NPs have shown to be active in the hydrogenation of aromatic substrates under mild conditions, observing interesting differences depending on the ligand used as stabilizer. Among all molecules hydrogenated in this work, it is worth mention the hydrogenation of biomass derivatives such as phenol and HMF, as well as 1-methylindole, which is a promising LOHC.

In *Chapter 5*, we have reported the decomposition of organometallic precursors over different graphenic supports (rGO and NH₂-rGO), in order to obtain new catalysts

based on graphene-supported MNPs. In the first part of the chapter, we have synthesized Ru NPs on N-doped reduced graphene oxide (**Ru@NH₂-rGO**), which proved to be the most active and selective Ru monometallic catalyst reported to date for fatty acid reduction (99 % conversion and 93 % selective to the hydrogenation of palmitic acid to 1-hexadecanol). In addition, mechanistic studies evidenced that graphenic support plays an important role in catalysis. More specifically, the dopant N atoms not only facilitate the stabilization of the Ru NPs, but also act as basic sites that enhances the heterolytic cleavage of H₂ and thus the selective hydrogenation of polar bonds like C=O.

Secondly, in *Chapter 5* we have also synthesized a series of alloy type bimetallic PtRu NPs with different atomic compositions (5:1, 1:1 y 1:5) supported on NH₂-rGO (Pt_xRu_y@NH₂-rGO) through the organometallic approach. These catalytic systems were fully characterized and tested in the hydrogenation of acetophenone, observing that both activity and selectivity of the supported PtRu NPs are highly dependent on the support used and the atomic composition. Specifically, the higher the Pt/Ru ratio, the higher the selectivity towards 1-phenylethanol, being **Pt₅Ru₁@NH₂-rGO** the catalyst that present the best compromise between activity and selectivity (92 % conversion and 96 % selectivity towards 1-phenylethanol). The reactivity of this bimetallic catalyst was also studied in the hydrogenation of other interesting substrates, such as HMF, evidencing that it is possible to modulate the activity and selectivity of the supported-PtRu NPs by adjusting their atomic composition. In summary, the remarkable activity, selectivity, and stability of these catalytic systems based on supported-MNPs is mainly due to the NH₂-rGO support, which is capable to better stabilize the MNPs and dissociate the H₂ in a heterolytic way activating the carbonyl groups of the substrates.

In the last part of the thesis, *Chapter 6*, the use of magnetic nanoparticles (MagNPs) to convert electromagnetic energy into heat by applying a high frequency alternating magnetic field was studied. Precisely, magnetic induction heating is based on the ability of ferromagnetic materials to emit heat due to hysteresis losses under the action of an oscillating magnetic field, being a promising alternative to conventional heating. Thus,

in the first part of *Chapter 6* we have synthesized bimetallic carbon-encapsulated core-shell CoNi nanoparticles (**Co@Ni@C**) with the aim of selectively hydrogenate CO₂ to CO (RWGS). Catalytic studies revealed that **Co@Ni@C** was very active and selective to CO formation (74.2 % conversion and > 99 % selective at 53 mT), being one of the most active Ni-based catalysts reported to date. Surprisingly, recyclability and cyclability studies demonstrated that **Co@Ni@C** above 400 °C seems to undergo a structural transformation in which Ni atoms from the surface diffuse into the Co-core of the MagNPs forming an intermediate state between core-shell and alloy, which is the responsible of the great selectivity to the formation of CO even at low temperatures. This was corroborated by TPD-CO experiments together with XANES and EXAFS absorption spectroscopy studies.

In the second part of *Chapter 6* we proceeded to take profit of magnetic induction heating to carry out catalytic reactions in solution. For this, we synthesized new core-shell MagNPs (**FeCo@Ni**) where the FeCo core (heating agent) is in close contact with the Ni shell (catalytically active specie). The non-encapsulated (**FeCo@Ni**) and carbon-encapsulated (**FeCo@Ni@C**) MagNPs were used as catalysts to efficiently reduce a series of biomass-derived oxygenated compounds by magnetic catalysis in organic and aqueous media. For the first time, through magnetic catalysis it was possible to modulate the selectivity of the reaction to the product of the hydrogenation or hydrodeoxygenation in the reduction of a molecule derived from biomass, such as 5-hydroxymethylfurfural (HMF), depending on the magnetic field applied. Besides, after the encapsulation of **FeCo@Ni** in carbon (**FeCo@Ni@C**), the MagNPs proved to be active, selective, and stable in the reduction of several oxygenated substrates (HMF, furfural, vanillin, etc.) in aqueous phase, being the first example of magnetic catalysis performed in water reported in the literature.

To summarize, in *Chapter 6* we have been able to demonstrate how heating by magnetic induction can emerge as an alternative to conventional heating both in gas phase and in solution, due to the energy efficiency, localized heating, and adaptivity to

intermittent energy supply. In addition, we have also corroborated the key role played by the carbon encapsulation of MagNPs in the stabilization to carry out reactions at high temperatures (~ 700 °C) in gas phase; and in solution by avoiding the aggregation of the nanoparticles in both organic and aqueous media.

Resumen

La presente tesis doctoral se desarrolla en el ámbito de la catálisis, la cual está enmarcada dentro del concepto de Química Sostenible. En concreto, la investigación se ha centrado en el desarrollo y aplicación de nuevos catalizadores basados en nanopartículas metálicas coloidales y soportadas para llevar a cabo reacciones de interés. Normalmente, a nivel industrial se utilizan los clásicos catalizadores heterogéneos que necesitan condiciones severas de reacción, consiguiendo selectividades relativamente bajas y presentando una significativa desactivación del catalizador. En este contexto, las nanopartículas metálicas (MNPs) están ganando cada vez más atención a lo largo de los años, ya que combinan las ventajas de los catalizadores homogéneos (actividad) y heterogéneos (estabilidad y reciclabilidad). Entre los numerosos métodos sintéticos de MNPs, la aproximación organometálica surge como una candidata excepcional debido a las múltiples ventajas que presenta. Todas las MNPs sintetizadas en esta tesis doctoral se llevaron a cabo a partir de la aproximación organometálica, donde generalmente se descompone un precursor organometálico bajo condiciones suaves de reacción, temperatura ambiente y 3 bar H₂, en presencia de un agente estabilizador (molécula orgánica, polímero o soporte).

Las propiedades catalíticas de las MNPs están influenciadas por los agentes estabilizadores utilizados, los cuales son capaces de modificar sus propiedades electrónicas y estéricas. Por lo tanto, la búsqueda de nuevos ligandos capaces de modular dichas propiedades es de gran interés científico. De esta forma, en el Capítulo 4 de la tesis, se ha descrito el primer ejemplo de estabilización de Ru NPs con una nueva familia de ligandos policíclicos aromáticos no planos, denominados nanografenos (hept-HBC). Específicamente, se han utilizado dos tipos distintos de nanografeno distorsionado: i) uno funcionalizado con un grupo carbonilo, y ii) otro funcionalizado con un grupo metileno en la misma posición (**Ru@1** y **Ru@2**, respectivamente). Gracias a la similitud con los sistemas basados en MNPs soportadas en grafeno o derivados, este material puede utilizarse como referencia para estudiar los modos de coordinación y las dinámicas de estos con la superficie de la nanopartícula. A partir de un estudio combinado

teórico/experimental se ha demostrado que la curvatura de los nanografenos hept-HBC es crucial para la estabilización de las Ru NPs. Por último, se ha evaluado la actividad catalítica de estas Ru NPs en la hidrogenación de multitud de sustratos aromáticos, observándose diferencias significativas en función del ligando estabilizador utilizado.

En el Capítulo 5 se ha investigado la formación de MNPs a través de la aproximación organometálica utilizando el óxido de grafeno reducido dopado con átomos de nitrógeno (NH₂-rGO) como soporte. En la primera parte del capítulo, sintetizamos Ru NPs soportadas sobre NH₂-rGO (**Ru@NH₂-rGO**) y rGO (**Ru@rGO**), con la intención de investigar el rol de los átomos de N en la estabilización de las MNPs, así como en su actividad catalítica. Para ello, se estudió la hidrogenación del ácido palmítico a 1-hexadecanol, siendo el **Ru@NH₂-rGO** el catalizador heterogéneo monometálico de Ru más activo y selectivo reportado hasta la fecha (99% conversión y 93 % selectivo). En la segunda parte del capítulo, generamos PtRu NPs con distintas composiciones atómicas (5:1, 1:1 y 1:5) sobre NH₂-rGO, siguiendo la aproximación organometálica. La misma velocidad de descomposición de los precursores Pt(NBE)₃ y Ru(COD)(COT) nos permitió generar las NPs de tipo aleación. Estos sistemas bimetalicos (**Pt_xRu_y@NH₂-rGO**) se estudiaron en la hidrogenación de multitud de compuestos con grupos polares (C=O), observándose diferencias significativas en función del soporte utilizado y la composición atómica de las MNPs.

Por último, en el Capítulo 6 se investigó el uso de nanopartículas magnéticas (MagNPs) para emitir calor por pérdidas de histéresis en presencia de un campo magnético oscilante de alta frecuencia. En primer lugar, se generaron nuevos agentes calefactores basados en MagNPs bimetalicas de tipo “*core-shell*” de CoNi encapsuladas en carbono (**Co@Ni@C**), con el objetivo de hidrogenar selectivamente el CO₂ a CO (RWGS) obteniéndose excelentes resultados catalíticos. Por último, también presentamos la síntesis de una nueva MagNP de tipo “*core-shell*” (**FeCo@Ni**) para su aplicación en catálisis inducida magnéticamente en disolución, siendo capaz de modular su selectividad al producto de la hidrogenación o de la hidroxigenación del HMF en

función del campo magnético aplicado. Además, después de su encapsulación en carbono (**FeCo@Ni@C**) han demostrado ser activas, selectivas y estables en la reducción de multitud de sustratos oxigenados derivados de la biomasa en medio acuoso, siendo el primer ejemplo reportado hasta la fecha de catálisis magnética realizada en agua. En el Capítulo 6 hemos demostrado el papel tan importante de la encapsulación de las MagNPs, dónde el carbono no solo limita la oxidación total de las MagNPs, sino que también previene de su sinterización a altas temperaturas (~ 700 °C) en fase gas, y evita su agregación en fase líquida.

Abstract

This Doctoral Thesis is developed in the field of catalysis, which is framed within the concept of Sustainable Chemistry. Specifically, the research has focused on the development and application of new catalysts based on colloidal and supported metallic nanoparticles to carry out relevant catalytic reactions. Normally, classic heterogeneous catalysts that require severe reaction conditions are used at the industrial level, achieving relatively low selectivities and presenting significant catalyst deactivation. In this context, metallic nanoparticles (MNPs) are gaining more and more attention over the years, as they combine the advantages of homogeneous (activity) and heterogeneous (stability and recyclability) catalysts. Among the numerous synthetic methods of MNPs, the organometallic approach emerges as an exceptional candidate due to the multiple advantages that it presents. All the MNPs synthesized in this doctoral thesis were carried out from the organometallic approach, where an organometallic precursor is generally decomposed under mild conditions, room temperature and 3 bar H₂, in the presence of a stabilizing agent (organic molecule, polymer, or support).

The catalytic properties of MNPs are greatly influenced by the stabilizing agents used, which are capable of modifying their electronic and steric properties. Therefore, the search for new ligands capable of modulating these properties is of great scientific interest. In Chapter 4 of the Thesis, we describe the first example of Ru NPs stabilized with a new family of non-planar polycyclic aromatic ligands, called nanographenes (hept-HBC). Specifically, two different types of distorted nanographene have been used: i) one functionalized with a carbonyl group, and another ii) functionalized with a methylene group in the same position (**Ru@1** and **Ru@2**, respectively). Thanks to the resemblance with systems based on supported-MNPs on graphene or derivatives, this material can be used as a reference to study the coordination modes and dynamics of these with the surface of the nanoparticle. A combined theoretical/experimental study revealed that the curvature of hept-HBC nanographenes is crucial for the stabilization of Ru NPs. Finally, the catalytic activity of these Ru NPs has been evaluated in the

hydrogenation of multitude of arenes, observing significant differences depending on the stabilizing ligand used.

In Chapter 5, the formation of MNPs through the organometallic approach was investigated using reduced graphene oxide N-doped (NH₂-rGO) as support. In the first part of the chapter, Ru NPs supported on NH₂-rGO (**Ru@NH₂-rGO**) and rGO (**Ru@rGO**) were synthesized, with the aim of investigating the role of N atoms in the stabilization of the MNPs, as well as their catalytic activity. For this purpose, the hydrogenation of palmitic acid to 1-hexadecanol was studied, and **Ru@NH₂-rGO** was found to be the most active and selective monometallic Ru-based heterogeneous catalyst reported to date (99% conversion and 93% selectivity). In the second part of the chapter, PtRu NPs with different atomic compositions (5:1, 1:1, and 1:5) were generated on NH₂-rGO using the organometallic approach. The same decomposition rate of Pt(NBE)₃ and Ru(COD)(COT) precursors allowed us to generate alloy-type NPs. These bimetallic systems (**Pt_xRu_y@NH₂-rGO**) were studied in the hydrogenation of a variety of compounds with polar groups (C=O), and significant differences were observed depending on the support used and the atomic composition of the MNPs.

Finally, in Chapter 6 the use of magnetic nanoparticles (MagNPs) for heat generation through hysteresis losses in the presence of a high-frequency oscillating magnetic field was investigated. Firstly, new heat-generating agents based on bimetallic core-shell type CoNi MagNPs encapsulated in carbon (**Co@Ni@C**) were synthesized with the aim of selectively hydrogenate CO₂ to CO (RWGS), obtaining excellent catalytic results. Finally, a new core-shell type MagNP (**FeCo@Ni**) was generated for its application in magnetically induced catalysis in solution, demonstrating its ability to modulate their selectivity to the product of hydrogenation or hydrodeoxygenation of HMF depending on the magnetic field applied. Furthermore, after encapsulation in carbon (**FeCo@Ni@C**), the MagNPs proved to be active, selective, and stable in the reduction of several oxygenated substrates derived from biomass in aqueous media, being the first reported example of magnetic catalysis performed in water to date. In

Chapter 6, the crucial role of MagNP encapsulation was demonstrated, where carbon not only limits the total oxidation of MagNPs but also prevents their sintering at high temperatures (~ 700 °C) in gas phase and avoids their aggregation in liquid phase.

Resum

La present Tesi Doctoral es desenvolupa en l'àmbit de la catàlisi, la qual està emmarcada dins del concepte de Química Sostenible. Concretament, la investigació s'ha centrat en el desenvolupament i aplicació de nous catalitzadors basats en nanopartícules metàl·liques col·loïdals i suportades per dur a terme reaccions d'interès. Normalment, a nivell industrial s'utilitzen els clàssics catalitzadors heterogenis que necessiten condicions severes de reacció, aconseguint selectivitats relativament baixes i presentant una significativa desactivació del catalitzador. En aquest context, les nanopartícules metàl·liques (MNPs) estan guanyant cada vegada més atenció al llarg dels anys, ja que combinen els avantatges dels catalitzadors homogenis (activitat) i heterogenis (estabilitat i reciclabilitat). Entre els nombrosos mètodes sintètics de MNPs, l'aproximació organometàlica sorgeix com una candidata excepcional a causa de les múltiples avantatges que presenta. Totes les MNPs sintetitzades en aquesta tesi doctoral es van dur a terme a partir de l'aproximació organometàlica, on generalment es descompon un precursor organometàlic sota condicions suaus de reacció, temperatura ambient i 3 bar H₂, en presència d'un agent estabilitzador (molècula orgànica, polímer o suport).

Les propietats catalítiques de les MNPs estan influenciades pels agents estabilitzadors utilitzats, els quals són capaços de modificar les seues propietats electròniques i estèriques. Per tant, la cerca de nous lligands capaços de modular aquestes propietats és d'un gran interès científic. D'aquesta forma, en el Capítol 4 de la Tesi, s'ha descrit el primer exemple d'estabilització de Ru NPs amb una nova família de lligands policíclics aromàtics no plans, denominats nanografens (hept-HBC). Específicament, s'han utilitzat dos tipus diferents de nanografen distorsionat: i) un funcionalitzat amb un grup carbonil, i un altre ii) funcionalitzat amb un grup metilè en la mateixa posició (**Ru@1** i **Ru@2**, respectivament). Gràcies a la similitud amb els sistemes basats en MNPs suportades en grafè o derivats, aquest material pot utilitzar-se com a referència per a estudiar els modes de coordinació i dinàmiques d'aquests amb la superfície de la nanopartícula. A partir d'un estudi combinat teòric/experimental s'ha demostrat que la curvatura dels nanografens hept-HBC és crucial per a l'estabilització de les Ru NPs.

Finalment, s'ha avaluat l'activitat catalítica d'aquestes Ru NPs en la hidrogenació de multitud de substrats aromàtics, observant diferències significatives en funció del lligand estabilitzador utilitzat.

En el Capítol 5 s'ha investigat la formació de MNPs a través de l'aproximació organometàl·lica utilitzant l'òxid de grafè reduït dopat amb àtoms de nitrogen (NH₂-rGO) com a suport. En la primera part del capítol, vam sintetitzar Ru NPs suportades sobre NH₂-rGO (**Ru@NH₂-rGO**) i rGO (**Ru@rGO**), amb l'intenció d'investigar el paper dels àtoms de N en l'estabilització de les MNPs, així com en la seua activitat catalítica. Per a això, es va estudiar la hidrogenació de l'àcid palmític a 1-hexadecanol, sent el **Ru@NH₂-rGO** el catalitzador heterogeni monometàl·lic de Ru més actiu i selectiu reportat fins a la data (99% conversió i 93 % selectiu). En la segona part del capítol, es van generar PtRu NPs amb diferents composicions atòmiques (5:1, 1:1 i 1:5) sobre NH₂-rGO, seguint l'aproximació organometàl·lica. La mateixa velocitat de descomposició dels precursors Pt(NBE)₃ i Ru(COD)(COT) ens va permetre generar les NPs de tipus aliatge. Aquests sistemes bimetal·lics (**Pt_xRu_y@NH₂-rGO**) es van estudiar en la hidrogenació de multitud de compostos amb grups polars (C=O), observant-se diferències significatives en funció del suport utilitzat i la composició atòmica de les MNPs.

Finalment, en el Capítol 6 es va investigar l'ús de nanopartícules magnètiques (MagNPs) per emetre calor per pèrdues d'histeresi en presència d'un camp magnètic oscil·lant d'alta freqüència. En primer lloc, es van generar nous agents calefactores basats en generar MagNPs bimetal·liques de tipus "core-shell" de CoNi encapsulades en carbó (**Co@Ni@C**), amb l'objectiu d'hidrogenar selectivament el CO₂ a CO (RWGS) obtenint excel·lents resultats catalítics. Finalment, també presentem la síntesi d'una nova MagNP de tipus "core-shell" (**FeCo@Ni**) per a la seva aplicació en catàlisi induïda magnèticament en solució, demostrant ser capaç de modular la seva selectivitat al producte de l'hidrogenació o de l'hidrodesoxigenació del HMF en funció del camp magnètic aplicat. A més, després de la seva encapsulació en carbó (**FeCo@Ni@C**) han

demonstrat ser actives, selectives i estables en la reducció de multitud de substrats oxigenats derivats de la biomassa en medi aquós, sent el primer exemple reportat fins a la data de catàlisi magnètica realitzada en aigua. En el Capítol 6 hem demostrat el paper tan important de la encapsulació de les MagNPs, on el carbó no només limita l'oxidació total de les MagNPs, sinó que també prevé la seva sinterització a altes temperatures (~ 700 °C) en fase gas, i evita la seva agregació en fase líquida.

Índice de Figuras

Capítulo 1. Introducción

Figura 1.1. Diagrama de energía para reacciones catalizadas y no catalizadas.....	5
Figura 1.2. Escala métrica que involucra especies moleculares, de tamaño nanométrico y hasta materiales micrométricos: átomo, complejo de coordinación molecular, nanopartícula, nanotubo de carbono, material cristalino y microfibra de carbono.....	7
Figura 1.3. Número de publicaciones relacionadas con nanopartículas metálicas (1960-actualidad). (Fuente: <i>SciFinder Scholar</i> ; Palabra Clave: <i>Metal nanoparticles</i>)....	8
Figura 1.4. Representación de la situación de las nanopartículas metálicas (MNPs) en catálisis.....	9
Figura 1.5. Síntesis de nanopartículas metálicas mediante las aproximaciones <i>top-down</i> y <i>bottom-up</i>	11
Figura 1.6. Mecanismo propuesto por LaMer que ilustra las etapas de generación de átomos, nucleación y crecimiento.....	12
Figura 1.7. Representación ilustrativa de la estabilización electrostática, estérica y electrostérica.....	14
Figura 1.8. Ejemplo de precursores organometálicos utilizados en la aproximación organometálica para la síntesis de MNPs. CuMes (Mes: mesitileno), Ru(COD)(COT) (COD: ciclooctadieno; COT: ciclooctatrieno), Pt(DME)(COD) (DME: dimetilo), Rh(allyl) ₃ (allyl: $\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5$) y {Fe[N(SiMe ₃) ₂] ₂ } ₂ (hexadimetildisilazida).....	18
Figura 1.9. Diferentes conformaciones estructurales para MNPs bimetálicas en función de la velocidad de descomposición de los precursores organometálicos utilizados.....	20
Figura 1.10. Representación esquemática de agentes estabilizadores más comunes utilizados en la literatura.....	21

Figura 1.11. Ruta sintética en dos pasos para la formación de Ru/dppb NPs. Imagen reproducida de la ref. 77.....	23
Figura 1.12. Imágenes TEM de Pd NPs sintetizadas por el grupo de la Prof. Monserrat Gómez utilizando glicerol como disolvente y diferentes estabilizadores orgánicos. TPPTS: 3,3',3''-fosfinotriiltribencenosulfonato trisódico, PTA: 1,3,5-triaza-7-fosfoadamantano, CD: cinconidina, CN: cinconina, y QD: quinidina. Figura extraída de la ref. 79.....	24
Figura 1.13. Ejemplo de ligando imidazolio (ICy ^(p-tol))NCN coordinado a la superficie de la nanopartícula.....	26
Figura 1.14. Ejemplo de ligando NHC (a). Estructura electrónica del ligando NHC (b). Reproducido de la ref. 63.....	27
Figura 1.15. Ejemplos de ligandos P-dadores: (a) dppd y (b) óxido de fosfina secundaria.....	28
Figura 1.16. Imágenes TEM de Pd NPs estabilizadas con PVP en forma de (a) nanohilos, (b) cubos, (c) esferas y (d) puntas de flecha. Imagen adaptada de la ref. 118..	29
Figura 1.17. (a) Ejemplos de líquidos iónicos (ILs) basados en sales de imidazolio. (b) Organización estructural de ILs mostrando su comportamiento como líquidos supramoleculares. Extraído de la ref. 123.....	30
Figura 1.18. Ejemplo de MNP estabilizada en SILP, en concreto el catalizador M _x Ru _{100-x} @SILP (M = Fe,Co). Imagen extraída de la ref. 132.....	31
Figura 1.19. Representación de la encapsulación de Ru NPs en el interior de las cavidades del MOF-5. Imagen extraída de la ref. 151.....	34
Figura 1.20. Representación ilustrativa de los soportes grafeno (G), óxido de grafeno (GO) y óxido de grafeno reducido (rGO).....	37

Figura 1.21. (a) Representación de la interacción entre los orbitales π del grafeno con los orbitales d de los átomos metálicos de la nanopartícula. (b) Ilustración del óxido de grafeno reducido, rGO, y dopado con átomos de nitrógeno, $\text{NH}_2\text{-rGO}$	38
Figura 1.22. Hidrogenación selectiva de nitroarenos a partir de Pt NPs estabilizadas con NHCs.....	41
Figura 1.23. Representación de las distintas rutas catalíticas en la hidrogenación de la acetofenona.....	42
Figura 1.24. Ruta de reacción de la hidrogenación de cinamaldehído.....	44
Figura 1.25. Ruta de reacción de la hidrogenación de furfural.....	45
Figura 1.26. Ruta de reacción para la oxidación del alcohol bencílico.....	46
Figura 1.27. Reacciones de acoplamiento C-C catalizadas por Pd NPs.....	47
Figura 1.28. Representación de la catálisis por inducción magnética con MagNPs. Imagen adaptada de la ref. 214.....	50
Figura 1.29. Modos de coordinación del CO sobre la superficie de una nanopartícula metálica.....	53

Capítulo 4. Nanopartículas de Ru estabilizadas con nanografenos curvos para la hidrogenación de arenos

Figura 4.1. Ejemplo de ligandos estabilizadores para la formación de MNPs.....	93
Figura 4.2. Imágenes TEM y distribución de tamaños de (a) Ru@1 y (b) Ru@2 . (c) Análisis Fourier aplicado a una imagen HRTEM de Ru@1 , que muestra la reflexión de los planos atómicos (101), (102) y (100). (d) Imagen HRTEM de Ru@2 que muestra una distancia interplanar de 2.32 Å que corresponde al plano (001) de Ru metálico.	

Ambas imágenes HRTEM revelan la presencia de Ru NPs cristalinas con morfología hcp.....97

Figura 4.3. (a) Espectros ^{13}C CP-MAS RMN de **Ru@1** (azul) y **Ru@2** (rojo). (b) Espectros de ^{13}C MAS-RMN de **Ru@1** (azul) y **Ru@2** (rojo) después de la exposición con ^{13}CO (1 bar, 20 h, r.t.). Las señales con asterisco corresponden a “*spinning side bands*”.....99

Figura 4.4. Espectros de ^{13}C CP-MAS RMN de **Ru@1** (a, azul) y **Ru@2** (b, rojo) después de su exposición con ^{13}CO (1 bar, 20 h, r.t.). Las señales con asterisco corresponden a “*spinning side bands*”.....101

Figura 4.5. Espectros DRIFT de **Ru@1** (izq.) y **Ru@2** (der.) antes (azul) y después (rojo) de la adsorción de CO (burbujeo de CO a una suspensión coloidal en THF durante 5 min). Las bandas con asterisco corresponden a THF.....102

Figura 4.6. XPS de las región O1s del ligando nanografeno (a) hept-HBC **1** y (b) **Ru@1**. XPS de la región Ru3p del (c) **Ru@1** y (d) **Ru@2**.....103

Figura 4.7. Región aromática de los espectros ^1H RMN del ligando **1** (rojo) y **Ru@1** (azul) en THF (d^8).....105

Figura 4.8. Espectro ^1H - ^1H gCOSY de la región aromática de **Ru@1**.....105

Figura 4.9. Espectros ^1H - ^{13}C gHMBC del ligando libre **1** (arriba) y **Ru@1** (abajo), destacando la señal correspondiente al grupo carbonilo.....106

Figura 4.10. Región aromática de los espectros ^1H RMN del ligando libre **2** (rojo) y **Ru@2** (azul) en THF (d^8).....108

Figura 4.11. Espectro ^1H - ^1H gCOSY de la región aromática de **Ru@2**.....108

Figura 4.12. Comparación de los dos posibles modos de coordinación de **1** y **2** a la nanopartícula $\text{Ru}_{57}\text{H}_{37}$ mostrando sus respectivas energías de adsorción (ΔE), a través de: (a) el átomo de oxígeno del ligando nanografénico **1** y el hept-HBC (tipo **1**), y

(b) solo a partir de la aromaticidad del ligando hept-HBC (tipo cúpula). Las estructuras similares obtenidas para el modelo de Ru@2 no se muestran.....	110
Figura 4.13. Efecto de deriva en el modo de coordinación de 1 en Ru ₅₇ H ₃₇ NP. Dada la similitud estructural con los modelos de Ru@1 , para los modelos Ru@2 solo se muestran sus energías de adsorción [$\Delta E(2)$].....	111
Figura 4.14. Segunda esfera de coordinación mediante interacción por apilamiento π - π entre los anillos aromáticos de los nanografenos. Las energías de interacción entre el ligando de la segunda esfera de coordinación y los modelos Ru@1 o Ru@2 se muestran debajo de las representaciones 3D.....	112
Figura 4.15. Estructuras 2D y 3D de los ligandos poliaromáticos utilizados en los estudios de coordinación: (a) coroneno, (b) benzofenona y (c) dibenzosuberona adsorbidos en la superficie de la Ru ₅₇ H ₃₇ NP junto con las energías de adsorción promedio por ligando.....	113
Figura 4.16. Imágenes TEM después de la descomposición de Ru(COD)(COT) bajo 3 bar H ₂ en presencia de 0.5 equiv. de coroneno (20 h, THF, r.t.).....	114
Figura 4.17. Imágenes TEM (a-c) y distribución de tamaño (d) de las Ru NPs obtenidas después de la descomposición de Ru(COD)(COT) bajo 3 bar H ₂ en presencia de 0.5 equiv. de benzofenona (20 h, THF, r.t.).....	115
Figura 4.18. Imágenes TEM (a, b) y distribución de tamaño (c) de Ru NPs obtenidas después de la descomposición de Ru(COD)(COT) bajo 3 bar H ₂ en presencia de 0.5 equiv. de dibenzosuberona (20 h, THF, r.t.).....	116
Figura 4.19. (a) Distintas rutas catalíticas para la hidrogenación de la acetofenona. Cinéticas de la hidrogenación de acetofenona utilizando los nanocatalizadores (b) Ru@1 y (c) Ru@2 . Condiciones de reacción: acetofenona (0.15 mmol), 2 mg de Ru NP ($7.2 \cdot 10^{-3}$ mmol Ru suponiendo ~60 % Ru por TGA/ICP), THF (2 mL), H ₂ (10 bar) y 50 °C.....	118

Figura 4.20. Experimentos de adición múltiple para la hidrogenación de anisol catalizada por (a) **Ru@1** y (b) **Ru@2**. Condiciones de reacción: anisol (0.15 mmol), Ru NPs (2 mg), THF (2 mL), H₂ (10 bar), 50 °C, 12 h. Las conversiones y selectividades se determinaron mediante GC utilizando dodecano como patrón interno y se confirmaron mediante GC-MS.....122

Figura 4.21. Imágenes TEM y distribución de tamaños correspondiente de (a-c) **Ru@1** y (d-f) **Ru@2** después del experimento de adición múltiple a 50 °C (reacción de 96 h). Condiciones de reacción: anisol (0.15 mmol), Ru NPs (2 mg), THF (2 mL), H₂ (10 bar), 50 °C, 12 h. Cada 12 horas, se añade anisol (0.15 mmol) a la mezcla de reacción.....123

Figura 4.22. Hidrogenación de tolueno en condiciones libres de disolvente usando **Ru@2** como catalizador. Condiciones de reacción: 2 mL de tolueno, 2 mg **Ru@2** ($7.2 \cdot 10^{-3}$ mmol Ru suponiendo ~60 % Ru de TGA/ICP), 10 bar H₂, 50 °C, 20 h.....124

Figura 4.1A. Espectros ¹H RMN y desplazamientos químicos (ppm) de los ligandos nanografeno hept-HBC **1** (arriba) y **2** (abajo) calculados teóricamente a partir de estudios DFT-PBE (ver detalles computacionales en la sección Experimental).....140

Figura 4.2A. Espectro ¹H RMN del ligando libre **1** (rojo) y **Ru@1** (azul) en THF (d⁸). El ciclooctano proviene de la reducción de Ru(COD)(COT) durante la síntesis de las Ru NPs.....141

Figura 4.3A. Espectro ¹H RMN del ligando libre **2** (rojo) y **Ru@2** (azul) en THF (d⁸). El ciclooctano proviene de la reducción de Ru(COD)(COT) durante la síntesis de las Ru NPs.....141

Figura 4.4A. Efecto de la cobertura de hidrógeno en la energía de coordinación en (a y c) Ru₅₇H₃₇@1 y (b y d) Ru₅₇H₄₇@1.....142

Figura 4.5A. Imágenes HRTEM (a) y TEM (b) con la distribución de tamaños correspondiente (c) de **Ru@1** después de la hidrogenación acetofenona. Condiciones de

reacción: acetofenona (0.15 mmol), Ru NPs (2 mg), THF (2 mL), H₂ (10 bar), 50 °C, 20 h.....143

Figura 4.6A. Imágenes HRTEM (a) y TEM (b) con la distribución de tamaños correspondiente (c) de **Ru@2** después de la hidrogenación acetofenona. Condiciones de reacción: acetofenona (0.15 mmol), Ru NPs (2 mg), THF (2 mL), H₂ (10 bar), 50 °C, 20 h.....143

Capítulo 5. Nanopartículas metálicas soportadas en óxido de grafeno reducido N-dopado para reacciones de hidrogenación selectiva

Figura 5.1. Representación de los dos soportes grafénicos utilizados en el presente capítulo de tesis: (a) óxido de grafeno reducido N-dopado (NH₂-rGO) y (b) óxido de grafeno reducido (rGO).....152

Figura 5.2. Arriba: Síntesis de **Ru@NH₂-rGO** siguiendo la aproximación organometálica. Bajo: Imágenes TEM e histogramas de distribución de tamaños de (a-c) **Ru@NH₂-rGO** y (d-f) **Ru@rGO**.....153

Figura 5.3. (a) Imagen HRTEM del **Ru@NH₂-rGO** y análisis de la transformada de Fourier mostrando los planos atómicos (002), (101) y (002). (b) Espectros de difracción de rayos-X de polvo (PXRD) del grafito, GO, NH₂-rGO y **Ru@NH₂-rGO**.....154

Figura 5.4. Espectros Raman de (a) NH₂-rGO y (b) **Ru@NH₂-rGO** ampliando en el intervalo de 200 a 800 cm⁻¹.....155

Figura 5.5. XPS de la señal (a) N1s del soporte NH₂-rGO y las señales Ru3p del **Ru@NH₂-rGO** (b) antes y (c) después de condiciones de reducción.....156

Figura 5.6. Espectros ¹⁵N MAS RMN (azul) y ¹H-¹⁵N CP-MAS RMN (naranja) de (a) ¹⁵NH₂-rGO y (b) **Ru@¹⁵NH₂-rGO**.....157

Figura 5.7. Imagen TEM y distribución de tamaños del **Ru@¹⁵NH₂-rGO**.....158

Figura 5.8. Experimento de reciclabilidad de **Ru@NH₂-rGO** en la hidrogenación de ácido palmítico.....161

Figura 5.9. Imágenes TEM e histogramas de distribución de tamaños del (a) **Ru@NH₂-rGO** y (b) **Ru@rGO** después de condiciones catalíticas (210 °C, 100 bar H₂, 22 h).....161

Figura 5.10. Experimentos cinéticos para la formación de 1-hexadecanol a partir de ácido palmítico utilizando **Ru@NH₂-rGO** (izquierda) y **Ru@rGO** (derecha) como catalizadores.....163

Figura 5.11. Imagen TEM y distribución de tamaños del **Ru@NH₂-rGO** (5 wt% N).....164

Figura 5.12. Cinética para la formación de 1-hexadecanol a partir de ácido palmítico utilizando **Ru@NH₂-rGO** (izquierda) y **Ru@¹⁵NH₂-rGO** (derecha) como catalizadores. Condiciones de reacción: ácido palmítico (0.15 mmol), catalizador (15 mg, 0.5 mol%), 1,4-dioxano (10 mL), H₂O (0.15 mL), 210 °C, H₂ (100 bar), 6 h.....164

Figura 5.13. Mecanismos plausibles para la hidrogenación del ácido palmítico a través del **Ru@NH₂-rGO**.....166

Figura 5.14. Velocidad de la reacción en función de la presión de H₂ utilizando **Ru@NH₂-rGO** (izquierda) y **Ru@rGO** (derecha) como catalizadores.....167

Figura 5.15. (a) Distintas rutas catalíticas remarcando los sitios de hidrogenación propuestos para la hidrogenación de la acetofenona. Cinéticas de hidrogenación de la acetofenona utilizando (b) **Ru@NH₂-rGO** y (c) **Ru@rGO** como catalizadores. Condiciones de reacción: acetofenona (0.15 mmol), catalizador (15 mg, 0.5 mol%), 1,4-dioxano (10 mL), 210 °C, H₂ (100 bar), 70 min.....168

Figura 5.16. Imágenes TEM e histogramas de distribución de tamaños correspondientes a (a) **Ru@NH₂-rGO**, (b) **Pt₁Ru₅@NH₂-rGO**, (c) **Pt₁Ru₁@NH₂-rGO**, (d) **Pt₅Ru₁@NH₂-rGO**, (e) **Pt@NH₂-rGO** y (f) **Pt₅Ru₁@rGO**.....171

Figura 5.17. Imágenes HRTEM y análisis de Fourier de (a) **Ru@NH₂-rGO**, (b) **Pt₁Ru₅@NH₂-rGO**, (c) **Pt₁Ru₁@NH₂-rGO**, (d) **Pt₅Ru₁@NH₂-rGO** y (e) **Pt@NH₂-rGO**.....172

Figura 5.18. XPS del área Ru 3p_{3/2} de (a) **Ru@NH₂-rGO**, (b) **Pt₁Ru₅@NH₂-rGO**, (c) **Pt₁Ru₁@NH₂-rGO** y (d) **Pt₅Ru₁@NH₂-rGO** antes (izquierda) y después (derecha) de condiciones de reducción.....175

Figura 5.19. XPS del área Pt 4f de (a) **Pt@NH₂-rGO**, (b) **Pt₁Ru₅@NH₂-rGO**, (c) **Pt₁Ru₁@NH₂-rGO** y (d) **Pt₅Ru₁@NH₂-rGO** antes (izquierda) y después (derecha) de condiciones de reducción.....176

Figura 5.20. Cinéticas de la hidrogenación de la acetofenona utilizando (a) **Ru@NH₂-rGO**, (b) **Pt₁Ru₅@NH₂-rGO**, (c) **Pt₁Ru₁@NH₂-rGO**, (d) **Pt₅Ru₁@NH₂-rGO**, (e) **Pt@NH₂-rGO** y (f) **Ru@NH₂-rGO/Bu₃Sn** como catalizadores (130 °C, 50 bar H₂, 20 h).....180

Figura 5.21. (a) Transformación catalítica en la hidrogenación del 5-hidroxiacetilfurfural (HMF) utilizando como catalizadores (b) **Ru@NH₂-rGO**, (c) **Pt₅Ru₁@NH₂-rGO** y (d) **Pt@NH₂-rGO**. Condiciones de reacción: HMF (0.5 mmol), 0.5 mol% cat. (0.0025 mmol metal), THF (10 mL), H₂ (50 bar), 130 °C, 4 h.....184

Figura 5.22. Imágenes TEM e histogramas de distribución de tamaño de (a-c) **Pt₅Ru₁@NH₂-rGO** y (d-f) **Pt₅Ru₁@rGO** después de catálisis con acetofenona; y (g-i) **Pt₅Ru₁@NH₂-rGO** después del experimento de adición múltiple.....185

Figura 5.23. (a) Experimento de adición múltiple usando la hidrogenación de nitrobenceno catalizada por **Pt₅Ru₁@NH₂-rGO** (hidrogenación de nitrobenceno, 100 °C, 30 bar H₂, THF). (b) Cinética de la hidrogenación del HMF en presencia de **Pt₅Ru₁@rGO** (rojo) y con la filtración en caliente a los 50 min (azul) (hidrogenación HMF, 130 °C, 50 bar H₂, THF).....186

Figura 5.1A. Imagen TEM del GO después de la descomposición de Ru(COD)(COT) bajo H₂.....207

Figura 5.2A. Espectros XPS de las señales (i) C1s del NH₂-rGO y superposición de señales (ii) C1s+Ru3d del Ru@NH₂-rGO.....207

Figura 5.3A. Transformación catalítica de ácido palmítico usando Ru NPs.....208

Figura 5.4A. Incremento de la señal de masa HD durante los experimentos de intercambio isotópico H/D a temperatura ambiente utilizando Ru@rGO y Ru@NH₂-rGO como catalizadores (preactivación a 120 °C con un flujo de H₂ de 10 mL/min)...209

Figura 5.5A. Imágenes HAADF-STEM y composiciones relativas de (a) Pt₁Ru₅/NH₂-rGO, (b) Pt₁Ru₁/NH₂-rGO y (c) Pt₅Ru₁/NH₂-rGO determinadas por EDX.....209

Figura 5.6A. Espectros Raman de (a) NH₂-rGO, (b) Ru@NH₂-rGO, (c) Pt@NH₂-rGO, (d) Pt₁Ru₅@NH₂-rGO, (e) Pt₁Ru₁@NH₂-rGO y (f) Pt₅Ru₁@NH₂-rGO.....210

Figura 5.7A. Imágenes TEM (a, b) e histograma de distribución de tamaños (c) correspondiente al Ru@NH₂-rGO/Bu₃Sn.....210

Figura 5.8A. Imagen HRTEM y análisis de Fourier de Pt₅Ru₁@NH₂-rGO después de reacción catalítica.....210

Capítulo 6. Catálisis por Inducción Magnética

Figura 6.1. (a) Representación de las distintas alineaciones posibles de los momentos magnéticos (μ) en materiales magnéticos con electrones desapareados. (b) Variación del ordenamiento magnético en función de la temperatura.....214

Figura 6.2. Representación de las diferentes energías involucradas en la alineación de los momentos magnéticos: (a) de intercambio, (b) anisotropía y (c) dipolar.....215

Figura 6.3. (a) Representación del movimiento de la magnetización entre dominios magnéticos. (b) Nanopartícula que presenta una configuración magnética de multidominio ($t > t_C$) y monodominio ($t < t_C$).....	216
Figura 6.4. (a) Representación de un material ferromagnético con multidominios bajo la acción de un campo magnético externo. (b) Determinación de las propiedades magnéticas (M_S , M_R y H_C) a partir de los ciclos de histéresis para un material ferromagnético duro, blando y superparamagnético.....	218
Figura 6.5. (a) Representación esquemática de los distintos modos de relajación de MagNPs monodominio expuestas a un campo magnético alterno. (b) Ciclo de histéresis obtenido durante la relajación de una MagNP monodominio sometida a un campo magnético alterno.....	219
Figura 6.6. Efecto del tamaño de MagNPs (FeZn) sobre el campo coercitivo y el valor del SAR. Imagen adaptada de la ref. 16.....	221
Figura 6.7. (a) Esquema del calorímetro utilizado para determinar el valor del SAR. (b) Medición de SAR por el método de la pendiente inicial; adapta de la ref. 29.....	223
Figura 6.8. Ilustración de la energía <i>Power-to-fuels</i> (P2F), resaltando la reducción de la huella de carbono.....	225
Figura 6.9. Esquema de un reactor en flujo calentando convencionalmente (izq.) y por inducción magnética (der.). Imagen adaptada de la ref. 31.....	226
Figura 6.10. Síntesis de MagNPs basadas en Fe(0) dopadas con Ru y Co para llevar a cabo la reacción de Fischer-Tropsch. Imagen adaptada de la ref. 42.....	227
Figura 6.11. Comparación entre el calentamiento convencional (izq.) y el calentamiento por inducción magnética (der.) en un reactor en <i>batch</i> . Imagen adaptada de la ref. 38.....	231
Figura 6.12. Imágenes TEM (a, b) e histograma de tamaños de Co@Ni@C NPs. Los huecos de la capa de carbono están resaltados por flechas rojas.....	234

- Figura 6.13.** Imágenes HRTEM de **Co@Ni@C** (a,b); resaltando en blanco las distancias interplanares de fcc-Co (2.04 Å) y fcc-Ni (2.03 Å), y con flechas rojas las grietas de la capa de carbono (~3 nm). (b) Separación de las capas de carbono (3.6 Å) y espesor de la capa de carbono (~3 nm). (c) Imagen STEM-HAADF y medida EDX de una línea de una MagNP de **Co@Ni@C**.....**235**
- Figura 6.14.** XPS de las áreas Ni2p y Co2p del (a) **Co@Ni@C** y (b) **CoNi@C** antes (arriba) y después (bajo) de condiciones catalíticas.....**236**
- Figura 6.15.** Ciclos de histéresis medidos por VSM para el **Co@Ni@C** a 5 K (naranja) y 300 K (negro), señalando la zona de -0.1 a 0.1 T para identificar el *exchange bias*....**238**
- Figura 6.16.** Hidrogenación de CO₂ utilizando **Co@Ni@C** inducido magnéticamente (300 kHz). Flujo de gas: 25 mL/min CO₂:H₂ (1:4) (GHSV = 1500 h⁻¹). X = conversión y S = selectividad. La T (°C) se representa mediante barras rojas.....**240**
- Figura 6.17.** Estudio de reciclabilidad en la hidrogenación de CO₂ con **Co@Ni@C** inducido magnéticamente (300 kHz). Flujo de gas: 25 mL/min CO₂:H₂ (1:4) (GHSV = 1500 h⁻¹). X = conversión y S = selectividad. La T (°C) se representa mediante barras rojas.....**241**
- Figura 6.18.** Estudio de ciclabilidad en la hidrogenación de CO₂ con **Co@Ni@C** inducido magnéticamente (300 kHz). Flujo de gas: 25 mL/min CO₂:H₂ (1:4) (GHSV = 1500 h⁻¹). X = conversión y S = selectividad. La T (°C) se representa mediante barras rojas.....**242**
- Figura 6.19.** Hidrogenación de CO₂ a lo largo del tiempo utilizando **Co@Ni@C** inducido magnéticamente (300 kHz) a una amplitud de campo de 53 mT. Flujo de gas: 25 mL/min CO₂:H₂ (1:4) (GHSV = 1500 h⁻¹). X = conversión y S = selectividad. La T (°C) se representa mediante barras rojas.....**243**

Figura 6.20. Análisis STEM-EDX de Co@Ni@C después de la hidrogenación de CO ₂ , diferenciando distintos tipos de MagNPs: (a) tipo “ <i>core-shell</i> ”, (b) estado intermedio y (c) de tipo aleación.....	244
Figura 6.21. (a) Imagen TEM, distribución de tamaños y (b) STEM-EDX del CoNi@C , evidenciando su morfología de tipo aleación.....	244
Figura 6.22. Hidrogenación de CO ₂ con CoNi@C inducido magnéticamente (300 kHz). Flujo de gas: 25 mL/min CO ₂ :H ₂ (1:4) (GHSV = 1500 h ⁻¹). X = conversión y S = selectividad. La T (°C) se representa mediante barras rojas	246
Figura 6.23. Estudio de ciclabilidad en la hidrogenación de CO ₂ con CoNi@C inducido magnéticamente (300 kHz). Flujo de gas: 25 mL/min CO ₂ :H ₂ (1:4) (GHSV = 1500 h ⁻¹). X = conversión y S = selectividad. La T (°C) se representa mediante barras rojas.....	247
Figura 6.24. (a) Hidrogenación de CO ₂ y (b) estudio de ciclabilidad utilizando Co@C inducido magnéticamente (300 kHz). Flujo de gas: 25 mL/min CO ₂ :H ₂ (1:4) (GHSV = 1500 h ⁻¹). X = conversión y S = selectividad. La T (°C) se representa mediante barras rojas	248
Figura 6.25. Espectros XANES normalizados en el borde (a) Co-K y (b) Ni-K comparando los catalizadores Co@Ni@C y CoNi@C , antes y después de catálisis magnética, con los respectivos estándares basados en Co (Co ⁰ , Co ₂ O ₃ y CoO) y Ni (Ni ⁰ y NiO).....	251
Figura 6.26. Espectros EXAFS (arriba) y transformada de Fourier (bajo) comparando los catalizadores Co@Ni@C y CoNi@C , antes y después de catálisis magnética, con los respectivos estándares basados en Co (Co ⁰ , Co ₂ O ₃ y CoO) y Ni (Ni ⁰ y NiO).....	252
Figura 6.27. Perfil TPR de (a) Co@Ni@C y (b) CoNi@C , antes (negro) y después (rojo) de catálisis magnética.....	255

Figura 6.28. TPD-CO de **Co@Ni@C** antes (negro) y después (rojo) de su utilización en catálisis magnética para la hidrogenación de CO₂.....256

Figura 6.29. Imágenes TEM y distribución de tamaños de (a-c) **FeCo@Ni** y (d-f) **FeCo@Ni@C**.....260

Figura 6.30. (a) Imagen HRTEM de **FeCo@Ni**, confirmando la estructura del bcc-FeCo y fcc-Ni. (b-c) Imagen STEM-EDX la composición y naturaleza de las “*core-shell*” MagNPs. (d-e) HRTEM de **FeCo@Ni@C** que destaca la separación, grosor y grietas de la capa de carbono. (f) Imagen STEM-BF y medida del perfil de composición de una línea por EDX para el **FeCo@Ni@C**.....261

Figura 6.31. Espectros XPS de las áreas (a) Fe2p, (b) Co2p y (c) Ni2p de las **FeCo@Ni** NPs (arriba, rojo) y del **FeCo@Ni@C** (abajo, azul).....263

Figura 6.32. Ciclos de histéresis medidos por VSM para el (a) **FeCo@Ni** y (b) **FeCo@Ni@C** a 5 K (naranja) y 300 K (negro), señalando la zona de -0.1 a 0.1 T para identificar el *exchange bias*.....264

Figura 6.33. (a) Gráfica de la ec. Arrhenius para la hidrogenación de benzaldehído utilizando **FeCo@Ni** y calentamiento convencional. (b) Hidrogenación de benzaldehído catalizada por **FeCo@Ni** NPs utilizando el calentamiento convencional a diferentes temperaturas después de 20 h. (c) Determinación de la T_{superf} durante la hidrogenación de benzaldehído catalizada por **FeCo@Ni** utilizando el calentamiento inducido magnéticamente a diferentes amplitudes de campo. [a] Condiciones de reacción: 0.68 mmol benzaldehído, 5 mg **FeCo@Ni** (~4 mol% Ni), 3 mL 1,4-dioxano, 3 bar H₂, 8h. Conversiones y selectividades se determinaron por GC utilizando dodecano como patrón interno y se confirmaron por GC-MS. [b] La T_{local} se midió mediante un sensor de temperatura de fibra óptica.....267

Figura 6.34. (a) Gráfica de la ec. Arrhenius para la hidrogenación de benzaldehído utilizando **FeCo@Ni@C** y calentamiento convencional. (b) Hidrogenación de benzaldehído catalizada por **FeCo@Ni@C** utilizando el calentamiento convencional a

diferentes temperaturas después de 20 h. (c) Determinación de la T_{superf} durante la hidrogenación de benzaldehído catalizada por **FeCo@Ni@C** utilizando el calentamiento inducido magnéticamente a diferentes amplitudes de campo. [a] Condiciones de reacción: 0.68 mmol benzaldehído, 30 mg **FeCo@Ni@C** (~4 mol% Ni), 3 mL 1,4-dioxano, 3 bar H_2 , 20h. Conversiones y selectividades se determinaron por GC utilizando dodecano como patrón interno y se confirmaron por GC-MS. [b] La T_{local} se midió mediante un sensor de temperatura de fibra óptica.....269

Figura 6.35. (a) Transformación catalítica de 5-hidroximetilfurfural (HMF) utilizando como catalizador **FeCo@Ni** NPs con (b) 50 mT y (c) 83 mT.....271

Figura 6.36. Experimentos de reciclaje utilizado como catalizador **FeCo@Ni@C** en (a) dioxano y (b) agua (los tratamiento de regeneración después del séptimo ciclo están separados por líneas discontinuas). Condiciones de reacción: 0.5 mmol HMF, 50 mg **FeCo@Ni@C** (~8 mol% Ni), 3 mL disolvente, 3 bar H_2 y 100 mT.....277

Figura 6.1A. Imágenes TEM y distribución de tamaños de (a) **Co** NPs y (b) **Co@Ni** NPs estabilizadas con mezcla de ligandos HDA/HDA·HCl.....300

Figura 6.2A. (a) Imagen HRTEM y (b) STEM-HAADF-EDX para el catalizador **Co@Ni@C** pirolizado a 600 °C.....300

Figura 6.3A. Espectro Raman del **Co@Ni@C**.....301

Figura 6.4A. Difractograma de XRD del **Co@Ni@C**.....301

Figura 6.5A. Tasa de absorción específica (SAR) de **Co@Ni@C** (negro) y **CoNi@C** (rojo) medida por calorimetría en un campo magnético alterno de 93 kHz.....302

Figura 6.6A. Conversión en el equilibrio de CO_2 y rendimientos de CH_4 y CO . Los rendimientos de se estimaron a partir de la minimización de la energía libre de Gibbs (1 bar y relación molar $CO_2:H_2$ 1:4). Imagen adaptada de la ref. 83.....302

Figura 6.7A. Imágenes TEM y distribución de tamaños de Co@Ni@C después de la hidrogenación de CO ₂	304
Figura 6.8A. Imágenes TEM y distribución de tamaños de Co@C	304
Figura 6.9A. TPR de Co@C	304
Figura 6.10A. Imagen STEM-BF, mapeo elemental y perfil de composición relativa de FeCo@Ni NPs determinado por EDX. Fe (verde), Co (azul) y Ni (rosa).....	305
Figura 6.11A. Imagen STEM-BF, mapeo elemental y perfil de composición relativa de FeCo@Ni@C determinado por EDX. Fe (verde), Co (azul), Ni (rosa) y C (rojo)....	305
Figura 6.12A. (a) Imagen STEM-BF y (b-c) perfiles de composición relativa de FeCoNi@C tras pirólisis a 600 °C determinados por EDX.....	306
Figura 6.13A. Espectro Raman del FeCo@Ni@C	306
Figura 6.14A. Difractogramas XRD de (a) FeCo@Ni NPs y (b) FeCo@Ni@C	307
Figura 6.15A. Tasa de absorción específica (SAR) de FeCo@Ni (negro) y FeCo@Ni@C (rojo) medida por calorimetría en un campo magnético alterno de 93 kHz.....	307
Figura 6.16A. Transformación catalítica de benzaldehído con FeCo@Ni NPs mediante calentamiento convencional a (a) 100 °C, (b) 120 °C, (c) 135 °C y (d) 150 °C.....	308
Figura 6.17A. Transformación catalítica de benzaldehído con FeCo@Ni NPs mediante calentamiento convencional a 180 °C.....	309
Figura 6.18A. Imágenes TEM de FeCo@Ni NPs después de catálisis con benzaldehído bajo calentamiento convencional a 180 °C.....	309

Figura 6.19A. Transformación catalítica de benzaldehído con FeCo@Ni NPs mediante inducción magnética a (a) 35 mT (73 °C), (b) 60 mT (98 °C), (c) 83 mT (117 °C) y (d) 100 mT (130 °C).....	310
Figura 6.20A. Imágenes TEM de FeCo@Ni NPs después de catálisis con benzaldehído por inducción magnética a 100 mT.....	311
Figura 6.21A. Transformación catalítica de benzaldehído con FeCo@Ni@C NPs mediante calentamiento convencional a (a) 75 °C, (b) 90 °C, (c) 110 °C, (d) 154 °C y (e) 180 °C.....	312
Figura 6.22A. Transformación catalítica de benzaldehído con FeCo@Ni@C NPs mediante inducción magnética a (a) 67 mT (58 °C), (b) 83 mT (75 °C), (c) 93 mT (90 °C) y (d) 105 mT (110 °C).....	313
Figura 6.23A. Dispersabilidad de FeCo@Ni NPs después de (a) someter a ultrasonidos y (b) bajo acción del campo magnético en agua.....	314
Figura 6.24A. Dispersabilidad de FeCo@Ni NPs después de (a) someter a ultrasonidos y (b) bajo acción del campo magnético en dioxano.....	314
Figura 6.25A. Imagen TEM e histograma de tamaño de FeCo@Ni@C después del experimento de reciclaje en dioxano.....	316
Figura 6.26A. (a) Imagen STEM-BF y (b-c) perfiles de composición relativa por EDX de FeCo@Ni@C después del experimento de reciclaje en dioxano.....	316
Figura 6.27A. Imagen TEM e histograma de tamaño de FeCo@Ni@C después del experimento de reciclaje en agua.....	316
Figura 6.28A. Imágenes TEM y distribución de tamaños de (a) FeCo NPs y (b) Co NPs estabilizadas con los ligandos HDA/HDA·HCl.....	317

Figura 6.29A. Imagen del montaje catalítico utilizado para llevar a cabo la catálisis en disolución con **FeCo@Ni** y **FeCo@Ni@C**, resaltando el sensor de fibra óptica utilizado para medir la T_{local}**317**

Índice de Tablas

Capítulo 1. Introducción

Tabla 1.1. Número de átomos superficiales con relación al número total de átomos para distintos tamaños de nanopartícula.....	10
---	----

Capítulo 4. Nanopartículas de Ru estabilizadas con nanografenos curvos para la hidrogenación de arenos

Tabla 4.1. Composición de Ru@1 y Ru@2.....	98
Tabla 4.2. Aplicación de Ru@1 y Ru@2 en la hidrogenación de arenos.....	120

Capítulo 5. Nanopartículas metálicas soportadas en óxido de grafeno reducido N-dopado para reacciones de hidrogenación selectiva

Tabla 5.1. Hidrogenación de ácido palmítico con diferentes catalizadores basados en Ru NPs.....	159
Tabla 5.2. Composiciones metálicas (wt%) de los sistemas mono y bimetalicos de PtRu calculados por ICP-AES y XRF.....	170
Tabla 5.3. Comparación de las composiciones metálicas (% atómico y relaciones molares) de catalizadores bimetalicos determinados por ICP-AES, XRF, EDX y XPS.....	173
Tabla 5.4. Estados de oxidación de Ru@NH ₂ -rGO, Pt@NH ₂ -rGO y PtRu@NH ₂ -rGO antes y después de condiciones de reducción por XPS.....	174
Tabla 5.5. Hidrogenación de acetofenona utilizando Ru@NH ₂ -rGO, Pt@NH ₂ -rGO, PtRu@NH ₂ -rGO, Pt ₁ Ru ₅ @rGO y Ru@NH ₂ -rGO/Bu ₃ Sn como catalizadores.....	178

Tabla 5.6. Hidrogenación de arenos funcionalizados utilizando **Ru@NH₂-rGO**, **Pt@NH₂-rGO** y **Pt₅Ru₁@NH₂-rGO** como catalizadores.....183

Capítulo 6. Catálisis por Inducción Magnética

Tabla 6.1. Valores de SAR para MagNPs de distinta composición atómica.....222

Tabla 6.2. Resultados catalíticos por inducción magnética en la RWGS utilizando **Co@Ni@C**, **CoNi@C** y **Co@C** como catalizadores.....249

Tabla 6.3. Estados de oxidación de **Co@Ni@C** y **CoNi@C**, antes y después de condiciones catalíticas, calculados por XANES.....251

Tabla 6.4. Número (N) y distancias (R) entre átomos metálicos vecinos de **Co@Ni@C** y **CoNi@C**, antes y después de condiciones catalíticas, calculados por EXAFS.....252

Tabla 6.5. Hidrogenación HMF catalizada con **FeCo@Ni** y **FeCo@Ni@C** por inducción magnética.....273

Tabla 6.6. Hidrogenación de compuestos oxigenados derivados de la biomasa con **FeCo@Ni@C** por inducción magnética.....275

Tabla 6.7. Análisis ICP-AES de los catalizadores **Co@C**, **Co@Ni@C**, **CoNi@C** y **FeCo@Ni@C** después de su digestión con H₂SO₄ (2M).....283

Tabla 6.1A. Catalizadores reportados en la literatura para la hidrogenación de CO₂.....303

Tabla 6.2A. Catalizadores reportados en la literatura para la reducción de HMF.....315

Índice de Esquemas

Capítulo 1. Introducción

Esquema 1.1. Formación de nanopartículas metálicas a partir de la aproximación organometálica utilizando ligandos, polímeros o soportes como estabilizadores.....17

Esquema 1.2. Diferentes metodologías sintéticas para la obtención de MNPs estabilizadas por ligandos orgánicos.....22

Capítulo 4. Nanopartículas de Ru estabilizadas con nanografenos curvos para la hidrogenación de arenos

Esquema 4.1. Síntesis y estructura de rayos-X del ligando nanografeno **1**. Reactivos y condiciones de reacción: (a) PdCl₂(CH₃CN)₂, CuI, P(*t*Bu)₃HBF₄, *i*Pr₂NH, THF, r.t., 2h; (b) Co₂(CO)₈, dioxano, 100 °C, 16h; (c) DDQ, CF₃SO₃H, CH₂Cl₂, 0 °C, 5 min.....96

Esquema 4.2. Síntesis de **Ru@1** y **Ru@2** utilizando como agentes estabilizadores los ligandos curvados nanografénicos **1** y **2**.....97

Capítulo 5. Nanopartículas metálicas soportadas en óxido de grafeno reducido N-dopado para reacciones de hidrogenación selectiva

Esquema 5.1. Producción industrial de alcoholes alifáticos a partir de ácidos grasos.....149

Esquema 5.2. Mecanismo de hidrogenación sobre un catalizador heterogéneo.....150

Esquema 5.3. Generación de nanopartículas mono y bimetálicas de PtRu siguiendo la aproximación organometálica.....169

Capítulo 6. Catálisis por Inducción Magnética

- Esquema 6.1.** Síntesis de **Co@Ni@C** en dos pasos: i) generación de **Co@Ni** NPs de tipo “*core-shell*” a través de la aproximación organometálica, y ii) formación de **Co@Ni@C** por encapsulación de las MagNPs de **Co@Ni** en carbono por pirólisis a 300 °C (2h bajo N₂, 10 °C/min).....**233**
- Esquema 6.2.** Síntesis de las MagNPs (a) **FeCo@Ni** y (b) **FeCo@Ni@C**.....**259**

Abreviaturas

NP	Nanopartícula
MNP	Nanopartícula Metálica
MC	Clúster Metálico
SA	Átomos individuales (<i>Single Atoms</i>)
PVP	Polivinilpirrolidona
acac	Acetilacetona
<i>et al.</i>	y colaboradores
COD	Ciclooctadieno
COT	Ciclooctatrieno
DME	Dimetilo
dppb	1,4-bis(difenilfosfina)butano
dppd	1,10-bis(difenilfosfina)decano
SPO	Óxidos de fosfina secundaria
MeOH	Metanol
THF	Tetrahidrofurano
HER	Reacción de evolución de hidrógeno
EG	Etilenglicol
PEG	Poli(etilenglicol)
GLY	Glicerol
HDA	Hexadecilamina
dba	Dibencilidenacetona
NBE	Norborneno

NHC	Carbeno <i>N</i> -heterocíclico
NCN	Carbodiimida
PPP	4-(3-fenilpropil)-piridina
PPI	Poli(propilenimina)
PAMAM	Poli(amidoamina)
ILs	Líquidos Iónicos
BMI	1- <i>n</i> -butil-3-metilimidazolio
SILP	<i>Supported ionic liquid phases</i>
MOF	Redes metal Orgánicas
CNT	Nanotubo de carbono
MWCNT	<i>Multi-walled carbon nanotubes</i>
GO	Óxido de grafeno
rGO	Óxido de grafeno reducido
NH₂-rGO	Óxido de grafeno reducido dopado con átomos nitrógeno
HMF	5-hidroximetilfurfural
BHMF	2,5-bis(hidroximetil)furano
BHMTHF	2,5-bis(hidroximetil)tetrahidrofurano
DMF	2,5-dimetilfurano
HDO	Hidrodeshidrogenación
LOHC	<i>Liquid organic hydrogen carrier</i>
HIE	<i>Hydrogen isotope Exchange</i>
TEM	Microscopio electrónico de transmisión

HRTEM	Microscopio electrónico de transmisión de alta resolución
EDX	<i>Energy-dispersive X-ray</i>
HAADF	<i>High-angle annular dark-field</i>
HAABF	<i>High-angle annular bright-field</i>
XPS	Espectroscopia de fotoelectrones emitidos por rayos-X
RMN	Resonancia magnética nuclear
MAS	<i>Magic-angle spinning</i>
CP	Polarización cruzada
FT-IR	Espectroscopia infrarroja de transformada de Fourier
DRIFT	Espectroscopia infrarroja de reflectancia difusa
XRD	Difracción de rayos-X
UV-vis	Ultravioleta-visible
ICP	Plasma acoplado por inducción
TGA	Análisis termogravimétrico
XRF	Fluorescencia de rayos-X
AE	Análisis elemental
wt%	Porcentaje en peso
ca.	Aproximadamente
TPR	Temperatura de reducción programada
TPD	Temperatura de desorción programada
TOF	<i>Turno ver frequency</i>
TON	<i>Turno ver number</i>

SAR	Tasa de absorción específica
XANES	<i>X-ray absorption near Edge structure</i>
EXAFS	<i>Extended X-ray absorption fine structure</i>
DFT	<i>Density functional theory</i>
hept-HBC	hexa-peri-hexabenzocoroneno
hcp	<i>Hexagonal close packed</i>
fcc	<i>Face centered cubic</i>
P2F	<i>Power-to-Fuels</i>
FTS	Reacción de Fischer Tropsch
RWGS	<i>Reverse water gas shift</i>
PDR	<i>Propane dry reforming</i>
PDH	<i>Propane dehydrogenation</i>
MagNP	Nanopartícula magnética

Publicaciones

-
- Martínez-Prieto, L.M.; Puche, M.; Cerezo-Navarrete, C.; Chaudret, B. Uniform Ru nanoparticles on N-doped graphene for selective hydrogenation of fatty acids to alcohols. *J. Catal.*, **2019**, *377*, 429-437.
 - Martínez-Prieto, L.M.; Marbaix, J.; Asensio, J.M.; Cerezo-Navarrete, C.; Fazzini, P.F.; Soulantica, K.; Chaudret, B.; Corma, A. Ultrastable magnetic nanoparticles in carbon for magnetically induced catalysis. *ACS Appl. Nano Mater.*, **2020**, *3*, 7076-7087.
 - Cerezo-Navarrete, C.; Lara, P.; Martínez-Prieto, L.M. Organometallic nanoparticles ligated by NHCs: Synthesis, Surface chemistry and ligand effects. *Catalysts* **2020**, *10*, 1144.
 - Cerezo-Navarrete, C.; Mathieu, Y.; Puche, M.; Morales, C.; Concepción, P.; Martínez-Prieto, L.M.; Corma, A. Controlling the selectivity of bimetallic platinum-ruthenium nanoparticles supported on n-doped graphene by adjusting their metal composition. *Catal. Sci. Technol.*, **2021**, *11*, 494-505.
 - Mallón, L.; Cerezo-Navarrete, C.; Romero, N.; Puche, M.; García-Antón, J.; Bofill, R.; Philippot, K.; Martínez-Prieto, L.M.; Sala, X. Ru nanoparticles supported on alginate-derived graphene as hybrid electrodes for the hydrogen evolution reaction. *New J. Chem.*, **2022**, *46*, 49-56.
 - Cerezo-Navarrete, C.; García-Zaragoza, A.; Mollar-Cuni, A.; Oña-Burgos, P.; Mata, J.A.; Corma, A.; Martínez-Prieto, L.M. Tailoring Graphene-supported Ru nanoparticles by functionalization with pyrene-tagged N-heterocyclic carbenes. *Catal. Sci. Technol.*, **2022**, *12*, 1257-1270.

- Cerezo-Navarrete, C.; David, A.H.G.; García-Zaragoza, A.; Codesal, M.D.; Oña-Burgos, P.; Del Rosal, I.; Poteau, R.; Campaña, A.G.; Martínez-Prieto, L.M. Ruthenium nanoparticles canopied by heptagon-containing saddle-shaped nanographenes as efficient aromatic hydrogenation catalysts. *Chem. Sci.*, **2022**, *13*, 13046-13059.
- Cerezo-Navarrete, C.; Mustieles-Marin, I.; García-Miquel, H.; Corma, A.; Chaudret, B.; Martínez-Prieto, L.M. Magnetically Induced Catalytic Reduction of Biomass-Derived Oxygenated Compounds in Water. *ACS Catal.*, **2022**, *12*, 8462-8475.
- García-Zaragoza, A.; Cerezo-Navarrete, C.; Oña-Burgos, P.; Martínez-Prieto, L.M. Boosting catalytic performance of Graphene-supported Pt nanoparticles via decorating with -SnBu_n: an efficient approach for aqueous hydrogenation of biomass-derived compounds. *Nanoscale* **2023**, *Under revision*

Congresos

- Bimetallic Pt-Ru Nanoparticles Supported on N-doped Graphene for Selective Hydrogenation Reactions. Autores: C. Cerezo-Navarrete, Y. Mathieu, M. Puche, C. Morales, P. Concepción, L. M. Martínez-Prieto, A. Corma. Congreso: 24th Virtual Conference on Organometallic Chemistry (EuCOMC XXIV Virtual Conference), Madrid (España).
- Hidrogenación Selectiva de Ácidos Grasos con Nanopartículas de Rutenio Soportadas en Grafeno N-Dopado. Autores: C. Cerezo-Navarrete, M. Puche, B. Chaudret, L. M. Martínez-Prieto, A. Corma. Congreso: ITQ Winter II, Valencia (España).
- Nanopartículas de Rutenio Soportadas en Grafeno N-Dopado para la Hidrogenación Selectiva de Ácidos Grasos. Autores: C. Cerezo-Navarrete, M. Puche, B. Chaudret, L. M. Martínez-Prieto, A. Corma. Congreso: XVI Simposio de Jóvenes Investigadores de la Real Sociedad Española de Química, RSEQ-Sigma Aldrich (Merck), Valencia (España).
- Controlling the Selectivity of Bimetallic Ruthenium Platinum Nanoparticles Supported on N-doped Graphene by Adjusting their Metal Composition. Autores: C. Morales, C. Cerezo-Navarrete, M. Puche, L. M. Martínez-Prieto, A. Corma. Congreso: XVI Simposio de Jóvenes Investigadores de la Real Sociedad Española de Química, RSEQ-Sigma Aldrich (Merck), Valencia (España).
- Ru Nanoparticles Supported on N-doped Graphene for Selective Hydrogenation of Fatty Acids. Autores: L. M. Martínez-Prieto, M. Puche, C. Cerezo-Navarrete, C. Morales, B. Chaudret, A. Corma. Congreso: 7th Latin American Symposium on Coordination and Organometallic Chemistry, Cartagena (Colombia).

- Magnetic Nanoparticles Encapsulated in Carbon for Magnetically Induced CO₂ valorization. Autores: L. M. Martínez-Prieto, J. Marbaix, J. M. Asensio, C. Cerezo-Navarrete, K. Soulantica, B. Chaudret, A. Corma. Congreso: XXXVII Reunión Bienal de la Real Sociedad Española de Química, San Sebastián (España).