

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