

UNIVERSITAT POLITÈCNICA DE VALÈNCIA

INSTITUTO DE TECNOLOGÍA QUÍMICA (CSIC-UPV)



**INSTITUTO DE
TECNOLOGÍA
QUÍMICA**



CSIC
CONSEJO SUPERIOR DE INVESTIGACIONES CIENTÍFICAS



**UNIVERSITAT
POLITÈCNICA
DE VALÈNCIA**

PROPIEDADES CATALÍTICAS DE NANOPARTÍCULAS Y CLÚSTERES METÁLICOS

TESIS DOCTORAL

REALIZADA POR:

SARAY GARCÍA GARCÍA

DIRIGIDA POR:

DRA. PATRICIA CONCEPCIÓN HEYDORN

VALENCIA, SEPTIEMBRE 2017

«Me enseñaron que el camino del progreso no es ni rápido ni fácil».

Marie Curie

A mis padres, por ser todo.

A mi hermano, por ser siempre.

AGRADECIMIENTOS

Son muchas las personas que han hecho posible que hoy esté escribiendo estas letras y, aunque por desgracia no todos esos nombres vayan a aparecer aquí, siempre estaré en deuda con todas ellas por su apoyo, ayuda y comprensión.

En primer lugar, me gustaría agradecer al profesor Avelino Corma y al CSIC haberme dado la oportunidad de realizar mi Tesis doctoral en el Instituto de Tecnología Química, del que me llevo grandes recuerdos y mejores amigos.

A mi directora, la Dra. Patricia Concepción, por creer en mí. Por nunca haber perdido las ganas de enseñarme, aunque no siempre haya sido una buena alumna.

A Lauri, porque hasta las lágrimas acababan en risas a tu lado. Porque aprendimos juntas que no hay caída de la que no podamos levantarnos. Por cada canción, cada frase, cada almuerzo, cada cotilleo... Por ser tú, *xiqueta meua*, la mejor compañera que podría haber tenido en este camino.

A Victoria, porque siempre fuiste luz entre tanta sombra, y nada ni nadie logrará nunca que dejes de brillar. A Amada, porque hay cosas que ni el tiempo ni la distancia borrarán. A Eva, porque ni aunque las paredes del zulo hablasen, el mundo sabría lo especial que eres para mí. A Eli, porque tu apoyo y cariño me han sostenido más veces de las que te imaginas (y por todos los ¿y la introducción? ;-)).

A Adelina, por ser “mi hermana mayor” y siempre preocuparte por mí. Por todos los consejos y los ánimos. A José Miguel, porque nadie capea mis borderías como tú. A Dolo, por ayudarme a buscar respuestas en mis “crisis” y calmarlas.

A Bea(triz), porque es bonito saber que hay alguien cuidando de mí y dispuesto a ayudarme sin condiciones. A Fany, por cada sonrisa que me sacas, cada abrazo que me das y cada mensaje que llega en el momento adecuado. A Dani, porque me encanta que nos entendamos sin palabras, pero que no nos callemos nunca. A Jorge, porque jamás habría dicho que trabajar en agosto podría tener algo bueno. Ojalá hubierais llegado antes.

A Pablo y Carmen, por ser, estar y recordarme esa parte de mí que tiendo a esconder. Por ponerme las pilas sin filtro cuando lo necesito. Porque mis carcajadas más locas llevan vuestro nombre.

A todos los que habéis colaborado en esta Tesis de alguna manera u os habéis hecho un huequito en mi corazón: Fani, Chusa, Maribel, Amparo(s), Esther, Iván, “la Millet”, María, Belén, Laura N., Aroa, Karen, Javi, Juan, Alberto, Manolo, Antonio Leyva, Judit, Marta, Teresa, “la Cristi”, Chelo, Elena, Jose, Sara, Diego, Raquel, Mer, Estefi, M^a Jesús... Seguro que me dejo a alguien.

A la “burbuja Tesis” de la biblioteca, Borja, Lina, Marta, Aidé, Alejandro y Cristina, porque, pese a todo, me he reído mucho.

A todo taller, por estar siempre dispuestos a solucionar cado uno de mis “percances”, en especial a Álvaro, Óscar y Rafa, porque además de eso, tengo la suerte de poder llamaros amigos.

A todo el personal de administración, gerencia y dirección del ITQ.

A mis padres, porque todo lo que soy lo he aprendido de vosotros o gracias a vuestro sacrificio y apoyo sin límites. Por nunca haberos asustado con mis decisiones, por locas que fueran. Por haber luchado para hacer crecer mis alas cada día, nunca para cortarlas.

A mi hermano, porque detrás de todo lo que hago siempre estás tú, cuidando de mí (y asegurándote de que esté bien hecho ;-)). Porque siempre serás mi sitio seguro, mi persona favorita, lo que me gustaría ser cuando sea mayor.

A toda mi familia, porque hacéis que esa palabra tenga un significado real y su valor sea infinito. Porque verme a través de vuestros ojos siempre me ha hecho sentirme alguien especial. A ti, Abueli, porque sé que sigo siendo tu niña, aunque ya no puedas decírmelo.

A María y Rut, por darme una familia en Valencia, por ser mi hogar. Por entenderme, acompañarme y llenar mi vida con las vuestras. Por cada concierto, cada viaje. Por todo lo que nos queda.

A Lucía, porque mientras yo me perdía tuve la suerte de encontrarte a ti.

Gracias de todo corazón.

RESUMEN

Durante la presente Tesis doctoral, se han diseñado y sintetizado catalizadores basados en nanopartículas y clústeres metálicos de diferentes tamaños, y se ha evaluado su reactividad en reacciones de hidrogenación selectiva y en la activación del oxígeno molecular. Además, mediante el empleo de diferentes técnicas espectroscópicas, se ha realizado un estudio a nivel fundamental con el fin de determinar y analizar las propiedades químicas de los centros activos del catalizador.

En el caso de las nanopartículas metálicas se ha estudiado el efecto promotor del Au en catalizadores de Pd soportados sobre CeO_2 en la hidrogenación selectiva de 1,5-ciclooctadieno, obteniéndose un catalizador altamente activo y selectivo al alqueno correspondiente. Además, se ha identificado como centros activos en la reacción centros aislados de Pd reducidos.

Este resultado ha dirigido el interés hacia la síntesis controlada de clústeres metálicos de 5, 7 y 20 átomos en promedio. La síntesis se ha llevado a cabo siguiendo un procedimiento electroquímico en ausencia de ligandos protectores. Mediante el empleo de técnicas espectroscópicas, se ha estudiado la estabilidad de los clústeres metálicos en presencia de oxígeno, la capacidad de activación del oxígeno molecular generando especies oxidadas y la posterior reducción del clúster. Se han identificado los clústeres de Cu_5 como los más estables a la oxidación.

Por último, se ha evaluado la actividad catalítica de los clústeres electroquímicos en la reacción de Goldberg. Comparando la actividad de los clústeres con otros tipos de catalizadores de cobre, se ha determinado la

atomicidad de los centros activos en la reacción, estando esta comprendida entre 2 y 7 átomos.

ABSTRACT

During the present PhD thesis, catalysts based on nanoparticles and metallic clusters of different sizes have been designed and synthesized, and their reactivity has been evaluated in selective hydrogenation reactions and in the activation of molecular oxygen. In addition, through the use of different spectroscopic techniques, a fundamental study has been carried out in order to determine and analyze the chemical properties of the active centers of the catalysts.

In the case of metallic nanoparticles, the Au promoting effect on Pd catalysts supported on CeO₂ in the selective hydrogenation of 1,5-cyclooctadiene has been studied, obtaining a highly active and selective catalyst for the corresponding alkene. In addition, isolated centers of reduced Pd have been identified as active centers in the reaction.

This result has led to the interest in the controlled synthesis of metallic clusters of 5, 7 and 20 atoms in average. The synthesis has been carried out following an electrochemical procedure in the absence of protective ligands. Through the use of spectroscopic techniques, the stability of metallic clusters in the presence of oxygen, the activation capacity of molecular oxygen and oxidized species and the subsequent reduction of the cluster have been studied. Cu₅ clusters have been identified as the most stable ones to oxidation.

Finally, the catalytic activity of the electrochemical clusters in the Goldberg reaction has been evaluated. Comparing the activity of the clusters with other types of copper catalysts, the atomicity of the active centers in the reaction has been determined, finding that it is between 2 and 7 atoms.

RESUM

En la present Tesi doctoral, s'han dissenyat i sintetitzat catalitzadors basats en nanopartícules i clústers metàl·lics de diferents tamanys, i s'ha evaluat la seua reactivitat en reaccions d'hidrogenació selectiva i en la activació d'oxigen molecular. Amés, mitjançant l' utilització de diferents tècniques espectroscòpiques, s'hadut a terme un estudi a nivel fonamental per tal de determinar i analitzar les propietats químiques dels centres actius del catalitzador.

En el cas de les nanopartícules metàl·liques, s'ha estudiat l'efecte promotor del Au en catalitzadors de Pd suportats sobre CeO₂ en la hidrogenació selectiva de 1,5-ciclooctadié, obtenint un catalitzador altament actiu i selectiu al corresponent alcà. També s'ha identificat com centres actius en la reacció centres aïllats de Pd reduït.

Aquest resultat ha dirigit l'interés cap a la síntesis controlada de clústers metàl·lics de 5, 7 i 20 àtoms de mitjana. La síntesi d'aquestos s'ha dut a terme emprant un procediment electroquímic en absència de lligants protectors. Mitjançant l'ús de tècniques espectroscòpiques, s'ha evaluat l'estabilitat dels clústers metàl·lics en presència d'oxigen, la capacitat d'activació del oxigen molecular generant espècies oxidades i la posterior reducció del clúster. S'han identificat els clústers de Cu₅ com els més estables a l'oxidació.

Per últim, s'ha analitzat l'activitat catalítica dels clústers electroquímics en la reacció de Goldberg. Comparant l'activitat dels clústers amb altre tipus de catalitzadors de cobre, s'ha determinat la atomicitat dels centres actius de la reacció, estant aquesta compresa entre 2 i 7 àtoms.

ÍNDICE

CAPÍTULO 1. INTRODUCCIÓN	1
1.1. Referencias.....	11
CAPÍTULO 2. OBJETIVOS.....	15
CAPÍTULO 3. EFECTO PROMOTOR DEL AU EN CATALIZADORES DE PD SOPORTADOS EN CeO₂.....	19
3.1. Introduction.....	23
3.2. Experimental	25
3.2.1. Catalyst preparation.....	25
3.2.2. Catalyst characterization.....	27
3.2.3. Selective hydrogenation of 1,5-cyclooctadiene.....	28
3.3. Results and discussion	29
3.3.1. Pd/CeO ₂ catalysts	29
3.3.2. PdAu/CeO ₂ catalysts.....	32
3.4. Conclusions.....	44
3.5. Supporting Information	45
3.6. References.....	53
CAPÍTULO 4. SÍNTESIS Y ESTUDIO FUNDAMENTAL DE CLÚSTERES DE CU	57
4.1. Introducción	59
4.2. Resultados y discusión.....	61
4.2.1. Síntesis de clústeres de cobre.....	61
4.2.2. Caracterización de clústeres metálicos. Determinación de la atomicidad.....	62
4.2.2.1. Espectro UV-Vis	62
4.2.2.2. Propiedades fotoluminiscentes.....	65
4.2.3. Capacidad de oxidación y reducción de los clústeres metálicos	67

4.2.3.1. Influencia del H ₂ O.....	76
4.3. Conclusiones.....	79
4.4. Referencias.....	80
CAPÍTULO 5. REACTIVIDAD DE CLÚSTERES DE CU EN REACCIONES ORGÁNICAS.....	85
5.1. Introduction.....	89
5.2. Results and discussion.....	90
5.2.1. C–N, C–C, C–O, C–S and C–P cross-coupling reactions with in situ formed sub-nanometric Cu clusters.....	92
5.2.2. Mechanism of formation of the Cu clusters.....	95
5.2.2.1. Endogenous reduction of Cu salts in amide solvents.....	95
5.2.2.2. Dissolution of Cu nanoparticles to Cu clusters.....	97
5.2.2.3. Nature of the catalytically active copper clusters.....	98
5.2.2.4. Synthesis of deoxygenated Cu(I) clusters by one pot reduction stabilization within an oxygen protective polymer: the catalytic species.....	101
5.3. Conclusions.....	104
5.4. Experimental Section.....	105
5.4.1. Typical reaction procedure.....	105
5.4.2. Preparation of Cu@EVOH.....	105
5.5. Supporting Information.....	106
5.5.1. Figures.....	106
5.5.2. Experimental section: General.....	122
5.5.3. Synthesis of copper catalysts and characterization.....	123
5.5.3.1. Preparation of Cu@EVOH.....	123
5.5.3.2. Characterization of Cu@EVOH.....	124
5.5.3.3. Oxygen diffusion measurements.....	124
5.5.3.4. Water permeability measurements.....	125
5.5.3.5. Preparation of the PVP-stabilized copper nanoparticles.....	126
5.5.4. Typical reaction procedure.....	126
5.6. References.....	127

CAPÍTULO 6. EXPERIMENTAL 131

6.1. Preparación de catalizadores mono y bimetalicos soportados	133
6.1.1. Au/CeO ₂	133
6.1.2. Pd/CeO ₂ y Pd/TiO ₂	133
6.1.3. PdAu/CeO ₂	134
6.1.4. Reducción de catalizadores	134
6.1.5. Reactivos.....	135
6.2. Síntesis electroquímica de clústeres metálicos.....	136
6.2.1. Síntesis de clústeres de Cu ₅	138
6.2.2. Síntesis de clústeres de Cu ₈ y Cu ₂₀	139
6.3. Reacciones catalíticas.....	140
6.3.1. Procedimiento general	140
6.3.2. Hidrogenación de 1,5-ciclooctadieno	141
6.4. Técnicas de caracterización	143
6.4.1. Espectrometría de emisión atómica de plasma acoplado inductivamente (ICP-AES)	143
6.4.2. Fluorescencia de rayos X de energía dispersiva (EDXRF).....	144
6.4.3. Reducción a temperatura programada (TPR).....	145
6.4.4. Microscopía electrónica	146
6.4.5. Espectroscopía de absorción ultravioleta-visible (UV-Vis).....	148
6.4.6. Espectroscopía de emisión fotoluminiscente	149
6.4.7. Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS).....	150
6.4.8. Espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier (FTIR).....	153
6.4.9. Espectroscopía Raman.....	154
6.5. Referencias.....	156

CAPÍTULO 7. CONCLUSIONES GENERALES.....159

Capítulo 1

Introducción

En la actualidad, el petróleo es la materia prima fundamental en un gran número de procesos químicos dirigidos a la obtención industrial de productos de elevada importancia para el desarrollo, tales como fármacos, disolventes, fertilizantes, pesticidas o plásticos. Sin embargo, su utilización plantea dos grandes inconvenientes. En primer lugar, se trata de un recurso natural no renovable, y la perspectiva del agotamiento de las reservas mundiales de crudo a medio plazo es una realidad. Por otro lado, su procesamiento implica un impacto medioambiental demasiado importante como para no ser tenido en cuenta, no solo debido a las emisiones gaseosas de CO_2 , SO_x o NO_x , sino también a la descarga de efluentes y a los desechos sólidos generados. Esta problemática hace necesario el desarrollo de nuevos procesos más respetuosos con el medio ambiente, que sean altamente eficientes para minimizar el consumo de materias primas y energía, que empleen materias primas alternativas y que permitan reducir o eliminar por completo la generación de subproductos. Para ello, es necesario el diseño y la síntesis de catalizadores específicos que favorezcan la formación selectiva de los productos deseados en condiciones de reacción suaves.

Una de las grandes ventajas que presenta la implantación de catalizadores en la obtención de productos químicos reside en la mayor eficiencia y selectividad que confiere a los procesos de producción, reduciendo la energía de activación y dando lugar a un notable ahorro energético a la vez que se reduce la formación de subproductos. Como es bien sabido, estos factores son actualmente de vital importancia para alcanzar un modelo de desarrollo sostenible en el que se fundamentará la química en un futuro a corto plazo.

En términos generales, en la actualidad se estima que el 90% de todos los productos químicos producidos comercialmente involucran catalizadores en

alguna etapa de su proceso de fabricación, generando alrededor de 900.000 millones de dólares en productos a nivel mundial.¹

A lo largo del siglo XX se ha descrito el empleo de catalizadores en múltiples procesos como la reducción de nitrobenzeno,² la transferencia de hidrógeno entre benceno y ciclohexano,³ o la transferencia de oxígeno entre CO y CO₂.⁴ Sin embargo, el desconocimiento de la naturaleza del catalizador a un nivel fundamental, y por tanto la falta de control sobre parámetros que dirigen su reactividad catalítica, tales como la morfología (tamaño y forma), el estado de oxidación o la interacción con el soporte, limitaba la investigación a estudios de ensayo y error. Esta metodología de trabajo es desaconsejable desde el punto de vista económico dado los elevados gastos inherentes a la síntesis y al estudio del comportamiento catalítico del gran número de catalizadores en testeo.

En los últimos años, los importantes avances tecnológicos han permitido desarrollar nuevas disciplinas de estudio fundamental basado en técnicas espectroscópicas de caracterización,⁵ cálculos teóricos o el uso de instalaciones de radiación sincrotrón entre otras, dando un giro completo al modo de operar. De esta manera, ha sido posible analizar aspectos muy importantes del catalizador, como la naturaleza de sus centros activos y la interacción con los productos de reacción, el efecto del soporte en la generación y/o estabilización de nuevos centros activos, así como determinar cambios estructurales sufridos por el catalizador cuando se encuentra sometido a las condiciones de reacción, facilitando el desarrollo y optimización de nuevos catalizadores.

En 1987 Haruta y sus colaboradores observaron una actividad y selectividad elevadas en catalizadores de oro de tamaño inferior a 5 nm en la oxidación de CO a baja temperatura para el oro,⁴ lo que contrastaba con el carácter inerte del

oro en estado masivo. Esto dio lugar a numerosos estudios enfocados en investigar la relación entre el tamaño de partícula y la actividad.

Como primera justificación, la mayor reactividad de los catalizadores nanoparticulados se debe a su mayor relación superficie/volumen, según la cual, cuanto menor es el tamaño de la partícula, mayor es el número de átomos expuestos que la componen.⁶ Sin embargo, existen otros factores que influyen en la actividad de las nanopartículas metálicas y que se ven modificados al variar el tamaño de partícula. Estos son la presencia de ciertos planos cristalinos, que surgen como consecuencia de la modificación del tamaño y la morfología de partícula, la generación de insaturaciones o defectos en la superficie del catalizador (Figura 1.1) y el aumento de puntos de interfase del metal con el soporte.

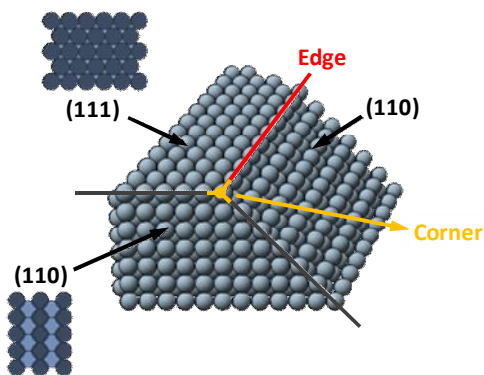


Figura 1.1. Representación de planos cristalográficos para una partícula.

Como consecuencia del diferente grado de empaquetamiento de los átomos en los diferentes planos cristalinos (Figura 1.1), el grado de insaturación de los centros metálicos en la superficie es distinto, lo que se traduce en una diferente reactividad química. En efecto, en ciertas reacciones como por ejemplo la epoxidación de propeno empleando catalizadores de plata⁷ y catalizadores de

Cu_2O ⁸ y en la oxidación de p-xileno al ácido tereftálico empleando catalizadores de CeO_2 ,⁹ se han observado diferencias notables tanto en la actividad catalítica como en la selectividad dependiendo de la presencia de ciertos planos cristalinos en el material en estudio.

Así por ejemplo, mediante un estudio a nivel fundamental combinando resultados de cálculo teórico con estudios de espectroscopía Raman realizado sobre monocristales de Ag (111) y (100) se ha podido concluir que los cubos (100) resultan candidatos prometedores para la reacción de epoxidación de propeno.¹⁰ Mientras que el plano (111) dirige la reacción a través de un mecanismo alílico que conduce a los productos de combustión, cuando la reacción sucede sobre el plano (100) este mecanismo compite con la formación del propio epóxido. Este resultado ha permitido dirigir la síntesis a catalizadores reales de plata con morfología cúbica, favoreciéndose la presencia de planos (100), y resultando en catalizadores muy prometedores para la formación del óxido de propileno.

En vista de la importancia catalítica que puede suponer la presencia de ciertos planos, se han desarrollado métodos de síntesis que permiten obtener partículas metálicas con morfología definida, como por ejemplo, partículas de Ag con forma de cubos en un proceso que implica HTAB como estabilizante,¹¹ con forma de discos empleando mesoesferas de poliestireno como templates,¹² o con forma de prismas por reducción en DMF en presencia de PVP.¹³

Cuando el tamaño de partícula es inferior a 4 nm, y dado que existe una gran proporción de átomos superficiales dispuestos en las aristas de las terrazas o en esquinas, la presencia de planos deja de ser importante y prevalece la existencia de centros insaturados en la superficie del catalizador, tal y como muestra la Figura 1.2.¹⁴

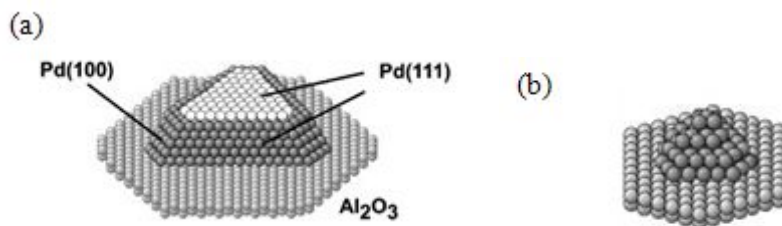


Figura 1.2. Representación de la estructura de partículas de Pd soportadas en Al_2O_3 ,
*a) ($> 4 \text{ nm}$), b) ($< 4 \text{ nm}$).*¹⁵

La existencia de estos centros insaturados da lugar a una alta reactividad en reacciones como la oxidación selectiva,¹⁶ la hidrogenación,¹⁷ o en reacciones de acoplamiento C–C.¹⁸

Sin embargo, en determinados procesos, la selectividad al producto deseado se ve reducida debido a una interacción fuerte de los productos y/o intermedios de reacción con estos centros de superficie de alta insaturación, favoreciéndose reacciones secundarias frente a la desorción del producto deseado. Tal es el caso, por ejemplo, de los catalizadores de Pd en la reacción de hidrogenación selectiva de dienos, que muestran una pérdida de la selectividad al producto monoinsaturado como consecuencia de una fuerte adsorción del alqueno sobre el centro activo, favoreciéndose la doble hidrogenación.¹⁹ En estos casos, una de las estrategias para favorecer la selectividad al producto deseado es “dopar” el catalizador de tal manera que parte de sus centros activos estén bloqueados, limitando por tanto la reactividad de este.

La adición de un segundo metal para la obtención de catalizadores bimetalicos ha sido ampliamente estudiada en la literatura con el fin de modular las propiedades metálicas del catalizador de partida y/o bloquear centros activos. En efecto, áreas tecnológicas importantes, tales como el reformado catalítico,²⁰

el control de la polución, la oxidación de alcoholes,²¹⁻²³ la hidrogenación selectiva²⁴⁻²⁶ o la electrocatálisis de celdas de combustible²⁷ se basan en sistemas bi y multimetálicos.

Pese a las mejoras observadas en el comportamiento catalítico del catalizador final, este tipo de sistemas sufren, en la mayoría de los casos, una re-estructuración del catalizador en las condiciones de reacción que influye directamente en su comportamiento catalítico. Esta re-estructuración de los catalizadores bi y multimetálicos ha sido en general poco estudiada, impidiendo disponer de un conocimiento real de los centros activos del catalizador.

A este respecto, el desarrollo de nuevas técnicas que permiten realizar estudios “in situ” de los catalizadores,^{28,29} ha sido clave a la hora de investigar esta re-estructuración y poder definir cuáles son los centros activos presentes en la superficie del catalizador cuando este se encuentra en condiciones de reacción.

Por otro lado, cuando el tamaño de las nanopartículas es del orden de los 1-2 nm, es necesario considerar la influencia de la interfaz metal-soporte sobre la actividad catalítica, generándose nuevos centros de activación que pueden contribuir notablemente a la disminución de la energía de activación para determinadas etapas de la reacción. Así por ejemplo, en la hidrogenación selectiva de nitroaromáticos con catalizadores de Au/TiO₂, se ha observado un efecto cooperativo entre el soporte y el metal que conduce a una mejora notable de la actividad y la selectividad.³⁰ Cuando el nitroestireno es adsorbido en centros insaturados generados en el perímetro basal de la partícula que se encuentra en contacto con el TiO₂, se produce una fuerte activación del grupo nitro, favoreciendo la hidrogenación selectiva de ese grupo funcional frente al doble enlace C=C.

En esta misma línea, una manera de favorecer la formación de estos centros en la interfaz metal-soporte es mediante el denominado efecto SMSI (Strong Metal Support Interaction).³¹ Mediante este fenómeno, descrito para el TiO_2 , cuando el catalizador es reducido a una temperatura en torno a $500\text{ }^\circ\text{C}$ se produce una migración parcial de las especies TiO_x del soporte sobre la superficie de las nanopartículas metálicas. Gracias a este efecto, por ejemplo, catalizadores de Pt, Ru y Ni soportados en TiO_2 han resultado catalizadores quimioselectivos en la reacción de reducción de nitroestireno cuando eran reducidos a $450\text{ }^\circ\text{C}$.¹⁷ Sin embargo, se ha demostrado que este fenómeno de recubrimiento parcial de la partícula metálica por parte del soporte no es un fenómeno irreversible, pudiéndose revertir en condiciones de reacción.³² Esto de nuevo pone de manifiesto el interés de realizar estudios “in situ” del catalizador en las condiciones de reacción.

Finalmente, estudios recientes han mostrado que, cuando el tamaño de partícula se reduce todavía más, hasta el nivel subnanométrico o atómico, el comportamiento químico y catalítico de los metales resulta muy diferente al mostrado por las nanopartículas metálicas. Estos nuevos agregados de unos pocos átomos se conocen como clústeres metálicos.

El especial comportamiento que presentan los clústeres se debe a que, cuando el tamaño de las partículas se reduce hasta 1 nm o incluso por debajo de este, la estructura electrónica de los metales adquiere un carácter discontinuo, pasando a estar compuesto por niveles electrónicos discretos, y se asemeja más a la estructura electrónica descrita para moléculas que a la banda continua que corresponde a las partículas macroscópicas, tal y como se ilustra en la Figura 1.3.

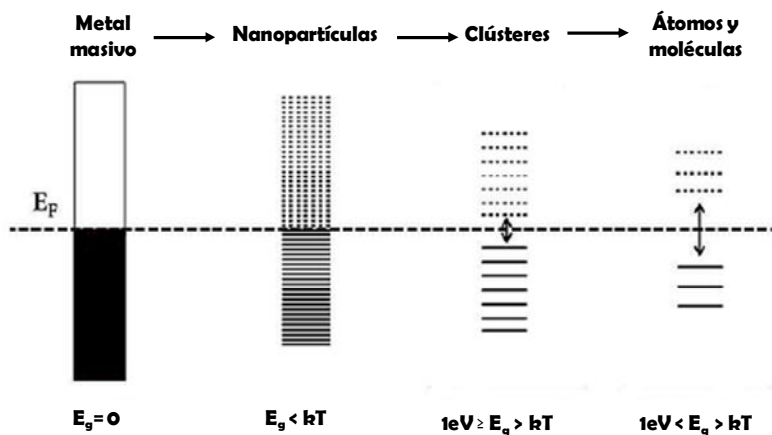


Figura 1.3. Evolución de la estructura electrónica del metal en función del tamaño de partícula.

Este hecho, conocido como efecto de confinamiento cuántico, produce un cambio dramático en las propiedades físicas y químicas de los clústeres respecto a las de mayor tamaño. Esto, junto a la baja coordinación y accesibilidad de cada uno de los átomos que componen el clúster metálico, dan como resultado actividades catalíticas elevadas en múltiples reacciones de gran interés industrial. Por ejemplo, catalizadores basados en clústeres de Au,^{33,34} Pd³⁵ y Cu³⁶ muestran una alta actividad catalítica en reacciones de oxidación de CO. Clústeres Ag₃ soportados en Al₂O₃ presentan una alta actividad y selectividad en la epoxidación de propeno con O₂.³⁷ Pequeños clústeres de Au de menos de 10 átomos han sido identificados como especies activas en la oxidación de alquenos o tioles.³⁸⁻⁴⁰ Clústeres de Au⁴¹ y Pd⁴² catalizan de forma eficiente reacciones de formación de enlaces C-C. En todos estos casos, hay que señalar que la atomicidad del clúster influye en gran medida en la actividad catalítica de las especies subnanométricas.³⁵

En vista de la información expuesta, el diseño y síntesis de catalizadores eficientes basados en nanopartículas y clústeres metálicos representa una vía

muy prometedora para hacer frente a la creciente necesidad de implantar un modelo de desarrollo sostenible, permitiendo no solo minimizar el consumo de materias primas y energía durante el proceso, sino también reducir la obtención de subproductos no deseados gracias a la mejora en la reactividad catalítica frente a otros sistemas.

1.1. Referencias:

- [1] Elices, M. *Rev. R. Acad. Cienc. Exact. Fis. Nat. (Esp)* **2003**, *97*, 271.
- [2] Rampino, L. D.; Nord, F. F. *J. Am. Chem. Soc.* **1941**, *63*, 2745.
- [3] Parravano, G. *J. Catal.* **1968**, *11*, 269.
- [4] Haruta, M.; Kobayashi, T.; Sano, H.; Yamada, N. *Chem. Lett.* **1987**, 405.
- [5] Ramos-Fernández, M.; Normand, L.; Sorbier, L. *Oil & Gas Science and Technology-Revue D Ifp Energies Nouvelles* **2007**, *62*, 101.
- [6] Roduner, E. *Chem. Soc. Rev.* **2006**, *35*, 583.
- [7] Boronat, M.; Pulido, A.; Concepción, P.; Corma, A. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2014**, *16*, 26600.
- [8] Hua, Q.; Cao, T.; Gu, X. K.; Lu, J.; Jiang, Z.; Pan, X.; Luo, L.; Li, W. X.; Huang, W. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 4856.
- [9] Deori, K.; Gupta, D.; Saha, B.; Deka, S. *ACS Catal.* **2014**, *4*, 3169.
- [10] Pulido, A.; Concepción, P.; Boronat, M.; Corma, A. *J. Catal.* **2012**, *292*, 138.
- [11] Yu, D.; Winnig-Wah Yam, V. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 13200.
- [12] Jin, R.; Cao, Y. C.; Hao, E.; Métraux, G. S.; Schatz, G. C.; Mirkin, C. *A. Nature* **2003**, *425*, 487.
- [13] Pastoriza-Santos, I.; Liz-Marzán, L. M. *Nano Lett.* **2002**, *2*, 903.

- [14] Henry, C. R. *Nanocatalysis: Catalysis by Nanoparticles*; Springer, Heidelberg, **2007**.
- [15] Silvestre-Albero, J.; Rupprechter, G.; Freund, H. J. *Chem. Commun.* **2006**, *1*, 80.
- [16] Carretin, S.; Concepción, P.; Corma, A.; López Nieto, J. M.; Puentes, V. F. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 2538.
- [17] Corma, A.; Serna, P.; Concepción, P.; Calvino, J. J. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 8748.
- [18] Boronat, M.; Combita, D.; Concepción, P.; Corma, A.; García, H.; Juárez, R.; Laursen, S.; López-Castro, J. *J. Phys. Chem. C* **2012**, *116*, 24855.
- [19] Arnold, H.; Döbert, F.; Gaube, J. *Handbook of heterogeneous Catalysis*. VCH Weinheim, **1997**, *5*, 2165.
- [20] Huber, G. W.; Shabaker, J. W.; Dumesic, J. A. *Science* **2003**, *300*, 2075.
- [21] Enache, D. I.; Edwards, J. K.; Landon, P.; Solsona-Espriu, B.; Carley, A. F.; Herzing, A. A.; Watanabe, M.; Kiely, C. J.; Knight, D. W.; Hutchings, G. J. *Science* **2006**, *311*, 362.
- [22] Nishimura, S.; Yakita, Y.; Katayama, M.; Higashimine, K.; Ebitani, K. *Catal. Sci. Technol.* **2013**, *3*, 351.
- [23] Kesavan, L.; Tiruvalam, R.; bin Saiman, M. I.; Enache, D. I.; Jenkins, R. L.; Dimitratos, N.; López-Sánchez, J. A. ; Taylor, S. H.; Knight, D. W.; Kiely, C. J.; Hutchings, G. J. *Science* **2011**, *331*, 195.
- [24] Huidobro, A.; Sepúlveda-Escribano, A.; Rodríguez-Reinoso, F. *J. Catal.* **2002**, *212*, 94.
- [25] Zhang, Q.; Li, J.; Liu, X.; Zhu, Q. *Appl. Catal. A: Gen.* **2000**, *197*, 221.

- [26] Sárkány, A.; Horváth, A.; Beck, A. *Appl. Catal. A: Gen.* **2002**, *229*, 117.
- [27] Maroun, F.; Ozanam, F.; Magnussen, O. M.; Behm, R. J. *Science* **2001**, *293*, 1811.
- [28] Somorjai, G. A.; Beaumont, S. K.; Alayoglu, S. *Angew. Chem. Int. Edit.* **2011**, *50*, 10116.
- [29] Alayoglu, S.; Krier, J. M.; Michalak, W. D.; Zhu, Z.; Gross, E.; Somorjai, G. A. *ACS Catalysis* **2012**, *2*, 2250.
- [30] Boronat, M.; Concepción, P.; Corma, A.; González, S.; Illas, F.; Serna, P. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 16230.
- [31] Tauscher, J.; Fung, S. C.; Garter, R. L. *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, *100*, 170.
- [32] Baker, R. T. K.; Prestidge, E. B.; Garten, L. *J. Catal.* **1979**, *59*, 293.
- [33] Yoon, B.; Hakkinen, H.; Landman, U.; Worz, A. S.; Antonietti, J. M.; Abbet, S.; Judai, K.; Heiz, U. *Science* **2005**, *307*, 403.
- [34] Herzing, A. A.; Kiely, C. J.; Carley, A. F.; Landon, P.; Hutchings, G. *J. Science* **2008**, *321*, 1331.
- [35] Kaden, W. E.; Wu, T.; Kunkel, W. A.; Anderson, S. L. *Science* **2009**, *326*, 826.
- [36] Hirabayashi, S.; Ichihashi, M. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2014**, *16*, 26500.
- [37] Lei, L.; Mehmood, F.; Lee, S.; Greeley, J.; Lee, B.; Seifert, S.; Winans, R. E.; Elam, J. W.; Meyer, R. J.; Redfern, P. C.; Teschner, D.; Schlögl, R.; Pellin, M. J.; Curtiss, L. A.; Vajda, S. *Science* **2010**, *328*, 224.
- [38] Boronat, M.; Leyva-Pérez, A.; Corma A. *Acc. Chem. Res.* **2014**, *47*, 834

- [39] Liu, Y.; Tsunoyama, H.; Akita, T.; Xie, S.; Tsukuda, T. *ACS Catal.* **2011**, *1*, 2.
- [40] Corma, A.; Concepción, P.; Boronat, M.; Sabater, M. J.; Navas, J.; Yacaman, M. J.; Larios, E.; Posadas, A.; López-Quintela, M. A.; Buceta, D.; Mendoza, E.; Guilera, G.; Mayoral, A. *Nat. Chem.* **2013**, *5*, 775.
- [41] Oliver-Meseguer, J.; Leyva-Pérez, A.; Corma, A. *ChemCatChem* **2013**, *5*, 3509.
- [42] Leyva-Pérez, A.; Oliver-Meseguer, J.; Rubio-Marqués, P.; Corma, A. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 11554.

Capítulo 2

Objetivos

El objetivo general de la presente Tesis doctoral se centra en el diseño y síntesis de catalizadores basados en nanopartículas y clústeres metálicos de diferentes tamaños, así como en el estudio de su reactividad en reacciones de hidrogenación selectiva y en la activación del oxígeno molecular, siendo este un aspecto clave en la selectividad en reacciones de oxidación selectiva. Para ello, se llevará a cabo un estudio a nivel fundamental empleando diferentes técnicas espectroscópicas con el fin de determinar y analizar las propiedades químicas de los centros activos del catalizador.

En detalle, los objetivos de la presente Tesis doctoral son:

- ◆ En el capítulo tres se estudiará el efecto promotor del oro (Au) en catalizadores de paladio (Pd) soportados sobre ceria (CeO_2) en reacciones de hidrogenación selectiva, utilizando como reacción test la hidrogenación selectiva de 1,5-ciclooctadieno (1,5COD). Una vez obtenido un catalizador altamente activo y selectivo al alqueno correspondiente, el objetivo será determinar la naturaleza de los centros activos del catalizador, lo cual se llevará a cabo empleando diferentes técnicas de caracterización espectroscópicas (XPS e IR principalmente). Estos resultados se combinarán con los datos de actividad catalítica con el fin de determinar la naturaleza de los centros activos del catalizador, cuya identificación es clave en la optimización y/o diseño de nuevos catalizadores altamente eficientes.

- ◆ Los resultados obtenidos en el capítulo tres dirigieron la investigación hacia el estudio de clústeres metálicos, por lo que en el capítulo cuatro se estudiará la síntesis de clústeres de cobre de atomicidad controlada y en ausencia de ligandos protectores. La síntesis se llevará a cabo mediante un procedimiento electroquímico, permitiendo controlar el tamaño del clúster

en función de la densidad de corriente empleada y de tratamientos postsíntesis.

En este capítulo, además, se profundizará en el estudio de la estabilidad de los clústeres metálicos de cobre en presencia de oxígeno, la capacidad de activación del oxígeno molecular y la posterior reducción del clúster. Estos aspectos son claves en las reacciones de oxidación selectiva, donde la activación del O_2 y la naturaleza de las especies de oxígeno generadas dictan la selectividad del proceso. Dada la alta tendencia del cobre a oxidarse, lo que repercute negativamente en su actividad catalítica, el objetivo de nuestro estudio será tratar de controlar la capacidad de oxidación del cobre ajustando el tamaño de partícula.

- ◆ Para finalizar, en el capítulo cinco se estudiará la actividad catalítica en reacciones de formación de enlaces C–N, C–C, C–O, C–S y C–P, concretamente en la reacción de Goldberg, de los clústeres Cu_5 y Cu_{13} obtenidos por síntesis electroquímica. Los resultados se compararán con los obtenidos a partir de otros catalizadores sintetizados dentro de nuestro grupo de investigación con el fin de definir las especies activas en esta reacción.

Capítulo 3

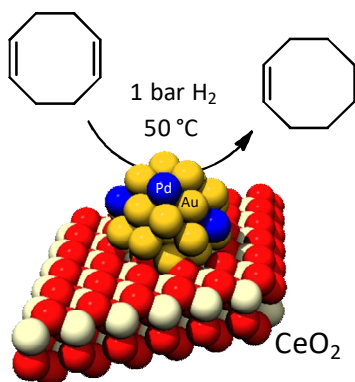
*Efecto promotor del Au en catalizadores
de Pd soportados en CeO₂*

El capítulo correspondiente al estudio y discusión del efecto promotor del Au en catalizadores de Pd soportados en ceria se presenta en forma de artículo científico bajo el título:

A promoting effect of dilution of Pd sites due to gold surface segregation under reaction conditions on supported PdAu catalysts for selective hydrogenation of 1,5-cyclooctadiene.

Patricia Concepción, Saray García, Juan Carlos Hernández-Garrido, Jose Juan Calvino, Avelino Corma.

Reproduced with permission from *Catalysis Today* 259 (2015) 213-221. Copyright 2015 Elsevier.



En este trabajo se muestra la reestructuración observada en los catalizadores bimetalicos PdAu/CeO₂ durante la hidrogenación de 1,5-ciclooctadieno. Como consecuencia de esta se produce una segregación de oro hacia la superficie de los catalizadores, provocando la dilución de los centros superficiales de Pd.

Se observa además que la composición del catalizador influye notablemente en el comportamiento catalítico, y gracias a estudios de X-EDS STEM se puede

determinar que la composición óptima corresponde una relación molar Pd/Au de 0.13.

En lo referente al comportamiento catalítico en la hidrogenación de 1,5-ciclooctadieno, el catalizador bimetalico PdAu/CeO₂ muestra resultados destacables frente al catalizador Pd/CeO₂ no modificado con un promotor, exhibiendo velocidades iniciales de reacción de $11.2 \cdot 10^{-5}$ mol/g·s y $1.7 \cdot 10^{-5}$ mol/g·s respectivamente. Supera incluso al catalizador empleado convencionalmente para la hidrogenación catalítica, Pd/TiO₂, para el que se observa una velocidad inicial de $7.5 \cdot 10^{-5}$ mol/g·s.

Tras una caracterización completa de los catalizadores antes y después de reacción, y dado que estos revelan que los centros activos se generan en condiciones de reacción, será necesario realizar una caracterización exhaustiva de los catalizadores tras detener la reacción a tiempos de reacción específicos.

3.1. Introduction

A rational way to design solid catalysts will go through the fundamental understanding of the generation of the catalytic active sites and their interaction with reactant and products under reaction conditions. For achieving that, catalysts are many times characterized before being subjected to the reaction and the obtained results are correlated with catalytic activity and selectivity. Following that methodology it is sometimes difficult to establish good structure-reactivity correlations since, as has been reported, structural and chemical modifications of the catalysts can occur under reaction conditions.¹⁻⁴ Moreover these changes could in certain cases affect only the catalyst surface.⁵ Therefore, knowledge of the catalyst under reaction conditions (operando spectroscopy) or at least as close as possible to reaction conditions, becomes very important. From the point of view of catalyst characterization techniques, X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) is a very powerful spectroscopic tool which gives chemical information from the 6-9 nm outermost surface layers, while infrared spectroscopy (FTIR) of adsorbed molecule, gives specific information about the interaction of molecules with active sites located at the external catalyst surface. Thus, the combination of both spectroscopies will be helpful for better understanding the catalytic behavior at the surface of solids.

In the case of catalysts based on metal nanoparticles, several parameters like particle size and morphology, metal-support interactions, chemical composition i.e. oxidation states, presence of promoters, etc. are of paramount importance for catalysis.⁶⁻⁹ Moreover, the addition of a second metal to produce bimetallic nanoparticles, has opened more possibilities for engineering catalysts with enhanced activity and selectivity. Important technological areas, including catalytic reforming,¹⁰ pollution control, alcohol oxidation,¹¹⁻¹³ selective

hydrogenation,^{8,14-16} electro-catalysis in fuel cells,¹⁷ among others, are based on bimetallic systems. It has been reported that the synthesis method can direct the formation of bimetallic materials with different final structures like core-shell or alloy formation with markedly different catalytic behavior.^{1,18} In the case of bimetallic materials, and even more so when the size of the material is in the range of the nanometer scale, structural and compositional changes can produce large differences in the catalytic behavior of the nanoparticles. If this is so, one should take into account that metal surface composition and size and shape of those bimetallic catalysts can change during the reaction, being the final catalyst different from the starting one.

In the present study we will show that modifications in the structure of monometallic Pd and Au and bimetallic AuPd catalysts occur during the hydrogenation of 1,5-cyclooctadiene, with an impact on the catalytic activity. This has been found by stopping the reaction during the catalytic process and following the possible change by XPS, HRTEM and FTIR spectroscopic characterization.

The selective hydrogenation of dialkenes and/or alkynes to monoalkenes, continues to attract attention due to practical importance and fundamental interest.^{16,19,20} While Pd exhibits the highest activity towards alkenes in dialkenes or alkynes hydrogenations, the selectivity towards monoalkenes with Pd significantly decreases when working at high conversions of dialkenes or alkynes.²⁰ Thus, considerable attention has been paid to factors which can improve the selectivity of Pd catalysts for the above hydrogenation reactions. The reaction selectivity during dialkenes hydrogenation to alkenes is determined by the rates of alkene desorption and hydrogenation. Taking into account that the interaction of adsorbed molecules depends on the morphology of the surface i.e. the coordination number of the surface atoms, which depends

among others, on the metal particle size, addition of other metals, etc., metal particle size effects^{21,22} as well as the addition of other metals to Pd^{16,23,24} have been studied as one way to improve its catalytic performance. Among bimetallic Pd catalysts, the PdAu system has been extensively investigated for selective hydrogenations^{16,19,20,23-26} as well as for oxidation reactions.^{11,18,27,28} The enhanced catalytic behavior observed in the bimetallic AuPd system has usually been explained due to formation of a core/shell structure,^{29,30} alloy formation,^{24,31,32} selective poisoning of the Pd surface^{16,33,34} and changes in metal dispersion and morphology of the particle.²⁶ On the other hand, the impact of metal-support interactions on the catalytic behavior of supported metal particles is well known for several processes. In this sense, ceria has been reported as a very active support for oxidation as well as for hydrogenation reactions.³⁵⁻³⁷ Interestingly, very few studies³⁸ have been reported for the hydrogenation of cycloalkenes or dialkenes using ceria supported catalysts, therefore our interest has been driven on this reaction, as a test reaction for studying monometallic and bimetallic AuPd/CeO₂ catalysts.

3.2. Experimental

3.2.1. Catalyst preparation

TiO₂ was a commercial sample (Degussa P25, mainly anatase). Nanocrystalline CeO₂ was prepared by thermolysis of an acidified Ce(NO₃)₄ solution followed by redispersion.³⁶ The dispersion was purified and concentrated using an ultra-filtration cell equipped with a 3KD membrane. The purification was monitored by the residual acidity of the dispersion, determined by an acid titration of the supernatant after ultra-centrifugation at 50000 rpm for 6 h. 0.36 wt% Au was deposited on the nanoparticulated cerium oxide by the following procedure:

Nanocrystalline CeO₂ powders (2 g) were added into an HAuCl₄ aqueous solution (Aldrich, 99.9%) whose pH was fixed at 7.7 by addition of a 0.2 M NaOH solution. The mixture was stirred for 12 h, statically aged for 6 h and then washed with deionized water, filtered and dried at 120 °C in air for 12 h. Samples of 0.1 and 0.24wt% Pd supported on CeO₂ and 0.13 and 0.23wt% Pd supported on TiO₂ were prepared by a deposition-precipitation method by mixing CeO₂ or TiO₂ powders with appropriate amounts of aqueous solutions of Pd(NO₃)₂·xH₂O (Aldrich, 99.9%) at a fixed pH (7.6 ± 0.3) adjusted with 0.35wt% NH₄OH solution. The mixtures were stirred for 12 h and statically aged for 6 h. Then they were washed with deionized water, filtered and dried at 120 °C in air for 12 h.

A series of PdAu/CeO₂ catalysts with of 0.2, 0.17, 0.10 and 0.05wt% of Pd loading and 0.36wt% Au were prepared by the deposition-precipitation method of Au/CeO₂ with Pd(NO₃)₂. Typically, the air dried Au/CeO₂ sample was added to an aqueous solutions of Pd(NO₃)₂ at a fixed pH (7.6 ± 0.3), adjusted with 0.35wt% NH₄OH. The mixture was stirred for 12 h and statically aged for 6 h. The samples were then washed, filtered, and dried at 120 °C for 12 h. The above samples dried in air at 120 °C for 12 h, are referred to as-prepared samples and labeled as X%Pd-Y%AuCe, where X,Y represent the weight percent of each element as determined by ICP. The H₂ pre-reduced sample was obtained by further treatment of the air dried sample in flowing H₂ at 200 °C for 2 h. Once reduced, the samples were kept under N₂ atmosphere until further use in catalytic tests or spectroscopic characterization techniques. On the other hand, the as prepared PdAu/CeO₂ samples were studied immediately after preparation.

3.2.2. Catalyst characterization

Gold and Palladium loadings were determined by inductively coupled plasma atomic emission spectroscopy (ICP-AES).

X-ray photoelectron spectra of the catalysts were recorded with a SPECS spectrometer equipped with a Phoibos 150MCD multichannel analyzer, using MgK α (1253.6 eV) irradiation. The spectra were recorded with an X-ray power of 50 mW in order to avoid fotoreduction of the gold species. The residual pressure in the analytical chamber was maintained below 10⁻⁹ mbar during data acquisition. The binding energies of Au 4f and Pd 3d were corrected for surface charging by referencing them to the energy of Ce3d_{5/2} v1 peak of the ceria support set at 882.178 eV in case of CeO₂ supported samples and to the Ti2p_{3/2} XPS peak set at 458.5 eV in case of TiO₂ supported samples. Peak intensities have been calculated after nonlinear Shirley-type background subtraction and corrected by the transmission function of the spectrometer. CasaXPS software has been used for spectra deconvolution.

FTIR spectra have been collected with a FTS-40A BioRad spectrometer equipped with a DTGS detector (4 cm⁻¹ resolution, 32 scans). An IR cell allowing in situ treatments under controlled atmospheres and temperatures from -176 °C to 500 °C has been connected to a vacuum system with gas dosing facility. Self-supporting pellets (ca. 10 mg cm⁻²) were prepared from the sample powders and treated at 50 °C under dynamic vacuum (10⁻⁴ mbar). After activation, the samples were cooled down to -176 °C followed by CO dosing at increasing pressures (0.4-8.5 mbar) and the IR spectrum recorded after each dosage.

Electron microscopy studies (HRTEM, HAADF-STEM, XEDS-STEM) were performed in a JEOL2010F microscope. The structural resolution in HRTEM mode of this microscope is 0.19 nm. The crystallographic information in HRTEM images was analyzed from Digital Diffraction Patterns calculated from selected regions. Local, subnanometer scale, chemical analysis of the catalysts was done by recording X-EDS spectra using an electron probe with a 0.5 nm diameter.

XPS, Electron Microscopy and FTIR studies have also been done on samples after catalytic performance. For that purpose, the reaction has been stopped at specified times, the reactant mixture removed and analyzed by GC and the catalysts recovered by filtration followed by drying in vacuum and keeping in a N₂ atmosphere until use in characterization studies.

3.2.3. Selective hydrogenation of 1,5-cyclooctadiene

The liquid phase hydrogenation of 1,5-cyclooctadiene (COD) was carried out in a reinforced glass batch reactor (2.5 mL, SUPELCO) closed with a Teflon septum and equipped with a pressure gauge and a side arm with an on-off lock. A micro-syringe can be allowed to inject and withdraw liquid or gas through the lock. Typically, the reactor with 7 mg (80-120 mesh) of the catalyst and 56.1 mg (0.5 mmol) 1,5-cyclooctadiene in n-octane (1.0 mL) was purged with hydrogen for 3 times and then hydrogen was introduced up to 10 bar. The reaction was assumed to start when the reactor was introduced into the oil bath at 50 °C and vigorously stirred (ca. 1000 rpm). At a desired reaction time, 20 µL samples were taken through the micro-syringe and analyzed with a HP gas chromatograph equipped with a FID and a Carbowax 20M capillary column. The mole calibration factors of n-cyclooctane ($f_{\text{COA}} = 1.00$), cyclooctene

($f_{\text{COE}} = 0.98$), 1,3-cyclooctadiene ($f_{1,3\text{COD}} = 0.77$) and 1,5-cyclooctadiene ($f_{\text{COD}} = 0.77$) were determined by standard solution of these components. Isomerization of 1,5-cyclooctadiene to 1,3-cyclooctadiene is observed as a primary product on all catalysts.

3.3. Results and discussion

3.3.1. Pd/CeO₂ catalysts

The as prepared Pd/CeO₂ samples show no catalytic activity for the hydrogenation of COD, in opposite to Pd/TiO₂ samples which give conversions close to 100% at the same Pd loading (Figure 3.1A).

XPS characterization of the samples prior to catalytic test (Table 3.1) shows in both cases the presence of Pd²⁺ (BE 337-336 eV)^{39,40} making then difficult to explain their different catalytic behavior from the analysis of the fresh catalysts. However, when the samples were analyzed by XPS after stopping the reaction at specific reaction times, clear differences can be observed between the two samples. Pd⁰ (BE 334.5 eV)^{39,40} is detected in the PdTiO₂, while only Pd²⁺ was found in the PdCeO₂ samples even after 160 min reaction time. These results would be consistent with the high potential of CeO₂ to stabilize cationic species and could help to explain the catalytic behavior displayed in Figure 3.1A by assuming Pd⁰ sites, generated under reaction conditions, as the catalytic active sites for the hydrogenation of COD.

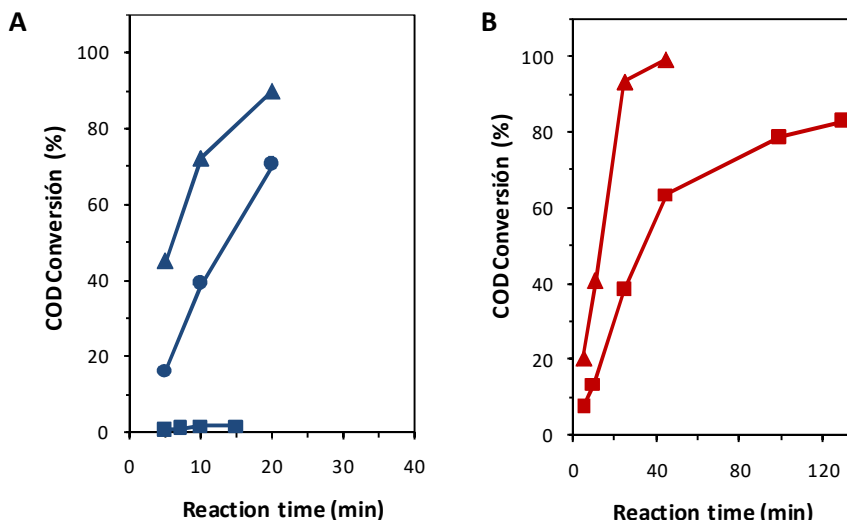


Figure 3.1. (A) COD conversion versus reaction time on 0.1PdCe (■), 0.13PdTi (●) and 0.24PdTi (▲) samples. (B) COD conversion versus reaction time on ex situ reduced samples: 0.1PdCe-H₂ (■) and 0.24 PdCe-H₂ (▲) samples.

Since the lack of activity observed with PdCeO₂ samples could be related, in a first approximation, to the absence of reduced Pd species, one could then increase the amount of reduced Pd species, and therefore their catalytic activity, by reducing the samples in H₂. Ex situ reduction at 200 °C in H₂ leads to the formation of Pd⁰ in PdCeO₂, as confirmed by XPS analysis (Table 3.1) and consequently to an increase in the hydrogenation activity (Figure 3.1B). However when compared with Pd/TiO₂, at the same Pd loading (0.1wt%), the reaction rate of the reduced 0.1PdCe-H₂ sample ($1.7 \cdot 10^{-5}$ mol/g·s) is still lower than the value observed with the 0.13PdTi sample ($4.4 \cdot 10^{-5}$ mol/g·s) or 0.13PdTi-H₂ sample ($7.5 \cdot 10^{-5}$ mol/g·s).

Table 3.1. XPS data of as prepared and ex situ reduced Pd/CeO₂ and Pd/TiO₂ samples, before and after stopping the reaction at specific reaction times.

Sample	Pd (wt%) ^a	Pd/(Me + O) ^b	Before catalytic test			After catalytic test			t (min)	%C ^c
			Pd/(Me + O) ^b	Pd ²⁺ (%) ^d	Pd ⁰ (%) ^d	Pd/(Me + O) ^b	Pd ²⁺ (%) ^d	Pd ⁰ (%) ^d		
0.1PdCe	0.096	0.0005	0.001	337.2 (100)	-	n. d.	n. d.		n. d.	
0.24PdCe	0.24	0.0013	0.0026	337.2 (100)	-	0.0076	337.8 (100)	-	160	1.03
0.13PdT	0.13	0.0003	0.0005	336.0 (100)	-	n. d.	n. d.		n. d.	
0.23PdT	0.23	0.0005	0.0013	336.0 (100)	-	0.0013	336.5 (61.7)	334.5 (38.3)	50	97.0
0.1PdCe-H ₂	0.096	0.0005	0.001	337.5 (61.4)	334.9 (38.6)	0.0015	337.0 (59.4)	334.7 (40.6)	130	65.0
0.24PdCe-H ₂	0.24	0.0013	0.0026	n. d.		0.0048	337.0 (38.1)	334.3 (61.9)	11	44.83
0.13PdT-H ₂	0.13	0.0003	0.0005	337.0 (61.4)	333.6 (38.6)	0.0008	336.6 (61.2)	334.2 (38.8)	10	35.24

^aPd weight percent determined by ICP

^bSurface composition (atomic ratio) determined by ICP; Me = Ti or Ce

^cSurface composition (atomic ratio) determined by XPS; Me = Ti or Ce

^dBE (eV) of each oxidation state. Values in brackets represent the atomic percent of each oxidation state determined by XPS

^eConversion of COD (%C) at reaction time (t) at which the sample has been characterised

Thus, the different catalytic activity of Pd/CeO₂ and Pd/TiO₂ samples cannot be simply explained by a difference in the amount of Pd⁰ species under reaction conditions (see Table 3.1), but other factors like metal morphology, size and shape, may also play a role, being those under investigation. The selectivity to products differs slightly in the 0.13PdTi versus 0.1PdCe sample (Figure 3.S1 in supplementary information). In particular, the selectivity to isomerization product (1,3-cyclooctadiene) is lower in the PdTi sample while their selectivity to cyclooctane is higher. In accordance with the above reported differences in activity, the differences in selectivity agree with the postulated morphological factors. As the activity and selectivity of Pd can be modified by introduction of promoters, we have explored this possibility here by synthesizing bimetallic PdAu materials.

3.3.2. PdAu/CeO₂ catalysts:

An air dried Au/CeO₂ (0.36wt%Au) sample was impregnated with different Pd loadings (0.05-2wt%) within a molar ratio Pd/Au of 0.25-1. XPS data of the as prepared samples (Table 3.2) show the presence of Au⁰ (84-83.6 eV) and Au⁺(85.6 eV)^{36,41} in both Au/CeO₂ and PdAu/CeO₂ samples. Meanwhile Pd²⁺ and Pd⁰ are both present in the as prepared PdAu/CeO₂ samples, while only Pd²⁺ was detected in Pd/CeO₂ (see Table 3.1). Thus, the presence of Au seems to favor the reduction of Pd²⁺ to Pd⁰ even during sample impregnation/drying. On the other hand, the Pd/Au molar ratio determined by XPS increases (except in the 0.2Pd-0.36AuCe sample) when increasing the Pd loading, as expected according to the preparation method in which Pd is added on the previously prepared Au/CeO₂ sample.

Table 3.2. XPS data of as prepared and ex situ reduced Pd-Au/CeO₂ samples before catalytic test.

Sample	Pd/Au ^a	Pd/Au ^b	Pd 3d5/2 ^c		Au4f7/2 ^c		
			Pd ²⁺ (%)	Pd ⁰ (%)	Au ⁰ (%)	Au ⁺ (%)	Au ³⁺ (%)
0.00Pd-0.36AuCe	0	0	-	-	84.1 (76.1)	85.6 (23.8)	-
0.05Pd-0.36AuCe	0.25	1.28	337.4 (100)	-	83.8 (83.0)	85.2 (17.0)	-
0.10Pd-0.36AuCe	0.5	3.5	337.3 (85.7)	334.7 (14.3)	83.6 (67.6)	85.8 (34.2)	-
0.17Pd-0.36AuCe	0.87	7.77	337.4 (88.2)	335.3 (11.8)	83.6 (67.6)	85.8 (32.4)	-
0.20Pd-0.36AuCe	1	5.8	n. d.		n. d.		
0.05Pd-0.36AuCe-H ₂	0.25	4	336.5 (64.5)	334.0 (35.5)	83.1 (100)	-	-
0.10Pd-0.36AuCe-H ₂	0.5	7.4	337.0 (53.3)	335.2 (46.7)	83.3 (100)	-	-
0.17Pd-0.36AuCe-H ₂	0.87	3.16	337.2 (47.7)	335.2 (52.3)	83.2 (100)	-	-
0.20Pd-0.36AuCe-H ₂	1	8.1	337.0 (74.2)	334.8 (25.8)	83.5 (100)	-	-

^aSurface composition (atomic ratio) determined by ICP

^bSurface composition (atomic ratio) determined by XPS

^cBE (eV) of each oxidation state. Values in brackets represent the atomic percent of each oxidation state determined by XPS

Ex situ reduction of the bimetallic samples in H₂ at 200 °C increased the amount of Pd⁰ species, and reduced all Au species to Au⁰ (Table 3.2). A change in the Pd/Au metal surface composition is also observed by XPS, pointing to a re-dispersion of both metals during H₂ reduction. However no clear trend is observed in the surface distribution of both metals (Pd/Au ratio) during reduction conditions, with the metal loading. In the XPS core level binding energy (BE) the 84.1 eV of metallic gold, observed in the Pd free Au/CeO₂ sample, shifts to lower BE in the presence of Pd, 83.6 ± 0.2 eV in the as prepared samples and to 83.2 ± 0.2 eV in the reduced ones. This shift could be related to particle size effects or to an electronic interaction between Pd-Au. In the case of palladium, Pd⁰ BE between 334.5 and 335.5 eV are observed in the as prepared as well as in reduced samples, however the different Pd BE are not clearly associated to the presence of gold or to the reduction treatment. Thus, according to the XPS results no clear evidence about the presence of any Au-Pd particle interaction or alloy formation can be deduced.

The catalytic activity of the Au/CeO₂ catalyst for the hydrogenation of COD is very low, even after H₂ reduction at 200 °C (8% conversion at 160 min). As prepared PdAu/CeO₂ samples show also low activity. However activity increases drastically after ex situ reduction in H₂ (Figure 3.2), being this activity higher than on reduced Pd/CeO₂ samples and even higher than on the reduced Pd/TiO₂ samples (at the same Pd loading (0.1wt%)), with initial reaction rates of 11.2·10⁻⁵ mol/g.s for the 0.1Pd-0.36AuCe-H₂ sample.

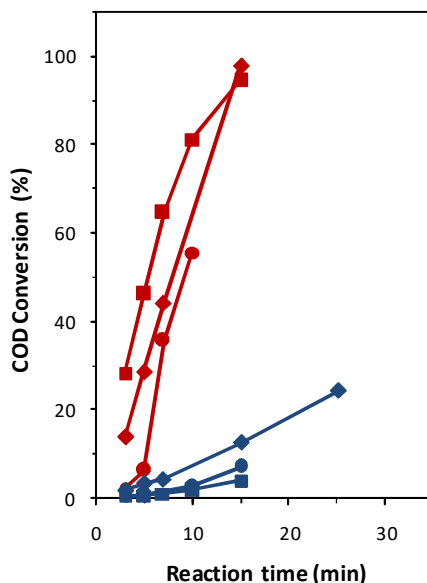


Figure 3.2. COD conversion versus reaction time on as prepared (blue symbols) and ex situ reduced (red symbols) 0.05Pd-0.36AuCe (●, ●) 0.1Pd-0.36AuCe (■, ■) and 0.17Pd-0.36AuCe (◆, ◆) samples.

Moreover the initial reaction rate of reduced PdAu/CeO₂ samples follows a volcano type curve when plotted versus the nominal Pd loading (i.e Pd/Au molar ratio), with a maximum at a Pd/Au molar ratio of 0.5 (Figure 3.3).

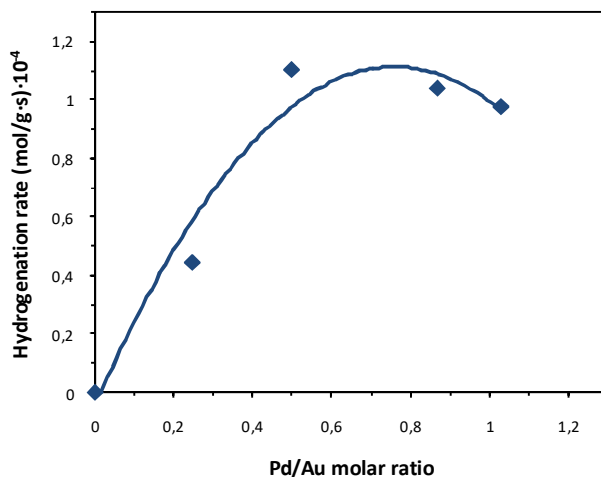


Figure 3.3. Variation of the reaction rate in reduced PdAu/CeO₂ samples versus the Pd/Au molar ratio determined by ICP.

The selectivity to isomerization and hydrogenation products changes also with catalyst composition (Figure 3.S2 in supplementary information). Specifically the selectivity toward isomerization is lower in all PdAu/CeO₂ samples versus the un-promoted PdCe sample. Interestingly the lowest 1,3-cyclooctadiene selectivity is observed on the most active catalysts (i.e with a Pd/Au molar ratio of 0.5), while the selectivity to cyclooctane is higher on this sample. In order to understand the promoting effect of gold on the catalytic activity observed with AuPd/CeO₂ bimetallic catalysts, and taking into account the results presented in the first part of this work which showed that the catalysts underwent dramatic changes under reaction conditions, characterization of the samples has been performed after stopping the reaction at specific reaction times.

Table 3.3. XPS data of as prepared and ex situ reduced Pd-Au/CeO₂ samples after stopping the reaction at specific reaction times.^a

Sample	t (min)	C(%) ^a	Pd/Au ^b	Pd 3d5/2 ^c		Au4f7/2 ^c		
				Pd ²⁺ (%)	Pd ⁰ (%)	Au ⁰ (%)	Au ⁺ (%)	Au ³⁺ (%)
0.05Pd-0.36AuCe	15	7.13	2.4	337.4 (45.1)	334.3 (54.9)	83.9 (77.6)	85.6 (22.4)	-
0.10Pd-0.36AuCe	15	3.91	3.0	337.2 (47.9)	334.7 (52.1)	83.8 (57.1)	85.6 (42.9)	-
0.17Pd-0.36AuCe	n. d.		n. d.	n. d.		n. d.		
0.20Pd-0.36AuCe	n. d.		n. d.	n. d.		n. d.		
0.05Pd-0.36AuCe-H ₂	15	54.04	2.2	336.8 (42.1)	334.6 (57.9)	84.0 (68.6)	-	86.0 (31.4)
0.10Pd-0.36AuCe-H ₂	15	94.55	2.57	337.6 (27.8)	335.0 (72.2)	84.2 (67.8)	-	86.5 (32.2)
0.17Pd-0.36AuCe-H ₂	7	39.2	2.23	337.2 (28.5)	334.7 (71.5)	83.3 (55.5)	-	86.1 (44.5)
0.20Pd-0.36AuCe-H ₂	7	55.35	2.4	337.5 (41.7)	334.8 (58.3)	83.8 (77.9)	-	86.1 (22.1)

^aConversion of COD (C) at reaction time (t) at which the sample has been characterised

^bSurface composition (atomic ratio) determined by XPS

^cBE (eV) of each oxidation state. Values in brackets represent the atomic percent of each oxidation state determined by XPS

From those data, we can conclude that under reaction conditions, and according to XPS results, a modification of the oxidation state of the metal surface sites and a surface restructuring of the AuPd/CeO₂ catalysts is observed (see Table 3.3, Figure 3.S3a,b and Figure 3.S5a,b in supplementary information). The amount of Pd⁰ species increases in both the as prepared and ex situ reduced samples, to around 53% and 70% respectively, due to the in situ reduction of Pd²⁺ ions under reaction conditions. On the other hand, a gold surface segregation has been observed after reaction, being more evident on the reduced samples, giving a Pd/Au molar ratio of ~ 2.5 in all cases. This agrees with the much lower surface energy of Au versus Pd,⁴² favoring surface enrichment by Au. However the different catalytic behavior shown in Figure 3.2 for the as prepared and ex situ reduced samples, cannot be explained according to the XPS data, as both samples show similar XPS results once exposed to reaction conditions. Therefore further characterization work was required for explaining the reactivity behavior. Since different morphology of the exposed metal particle, such as crystallographic phases, coordination number of the surface atoms, particle size effects, etc. has been reported to influence the catalytic behavior of Pd samples in selective hydrogenation reactions, electron microscopy studies as well as IR studies of CO adsorption as probe molecule have been performed on the as prepared and ex situ reduced 0.1Pd-0.36AuCe sample after stopping the reaction at 15 min. Both techniques are very suitable for analyzing particle size and morphology and determining surface properties.

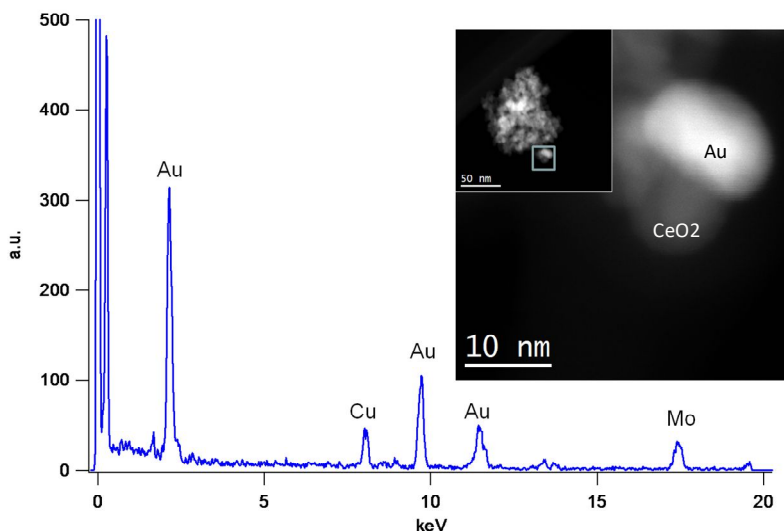


Figure 3.4. HAADF-STEM of the as prepared 0.1Pd-0.36AuCe sample after 15 min reaction time. The XEDS spectrum was recorded on the large crystallite shown as enlargement. Copper and molybdenum signals arise from the specimen holder and the coated Mo-grids used, respectively.

Electron microscopy results show the presence of both large and very small Au nanocrystals in the as prepared 0.1Pd-0.36AuCe sample (non-active sample) after stopping the reaction at 15 min reaction time. Data included in Figure 3.4 illustrate the case of the large Au nanoparticles. The X-EDS spectrum recorded from this large, very high intensity area confirms that it corresponds to Au. Likewise, the combination of HRTEM and XEDS results recorded on the same areas of the catalyst also suggest the occurrence of very small gold nanocrystals. Thus, Figure 3.5 shows a HRTEM image in which a CeO₂ nanoparticle is unambiguously identified from the spots observed in the corresponding DDP (shown as inset).

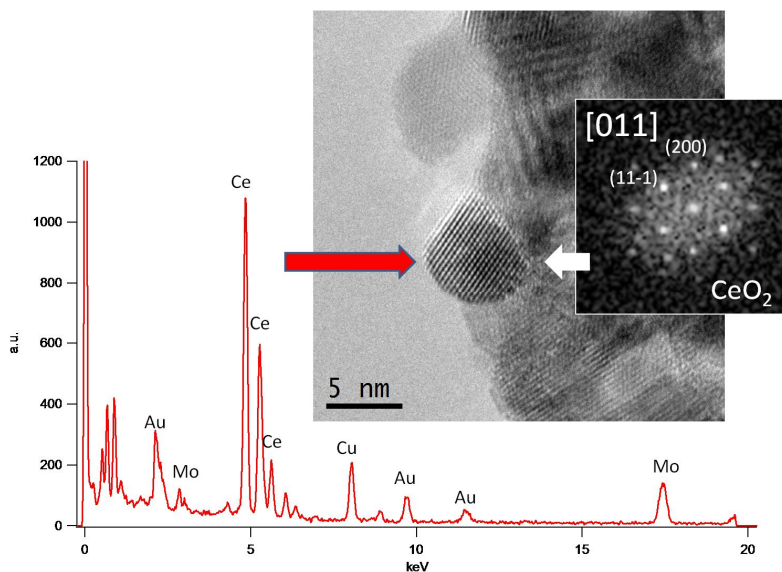


Figure 3.5. HRTEM image of the as prepared 0.1Pd-0.36AuCe sample after 15 min reaction time. The DDP inset confirms the cubic fluorite-like phase for CeO₂.

The X-EDS spectrum recorded from the same crystallite, using a 0.5 nm probe in STEM mode, shows Au in addition to Ce and O peaks. Since no gold particle is clearly visible in the analyzed area, we must conclude that gold must be present in that area in a very highly dispersed state. Image simulation data⁴³ indicate that the detection limit in HRTEM images of metal nanoparticles supported on ceria is roughly below 1 nm. Small patches of material with diameter below 1 nm have been also detected by HRTEM on the border of the CeO₂ nanocrystals which suggest the occurrence of subnanometer-sized Au nanocrystals (Figure 3.S7 in supplementary information). Pd particles could not be observed in the images of the as-prepared catalyst. Likewise, X-EDS from large regions in this catalyst did not show the presence of Pd peaks, this suggesting that probably Pd is in the form of larger crystallites, statistically hard to find due to the very low Pd content. Particle size distributions could not be obtained in any case due to intrinsic difficulties associated to the combined

effects of very small metal loadings, the nanocrystalline nature of the support which results in a huge number of crystal overlaps and the heavy atomic number of Ce.

IR spectra of CO adsorption performed on the as prepared 0.1Pd-0.36AuCe sample after stopping the reaction at 15 min reaction time (Figure 3.6A) shows the presence of an IR band at 2127 cm⁻¹ which should be related to Pd^{δ+} or Au^{δ+}(oxo) species,⁴⁴ and an IR band at 2098 cm⁻¹ ascribed to unsaturated surface sites, probably associated to the small Au particles detected by HRTEM.⁴⁴ While the 2098 cm⁻¹ IR band could also be related to unsaturated sites associated to Pd(100) surface,⁴⁵⁻⁴⁸ HRTEM disregard this possibility since larger Pd crystallites (with a higher saturation degree) could be assumed from the HRTEM data.

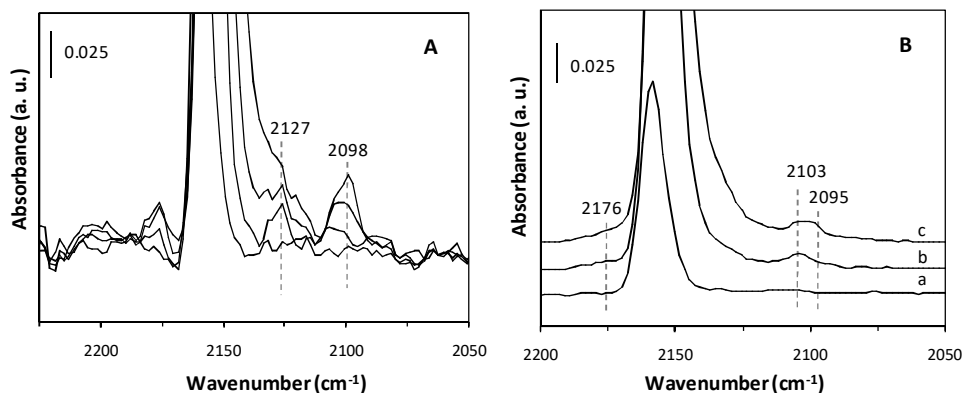


Figure 3.6. (A) FTIR spectra of CO adsorption at -176 °C at increasing CO coverages (0.2-1 mbar) on as prepared 0.1Pd-0.36AuCe sample after 15 min reaction time. (B) FTIR spectra of CO adsorption at -176 °C and 0.2 mbar (a), 0.5 mbar (b) and 1 mbar (c) on ex situ reduced 0.1Pd-0.36AuCe sample, after 15 min reaction time. Large saturated IR band at 2155 cm⁻¹ assigned either to Au⁺, Ce⁴⁺, OH groups⁵¹ or to Pd²⁺ ions.⁴⁷

A different picture is clearly observed in the reduced 0.1Pd-0.36AuCe sample (active sample) after stopping the reaction at 15 min reaction time. In this case, X-EDS spectra analysis of high intensity areas observed in HAADF-STEM images of this catalyst, using a tiny (0.5 nm) electron probe, show the presence of both Au and Pd signals (atomic composition around 88.68%Au, 11.32%Pd, Pd/Au ratio of 0.13), suggesting the coexistence of both metals in the same particle as it can be seen in Figure 3.7.

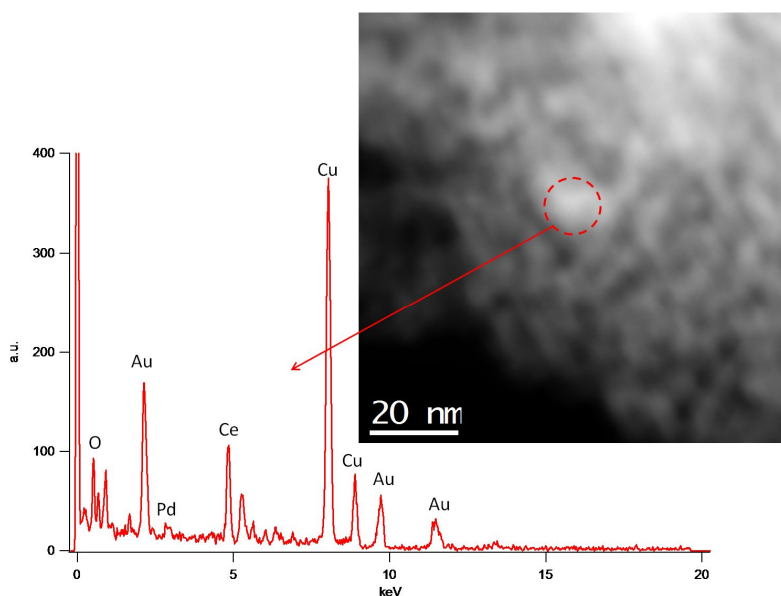


Figure 3.7. HAADF-STEM image and XEDS spectra of the reduced 0.1Pd-0.36AuCe sample after 15 min reaction time.

However confirmation of a PdAu alloy phase by HRTEM was not possible due to the overlap of the image of these small particles with the contrasts coming from a large number of underlying ceria crystallites. DDPs from the HREM images could only be indexed as corresponding to cubic fluorite CeO₂. Smaller particles containing only Pd have also been detected, as it is illustrated by the HAADF-STEM and XEDS-STEM studies summarized in Figure 3.8.

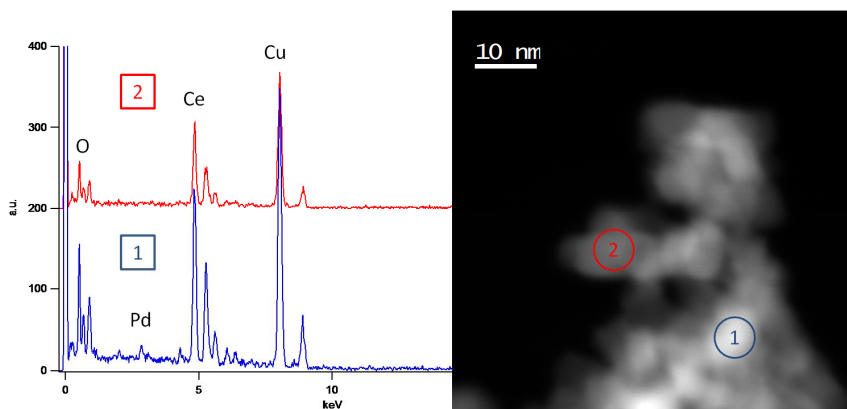


Figure 3.8. HAADF-STEM image and XEDS spectra recorded on different spots of the reduced 0.1Pd-0.36AuCe sample after 15 min reaction time. XEDS spectrum from the region marked as 1 on the image peaks both Ce and Pd signals whereas only Ce peaks are observed in the spectrum obtained from 2.

The surface structure of the reduced 0.1Pd-0.36AuCe sample after stopping the reaction at 15 min reaction time has also been studied by IR spectroscopy of adsorbed CO (Figure 3.6B). IR bands in the 2106-2098 cm⁻¹ region, ascribed to Pd⁰ and Au⁰ low coordinated metal surface sites are observed, while no IR bands due to large crystals (at ~2110 cm⁻¹) are detected. This agrees with HRTEM data where no large Pd crystallites were detected on the reduced samples after catalytic test.

At this point we can say that HRTEM and FTIR-CO results suggest the coexistence of both Au and Pd metals in the same particle, with an Pd/Au atomic composition of 0.13, together with the absence of big crystallites and the stabilization of small Pd particles, after catalytic test in the most active ex situ reduced 0.1Pd-0.36AuCe sample, while they were not observed in the non-active sample. Moreover a strong restructuring of the surface metal species has been observed after reaction conditions, with gold segregation toward the surface, disrupting the Pd crystal surface. In fact, XPS data of the ex situ

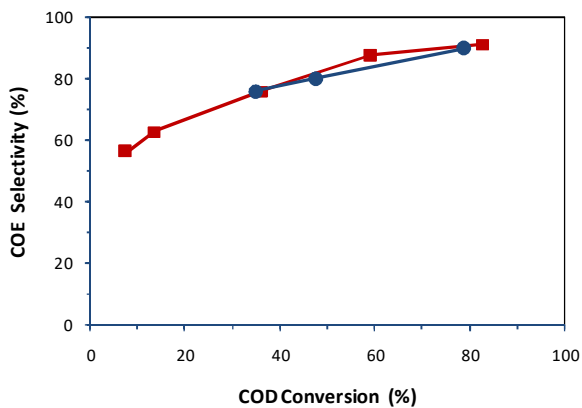
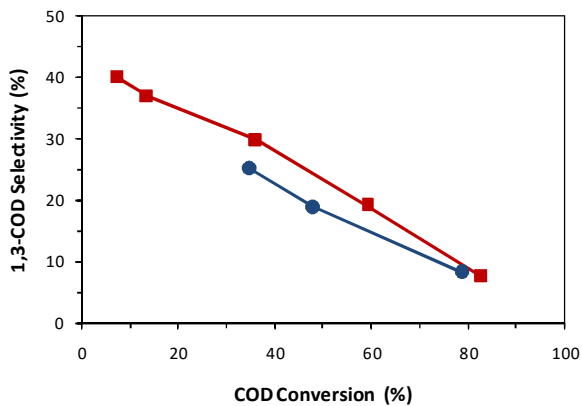
reduced 0.1Pd-0.36AuCe sample shows a decrease in the Pd/Au molar ratio from 7.4 prior to reaction to 2.6 after reaction, pointing to a decrease of Pd on the surface. This agrees with the FTIR studies of CO adsorption where well faceted Pd crystals observed on the ex situ reduced 0.1Pd-0.36AuCe sample before reaction (Figure 3.S8 in supplementary information) are not more detected once the sample has been exposed to reaction conditions. On the other hand, since the catalytic activity shows a volcano type correlation with the Pd/Au molar ratio, the surface composition of the AuPd surface phase should play an important role for catalytic activity. In our case, X-EDS STEM analysis shows a Pd/Au molar ratio of 0.13 for the most active sample. This result implicates isolated Pd surface sites. Moreover the observed drop in the selectivity to isomerization product agrees with the presence of isolated Pd surface sites on the most active sample. However, in detrimental, the selectivity to further hydrogenated product (cyclooctane) increases. This may be related to the different interaction strength of intermediate products on isolated Pd surface sites.⁴⁹ According to Goodman and co-workers,⁵⁰ the promotional role of Au is to generate isolated Pd monomer sites. Thus these authors attributed the enhanced catalytic activity of AuPd catalysts for the acetoxylation of ethylene to vinyl acetate to pairs of Pd monomers.

3.4. Conclusions

Strong restructuring of AuPd/CeO₂ catalysts is observed after reaction conditions, with gold surface segregation favoring dilution of Pd atoms by Au at the surface of the crystallites. In this sense, the promotional role of Au in our catalysts appears to be related to generate isolated Pd sites, which act as catalytic active sites for the selective hydrogenation of 1,5COD. This

conclusion opens new perspectives for the design of more active and selective catalyst, this being the subject of further investigations.

3.5. Supporting Information



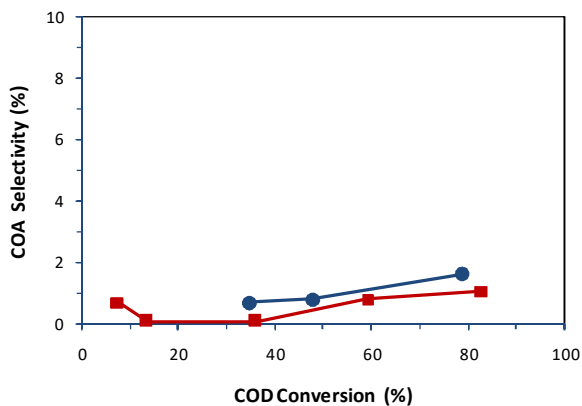
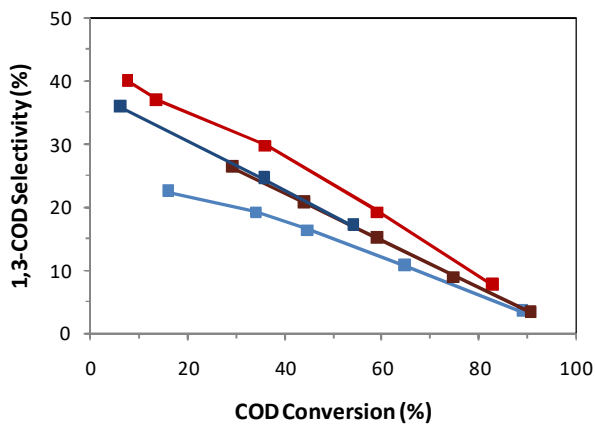


Figure 3.S1. Variation of the selectivity to 1,3-cyclooctadiene (1,3 COE); cyclooctene (COE) and cyclooctane (COA) with COD conversion on 0.13PdTi-H₂ (●) and 0.1PdCe-H₂ (■) samples.



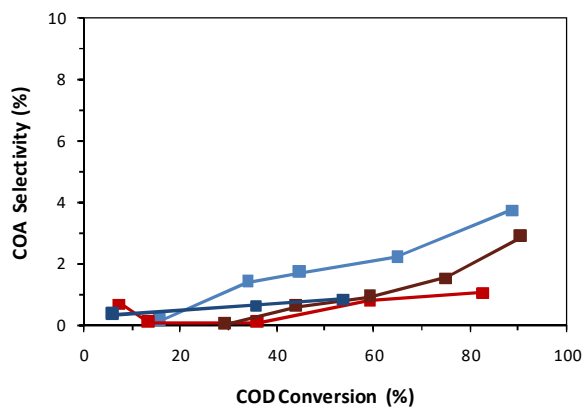
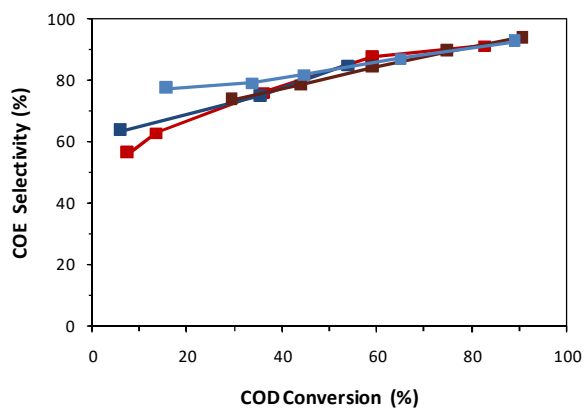


Figure 3.S2. Variation of the selectivity to 1,3-cyclooctadiene (1,3 COE); cyclooctene (COE) and cyclooctane (COA) with COD conversion on 0.1PdCe-H₂ (■); 0.05Pd-0.36AuCe-H₂ (■), 0.1Pd-0.36AuCe-H₂ (■) and 0.17Pd-0.36AuCe-H₂ (■) samples.

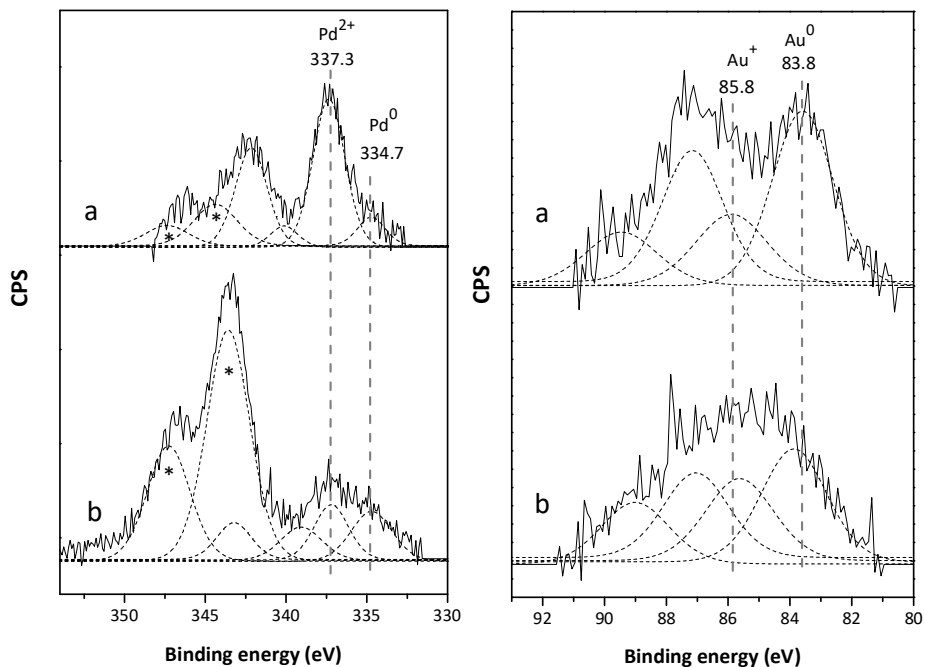


Figure 3.S3. Au4f and Pd3d XPS spectra of the as prepared 0.1Pd-0.36AuCe sample before (a) and after stopping the reaction at 15 min (b). * Ca2p contamination. Spectra after Shirley background subtraction.

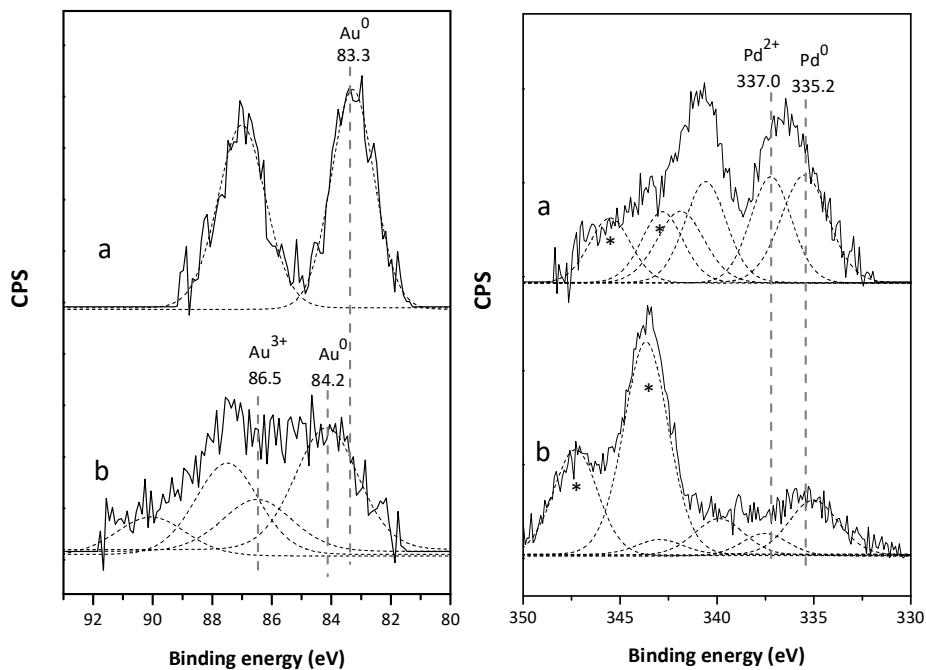


Figure 3.S4. Au4f and Pd3d XPS spectra of the ex situ reduced 0.1Pd-0.36AuCe sample before (a) and after stopping the reaction at 15 min (b). * Ca2p contamination. Spectra after Shirley background subtraction.

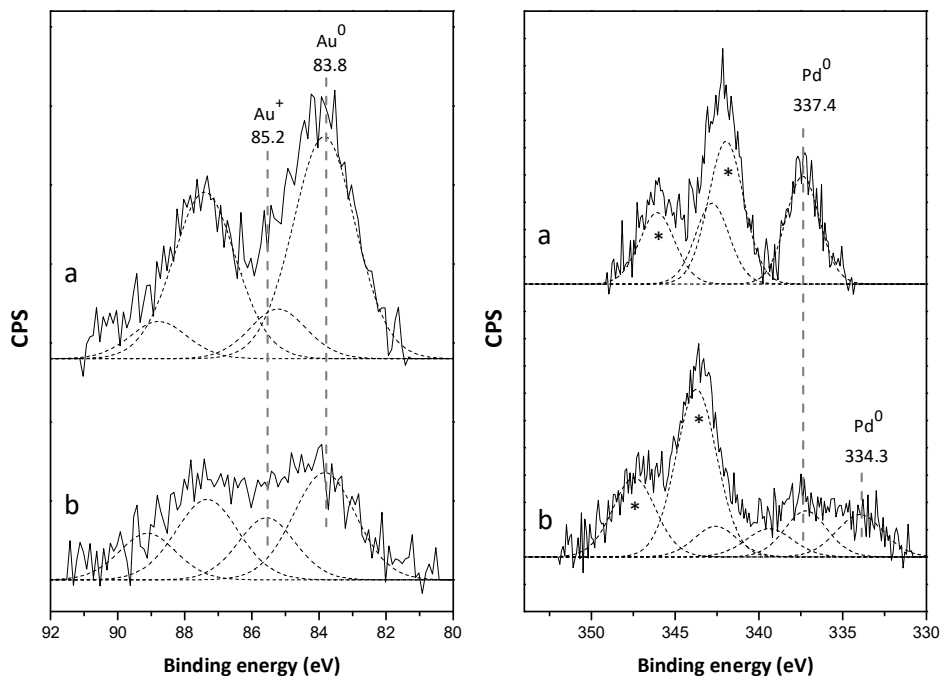


Figure 3.S5. Au4f and Pd3d XPS spectra of the as prepared 0.05Pd-0.36AuCe sample before (a) and after stopping the reaction at 15 min (b). * Ca2p contamination. Spectra after Shirley background subtraction.

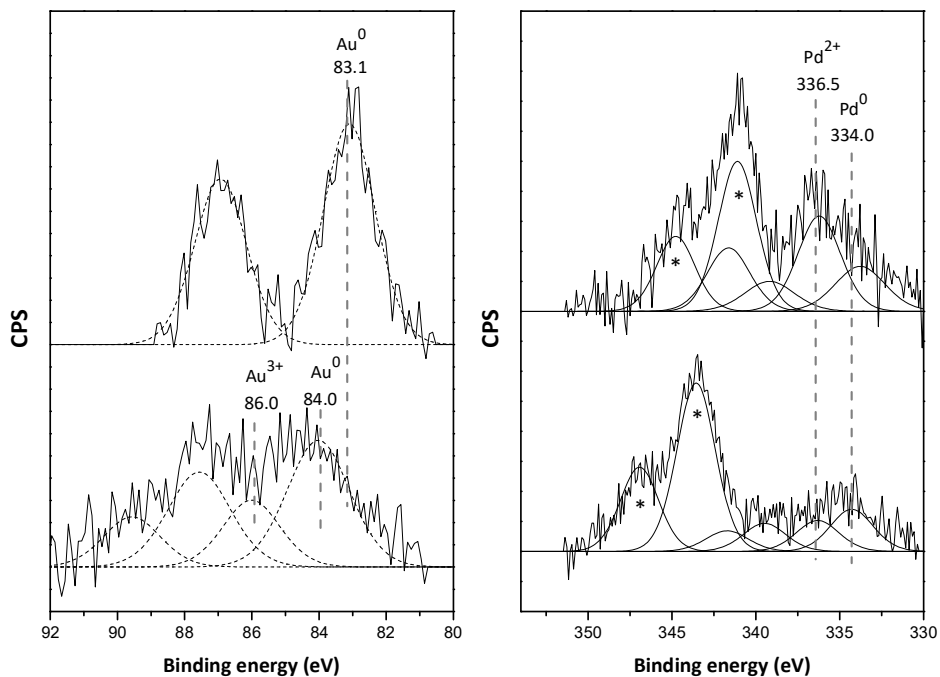


Figure 3.S6. Au4f and Pd3d XPS spectra of the ex situ reduced 0.05Pd-0.36AuCe sample before (a) and after stopping the reaction at 15 min (b). * Ca2p contamination. Spectra after Shirley background subtraction.

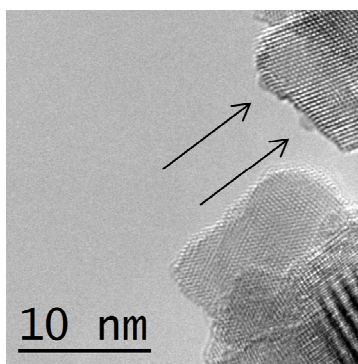


Figure 3.S7. HRTEM image of the as prepared 0.1Pd-0.36AuCe sample after catalytic test.

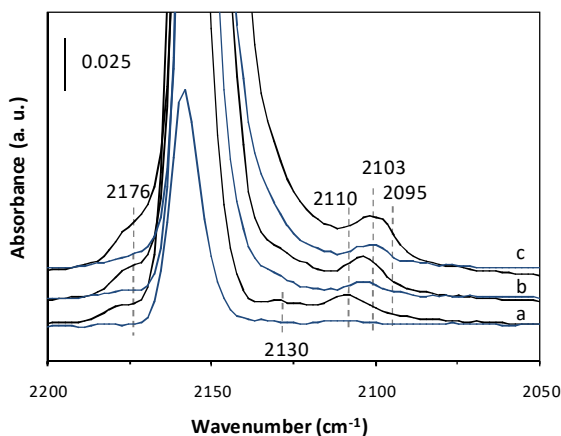


Figure 3.S8. FTIR spectra of CO adsorption at 0.2 mbar (a), 0.5 mbar (b) and 1 mbar (c) on ex situ reduced 0.1Pd-0.36AuCe sample, before (black) and after catalytic test (blue).

The band at 2130 cm⁻¹ is related to Ce³⁺.⁵¹

Pd²⁺, characterized by the IR band at 2176 cm⁻¹, Pd⁰ as well faceted particles (IR band at 2110 cm⁻¹), and Pd⁰ and Au⁰ low coordinated metal surface sites in less dense (100) planes, characterized by the low frequency IR bands in the 2106-2098 cm⁻¹ region,⁴⁴⁻⁴⁸ are observed in reduced sample prior to catalytic test. During catalytic reaction, the IR band associated to Pd²⁺ (2176 cm⁻¹) decreases in intensity and the IR band associated to well faceted Pd crystallites

(2110 cm⁻¹) disappears, while only the IR bands in the 2106-2098 cm⁻¹ region related to Pd⁰ and Au⁰ low coordinated metal surface sites are observed.

3.6. References:

- [1] Alayoglu, S.; Tao, F.; Altoe, V.; Specht, C.; Zhu, Z.; Aksoy, F.; Butcher, D. R.; Renzas, R. J.; Liu, Z.; Somorjai, G. A. *Catal. Lett.* **2011**, *141*, 633.
- [2] Tao, F.; Grass, M. E.; Zhang, Y.; Butcher, D. R.; Renzas, J. R.; Liu, Z.; Chung, J. Y.; Mun, B. S.; Salmeron, M.; Somorjai, G. A. *Science* **2008**, *322*, 932.
- [3] Divins, N. J.; Angurell, I.; Escudero, C.; Pérez-Dieste, V.; Llorca, J. *Science* **2014**, *346*, 620.
- [4] Qadir, K.; Joo, S. H.; Mun, B. S.; Butcher, D. R.; Renzas, J. R.; Aksoy, F.; Liu, Z.; Somorjai, G. A.; Park, J. Y. *NanoLett.* **2012**, *12*, 5761.
- [5] Chueh, W. C.; McDaniel, A. H.; Grass, M. E.; Hao, Y.; Jabeen, N.; Liu, Z.; Haile, S. M.; McCarty, K. F.; Bluhm, H.; El Gabaly, F.; *Chem. Mater.* **2012**, *24*, 1876.
- [6] Pulido, A.; Concepción, P.; Boronat, M.; Corma, A. *J. Catal.* **2012**, *292*, 138.
- [7] Hua, Q.; Cao, T.; Gu, X-K.; Lu, J.; Jiang, Z.; Pan, X.; Luo, L.; Li, W-X.; Huang, W. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 4856.
- [8] Ishida, T.; Kinoshita, N.; Okatsu, H.; Akita, T.; Takei, T.; Haruta, M. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 9265.
- [9] Arrii, S.; Morfin, F.; Renouprez, A. J.; Rousset, J. L. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 1199.

- [10] Huber, G-W.; Shabaker, J. W.; Dumesic, J. A. *Science* **2003**, *300*, 2075.
- [11] Enache, D. I.; Edwards, J. K.; Landon, P.; Solsona-Espriu, B.; Carley, A. F.; Herzing, A. A.; Watanabe, M.; Kiely, C. J.; Knight, D. W.; Hutchings, G. J. *Science* **2006**, *311*, 362.
- [12] Nishimura, S.; Yakita, Y.; Katayama, M.; Higashimine, K.; Ebitani, K. *Catal. Sci. Technol.* **2013**, *3*, 351.
- [13] Kesavan, L.; Tiruvalam, R.; bin Saiman, M. I.; Enache, D. I.; Jenkins, R. L.; Dimitratos, N.; López-Sánchez, J. A.; Taylor, S. H.; Knight, D. W.; Kiely, C.J.; Hutchings, G. J. *Science* **2011**, *331*, 195.
- [14] Huidobro, A.; Sepúlveda-Escribano, A.; Rodríguez-Reinoso, F. *J. Catal.* **2002**, *212*, 94.
- [15] Zhang, Q.; Li, J.; Liu, X.; Zhu, Q. *Appl. Catal. A: Gen.* **2000**, *197*, 221.
- [16] Sárkány, A.; Horváth, A.; Beck, A. *Appl. Catal. A: Gen.* **2002**, *229*, 117.
- [17] Maroun, F.; Ozanam, F.; Magnussen, O. M.; Behm, R. J. *Science* **2001**, *293*, 1811.
- [18] Edwards, J. K.; Solsona, B. E.; Landon, P.; Carley, A. F.; Herzing, A.; Kiely, C. J.; Hutchings, G. J. *J. Catal.* **2005**, *236*, 69.
- [19] Bond, G. C.; Rawle, A. F. *J. Mol. Catal. A.* **1996**, *109*, 261.
- [20] Arnold, H.; Döbert, F.; Gaube, J. *Handbook of Heterogeneous Catalysis*, VCH Weinheim, **1997**, *Vol. 5*, 2165-2186.
- [21] Boitiaux, J. P.; Cosyns, J.; Robert, E. *Appl. Catal.* **1987**, *35*, 193; Boitiaux, J. P.; Cosyns, J.; Vasudevan, S. *Appl. Catal.* **1983**, *6*, 41.
- [22] Cosyns, J. *Catalyse par les Metaux*, CNRS Edition, **1984**, 371-379.
- [23] Miura, H. *Catal. Today* **1996**, *28*, 215.
- [24] Sárkány, A.; Geszti, O.; Sáfrán, G. *Appl. Catal. A* **2008**, *350*, 157.

- [25] Piccolo, L.; Piednoir, A.; Bertolini, J. C. *Surf. Sci.* **2005**, *592*, 169.
- [26] Krauth, A. K.; Bernstein, G. H.; Wolf, E. E. *Catal. Lett.* **1997**, *45*, 177.
- [27] Herzing, A. A.; Carley, A. F.; Edwards, J. K.; Hutchings, G. J.; Kiely, C. J. *Chem. Mater.* **2008**, *20*, 1492.
- [28] Suo, Z.; Ma, C.; Jin, M.; He, T.; An, L. *Catal. Commun.* **2008**, *9*, 2187.
- [29] Liu, H.; Mao, G.; Meng, S. *J. Mol. Catal.* **1992**, *74*, 275.
- [30] Okitsu, K.; Murakami, M.; Tanabe, S.; Matsumoto, H. *Chem. Lett.* **2000**, *11*, 1336.
- [31] Chen, Q.; Luo, L.; Yang, X. *Indian Journal of Chemistry* **2008**, *47A*, 1317.
- [32] Kapoor, M. P.; Ichihashi, Y.; Nakamori, T.; Matsumura, Y. *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2004**, *213*, 251.
- [33] Mei, D.; Neurock, M.; Smith, C. M. *J. Catal.* **2009**, *268*, 181.
- [34] Miura, H.; Terasaka, M.; Oki, K.; Matsuda, T. *Stud. Surf. Sci. Catal.* **1993**, *75*, 2379.
- [35] Alhumaimess, M.; Lin, Z. J.; Weng, W. H.; Dimitratos, N.; Dummer, N. F.; Taylor, S. H.; Bartley, J. K.; Kiely, C. J.; Hutchings, G. J. *Chem. Sus. Chem.* **2012**, *5*, 125.
- [36] Abad, A.; Concepción, P.; Corma, A.; García, H. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 4066.
- [37] Edwards, J. K.; Pritchard, J.; Lu, L.; Piccinini, M.; Shaw, G.; Carley, A. F.; Morgan, D. J.; Kiely, C. J.; Hutchings, G. J. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 2381.
- [38] Monteiro, R. S.; Noronha, F. B.; Dieguez, L. C.; Schmal, M. *Appl. Catal. A: Gen.* **1995**, *131*, 89.

- [39] Priolkar, K. R.; Bera, P.; Sarode, P. R.; Hegde, M. S.; Emura, S.; Kumashiro, R.; Lalla, N. P. *Chem. Mater.* **2002**, *14*, 2120.
- [40] Batista, J.; Pintar, A.; Mandrino, D.; Jenko, M.; Martin, V. *Appl. Catal. A: Gen.* **2001**, *206*, 113.
- [41] Guzman, J.; Carretin, S.; Corma, A. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 3286.
- [42] Jablonski, A.; Overbury, S. H.; Somorjai, G. A. *Surf. Sci.* **1977**, *65*, 578.
- [43] Bernal, S.; Calvino, J. J.; Cauqui, M. A.; Pérez Omil, J. A.; Pintado, J. M.; Rodríguez-Izquierdo, J. M. *Appl. Catal. B: Environ.* **1998**, *16*, 127.
- [44] Boronat, M.; Concepción, P.; Corma, A. *J. Phys. Chem. C* **2009**, *113*, 16772.
- [45] Pérez, Y.; Ruíz-González, M. L.; González-Calbet, J. M.; Concepción, P.; Boronat, M.; Corma, A. *Catal. Today* **2012**, *180*, 59.
- [46] Borchert, H.; Jürgens, B.; Zielasek, V.; Rupprechter, G.; Giorgio, S.; Henry, C. R.; Bäumer, M. *J. Catal.* **2007**, *247*, 145.
- [47] Tessier, D.; Rakai, A.; Bozon-Verduraz, F. *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **1992**, *88*, 741.
- [48] Bertarione, S.; Scarano, D.; Zecchina, A.; Johánek, V.; Hoffmann, J.; Schauer mann, S.; Frank, M. M.; Libuda, J.; Rupprechter, G.; Freud, H. *J. Phys. Chem. B* **2004**, *108*, 3603.
- [49] Childers, D.; Saha, A.; Schweitzer, N.; Rioux, R. M.; Miller, J. T.; Meyer, R. J. *ACS Catal.* **2013**, *3*, 2487.
- [50] Chen, M.; Kumar, D.; Yi, C. W.; Goodman, D. W. *Science* **2005**, *310*, 291.
- [51] Concepción, P.; Carretín, S.; Corma, A. *Appl. Catal. A: Gen.* **2006**, *307*, 42.

Capítulo 4

*Síntesis y estudio fundamental de
clústeres de Cu*

4.1. Introducción

Durante las últimas décadas, los clústeres subnanométricos de metales de transición formados por unos pocos átomos han adquirido gran interés en múltiples campos de la ciencia (electrónica, catálisis, biomedicina...) como consecuencia de sus particulares propiedades físicas, químicas y electrónicas.¹

Cuando el tamaño de las partículas metálicas se reduce hasta 1 nm o incluso por debajo de este, la estructura electrónica de los metales adquiere un carácter discontinuo, estando compuesto por niveles electrónicos discretos. Esto, junto a la baja coordinación y accesibilidad de cada uno de los átomos que componen el clúster metálico, da como resultado actividades catalíticas elevadas, tal y como se ha observado recientemente en múltiples reacciones de gran interés industrial.² Algunos de estos procesos han sido recopilados en la Tabla 4.1.

Tabla 4.1. Procesos llevados a cabo con catalizadores de clústeres metálicos.

Catalizador	Atomicidad	Proceso	Año	Referencia
Au/MgO	8	Oxidación de CO	2005	<i>Science</i> 2005, 307, 403
Au/FeO	10	Oxidación de CO	2008	<i>Science</i> 2008, 321, 1331
Pt/Al ₂ O ₃ /AAO	8-10	Deshidrogenación oxidativa de propano	2009	<i>Nat. Mat.</i> 2009, 8, 213
Pt	2-5	Reducción de oxígeno	2009	<i>Nat. Chem.</i> 2009, 1, 397
Pd/TiO ₂	1-25	Oxidación de CO	2009	<i>Science</i> 2009, 326, 826
Ag/Al ₂ O ₃	3	Epoxidación de propeno	2010	<i>Science</i> 2010, 328, 224
Au/HAP	10-39	Oxidación de ciclohexano	2011	<i>ACS Catal.</i> 2011, 1, 2
Au/CNT	3-10	Oxidación de tiofenol	2013	<i>Nat. Chem.</i> 2013, 5, 775
Au	3-6	Formación de enlaces C–C y C–X	2013	<i>ChemCatChem</i> 2013, 5, 3509
Pd	3-4	Cross-coupling C–C	2013	<i>Angew. Chem. Int. Ed.</i> 2013, 52, 11554
Au	5-10	Oxidación de tiofenol	2014	<i>Acc. Chem. Res.</i> 2014, 47, 834

Por ejemplo, pequeños clústeres de Au con menos de 10 átomos han sido identificados como las especies activas en reacciones de oxidación de CO, oxidación de alquenos o tioles,²⁻⁶ y la formación de enlaces C–C y C–heteroátomo.⁷ Clústeres subnanométricos de Pt han mostrado una alta

actividad catalítica en la deshidrogenación oxidativa de alquenos⁸ y en la reducción de oxígeno.⁹ Clústeres Ag₃ soportados en Al₂O₃ presentan una alta actividad y selectividad en la epoxidación de propeno con O₂.¹⁰ Clústeres Pd₃ y Pd₄ estabilizados en agua se comportan como especies altamente activas en reacciones de cross-coupling C–C sin ligandos.¹¹ En todos estos ejemplos hay que destacar que la actividad catalítica de estas especies nanométricas depende en gran medida de la atomicidad del clúster.¹²

Desde el punto de vista económico, los catalizadores de Pt, Pd, Au y Ag, aun cuando presentan una alta actividad catalítica, tienen la desventaja del elevado coste. Por ello existe un gran interés en reemplazar estos metales “nobles” por otros metales más económicos y de actividad análoga. En este sentido, los catalizadores de Cu han suscitado gran interés en los últimos años como posibles sustitutos a metales “nobles” tipo Pd y Pt en determinados procesos catalíticos (ver Tabla 4.2).¹³⁻¹⁷

Tabla 4.2. *Procesos catalíticos con catalizadores de clústeres de Cu.*

<i>Catalizador</i>	<i>Atomicidad</i>	<i>Proceso</i>	<i>Año Referencia</i>
Cu/TiC	4	Reducción de CO	2012 <i>J. Phys. Chem. Lett.</i> 2012, 3, 2275
Cu/PAMAM–OH	10, 30	Hidrogenación de grupos carbonílicos y olefínicos	2013 <i>ACS Catal.</i> 2013, 3, 182
Cu	5-16	Oxidación de CO	2014 <i>Phys. Chem. Chem. Phys.</i> 2014, 16, 26500
Cu	2-7	Formación de enlaces C–C, C–N, C–O, C–S y C–P	2015 <i>J. Am. Chem. Soc.</i> 2015, 137, 3894
Cu/Al ₂ O ₃	4	Reducción de CO	2015 <i>J. Am. Chem. Soc.</i> 2015, 137, 8676

Sin embargo, la principal desventaja de los catalizadores de Cu es la rápida oxidación de Cu a especies Cu^(II) en condiciones de reacción, lo que repercute negativamente en la actividad del catalizador.¹⁸⁻²⁶

En la presente Tesis doctoral, basándonos en estudios anteriores llevados a cabo en nuestro grupo de investigación en donde ha sido posible modificar la

reactividad de átomos metálicos superficiales variando el tamaño y morfología de las partículas metálicas, se planteó la posibilidad de estabilizar especies de cobre en estado metálico empleando clústeres de cobre constituidos por unos pocos átomos (2-20 átomos).

En este sentido, se ha observado que especies metálicas constituidas por unos pocos átomos presentan una reactividad diferente en la disociación de moléculas tales como H₂ y O₂. En concreto, mediante cálculos basados en la teoría del funcional de la densidad (DFT) se ha observado que la energía de activación para la disociación del enlace O–O aumenta desde menos de 10 kcal·mol⁻¹ para pequeñas nanopartículas de aproximadamente 1 nm de diámetro, a entre 10-20 kcal·mol⁻¹ para clústeres tridimensionales de entre 7-10 átomos y más de 40 kcal·mol⁻¹ para clústeres planos Cu_n con $n \leq 5$.²⁷ Sin embargo, es necesario considerar no solo la capacidad de disociación del O₂ molecular, es decir, la capacidad de oxidarse, sino también el proceso inverso, es decir, la capacidad de reducirse, de ceder esos oxígenos.

En el presente capítulo, se ha estudiado la capacidad de oxidación y reducción de clústeres de cobre de baja atomicidad, entre 5 y 20 átomos.

4.2. Resultados y discusión

4.2.1. Síntesis de clústeres de cobre

Los clústeres de cobre han sido sintetizados por métodos electroquímicos, dado que esta técnica permite controlar perfectamente la atomicidad de los clústeres metálicos formados.^{28,29} Los detalles sobre la síntesis electroquímica y sus fundamentos se incluyen en la parte experimental de la presente Tesis doctoral (Capítulo 6, apartado 6.2).

Con el fin de estudiar la química asociada al clúster metálico, es importante que dicho clúster esté libre de ligandos estabilizantes. En nuestro estudio se sintetizaron tres tipos de clústeres de cobre con tamaños promedio de 5 (Cu_5), 8 (Cu_8), y 20 átomos (Cu_{20}). Los clústeres se obtuvieron dispersos en disolución acuosa (Cu_5 y Cu_8) o en disolución orgánica (Cu_{20}) en ausencia de ligandos, y en una concentración metálica de 1 ppm. La atomicidad de los clústeres metálicos se determinó mediante técnicas espectrofotométricas de absorción UV-Vis y fluorescencia (detalles de ambas técnicas en los apartados 6.4.5 y 6.4.6 del Capítulo 6).

4.2.2. Caracterización de clústeres metálicos. Determinación de la atomicidad

4.2.2.1. Espectro UV-Vis

Los clústeres, a diferencia de las nanopartículas, muestran bandas de absorción discretas en el espectro UV-Vis, cuyo máximo de absorción se relaciona con el tamaño del clúster.

La Figura 4.1 muestra el espectro de absorción de las muestras de clústeres Cu_5 , Cu_8 y Cu_{20} . En ella se observan bandas de absorción a 247 nm para Cu_5 , 250 y 282 nm para Cu_8 y 245 y 371 nm para Cu_{20} . La componente a 282 nm característica de la muestra Cu_8 se observa también para los clústeres Cu_5 y Cu_{20} aunque con menor intensidad que para esta.

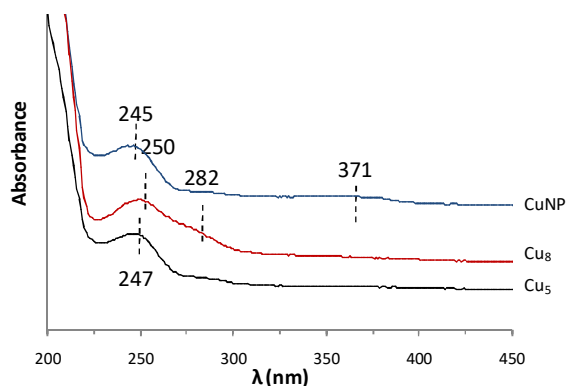


Figura 4.1. Espectro UV-Vis de los clústeres Cu_5 , Cu_8 y Cu_{20} .

Dado que los clústeres metálicos de pequeño tamaño exhiben un comportamiento análogo a los semiconductores, es posible realizar una determinación del bandgap mediante la aproximación de Tauc usada para semiconductores,²⁸ que se describe mediante la ecuación:

$$(\alpha h\nu) = A(h\nu - E_g)^n$$

Donde $h\nu$ es la energía del fotón, α es el coeficiente de absorción, A es una constante, n adquiere un valor de $\frac{1}{2}$ para transiciones directas o 2 para transiciones indirectas y E_g es la energía del bandgap.

De este modo, y en base a los espectros de absorción de cada una de las muestras, se puede calcular la energía del bandgap óptico, obteniéndose valores de 4.54 eV para Cu_5 , 4.08 eV para Cu_8 y 3.17 eV para Cu_{20} (Figuras 4.2-.4).

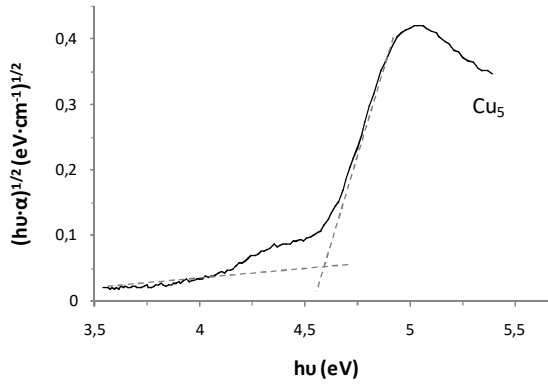


Figura 4.2. Tauc plot derivado del espectro de absorción de los clústeres Cu₅.

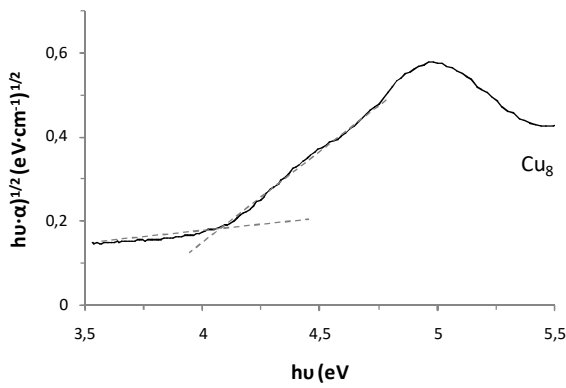


Figura 4.3. Tauc plot derivado del espectro de absorción de los clústeres Cu₈.

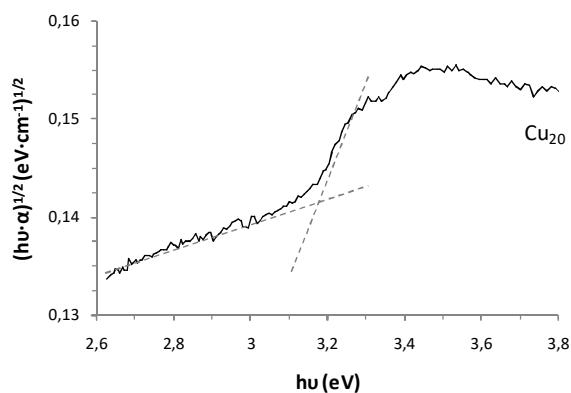


Figura 4.4. Tauc plot derivado del espectro de absorción de los clústeres Cu₂₀.

A partir de estos valores, el número de átomos en cada clúster puede determinarse aplicando la aproximación de Jellium, que correlaciona la energía del bandgap con el número de átomos que componen el clúster:

$$E_g = AN^{1/3}$$

Donde $A = E_F$ = Energía del nivel de Fermi para el material másico³⁰ (7 eV para el cobre), E_g es la energía del bandgap, corregida con el factor -0.5 eV como consecuencia del desplazamiento de Stokes, y N el número de átomos que componen el clúster.

Aplicando esta aproximación a nuestras muestras, se obtuvieron valores de atomicidad de 5.2, 7.5 y 18.0 para las muestras Cu₅, Cu₈ y Cu₂₀ respectivamente.

4.2.2.2. Propiedades fotoluminiscentes

Otra consecuencia del comportamiento “molecular” o semiconductor de los clústeres metálicos son sus propiedades fotoluminiscentes.

El máximo de la banda de emisión en los espectros de fluorescencia de los clústeres metálicos se corresponde directamente con la energía del bandgap, pudiéndose determinar la atomicidad del clúster mediante la aproximación de Jellium.

Los espectros de emisión tomados a temperatura ambiente para cada una de las muestras de clústeres se muestran en las Figuras 4.5-7. A partir de estas gráficas se pudo identificar bandas cuyo máximo en la energía de emisión es 4.0 eV para los clústeres Cu_5 (excitados a 255 nm), 3.5 eV para la muestra Cu_8 (excitada a 305 nm) y 2.6 eV para los clústeres Cu_{20} de mayor tamaño (excitados a 385 nm), lo que correspondería a un atomicidad de 5.2, 8.1 y 19.5 átomos de cobre para los clústeres Cu_5 , Cu_8 y Cu_{20} respectivamente. Además, del ancho de banda de emisión puede determinarse una distribución de tamaños que va de 4 a 6 átomos para el Cu_5 , de 7 a 9 átomos para los clústeres Cu_8 intermedios y de 17 a 22 átomos para los agregados de mayor tamaño. Estos valores mantienen una gran semejanza con los que se obtuvieron a partir de los espectros de absorción.

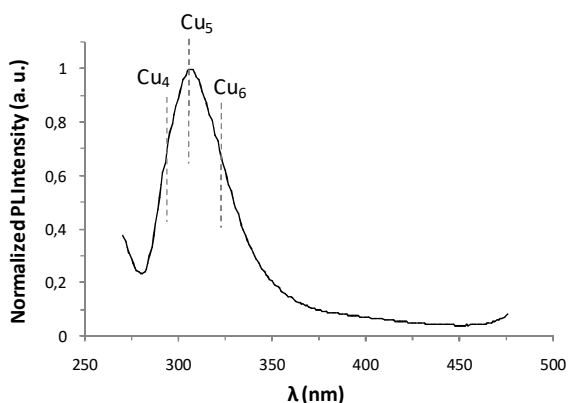


Figura 4.5. Espectro de emisión fluorescente para clústeres Cu_5 excitados a 255 nm.

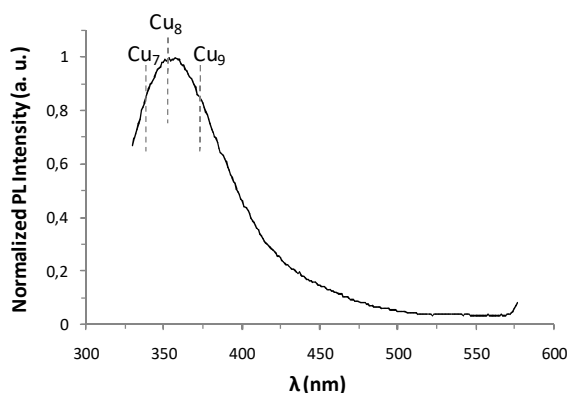


Figura 4.6. Espectro de emisión fluorescente para clústeres Cu_8 excitados a 305 nm.

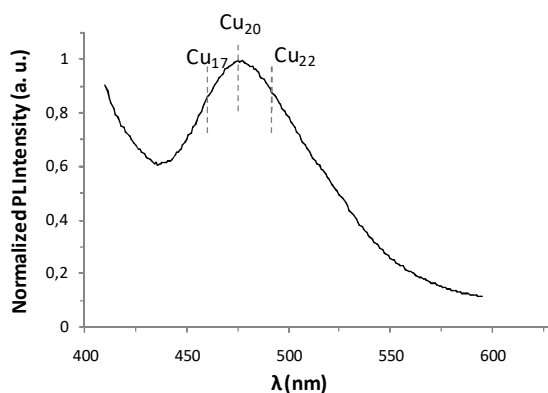


Figura 4.7. Espectro de emisión fluorescente para clústeres Cu_{20} excitados a 385 nm.

4.2.3. Capacidad de oxidación y reducción de los clústeres metálicos

Con el fin de estudiar la capacidad de activación del O_2 molecular, oxidándose el clúster metálico, y la posterior liberación del oxígeno, reduciéndose el clúster metálico, se combinaron medidas espectroscópicas por XPS con estudios por espectroscopía Raman en la modalidad SERS (Surface Enhanced Raman Spectroscopy). Los estudios de XPS permiten determinar el estado de oxidación

de las especies de cobre, mientras que los estudios Raman en modo SERS permiten obtener información sobre la interacción de los átomos de cobre con el O₂ molecular y/o atómico.

Antes de cada estudio, los clústeres Cu₅ y Cu₈ se preactivaron en flujo de N₂ a 120 °C con el fin de eliminar cualquier especie adsorbida que pudiera persistir después de la síntesis. Para los estudios de XPS, las muestras de cobre fueron depositadas sobre un soporte de grafeno dopado con átomos de N, que aseguran la estabilización del clúster metálico.³¹ Los detalles sobre la deposición del clúster metálico se indican en el capítulo experimental de la Tesis doctoral (apartado 6.4.7, Capítulo 6). Por otro lado, los estudios de reactividad en los sucesivos ciclos redox se llevaron a cabo en un reactor de alta presión acoplado directamente a la cámara de análisis del equipo de XPS de ultra alto vacío (más detalles en apartado 6.4.7, Capítulo 6).

Los espectros de XPS se muestran en las Figuras 4.8-10, donde se presenta la evolución de las energías de ligadura (BE) para el nivel Cu 2p_{3/2} y de las energías cinéticas (KE) para el electrón Auger Cu L₃VV de las muestras Cu₅, Cu₈ y Cu₂₀ después de haber sido sometidas a atmósferas controladas de N₂ y O₂ a diferentes temperaturas.

La muestra Cu₂₀, tras el tratamiento en atmósfera de N₂ a 120 °C, muestra el máximo en el BE del Cu 2p_{3/2} a 934.3 eV, mientras que el pico Auger Cu L₃VV presenta una energía cinética de 917.5 eV, lo que se corresponde con iones Cu²⁺ en una estructura tipo CuO. Tal y como se observa en la Figura 4.8, este estado oxidado permanece estable en atmósfera de N₂ hasta temperaturas de 300 °C, donde las partículas Cu₂₀ se reducen parcialmente. La reducción parcial del Cu₂₀ se pone de manifiesto mediante la aparición de una nueva componente a menor BE (932.8 eV) en el espectro XPS del pico Cu 2p_{3/2}. Tras exponer la muestra en

O₂ a temperatura ambiente, el pico a 932.8 eV disminuye en intensidad como consecuencia de la reoxidación de los clústeres Cu₂₀ (Figura 4.8b).

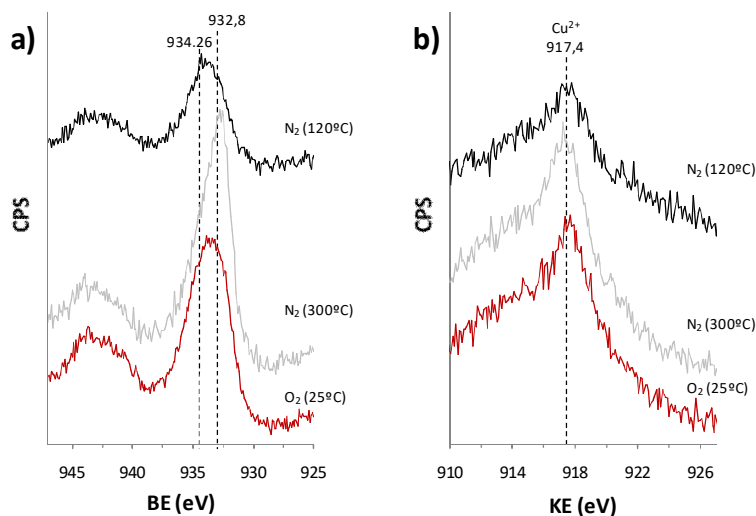


Figura 4.8. Estudio XPS de los clústeres Cu₂₀ después de someterse a tratamientos con N₂-O₂ a diferentes temperaturas. a) Pico Cu 2p_{3/2} XPS y b) Pico Auger CuL₃VV.

Los espectros de XPS de las muestras Cu₅ y Cu₈ después de ser tratadas con N₂ a 120 °C muestran un pico muy similar para el nivel Cu 2p_{3/2} a 932.7 eV (Figura 4.9a y Figura 4.10a), mientras que las energías cinéticas para el Auger Cu L₃VV son diferentes, 916.0 eV para Cu₅ y 914.2 eV para Cu₈ (Figura 4.9b y Figura 4.10b).

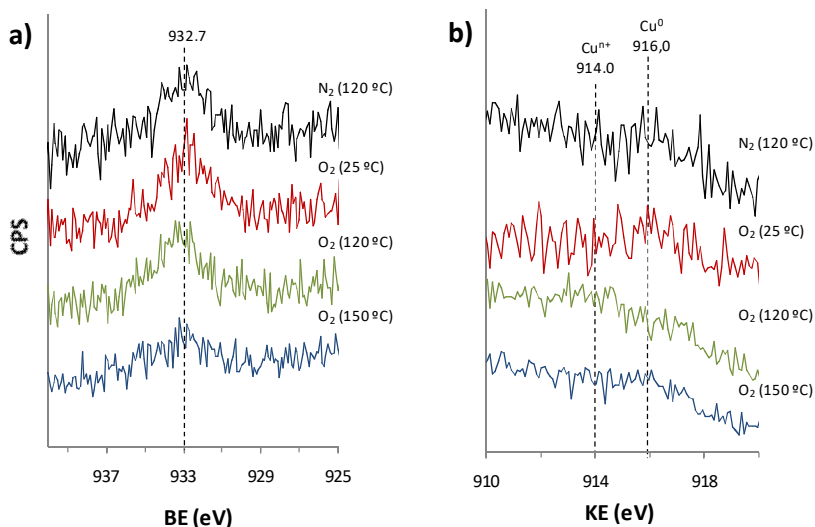


Figura 4.9. Estudio XPS de los clústeres Cu₅ después de someterse a tratamientos con N₂-O₂ a diferentes temperaturas. a) Pico Cu 2p_{3/2} XPS y b) Pico Auger CuL₃VV.

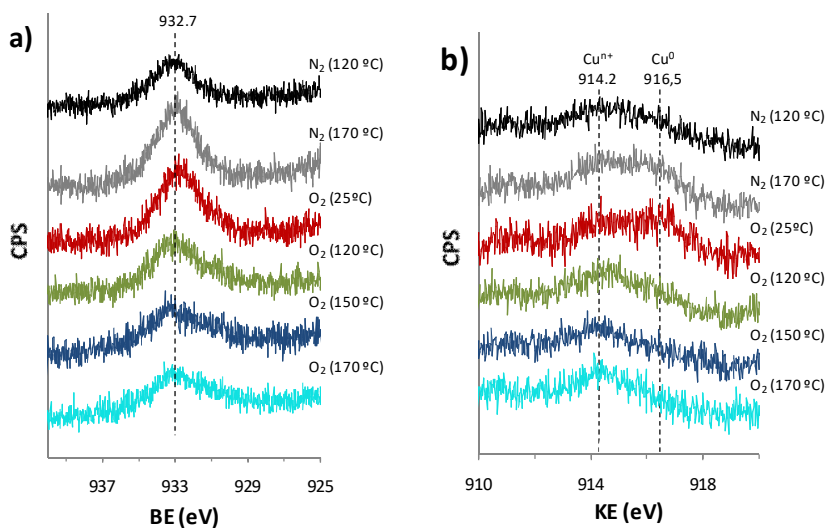


Figura 4.10. Estudio XPS de los clústeres Cu₈ después de someterse a tratamientos con N₂-O₂ a diferentes temperaturas. a) Pico Cu 2p_{3/2} XPS y b) Pico Auger CuL₃VV.

Después de exponer a las muestras Cu₅ y Cu₈ a atmósferas de N₂ y O₂, solo se observan cambios en las energías cinéticas del electrón Auger Cu L₃VV (KE). Esto está relacionado con la mayor sensibilidad a los efectos del entorno químico en los picos Auger del cobre en comparación con los picos XPS.^{32,33} La muestra Cu₈ presenta inicialmente un pico Auger a 914.2 eV, el cual se desplaza a 916.5 eV al aumentar la temperatura a 170 °C en N₂ (Figura 4.10b, espectro gris). Este valor es similar al valor observado inicialmente para la muestra Cu₅ tras la activación a 120 °C en N₂ (Figura 4.9b, espectro negro). En este punto, cambiar N₂ por O₂ a una temperatura de 25 °C no produce ningún cambio en los espectros ni XPS ni Auger en ambas muestras, Cu₅ o Cu₈ (Figura 4.9b y Figura 4.10b, espectros rojos).

Ahora bien, aumentando la temperatura a 120 °C en atmósfera de O₂, el pico Auger de la muestra Cu₅ se desplaza a 914.0 eV (Figura 4.9b, espectro verde), evolucionando de nuevo a su posición inicial de 916.0 eV al incrementar la temperatura a 150 °C en O₂ (Figura 4.9b, espectro azul). Por el contrario, para la muestra Cu₈, el pico Auger inicial a 914.2 eV se recupera a 120 °C (Figura 4.10b, espectro verde), permaneciendo estable incluso después de aumentar la temperatura a 150 y 170 °C en presencia de O₂ (Figura 4.10b, espectros azul y cian respectivamente).

La asignación de los valores de KE a un estado de oxidación determinado del cobre en el caso de los clústeres metálicos es bastante compleja, más aún teniendo en cuenta que difiere de los valores obtenidos en muestras convencionales de cobre. Esto se debe a efectos finales de relajación intra y extra atómica que tienen lugar en clústeres y nanopartículas de pequeño tamaño.

En el caso concreto de las nanopartículas metálicas de pequeño tamaño (2-3 nm), los valores de la energía cinética del electrón Auger (KE) se desplazan a valores menores a medida que se reduce el tamaño de la partícula.^{34,35}

En base a esto, teniendo en cuenta el desplazamiento observado en el pico Auger en los clústeres Cu₅ y Cu₈ sometidos a los diferentes tratamientos térmicos y comparándolo con los desplazamientos descritos en la literatura para los compuestos de cobre,³⁶⁻³⁸ podemos asignar el pico de 914 eV a especies oxidadas de cobre, mientras que el pico a 916 eV correspondería a especies de cobre en estado metálico. De acuerdo con esta asignación, los estudios de XPS parecen indicar una baja tendencia a la oxidación en el caso de los clústeres Cu₅ en comparación con los clústeres Cu₈. Esto está en concordancia con los resultados de DFT realizados por nuestro grupo de investigación y publicados recientemente.³¹

Por otro lado, y con el fin de confirmar los resultados obtenidos de los estudios de XPS, se realizaron estudios mediante espectroscopía Raman en modo SERS, investigando la interacción Cu–O para las muestras Cu₅ y Cu₈ en condiciones similares a las usadas en XPS.

Debido a la baja intensidad de señal obtenida empleando espectroscopía Raman convencional, fue necesario recurrir al modo SERS, surface enhanced Raman scattering. Para ello se utilizaron soportes SERS comerciales que permiten intensificar la señal Raman del orden de 10⁴-10⁶ veces mediante un efecto de resonancia. Los detalles de la parte experimental, así como la asignación de las bandas Raman correspondientes a la interacción Cu–O₂ y Cu–O obtenidas mediante cálculos teóricos se incluyen en el apartado 6.4.9 del Capítulo 6.

Los espectros Raman obtenidos en las muestras Cu₅ y Cu₈ sometidos a diferentes tratamientos térmicos se presentan en las Figuras 4.11-14. En concreto, el espectro Raman de la muestra Cu₅ en N₂ a diferentes temperaturas se muestra en la Figura 4.11. A 120 °C (Figura 4.11, espectro rojo), las principales bandas Raman aparecen en el intervalo de frecuencias entre 1035-1370 cm⁻¹, y son comúnmente asignadas en la literatura a diferentes modos de vibración ν(O–O).^{39,40} También se observa una señal en 270 cm⁻¹ y un pequeño pico a 388 cm⁻¹, generalmente relacionados con modos de vibración Me–O asociados a especies de oxígeno molecular y/o grupos hidroxilo.⁴¹ Aumentando la temperatura a 150 °C en atmósfera de N₂, todos estos picos desaparecen por completo (Figura 4.11, espectro azul).

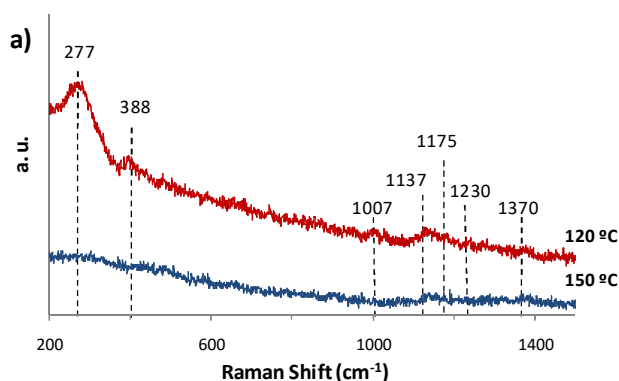


Figura 4.11. Espectros SERS para la muestra Cu₅ en flujo de N₂ a temperaturas crecientes.

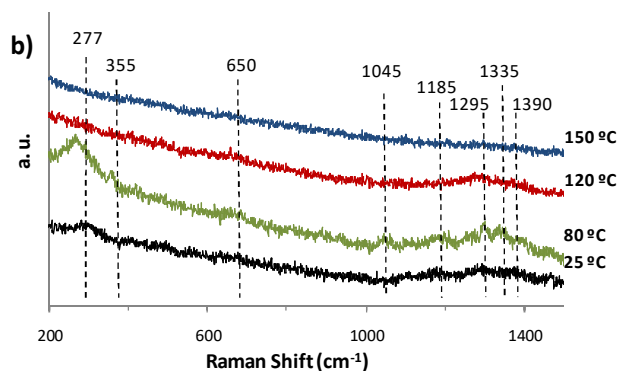


Figura 4.12. Espectros SERS para la muestra Cu_5 en flujo de O_2 a diferentes temperaturas después del tratamiento con N_2 .

Cambiando el flujo de gas de N_2 a O_2 a 25 °C (Figura 4.12, espectro negro), se observó la aparición de bandas a 1045, 1185, 1295, 1335 y 1390 cm^{-1} , asociadas a la frecuencia de vibración del enlace O–O para O_2 monocoordinado o adsorbido en modo puente, y a 270 cm^{-1} , atribuida a vibraciones del enlace Cu–O para O_2 adsorbido de forma molecular. Todas estas bandas son estables a 80 °C (Figura 4.12, espectro verde), observándose adicionalmente dos nuevas bandas muy poco intensas a 355 y 650 cm^{-1} correspondientes a vibraciones Cu–O procedentes de la disociación del O_2 molecular. La oxidación parcial del clúster Cu_5 ya se había observado por XPS (Figura 4.9). Aumentando la temperatura a 120 °C en flujo de O_2 se produce un descenso en la intensidad de todas las bandas Raman, especialmente de la banda a 270 cm^{-1} , que desaparece por completo (Figura 4.12, espectro rojo). Finalmente, a 150 °C en presencia de O_2 desaparecen todas las bandas Raman, indicando una interacción Cu–O relativamente débil y una fácil desorción del O_2 de los clústeres metálicos de Cu_5 .

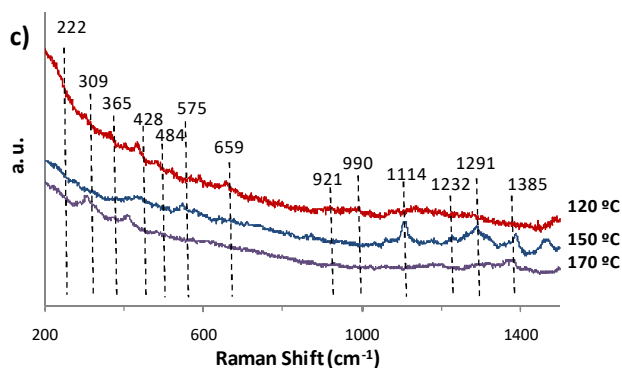


Figura 4.13. Espectros SERS para la muestra Cu_8 en flujo de N_2 a temperaturas crecientes.

Los espectros Raman de la muestra Cu_8 tratada en flujo de N_2 a 120 y 150 °C presenta bandas a altas frecuencias (1061, 1127, 1291 y 1430 cm^{-1}) correspondientes a O_2 molecular adsorbido, y bandas a frecuencias bajas entre los 220 y 922 cm^{-1} (Figura 4.13, espectros rojo y azul respectivamente), correspondientes a especies Cu–O procedentes de la disociación del O_2 molecular. Estas bandas decrecen en intensidad al aumentar la temperatura en flujo de N_2 , pero no llegan a desaparecer por completo ni incluso subiendo la temperatura a 170 °C (Figura 4.13, espectro morado).

Cambiando de flujo de N_2 a O_2 a 25 °C no se observa ningún cambio en el espectro Raman (Figura 4.14, espectro negro). Sin embargo, cuando la temperatura se incrementa hasta los 120 °C en presencia de O_2 , se observan nuevas bandas en el intervalo de frecuencias entre 250 y 700 cm^{-1} (Figura 4.14, espectro rojo), relacionadas con modos de vibración Cu–O. Estas bandas permanecen estables a 150 °C, y confirman la mayor estabilidad de los clústeres Cu_8 oxidados en comparación con los clústeres Cu_5 . Estos resultados reafirman los resultados obtenidos tanto por XPS como por cálculos teóricos.³¹

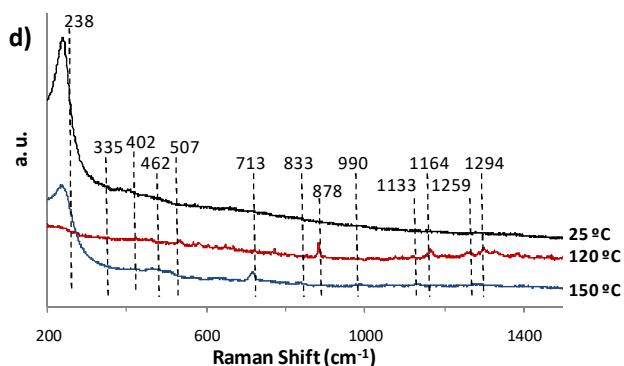


Figura 4.14. Espectros SERS para la muestra Cu₈ en flujo de O₂ a diferentes temperaturas después del tratamiento con N₂.

Por tanto, combinando de los resultados de XPS y SERS obtenidos en diferentes atmósferas y a diferentes temperaturas, se puede concluir que los clústeres Cu₅ interaccionan de una forma débil con las especies de oxígeno y por tanto son más fáciles de reducir y difíciles de oxidar que los clústeres de la muestra Cu₈. Por otro lado, las nanopartículas Cu₂₀ son menos susceptibles de reducirse, mientras que pueden ser fácilmente oxidadas a 25 °C.

4.2.3.1. Influencia del H₂O

Dado que los perfiles de energía para la disociación de O₂ pueden verse alterados por la presencia de otros reactivos o disolventes, se procedió a evaluar la posibilidad de que el agua, que se encuentra presente o se genera en numerosas reacciones, pudiese desempeñar un papel en el ciclo redox de los clústeres de cobre.

Estudios de cálculo teórico llevados a cabo en nuestro grupo de investigación revelaron que la presencia de agua coadsorbida sobre los clústeres Cu₅ provocaba un descenso en la energía de activación para la disociación del enlace O–O de 40.7 kcal·mol⁻¹ a 10.6 kcal·mol⁻¹.³¹ Por lo tanto, se puede concluir que

la presencia de agua en el medio de reacción favorece la capacidad de los clústeres Cu_5 para activar el O_2 molecular. En este sentido, se llevaron a cabo una serie de estudios con el fin de investigar la interacción de los clústeres Cu_5 en estado metálico (completamente reducidos) con solo agua y con una mezcla de agua y O_2 . Estos estudios se realizaron mediante el empleo de técnicas espectroscópicas de XPS y Raman en modo SERS (Figura 4.15 y 4.16).

El espectro Raman de clústeres Cu_5 en presencia únicamente de agua (flujo del 3% de H_2O en N_2) a 25 °C no muestra ninguna banda (Figura 4.15, espectro negro), lo que demuestra que los clústeres Cu_5 no son capaces de activar el H_2O a 25 °C. Recordemos que, de manera análoga, anteriormente se ha observado y discutido, tal y como muestra la Figura 4.12, que los clústeres Cu_5 no son capaces de disociar el O_2 molecular a 25 °C. Por el contrario, en presencia de una mezcla de ambos reactivos (flujo del 3% de H_2O en O_2), aparecen bandas Raman a 255, 1087 y 1129 cm^{-1} correspondientes a O_2 molecular adsorbido en modo puente, y bandas a 399, 490, 546, 588, 655, 670 y 690 cm^{-1} (espectro morado en la Figura 4.15).

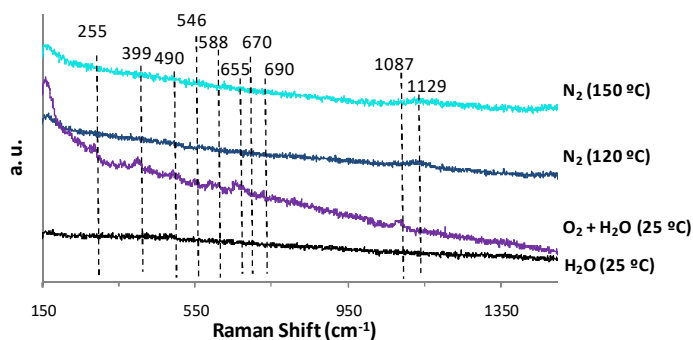


Figura 4.15. Espectro SERS de clústeres Cu_5 en estado metálico (reducidos por completo después de un tratamiento en N_2 a 120 °C) y expuestos a un flujo del 3% de H_2O en N_2 a 25 °C, un flujo del 3% de H_2O en O_2 a 25 °C, y un flujo de N_2 a 120 y 150 °C.

De acuerdo con la literatura y los datos obtenidos de la simulación DFT (Tabla 6.5 en Capítulo 6), los picos que aparecen entre 580 y 670 cm^{-1} están relacionados con modos de vibración Cu–O de O atómico o con enlaces Cu–OH. Esto indica claramente un efecto promotor del agua en la disociación de enlaces O–O.

El aumento de la temperatura de 120 a 150 °C en atmósfera de N_2 conduce a la completa desaparición de todas las bandas Raman, lo que se corresponde con una desorción completa de todas las especies.

De los espectros XPS (Figura 4.16) se puede deducir un comportamiento análogo.

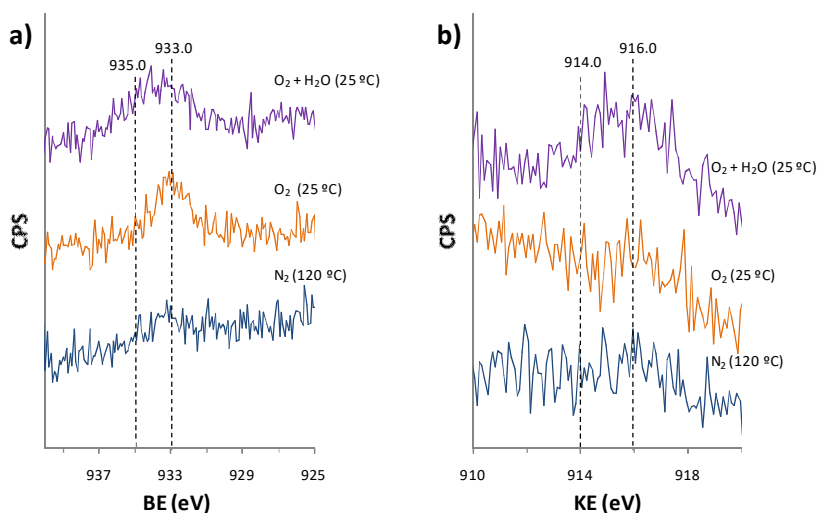


Figura 4.16. Espectros XPS de clústeres Cu_5 en estado metálico después de un tratamiento en N_2 a 120 °C, seguido por un flujo de O_2 a 25 °C y un flujo del 3% de H_2O en O_2 a 25 °C. a) Pico XPS Cu $2p_{3/2}$ y b) Pico Auger Cu L_{3VV} .

Como ya se mencionó con anterioridad, después de un tratamiento a 120 °C en atmósfera de N₂, los clústeres Cu₅ se presentan en un estado metálico que resulta estable incluso después de someterlos a un tratamiento a 25 °C en O₂ (BE para el pico XPS Cu 2p_{3/2} de 932.7 eV y KE para el Auger Cu L₃VV KE de 916.0 eV). Sin embargo, en presencia de un 3% de agua en un flujo de O₂, el pico Auger Cu L₃VV sufre un ensanchamiento a mayor KE, 914.5 eV, lo que indica la formación de especies de cobre oxidadas.

4.3. Conclusiones

De acuerdo a los estudios experimentales mostrados, es posible estabilizar clústeres de cobre en estado metálico en condiciones de reacción oxidantes controlando la atomicidad del clúster metálico.

A este respecto, los clústeres Cu₅ han mostrado una baja reactividad para la disociación de oxígeno, siendo por tanto poco susceptibles a oxidarse. Por consiguiente, los clústeres Cu₅ pueden considerarse candidatos prometedores para aplicaciones catalíticas en las que la estabilidad de los clústeres metálicos de cobre sea un requisito destacado. Este hecho resulta muy atractivo para aplicaciones prácticas en numerosas reacciones de oxidación, como, por ejemplo, la de CO, CO₂, ciclohexano, alcanos, alcoholes, la epoxidación de propileno, etc., para las que la sobreoxidación del cobre ha sido considerada la responsable de la pérdida de actividad y selectividad.

A pesar de todo esto, la elevada energía de activación que requiere la activación del oxígeno para los clústeres Cu₅ podría suponer un inconveniente para su comportamiento catalítico. Afortunadamente, este inconveniente puede solventarse en presencia de agua, puesto que, tal y como se ha demostrado a nivel experimental, la reactividad de los clústeres Cu₅ mejora

considerablemente en presencia de esta. Además, la interacción de las especies de oxígeno resultantes es débil, favoreciendo por lo tanto la recombinación de oxígeno y consecuente desorción de O₂, lo que se traduce en una elevada reactividad de las especies de O atómico con otras moléculas de reactivos.

Todo esto convierte a los clústeres Cu₅ en un catalizador muy prometedor para aplicaciones catalíticas en las que la oxidación de las especies de cobre deba evitarse.

Por el contrario, los clústeres de cobre de elevada atomicidad, como por ejemplo las nanopartículas Cu₂₀, son altamente susceptibles de sufrir oxidación en presencia de oxígeno. Los átomos de oxígeno formados resultan muy estables, lo que conduce a una oxidación severa del catalizador de cobre, lo cual implica en última instancia un cambio en la actividad y la selectividad.

4.4. Referencias

- [1] Tyo, E. C.; Vajda, S. *Nat. Nanotechnol.* **2015**, *10*, 577.
- [2] Boronat, M.; Leyva-Pérez, A.; Corma A. *Acc. Chem. Res.* **2014**, *47*, 834.
- [3] Yoon, B.; Hakkinen, H.; Landman, U.; Worz, A. S.; Antonietti, J. M.; Abbet, S.; Judai, K.; Heiz, U. *Science* **2005**, *307*, 403.
- [4] Herzing, A. A.; Kiely, C. J.; Carley, A. F.; Landon, P.; Hutchings, G. J. *Science* **2008**, *321*, 1331.
- [5] Liu, Y.; Tsunoyama, H.; Akita, T.; Xie, S.; Tsukuda, T. *ACS Catal.* **2011**, *1*, 2.
- [6] Corma, A.; Concepción, P.; Boronat, M.; Sabater, M. J.; Navas, J.; Yacaman, M. J.; Larios, E.; Posadas, A.; López-Quintela, M. A.;

- Buceta, D.; Mendoza, E.; Guilera, G.; Mayoral, A. *Nat. Chem.* **2013**, *5*, 775.
- [7] Oliver-Meseguer, J.; Leyva-Pérez, A.; Corma, A. *ChemCatChem* **2013**, *5*, 3509.
- [8] Vajda, S.; Pellin, M. J.; Greeley, J.; Marshall, C. L.; Curtiss, L. A.; Ballentine, G. A.; Elam, J. W.; Catillon-Mucherie, S.; Redfern, P. C.; Mehmood, F.; Zapol, P. *Nat. Mat.* **2009**, *8*, 213.
- [9] Yamamoto, K.; Imaoka, T.; Chun, W. J.; Enoki, O.; Katoh, H.; Takenaga, M.; Sonoi, A. *Nat. Chem.* **2009**, *1*, 397.
- [10] Lei, L.; Mehmood, F.; Lee, S.; Greeley, J.; Lee, B.; Seifert, S.; Winans, R. E.; Elam, J. W.; Meyer, R. J.; Redfern, P. C.; Teschner, D.; Schlögl, R.; Pellin, M. J.; Curtiss, L. A.; Vajda, S. *Science* **2010**, *328*, 224.
- [11] Leyva-Pérez, A.; Oliver-Meseguer, J.; Rubio-Marqués, P.; Corma, A. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 11554.
- [12] Kaden, W. E.; Wu, T.; Kunkel, W. A.; Anderson, S. L. *Science* **2009**, *326*, 826.
- [13] Maity, P.; Yamazoe, S.; Tsukuda, T. *ACS Catal.* **2013**, *3*, 182.
- [14] Vidal, A. B.; Feria, L.; Evans, J.; Takahashi, Y.; Liu, P.; Nakamura, K.; Illas, F.; Rodríguez, J. A. *J. Phys. Chem. Lett.* **2012**, *3*, 2275.
- [15] Liu, C.; Yang, B.; Tyo, E.; Seifert, S.; Debartolo, J.; von Issendorff, B.; Zapol, P.; Vajda, S.; Curtiss, L. A. *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 8676.
- [16] Hirabayashi, S.; Ichihashi, M. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2014**, *16*, 26500.
- [17] Oliver-Meseguer J.; Liu L. C.; García-García S.; Canos-Giménez C.; Domínguez I.; Gavara R.; Domenech-Carbó, A.; Concepción P.; Leyva-Pérez A.; Corma A. *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 3894.

- [18] Cropley, R. L.; Williams, F. J.; Urquhart, A. J.; Vaughan, O. P. H.; Tikhov, M. S.; Lambert, R. M. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 6069.
- [19] Torres, D.; López, N.; Illas, F.; Lambert, R. M. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2007**, *46*, 2055.
- [20] Greiner, M. T.; Jones, T. E.; Johnson, B. E.; Rocha, T. C. R.; Wang, Z. J.; Armbüster, M.; Willinger, M.; Knop-Gericke, A.; Shlögl, R. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2015**, *17*, 25073.
- [21] Marimuthu, A.; Zhang, J.; Linic, S. *Science* **2013**, *339*, 1590.
- [22] Royer, S.; Duprez, D. *ChemCatChem* **2011**, *3*, 24.
- [23] Jernigan, G. G.; Somorjai, G. A. *J. Catal.* **1994**, *147*, 567.
- [24] Xu, F.; Mudiyansele, K.; Baber, A. E.; Soldemo, M.; Weissenrieder, J.; White, M. G.; Stacchiola, D. J. *J. Phys. Chem. C* **2014**, *118*, 15902.
- [25] Sadykov, V. A.; Tikhov, S. F.; Bulgakov, N. N.; Gerasev, A. P. *Catal. Today* **2009**, *144*, 324.
- [26] Eren, B.; Heine, Ch.; Bluhm, H.; Somorjai, G. A.; Salmerón, M. *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 11186.
- [27] Fernández, E.; Boronat, M.; Corma, A. *J. Phys. Chem. C* **2015**, *119*, 19832.
- [28] Vilar-Vidal, N.; Blanco, M. C.; López-Quintela, M. A.; Rivas, J.; Serra, C. *J. Phys. Chem. C* **2010**, *114*, 15924.
- [29] Vilar-Vidal, N.; Rivas, J.; López-Quintela, M. A. *ACS Catal.* **2012**, *2*, 1693.
- [30] de Heer, W. A. *Rev. Mod. Phys.* **1993**, *65*, 611.
- [31] Concepción, P.; Boronat, M.; García-García, S.; Fernández, E.; Corma, A. *ACS Catal.* **2017**, *7*, 3560.
- [32] Grünert, W.; Hayes, N. W.; Joyner, R. W.; Shpiro, E. S.; Siddiqui, M. R. H.; Baeva, G. N. *J. Phys. Chem.* **1994**, *98*, 10832.

- [33] Vennestron, P. N. R.; Katerinopoulou, A.; Tiruvalam, R. R.; Kustov, A.; Moses, P. G.; Concepción, P.; Corma, A. *ACS Catal.* **2013**, *3*, 2158.
- [34] Espinós, J. P.; Morales, J.; Barranco, A.; Caballero, A.; Holgado, J. P.; González-Elipe, A. R. *J. Phys. Chem. B* **2003**, *106*, 6921.
- [35] Morales, J.; Espinós, J. P.; Caballero, A.; González-Elipe, A. R.; Mejías, J. A. *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109*, 7758.
- [36] Briggs, D.; Seah, M. P. *In Practical Surface Analysis by Auger and X-Ray Photoelectron Spectroscopy*, John Wiley & Sons: New York, **1985**.
- [37] Moretti, G.; Fierro, G.; Lo Jacono, M.; Porta, P. *Surf. Interface. Anal.* **1989**, *14*, 325.
- [38] Grünert, W.; Hayes, N. W.; Joyner, R. W.; Shpiro, E. S.; Siddiqui, M. R. H.; Baeva, G. N. *J. Phys. Chem.* **1994**, *98*, 10832.
- [39] Choi, Y. M.; Abernathy, H.; Chen, H-T.; Lin, M. C.; Liu, M. *Chem. Phys. Chem.* **2006**, *7*, 1957.
- [40] Root, D. E.; Mahroof-Tahir, M.; Karlin, K. D.; Solomon, E. I. *Inorg. Chem.* **1998**, *37*, 4838.
- [41] Niaura, G. *Electrochim. Acta.* **2000**, *45*, 3507.

Capítulo 5

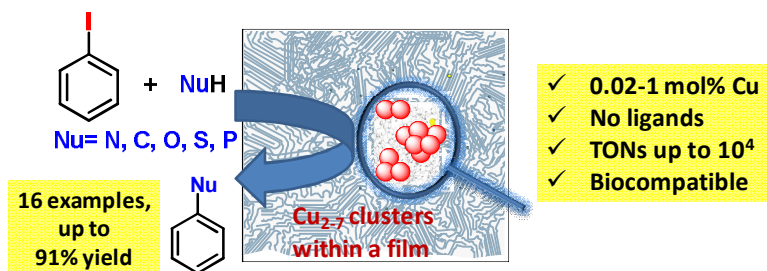
*Reactividad de clústeres de Cu en
reacciones orgánicas*

El capítulo correspondiente al estudio y discusión de la reactividad de los clústeres de Cu sintetizados por vía electroquímica se presenta en forma de artículo científico, en el que sus resultados catalíticos son comparados con los mostrados por clústeres sintetizados por reducción endógena de sales y nanopartículas de cobre o dentro de un film polimérico.

Stabilized naked sub-nanometric Cu clusters within a polymeric film catalyze C–N, C–C, C–O, C–S and C–P bond-forming reactions.

Judit Oliver-Messeguer, Lichen Liu, Saray García-García, Claudia Canós-Giménez, Irene Domínguez, Rafael Gavara, Antonio Doménech-Carbó, Patricia Concepción, Antonio Leyva-Pérez and Avelino Corma.

Reproduced with permission from *J. Am. Chem. Soc.* 2015, 137 (11), 3894-3900. Copyright 2015 American Chemical Society.



En el presente trabajo se muestra cómo los clústeres subnanométricos de Cu formados por reducción endógena de sales y nanopartículas de cobre actúan como catalizadores activos y selectivos en reacciones de formación de enlaces C–N, C–C, C–O, C–S y C–P.

También es posible obtener los clústeres dentro de un film polimérico en el que pueden almacenarse durante meses de manera completamente estable, por lo

que están preparados para ser empleados bajo demanda, manteniendo una elevada actividad (TONs por encima de 10^4) y selectividad para las reacciones anteriormente nombradas.

La actividad catalítica los clústeres previamente citados se compara además con los clústeres obtenidos mediante un proceso electroquímico, que permite el control del tamaño del clúster, con el fin de identificar la atomicidad de las especies activas para la reacción de Goldberg.

5.1. Introduction

Catalysis by supported metallic nanoparticles has been performed for many years in academia and industry, and a large number of commercial catalysts base their activity on metal nanoparticles of less than 5 nm.¹ However the advances made in materials science allow today to prepare well-defined metal nanoparticles of nanometer or even sub-nanometer size, opening new opportunities in heterogeneous catalysis on metals and oxides.^{2,3} It is interesting to notice that catalysis by homogeneous metal catalysts either as transition metal complexes or metal salts in solution, and heterogeneous catalysis by supported or unsupported metal nanoparticles, have been advancing separately with little interaction and cross fertilization. However, we believe that they are just two different sides of the same coin and new unifying concepts need to be developed to bridge the gap between homogeneous and heterogeneous catalysis.⁴

It has been showed⁵⁻⁹ for a number of reactions catalyzed by gold and palladium organic complexes and salts that neither the metal complex nor the salt were the active catalytic species, but they decompose to form sub-nanometric clusters with 3-10 atoms which catalyze the reactions with very high turnover frequencies (TOFs) and turnover numbers (TONs). For those same reactions, an induction period is also observed when nanometer size gold or palladium nanoparticles are used as catalysts, and the reaction starts when the sub-nanometric metal clusters are formed in the reaction media.¹⁰⁻¹² It appears then that metal clusters formed by a small number of atoms, that expose the specific frontier orbitals of the metal for reactivity, may fill the gap between the single metal atom with organic ligands and the metal nanoparticles. If this was the

case, it could be expected that small clusters of no noble metals, such as for instance Cu, could also present enhanced catalytic properties.

Copper shows unique catalytic activity¹³⁻²¹ for some cross-coupling reactions, provided that suitable ligands, such as diamines, are added to the reaction medium. These novel Cu catalyzed cross-coupling reactions have rapidly found implementation in organic synthesis²²⁻²⁴ though it would be desirable to decrease the amount of Cu (1-5 mol%) and diamine (5-20 mol%) typically employed for these reactions.²⁵ Cu cluster complexes have proved to be competent reaction intermediates for these reactions^{16,26} and, despite the fact that different ligand-stabilized Cu clusters and naked Cu clusters have been synthesized,²⁷⁻³⁰ the use of well defined Cu clusters in catalysis is very rare.³¹

In the present work we will show that Cu clusters with up to 7 Cu atoms, formed in situ by endogeneous reduction, are active and selective catalysts for C–N, C–C, C–O C–S and C–P bond-forming reactions. Alternatively, Cu clusters will be formed within a polymeric film to be stored for months, keeping high activity and selectivity for the above named reactions, with TONs up to 10^4 . The possible mechanism of formation of the Cu clusters and their chemical nature will be also discussed.

5.2. Results and discussion

5.2.1. C–N, C–C, C–O, C–S and C–P cross-coupling reactions with in situ formed sub-nanometric Cu clusters

Figure 5.1 shows the kinetic results for the cross-coupling reaction between iodobenzene **1** and amide **2** (Goldberg reaction) in the presence of Cu(OAc)₂, Cu(acac)₂, CuI, or CuO nanoparticles (~50 nm) at 0.5 mol%, under basic

conditions in *N*-methylpyrrolidone (NMP) as a solvent. A ~1 h reaction induction time can be observed in the four cases and, after that, the formation of product **3** starts with a similar reaction rate for all the Cu catalysts employed. The final yield and selectivity to the coupled product was typically > 90%, and other bases (K_2CO_3 , Cs_2CO_3) and amide solvents (*N*-dimethylformamide, DMF) proved suitable for the reaction under the present experimental conditions.

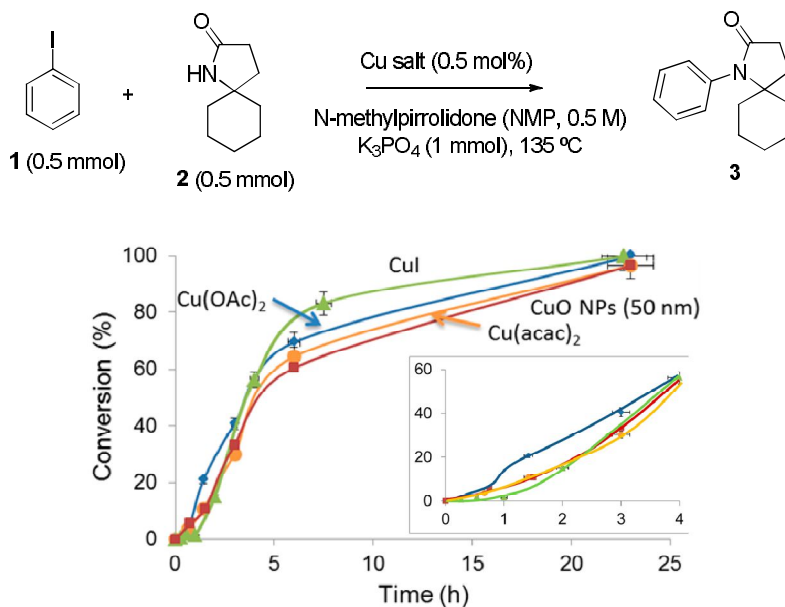


Figure 5.1. Kinetic results for the cross-coupling reaction between iodobenzene **1** and amide **2** catalyzed by commercially available Cu compounds at 0.5 mol%: Cu(OAc)₂ (◆), CuO nanoparticles of 50 nm average size (■), Cu(acac)₂ (●) and CuI (▲). The inset shows a magnification of the initial points of the curves, where an ~1 h induction time can be observed for all the Cu catalysts tested. The reaction was followed by gas chromatography (GC) using dodecane as an external standard after dilution in acetonitrile. Each point is an average of three runs. Error bars are also given.

Other Cu salts (CuCl, CuBr, CuCN, CuSO₄, CuBr₂) gave similar sigmoidal kinetic curves with high yields of product **3** after 24 h. It was possible to

achieve high final yields of product **3** with just 0.1 mol% of CuI (see Supporting Information (SI) Figure 5.S1), though the induction period gets longer as the amount of Cu salt decreases. Following the reaction by absorption and emission ultraviolet-visible spectroscopy (UV-Vis) with the non chromophoric 1-iodooctene as a reaction substrate (see SI Figure 5.S2) unveiled that the transition bands corresponding to the Cu salts disappear during the induction time, and new bands corresponding to Cu clusters of 2-7 atoms appear just after the induction time, when the Goldberg coupling starts and proceeds. Electrospray ionization mass spectrometry (ESI-MS) confirmed the presence of Cu clusters of 2-7 atoms in solution only when the coupling starts, and not during the induction time. These results suggest that Cu clusters of low atomicity are formed during a period that corresponds to the induction time for the Goldberg reaction between iodobenzene **1** and amide **2**.

The amount of Cu clusters in solution could be evaluated by the method of Ohno et al.³² using a sample of well defined Cu clusters with an average size of 5 atoms (Cu₅) as a reference (SI Figure 5.S3).³⁰ The analytical measurements revealed that the efficiency of formation of Cu₅ from CuI is ~3% for any concentration of starting CuI. This means that the amount of Cu clusters in solution for the Goldberg reaction in Figure 5.1 is 0.003 mol%, the TON being > 10⁴.

At this point, the possible scope of the Cu clusters was tested for other C–N, C–C, C–O, C–S and C–P cross-coupling reactions. The results given in Figure 5.2 show that a wide array of nucleophiles can be coupled with different aryl iodides under heating conditions in amide solvents, with 0.02-1 mol% Cu clusters in solution. The reactivity of nucleophiles follows the order thiols > phenols > amides ≈ alkynes > imidazoles > phosphines >> amines, allowing selective functionalizations. Blank experiments without any Cu gave up to 30%

of products in particular cases, but kinetic experiments showed that the Cu catalyzed reactions run with at least two order of magnitude higher rates than the thermal reaction and with higher selectivity. Notice that the Cu cluster system can couple thiourea twice (product **9**) and also give directly the one pot coupling-cyclization reaction to form indoles and benzofuranes (products **17** and **18**).

The results obtained for each reaction under typical conditions with diamine ligands, either reported in the literature or obtained here by us, are presented as a reference, and kinetic studies for the Goldberg coupling between **1** and **2** are also included in Figure 5.2. From the results it is possible to say that though the Cu cluster gives a higher TON per atom of active Cu and higher selectivity towards different nucleophiles than the Cu/diamine catalyst, the latter gives higher yields than the cluster and is able to couple the more difficult to react bromo- and chloro-derivatives. In situ UV-Vis measurements during the Cu/diamine-catalyzed reactions did not show any evidence of the presence of Cu clusters and, as it can be seen in the kinetic curve in Figure 5.2, no induction time was found. If diamines are added to the Cu cluster catalyzed reaction before or after the induction period, when the Cu clusters are formed, the outcome of the reaction is not affected.

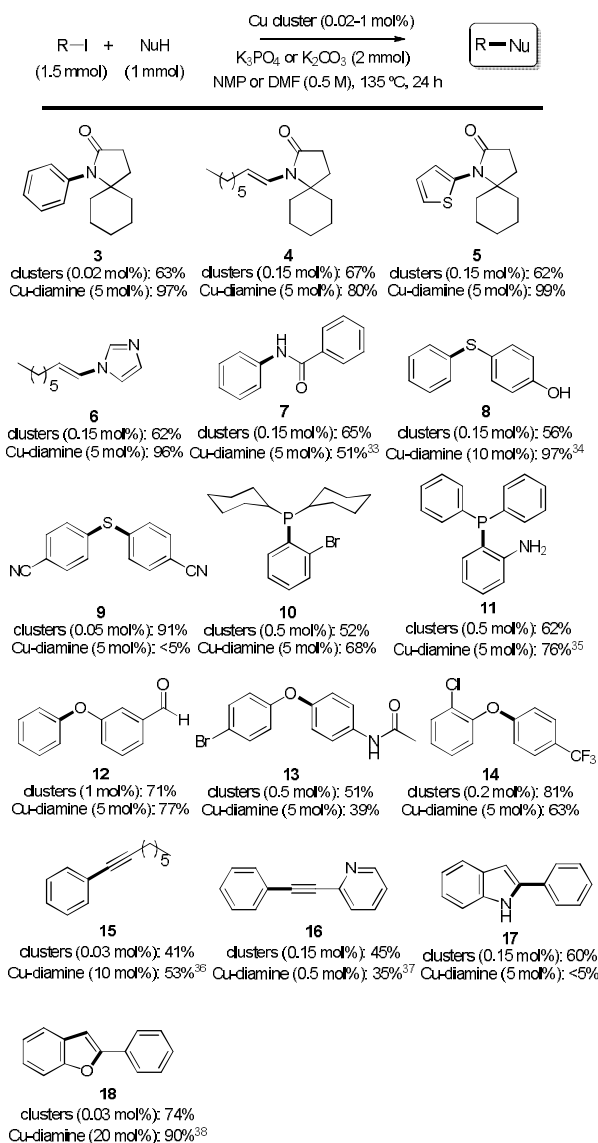


Figure 5.2. Scope of the Cu cluster catalyzed cross-coupling reactions. Isolated yields. The new bonds are in bold. The Cu clusters are generated in situ from CuI or added within the EVOH polymer (see ahead). For comparison, the values with Cu/diamine catalysts are also given, reaction conditions: substrates (1 mmol), CuI (5-20 mol%), *N,N*-dimethyl ethylenediamine (10-40 mol%), K_3PO_4 (2 mmol), anhydrous toluene or dioxane (0.25 M), nitrogen atmosphere, 110 °C, 24 h.

With all the above data in hands, we can say that the Cu clusters and the Cu/diamine complexes present intrinsic catalytic differences. While the Cu clusters are more active for aryl iodides and with a better reactivity to different nucleophiles under optimized conditions, the Cu/diamine catalyst operates under relatively milder conditions, has a wider functional group tolerance and is successful for more demanding reactions. A Hammett-plot for different aryl iodides during the Goldberg reaction catalyzed by the Cu cluster (SI, Figure 5.S4) shows a $\rho = +0.84$, which indicates that the activation of the carbon-halide bond by Cu plays a significant role during the coupling as it occurs for the Cu/diamine catalyst.^{13,14,16}

5.2.2. Mechanism of formation of the Cu clusters

5.2.2.1. Endogenous reduction of Cu salts in amide solvents

The cross-coupling reactions observed when using the amide as a solvent do not occur with solvents such as toluene or dioxane, even at 135 °C, unless diamine is added. Furthermore, formation of Cu clusters was not detected in toluene or dioxane by UV-Vis spectroscopy. These results indicate that the amide solvent is playing an active role in the formation of the clusters and we have attempted to reveal that role. Thus, when using N-methylpyrrolidone (NMP) as a solvent, N-methylsuccinimide (NMS) was found as a product after heating different Cu salts at 135 °C, and the formation of NMS increased linearly with the amount of starting Cu salt. In the case of DMF, gaseous CO₂ and dimethylamine were found as decomposition products after heating the Cu salts.³⁹

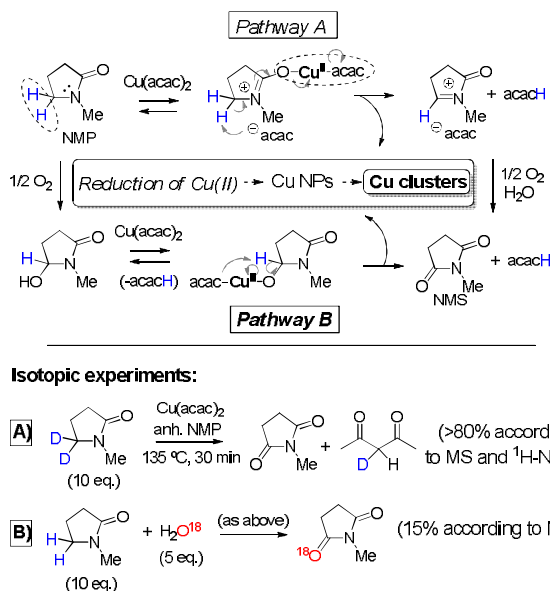


Figure 5.3. Proposed mechanism for the endogenous reduction of $\text{Cu}(\text{acac})_2$ in NMP, and isotopic experiments.

Examination of the DMF solution by UV-Vis shows the expected Cu clusters, and high resolution transmission electron microscopy (HRTEM, see SI Figure 5.S5) also showed Cu nanoparticles of ~ 5 nm in solution. This result indicates that, apparently, both Cu clusters and Cu nanoparticles are formed in the amide solvent when heating Cu salts. The above observations suggest that the amide solvent can act as a stoichiometric reducing agent for Cu through the hydrogen atoms in the α -carbon to the nitrogen. In accordance, no Goldberg coupling reaction at all occurs when NMS is used as a solvent.

Figure 5.3 shows two possible mechanisms for the reduction of $\text{Cu}(\text{acac})_2$ in NMP under heating. In pathway A, the reduction of $\text{Cu}(\text{acac})_2$ in NMP occurs after coordination of the Lewis acid Cu(II) to the amide oxygen and subsequent H-atom abstraction by the anion.⁴⁰ Reductive elimination gives Cu(0) atoms that agglomerate into nanoparticles. In pathway B, the reduction of Cu(II) occurs

after spontaneous aerobic oxidation of NMP²³ to the α -amidoalcohol that then coordinates to Cu(II) and triggers a reductive elimination to form Cu(0) atoms and NMS.^{41,42} To check that the H-atom transfer from the amide readily occurs, 5-*d*₂-NMP was synthesized^{43,44} and heated in the presence of Cu(II) acetylacetonate. Gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS) measurements showed the formation of 3-*d*-pentane-2,4-dione, that was confirmed by ¹H and ¹³C NMR spectroscopy. Since that product is common to both reaction pathways, a new isotopic experiment was performed with an excess of H₂¹⁸O in the reaction medium in order to differentiate among the two pathways in Figure 5.3. Indeed, the presence or not of the ¹⁸O atom from labelled water in the final oxidation product NMS can differentiate pathway A from B. GC-MS measurements showed that only 15% of the NMS formed contains ¹⁸O. Thus, the absence of significant amounts of ¹⁸O isotopic NMS discards, in principle, the hydrolysis of the postulated iminium carbon in pathway A as the main route for the endogenous reduction of Cu salts to Cu clusters and nanoparticles by the amide solvent under the present heating conditions. Nevertheless, a question remaining is if the Cu clusters and nanoparticles form at expenses of each other or they form concomitantly.

5.2.2.2. Dissolution of Cu nanoparticles to Cu clusters

When freshly prepared Cu nanoparticles of 5 nm diameter were used as catalysts for the Goldberg reaction, a short time (~15 min) induction reaction period was still observed after which small Cu clusters were detected (see SI Figure 5.S6). This result confirms that the Cu clusters and not the nanoparticles are the true active catalysts for the cross-coupling reaction. Taking into account that any Cu salt gives an induction period of ~1 h, which is much longer than the induction period observed when starting the reaction with the nanoparticles,

and while it was enough time to form Cu nanoparticles from the different salts, it seems plausible than the Cu clusters are formed at expenses of the nanoparticles. In order to assess that the Cu nanoparticles, and no other possible species in solution, are the catalytic precursors of Cu clusters, monodisperse Cu nanoparticles free of Cu salts and clusters were independently prepared by reduction of Cu(I) iodide with NaBH₄, and stabilized on polyvinylpyrrolidone (PVP) with different particle average sizes (1.5, 3.5 and 5.5 nm, see SI Figure 5.S7 for characterization). When the freshly prepared PVP stabilized 1.5 nm Cu nanoparticles were used as a catalyst for the coupling reaction between iodooctene and either amide **2** or imidazole (see SI Figure 5.S8 and Figure 5.S9), a very short induction time (~15 min) was found after which the coupling reaction started with initial rates and final yields comparable to those found for the Cu clusters of 2-7 atoms. The induction time was very similar for the larger nanoparticles (15 and 20 min for 3.5 and 5.5 nm particle average size, respectively) with an overall catalytic activity slightly lower than the smaller nanoparticles. In situ UV-Vis spectroscopy showed that the nanoparticles are partially dissolved in < 5 min under the heating conditions to form Cu clusters that catalyze the Goldberg reaction after an additional 15 min induction time. Thus, we can say that Cu clusters are rapidly formed at expenses of the different Cu nanoparticles but that these Cu clusters are not yet the true catalysts of the reaction since an additional ~10 min induction time is still found.

5.2.2.3. Nature of the catalytically active copper clusters

Well defined Cu clusters with an average size of 5 atoms (Cu₅) were prepared according to a reported electrochemical method.³⁰ We expected that these naked Cu₅ clusters should catalyze the Goldberg reaction since the UV-Vis and ESI-MS characterization of these Cu₅ clusters correlates well with the clusters formed during reaction (compare results in Figure 5.S2 with characterization in

Figure 5.S10 of SI). Disappointingly, Figure 5.4 shows that the electrochemically formed Cu_5 clusters gave a short but clear induction time of 30 min when used as a catalyst for the Goldberg reaction at 0.05 mol%, which indicates that the electrochemically prepared Cu_5 clusters are not the true catalysts of the reaction (for the whole kinetics see Figure 5.S11 in SI). For the sake of comparison, Cu clusters with an average size of 13 atoms (Cu_{13}) were also prepared electrochemically (see SI Figure 5.S12) and the kinetic results show an induction time of 1 h. Notice that the induction time found with Cu salts at this catalytic amount (0.05 mol%) is ~ 4 h, being much longer than for the Cu_5 and Cu_{13} clusters prepared by the electrochemical method. The results indicate that these clusters are in the way but not exactly the true catalytic species of the Goldberg reaction, despite the atomicity of Cu_5 fits very well with those clusters formed during reaction and which were associated to the catalytic active species.

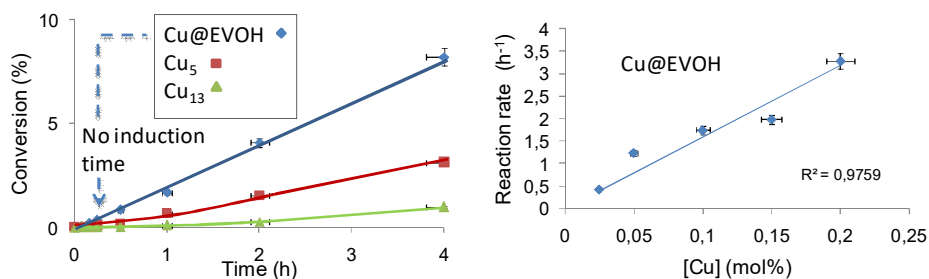


Figure 5.4. Left: Initial points of the kinetic curves for the cross-coupling reaction between iodobenzene **1** and amide **2** in the presence of diverse Cu clusters at 0.05 mol%. Right: Linear correlation between the initial reaction rate for the Goldberg reaction and the amount of Cu clusters containing EVOH polymer (Cu@EVOH) used as a catalyst, no induction time was found in any case. The reactions were followed by gas chromatography (GC) using dodecane as an external standard after dilution with diethyl ether. Each point is an average of three runs. Error bars are also given.

UV-Vis measurements showed that the electrochemically prepared Cu₅ and Cu₁₃ clusters rearrange during the coupling reaction conditions to give new absorption and emission bands after the induction time, corresponding exclusively to 2-7 atoms Cu clusters as it occurs with Cu salts, and then the coupling reaction starts (see SI Figure 5.S13).

Further characterization of Cu₅ and Cu₁₃ clusters formed electrochemically was performed in order to gain more inside into the nature of these clusters and their evolution during reaction. Cyclic voltammetry of the Cu₅ and Cu₁₃ clusters showed some oxidation and reduction peaks corresponding to Cu(I); zeta potential measurements of the Cu₅ and Cu₁₃ solutions indicate positively charged species (see SI Figure 5.S14); ESI-MS measurements of freshly prepared Cu₅ and Cu₁₃ clusters showed the presence of oxygen atoms in the cluster; and X ray photoelectron spectroscopy (XPS) showed Cu(0) species in the clusters. These results indicate that the electrochemically prepared Cu clusters in solution are not only the Cu(0) observed by XPS but also some oxidized form of Cu(I) that, in any case, are not the active catalyst for the coupling since they must rearrange during the induction period.

Concerning Cu nanoparticles, XPS measurements showed that the Cu nanoparticles on PVP contain 30% of Cu(I) oxide already present in the freshly prepared samples. Remarkably, the induction time (15 min) and TOF₀ (45 h⁻¹ at 0.2 mol%) found for electrochemically prepared oxidized Cu clusters correlate well with that of dissolved Cu nanoparticles (15-20 min induction time, TOF₀= 65 h⁻¹).⁵¹ The dissolution of Cu(I) oxide from Cu nanoparticles was observed time ago for the Ullmann coupling between iodobenzenes and diarylamines and, in fact, it was already proposed by Paine that some common form of Cu(I) ions was formed and could catalyze the reaction regardless the starting Cu source for this reaction.⁵² Although a direct correlation with the

work of Paine is difficult, the similarities between his conclusions and our results here are striking.

After storage at room temperature without atmospheric protection, the PVP stabilized Cu nanoparticles showed further oxidization to Cu(I) and then to Cu(II), according to XPS measurements, and the smaller the nanoparticle the easier the oxidation. While the 5.5 nm (average size) Cu nanoparticles still keep significant amounts of Cu(0) and Cu(I) after one day, the 1.5 nm (average size) Cu nanoparticles are nearly fully oxidized. Kinetic results showed a significantly lower catalytic activity for the further oxidized nanoparticles containing Cu(II) (see Figures 5.S7-.S9) and, in contrast with freshly prepared samples, the catalytic activity of the 1.5 nm PVP stabilized Cu nanoparticles after one day was lower than the bigger (3.5 and 5.5 nm) Cu particles. In other words, the higher the amount of Cu(I) the higher the catalytic activity is.

With these data in hand we propose that the catalytically active clusters are not Cu(0) or Cu(II) but some form of deoxygenated Cu(I).

5.2.2.4. Synthesis of deoxygenated Cu(I) clusters by one pot reduction stabilization within an oxygen protective polymer: the catalytic species

If we consider deoxygenated Cu(I) as the plausible species to catalyze the cross-coupling, an explanation for the induction time found in Figure 5.4 could be the need of removing the oxygen atoms of the Cu(I) cluster. To check this, we attempted the synthesis of non-oxidized naked Cu clusters of low atomicity outside of the reaction. Deoxygenation of the electrochemically prepared oxide Cu cluster by reducing agents such as citric acid, hydrogen or NaBH₄ failed, and the direct synthesis of deoxygenated Cu clusters from Cu salts with hydride

agents also failed. Thus, we turned our attention to prepare Cu clusters within an oxygen- and water-free environment, in such a way that the Cu(I) clusters could be liberated into reaction without interacting with oxygen. The strategy involves the following steps: 1) incorporation of a Cu(II) salt within an oxygen refractive solid material, 2) in situ reduction of the embedded Cu, 3) isolation of the Cu cluster containing material, and 4) rapid liberation of the Cu clusters into the reaction medium by dissolution of the Cu containing material to perform the coupling reaction. For that purpose and after much experimentation, we found that ethylene-vinyl alcohol copolymer (EVOH), a well known polymer that protects against atmospheric oxygen and humidity,⁵³ was able to carry out the one pot reduction-polymerization of $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ using carvacrol as in situ mild reduction agent. A detailed preparation of the Cu clusters/EVOH film (Cu@EVOH) can be found in SI (characterization in Figures 5.S15-S19), and Figure 5.5 shows a photograph of the obtained film.

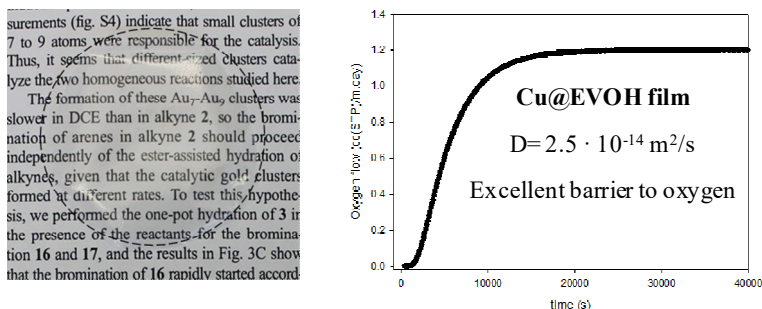


Figure 5.5. Left: Photograph of the transparent Cu@EVOH film, the circle marks the area in which the film is present. Right: Evolution of oxygen flow through the developed film under isostatic conditions at 23 °C. From this curve, an oxygen permeability value of $4.1 \pm 0.2 \cdot 10^{-21} \text{ m}^3 \cdot \text{m} / (\text{m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa})$ was estimated. By applying the solution to Fick's law with the boundary conditions of a permeation test, the diffusion coefficient was calculated to be $2.5 \cdot 10^{-14} \text{ m}^2/\text{s}$. This value is in agreement with those reported for an excellent barrier to oxygen.

The transparent film of Cu@EVOH incorporates Cu quantitatively and experiments of adsorption of molecular oxygen (see Figure 5.5) confirm that the new Cu containing material is very refractive to oxygen diffusion. The crystallinity of the polymer was not affected by Cu introduction according to infrared measurements and scanning electron microscopy gives an estimated film thick of 0.013 mm, in concordance with the results obtained with a digital micrometer. The water adsorption of the material is very low according to the water gain and the water diffusion coefficient value of the EVOH polymer. The film does not change after several months stored in plastic foil. Cyclic voltammetry measurements showed that the inner layers of the polymer contain Cu(I) species, while the external layers contain Cu(II) species.⁵⁴ Diffuse reflectance UV-Vis spectroscopy of Cu@EVOH showed well defined bands that correspond to Cu clusters of ~ 3-5 atoms (absorption at 275-300 nm, emission at 300 nm) and ~ 10-13 Cu atoms (absorption at 380 nm, emission at 400 nm). No plasmonic Cu bands were found and, in agreement with this, HRTEM measurements of the film do not show any visible Cu nanoparticle ≥ 1 nm. Quantification by the spectrophotometric method³² gives a 4% of Cu₅ clusters out of the total Cu of the polymer. These results indicate that 1) Cu(II) is reduced within the EVOH polymer to Cu(I) at some extent, 2) Cu(I) clusters are formed and remain stable for months and, 3) much of the starting Cu(II) still remains in the outer part of the polymer. The last can be due to an incomplete reduction of the starting Cu(II) salt or to a progressive reoxidation of Cu(I) to Cu(II) in the outer layers of the film, that are more exposed to air.

The Cu@EVOH was introduced in DMF at the reaction temperature and the amount of Cu in solution was followed by ICP-AES during time, while addressing the size of the species in solution by absorption and emission UV-Vis and ESI-MS (see SI Figure 5.S20). We found that the velocity of diffusion

of Cu from the polymer to hot DMF is two orders of magnitude higher than the reaction coupling, and that the Cu species found in solution keep the same size than within the polymer, i.e. 3-10 atoms. These results confirm that Cu@EVOH rapidly leaches into solution the embedded Cu(I) clusters under reaction conditions. Then one may expect that these suitable sized Cu(I) clusters could catalyze the Goldberg reaction without a detectable induction time if they are the catalytic active species. Indeed, Figure 5.4 shows that the induction time for the coupling reaction between **1** and **2** completely disappears with Cu@EVOH at 0.05 mol% and that a linear correlation between the amount of Cu@EVOH and the initial reaction rate exists. Additionally, a Hammett-plot for different iodides with the Cu@EVOH catalyst gives the same value than the Cu clusters generated in situ from Cu salts (see SI Figure 5.S4). Thus, we can conclude that deoxygenated Cu(I) clusters of 2-7 atoms are catalytic active species during the ligand-free Cu catalyzed Goldberg reaction showed in Figure 5.1.

5.3. Conclusions

Deoxygenated Cu(I) clusters of 2-7 atoms catalyze the cross-coupling of iodoaromatics and iodoalkenes with nitrogen, carbon, oxygen, sulfur and phosphorous nucleophiles with high efficiency under ligand-free conditions. The clusters are generated either by endogenous reduction of Cu salts in amide solvents to form Cu nanoparticles that then dissolve into Cu clusters, or by dislodging the clusters from PVP-stabilized Cu nanoparticles, or by in situ reduction of Cu salts within an oxygen protective polymer.

5.4. Experimental Section

5.4.1. Typical reaction procedure

Tripotassium phosphate (424 mg, 2 mmol) was placed in a 1.5 ml vial equipped with a magnetic bar and anhydrous *N*-methylpyrrolidone or *N*-dimethylformamide (NMP or DMF, 1 ml) was added. Then, the desired amount of the copper iodide, the corresponding halide (1.5 mmol) and the coupling counterpart (1 mmol) was added. The vial was sealed and the resulting mixture was placed in a pre-heated oil bath at 135 °C and magnetically stirred. After 24 h, slow addition of dimethylether or dichloromethane (5 ml) and water (6 ml), separation of the organic layer, and two extractions of the aqueous layer with dimethylether or dichloromethane were carried out before the combined organic layers were dried over MgSO₄ and then filtered. The solvent was removed under vacuum at room temperature and the residue was purified by flash column chromatography on silica gel to afford the corresponding product. For kinetics, aliquots of 0.05 ml were periodically taken and diluted in acetonitrile (1 ml) for GC analysis, using dodecane as an external standard. The same aliquots without dodecane were used for UV-Vis measurements. Further details can be found in the SI.

5.4.2. Preparation of Cu@EVOH

Pellets of EVOH polymer (with ~4% *w/w* carvacrol) were dissolved in a 1:1 (v:v) mixture of 1-propanol and distilled water at 75 °C. Once dissolved, the mixture was left to cool to room temperature and Cu(II) nitrate was added in order to obtain a metal loading of 0.031 mmolCu/g dry polymer. Further details can be found in the SI.

5.5. Supporting Information

5.5.1. Figures

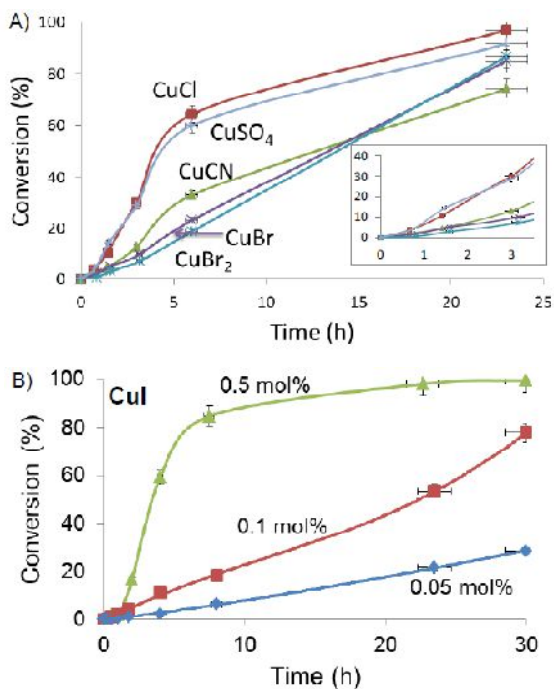
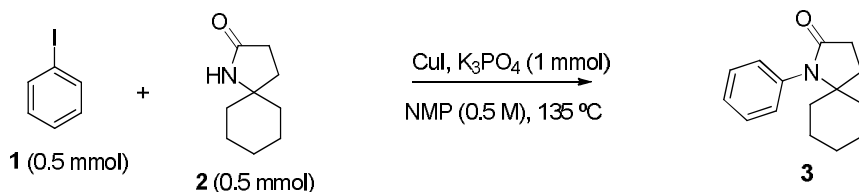


Figure 5.S1. Kinetic results for cross-coupling reaction between iodobenzene **1** and amide **2** catalyzed by A) CuCl, CuBr, CuCN, CuSO₄ or CuBr₂ at 0.5 mol%; B) CuI at 0.5 mol% (\blacktriangle), at 0.1 mol% (\blacksquare) and at 0.05 mol% (\blacklozenge). The reaction was followed by gas chromatography (GC) using dodecane as an external standard after dilution with acetonitrile. Each point is an average of three runs. Error bars account for an uncertainty of 5%.

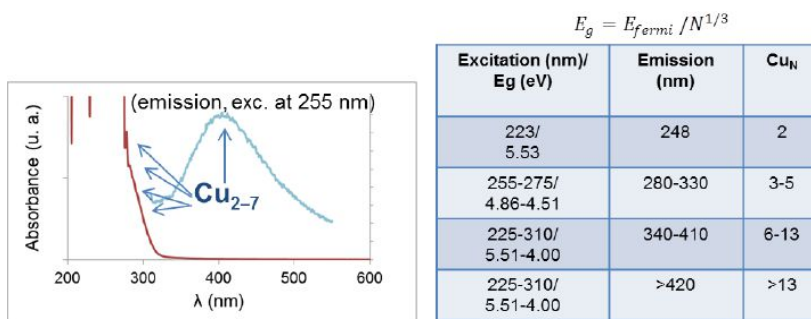
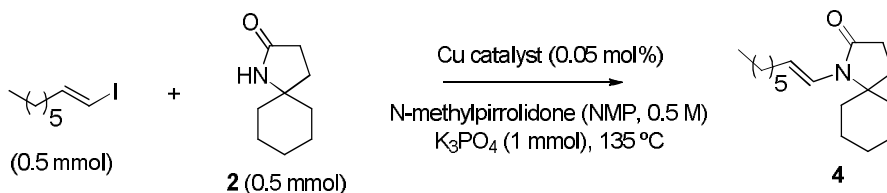


Figure 5.S2. Absorption and emission UV-Vis spectra of Cu clusters formed during the reaction using CuI as a pre-catalyst. The theoretical cluster sizes according to the Jellium Model are tabulated to the right. The absorbance values correspond exclusively to Cu clusters < 8 atoms. For Eg values and emission wavelengths see reference 30 in the main text.

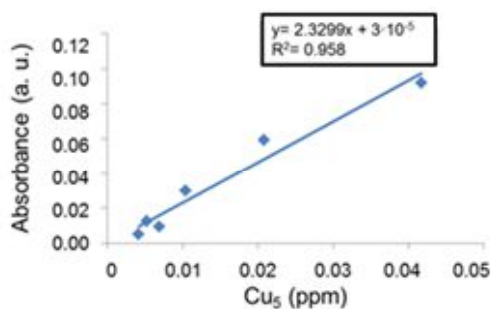


Figure 5.S3. Calibration curve used to calculate the concentration of Cu₅ formed from CuI as a function of the absorbance at 245 nm.

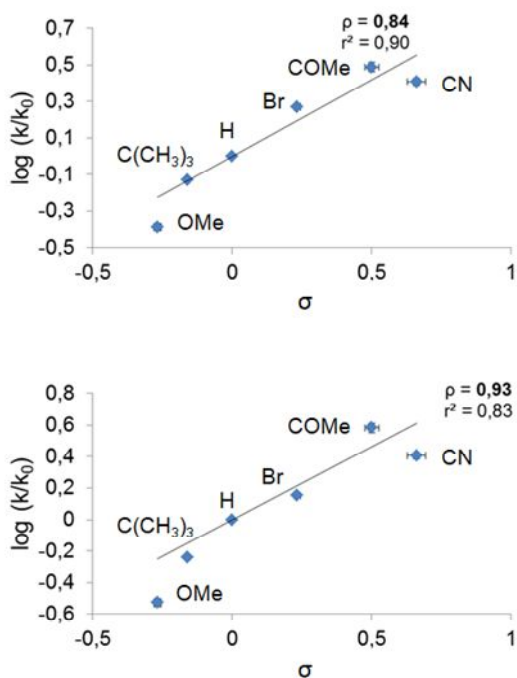


Figure 5.S4. Hammett-plots for Cu clusters formed in situ (top) and for Cu clusters on the EVOH polymer (bottom). Initial rates for the in situ generate clusters are measured after the induction time. Average of two experiments. Error bars account for an uncertainty of 5%.

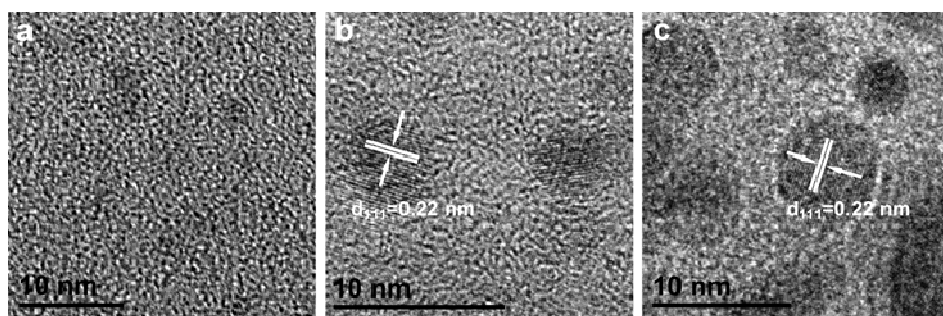


Figure 5.S5. HRTEM images of Cu nanoparticles formed after heating CuI in DMF at 135 °C for 2 h. Crystallographic planes are signaled.

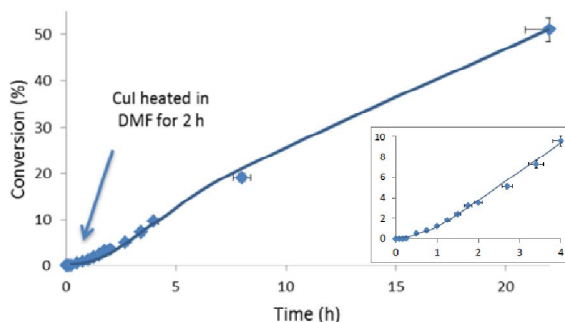
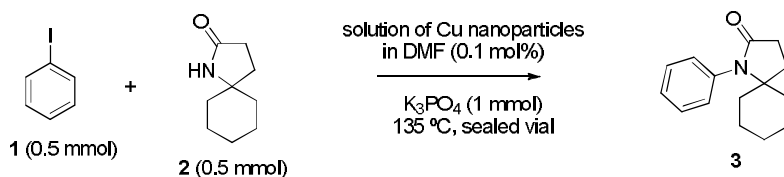


Figure 5.S6. Kinetic results for the cross-coupling reaction between iodobenzene **1** and amide **2** catalyzed by the solution of Cu nanoparticles formed after heating CuI in DMF at 135 °C for 2 h, shown in Figure 5.S5 above. The inset shows a magnification of the initial points. The reaction was followed by gas chromatography (GC) using dodecane as an external standard after dilution with acetonitrile. Each point is an average of two runs. Error bars account for an uncertainty of 5%.

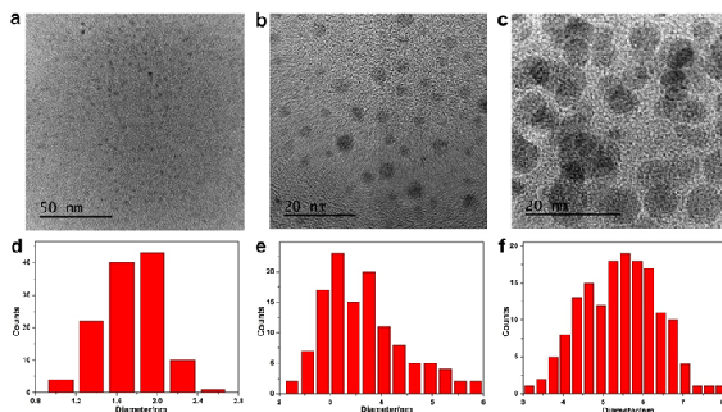


Figure 5.S7. HRTEM images and size distributions of Cu nanoparticles supported on polyvinylpyrrolidone (PVP) with different sizes. (a, d) 1.5 nm, (b, e) 3.5 nm and (c, f) 5.5 nm.

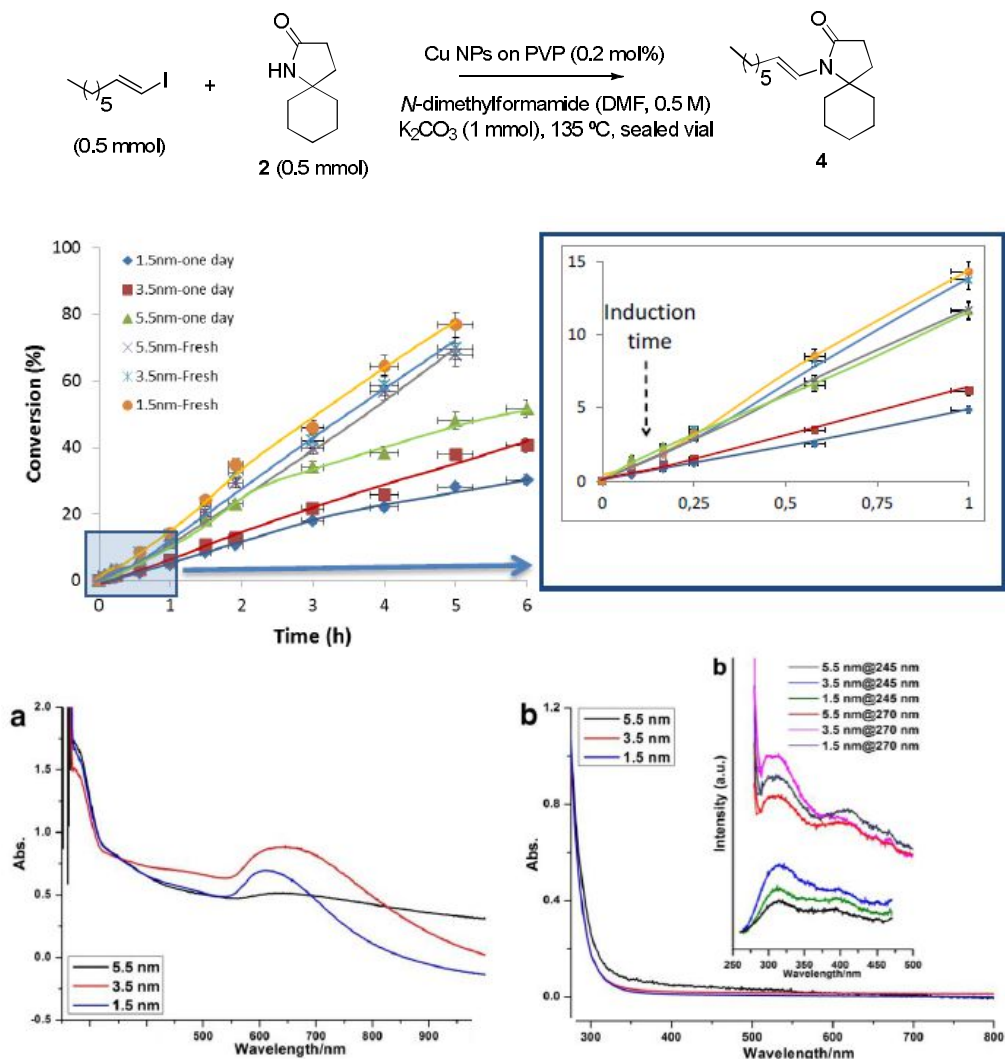


Figure 5.S8. Top: Kinetic results for cross-coupling reaction between iodo-octene and amide 2 catalyzed by different copper nanoparticles stabilized on PVP. The reaction was followed by gas chromatography (GC) using dodecane as an external standard after dilution with acetonitrile. Each point is an average of two runs. Error bars account for an uncertainty of 5%. Bottom: UV-Vis absorption spectra of the reaction mixture during the C–N coupling by fresh Cu NPs at different time; (a) fresh Cu NPs and (b) 5 min reaction time. Inset: corresponding fluorescence spectra at two different excitation wavelengths (245 and 270 nm) after 5 min reaction time.

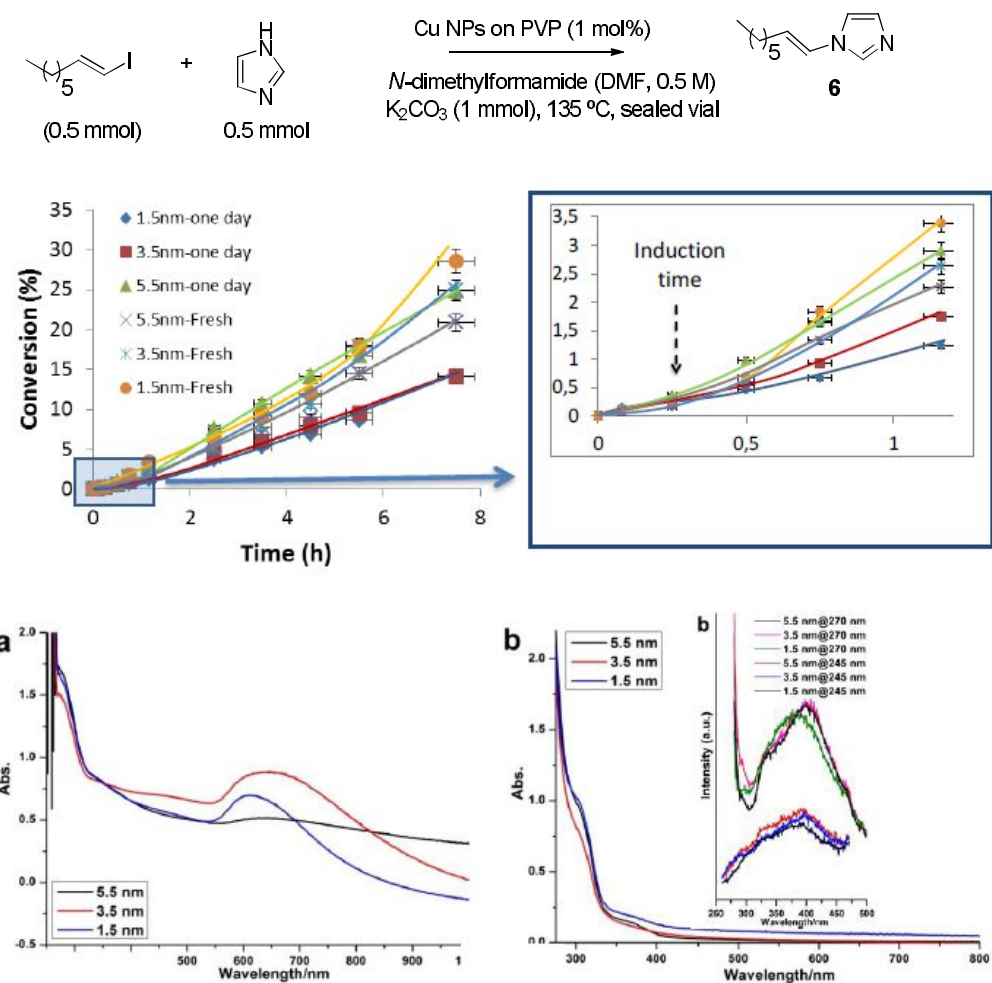


Figure 5.S9. Top: Kinetic results for cross-coupling reaction between iodo-octene and imidazole catalyzed by different copper nanoparticles stabilized on PVP. The reaction was followed by gas chromatography (GC) using dodecane as an external standard after dilution with acetonitrile. Each point is an average of two runs. Error bars account for an uncertainty of 5%. Bottom: UV-Vis absorption spectra of the reaction mixture during the C–N coupling by fresh Cu NPs at different time; (a) fresh Cu NPs and (b) 5 min reaction time. Inset: corresponding fluorescence spectra at two different excitation wavelengths (245 and 270 nm) after 5 min reaction time.

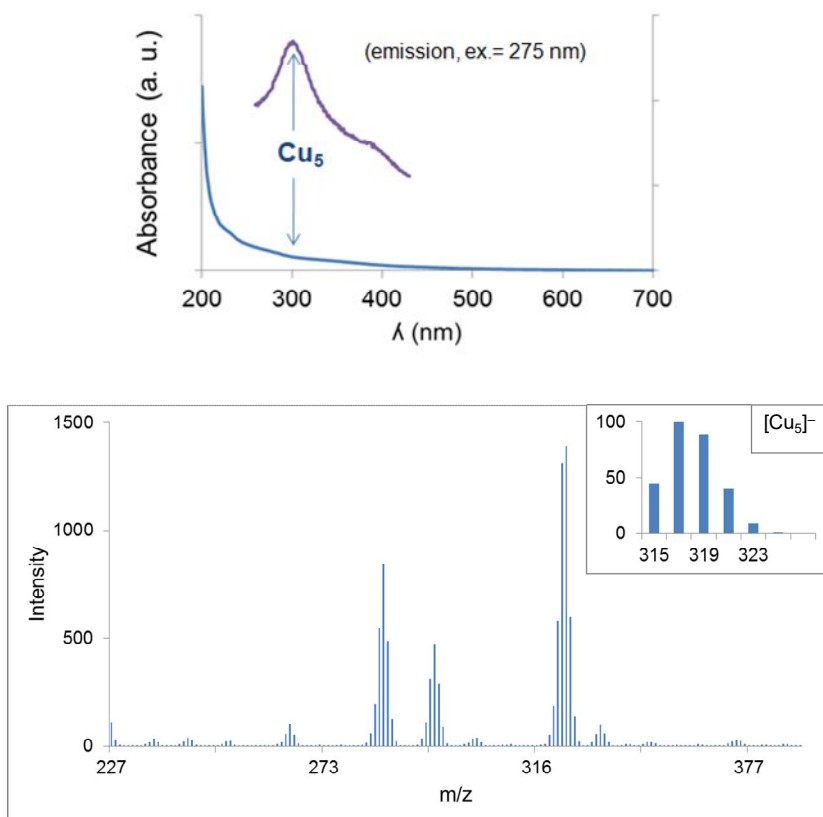


Figure 5.S10. A) Absorption and emission UV-Vis spectra of small (Cu_5) clusters in ethanol formed electrochemically. Excitation wavelength 275 nm, emission wavelength 300 nm. B) ESI-TOF spectrum of small (Cu_5) clusters in ethanolic solution in negative ion mode with the simulation of the relative intensity peaks.

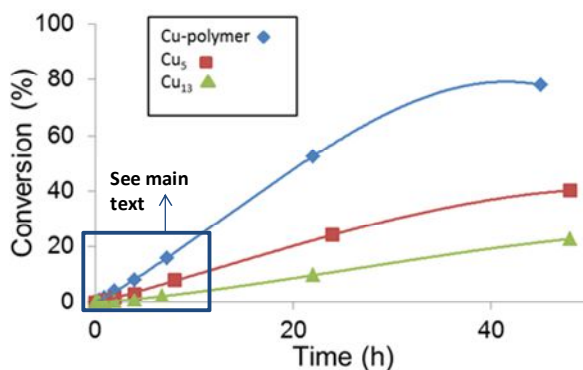


Figure 5.S11. Kinetic plot for the cross-coupling reaction between iodobenzene **1** and amide **2** in the presence of diverse copper clusters at 0.05 mol%. The reactions were followed by gas chromatography (GC) using dodecane as an external standard after dilution with diethyl ether. Each point is an average of three runs. Error bars account for uncertainty of 5%.

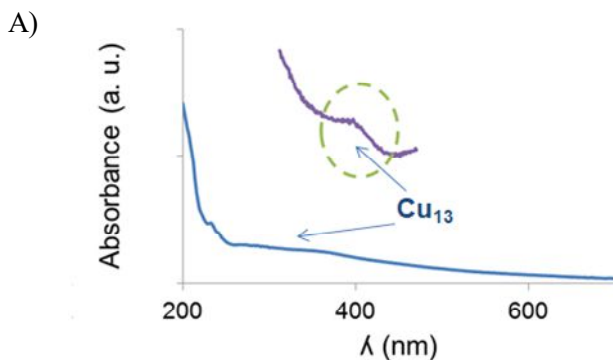
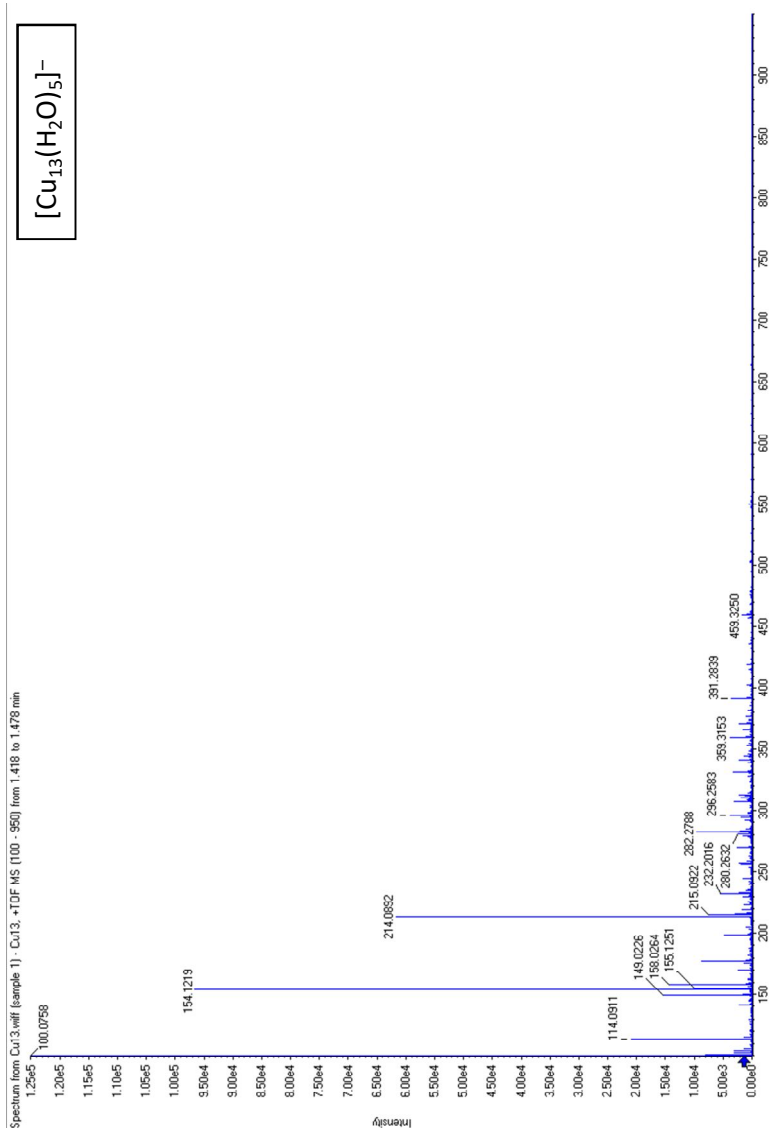


Figure 5.S12. A) Absorption and emission UV-Vis spectra of Cu₁₃ clusters in water formed electrochemically. Excitation wavelength 296 nm, emission wavelength 408 nm.
 B) ESI-TOF spectrum of Cu₁₃ clusters in aqueous solution in negative ion mode.

B)



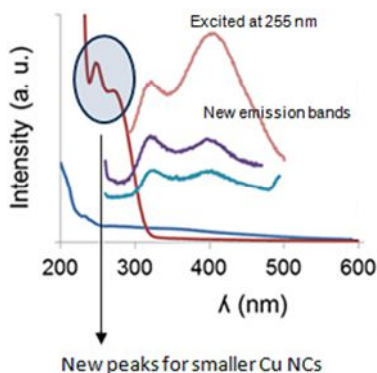


Figure 5.SI3. Absorption and emission UV-Vis spectra during the kinetic plot in Figure 5.1 (see main text) for the Goldberg coupling using 5 and 13 atoms Cu clusters as catalysts.

Notice that in both cases, Cu_5 and Cu_{13} , the absorption and emission bands corresponding to larger clusters disappear just after the induction time and new signals corresponding to small clusters appear.

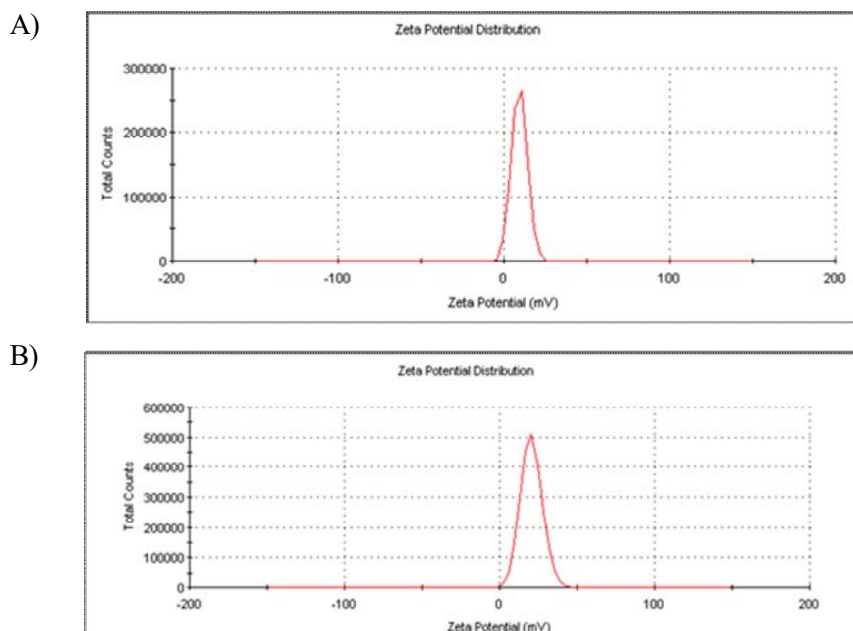


Figure 5.SI4. Zeta potential measurements of the Cu_5 (A) and Cu_{13} (B) solutions. A clear positive value is observed in both cases.

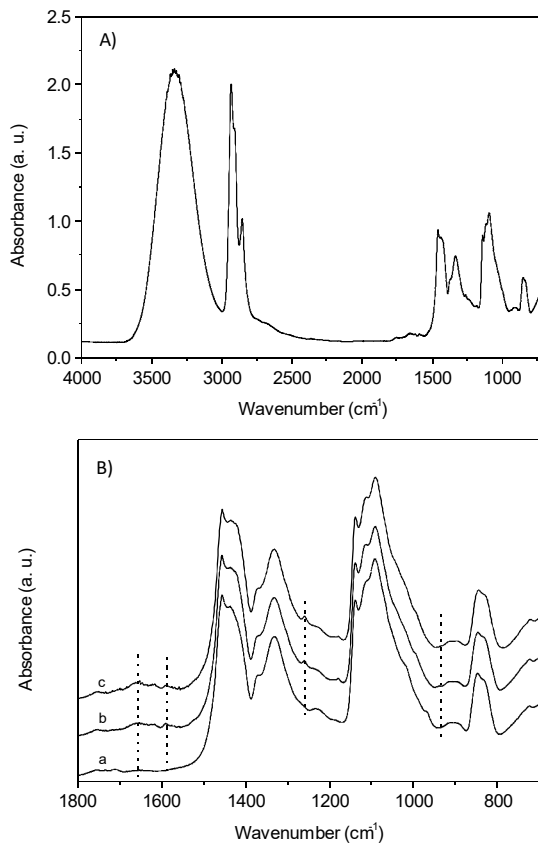


Figure 5.S15. Infrared spectra of A) Cu@EVOH film and B) (a) EVOH film, (b) EVOHCVC film and (c) Cu@EVOH film. Normalized intensity to the 1140 cm^{-1} band.

Characteristic FTIR bands associated with the EVOH copolymer can be seen in Figure 5.S15 A in which the spectra of Cu@EVOH film is represented. These bands are localized at 2800-3000 cm^{-1} and 1300-1500 cm^{-1} and assigned to $-\text{CH}_2$ stretching and $-\text{CH}_3$ deformation, respectively. The presence of OH groups in the polymer entails to the appearance of the intense absorption band centered at ca. 3300 cm^{-1} , while the signal at 1000-1100 cm^{-1} is assigned to C–O interaction. EVOH copolymers are commonly produced via a saponification

reaction of a parent ethylene-*co*-vinyl acetate copolymer (EVA), whereby the acetoxy group is converted into a secondary alcohol. So the presence of a shoulder at 1758 cm^{-1} is ascribed to the C=O stretching of the resting EVA in the material. Crystalline content can be evaluated from bands intensities at 1410 and 1092 cm^{-1} since the signal at 1410 cm^{-1} is related to all-trans conformation crystallizable chain segments, and no differences were found in the ratio of these bands which highlights that the crystallinity of the polymer was not affected by copper introduction. The quantity of carvacrol in the Cu@EVOH film was estimated to be 3.6% (w/w dry polymer) and the presence of the phenolic monoterpene in the resultant film is evidenced in the corresponding infrared spectra (Figure 5.S15B,b) when comparing the signals with those obtained for the precursor material (Figure 5.S15B,a). So absorption signals at 1590 cm^{-1} and 1260 cm^{-1} were assigned to the C–C ring and C–O stretching bands and the signal at 940 cm^{-1} is related to the aromatic C–H bending in the carvacrol molecule. A new band also appeared in the spectra corresponding to the films containing carvacrol (Figure 5.S15B,c) at 1655 cm^{-1} and a characteristic strong stretching band of the carbonyl group of a cyclohexadiene is observed at wavenumber 1650 cm^{-1} , which is supported by the values reported for thymoquinone (1648 cm^{-1}) and 1,4 benzoquinone (1661 cm^{-1}). In Figure 5.S15B the infrared spectra of Cu@EVOH (c) is also compared to that obtained for the precursor EVOHCVC film (b). Noticeable changes were not observed when comparing both spectra since copolymer and carvacrol signals were not significantly affected by copper incorporation. If the obtaining of copper clusters entails the oxidation of carvacrol we did not observe new bands associated to the C=O functionality in the infrared spectra since signals in this region are also present in the precursor EVOH material (Figure 5.S15B,b) which reveals that a fraction of the phenyl monoterpene is oxidized during film preparation.

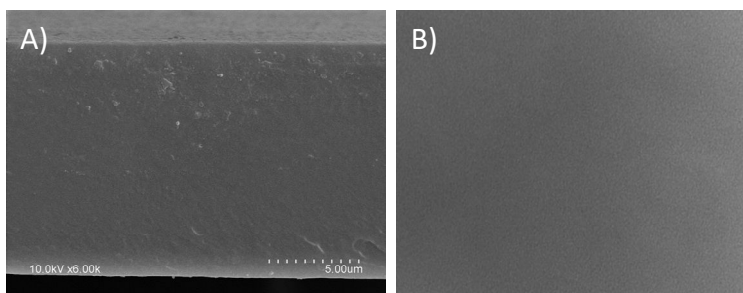


Figure 5.S16. A) SEM micrograph of Cu@EVOH film and B) TEM micrograph of the EVOH suspension containing copper.

The SEM micrograph (Image A) of the material shows a compact and homogenous structure with a thick film of 0.013 mm, in concordance with the results previously obtained by using a digital micrometer. When the EVOH suspension containing copper was analyzed by TEM microscopy the presence of copper nanoparticles in the material was not detected (Image B).

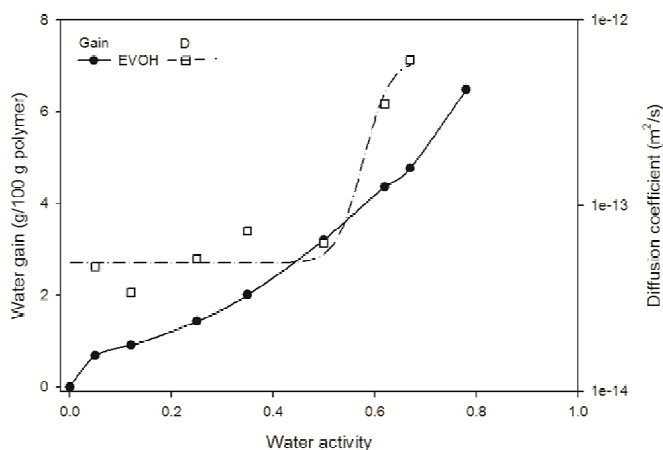


Figure 5.S17. Water gain and water diffusion coefficient values as a function of water activity for the developed film as obtained from isothermal sorption experiments.

Water gain was also determined by the use of an electrobalance using the step by step procedure and following the gain kinetics, the sorption isotherm and the values of the diffusion coefficient are represented in Figure 5.5 (see main text). The isotherm shows the typical type III profile according to the Brunauer classification, with a convex curvature at very low relative humidity which corresponds to Langmuir sorption, followed by a concave profile which is assigned to the presence of weakly bonded molecules and the formation of a monolayer first and then a multilayer of water molecules surrounding the polymer chains. The difference in the process kinetics as humidity increases is also noticeable. Interestingly, the sample presented a nearly constant D until medium levels of humidity, where the polymer plasticized abruptly and the diffusivity experienced a 10-fold increase. This is in agreement with EVOH surpassing the glass transition at room temperature from this humidity.

Initial cathodic scan voltammograms (Figure 5.S18a) yields two overlapping peaks at -0.15 (C_1) and -0.27 V (C_2) vs Ag/AgCl, attributable to the stepwise reduction of Cu(II) to Cu(0) in two successive one electron steps. The deposit of Cu metal formed in the above electrochemical processes is reoxidized to Cu^{2+} (aq) in the stripping oxidation process A_3 at $+0.20$ V.

When the potential is scanned anodically (Figure 5.S18b) two overlapping oxidation waves at $+0.74$ (A_4) and $+0.90$ V (A_5) appear. These peaks can be attributed to the oxidation of carvacrol and copper-carvacrol complex. There is no initial Cu centered oxidation process, thus suggesting that Cu(II) is the largely dominating oxidation state in the external layers of the film.

Upon repetitive cycling the potential scan (Figure 5.S18c,d), the voltammogram becomes essentially identical, now consisting of an anodic peak at $+0.90$ V (A_5) and a cathodic peak at ca. -0.50 V (C_6). This peak is clearly less intense than the

C₁, C₂ signals so that it could be attributed to the formation of Cu(I) in the ‘internal’ (but electrochemically accessible) region of the film. The Cu(I) film would be reduced in the process C₆ to Cu metal, subsequently reoxidized to Cu⁺(aq) in the oxidative dissolution process A₇ at +0.43 V.

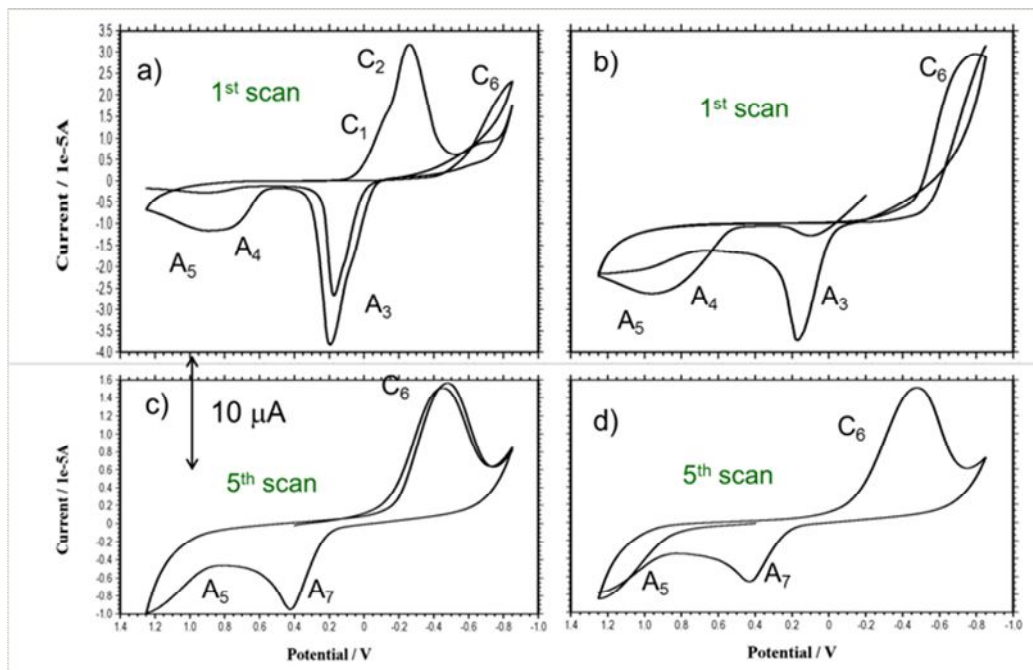


Figure 5.S18. Detailed voltammetry of Cu@EVOH in contact with aqueous acetate buffer at pH 4.75; potential scan rate 50 mV/s.

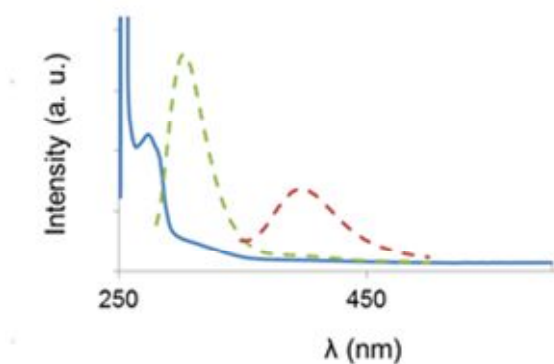


Figure 5.S19. Absorption (straight line) and emission (dashed lines) UV-Vis measurements for the copper clusters supported in EVOH. Excitation wavelength 273 and 310 nm, emission wavelength 300 and 395 nm, respectively.

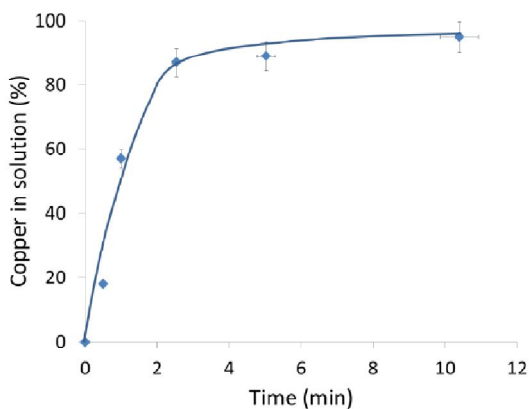


Figure 5.S20. Percentage of Cu dissolved from the Cu@EVOH film in DMF at 135 °C during time by ICP-AES.

5.5.2. Experimental section: General

Reagents and solvents were obtained from commercial sources and were used without further purification otherwise indicated. When available, the characterization given in the literature was used for comparison. Gas chromatographic analyses were performed in an instrument equipped with a 25 m capillary column of 5% phenylmethylsilicone. Dodecane was used as an external standard. GC-MS analyses were performed on a spectrometer equipped with the same column as the GC and operated under the same conditions. ^1H , ^{13}C , and DEPT measurements were recorded in a 300 MHz instrument using CDCl_3 as solvent, containing TMS as an internal standard. Absorption spectra were recorded on a Cary 300 UV-Vis spectrophotometer (UV0811M209, Varian). Fluorescence spectra were obtained with a LP S-220B (Photon Technology International) equipped with 75 W Xe lamp. The photophysical measurements were performed under air at room temperature in a quartz cell of 1.0 cm optical path length. ESI-TOF-Mass spectrometry measurements were performed with a Shimadzu MALDI-TOF (Matrix-Assisted Laser Desorption and Ionization Time Of Flight) mass spectrometer, equipped with a nitrogen laser delivering 3 ns laser pulses at 337 nm using cyanohydroxycinnamic acid or dithranol as matrix. X ray photoelectron spectroscopy (XPS) measurements were performed on a SPECS spectrometer equipped with a Phoibos 150 MCD-9 analyzer using non monochromatic Mg KR (1253.6 eV), and a X ray source working at 50 W. As an internal reference for the peak positions in the XPS spectra, the C1s peak has been set at 284.5 eV. The samples were prepared by dropping a solid water suspension onto a molybdenum plate followed by air drying. Zeta potential measurements were carried out in a Malvern Zetasizer equipment in aqueous solutions. Electrochemical experiments were performed on the studied films pressed on glassy carbon electrode (GCE, BAS MF 2012,

geometrical area 0.017 cm^2) according to the previously reported procedure.⁵ The resulting modified electrodes were immersed into well deaerated 0.25 M HAc/NaAc aqueous solution at pH 4.75. Measurements were carried out in a cell thermostated at $298 \pm 1 \text{ K}$ using a CH 920c potentiostat. A conventional three electrode arrangement was used with an AgCl (3M NaCl)/Ag reference electrode and a platinum mesh auxiliary electrode. For characterisation of Cu@EVOH, see particular equipment below.

5.5.3. Synthesis of copper catalysts and characterization

5.5.3.1. Preparation of Cu@EVOH

Pellets (2 mm diameter, 3 mm long) of EVOH-29 containing carvacrol were obtained by extrusion with a co-rotating twin screw extruder (DSE 20-40D, Brabender, Germany). Extruder temperature profile was set to $200 \text{ }^\circ\text{C}$, and screw speed was 20 rpm. Strand was cooled down using a water bath with controlled temperature ($20 \text{ }^\circ\text{C}$), and cut down to pellets using a granulator SGS 25 E-4 (Brabender, Germany). Carvacrol was fed through a liquid port at a nominal concentration of 6% (w/w) using a Lewa M5 (Lewa, Germany) liquid dosing pump. 3.75% (w/w) was the carvacrol concentration, determined by GC in the pellets obtained after the extrusion procedure. The resultant pellets were initially dissolved in a 1:1 (v:v) 1-propanol: distilled water mixture heated at $75 \text{ }^\circ\text{C}$ under reflux. Once the copolymer was completely dissolved the mixture was left to cool to room temperature, then copper (II) salt was added in order to obtain a metal loading of 0.031 mmolCu/g dry polymer. The resultant suspension was spread on a Teflon coated glass plate by using a $200 \text{ }\mu\text{m}$ spiral bar coater. By using a digital Mitutoyo micrometer (Metrotec, San Sebastian, Spain) we determined film thickness, obtaining an average value of $0.013 \pm 0.005 \text{ mm}$.

5.5.3.2. Characterization of Cu@EVOH

Fourier transform infrared (FTIR) spectra were performed by a Spectrum BS (Perkin Elmmet) spectrometer with a 1 cm^{-1} resolution, 0.5 cm^{-1} interval and 64 scans. A digital image was acquired with a CANON EOS1100d while the microstructural morphology of the prepared film was analyzed by transmission electron microscopy (TEM) and scanning electron microscopy (SEM). The transmission electron micrograph of the material was obtained by a JEM-1010 (JEOL) electron microscope operating at 80 kV (Tokyo, Japan). Prior to the analysis, a drop of metal Cu@EVOH suspension was deposited on a $100\text{ }\mu\text{m}$ mesh grid which was kept in a clean and dry space till dry. SEM analysis was carried out in a Hitachi S-4100 unit (Hitachi, Spain) with 30 kV accelerating voltage and equipped with a BSE Autrata detector and an EMIP 3.0 image capture system. Film samples were prepared by cryofracture with liquid nitrogen and were adhered to the faces of a copper cube by fixing them with double sided carbon tape and silver paint. Samples were also coated with gold-palladium in vacuum in a sputter coating unit immediately prior to inserting them in the SEM unit.

5.5.3.3. Oxygen diffusion measurements

The oxygen barrier properties of the obtained film was evaluated with the aid of an OX-TRAN model 2/21 ML (Lippke, Germany) programed to measure the oxygen permeability at $23 \pm 2\text{ }^\circ\text{C}$ and at $(30 \pm 1\%)$ RH. Two film samples were placed in both instrument cells and conditioned for 8 h. The transmission values were determined every 45 min until constant. After the permeation tests were completed, continuous permeation experiments were carried out on each sample to determine the oxygen diffusion coefficient at $23 \pm 2\text{ }^\circ\text{C}$ and at $(30 \pm 1\%)$ RH.

The value of this parameter was calculated from the solution to Fick's second law for the boundary conditions of an isostatic permeation experiment.

5.5.3.4. Water permeability measurements

The water sorption isotherm in EVOH film was obtained in a Cahn D200 electrobalance, EB (Cahn Ins., Inc., Cerritos, CA, USA). For that, a 100 mg film sample was hung from the weighing arm of the EB. A dry nitrogen stream (10 ml/min) flushed the chamber to remove all volatile components which would interfere with the sorption of water until the sample reached constant weight. At this point, a nitrogen stream (of constant flow rate) at a fixed relative humidity entered the chamber and was maintained until a new constant weight was achieved. The difference in weight gave the sample water uptake (u_i), where m_{if} and m_{0f} are the sample weight after equilibrium at the relative humidity of experiment 'i' and dry weight, respectively. A high precision Hygrosensor hygrometer (Newport Sci, Jessup, MD, USA) constantly registered the humidity in the chamber. Throughout each experiment, the humidity was kept constant with an experimental relative error below 2%. Each uptake value and the corresponding humidity (water activity) provided a single data of the isotherm. A new experiment was carried out increasing the relative humidity to a new constant value on the same sample. Repeating this step procedure we obtained the full isotherm at 23 °C. During each sorption experiment the weight change with time was registered using the software supplied by the instrument manufacturer. The sorption curves were used to calculate the diffusion coefficient, D , from the solution to Fick's second law for the boundary conditions of a sorption experiment.

5.5.3.5. Preparation of the PVP-stabilized copper nanoparticles

Cu NPs are synthesized by a NaBH₄ reduction method. PVP (55,000) is used as the capping agent and the size of Cu NPs can be controlled by the amount of PVP. For the synthesis of Cu NPs (~1.5 nm), the procedure is described as following: 30 mg of CuAc₂ is dissolved in 20 ml of ethylene glycol (EG) at room temperature. Then 0.5 ml (1 mol/l) NaOH EG solution is added to the CuAc₂ EG solution. Color change from green to blue can be observed. After stirring for 10 min, 50 mg of NaBH₄ is added to the above blue solution and keep stirring for 1 h. Afterwards, Cu²⁺ is totally reduced by NaBH₄ and red suspension of Cu NPs can be obtained. After adding 40 ml acetone (with 15 mg NaBH₄), Cu NPs can be isolated by centrifugation at 15000 rpm for 30 min. Then, those Cu NPs are dispersed in DMF for C–N coupling reactions. In order to prepare Cu NPs of 3.5 nm and 5.5 nm, 30 mg PVP and 100 mg PVP are added, respectively. The other operation details are similar with that for the synthesis of Cu NPs (~1.5 nm).

5.5.4. Typical reaction procedure

Tripotassium phosphate (424 mg, 2 mmols) was placed in a 1.5 ml vial equipped with a magnetic bar and anhydrous N-methylpyrrolidone or Dimethylformamide (NMP or DMF, 1 ml) was added. Then, the desired amount of the copper salt, the corresponding halide (1.5 mmol) and coupling counterpart (1 mmol) were added. The vial was sealed and the resulting mixture was placed in a pre-heated oil bath at 135 °C and magnetically stirred. For kinetics, aliquots of 0.05 ml were periodically taken and diluted in acetonitrile (1 ml) for GC analysis, using dodecane as an external standard. The same aliquots without dodecane were used for UV-Vis measurements. After slow addition of dimethylether or dichloromethane (5 ml) and water (6 ml),

separation of the organic layer, and two extractions of the aqueous layer with dimethylether or dichloromethane were carried out before the combined organic layers were dried over MgSO₄ and then filtered. The solvent was removed under vacuum at room temperature and residue was purified by column chromatography on silica gel to afford the corresponding product.

5.6. References

- [1] Srinivasan, R.; Davis, B. H. *Platinum Metals Rev.* **1992**, *36*, 151.
- [2] Astruc, D.; Lu, F.; Aranzaes, J. R. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 7852.
- [3] Kulkarni, A.; Lobo-Lapidus, R. J.; Gates, B. C. *Chem. Commun.* **2010**, *46*, 5997.
- [4] Corma, A. *Catal. Rev.- Sc. Eng.* **2004**, *46*, 369.
- [5] Hagen, C. M.; Widegren, J. A.; Maitlis, P. M.; Finke, R. G. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 4423.
- [6] Bayram, E.; Linehan, J. C.; Fulton, J. L.; Roberts, J. A. S.; Szymczak, N. K.; Smurthwaite, T. D.; Ozkar, S.; Balasubramanian, M.; Finke, R. G. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 18889.
- [7] Oliver-Meseguer, J.; Cabrero-Antonino, J. R.; Domínguez, I.; Leyva-Pérez, A.; Corma, A. *Science* **2012**, *338*, 1452.
- [8] Corma, A.; Concepción, P.; Boronat, M.; Sabater, M. J.; Navas, J.; Yacaman, M. J.; Larios, E.; Posadas, A.; López-Quintela, M. A.; Buceta, D.; Mendoza, E.; Guilera, G.; Mayoral, A. *Nature Chem.* **2013**, *5*, 775.
- [9] Leyva-Pérez, A.; Oliver-Meseguer, J.; Rubio-Marqués, P.; Corma, A. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 11554.

- [10] Oliver-Meseguer, J.; Leyva-Pérez, A.; Al-Resayes, S. I.; Corma, A. *Chem. Commun.* **2013**, 49, 7782.
- [11] Oliver-Meseguer, J.; Leyva-Pérez, A.; Corma, A. *ChemCatChem* **2013**, 5, 3509.
- [12] Boronat, M.; Leyva-Pérez, A.; Corma, A. *Acc. Chem. Res.* **2014**, 47, 834.
- [13] Klapars, A.; Huang, X.; Buchwald, S. L. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, 124, 7421.
- [14] Strieter, E. R.; Blackmond, D. G.; Buchwald, S. L. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, 127, 4120.
- [15] Zhang, S.-L.; Liu, L.; Fu, Y.; Guo, Q.-X. *Organometallics* **2007**, 26, 4546.
- [16] Strieter, E. R.; Bhayana, B.; Buchwald, S. L. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, 131, 78.
- [17] Larsson, P.-F.; Correa, A.; Carril, M.; Norrby, P.-O.; Bolm, C. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, 48, 5691.
- [18] Surry, D. S.; Buchwald, S. L. *Chem. Sci.* **2010**, 1, 13.
- [19] Sperotto, E.; van Klink, G. P. M.; van Koten, G.; de Vries, J. G. *Dalton Trans.* **2010**, 39, 10338.
- [20] Zuidema, E.; Bolm, C. *Chem. Eur. J.* **2010**, 16, 4181.
- [21] Jones, G. O.; Liu, P.; Houk, K. N.; Buchwald, S. L. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, 132, 6205.
- [22] Ley, S. V.; Thomas, A. W. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, 42, 5400.
- [23] Beletskaya, I. P.; Cheprakov, A. V. *Coord. Chem. Rev.* **2004**, 248, 2337.
- [24] Evano, G.; Theunissen, C.; Pradal, A. *Nat. Prod. Rep.* **2013**, 30, 1467.
- [25] Evano, G.; Blanchard, N. *Copper-mediated cross-coupling reactions*; Wiley, **2014**.

- [26] Beletskaya, I. P.; Cheprakov, A. V. *Organometallics* **2012**, *31*, 7753.
- [27] Nakamura, E.; Mori, S. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 3750.
- [28] Manbeck, G. F.; Lipman, A. J.; Stockland, R. A. J.; Freidl, A. L.; Hasler, A. F.; Stone, J. J.; Guzei, I. A. *J. Org. Chem.* **2005**, *70*, 244.
- [29] Haldón, E.; Álvarez, E.; Nicasio, M. C.; Pérez, P. J. *Organometallics* **2009**, *28*, 3815.
- [30] Vilar-Vidal, N.; Blanco, M. C.; López-Quintela, M. A.; Rivas, J.; Serra, C. *J. Phys. Chem. C* **2010**, *114*, 15924.
- [31] Vilar-Vidal, N.; Rivas, J.; López-Quintela, M. A. *ACS Catal.* **2012**, *2*, 1693.
- [32] Ohno, S.; Teshima, N.; Zhang, H.; Sakai, T. *Talanta* **2003**, *60*, 1177.
- [33] Swapna, K.; Murthy, S. N.; Nageswar, Y. V. D. *Eur. J. Org. Chem.* **2010**, 6678.
- [34] Feng, Y.; Wang, H.; Sun, F.; Li, Y.; Fu, X.; Jin, K. *Tetrahedron* **2009**, *65*, 9737.
- [35] Gelman, D.; Jiang, L.; Buchwald, S. L. *Org. Lett.* **2003**, *5*, 2315.
- [36] Yanga, D.; Lia, B.; Yanga, H.; Fu, H.; Hu, L. *Synlett* **2011**, *5*, 702.
- [37] Zou, L.-H.; Johansson, A. D.; Zuidema, E.; Bolm, C. *Chem. Eur. J.* **2013**, *19*, 8144.
- [38] Jaseer, E. A.; Prasad, D. J. C.; Sekar, G. *Tetrahedron* **2010**, *66*, 2077.
- [39] Ai, K.; Liu, Y.; Lu, L.; Cheng, X.; Huo, L. *J. Mater. Chem.* **2011**, *21*, 3365.
- [40] Jin, Z.; Xu, B.; Hammond, G. B. *Tetrahedron Lett.* **2011**, *52*, 1956.
- [41] Drago, R. S.; Riley, R. *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 215.
- [42] Jeon, S.-H.; Xu, P.; Mack, N. H.; Chiang, L. Y.; Brown, L.; Wang, H.-L. *J. Phys. Chem. C* **2010**, *114*, 36.
- [43] Duffield; A. M.; Budzikiewicz, H.; Carl Djerassi, N. D. *J. Am. Chem. Soc.* **1964**, *86*, 5536.

- [44] Pathak, T.; Thomas, N. F.; Akhtar, M.; Gani, D. *Tetrahedron* **1990**, *48*, 1737.
- [45] Yeshchenko, O. A.; Dmitruk, I. M.; Alexeenko, A. A.; Dmytruk, A. M. *Phys. Rev. B* **2007**, *75*, 085434.
- [46] Park, S.-H.; Chung, W.-H.; Kim, H.-S. *J. Mater. Proc. Technol.* **2014**, *214*, 2730.
- [47] Kaptay, G.; Janczak-Rusch, J.; Pigozzi, G.; Jeurgens, L. P. H. *J. Mater. Eng. Perform.* **2014**, *23*, 1600.
- [48] Huo, K.-T.; Chen, X.-M. *Mod. Phys. Lett. B* **2014**, *28*, 1450157.
- [49] Vaughan, O. P. H.; Kyriakou, G.; Macleod, N.; Tikhov, M.; Lambert, R. M. *J. Catal.* **2005**, *236*, 401.
- [50] Espinós, J. P.; Morales, J.; Barranco, A.; Caballero, A.; Holgado, J. P.; González-Elipe, A. R. *J. Phys. Chem. B* **2002**, *106*, 6921.
- [51] Zuo, J. M.; Kim, M.; O'Keeffe, M.; Spence, J. C. H. *Nature* **1999**, *401*, 49.
- [52] Paine, A. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 1496.
- [53] Hernández-Muñoz, P.; Gavara, R.; Hernández, R. J. *J. Membrane Sci.* **1999**, *154*, 195.
- [54] Domínguez, I.; Doménech-Carbó, A.; Cerisuelo, J. P.; López, G.; Hernández, P.; Gavara, R. *J. Sol. State Electrochem.* **2014**, *18*, 2099.

Capítulo 6

Experimental

6.1. Preparación de catalizadores mono y bimetálicos soportados

Todos los catalizadores sintetizados en la presente Tesis doctoral han sido preparados por el método de deposición-precipitación. La síntesis detallada de cada uno de ellos se explica a continuación.

6.1.1. Au/CeO₂

Se disolvió la cantidad deseada del precursor H₂AuCl₄·3H₂O para obtener el porcentaje de metal deseado en 25ml de agua MilliQ. El pH de la disolución se ajustó a un valor aproximado de 7.7 ± 0.3 empleando una disolución 0.2 M de NaOH. Una vez alcanzado el pH adecuado, se añadieron sobre la disolución 5.0 g del correspondiente soporte de CeO₂ y se dejó en agitación durante 12 h. Transcurrido este tiempo, se retiró de la agitación y se mantuvo en reposo durante 6 h. Finalmente, la suspensión se filtró, lavando con agua desionizada, y se dejó secar en estufa a 100 °C durante 12 h.

6.1.2. Pd/CeO₂ y Pd/TiO₂

Se disolvió la cantidad deseada del precursor Pd(NO₃)₂·2H₂O para obtener el porcentaje de metal deseado en 25 ml de agua MilliQ. Se ajustó el pH de la disolución a un valor aproximado de 7.6 ± 0.3 empleando una disolución 0.35%wt de NH₄OH. Una vez alcanzado el pH adecuado, se añadieron sobre la disolución 2.0 g del correspondiente soporte, bien CeO₂ o bien TiO₂, y se dejó en agitación durante 12 h. Transcurrido este tiempo, se retiró de la agitación y se mantuvo en reposo durante 6 h. Finalmente, la suspensión se filtró, lavando con agua desionizada, y se dejó secar en estufa a 100 °C durante 12 h.

6.1.3. PdAu/CeO₂

Se disolvió la cantidad deseada del precursor Pd(NO₃)₂·2H₂O para obtener el porcentaje de metal deseado en 25 ml de agua MilliQ. Con una disolución 0.35wt% de NH₄OH se ajustó el pH de la disolución a un valor aproximado de 7.6 ± 0.3. Una vez alcanzado el pH adecuado, se añadieron sobre la disolución 2.0 g del correspondiente catalizador Au/CeO₂ previamente preparado y se dejó en agitación durante 12 h. Transcurrido este tiempo, se retiró de la agitación y se mantuvo en reposo durante 6 h. Finalmente, la suspensión se filtró, lavando con agua desionizada, y se dejó secar en estufa a 100 °C durante 12 h.

Los catalizadores así sintetizados se denominaron catalizadores “as prepared”, y fueron etiquetados como X%PdY%Au(Ce,Ti), donde X e Y representan el porcentaje en peso del correspondiente metal. Todos los catalizadores fueron guardados en atmósfera inerte de N₂ y mantenidos hasta su uso en un desecador en condiciones de vacío primario (10⁻¹ mbar).

6.1.4. Reducción de catalizadores

El proceso de reducción fue llevado a cabo en reactores tubulares de 1.8 cm de diámetro (Figura 6.1) en los que se cargaron 400 mg del catalizador correspondiente. Las muestras se redujeron en flujo de H₂ (20 ml/min) a 200 °C durante 2 h con una rampa de calentamiento de 10 °C/min. Transcurrido el tiempo establecido para la reducción, se dejaron enfriar en flujo de N₂ (10 ml/min) en el propio reactor.

Los catalizadores reducidos fueron etiquetados como X%PdY%Au(Ce,Ti)-H₂ y se mantuvieron en un desecador de la misma manera que los “as prepared” hasta su utilización en catálisis.



Figura 6.1. Sistema de reducción empleado con reactores de $\varnothing = 1.8$ cm.

6.1.5. Reactivos

Los reactivos empleados en las síntesis de catalizadores soportados se detallan en la Tabla 6.1.

Tabla 6.1. Resumen de reactivos empleados en la síntesis de catalizadores.

Producto	Fórmula	Pureza (%)	Casa comercial	Pm (g/mol)	CAS
Cloruro de oro (III) trihidratado	$\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	99.5+%	Sigma-Aldrich	393.83	16961-25-4
Nitrato de paladio (II) dihidratado	$\text{Pd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	puro ≈ 40 % Pd	Sigma-Aldrich	266.46	10102-05-3
Hidróxido sódico	NaOH	Clasificado para síntesis	Scharlau	40.00	1310-73-2
Hidróxido amónico	NH_4OH	Reactivo A.C.S.	Sigma-Aldrich	35.05	1336-21-6
n-Octano	C_8H_{18}	99+%	Acros Organics	114.23	111-65-9
1,5 Cicloocteno	C_8H_{12}	99%	Sigma-Aldrich	108.18	111-78-4

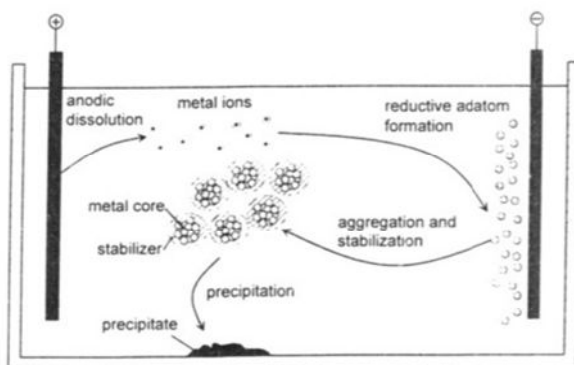
Los soportes empleados para depositar los metales se detallan en la Tabla 6.2.

Tabla 6.2. Resumen de los soportes utilizados en la síntesis de catalizadores.

<i>SopORTE</i>	<i>Casa comercial</i>	\varnothing_p (nm)	BET (m^2/g)	CAS
Aeroxide TiO ₂ P25	Evonik industries (Degussa)	n.d.	100 ± 15	13463-67-7
CeO ₂	Rhodia	10	> 240	1306-38-3

6.2. Síntesis electroquímica de clústeres metálicos

Los clústeres de cobre de atomicidad controlada fueron sintetizados mediante un procedimiento basado en la modificación del método de Reetz,¹ que consiste en una electrólisis efectuada en condiciones galvanostáticas, en la que se disuelve anódicamente una lámina del metal de interés y los cationes resultantes se reducen sobre un cátodo inerte, generando los correspondientes agregados metálicos estabilizados en presencia de sales amónicas (Esquema 6.1). La ventaja fundamental que plantea este método de síntesis es que permite controlar el tamaño de las partículas metálicas ajustando la densidad de corriente empleada.



Esquema 6.1. Modelo para la estabilización de clústeres metálicos con iones amónicos.¹

Siguiendo esta metodología se ha descrito la síntesis de clústeres de Ag,^{2,3} Au^{4,5} y Cu.^{6,7} Sin embargo, en todos estos casos se utilizaron diferentes sales amónicas para estabilizar los clústeres obtenidos. En la presente Tesis doctoral, se optimizó el método de síntesis eliminando el empleo de sales amónicas. Esto permitió obtener clústeres metálicos “estables” en ausencia de ligandos, lo que resulta de gran interés para su posterior aplicación en catálisis.

Para llevar a cabo la síntesis se utilizó una celda electroquímica de fabricación propia (Figura 6.2) dotada con un sistema de tres electrodos, que trabajaba a corriente constante, establecida por un potenciostato Versa-STAT 3, y a temperatura ambiente. Como electrodo de trabajo y contraelectrodo, ánodo y cátodo de la reacción, se emplearon láminas de 2 cm² de cobre (Goodfellow 99,9%) y platino (Goodfellow 99,95%) respectivamente, mientras que como electrodo de referencia se utilizó un sistema Ag/AgCl. En todos los casos se empleó una disolución acuosa (0.1 M) de nitrato potásico (Sigma-Aldrich 99,0%) como electrolito soporte.

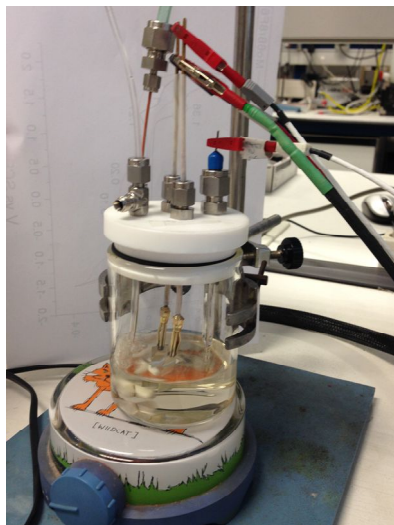


Figura 6.2. Celda electroquímica antes de ser cerrada para iniciar la síntesis de clústeres.

Una etapa fundamental del proceso de síntesis consiste en la limpieza tanto del ánodo como del cátodo. La lámina de cobre empleada como electrodo de trabajo se limpió mediante un pulido con papel de lija ultrafino y posterior lavado con agua en un baño de ultrasonidos. En el caso del contraelectrodo, la lámina de Pt empleada se limpió puliendo hasta obtener brillo espejo con óxido de alúmina (Alfa Aesar, 99,99%). A continuación fue lavada con agua en un baño de ultrasonidos y, en último lugar, sometida a un pulido electroquímico con barridos de potencial mediante la repetición de voltametrías cíclicas (entre 1.35 V y -0.15 V a una velocidad de 0.5 V/s) en una disolución 1.0 M de ácido sulfúrico (Acros Organics 96%).

Durante el proceso electroquímico de obtención de los clústeres de cobre, la celda se mantuvo en agitación constante y en atmósfera inerte de nitrógeno.

6.2.1. Síntesis de clústeres de Cu₅

Para la síntesis de los clústeres de Cu₅ se empleó una corriente constante de 20 mA·cm⁻² durante un tiempo de 2000 s. Finalizado el tiempo de síntesis, la suspensión resultante, compuesta por un sólido marrón y un sobrenadante incoloro (Figura 6.3), se purificó por centrifugaciones sucesivas. Separado el sólido del sobrenadante mediante una primera centrifugación a 8000 rpm durante 15 min, el sedimento sólido se redispersó en agua (40 ml) y se centrifugó de nuevo a 8000 rpm durante 10 min. Esto se repitió tres veces con el fin de eliminar el exceso de iones nitrato y los iones de cobre Cu²⁺/Cu⁺ generados en la síntesis. Finalmente, el sólido recuperado se redispersó en 200 ml de agua y se filtró con una membrana de 0.45 μm.

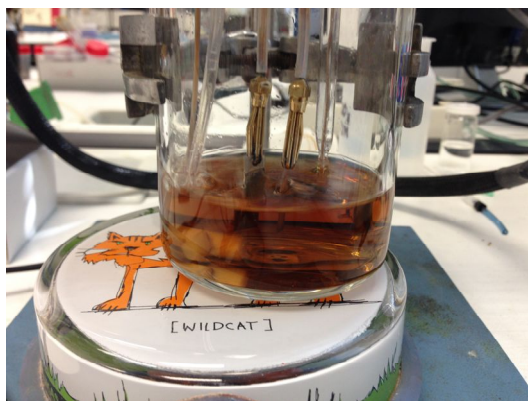


Figura 6.3. Imagen del resultado final de una síntesis electroquímica antes de que el precipitado marrón sedimente.

6.2.2. Síntesis de clústeres de Cu_8 y Cu_{20}

Los clústeres Cu_8 se obtuvieron por calentamiento a reflujo, durante 6 h a $150\text{ }^\circ\text{C}$ en atmósfera inerte de nitrógeno, de una disolución de los clústeres Cu_5 .

Los clústeres Cu_{20} se obtuvieron evaporando a $100\text{ }^\circ\text{C}$ hasta sequedad y redispersando en isopropanol una disolución inicial de Cu_5 .

La concentración de metal en la disolución final del clúster Cu_5 fue determinada por ICP, obteniéndose un valor en torno a 1 ppm. La atomicidad del clúster metálico se determinó a partir de los espectros de fluorescencia y UV-Vis (más detalles en los apartados 6.4.5 y 6.4.6 del presente capítulo).

6.3. Reacciones catalíticas

6.3.1. Procedimiento general

Los estudios cinéticos y las curvas de reacción completas para las reacciones realizadas en la presente Tesis doctoral se llevaron a cabo en un reactor de vidrio reforzado que se muestra en la Figura 6.4.



Figura 6.4. Reactor empleado para la hidrogenación de 1,5 COD.

El reactor consiste en un vial cónico de vidrio reforzado con un sistema, acoplado a la tapa y sellado con un septum, preparado tanto para la introducción como para la extracción de gas o muestras líquidas durante los experimentos. Para ello el reactor dispone de una aguja conectada a una válvula de apertura, a través de la cual es posible acoplar una jeringa de líquidos convencional con la que se pueden extraer alícuotas durante una reacción en curso. El cuerpo del reactor permite trabajar hasta a 15 bares. La mezcla de reacción se mantiene en agitación uniforme empleando un agitador magnético triangular con funda de teflón.

6.3.2. Hidrogenación de 1,5-ciclooctadieno

La reacción se llevó a cabo empleando 7.0 mg de catalizador, 56.1 μl (0.5 mmol) de 1,5 COD, 1.0 ml de octano como disolvente y 10 bares de H_2 . Una vez cargado el reactor, se realizaron tres purgas con 10 bares de H_2 , todas ellas manteniendo la mezcla de reacción a temperatura ambiente. Finalmente se sumergió el reactor en un baño de silicona precalentado a 50 $^\circ\text{C}$ y en agitación continua a 1000 rpm. Se tomó como tiempo cero de reacción el momento en que el reactor se introdujo en el baño termostataado a 50 $^\circ\text{C}$.

A cada tiempo de reacción deseado, se extrajo mediante una microjeringa una muestra de 50 μl de la mezcla de reacción, la cual fue analizada por cromatografía de gases. El cromatógrafo usado es un equipo Agilent Technologies 7890A (Figura 6.5), equipado con un detector FID que trabaja a 300 $^\circ\text{C}$ y una columna Agilent HP-5 de 30 m de longitud, 0.32 mm de diámetro interno y 0,25 μm de espesor de film.



Figura 6.5. Cromatógrafo de gases Agilent 7890A.

Para la identificación de los tiempos de retención de cada uno de los productos de reacción y la determinación de los factores de respuesta, se pincharon en el cromatógrafo patrones que permitieron elaborar la Tabla 6.3, donde se muestra cada uno de los productos de interés en la reacción con su tiempo de retención y su factor de respuesta.

Tabla 6.3. *Tiempos de retención de los productos de la reacción de hidrogenación de 1,5 COD.*

Producto	$t_{\text{retención}}$ (min)	Fr ^a
1,5 Ciclooctadieno (1,5 COD)	7.05	1
1,4 Ciclooctadieno (1,4 COD)	6.57	1
Cicloocteno (COE)	6.40	1
Ciclooctano (COA)	6.82	1

^aFactor de respuesta respecto a 1,5 COD

Las fórmulas empleadas para el cálculo de conversiones y selectividades se detallan en Tabla 6.4, donde A_{Cj} es el área cromatográfica corregida con el factor de respuesta y PM_j el peso molecular del compuesto j.

Tabla 6.4. *Fórmulas para el cálculo de conversiones y selectividades.*

Cálculo de conversiones y selectividades	
Fracción másica W_j	$W_j = \frac{A_{Cj}}{\sum_{j=1}^s A_{Cj}}$
Fracción molar X_j	$X_j = \frac{W_j PM_j}{\sum_{j=1}^s W_j PM_j}$
Número de moles N_j	$N_j = X_j \cdot N_{\text{Total}}$
Conversión molar $X(\%)$	$X(\%) = \frac{\sum_{j=1}^s X_j \cdot N_{\text{Total}}}{X_{k \text{ inicial}} \cdot N_{\text{Total inicial}}}$
Selectividad molar $S_j(\%)$	$S_j(\%) = \frac{N_j}{\sum_{j=1}^s N_j}$

La actividad de los catalizadores se expone en unidades de “turnover frequency”, TOF, que representa el número de veces que la reacción catalítica tiene lugar por centro catalítico activo y por unidad de tiempo.

$$\text{TOF} = \frac{r_0}{n_M}$$

Donde r_0 es la velocidad inicial de la reacción y n_M el número de centros activos (expresados en moles).

La determinación del número de centros activos se hizo partiendo del tamaño de partícula determinado por TEM y calculando los correspondientes átomos en superficie.

6.4. Técnicas de caracterización

6.4.1. Espectrometría de emisión atómica de plasma acoplado inductivamente (ICP-AES)

La espectrometría de emisión atómica de plasma acoplado inductivamente se ha empleado para cuantificar el contenido metálico de los catalizadores.



Figura 6.6. Equipo Varian 715-ES empleado para las medidas de ICP.

Los estudios de ICP-AES para la presente Tesis doctoral se realizaron en un equipo *Varian 715-ES* (Figura 6.6). Las muestras sólidas, aproximadamente 30 mg, se disgregaron en una mezcla de HNO_3 (sol. acuosa 60%)/HF (sol. acuosa 40%)/HCl (sol. acuosa 37%) de proporciones volumétricas 1/1/3. Esta mezcla, sin embargo, no permite la disgregación del CeO_2 , de manera que, una vez tratadas con la mezcla de ácidos, las muestras soportadas en ceria se sometieron a centrifugación y filtración presuponiendo que el contenido metálico de estas sí se habría disuelto, permaneciendo únicamente el CeO_2 no disgregado como depósito sólido. Dado el posible error que conlleva esta suposición, las medidas realizadas en estas condiciones se contrastaron con las obtenidas por fluorescencia de rayos X para confirmar su veracidad.

6.4.2. Fluorescencia de rayos X de energía dispersiva (EDXRF)

La fluorescencia de rayos X se utilizó como prueba de la validez de la adaptación de las medidas de ICP-AES para la cuantificación del contenido metálico de los catalizadores soportados en CeO_2 .



Figura 6.7. Equipo MiniPal 4 empleado para las medidas de Fluorescencia de rayos X.

Los estudios de EDXRF para la presente Tesis doctoral se realizaron en un equipo *MiniPal 4* de la casa comercial *PANalytical* (Figura 6.7). Las muestras sólidas en polvo fueron medidas directamente sin necesidad de ningún tratamiento previo, lo que supone la ventaja de poder ser recuperadas posteriormente.

Las medida de la concentración de Au en los catalizadores (Pd)Au/CeO₂ determinada por EDXFR reveló un resultado muy similar al obtenido por ICP-AES, lo que pone de manifiesto que los resultados obtenidos tras la centrifugación y filtración de las muestras disgregadas son fiables. La concentración de Pd no pudo determinarse por EDXFR dado que la señal de Pd solapa con una componente de Rh procedente de la fuente de rayos X. Por ello, en el caso del Pd, solo se dispone de los datos del análisis de ICP.

6.4.3. Reducción a temperatura programada (TPR)

Para poder determinar la temperatura de reducción de los catalizadores, se realizó un análisis previo de reducción a temperatura programada.

Los estudios de TPR para este trabajo se realizaron en un equipo *Auto Chem 2910* de la casa comercial *Micromeritics* (Figura 6.8).



Figura 6.8. Equipo *Auto Chem 2910* utilizado para las medidas de TPR.

Las muestras sólidas previamente tamizadas, aproximadamente 20 mg, se cargaron en un reactor de cuarzo en forma de U.

El análisis TPR se llevó a cabo en dos etapas: una primera de pretratamiento, en la que las muestras fueron sometidas a una corriente de Ar (10 ml/min) a temperatura ambiente durante una hora, y una segunda de análisis propiamente dicho, en la que se hizo pasar un flujo de 50 ml/min de mezcla del 10% en volumen de H₂ en Ar a temperatura ambiente, incrementando posteriormente la temperatura con una rampa de calentamiento de 10 °C/min hasta una temperatura final de 800 °C.

El detector TCD, previamente calibrado utilizando la reducción de CuO como referencia, opera comparando la corriente procedente del reactor con una corriente de referencia del mismo gas, de modo que mediante la integración de la señal del TCD se puede determinar el H₂ consumido en función de la temperatura. El agua generada durante el proceso de reducción se recoge mediante una trampa de isopropanol y N₂ líquido a una temperatura de -114 °C para evitar su interferencia en el detector.

6.4.4. Microscopía electrónica

Los estudios por microscopía electrónica (HRTEM, HAADF-STEM, XEDS-STEM) se realizaron empleando un microscopio JEOL 2010F (Figura 6.9) que opera con un voltaje de aceleración de 200 kV. Este microscopio posee una fuente de electrones de emisión de campo de tipo Schottky y una pieza polar con un coeficiente de aberración esférica de 0.5 mm, lo que permite obtener imágenes con una resolución punto a punto de 0.19 nm.

En cuanto al equipamiento, el microscopio lleva incorporado un detector de HAADF (High Angle Annular Dark Field), un espectrómetro de pérdida de

energía de electrones - EELS (GIF 2000 Gatan Imaging Filter) y un detector de Energía Dispersiva de Rayos X (X-EDS), Oxford INCA Energy 2000.

Para las medidas, las muestras se depositaron sobre una rejilla o “grid” de cobre de 3 mm de diámetro, que posee una película fina de carbón microagujereado. Para la caracterización nanoestructural se analizaron los Diagramas de Difracción Digitales (DDP, Digital Diffraction Pattern) obtenidos sobre las imágenes HRTEM mediante la correspondiente Transformada de Fourier. Por último, para la caracterización nanocomposicional se registraron espectros X-EDS empleando una sonda de 1 nm.



Figura 6.9. Equipo JEOL 2010F empleado para las medidas de microscopía electrónica.

6.4.5. Espectroscopía de absorción ultravioleta-visible (UV-Vis)

Los estudios de absorción en la región UV-Vis de la presente Tesis doctoral se realizaron con un espectrofotómetro Cary 50 Conc de la casa comercial *Varian* (Figura 6.10).

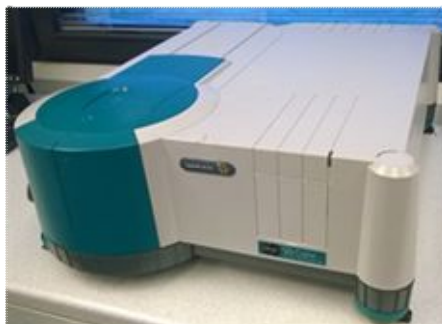


Figura 6.10. Espectrofotómetro Cary 50 Conc utilizado para las medidas de UV-Vis.

Las muestras líquidas se colocaban en cubetas de cuarzo de 3 ml con paso óptico de 1 cm. Previamente a su medida, las muestras líquidas se purgaron haciendo burbujear Ar durante 5 min y sellando a continuación la cubeta con un septum. Los análisis se realizaron a temperatura ambiente en un rango de longitud de onda de 200 a 800 nm.

De los espectros de absorción UV-Vis es posible determinar la atomicidad del clúster metálico empleando la aproximación de Tauc para la determinación del bandgap y el Modelo de Jellium,⁸ que correlaciona el bandgap con el número de átomos en el clúster.

La aproximación de Tauc viene descrita por la ecuación:

$$(\alpha h\nu) = A(h\nu - E_g)^n$$

Donde $h\nu$ es la energía del fotón, α es el coeficiente de absorción, A es una constante, n adquiere un valor de $\frac{1}{2}$ para transiciones directas o 2 para transiciones indirectas y E_g es la energía del bandgap.

A partir de la energía del bandgap y conociendo la energía de Fermi del metal, podemos determinar su atomicidad mediante la ecuación de Jellium:

$$E = E_F/N^{1/3} + 0.5 \text{ eV}$$

Donde N es el número de átomos del clúster, E_F la energía de Fermi del metal, E la energía del bandgap y 0.5 eV corresponde al desplazamiento de Stokes.⁹

6.4.6. Espectroscopía de emisión fotoluminiscente

Una de las características ópticas de los clústeres metálicos son sus propiedades fotoluminiscentes. De los espectros de fluorescencia es posible determinar la atomicidad de los clústeres metálicos dado que tanto la longitud de onda de emisión como la de excitación están directamente relacionadas con el tamaño del clúster. Aplicando el Modelo de Jellium⁸ que correlaciona la energía de fotoemisión con el número de átomos del clúster¹⁰ podemos determinar la atomicidad del mismo:

$$E = E_F/N^{1/3}$$

Donde N es el número de átomos del clúster, E_F la energía Fermi del metal y E la energía del bandgap, que se puede aproximar a la posición de la banda de emisión en experimentos de fotoluminiscencia.

Los estudios de fluorescencia se realizaron con un espectrofotómetro LPS-220B de la casa comercial *Photon Technology International*, equipado con una

lámpara de Xenon de 75 W (Figura 6.11). La energía de excitación empleada en estos estudios estaba comprendida entre 205 y 405 nm en intervalos de 10 nm.



Figura 6.11. Espectrofotómetro LPS-220B utilizado para las medidas de fluorescencia.

Las muestras líquidas se caracterizaban de forma consecutiva por UV-Vis y fluorimetría, de manera que las cubetas de cuarzo tras haber sido sometidas a una purga con gas inerte y analizadas por UV-Vis, eran estudiadas a temperatura ambiente en el fluorímetro de estado estacionario.

6.4.7. Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS)

Los estudios de XPS de la presente Tesis doctoral se realizaron con un espectrómetro *SPECS* equipado con un analizador *Phoibos 9MCD* multicanal y una fuente de radiación X no monocromática de doble ánodo (Mg/Al) (Figura 6.12).

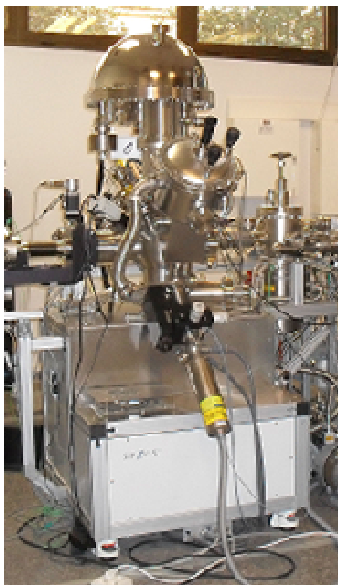


Figura 6.12. Imagen del equipo empleado para medidas de XPS en la que se pueden distinguir tanto la cámara de análisis como el reactor.

Las muestras sólidas de catalizadores AuPd/Ce fueron soportadas en doble celo, e introducidas a una cámara de ultra-alto vacío (10^{-9} mbar) para la desgasificación previa a ser analizadas en la cámara de análisis. Los espectros se tomaron utilizando radiación X no monocromática del ánodo de Mg (MgK α 1253,6 eV) trabajando a una potencia de 50 W a fin de evitar la fotoreducción del Au bajo las condiciones de análisis. La presión residual en la cámara de análisis se mantuvo por debajo de 10^{-9} mbar durante la adquisición de espectros. Se utilizó una energía de paso del detector de 50 eV y se tomó un promedio de 30 adquisiciones por espectro. Las energías de ligadura de Au 4f $_{7/2}$ y Pd 3d $_{5/2}$ fueron corregidas tomando como referencia la energía del pico XPS correspondiente al Ce3d $_{5/2}v1$, asignándole un valor de 882.178 eV.

En el caso de los clústeres metálicos, y dado que estos se encontraban en disolución, las muestras se prepararon por deposición de aproximadamente

0.1 ml de cada una de estas sobre una lámina de cuarzo (10 x 10 mm) en la que se había hecho crecer un film de grafeno dopado con nitrógeno y que se encontraba fija sobre un portamuestras de molibdeno. La evaporación controlada del disolvente se realizó a vacío directamente en la cámara de introducción de muestras del XPS, denominada “load lock”. Los espectros se tomaron utilizando radiación X no monocromática del ánodo de Mg ($MgK\alpha$ 1253,6 eV) y a temperaturas de -175 °C o 25 °C, trabajando a una potencia de 50 W y una energía de paso del detector de 30 eV. La presión residual en la cámara de análisis se mantuvo por debajo de 10^{-9} mbar durante la adquisición de espectros, y las muestras se rotaron 5° sobre la horizontal favoreciendo de esta manera una mayor sensibilidad superficial.

La preparación de los films de grafeno dopado con nitrógeno se realizó de acuerdo a la referencia 11, y la elección de este sustrato se basó en un estudio previo,¹² en el que se concluyó la presencia de átomos de nitrógeno favorecía la estabilización de los clústeres.

Para los tratamientos de los clústeres en atmósferas controladas se empleó un reactor directamente conectado al equipo de XPS, de manera que después de que las muestras fueran sometidas a diferentes flujos de gases y temperaturas, estas podían ser evacuadas y transferidas directamente a la cámara de análisis en condiciones de vacío para estudiar su comportamiento químico. Es conveniente destacar que en las condiciones de los tratamientos realizados no se formaban especies volátiles de molibdeno procedentes del portamuestras.

Las intensidades de los picos fueron calculadas después de haber realizado una sustracción del fondo no lineal de tipo Shirley y corregidas por la función de transmisión del espectrómetro. Para la deconvolución e integración de los picos se empleó el programa de deconvolución CasaXPS.

6.4.8. Espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier (FTIR)

Los espectros IR para la presente Tesis doctoral se tomaron en un espectrómetro *Nicolet 8700* de la casa comercial *Thermo* (Figura 6.13). Para realizar las medidas se contó con una celda especial, de diseño propio, que permite tratamientos “in situ” en atmósferas controladas y temperaturas en el rango de $-176\text{ }^{\circ}\text{C}$ a $500\text{ }^{\circ}\text{C}$. Dicha celda está conectada a un sistema de vacío que opera a 10^{-6} mbar y que permite a su vez dosificar cantidades controladas de moléculas sonda. Para el estudio de los catalizadores se seleccionó el CO como molécula sonda dada su alta sensibilidad en la determinación de las propiedades electrónicas de los centros metálicos superficiales.



Figura 6.13. Imagen del equipo *Nicolet 8700* y del sistema de vacío/presurización acoplado a él.

Para las medidas de IR, las muestras de los catalizadores sólidos fueron prensadas en forma de pastillas de aproximadamente 10 mg. La activación se realizó a $50\text{ }^{\circ}\text{C}$ a fin de evitar la reducción del oro y en condiciones de vacío dinámico (10^{-6} mbar). Tras la activación, las muestras fueron enfriadas a $-176\text{ }^{\circ}\text{C}$ en condiciones de vacío dinámico y una vez alcanzada esta temperatura, se dosificó CO a presiones crecientes (0.4-8.5 mbar), tomando espectros tras cada una de las dosificaciones. Los backgrounds de referencia se tomaron a

-176 °C y a las mismas presiones de CO a las que se adquirieron los espectros de las muestras de estudio.

6.4.9. Espectroscopía Raman

Los espectros Raman para la presente Tesis doctoral fueron adquiridos con un espectrómetro Raman “In via” de la casa commercial *Renishaw* (Figura 6.14), equipado con un microscopio Leika DM LM y un detector CCD, empleando como fuente de excitación un láser de 514 nm. Para cada espectro se tomaron un total de 10 adquisiciones a una potencia de láser de 15 mW.



Figura 6.14. Espectrómetro Renishaw Raman “In via”.

Para solventar el inconveniente que suponía la baja concentración de los clústeres en disolución tras su síntesis, se optó por adquirir los espectros en la modalidad SERS, Surface Enhanced Raman Scattering, para lo que las muestras se depositaron sobre sustratos SERS Randa de la casa comercial AToID y se evaporaron en atmósfera inerte de N₂ dentro de una celda FTIR 600 de la casa Linkam (Figura 6.15). Esta celda está diseñada para tratar muestras a diferentes temperaturas y flujos de gases a una presión de 1 atm.



Figura 6.15. Celda Linkam FTIR 600.

La modalidad SERS para medidas de Raman proporciona la misma información que las medidas espectroscópicas convencionales, pero con la ventaja que supone el incremento de la señal que se obtiene, del orden de 10^4 - 10^6 veces. Ha demostrado, por tanto, ser una herramienta muy interesante para la investigación de materiales gracias a su sensibilidad extremadamente elevada, permitiendo el estudio de sistemas con una cobertura superficial muy baja.¹³

Los datos obtenidos por espectroscopía Raman han sido empleados únicamente con fines cualitativos, para la identificación de especies presentes en la muestra, dado que la cuantificación no es posible mediante la técnica Raman.

Para ayudar en la asignación de bandas en los espectros SERS, la interacción de los átomos de O, las moléculas de O₂ y H₂O y los grupos OH y OOH con los clústeres Cu₅ y Cu₈ se determinaron mediante cálculos DFT.¹⁴ En la Tabla 6.5 se muestran las frecuencias de vibración calculadas, ordenadas de acuerdo con el sistema químico y los modos vibracionales considerados en cada caso.

Tabla 6.5. Frecuencias de vibración calculadas (en cm^{-1}) para los modos de vibración seleccionados en los complejos $\text{Cu}_5\text{-nO}_2$, $\text{Cu}_5\text{-nO}$, $\text{Cu}_5\text{-nH}_2\text{O}$, $\text{Cu}_5\text{-nO}_2\text{-mH}_2\text{O}$, $\text{Cu}_8\text{-nO}_2$, $\text{Cu}_8\text{-nO}$, $\text{Cu}_8\text{-nH}_2\text{O}$ y $\text{Cu}_8\text{-nO}_2\text{-mH}_2\text{O}$.¹⁴

System	Vibrational mode	Cu_5	Cu_8	
$\text{Cu}_n + \text{O}_2$	O-O stretching	<i>mono</i>	1180 - 1440	
		<i>bridge</i>	1080 - 1260 1040 - 1130	
		<i>h-111</i>	730 - 880 730 - 810	
	Cu-O stretching	<i>atomic O</i>	300 - 670	300 - 650
		<i>molecular O₂</i>	220 - 580	240 - 570
$\text{Cu}_n + \text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}$	O-OH stretching	<i>mono</i>	1175 -	
		<i>bridge</i>	780 - 870 780 - 850	
		<i>h-111</i>	730 - 760 690 - 810	
	O-OH bending	<i>OOH</i>	1190 - 1300	1160 - 1490
	Cu-O stretching	<i>OOH or OH</i>	330 - 510	340 - 530
		<i>H₂O</i>	240 - 360	220 - 350
	Cu-OH bending	<i>OH</i>	470 - 720	440 - 740

6.5. Referencias:

- [1] Reetz, M. T.; Helbig, W. *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 7401.
- [2] Rodríguez-Sánchez, L.; Blanco, M. C.; López-Quintela, M. A. *J. Phys. Chem. B* **2000**, *104*, 9683.
- [3] Santiago González, B.; Blanco, M. C.; López-Quintela, M. A. *Nanoscale* **2012**, *4*, 7632.
- [4] Rodríguez-Vázquez, M. J.; Blanco, M. C.; Lourido, R.; Vázquez-Vázquez, C.; Pastor, E.; Planes, G. A.; Rivas, J.; López-Quintela, M. A. *Langmuir* **2008**, *24*, 12690.
- [5] Santiago González, B.; Rodríguez-Vázquez, M. J.; Blanco, M. C.; Rivas, J.; López-Quintela, M. A.; Gaspar Martinho, J. M. *Nano Lett.* **2010**, *10*, 4217.

- [6] Vilar-Vidal, N.; Blanco, M. C.; López-Quintela, M. A.; Rivas, J.; Serra, C. *J. Phys. Chem. C* **2010**, *114*, 15924.
- [7] Vilar-Vidal, N.; Rivas, J.; López-Quintela, M. A. *ACS Catal.* **2012**, *2*, 1693.
- [8] Brack, M. *Reviews of Modern Physics* **1993**, *65*, 677.
- [9] Zheng, J.; Petty, J. T.; Dickson, R. M. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 7880.
- [10] Clemenger, K. *Phys. Rev. B* **1985**, *32*, 1359.
- [11] Primo, A.; Atienzar, P.; Sánchez, E.; Delgado, J. M.; García, H. *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 9254.
- [12] Corma, A.; Concepción, P.; Boronat, M.; Sabater, M. J.; Navas, J.; Yacaman, M. J.; Larios, E.; Posadas, A.; López-Quintela, M. A.; Buceta, D.; Mendoza, E.; Guilera, G.; Mayoral, A. *Nat. Chem.* **2013**, *5*, 775.
- [13] Niaura, G. *Electrochim. Acta* **2000**, *45*, 3507.
- [14] Concepción, P.; Boronat, M.; García-García, S.; Fernández, E.; Corma, A. *ACS Catal.* **2017**, *7*, 3560.

Capítulo 7

Conclusiones generales

De la presente Tesis doctoral se pueden extraer las siguientes conclusiones:

- ◆ El oro ejerce un efecto promotor notable en los catalizadores bimetalicos PdAu/CeO₂ en la hidrogenación selectiva de 1,5COD, obteniéndose velocidades iniciales de reacción que superan en un orden de magnitud las de los catalizadores Pd/CeO₂, e incluso duplican la mostrada por el catalizador Pd/TiO₂ empleado convencionalmente para la hidrogenación.
- ◆ La actividad catalítica en los catalizadores PdAu/CeO₂ aumenta considerablemente tras reducir el catalizador en atmósfera de H₂, concluyendo que los centros activos en la reacción son centros metálicos reducidos.
- ◆ La actividad catalítica de los catalizadores bimetalicos depende notablemente de la composición del catalizador, existiendo un óptimo para una relación atómica Pd/Au de 0.5.
- ◆ En condiciones de reacción, los catalizadores AuPd/CeO₂ sufren una fuerte reestructuración como consecuencia de la segregación de Au en la superficie del catalizador, que favorece la dilución de los átomos de Pd en esta.
- ◆ El papel del Au como promotor en los catalizadores AuPd/CeO₂ se ha relacionado con la generación de centros aislados de Pd, que actúan como centros activos y selectivos en la hidrogenación selectiva de 1,5COD. Este resultado ha dirigido el interés de la Tesis doctoral hacia el diseño de clústeres metálicos constituidos por un número reducido de átomos.
- ◆ Los métodos electroquímicos han permitido sintetizar clústeres metálicos de cobre de atomicidad controlada y en ausencia de ligandos protectores.

- ◆ Los estudios espectroscópicos de XPS y SERS han demostrado que es posible estabilizar clústeres de cobre en estado metálico, aún en condiciones de reacción oxidantes, controlando la atomicidad del clúster.
- ◆ Dada su baja reactividad para la disociación de oxígeno, los clústeres Cu_5 han mostrado ser poco susceptibles a oxidarse, lo que los convierte en catalizadores muy atractivos para aplicaciones catalíticas donde la estabilización del cobre en estado metálico es clave.
- ◆ En presencia de agua, la capacidad de los clústeres Cu_5 para la disociación de O_2 se incrementa considerablemente y, dado que la interacción entre el Cu_5 y el oxígeno atómico es débil, la recombinación y desorción del O_2 resulta favorecida. Esto conduce a una elevada reactividad de las especies de oxígeno atómico generadas.
- ◆ Los clústeres de cobre de elevada atomicidad, como las nanopartículas Cu_{20} , presentan una mejor capacidad para la disociación de oxígeno, y por tanto son altamente susceptibles a sufrir oxidación. Los átomos de oxígeno formados resultan muy estables, lo que conduce a una oxidación severa del catalizador de cobre, que repercute negativamente tanto en la actividad como en la selectividad de determinados procesos químicos.
- ◆ Los clústeres Cu_5 y Cu_{13} preparados por electroquímica son activos en la reacción de Goldberg. Sin embargo, la presencia de un periodo de inducción, indica que no son las especies activas en dicha reacción.
- ◆ Durante el periodo de inducción en la reacción de Goldberg, los clústeres de Cu_5 y Cu_{13} sufren una reorganización para transformarse en las verdaderas especies activas.

- ◆ Comparando el periodo de inducción y la actividad catalítica en la reacción de Goldberg de los clústeres Cu_5 y Cu_{13} con los de los clústeres generados por reducción de sales de cobre, puede concluirse que los centros activos son clústeres cuya atomicidad está entre 2-7.

