

UNIVERSITAT POLITÈCNICA DE VALÈNCIA



**GRAFENO Y MATERIALES
DERIVADOS COMO
CATALIZADORES
PSEUDOHOMOGÉNEOS EN
REACCIONES ORGÁNICAS.**

Tesis Doctoral

Presentada por:

Juan Francisco Blandez Barradas

Dirigida por:

Mercedes Álvaro Rodríguez

Hermenegildo García Gómez

Valencia, Mayo 2017

D. Hermenegildo García Gómez y D^a Mercedes Álvaro Rodríguez, profesores catedráticos del Instituto de Tecnologías Químicas y del Departamento de Química de la Universidad Politécnica de Valencia certifican que la tesis doctoral titulada: “**Grafeno y materiales derivados como catalizadores pseudohomogéneos en reacciones orgánicas**”, ha sido desarrollada por **Juan Francisco Blandez Barradas** bajo su dirección en el Instituto de Tecnología Química y en los laboratorios del Departamento de Química en la Universidad Politécnica de Valencia.

Valencia a 19 de Abril de 2017.

D. Hermenegildo García Gómez.

D^a Mercedes Álvaro Rodríguez.

AGRADECIMIENTOS

AGRADECIMIENTOS

La siguiente Tesis Doctoral, al igual que cualquier tipo de investigación de relevancia, no es únicamente un documento escrito y realizado por la persona aquí presente que está redactando estos párrafos, sino que es un compendio de todas aquellas personas que de una, u otra forma, han incorporado a mi vida ciertos valores. Por ello es importante citar la imposibilidad de llevar a cabo cualquier tipo de trabajo de este calado sin el apoyo y el ánimo de ellos. Por ello espero que quede recogido en estos agradecimientos y se sientan identificadas todas aquellas personas que hayan influido en mi vida para llevar a buen puerto este proyecto.

Nada de todo esto podría ser real sin el apoyo de mi familia, aquella que por circunstancias de la vida actualmente se encuentra lejos, en especial a mis Padres, Juan Antonio Blandez y Francisca Barradas. Ellos siempre han estado ahí para darme el ánimo y la fuerza que en ciertos momentos de la vida pueden llegar a ser necesarios y que en muchas ocasiones no encuentra uno mismo. De igual forma ellos siempre me han recordado de donde provengo, donde estoy y en lo que he llegado a convertirme y de esta manera estar orgulloso de ello. Aunque de lo que verdad estoy orgulloso es de que ellos sean mis PADRES. Mi hermana Raquel, aquella que nunca he podido ayudar en sus estudios por no poderme encontrar a su lado y la que me ha demostrado que tiene una tenacidad envidia de cualquiera, incluyéndome dentro de esos cualquiera haciéndome empequeñecer a su sombra. Me gustaría hacer hincapié en mis abuelos, tanto mi abuela aún presente, como aquellos que ya se marcharon y que por desgracia no pueden alegrarse en el día de hoy. Aunque estoy

seguro que estén donde estén, ellos estarán apoyándome. Ellos son el mejor ejemplo que se puede obtener de humildad y coraje.

Y como no agradecerle y dedicarle esta Tesis Doctoral a esa persona que llego y le dio la vuelta a mi vida. Muchas gracias Beatriz Lozano, pues tú has sido mi tormenta y mi calma. Has sido mi apoyo incondicional. Y aunque no ha sido nada fácil para ambos, debido a todos los cambios que hemos tenido que realizar en nuestras vidas y de forma tan vertiginosa, siempre hemos encontrado la forma de continuar y de reír. Has sido capaz de sacar una sonrisa de mí en los peores momentos, siendo el bastón donde apoyarme cuando la vida me agotaba para continuar caminando. Nunca podré olvidar las conversaciones de química al llegar a casa, o pasarnos horas intentando resolver uno los problemas del otro. Realmente nunca podré olvidar cualquier momento pasado juntos. Ojala algún día encuentre la forma de devolverte el apoyo imprescindible que me has dado.

Junto a ellos, no podría olvidar a mis amigos, tanto aquellos que se encuentran lejos como a los que tengo cercanos. Les quiero agradecer su capacidad de distraerme y de olvidar por un momento los sinsabores del trabajo o de poder celebrar los resultados obtenidos. Ellos me han ayudado de una forma que muchas veces se nos olvida indicar y es importante, pues en la vida no todo es el trabajo, también es necesario recargar pilas y ver los problemas desde otras perspectivas. Esta visión exterior muchas veces nos permiten encontrar soluciones más fáciles, las cuales no vemos.

Como no agradecer nada a mis compañeros de laboratorio, pues ellos han estado ahí desde el primer día, especialmente a Juan Carlos, Herme y Andrea, por su implicación y por abrirme su mundo en mis inicios. Con personas como ellos, el trabajo toma otra dimensión. Trabajar a su lado ha

sido un placer para mí, siempre serán mis compañeros de por el futuro lo que de por y eso no se podrá jamás cambiar. Tanto ellos tres, que han estado constantemente conmigo, como a los que han ido pasando por el laboratorio, ellos también han sido grandes compañeros. Os lo agradezco Adrián, Patricio, Sergio, María José, Premkumar y Miquel.

Pero una Tesis Doctoral no solo se podría escribir con el apoyo de unos compañeros. Es necesario que alguien con más sabiduría te guíe en el camino. En primer lugar, me gustaría dar las gracias a María del Carmen Nicasio y a todo el grupo de Pedro Pérez, pues fue ella la que me introdujo en este mundo y la primera en apostar por mí y estoy seguro que de no ser por ellos mi vida actualmente sería muy diferente y nunca hubiese llegado a este nivel. Por causas ajenas a nuestras voluntades no pudimos continuar el trabajo que comenzamos, pero quiero que sepan que todos los conocimientos que de forma tan altruista me enseñaron me han sido de gran utilidad para llevar a cabo esta Tesis Doctoral

Debo agradecer de manera especial y sincera a la Profesora Mercedes Álvaro Rodríguez, por aceptarme para realizar esta Tesis Doctoral bajo su dirección. Su apoyo y confianza en mi trabajo, así como su capacidad para guiar mis ideas, ha sido un aporte invaluable no solamente en el desarrollo de esta Tesis, sino también en mi formación como investigador. Las ideas propias, siempre enmarcadas en su orientación y rigurosidad, han sido la clave del buen trabajo que hemos realizado juntos, el cual no se puede concebir sin su siempre oportuna participación. Le agradezco también el haberme facilitado siempre los medios suficientes para llevar a cabo todas las actividades propuestas durante el desarrollo de esta tesis. Muchas gracias Profesora. Quiero expresar también mi más sincero agradecimiento al Profesor Sergio Navalón por su importante aporte y

participación activa en el desarrollo de esta Tesis. Debo destacar, por encima de todo, su disponibilidad y confianza en mí, que hizo que nuestras discusiones generaran resultados muy beneficiosos tanto a nivel científico como personal. No cabe duda que su participación ha enriquecido el trabajo realizado y, además, ha significado el surgimiento de una sólida amistad. No podría dejar atrás a mi compañero Raúl Herance, se trata de una persona impresionante, y tanto sus enseñanzas como los buenos momentos juntos vividos los llevaré conmigo allá a donde vaya. Y Por supuesto a Belen Ferrer, por la ayuda prestada de forma desinteresada y por ese aporte de tranquilidad que genera a toda persona a su alrededor

De igual forma me gustaría agradecer esta Tesis a todos mis compañeros del grupo de investigación del Profesor Hermenegildo García, que aunque no hayamos trabajado en el mismo laboratorio, se podría considerar que sí.

Por último, y no menos importante, me gustaría agradecer esta Tesis Doctoral a Hermenegildo García por todos los conocimientos que me ha inculcado y por la clarividencia que muestra, logrando explicar situaciones bastantes complejas con una simplicidad absoluta. Si hubiera más profesores así, encargados de simplificar las dificultades y extender todo su conocimiento de forma clara y concisa, el mundo de la educación sería muy diferente. Es impresionante como una persona puede realizar el trabajo que a otros les cuesta meses en un par de horas, sin dejar de atender a otros menesteres. Su ayuda y sus conocimientos han sido inestimables para mí.

Me he sentido afortunado de formar parte de este impresionante grupo de personas, y espero no haberme dejado a nadie atrás, si lo he

hecho espero que me perdonen, pues en el ser humano los errores están presente desde el principio de los tiempos.

Muchas gracias a todos. Esta tesis es de todos ustedes, y de todas aquellas personas que de una forma u otra me han ayudado a lo largo de la vida, pues a fin de cuenta una Tesis Doctoral necesita de más que un simple laboratorio.

Por todo ello solo puedo decir: GRACIAS.

ABREVIATURAS

Símbolos y abreviaturas

(B)G	Grafeno dopado con boro
(Cū)/fl-G	Nanopartículas de cobre orientas sobre pocas láminas de grafeno
(Cu)/fl-G	Nanopartículas de cobre sin orientación sobre pocas láminas de grafeno
(Cū)/ml-G	Nanopartículas de cobre orientas sobre múltiples láminas de grafeno
(Cu₂O)/fl-G	Nanopartículas de óxido cuproso orientas sobre pocas láminas de grafeno
(Cu₂O)/ml-G	Nanopartículas de óxido cuproso orientas sobre múltiples láminas de grafeno
(N)G	Grafeno dopado con nitrógeno
μm	Micrómetros
¹³C RMN	Resonancia magnética nuclear de carbono
¹H RMN	Resonancia magnética nuclear de protón
2D	Dos dimensiones
3D	Tres dimensiones
Å	Armstrong
AC	Carbón activo
AFM	Microscopía de fuerza atómica
Ag	Plata
Al	Aluminio
Ar	Argón
Au	Oro
Au/CeO₂	Nanopartículas de oro soportadas sobre óxido de cerio
B	Boro
bs	Singlete ancho
BuOH	Butanol
C	Carbono
c	Cuartete
C₂H₂	Etino
C₆H₆	Propeno
C₈H₅KO₄	Hidrogenofosfato de potasio
CaCO₃	Carbonato cálcico
C_{ar}	Carbono aromático
CDCl₃	Cloroformo deuterado
CH₄	Metano
cm	Centímetros
CNTs	Nanotubos de carbono de pared única
Co	Cobalto
CO	Monóxido de carbono
CO₂	Dióxido de carbono
Cr	Cromo
Cu	Cobre
Cu-(B)G	Nanopartículas de cobre soportadas en grafeno dopado en B mediante formación simultánea
Cu-(N)G	Nanopartículas de cobre soportadas en grafeno dopado en N mediante formación simultánea

Cu-(N,B)G	Nanopartículas de cobre soportadas en grafeno dopado en N,B mediante formación simultánea
Cu(NO₃)	Nitrato cúprico
Cu(NO₃)₂	Nitrato cuproso
Cu(OAc)₂	Acetato de cobre
Cu/(B)G	Nanopartículas de cobres soportadas sobre grafeno dopado con boro
Cu/(N)G	Nanopartículas de cobres soportadas sobre grafeno dopado con nitrógeno
Cu/DH	Nanopartículas de cobres soportadas sobre nanopartículas de diamante
Cu/G	Nanopartículas de cobre soportadas en grafeno
Cu₂O	Óxido cuproso
CuCl₂	Cloruro cúprico
Cu-G	Nanopartículas de cobre soportadas en grafeno mediante formación simultánea
Cu-MgO	Nanopartículas de cobre soportadas sobre óxido de magnesio
CuSO₄	Sulfato de cobre
CVD	Deposición química por vapor
Δ	Calor
<i>d</i>	Doblete
δ	Desplazamiento atómico
DFT	Teoría del funcional de la densidad
DH	Nanopartículas de diamante reducidas
DMSO	Dimetilsulfóxido
DNPs	Nanopartículas de diamante
E	Factor E, factor medioambiental de rendimiento atómico
E_a	Energía de activación
EtOH	Etanol
eV	Electrón voltio
F	Flúor
Fe	Hierro
FESEM	Microscopía electrónica de barrido de emisión de campo
FID	Detector de ionización de llama
<i>fl</i>-G	Pocas capas de grafeno
FTIR-ATR	Espectroscopía de infrarrojo por transformada de Fourier con atenuación total de radiación
<i>g</i>	Gramos
<i>g</i>	Gravedad
G/Gs	Grafeno/Grafenos
GC	Cromatografía de gases
GC-MS	Cromatografía de gases acoplada a espectrometría de masas
GO	Óxido de grafeno
H	Hidrógeno
h	Horas
H⁺	Protón
H₂	Hidrógeno molecular
H₂O	Agua
H₂O₂	Peróxido de hidrógeno
H₂S	Ácido sulfhídrico

H₂SO₄	Ácido sulfúrico
HCl	Ácido clorhídrico
HCOOH	Ácido fórmico
He	Helio
HNO₃	Ácido nítrico
HPLC	Cromatografía líquida de alta presión
HPLC-MS	Cromatografía líquida de alta presión acopada a espectrometría de masas
HPO₄²⁻	Anión hidrógeno fosfato
HR-TEM	Microscopía electrónica de transmisión de alta resolución
HX	Ácidos halogenados
Hz	Hercios
ICP-OES	Plasma de acoplamiento inductivo-espectrofotómetro de emisión óptica
I_D	Intensidad de la banda D del espectro Raman
I_G	Intensidad de la banda G del espectro Raman
Ir	Iridio
J	Constante de acoplamiento
K	Constante de velocidad de reacción
K₂PdCl₄	Paladato de cloruro potásico
KDa	Kilodalton
KJ	Kilojulios
KMnO₄	Permanganato potásico
KOH	Hidróxido potásico
Kv	Kilovoltios
Kα	Longitud característica de emisión como fuente de rayos X
L	Litros
m	Metros
M	Molaridad
<i>m</i>	Multiplete
MB	Azul de metileno
Me₂PhSiH	Dimetilfenilsilano
MeOH	Metanol
μg	microgramo
mg	Miligramo
MHz	Megahercios
min	Minutos
mL	Mililitros
<i>mI-G</i>	Multicapas de grafeno
mmol	milimol
Mn	Manganeso
Mn(OAc)₂	Acetato de manganeso
MWCNTs	Nanotubos de carbono de pared múltiple
N	Nitrógeno
NaBH₄	Borohidruro de sodio
NaNO₃	Nitrato de sodio
NaOH	Hidróxido sódico

Ni	Níquel
Ni/(B)G	Nanopartículas de níquel soportadas sobre grafeno dopado con boro
Ni/(N)G	Nanopartículas de níquel soportadas sobre grafeno dopado con nitrógeno
Ni/G	Nanopartículas de níquel soportadas en grafeno
NiCl₂	Cloruro níquel
nm	Nanómetros
NO_x	Óxidos de nitrógeno
NPs	Nanopartículas
O	Oxígeno
O₂	Oxígeno molecular
°C	Grados Celsius
Os	Osmio
P	Fósforo
Pd	Paladio
Pd(NO₃)₂	Nitrato de paladio
Pd/DH	Nanopartículas de paladio soportadas sobre nanopartículas de diamante reducido
Pd/G	Nanopartículas de paladio soportadas en grafeno
Pd/MWCNTs	Nanopartículas de paladio soportadas sobre nanotubos de carbonos multicapa
Pd/NH₂G	Nanopartículas de paladio soportadas en grafeno aminado
Ph	Grupo fenil
Ph₂SiH₂	Difenilsilano
PhSiH₃	Fenilsilano
ppb	Partes por billón
Pt	Platino
PXRD	Espectroscopía de rayos X en polvo
Re	Renio
rGO	Óxido de grafeno reducido
Rh	Rodio
rpm	Revoluciones por minuto
Ru	Rutenio
S	Segundo
s	Singlete
S₂	Azufre gaseoso
Sc	Escandio
SEM	Microscopía electrónica de barrido
Si	Silicio
SO₂	Óxido sulfuroso
SO₃	Óxido sulfúrico
t	Triplete
Ta	Talio
TEM	Microscopía electrónica de transmisión
Ti	Titanio
TOF	Frecuencia de ciclo

TON	Número de ciclos
u.a.	Unidades aleatorias
UV-VIS	Espectroscopía de absorción ultravioleta-visible
V	Vanadio
W	Vatios
XPS	Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X
XRD	Difracción de rayos X
Y	Itrio
Zn	Cinc
ZnCl₂	Cloruro de cinc
λ	Longitud de onda

ÍNDICE

INDICE

1	CAPÍTULO 1: INTRODUCCIÓN	1
1.1	Fundamentos teóricos	1
1.2	Carbocatálisis	4
1.2.1	CARBONES ACTIVOS (AC)	6
1.2.2	NANOTUBOS DE CARBONO DE PARED ÚNICA (CNTs)	10
1.2.3	NANOPARTÍCULAS DE DIAMANTE (DNPs)	11
1.2.4	GRAFENO (G)	13
1.3	Métodos de síntesis del G	14
1.3.1	SÍNTESIS DE G MEDIANTE DEPOSICIÓN QUÍMICA EN FASE DE VAPOR.	14
1.3.2	SÍNTESIS DE G MEDIANTE EXFOLIACIÓN DEL GRAFITO	18
1.3.3	SÍNTESIS DE G MEDIANTE PIRÓLISIS DE BIOPOLÍMEROS FILMOGÉNICOS	21
1.4	Empleo de G en catálisis	31
1.4.1	EMPLEO DE G COMO CATALIZADORES LIBRES DE METALES	32
1.4.2	EMPLEO DE G COMO CATALIZADOR LIBRE DE METALES EN REACCIONES DE DESPOLIMERIZACIÓN DE LA BIOMASA	38
1.4.3	EMPELO DE G COMO SOPORTE DE NPs METÁLICAS Y SU USO COMO CATALIZADORES	40
1.4.4	EMPLEO DE NPs SOPORTADAS SOBRE G COMO CATALIZADORES DE REACCIONES DE ACOPLAMIENTO CRUZADO	48
2	CAPÍTULO 2: OBJETIVOS	53
3	CAPÍTULO 3: GRAFENOS COMO CATALIZADORES LIBRES DE METAL PARA PROMOVER LA RUPTURA OXIDATIVA DE UN COMPUESTO MODELO DE LA LIGNINA.	57
3.1	Introducción	57
3.2	Resultados y discusión	60
3.2.1	INFLUENCIA DEL CATALIZADOR	61
3.2.2	INFLUENCIA DEL DISOLVENTE	64
3.2.3	ALTERACIÓN DE RESULTADOS POR FENÓMENOS DE ADSORCIÓN	68
3.2.4	INFLUENCIA DE LA TEMPERATURA	69
3.2.5	INFLUENCIA DE LA PRESIÓN DE OXÍGENO	70

3.2.6	INFLUENCIA DE LA PRESENCIA DE METALES COMO IMPUREZAS EN LA ACTIVIDAD DEL GO	75
3.2.7	DISCUSIÓN DEL MECANISMO	76
3.3	Conclusiones	80
4	CAPÍTULO 4: NANOPARTICULAS DE PALADIO SOPORTADAS EN GRAFENOS COMO CATALIZADORES PARA EL ACOPLAMIENTO DESHIDROGENANTE DE HIDROSILANOS Y AMINAS.	83
4.1	Introducción	83
4.2	Resultados y discusión	86
4.2.1	SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE LOS CATALIZADORES EMPLEADOS	86
4.2.2	OPTIMIZACIÓN DE LAS CONDICIONES DE REACCIÓN	91
4.2.3	INFLUENCIA DEL SOPORTE	96
4.2.4	ESTABILIDAD DEL CATALIZADOR Pd/G	98
4.2.5	GENERALIDAD DEL PROCESO CATALÍTICO	104
4.3	Conclusiones	106
5	CAPÍTULO 5: NANOPARTICULAS DE Ni SOPORTADAS EN GRAFENOS COMO CATALIZADORES PARA LA HIDROSILILACIÓN DE ALDEHIDOS.	109
5.1	Introducción	109
5.2	Resultados y discusión	112
5.2.1	SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE LOS CATALIZADORES EMPLEADOS	112
5.2.2	OPTIMIZACIÓN DE LAS CONDICIONES DE REACCIÓN	117
5.2.3	ESTUDIO DE LA ENERGÍA DE ACTIVACIÓN (Ea)	121
5.2.4	ESTABILIDAD DEL CATALIZADOR	122
5.2.5	GENERALIDADES DEL PROCESO CATALÍTICO	125
5.3	Conclusiones	127

6	CAPÍTULO 6: NANOPARTICULAS DE COBRE SOPORTADAS SOBRE GRAFENO DOPADO, COMO CATALIZADOR EN EL ACOPLAMIENTO DESHIDROGENANTE DE SILANOS Y ALCOHOLES.	129
6.1	Introducción	129
6.2	Resultados y discusión	132
6.2.1	SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE LOS CATALIZADORES EMPLEADOS	132
6.2.2	OPTIMIZACIÓN DE LAS CONDICIONES DE REACCIÓN	141
6.2.3	ESTUDIO DE LA ENERGÍA DE ACTIVACIÓN (Ea)	146
6.2.4	INFLUENCIA DEL SOPORTE	148
6.2.5	ESTABILIDAD DEL CATALIZADOR Cu-(B)G	150
6.2.6	GENERALIDAD DEL PROCESO CATALÍTICO	152
6.2.7	DISCUSIÓN DEL MECANISMO	154
6.3	Conclusiones	156
7	CAPÍTULO 7: ACTIVIDAD CATALÍTICA DE PELÍCULAS DE ÓXIDO DE COBRE (I) CON ORIENTACIÓN PREFERENTE (200) SOPORTADAS SOBRE GRAFENO.	157
7.1	Introducción	157
7.2	Resultados y discusión	160
7.2.1	SÍNTESIS DE LOS CATALIZADORES EMPLEADOS	160
7.2.2	CARACTERIZACIÓN DE LOS CATALIZADORES EMPLEADOS	163
7.2.3	ACTIVIDAD CATALÍTICA	176
7.3	Conclusiones	179
8	CAPÍTULO 8: CONCLUSIONES	181
9	CAPÍTULO 9: PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL	189
9.1	Técnicas de caracterización de catalizadores sólidos	189
9.1.1	MICROSCOPIA DE FUERZA ATÓMICA	189
9.1.2	MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO	190
9.1.3	MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE TRANSMISIÓN DE ALTA RESOLUCIÓN	191

9.1.4	ANÁLISIS ELEMENTAL POR COMBUSTIÓN	192
9.1.5	ESPECTROSCOPÍA DE PLASMA ICP-OES	193
9.1.5.1	Medidas de ICP-OES para determinar contenidos de metales en catalizadores	194
9.1.5.2	Medidas de ICP-OES para controlar el lixiviado del catalizador a la mezcla de reacción	194
9.1.6	ESPECTROSCOPÍA DE DIFRACCIÓN DE RAYOS X EN POLVO	194
9.1.7	ESPECTROSCOPÍA FOTOELECTRÓNICA POR RAYOS X	196
9.1.8	ESPECTROSCOPÍA RAMAN	197
9.1.9	ESPECTROSCOPÍA DE ABSORCIÓN ULTRAVIOLETA-VISIBLE	198
9.1.9.1	Medidas de área empleando azul de metileno (MB)	198
9.1.10	ESPECTROSCOPÍA DE INFRARROJO POR TRANSFORMADA DE FOURIER MEDIDA POR EL MÉTODO DE ATENUACIÓN DE LA REFLEXIÓN TOTAL	199
9.1.11	MEDIDAS DE ACIDEZ DEL GO	200
9.1.12	MEDIDAS DE ADSORCIÓN DE SUSTRATOS EN LOS CATALIZADORES	201
9.2	Técnicas de análisis de mezclas de reacción	202
9.2.1	RESONANCIA MAGNÉTICA NUCLEAR	202
9.2.2	CROMATOGRAFÍA DE GASES	203
9.2.3	CROMATOGRAFÍA DE GASES ACOPLADA A ESPECTOMETRÍA DE MASAS	205
9.2.3.1	Derivatización de productos mediante sililación	206
9.2.4	CROMATOGRAFÍA EN FASE LÍQUIDA DE ALTO RENDIMIENTO	207
9.2.4.1	MEDIDAS HPLC-UV	208
9.2.5	CROMATOGRAFÍA EN FASE LÍQUIDA DE ALTO RENDIMIENTO ACOPLADA A ESPECTROMETRÍA DE MASA	208
9.3	Síntesis de materiales	209
9.3.1	SÍNTESIS DE ÓXIDO DE GRAFENO (GO)	209
9.3.2	SÍNTESIS DE ÓXIDO DE GRAFENO REDUCIDO (rGO)	210
9.3.3	SÍNTESIS DE GRAFENO PROCEDENTE DE ALGINATO (G)	210
9.3.4	SÍNTESIS DE GRAFENO DOPADO CON NITRÓGENO [N(G)]	211
9.3.5	SÍNTESIS DE GRAFENO DOPADO CON BORO [B(G)]	211
9.3.6	SÍNTESIS DE NANOPARTÍCULAS METÁLICAS SOPORTADAS SOBRE MATERIALES GRAFÉNICOS EMPLEANDO EL MÉTODO DEL "POLIOL"	212
9.3.7	SÍNTESIS DE NANOPARTÍCULAS DE PALADIO SOPORTADAS SOBRE GRAFENO AMINADO (Pd/NH ₂ -G).	213
9.3.8	SÍNTESIS DE NANOPARTÍCULAS DE PALADIO SOBRE NANOTUBOS DE CARBONOS DE PARED MULTIPLE (Pd/MWCNTs)	213
9.3.9	SÍNTESIS DE NANOPARTÍCULAS DE PALADIO SOPORTADAS SOBRE NANOPARTÍCULAS DE DIAMANTE REDUCIDO (Pd/DH)	215

9.3.10	SÍNTESIS DE NANOPARTÍCULAS DE COBRE SOPORTADAS SOBRE NANOPARTÍCULAS DE DIAMANTE REDUCIDO (Cu/DH)	216
9.3.11	SÍNTESIS DE NANOPARTÍCULAS DE COBRE SOPORTADAS SOBRE GRAFENO MEDIANTE FORMACIÓN SIMULTÁNEA	216
9.3.12	SÍNTESIS DE NANOPARTÍCULAS DE COBRE SOPORTADAS SOBRE GRAFENO DOPADO CON BORO MEDIANTE FORMACIÓN SIMULTÁNEA [Cu-(B)G]	217
9.3.13	SÍNTESIS DE NANOPARTÍCULAS DE COBRE SOPORTADAS SOBRE GRAFENO DOPADO CON NITRÓGENO MEDIANTE FORMACIÓN SIMULTÁNEA [Cu-(N)G]	218
9.3.14	SÍNTESIS DE NANOPARTÍCULAS DE COBRE SOPORTADAS SOBRE GRAFENO DOPADO CON BORO Y NITRÓGENO MEDIANTE FORMACIÓN SIMULTÁNEA [Cu-(N,B)]	218
9.3.15	SÍNTESIS DE NANOPARTÍCULAS DE COBRE SOPORTADAS SOBRE NANOPARTÍCULAS DE DIAMANTE SILILADO	219
9.3.16	SÍNTESIS DE NANOPARTÍCULAS DE COBRE SOPORTADAS EN QUITOSANO	215
9.3.17	SÍNTESIS DE NANOPARTÍCULAS DE COBRE SOPORTADAS SOBRE CARBÓN ACTIVO (Cu/AC)	220
9.3.18	SÍNTESIS DE NANOPARTÍCULAS DE COBRE SOPORTADAS SOBRE ÓXIDO DE MAGNESIO (Cu/MgO)	220
9.3.19	SÍNTESIS DE NANOPARTÍCULAS DE COBRE ORIENTADAS SOBRE <i>fl</i> -G (\overline{Cu}/fl -G).	221
9.3.20	SÍNTESIS DE NANOPARTÍCULAS DE COBRE SIN ORIENTACIÓN SOBRE <i>fl</i> -G (\overline{Cu}/fl -G).	221

9.4 Procedimientos generales de reacción 222

9.4.1	REACCIÓN DE DESPOLIMERIZACIÓN OXIDATIVA DEL MODELO DE LIGNINA 1 POR OXÍGENO EMPLEANDO ÓXIDO DE GRAFENO COMO CATALIZADOR	222
9.4.2	PROCEDIMIENTO GENERAL PARA EL ACOPLAMIENTO DESHIDROGENANTE ENTRE HIDROSILANOS Y AMINAS CATALIZADO POR NANOPARTÍCULAS DE PALADIO SOPORTADAS SOBRE GRAFENO (Pd/G)	223
9.4.3	PROCEDIMIENTO GENERAL EN LA REACCIÓN DE HIDROSILILACIÓN DE ALDEHÍDOS EMPLEANDO NANOPARTÍCULAS DE NÍQUEL SOBRE GRAFENO (Ni/G)	224
9.4.4	PROCEDIMIENTO GENERAL SEGUIDO EN EL ACOPLAMIENTO DESHIDROGENANTE ENTRE HIDROSILANOS Y ALCOHOLES EMPLEANDO NANOPARTÍCULAS DE COBRE SOPORTADAS SOBRE GRAFENOS DOPADOS CON BORO COMO CATALIZADOR [Cu-(B)G]	225
9.4.5	REACCIÓN DE SILILACIÓN DESHIDROGENANTE DE ALCOHOLES MEDIADAS POR NANOESCAMAS DE Cu ₂ O ORIENTADAS SOPORTADAS EN <i>fl</i> -G ($\overline{Cu_2O}/fl$ -G).	226
9.4.6	REACCIÓN DE SILILACIÓN DESHIDROGENANTE DE ALCOHOLES MEDIADAS POR NANOESCAMAS DE Cu ₂ O SIN ORIENTACIÓN PREFERENTE SOPORTADAS EN <i>fl</i> -G (Cu ₂ O/ <i>fl</i> -G).	227

9.4.7	REUSABILIDAD DE LOS CATALIZADORES	227
9.4.8	EXPERIMENTOS DE <i>FILTRACIÓN EN CALIENTE</i>	228
9.5	Caracterización de productos	229
9.5.1	PRODUCTOS CARACTERIZADOS POR LA TÉCNICA DE HPLC-MS	229
9.5.2	PRODUCTOS CARACTERIZADOS POR LA TÉCNICA DE RMN	233
	RESUMENES DE LA TESIS DOCTORAL	243
	PUBLICACIONES	249

CAPÍTULO 1: INTRODUCCIÓN

CAPÍTULO 1: INTRODUCCIÓN

1.1.- Fundamentos teóricos.

Se estima que en torno a un 80 % de los procesos industriales, son procesos catalíticos, como también lo son muchas de las reacciones de síntesis orgánica moderna.^{1,2} La misión del catalizador es proporcionar mecanismos de reacción con energías de activación adecuadas que hagan posible la transformación química.

La Figura 1.1 ilustra de una forma simple el papel del catalizador en una reacción proporcionando un mecanismo alternativo cuyo perfil de energía es inferior al de otras rutas facilitando la transformación de reactivos en productos al disminuir la energía de activación (E_a) del proceso.

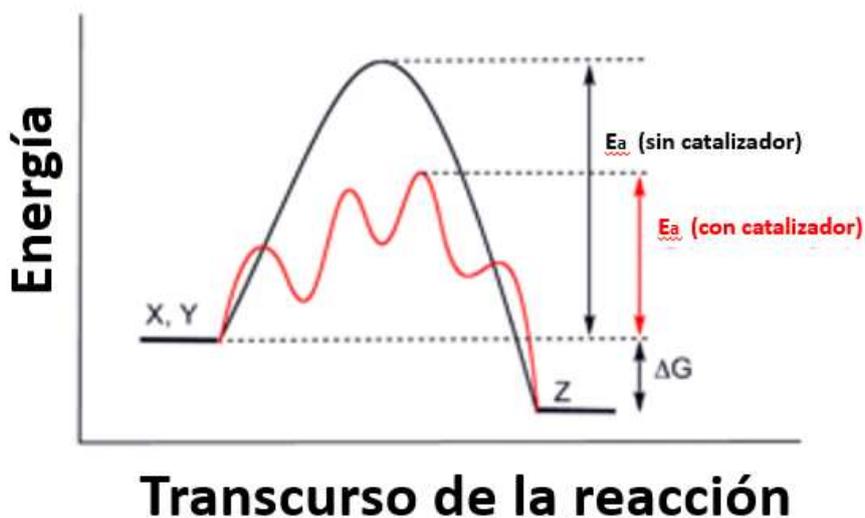


Figura 1.1. Representación de la energía de una reacción durante el transcurso de la misma donde se puede observar el papel que juega el catalizador disminuyendo el valor de energía de activación (E_a).

¹ T. Okuhara, *Chem. Rev.*, 2002, **102**, 3641-3665.

² H. Hattori, *Appl. Catal., A*, 2001, **222**, 247-259.

La catálisis industrial se encuentra actualmente dominada por el empleo de metales de transición como centros activos que en general corresponden a metales nobles tales como Pt,^{3,4} Ir,⁵ Rh^{6,7} o Au,^{8,9}. Otros metales de transición empleados son considerados como materias primas críticas debido a que existen unos recursos muy limitados de los mismos o a que estos recursos se encuentran localizados en áreas geográficas sujetas a problemas políticos y/o económicos. Ejemplos de estos metales críticos son el Ta,¹⁰ Re,¹¹ Ru,^{12,13} Os¹⁴ así como la mayoría de las tierras raras.^{15,16} Existe una iniciativa de la Unión Europea para reemplazar materias primas críticas o costosas por otro tipo de materiales que sean abundantes y asequibles. En esta iniciativa de la Unión Europea se menciona explícitamente la catálisis por metales como uno de los sectores industriales claves y extremadamente vulnerables debido a su gran dependencia de estos recursos costosos o limitados. Así por ejemplo, procesos tan importantes como el reformado catalítico, que proporciona aproximadamente el 40 % de todo el combustible de automoción y más del 90 % de la materia prima para la industria de polímeros, requiere de catalizadores bifuncionales basados en zeolitas ácidas que contienen Pt y

³ Y. Suchorski, W. Drachsel, *Top. Catal.*, 2007, **46**, 201-215.

⁴ H. U. Blaser; H. P. Jalett; M. Muller; M. Studer, *Catal. Today*, 1997, **37**, 441-463.

⁵ S. B. Kim, *J. Inorg. Organomet. Polym. Mater.*, 2014, **24**, 58-65.

⁶ A. Padwa, *J. Organomet. Chem.*, 2001, **617-618**, 3-16.

⁷ S. Akutagawa, *Appl. Catal., A*, 1995, **128**, 171-207.

⁸ N. A. Mashayekhi; M. C. Kung; H. H. Kung, *Catal. Today*, 2014, **238**, 74-79.

⁹ S. Zhang; F. Wei; C. Song; J. Jia; Z. Xu, *Chin. J. Chem.*, 2014, **32**, 937-956.

¹⁰ A. Ishihara; M. Tamura; K. Matsuzawa; S. Mitsushima; K. I. Ota, *Electrochim. Acta*, 2010, **55**, 7581-7589.

¹¹ J. J. Kennedy-Smith; L. A. Young; F. D. Toste, *Org. Lett.*, 2004, **6**, 1325-1327.

¹² S. Hashiguchi; A. Fujii; J. Takehara; T. Ikariya; R. Noyori, *J. Am. Chem. S.*, 1995, **117**, 7562-3.

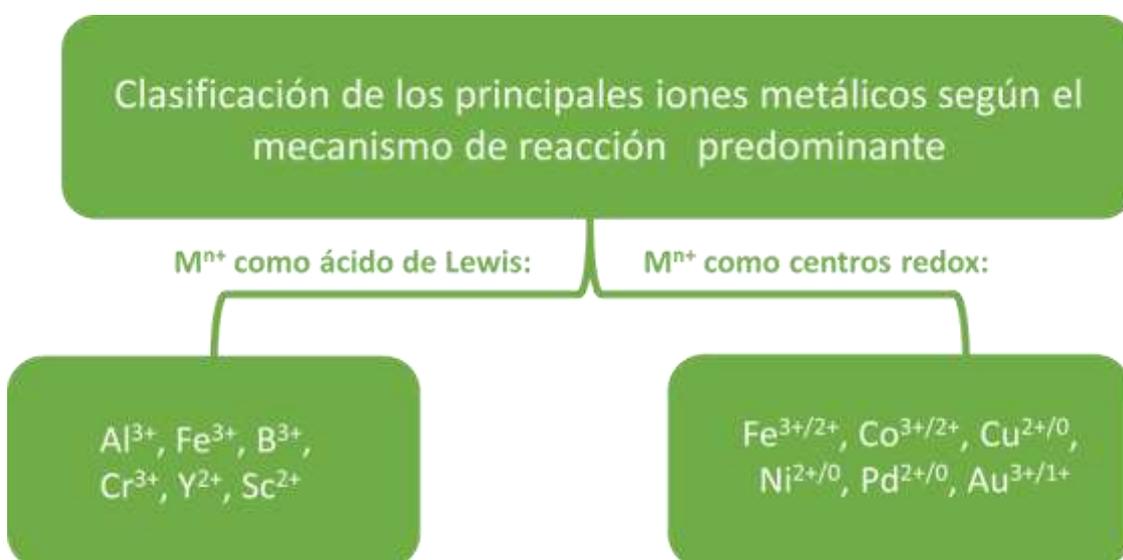
¹³ T. Ohkuma; H. Ooka; S. Hashiguchi; T. Ikariya; R. Noyori, *J. Am. Chem. S.*, 1995, **117**, 2675-6

¹⁴ M. Torrent; L. Deng; M. Duran; M. Sola; T. Ziegler, *Organometallics*, 1997, **16**, 13-19.

¹⁵ R. J. Batrice; C. E. Kefalidis; L. Maron; M.S. Eisen, *J. Am. Chem. S.*, 2016, **138**, 2114-2117.

¹⁶ K. Mikami; M. Terada; T. Nakai, *Tetrahedron: Asymmetry*, 1991, **2**, 993-6.

en menor proporción Ir y otros metales.^{17,18,19} De igual forma ocurre con los procesos de oxidación tales como la conversión de etileno en óxido de etileno, que se lleva a cabo en millones de toneladas por año, y la cual se basa en el empleo de Ag,^{20,21} V,²² Cr²³ y otros metales.²⁴ A estos procesos se añaden las reacciones de acoplamiento, ampliamente usadas en síntesis orgánica, tanto a escala de laboratorio como para la obtención de compuestos en química fina con aplicaciones en la industria farmacéutica, productos fitosanitarios y en electrónica, y que requieren del uso de Pd como catalizador.^{25,26}



Esquema 1.1. Principales iones metálicos empleados como centros activos catalíticos para reacciones de tipo acido-base de Lewis o para reacciones de tipo redox.

En general, los metales de transición pueden actuar como catalizadores en las reacciones orgánicas por dos mecanismos más

¹⁷ Y. Yoshimura; H. Yasuda; T. Sato; N. Kijima; T. Kameoka, *Appl. Catal., A*, 2001, **207**, 303-307.

¹⁸ H. Igarashi; H. Uchida; M. Suzuki; Y. Sasaki; M. Watanabe, *Appl. Catal., A*, 1997, **159**, 159-169.

¹⁹ E. Blomsma; J. A. Martens; P. A. Jacobs, *J. Catal.*, 1997, **165**, 241-248.

²⁰ C. Stegelmann; N. C. Schiodt; C. T. Campbell; P. Stoltze, *J. Cat.*, 2004, **221**, 630-649

²¹ S. N. Goncharova; E. A. Paukshtis; B. S. Ballhinimaev, *Appl. Catal., A*, 1995, **126**, 67-84.

²² J. L. Seoane; P. Boutry; R. Montarnal, *J. Cat.*, 1980, **63**, 191-200.

²³ P. Y. Butyagin; L. Y. Margolis, *Doklady Akademii Nauk SSSR*, 1949, **66**, 405-8.

²⁴ N. L. Wu; J. Phillips, *J. Cat.*, 1988, **113**, 129-43

²⁵ T. W. Lyons; M. S. Sanford, *Chem. Rev.*, 2010, **110**, 1147-1169

²⁶ A. F. Littke; G. C. Fu, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2002, **41**, 4176-4211.

importantes (Esquema **1.1**). En el primero de ellos el metal actúa como un centro ácido de Lewis, mientras que el segundo de estos mecanismos mayoritarios corresponde a un mecanismo redox que implica un cambio en el estado de oxidación del elemento metálico durante el transcurso de la reacción.

1.2. Carbocatálisis.

Frente a la catálisis basada en el empleo de metales, una de las líneas de investigación más activas en estos momentos en el campo de la catálisis va dirigida a desarrollar catalizadores no metálicos alternativos a los existentes actualmente. Entre los materiales libres de metales que están atrayendo gran interés se encuentran los materiales basados en carbono.^{27,28}

El carbono es un elemento muy abundante en la corteza terrestre y se encuentra distribuido de forma homogénea en la biosfera. Además, estos materiales basados en carbono serían renovables y sostenibles cuando los precursores de los mismos procedan de la biomasa. De esta manera, frente a una catálisis no sostenible basada en el empleo de metales de transición y tierras raras, se está explorando actualmente el desarrollo de catalizadores alternativos sostenibles basados en materias renovables, de los cuales los materiales de carbono constituyen el ejemplo más destacable. Los catalizadores a base de carbono suelen ser materiales

²⁷ A. Primo; F. Neatu; M. Florea; V. Parvulescu; H. Garcia, *Nat. Commun.*, 2014, **5**, 5291.

²⁸ D. R. Dreyer; C. W. Bielawski, *Chem. Sci.*, 2011, **2**, 1233-1240.

sólidos no solubles y por consiguiente especialmente adecuados para llevar a cabo catálisis heterogénea.²⁹

En la catálisis heterogénea existe una superficie que delimita el catalizador y donde se lleva a cabo el proceso catalítico. La separación de fases entre sustratos, productos y catalizador hace muy fácil la recuperación de éste último de la mezcla de reacción una vez que ésta ha finalizado, haciendo posible su reutilización en el caso de que el catalizador no haya sufrido desactivación. Por otro lado, la catálisis heterogénea permite el diseño de procesos en continuo, para lo cual es necesario que el catalizador se encuentre de alguna manera inmovilizado o confinado en el reactor donde se lleva a cabo la reacción, mientras que sustratos, reactivos y productos puedan fluir a través del reactor, entrando y saliendo del mismo tras haber estado en contacto con el catalizador. Los procesos en continuo son especialmente adecuados para su uso a gran escala en transformaciones industriales, siendo una tendencia general el convertir catalizadores homogéneos en heterogéneos a fin de facilitar el escalaje del proceso.

El Esquema **1.2** resume las ventajas e inconvenientes de la catálisis heterogénea frente a la catálisis homogénea donde el catalizador se encuentra en la misma fase que reactivos y productos.

²⁹ M. M. Titirici; R. J. White; N. Brun; V. L. Budarin; D. S. Su; F. del Monte; J. H. Clark; M. J. MacLachlan, *Chem. Soc. Rev.*, 2015, **44**, 250-290.

CATÁLISIS

HOMOGÉNEO		}	HETEROGÉNEO	
Todos	Centros activos		Átomos superficiales	
Baja	Concentración del catalizador		Alta	
Alta	Selectividad		Alta	
Ausentes	Problemas de difusión		Importantes	
Suaves	Condiciones de reacción		Severas	
Baja	Aplicabilidad		Numerosos procesos	
Baja	Sensibilidad al envenenamiento		Alta	
Definida	Estructura		No definida	
Baja	Estabilidad térmica		Alta	
Muy difícil o imposible	Recuperación del catalizador		Fácil, mediante filtración	
Bajo	Tiempo de vida del catalizador		Alto	
Altos	Costes pérdida del catalizador		Bajos ó nulos	
Frecuente	Determinación del mecanismo		Muy difícil	
Alto	Impacto medio ambiental		Bajo	

Esquema 1.2. Principales ventajas e inconvenientes del empleo de catálisis homogénea o heterogénea.

1.2.1. CARBONES ACTIVOS (AC).

Entre los catalizadores a base de carbono que se han desarrollado hasta la fecha, los primeros que fueron empleados son los AC.³⁰ Los AC se obtienen a partir de materia orgánica, generalmente desechos agrícolas, tras ser convenientemente tratada física y químicamente, antes de ser sometida a un proceso de pirólisis a temperaturas en torno a 500 °C.^{31,32} Ejemplos típicos de carbón activo son los carbones obtenidos a partir de

³⁰ G. M. Schwab; F. Z. Lober, *Physik. Chem.*, 1940, **186**, 321-47.

³¹ V. Gomez-Serrano, E. M. Cuerda-Correa, M. C. Fernandez-Gonzalez, M. F. Alexandre-Franco, A. Macias-Garcia, *Mater. Lett.*, 2005; **59**, 846.

³² D. Prahas, Y. Kartika, N. Indraswati, S. Ismadji, *Chem. Eng. J.*, 2008; **140**, 32.

cáscaras de coco,³³ huesos de oliva³⁴ y otros residuos.³⁵ Generalmente, tras la molienda de estos materiales a un tamaño de partícula pequeño, se mezclan con reactivos químicos corrosivos de carácter ácido (sales de Zn^{2+} , Fe^{3+} , HNO_3 , H_2SO_4)^{36,37} o de carácter básico ($NaOH$, KOH , $CaCO_3$, etc)³⁸ en un porcentaje adecuado que puede llegar hasta el 5 % en peso. La misión de estos aditivos es la de favorecer durante el proceso de pirólisis la descomposición de la materia orgánica para dar lugar a estructuras con un alto contenido en carbono, gran área superficial y porosidad.³⁹ Tras el tratamiento de pirólisis, el carbón activo es generalmente lavado de forma exhaustiva a fin de eliminar en lo posible los reactivos químicos que se han empleado en la carbonización. Los AC han sido empleados frecuentemente en la industria como catalizadores. Entre las principales finalidades de su uso se encuentra su empleo como adsorbentes de gases, en procesos de purificación de aguas, en procesos de separación como soportes de nanopartículas (NPs) metálicas.^{40,41,42}

El empleo de AC como soportes de metales es de gran importancia en catálisis ya que con ello se consiguen materiales donde se encuentren presentes metales altamente dispersos que presentan tamaño de partícula en la escala de nanómetros y, que debido a ese tamaño, presentan una alta

³³ D. C. S. Azevedo, J. C. S. Araujo, M. Bastos-Neto, A. E. B. Torres, E. F. Jaguaribe, C. L. Cavalcante, *Microporous and Mesoporous Mater.*, 2007; **100**, 361.

³⁴ A. Ould-Idriss, M. Stitou, E. M. Cuerda-Correa, C. Fernández-González, A. Macías-García, M. F. Alexandre-Franco, V. Gómez-Serrano. *Fuel Process. Technol.*, 2011; **92**, 266-70.

³⁵ J. M. Dias; M. C. M. Alvim-Ferraz; M. F. Almeida; J. Rivera-Utrilla; M. Sanchez-Polo, *J. Environ. Manage.*, 2007, **85**, 833-846

³⁶ M. Al Bahri; L. Calvo; M. A. Gilarranz; J. J. Rodriguez, *Chem. Eng. J.*, 2012, **203**, 348-356.

³⁷ S. Karagoz; T. Tay; S. Ucar; M. Erdem, *Bioresour. Technol.*, 2008, **99**, 6214-6222.

³⁸ M. F. Gonzalez-Navarro; L. Giraldo; J. C. Moreno-Pirajan, *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, 2014, **107**, 82-86.

³⁹ O. Ioannidou; A. Zabaniotou, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2007, **11**, 1966-2005.

⁴⁰ D. R. Simpson, *Water Res.*, 2008, **42**, 2839-2848.

⁴¹ Wehrmann, *G. W. F.*, 1939, **82**, 269.

⁴² R. Perron; C. Madelmont, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 1967, **9**, 3442-5.

actividad catalítica.^{43,44} Frente al amplio uso de los AC como adsorbentes o soportes, sólo se han descrito algunos estudios aislados de su empleo como carbocatalizadores libres de metales en los cuales se describe la capacidad catalítica intrínseca que presentan los mismos para favorecer varios tipos de reacciones. La mayoría de las reacciones donde se describe el empleo de estos AC como carbocatalizadores libres de metales son reacciones de oxidación aeróbica, en las que de alguna forma el oxígeno molecular es activado, consiguiéndose la oxidación deseada del compuesto con un mayor grado de eficiencia que en ausencia de carbón activo y a temperaturas inferiores.⁴⁵ Entre ellas cabe destacar por su importancia la descomposición de óxidos nitrosos (NOx), en los cuales actúan como oxidantes de hidrocarburos o de otros substratos transformándose en nitrógeno moléculas.⁴⁶ Varios de estos ejemplos del empleo de AC como catalizadores en reacciones de oxidación se han descrito en medio acuoso, esto no es sorprendente considerando que los AC son usados ampliamente en la industria del tratamiento de aguas, incluyendo procesos de potabilización.^{47,48} En los procesos de tratamiento de aguas el carbón activo adsorbe materia orgánica indeseada presente en el agua que es la causante de olores y sabores que merman la calidad organoléptica de la misma. Pero al mismo tiempo que son empleados como adsorbentes, estos AC pueden promover procesos de oxidación de esta materia orgánica con oxidantes

⁴³ L. Calvo; M. A. Gilarranz; J. A. Casas; A. F. Mohedano; J. J. Rodriguez, *Appl. Catal., B*, 2006, **67**, 68-76.

⁴⁴ M. Zielinski; R. Wojcieszak; S. Monteverdi; M. Mercy; M. M. Bettahar, *Int. J. Hydrogen Energy*, 2007, **32**, 1024-1032.

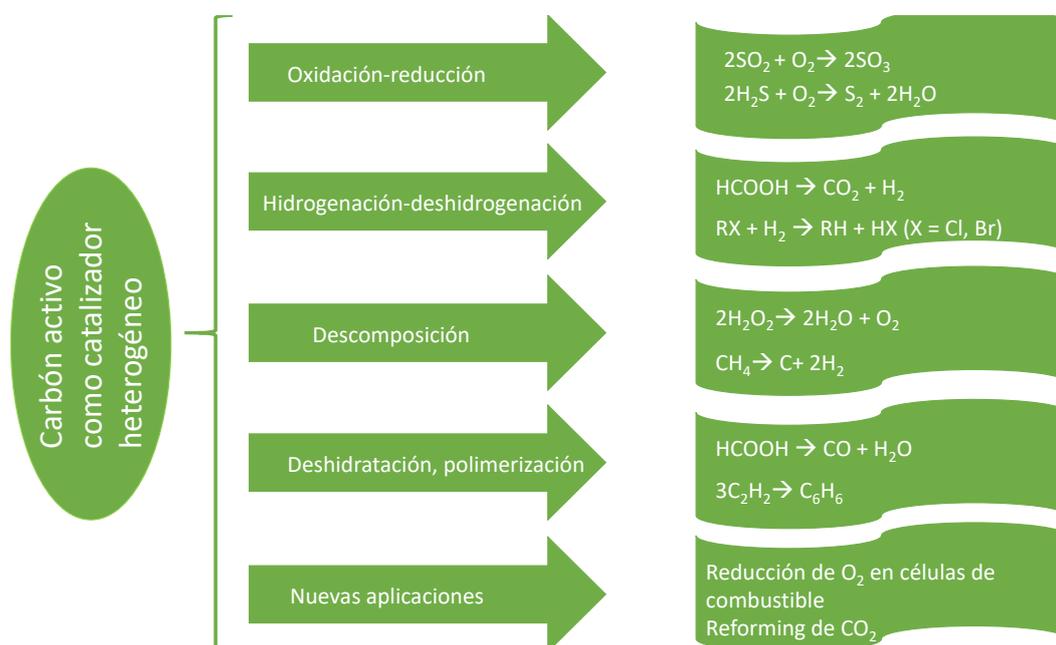
⁴⁵ H. Watanabe; S. Asano; S. Fujita; H. Yoshida; M. Arai, *ACS Catal.*, 2015, **5**, 2886-2894.

⁴⁶ M. J. Illan-Gomez; A. Linares-Solano; L. R. Radovic; C. Salinas-Martinez de Lecea, *Energy Fuels*, 1996, **10**, 158-68.

⁴⁷ G. Castaldelli; S. Mantovani; M. R. Benvenuti; R. Rossi; E. A. Fano, *J. Water Supply: Res. Tech.—AQUA*, 2005, **54**, 561-568.

⁴⁸ P. Billette; F. Geay; A. Legrand, *Fr. Demande*, 2015, FR 3015467 A1 20150626.

habitualmente compatible con procesos de tratamiento de aguas tales como ozono⁴⁹ o peróxidos.^{50,51}



Esquema 1.3. Principales reacciones industriales promovidas por carbón activo.

Sin embargo, a pesar de que los AC son conocidos desde hace mucho tiempo, no se ha desarrollado una línea de investigación sistemática sobre la actividad catalítica de estos materiales. Entre las razones principales que explican esta falta de interés por el empleo de carbón activo como catalizador se encuentran la ausencia de una estructura bien definida, hecho que dificulta la reproducibilidad de un material a otro, incluso para el mismo tipo de material entre diferentes lotes, y la presencia de cantidades notables de metales de transición. Esta presencia de metales puede tener su origen tanto del proceso de preparación de estos AC como ser de origen natural y genera una duda razonable acerca de cuáles de estos

⁴⁹ P. M. Alvarez; J. F. Garcia-Araya; F. J. Beltran; I. Giraldez; J. Jaramillo; V. Gomez-Serrano, *Carbon* 2006, **44**, 3102-3112.

⁵⁰ F. Lucking; H. Koser; M. Jank; A. Ritter, *Water Res.*, 1998, **32**, 2607-2614.

⁵¹ A. Georgi; F. D. Kopinke, *Appl. Catal., B*, 2005, **58**, 9-18.

centros metálicos puedan ser los responsables de la actividad catalítica observada o al menos de un cierto porcentaje de la misma.

1.2.2.- NANOTUBOS DE CARBONO DE PARED UNICA (CNTs)

Esta falta de interés en el empleo de carbocatalizadores ha ido cambiando drásticamente desde que en 1980 se describieron los fullerenos y a partir de ahí otras formas alotrópicas del carbono.⁵²

Desde el punto de vista de su empleo como catalizadores, los CNTs resultaron ser catalizadores adecuados para algunas reacciones de reducción con borohidruro sódico o hidracina y de oxidación deshidrogenante de alcanos.^{53,54,55} Los CNTs están constituido por una lámina de G que se enrolla sobre si misma formando un tubo que presenta un diámetro entre 1 y 4 nm. Esta pared de G posee defectos ya sea en las puntas o en la misma pared. El defecto más habitualmente presente es la existencia de ácidos carboxílicos terminales aunque también se pueden encontrar grupos cetona o hidroxilo. La simplicidad estructural de los CNTs con respecto a los AC permite establecer con mayor grado de seguridad la estructura y naturaleza de los centros activos del catalizador. Los CNTs poseen una relación de aspecto de entre 10000 y 100000 y son, dependiendo de la longitud del tubo, difíciles de dispersar en agua o disolventes orgánicos habituales.

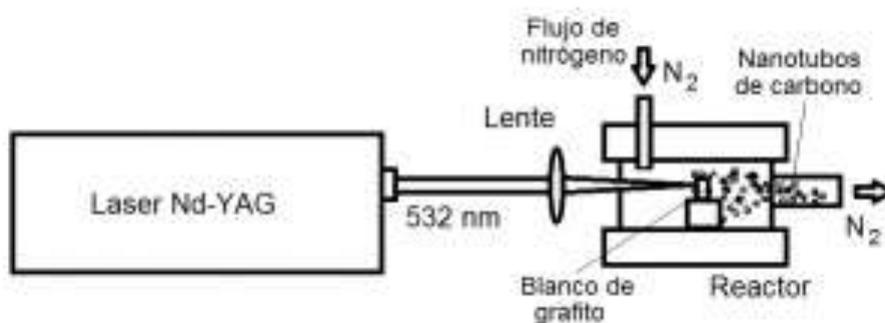
⁵² H. W. Kroto, *Nature*, 1987, **329**, 529-31

⁵³ S. M. Alshehri; T. Almuqati; N. Almuqati; E. Al-Farraj; N. Alhokbany; T. Ahamadr, *Carbohydr. Polym.*, 2016, **151**, 135-143.

⁵⁴ X. Gu; W. Qi; S. Wu; Z. Sun; X. Xu; D. Su, *Catal. Sci. Tech.*, 2014, **4**, 1730-1733

⁵⁵ M. Araghi; F. Bokaei, *Polyhedron*, 2013, **53**, 15-19.

La preparación de los CNTs requiere, sin embargo, del empleo de catalizadores que presenten NPs metálicas. Generalmente los catalizadores empleados con tal fin contienen NPs de Fe, Co ó Fe-Ni, las cuales se hallan dispersas en un soporte encargado de mantener el tamaño de partícula estable a las temperaturas de formación de los CNTs. El Esquema 1.4 ilustra la síntesis de los CNTs. Estas temperatura típicamente se encuentran entre 300 y 600 °C.^{56,57,58} También en este caso, la separación completa del catalizador metálico empleado en la síntesis de los CNTs es difícil y generalmente ocurre que cantidades detectables de estos metales se encuentran presentes en las muestras de CNTs. Estas partículas metálicas pueden observarse por microscopia electrónica de transmisión y el porcentaje de metal puede determinarse por análisis químico elemental.



Esquema 1.4. Síntesis de CNTs mediante ablación láser.

1.2.3.- NANOPARTÍCULAS DE DIAMANTE (DNPs).

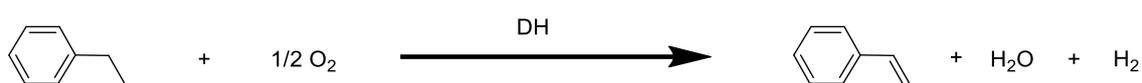
Además de CNTs, también las DNPs han atraído atención para su empleo como catalizadores libres de metales, así como su uso como soporte de NPs metálicas. Las DNPs se obtienen principalmente en

⁵⁶ J. Deng; J. Li; K. Yu; J. Xie, *Huan Jing Ke. Xue.*, 2015, **9**, 4125-4130.

⁵⁷ W. K. Maboya; N. J. Coville; S D. Mhlanga, *S. Afr. J. Chem.*, 2016, **69**, 15-26

⁵⁸ S. Mazumder; N. Sarkar; J. G. Park; I. J. Kim, *Mater. Lett.*, 2015, **161**, 212-215.

procesos de detonación de explosivos, siendo las muestras comerciales agregados de estas nanopartículas unidas por una matriz de carbono amorfo.^{59,60} El tratamiento oxidante de estas muestras comerciales dan lugar a la liberación de DNPs individuales cuyo tamaño varía entre 5 y 20 nm. Es conocido que el tratamiento de estas DNPs a temperaturas de 500 °C o superiores da lugar a la formación de capas de grafeno (G) en la superficie externa, estas capas de G presentan un espesor muy pequeño de pocos nanómetros y su formación se debe a un proceso de grafitización del carbono sp³.⁶¹ Estas DNPs, generalmente tras la formación de capas de G en su exterior, han mostrado ser catalizadores adecuados para la deshidrogenación oxidativa de alcanos en la generación de alquenos (Equación 1.1). En particular, la deshidrogenación oxidativa de etilbenceno a estireno es una reacción de gran importancia industrial que puede ser llevada a cabo con DNPs tras su oxidación y posteriormente reducida bajo atmósfera de N₂ a elevadas temperaturas (DH), habiéndose demostrado que estos materiales no sufren desactivación y pueden ser reutilizables para este proceso en las condiciones óptimas de reacción.^{62,63}



Equación 1.1. Deshidrogenación oxidativa de etilbenceno a estireno empleando como catalizador NPs de DH. Condiciones de reacción: DH 50 mg, 450 °C, flujo constituido por 2.8 % etilbenceno, 2.8 % oxígeno y el resto He 10 ml×min⁻¹.

⁵⁹ S. I. Chukhaeva, *Phys. Solid State*, 2004, **46**, 625– 628

⁶⁰ A. Krueger, *Adv. Mater.*, 2008, **20**, 2445– 2449.

⁶¹ R. Martin; P. C. Heydorn; M. Alvaro; H. Garcia, *Chem. Mater.*, 2009, **21**, 4505– 4514.

⁶² K. Nakagawa; C. Kajita; N. O. Ikenaga; M. Nishitani-Gamo; T. Ando; T. Suzuki, *Catal. Today*, 2003, **84**, 149-157.

⁶³ J. Diao; H. Liu; Z. Feng; Y. Zhang; T. Chen; C. Miao; W. Yang; D. S. Su, *Catal. Sci. Tech.*, 2015, **5**, 4950-4953.

1.2.4. GRAFENO (G).

La catálisis por materiales de carbono ha recibido un impulso decisivo con el descubrimiento del grafeno unido a la aparición de diferentes formas de preparación a gran escala de este material.^{64,65,66} La simplicidad estructural del G y el hecho de que constituya el límite físico de espesor para una superficie 2D, unido a su disponibilidad en cantidades superiores al gramo, ha determinado que este material ofrezca nuevas oportunidades en catálisis heterogénea y que haya atraído el interés de un elevado porcentaje de la comunidad científica especializada en catálisis. Las láminas de G están constituidas por un único átomo de espesor y están conformada por átomos de carbono que presentan una hibridación sp² en disposición hexagonal. Debido a la hibridación de los orbitales sp² de los átomos de carbono que lo constituyen, el G se caracteriza por la existencia de una densidad electrónica que deriva de una nube π extendida por encima y por debajo de la lámina. Entre las características que hacen al G un material adecuado para catálisis se encuentra su elevada área superficial, que tiene un valor teórico de $2650 \text{ m}^2 \times \text{g}^{-1}$ así como su fácil dispersabilidad en fase líquida.⁶⁷ Aunque el tamaño lateral del G es habitualmente de varias micras, la dispersabilidad en fase acuosa deriva de su morfología 2D y su flexibilidad, aumentando la dispersabilidad a la afinidad del G por el disolvente así como con la disminución del tamaño lateral promedio de la muestra.

⁶⁴ K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S. V. Dubonos, I. V. Grigorieva, A. A. Firsov, *Science*, 2004, **306**,666

⁶⁵ S. Stankovich; D. A. Dikin; R. D. Piner; K. A. Kohlhaas; A. Kleinhammes; Y. Jia; Y. N. Wu, T. SonBinh; R. S. Ruoff, *Carbon*, 2007, **45**, 1558-1565.

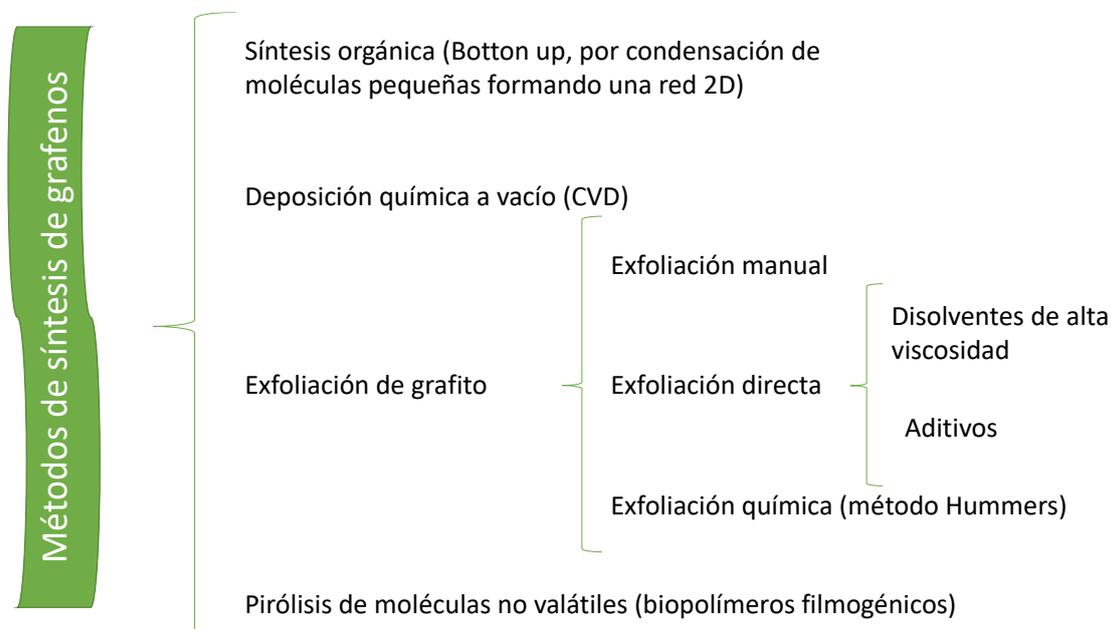
⁶⁶ A. Dato; V. Radmilovic; Z. Lee; J. Phillips; M. Frenklach, *Nano Lett.*, 2008, **8**, 2012-2016.

⁶⁷ C. N. R. Rao, A. K. Sood, K. S. Subrahmanyam and A. Govindaraj, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2009, **48**, 7752-7777.

1.3. Metodos de síntesis del G.

El G se puede obtener a través de varios procedimientos alternativos.

El Esquema 1.5 resume las formas de preparación del G más habituales.



Esquema 1.5. Principales formas de preparación de G.

1.3.1 SÍNTESIS DE G MEDIANTE DEPOSICIÓN QUÍMICA EN FASE DE VAPOR (CVD).

De entre todos los tipos de síntesis indicados en el Esquema 1.5, el que produce materiales de una alta calidad electrónica es la deposición química de vapor (CVD de las siglas en inglés) sobre películas metálicas, generalmente de Cu o Ni, atómicamente planas y libres de impurezas, particularmente de los correspondientes óxidos.^{68,69} En el proceso de formación de G, que generalmente se lleva a temperaturas de 1500 °C,

⁶⁸ Q. Yu; L. A. Jauregui; W. Wu; R. Colby; J. Tian; Z. Su; H. Cao; Z. Liu; D. Pandey; D. Wei, *Nat. Mater.*, 2011, **10**, 443-449.

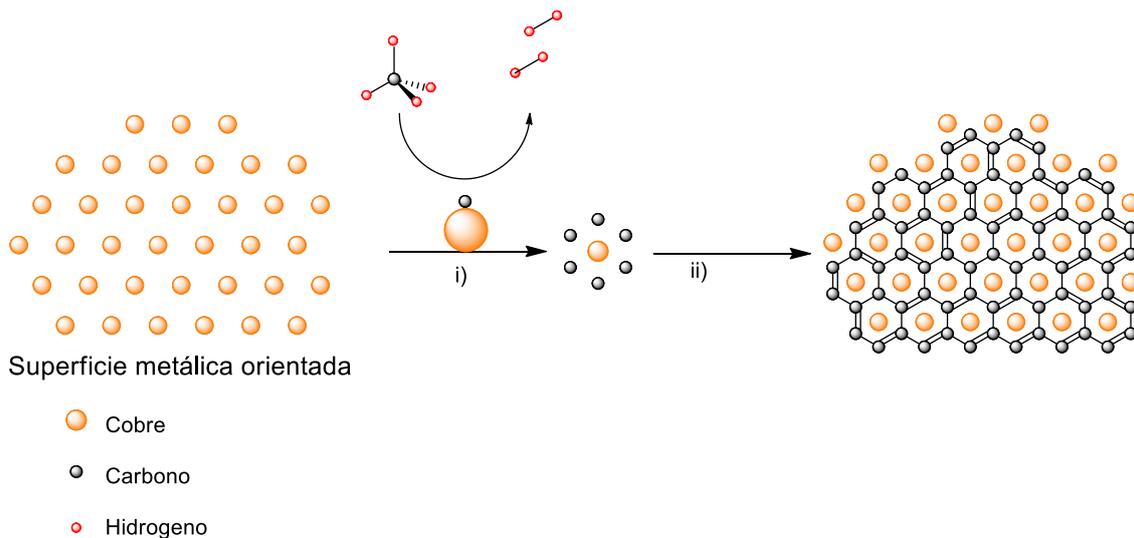
⁶⁹ K. S. Kim; Y. Zhao; H. Jang; S. Y. Lee; J. M. Kim; K. S. Kim; J. H. Ahn; P. Kim; J. Y. Choi; B. H. Hong, *Nature*, 2009, **457**, 706-710.

juega un papel determinante la actividad catalítica deshidrogenante de la superficie metálica, junto con el efecto *plantilla* que los átomos metálicos ejercen en la nucleación de los átomos de carbono. Así, una de las formas adecuadas de sintetizar el G emplea una mezcla de metano e hidrógeno, que al entrar en contacto con la superficie metálica a temperatura elevada sufre descomposición dando lugar a la deposición de átomos de carbono sobre los átomos metálicos que ejercen un efecto *plantilla* y a la formación de hidrogeno,⁷⁰ como queda representada en el Esquema 1.6.

La síntesis comienza con una etapa de preactivación, donde se introduce exclusivamente hidrogeno en el reactor al tiempo que se va aumentando la temperatura. Este proceso tiene por objeto limpiar completamente de cualquier óxido la superficie del metal correspondiente, formando agua a partir del óxido y liberando la superficie del metal de cualquier impureza. A continuación, y sin permitir la entrada de oxígeno u otro gas, se procede a alimentar la cámara de CVD con metano u otro precursor de carbono adecuado. La diferencia entre metano y otros hidrocarburos, como etano o acetileno, es la facilidad con que el precursor sufre deshidrogenación, siendo este proceso más difícil para el metano, con lo cual es más fácil de controlar. En contraste, la deshidrogenación del acetileno, que es un proceso exotérmico, suele generar un G con un grado de ordenamiento menor y donde existen zonas amorfas o con varias capas de G apiladas.⁷¹

⁷⁰ S. Bhaviripudi; X. Jia; M. S. Dresselhaus; J. Kong, *Nano Lett.*, 2010, **10**, 4128-4133.

⁷¹ M. E. Ramon; A. Gupta; C. Corbet; D. A. Ferrer; H. C. P. Movva; G. Carpenter; L. Colombo; G. Bourianoff; M. Doczy; D. Akinwande, *ACS Nano*, 2011, **5**, 7198-7204.



Esquema 1.6. Mecanismo de formación de G mediante el proceso de CVD. i) El hidrocarburo entra en contacto con la lámina de cobre ya pretratada, siendo la pirólisis catalizada por el átomo de Cu y desprendiéndose hidrogeno. ii) Ordenamiento de los átomos de carbono alrededor del átomo de Cu y unión entre ellos generando una lámina de G

La naturaleza de la superficie metálica tiene que ser tal que no ocurra la formación de carburos metálicos y ha de presentar una baja solubilidad del carbono en el metal. De esta manera, el carbono atómico se deposita sobre la superficie del metal sin reaccionar con éste y sin penetrar en él. A medida que el proceso de carbonización progresa aparece sobre la superficie metálica islas de carbono cada vez de mayor tamaño las cuales empiezan a fusionarse dando lugar, finalmente, a una monolamina continua de carbono.⁷² La tendencia a formar monolaminas deriva del hecho de que, mientras que el metal es un buen catalizador para la reacción de descomposición deshidrogenante del hidrocarburo, cuando se deposita carbono sobre él, este recubrimiento de carbono disminuye considerablemente la actividad catalítica de la superficie debido al recubrimiento del metal. El ordenamiento hexagonal se cree que deriva del

⁷² X. Huang; z. Zeng; z. Fan; J. Liu; H. Zhang, *Adv. Mater.*, 2012, **24**, 5979-6004

efecto *plantilla* que la superficie metálica ejerce sobre la lámina de carbono que se va creando. Así si cada átomo de Cu de la cara cristalográfica (111) se rodea de 6 átomos de C se obtiene exactamente la dimensión de celda del G, y por tanto, la lámina de G resulta como una réplica de la cara metálica sobre la que se ha creado.

A favor de esta interpretación está el hecho de que superficies cristalográficas de Cu diferentes de la (111), como por ejemplo la (200), forman Gs de mucha menor calidad que suelen presentar defectos estructurales debido a una falta en el ordenamiento hexagonal, requiriéndose tiempos más largos para su ordenamiento. La técnica de CVD permite el dopaje del G introduciendo como precursor además de hidrógeno y metano otro gas que actúa como precursor del elemento dopante o utilizando un precursor que contenga carbono y el elemento dopante.^{73,74}

La técnica de CVD requiere del empleo de superficies metálicas generándose el G sobre dicha superficie, pero una vez sintetizado el G, éste se puede transferir a otras superficies o se puede liberar del metal. Por ejemplo, el Cu y el Ni se pueden disolver en disoluciones acuosas de Fe^{3+} , donde el Fe^{3+} sufre la reducción a Fe^{2+} oxidando el Cu o el Ni metálico que acaban disolviéndose en el agua, dejando películas de G en forma de una piel fina sobre la disolución acuosa. Además, es posible “despegar” el G del metal mediante el empleo de adhesivos y transferir este G a otra superficie. Sin embargo, los métodos de transferencias implican siempre la impurificación de la superficie de G con adhesivos y nunca se consigue una

⁷³ D. Wei; Y. Liu; Y. Wang; H. Zhang; L. Huang; G. Yu, *Nano Lett.*, 2009, **9**, 1752-1758.

⁷⁴ R. B. Kaner; J. Kouvetakis; J. Warble; C. E. Sattler; N. Bartlett, *Mater. Res. Bull.*, 1987, **22**, 399–404

adaptación perfecta de G a la nueva superficie sin que exista ningún tipo de pliegues o arrugas.^{75,76}

El empleo del método de CVD es el que ha dado lugar a Gs de mayor conductividad eléctrica particularmente sobre sustratos apropiados, por lo que tiene mucha aplicación en dispositivos electrónicos. Sin embargo, éste técnica de síntesis requiere de equipamiento especial dedicado exclusivamente al proceso, encareciendo notablemente la preparación de este material. Para otras muchas aplicaciones la síntesis de un G sin defectos es, o muy costoso, o incluso da lugar a materiales que no son los más adecuados ya que puede dar lugar a tipos de G que no posean las propiedades requeridas.

1.3.2. SÍNTESIS DE G MEDIANTE EXFOLIACIÓN DEL GRAFITO

Una forma alternativa de preparación de Gs consiste en la exfoliación del grafito.⁷⁷ Desde los primeros estudios de difracción de rayos X llevados a cabo por Roentgen, a principios del siglo XX, se sabe que el grafito es un material laminar constituido por el apilamiento de láminas de G.⁷⁸ El grafito es un material tan cristalino que la interacción entre las láminas de G, fundamentalmente por interacciones π - π , es la mayor posible. Esto determina que la exfoliación directa del grafito para la obtención del G sea muy ineficiente y de gran dificultad.

⁷⁵ A. Reina; X. T. Jia; J. Ho; D. Nezich; H. Son; V. Bulovic; M. S. Dresselhaus; J. Kong, *Nano Lett.*, 2009, **9**, 30– 35.

⁷⁶ M. Batzill, *Surf. Sci. Rep.*, 2012, **67**, 83-115.

⁷⁷ G. Wang; B. Wang; J. Park; Y. Wang; B. Sun; J. Yao, *Carbon*, 2009, **47**, 3242-3246.

⁷⁸ G. Bining; H. Rohrer, *IBM J. Res.Dev.*, 1986, **30**, 4

Aunque el G estudiado por los premios Nobel del 2010 de Física, Andre Geim y Konstantín Novoselov, se obtuvo por exfoliación mecánica de grafito con cinta adhesiva. Este método no permite obtener cantidades de G más allá de unos cuantos especímenes para el estudio de sus propiedades.⁷⁹

Otros métodos que se han desarrollados para conseguir la exfoliación del grafito se basan en el tratamiento por ultrasonidos en diferentes líquidos de elevada viscosidad.^{80,81,82} En estos casos, el principal problema es que los rendimientos de exfoliación, es decir, el porcentaje de masa de grafito que se consigue dispersar en el medio viscoso, son muy bajos, típicamente mucho más pequeños que el 0.1 %. Además está el problema de la separación de éste G dispersado del disolvente, el cual es un proceso generalmente difícil y muy costoso. Disolventes típicos empleados en este proceso son la N-metil pirrolidona, DMSO, líquidos iónicos y otros líquidos de elevado punto de ebullición.

Debido a los problemas anteriormente comentados, el procedimiento más comúnmente empleado para la obtención de G a partir de grafito consiste en la oxidación profunda de este material mediante un tratamiento químico. El proceso requiere el empleo de KMnO_4 concentrado en medio fuertemente ácido dando lugar a la formación del óxido de grafito.⁸³ En el óxido de grafito las láminas de G se convierten en láminas de óxido de grafeno (GO), de más fácil exfoliación debido a la combinación de

⁷⁹ A. K. Geim; K. S. Novoselov, *Nature Mater.*, 2007, **6**, 183-191

⁸⁰ X. Wang; P. F. Fulvio; G. A. Baker; G. M. Veith; R. R. Unocic; S. M. Mahurin; M. Chi; S. Dai, *Chem. Commun.*, 2010, **46**, 4487-4489.

⁸¹ Y. Hernandez; V. Nicolosi; M. Lotya; F. M. Blighe; Z. Y. Sun; S. De; I. T. McGovern; B. Holland; M. Byrne; Y. K. Gun'ko; J. J. Boland; P. Niraj; G. Duesberg; S. Krishnamurthy; R. Goodhue; J. Hutchison; V. Scardaci; A. C. Ferrari; J. N. Coleman, *Nanotechnol.*, 2008, **3**, 563– 568

⁸² J. N. Coleman, *Acc. Chem. Res.*, 2013, **46**, 14–22.

⁸³ W.S. Hummers; R. E. Offeman, *J. Am. Chem. Soc.*, 1958, **80**, 1339

varios factores. En primer lugar las láminas de GO presentan una separación interlaminar de 0.49 nm, que es significativamente mayor que la distancia interlaminar de G en el grafito, de 0.34 nm.⁸⁴ Por otro lado, a este mayor distanciamiento se une la reducción significativa de las interacciones de tipo π - π entre las láminas debido a que se produce la separación de los dominios de carbonos con hibridación sp^2 ya que la hibridación predominante de los carbonos en el GO es sp^3 . A los factores anteriores hay que añadir que las láminas de GO poseen ácidos carboxílicos, que a su vez pueden generar aniones carboxilatos, y como consecuencia producirse una repulsión coulombica entre las láminas. El resultado de todo lo anteriormente citado es que, mientras que la exfoliación en el grafito es un proceso sumamente ineficaz como se ha venido comentando, la exfoliación en el óxido de grafito es de una gran facilidad y se puede llevar a cabo con elevados rendimientos, transformando gran parte de la masa del óxido de grafito en capas de GO.

Una vez obtenida las láminas de GO, este material puede reducirse por métodos físicos o químicos a un tipo de G que presenta un contenido residual de oxígeno a la vez que un porcentaje de defectos estructurales importante debido a la existencia de vacantes de átomos de carbono y huecos. Este tipo de G defectuoso es conocido como óxido de grafeno reducido (rGO) para diferenciarlo del grafeno ideal sin defectos obtenido por CVD.^{55,85}

⁸⁴ C. Hontoria- Lucas; A. López-Peinado; J. López-González; M. Rojas-Cervantes; R. Martín-Aranda, *Carbon*, 1995, **33**, 1585– 1592

⁸⁵ S. Abdolhosseinzadeh; H. Asgharzadeh; H. S. Kim, *Sci. Rep.*, 2015, **5**, 10160.

1.3.3. SÍNTESIS DE G MEDIANTE LA PIRÓLISIS DE BIOPOLÍMEROS FILMOGÉNICOS.

Nuestro grupo recientemente ha descrito otra forma innovadora de preparación de G defectuosos como películas o suspensiones. Este procedimiento consiste en la pirólisis en atmósfera inerte, o a vacío, y a temperaturas superiores a 900 °C de biopolímeros naturales que tienen en común su capacidad de formar películas de espesor nanométrico, sin defectos, y con una rugosidad mínima.⁸⁶ A los biopolímeros que presentan estas propiedades se les ha denominado como biopolímeros filmogénicos.^{87,88} Entre ellos, los empleados más ampliamente han sido el alginato y quitosano, el primero de ellos proveniente de algas, mientras que el segundo se obtiene de la piel de insectos y crustáceos. Ambos tienen en común el ser desechos de la biomasa y el estar constituidos estructuralmente por carbohidratos. Los carbohidratos son conocidos desde hace más de 100 años por su tendencia cuando son sometidos a calentamiento a dar residuos carbonosos, eliminando vapor de agua.^{89,90} Los tipos de residuos carbonosos formados a partir de los carbohidratos se denominan como residuos carbonosos gráfiticos *turbostráticos*. Esto da a entender que la pirólisis de carbohidratos da lugar a materiales con cierta estructura de grafito, es decir, conteniendo láminas de G, pero sin una orientación preferente. La palabra “*turbostrático*” proviene del griego e indica que el material contiene láminas (*stratos*) que se encuentran giradas (*turbo*, que indica que estas láminas se encuentran giradas).

⁸⁶ A. Primo, H. García, E. Sánchez, J. M. Sanchez, *PCT Int. Appl.*, 2014, WO 2014154911 A1 20141002

⁸⁷ M. Barrejón, A. Primo, M. J. Gómez-Escalonilla, J. L. G. Fierro, H. García; F. Langa, *Chem. Commun.*, 2015, **51**, 16916-16919

⁸⁸ A. Primo; E. Sánchez; J. M. Delgado; H. García, *Carbon*, 2014, **68**, 777-783.

⁸⁹ H. Takahashi, *Nippon Kagaku Zasshi*, 1948, **69**, 97-100

⁹⁰ G. Ruan, Z. Sun, Z. Peng, J. M. Tour, *ACS Nano*, 2011, **5**, 7601–7607

La contribución de nuestro grupo ha sido establecer que cuando películas nanométricas de estos precursores filmogénicos se colocan sobre sustratos que pueden aguantar temperaturas de pirólisis se obtienen películas de G de una única lámina o de pocas láminas de espesor. Además, si lo que se piróliza son carbohidratos en forma de polvo, el residuo carbonoso que resulta se puede exfoliar con un rendimiento sumamente elevado dando lugar a láminas de grafeno (se considera grafeno hasta estratos de 10 láminas), monocapa o de pocas capas, que presentan unas dimensiones laterales de entre 1 y 7 μm .

Este tipo de materiales ha sido exhaustivamente caracterizado por una serie de técnicas. De esta forma el análisis elemental de combustión determina que el contenido de carbono es igual o superior al 95 %, existiendo un porcentaje de oxígeno del carbohidrato residual.

La espectroscopía Raman indica la presencia de tres bandas localizadas en torno a 2750, 1605 y 1350 cm^{-1} que corresponden a las bandas 2D, G y D características de los materiales con estructura grafénica. Estas bandas indican características estructurales de los materiales de tipo G. Así, es conocido que la anchura y simetría de la banda 2D está relacionada con el número de capas apiladas que posee la muestra. Por su parte la banda G se puede asociar a la tensión de vibración de los carbonos presentes en la red bidimensional de G y por último, la banda D se encuentra asociada a carbonos con hibridación sp^3 que forman parte de los defectos, bien sea unidos a átomos de oxígeno residuales, o bien, en otro tipo de defectos. La intensidad relativa de la banda G respecto de la banda D proporciona una indicación cuantitativa de la proporción de defectos en el material, que es menor a medida que la relación I_G/I_D crece. En los materiales preparados por pirólisis de polisacáridos naturales los valores

habituales de I_G/I_D se encuentra entre 1.1 y 1.5 que están entre los valores obtenidos en los G preparados por reducción de óxido de grafeno, cuyo valor de I_G/I_D varía entre 0.8 y 1.3.

La espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS) indica la presencia de C y de O en los materiales obtenidos por pirólisis de residuos de biomasa. Analizando el pico C 1s con alta resolución es posible descomponer la banda experimental en componentes individuales, correspondiente cada una de ellas a los diferentes tipos de carbono presentes en el material. Para los tipos de G que provienen de pirólisis de carbohidratos se observa un componente con energía de enlace a 284.5 eV el cual es el mayoritario, y que coincide con el valor esperado para átomos de C en una red de G ideal. Además de este C grafénico, se observan componentes a energía de enlace mayores que están asociados a C enlazados a átomos de O con enlace simple (286 eV) o a C en grupos carboxílicos (287.5 eV) (Figura 1.2).^{87,88}

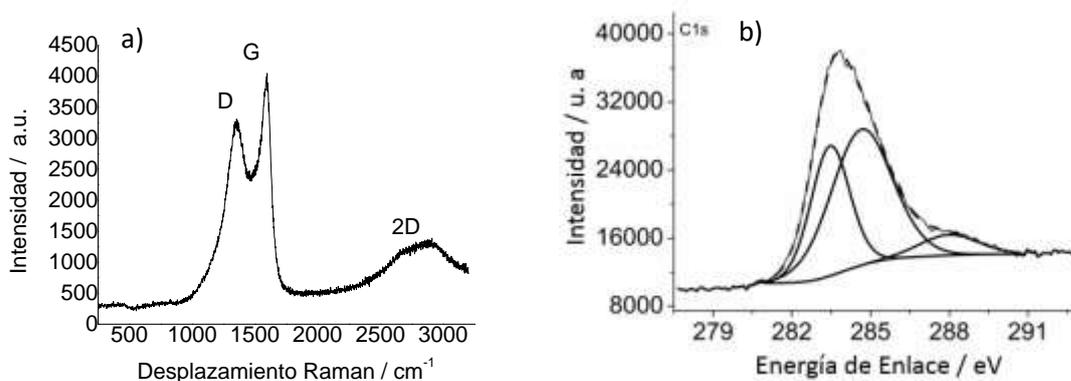


Figura 1.2. a) Espectro Raman con indicación de la asignación de las bandas y b) pico de C 1s en XPS de alta resolución y la mejor deconvolución a tres componentes individuales para una muestra de G procedente de la pirólisis de alginato.

Junto a las técnicas espectroscópicas anteriores, la información obtenida por microscopía es clave para establecer la formación de G en la pirólisis de biopolímeros filmogénicos. Como se muestra la Figura 1.3, el

residuo de carbono obtenido en la pirólisis y observado mediante microscopía óptica muestra la presencia de zonas donde se aprecian la presencia de láminas así como de otras zonas donde existe un empaquetamiento y apilamiento de estas láminas. La microscopía óptica también revela zonas donde la morfología del material presenta cavidades y poros que se originan en el proceso de pirólisis como consecuencia de la evolución masiva de gases tales como vapor de agua o CO₂. Esta morfología del residuo carbonoso está de acuerdo con la naturaleza grafítica y *turbostrática* del material.

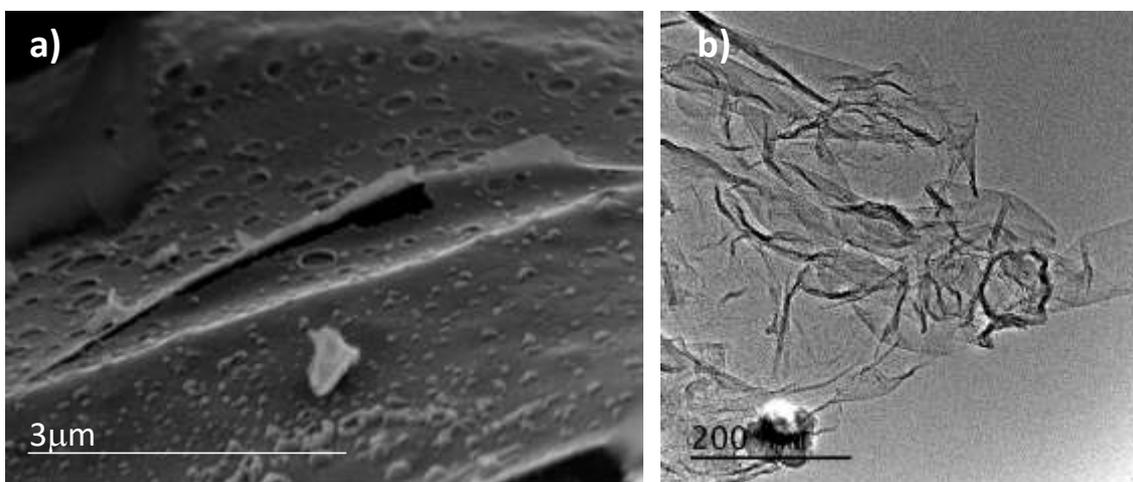


Figura 1.3. a) Imagen de microscopio óptico y b) de microscopio de transmisión de electrones para un material de tipo G obtenido por pirólisis de biopolímeros

Tras la sonicación de este residuo, la microscopía electrónica por transmisión (TEM) muestra imágenes características de G monocapas con láminas de muy bajo contraste y de unas pocas micras de dimensión lateral que presentan las características arrugas y dobleces debidas a la alta flexibilidad de la lámina de G. La microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (HR-TEM) permite observar el alineamiento, así como la distribución hexagonal, de los átomos en estas láminas. Este ordenamiento

se demuestra también por difracción de electrones en un área seleccionada, donde aparecen los puntos de difracción correspondientes a un material cristalino con ordenación hexagonal.⁸⁸

La naturaleza gráfica del residuo carbonoso se puede poner también de manifiesto mediante difracción de rayos X, donde se observan dos picos de difracción similares a los que se encuentran en el grafito, pero de una anchura considerablemente mayor y desplazadas hacia valores de 2θ menores, lo que indica que se trata de un material poco cristalino y donde las láminas se encuentran significativamente más separadas, contemplándose una distancia interplanar mayor que en el grafito. La Figura 1.4 compara el patrón de difracción del grafito cristalino con el del residuo carbonoso turbostrático proveniente de la pirólisis de alginato y que da lugar por sonicación a la formación de G defectuoso.

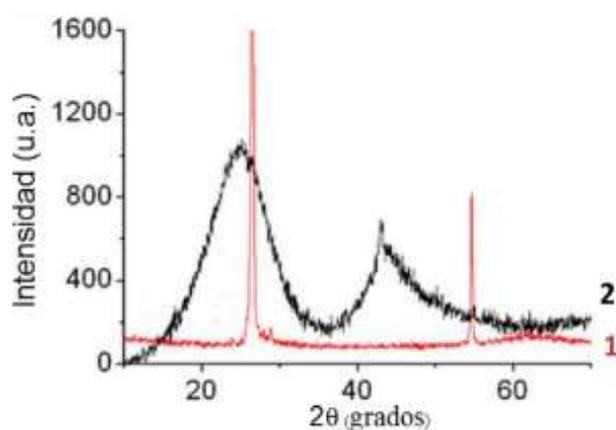


Figura 1.4. Comparativa de espectros de XRD entre el grafito cristalino que presenta picos estrechos y definidos (1) y el grafeno obtenido por pirólisis de biopolímeros obteniéndose señales que presentan bandas muy anchas (2).

La naturaleza de monocapas o la formación de nanoescamas con unas cuantas láminas de G en el proceso de exfoliación de estos residuos carbonosos, se pone de manifiesto mediante la medida de estas muestras

por la técnica de microscopía de fuerza atómica (AFM) con resolución vertical subnanométrica y que permite establecer con exactitud la altura de estas láminas. La Figura 1.5 muestra imágenes representativas de AFM junto con la medida de los valores de espesor de las láminas correspondientes que prueban que el procedimiento de pirólisis de alginato y quitosano puede conducir a láminas de G monocapas con un espesor de 0.34 nm.

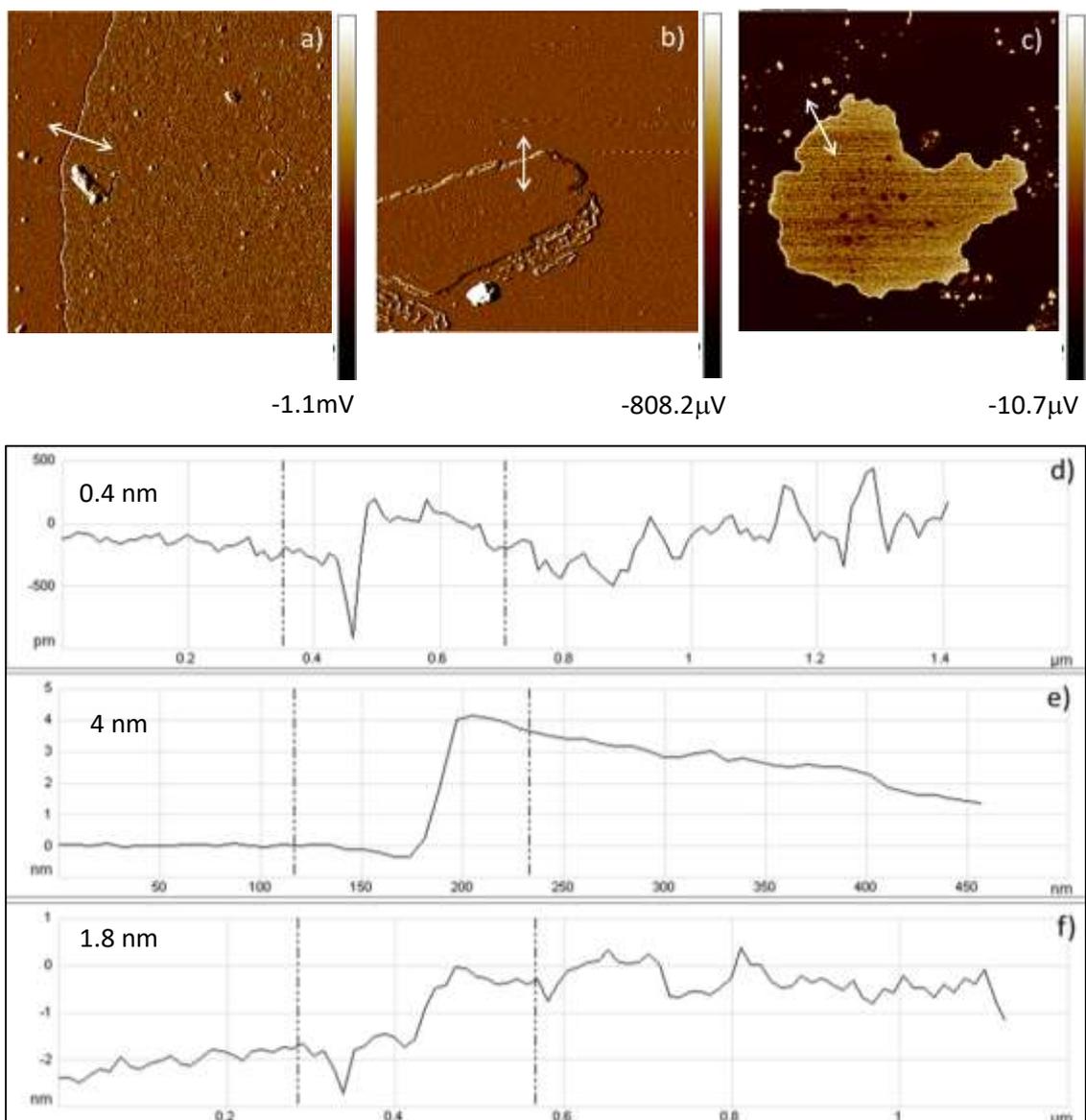


Figura 1.5. a), b) y c) Imágenes de microscopía de fuerza atómica (AFM) y d), e) y f) perfil vertical de las líneas indicadas en blanco en las imágenes anteriores donde se puede apreciar la presencia de una única lámina (d) o del apilamiento de varias de ellas (e y f).

El procedimiento de síntesis de G basado en la pirólisis de carbohidratos naturales se puede modificar convenientemente para producir G dopados con heteroátomos. Así, es posible obtener G dopado con N [(N)G] simplemente por pirólisis del quitosano que, al ser un polímero de la glucosamina, ya contiene en su composición en torno a un 7 % de N. Durante el proceso de pirólisis, el quitosano actúa como precursor de C, N y O dando lugar a un G que puede contener hasta un 12 % de O y un 7 % de N. Estos porcentajes dependen de la temperatura y las condiciones de pirólisis. Cuando la temperatura de pirólisis aumenta se obtienen materiales con una mayor cristalinidad y con una menor cantidad tanto de defecto como de contenido en el elemento dopante. El contenido de N se puede establecer adecuadamente mediante análisis elemental de combustión.

El análisis por XPS de los picos de alta resolución correspondiente a los heteroátomos permite establecer la naturaleza de coordinación de los mismos. Así, en el caso de (N)G, un porcentaje en torno al 50 % del N presente posee una energía de enlace alrededor de 400 eV, valor correspondiente al N de tipo grafénico, donde se reemplaza de forma isomorfa un átomo C sp² en la estructura de G por un átomo N sp². Además de este tipo de N grafénicos, se detectan también porcentajes significativos, en torno al 30 % de átomos, de N similares al de la piridina donde existe un par de electrones solitarios sp². Este N piridínico está asociado a posiciones periféricas de la lámina de G o a átomos de N en red del G localizados en defectos. Otros tipos de átomos de N que también se pueden presentar son N pirrólicos y N-óxidos.^{88,90,91} Similarmente, la pirólisis de Carragenano k

⁹¹ R. Ma, M. Guo, X. Zhang, *ChemSusChem*, 2014, **7**, 412-415.

procedente de algas y que contiene en su composición glucosilsulfato, da lugar a G con un cierto contenido en S.⁹²

El dopaje de estos materiales G se puede llevar a cabo también mediante la formación de ésteres del alginato o quitosano y posterior pirólisis de los mismos. Así por ejemplo, la pirólisis de alginato, que ha sufrido la esterificación empleando para tal fin el ácido bórico, da lugar a un G dopado con B, cuya naturaleza puede también ser establecida por XPS. Se han observado dos poblaciones diferentes de átomos de B, una correspondiente a B grafénico y otra donde el B se haya enlazado a un C y a dos O, estructura similar a la de un ácido arilborónico.⁹⁰ De una forma análoga, la pirólisis del éster del alginato con hidrogenofosfato, da lugar a G dopados con P. En este caso, además de por XPS, la espectroscopía de resonancia magnética nuclear de ³¹P permite establecer la presencia de al menos dos tipos de P, uno de ellos con entorno similar al de la trifenilfosfina (P grafénico) mientras que el otro tipo de P observado se asemeja más al del óxido de trifenilfosfina (átomos de P unidos a tres C y un O).⁹³

Por último, esta técnica de síntesis de Gs permite la preparación de G con más de un elemento dopante. Así, por ejemplo, la pirólisis del éster del quitosano con ácido bórico, da lugar a un G co-dopado con átomos de B y N, cuyo porcentaje y distribución varía según las condiciones de pirólisis, y que puede ser establecido mediante XPS.⁹⁰ De forma análoga, se puede preparar G co-dopados con átomos de P y N al pirolizar el éster del quitosano con HPO₄²⁻.

⁹² A. Dhakshinamoorthy; M. Latorre-Sanchez; A. M. Asiri; A. Primo; H. Garcia, *Catal. Comm.*, 2015, **65**, 10-13.

⁹³ M. Latorre-Sanchez, A. Primo, H. García, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2013, **52**, 11813-11816.

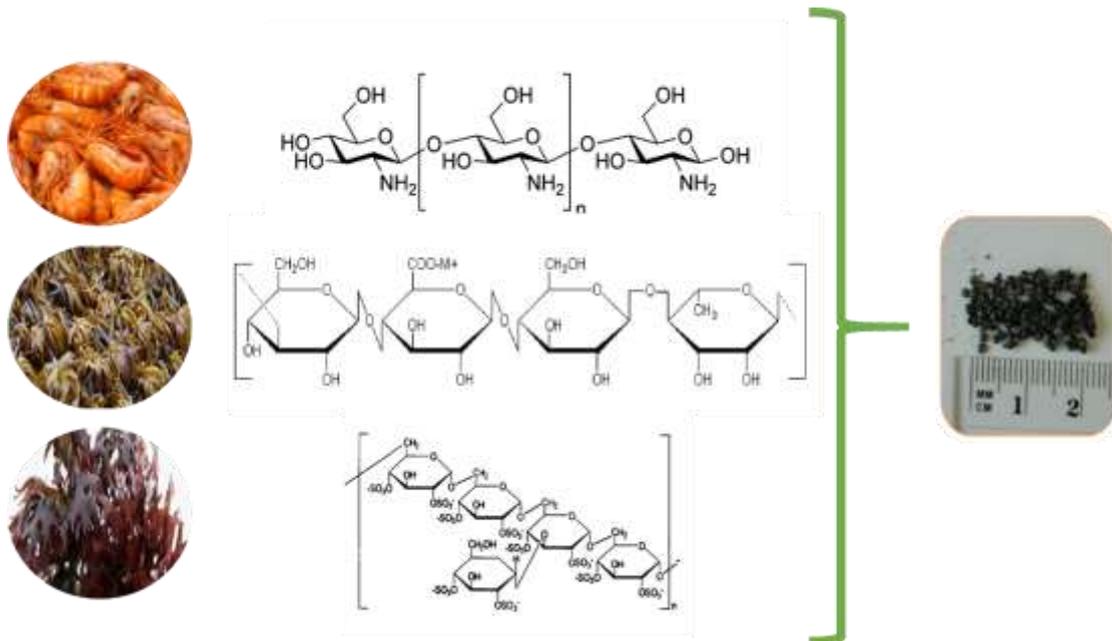


Figura 1.5. Obtención de G a partir de la pirólisis de biopolímeros filmogénicos procedentes de la biomasa.

Queda por establecer sin embargo que tipo de materiales se forman cuando se somete a pirólisis un precursor consistente en un carbohidrato, tal como el alginato o el quitosano, conteniendo iones de átomos metálicos. Es conocido en la bibliografía que los alginatos y quitosanos son buenos adsorbentes de iones metálicos en disolución acuosa.^{94,95,96} De hecho, una de las principales aplicaciones de estos biopolímeros naturales es el tratamiento de aguas, particularmente, como adsorbentes de iones de metales pesados presentes en las mismas.

Datos en metalurgia indican que los metales pueden presentar diferentes comportamientos cuando se calientan a temperaturas elevadas con carbono.^{97,98} Así, los metales de transición que poseen características

⁹⁴ S. Babel; T. A. Kurniawan, *J Hazard. Mater.*, 2003, **97**, 219-243

⁹⁵ W. S. Wan Ngah; L. C. Teong; M. A. K. M. Hanafiah, *Carbohydr. Polym.*, 2011, **83**, 1446-1456

⁹⁶ S. M. Nomanbhay; K. Palanisamy, *Electron. J. Biotechnol.*, 2005, **8**, 43-53.

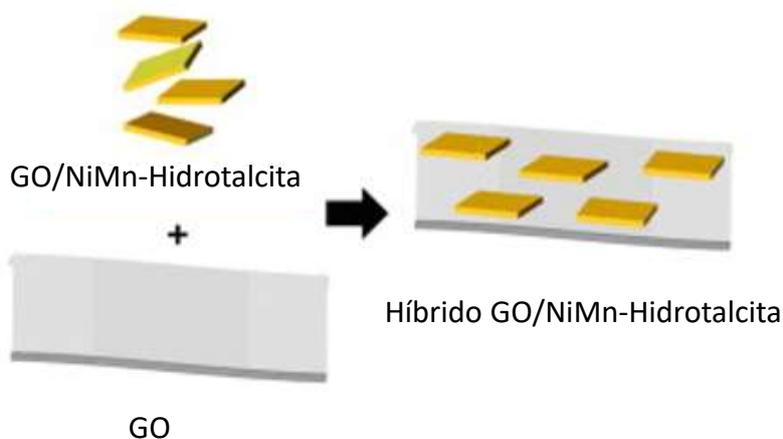
⁹⁷ R. Bassi; S. O. Prasher; B. K Simpson, *Sep. Sci. Technol.*, 2000, **35**, 547-560.

⁹⁸ H. V. Tran; L. D. Tran; T. N. Nguyen, *Mater. Sci. Eng., C*, 2010, **30**, 304-310.

menos nobles como Ti, Fe o Co tienden a formar carburos metálicos cuando se calientan a temperaturas elevadas con C o materiales que sufren carbonización en el proceso de calentamiento. Frente a este comportamiento de ciertos metales de transición existe otro, característico de metales poco reactivos y más nobles, donde no se forman estos carburos metálicos. Como se ha comentado anteriormente, este es el caso del Cu o del Ni y por ello son los metales empleados en la técnica de CVD en la formación de G.^{68,69}

Sería por tanto interesante el someter a pirólisis muestras de alginato o quitosano que posean estos metales. En un precedente relacionado, nuestro grupo pirolizó un material híbrido consistente en láminas de GO, que poseen carga neta negativa asociado en el material, con láminas de hidrotalcita, que poseen carga neta positiva (Esquema **1.7**). La hidrotalcita es un material laminar 2D con un tamaño lateral del orden de micras y que está constituido por una monocapa de octaedros compartiendo aristas, donde iones di o trivalentes positivos se encuentran en el centro del octaedro, rodeados por átomos de O ó grupos OH. La morfología bidimensional de la hidrotalcita, similar a la del GO pero con cargas coulómbicas opuestas, permite el apilamiento de ambas en un material híbrido. Este híbrido hidrotalcita-GO al pirolizarse da lugar a la descomposición de la hidrotalcita, formando óxidos mixtos, pero también, dando lugar a NPs metálicas en ciertos casos. Así, por ejemplo, el material híbrido proveniente de asociar GO con láminas de hidrotalcita de Mn y Ni, al ser pirolizado a 900 °C, da lugar a la formación de NPs de Ni junto con las del óxido mixto de Mn y Ni. Sería por tanto de interés establecer las

propiedades de un material consistente en láminas de G conteniendo en su superficie NPs de metales de transición.⁹⁹



Esquema 1.7. Estructura idealizada del híbrido GO/NiMn-hidrotalcita. El esquema el gran tamaño de la lámina de GO en comparación con las nanolaminas de NiMn-hidrotalcita que se han soportado.

1.4. Empleo del G en catálisis.

Una de las principales aplicaciones de los G en química es su uso en catálisis heterogénea, bien como catalizadores a base de C con actividad catalítica intrínseca, o bien, como soportes de NPs metálicas o de otros centros activos.^{100,101,102,103} La gran área superficial que posee el G como consecuencia de su morfología monocapa que además permite que todos los átomos del material sean accesibles para substratos y reactivos, así

⁹⁹ M. Latorre-Sánchez, P. Atienzar, G. Abellán, M. Puche, V. Fornés, A. Ribera, H. García, *Carbon*, 2012, **50**, 518-525.

¹⁰⁰ M. Trandafir; M. Florea; F. Neatu; A. Primo; V. I. Parvulescu; H. Garcia, *ChemSusChem*, 2016, **9**, 1565-1569

¹⁰¹ S. Frindy; A. El Kadib; M. Lahcini; A. Primo; H. Garcia, *ChemistrySelect*, 2016, **1**, 157-162.

¹⁰² Y. Li; H. Wang; L. Xie; Y. Liang; G. Hong; H. Dai, *J. Am. Chem. S.*, 2011, **133**, 7296-7299.

¹⁰³ Z. Yang; Z. Yao; G. Li; G. Fang; H. Nie; Z. Liu; X. Zhou; X. Chen; S. Huang, *ACS Nano*, 2012, **6**, 205-211.

como, la formación de suspensiones persistentes en fase líquida, hace de los G unos materiales muy adecuados para su empleo en catálisis.

La dispersión de G en fase líquida da lugar a la formación de tintas, aparentemente homogéneas, pero que permiten la separación y recuperación del G de la fase líquida, bien por filtración o mediante centrifugación. Se ha acuñado el término “pseudohomogéneo” para este tipo de dispersiones, dando a entender que, el empleo de G en catálisis combina características y propiedades de los catalizadores homogéneos en cuanto a dispersabilidad del material así como la existencia de una única fase, pero haciendo posible su recuperación una vez acabada la reacción y eventualmente su reutilización en reacciones consecutivas que son características de los catalizadores heterogéneos.¹⁰⁴ A continuación comentaremos brevemente los usos de G en catálisis, bien como catalizadores libres de metales o como soportes, que constituye el tema de la presente Tesis Doctora.

1.4.1. EMPLEO DE G COMO CATALIZADORES LIBRES DE METALES.

Como se ha indicado anteriormente, una de las posibilidades de la utilización de G en catálisis deriva de la presencia en estos materiales de centros activos capaces de promover reacciones orgánicas. La catálisis del siglo XX se encuentra dominada por el empleo de metales de transición como centros activos, bien como ácidos de Lewis o bien como centros redox capaces de aceptar o ceder electrones (ver Esquema **1.2**).^{105,106,107} Puesto

¹⁰⁴ G. Bhaskar, B. Tanuja, L. Yong-Chien, *Curr. Org. Chem.*, 2016, **20**, 1547-1566

¹⁰⁵ H. Groger; E. M. Vogl; M. Shibasaki, *Chem. Eur. J.*, 1998, **4**, 1137-1141

¹⁰⁶ C. Wang; Z. Xi, *Chem. Soc. Rev.*, 2007, **36**, 1395-1406.

¹⁰⁷ V. Balzani; A. Juris; M. Venturi; S. Campagna; S. Serroni, *Chem. Rev.*, 1996, **96**, 759-833

que existe una cantidad limitada de metales en la superficie terrestre, la catálisis por metales es considerada como no sostenible. De hecho, algunos de los metales más habitualmente empleados en catálisis son considerados como metales preciosos, o más generalmente como recursos naturales “críticos” (*critical raw materials*). Como se ha indicado anteriormente la Unión Europea ha sido consciente de la dependencia que ciertas materias críticas, entre las que se encuentran muchos metales, ejercen sobre muchos sectores industriales como son la industria química. Por ello, existe un gran interés en desarrollar una catálisis que sea sostenible, es decir, que no esté basada en metales y a ser posible que emplee materiales renovables. El ejemplo más importante de esta catálisis libre de metales es la carbocatálisis, donde el material que promueve la reacción está basado exclusivamente en C y no contiene metales que puedan actuar como centros activos.^{108,109} Si a estas características unimos que el carbocatalizador provenga de un precursor procedente de la biomasa, además de ser un material no crítico, es un material renovable, puesto que cada cierto tiempo se obtendría un nuevo aporte de este recurso. De esta manera se podría mantener la producción de carbocatalizadores indefinidamente.

Aunque tal como se ha comentado anteriormente, la carbocatálisis es anterior al descubrimiento del G en el 2004, el término carbocatalizador fue realmente acuñado en el 2010 por Bielawski, ya que la carbocatálisis como disciplina se ha desarrollado principalmente desde que los materiales de G han sido asequibles en cantidades suficientes. El principal motivo para ello es que, en contraste a los CNTs que se obtienen generalmente en

¹⁰⁸ S. Navalon; A. Dhakshinamoorthy; M. Alvaro; H. Garcia, *Chem. Rev.*, 2014, **114**, 6179-6212.

¹⁰⁹ H. Hu; J. H. Xin; H. Hu; X. Wang; Y. Kong, *Appl. Catal., A*, 2015, **492**, 1-9

cantidades inferiores al gramo y que habitualmente son difíciles de purificar de los metales empleados en su síntesis,¹¹⁰ los G se pueden obtener por varios procedimientos en cantidades superiores al gramo, incluso en síntesis donde no es necesario el uso de metales, eliminando con ello la etapa de purificación del material necesaria para eliminar restos metálicos que puedan posteriormente actuar como centros catalíticos.^{80,81,82,88,89,90} Además hay que sumar la versatilidad en la síntesis de G y la diversidad en el tipo de materiales grafénicos, lo que permite un cierto diseño e ingeniería en el material que va a ser empleado en catálisis.⁷⁶

Así, mientras que el G ideal, libre de defectos, se cree que no posee actividad catalítica, la existencia de defectos en la red introduce centros, con características acido-base o redox, que hacen posible que el G tenga actividad en reacciones que requieren sitios activos de esta naturaleza. Estos defectos pueden ser vacantes de átomos de C en la red, lo que determina la existencia de C vecinos con enlaces insaturados (“dangling bonds”), agujeros en la red, carbonos en la periferia del G que también presentarían enlaces insaturados, grupos funcionales oxigenados, tales como ácidos carboxílicos, pero también de tipo quinona o hidroquinona con propiedades redox, y heteroátomos.¹⁰⁸ La Figura **1.6** resume el tipo de centros catalíticos que se han descrito y que pueden estar presentes en una lámina de G.

¹¹⁰ Q. Zhang; J. Huang; W. Qian; Y. Zhang; F. Wei, *Small*, 2013, **9**, 1237-65

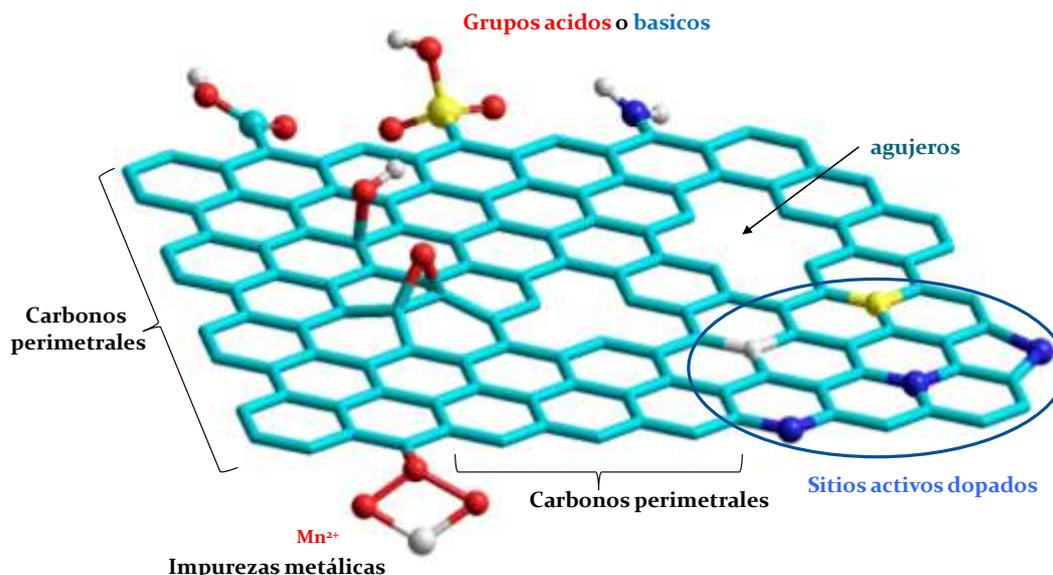


Figura 1.6. Superficie del óxido de grafeno indicando los posibles centros catalíticos activos que puede contener.

Entre las reacciones que se han descrito que pueden catalizar los G como carbocatalizadores, se encuentran reacciones de oxidación,^{111,112} reducción^{113,114} y acoplamiento.^{115,116} De hecho, la existencia de enlaces insaturados debido a vacantes y en la periferia del G, son especialmente adecuados para promover reacciones de oxidación aeróbica vía formación de radicales. Así se ha descrito que el GO cataliza la oxidación aeróbica de alcoholes bencílicos lográndose conversiones superiores al 95 % con una alta selectividad hacia el aldehído correspondiente.¹¹⁷ Sin embargo, las cantidades requeridas como catalizador para la reacción anterior pueden ser reducidas

¹¹¹ X. Zhang; X. Ji; R. Su; B. L. Weeks; Z. Zhang; S. Deng, *ChemPlusChem.*, 2013, **78**, 703.

¹¹² J. Long; X. Xie; J. Xu; Q. Gu; L. Chen; X. Wang, *ACS Catal.*, 2012, **2**, 622.

¹¹³ T. Liao; C. Sun; Z. Sun; A. Du; S. Smith, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2013, **15**, 8054.

¹¹⁴ L. Xu; Q. Ge, *Int. J. Hydrogen Energy*, 2013, **38**, 3670.

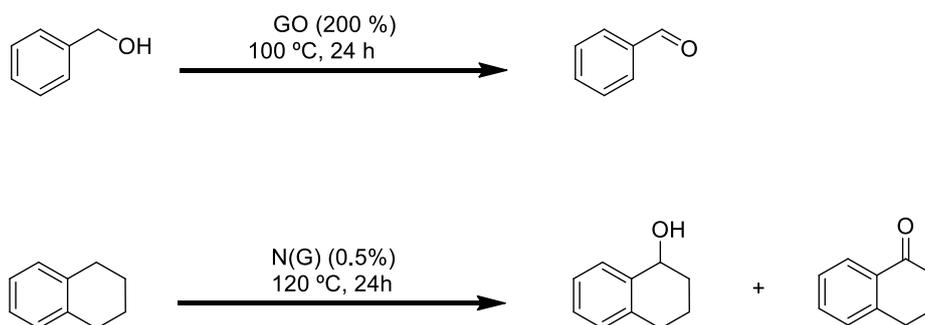
¹¹⁵ X. Sun; W. Wang; T. Wu; H. Qiu; X. Wang; Gao, *J. Mater. Chem. Phys.*, 2013, **138**, 434.

¹¹⁶ T. Wu; X. Wang; H. Qiu; J. Gao; W. Wang; Y. Liu, *J. Mater. Chem.*, 2012, **22**, 4772.

¹¹⁷ D. R. Dreyer; H. P. Jia; C. W. Bielawski, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2010, **49**, 6813.

considerablemente si se utilizan G dopados con heteroátomos. Así, nuestro grupo describió que el empleo de (N)G promueve reacciones de oxidación de hidrocarburos cuando (N)G se encuentra presente en porcentajes en torno al 0.5% en peso respecto al sustrato empleado (Ecuación 1.2).¹¹⁸ Los G dopados son también especialmente adecuados para llevar a cabo oxidaciones empleando peróxidos como agentes oxidantes, así el rGO, en ausencia de metales es un catalizador adecuado para llevar a cabo la reacción de Fenton en la descomposición del fenol por oxidación con agua oxigenada.^{119,120} Otros agentes oxidantes que han sido empleados son los monoperoxisulfatos, siendo posible en este caso, llevar a cabo la reacción a pH neutro.¹²¹

(Ecuación 1.2)



Además de reacciones de oxidación, los G en ausencia de metales son capaces igualmente de promover reacciones de reducción. Un caso especial es la reacción de hidrogenación de acetileno y alquenos^{27,122,123} así como, la hidrogenación de grupos nitro a amino.^{100,124} También los G en ausencia de

¹¹⁸ A. Dhakshinamoorthy, A. Primo, P. Concepcion, M. Alvaro, H. Garcia, *Chem. Eur. J.*, 2013, **19**, 7547-7554.

¹¹⁹ W. Peng; S. Liu; H. Sun; Y. Yao; L. Zhi; S. Wang, *J. Mater. Chem.*, 2013, **1**, 5854.

¹²⁰ P. Concepcion; S. Carretin; A. Corma, *Appl. Catal., A.*, 2006, **307**, 42

¹²¹ H. Sun; Y. Wang; S. Liu; L. Ge; L. Wang; Z. Zhu; S. Wang, *Chem. Commun.*, 2013, **49**, 9914

¹²² Y. Gao; D. Ma; C. Wang; J. Guan; X. Bao, *Chem. Commun.*, 2011, **47**, 2432

¹²³ T. I. Perhun; I. B. Bychko; A. I. Trypolsky; P. E. Strizhak, *Theor. Exp. Chem.*, 2013, **48**, 367

¹²⁴ S.-Y. Oh; J.-G. Son; S. H. Hur; J. S. Chung; P. C. Chiu, *J. Environ. Qual.*, 2013, **42**, 815.

metales promueven hidrogenaciones utilizando hidracina como precursor de hidrogeno e hidruros metálicos como el borohidruro.^{125,126}

En la presente Tesis Doctoral pretendemos continuar expandiendo las aplicaciones de los G como carbocatalizadores, especialmente en reacciones de interés en la transformación de la biomasa. Este interés por aplicar los Gs como catalizadores de reacciones de transformación de la biomasa deriva de la consideración de que muchas de las reacciones para transformar materias primas en la biomasa son reacciones en estudio que aún no han sido implementadas a escala industrial y, por tanto, ofrecen una oportunidad para el desarrollo de nuevos catalizadores. Así, procesos industriales ya bien establecidos y que emplean catalizadores metálicos son sectores donde es difícil introducir cambios y nuevos catalizadores, puesto que la tecnología ya ha sido amortizada y un cambio en el catalizador significa inversiones en infraestructura y cambio de proceso que no están justificados excepto cuando las ventajas a conseguir sean muy elevadas. En cambio, para aquellas reacciones y procesos en las que todavía no se ha desarrollado una tecnología a nivel industrial es más fácil la implementación de nuevos catalizadores y la industria está abierta a considerar diferentes alternativas que hagan más atractivo el proceso. Entre las reacciones de transformación de la biomasa, la conversión de la lignina en moléculas orgánicas simples es un proceso que tendría un impacto considerable dado la abundancia de la lignina.

¹²⁵ X.-K. Kong; Q.-W. Chen; Z.-Y. Lun, *J. Mater. Chem. A*, 2014, **2**, 610.

¹²⁶ X.-W. Kong; Z.-Y. Sun; M. Chen; C.-L. Chen; Q.-W. Chen, *Energy Environ. Sci.*, 2013, **6**, 3260

1.4.2. EMPLEO DEL G COMO CATALIZADOR LIBRE DE METALES EN REACCIONES DE DESPOLIMERIZACIÓN DE LA BIOMASA.

La biomasa está constituida en más de un 50 % por celulosa y hemicelulosas, y existe abundante literatura mostrando diferentes formas de despolimerización de la celulosa y la hemicelulosa, tanto químicas como enzimáticas. Así, el tratamiento con $ZnCl_2$,¹²⁷ o incluso con HCl en concentraciones adecuadas,¹²⁸ conduce a la obtención de glucosa a partir de celulosa con una eficiencia aceptable. La glucosa constituye el producto principal de la biomasa, por deshidratación y se transforma en hidroximetilfurfural^{129,130} y en otros compuestos como ácido láctico¹³¹ por la reacción retro-aldólica ó en γ -valolactona.¹²⁹

Tras la celulosa y la hemicelulosa, la lignina es el segundo componente principal de la biomasa. La lignina es un biopolímero altamente insoluble y de difícil tratamiento químico que está constituido por la unión de derivados del glicerilguayacol con enlaces tipo éter. La Figura 1.7 representa una estructura ideal de la lignina.

Mientras la hidrólisis de la celulosa está más o menos resuelta en el estado del arte, dependiendo de la estructura cristalina de la misma, la despolimerización de la lignina podría dar lugar a una serie de compuestos aromáticos que tendrían un alto interés industrial tanto en la producción de polímeros como en la preparación de compuestos químicos con alto valor añadido. Sin embargo, la despolimerización de la lignina es una

¹²⁷ L. Xiao-Na, L. Gang, Y. Fang; G. Peng; L. Zhi-hua; M. Lan; Y. Xue-Qing, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2013, **52**, 297-302

¹²⁸ R. W. Thring; E. Chorent; R. Overend, *Biomass*, 1990, **23**, 289– 305

¹²⁹ H. Heeres; R. Handana; D. Chunai; C. Borromeus Rasrendra; B. Girisuta; H. Jan-Heeres, *Green Chem.*, 2009, **11**, 1247-1255.

¹³⁰ T. Fu-Rong; Z. Chen, C. Yue-Zhi; X. Jing; *Chin. Chem. Lett.*, 2014, **25**,757-761.

¹³¹M. Spangsborg; S. Saravanamurugan; E. Taarning, *Science* , 2010, **328**, 602-605

transformación mucho más complicada y que requiere condiciones más drásticas que la hidrólisis de la glucosa.¹³² Para estudiar la posible actividad catalítica de diferentes materiales en la despolimerización de la lignina, se han propuesto una serie de modelos que son solubles en disolventes orgánicos y que permiten un fácil seguimiento del curso de la reacción. Entre ellos, uno de los modelos comúnmente empleados es el guayacilglicerol- β -guayacol, así como otras moléculas más simples relacionadas tales como 2-fenoxi-1-feniletanol o el 2-fenoxietanol.^{133,134}

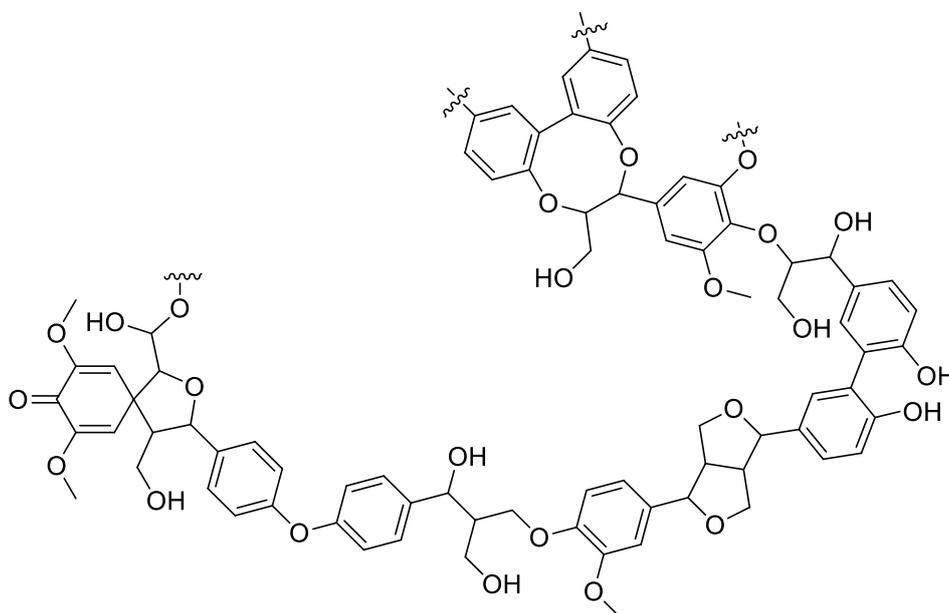


Figura 1.7. Estructura de la lignina natural.

En la presente Tesis Doctoral, tal como se indicara en el capítulo de objetivos, nos propondremos el evaluar la actividad catalítica de materiales grafénicos, dopados o no, como carbocatalizadores en la despolimerización de la lignina, evaluando la actividad catalítica de estos materiales con un modelo molecular de la lignina. El proceso a estudiar consistirá en la

¹³² K. Lundquist, *Applied Polymer Symposia*, 1976, **28**, 1393-407.

¹³³ R. Behling; S. Valange; G. Chatel, *Green Chem.*, 2016, **18**, 1839–1854

¹³⁴ S. K. Hanson; R. T. Baker; J. C. Gordon; B. L. Scott; D. L. Thorn, *Inorg. Chem. Soc.*, 2010, **49**, 5611-5618

despolimerización oxidativa de este modelo. Una ventaja obvia del empleo de materiales grafénicos como catalizadores de este proceso es que, terminada la reacción, no sería necesario recuperar el catalizador de la mezcla de reacción resultante y, dada su composición elemental, la presencia de este material en este residuo no implicaría la adición de metales de transición, de elevado coste o dañinos para el medio ambiente. El material grafénico empleado como catalizador constituiría un residuo carbonoso adicional compatible con el destino final de las mezclas complejas finales del proceso.¹³⁵

1.4.3. EMPLEO DE G COMO SOPORTES DE NPs METÁLICAS Y SU USO COMO CATALIZADORES.

Además del uso de G con defectos como catalizador libre de metales, los Gs pueden también emplearse como materiales de soporte de NPs metálicas que son las que actuarían en este caso como centros catalíticos activos. De hecho, el número de artículos describiendo el uso de G como soportes de NPs metálicas es muy superior actualmente al número en el que el propio G es empleado como catalizador exhibiendo actividad intrínseca.¹³⁶

El interés del empleo de Gs como soporte de NPs deriva de las propiedades únicas del G, que hacen de éste un material muy adecuado para depositar NPs metálicas sobre él. Entre estas propiedades destaca la elevada área superficial, que para el caso de G completamente exfoliado se ha calculado que sería de $2650 \text{ m}^2 \times \text{g}^{-1}$.⁶⁷ Para muestras donde el material

¹³⁵ J. F. Blandez; S. Navalon; M. Alvaro; H. Garcia, *ChemCatChem*, 2015, **7**, 3020-3026.

¹³⁶ S. Navalon, A. Dhakshinamoorthy, M. Alvaro, H. Garcia, *Coord. Chem. Rev.*, 2016, **312**, 99–148

presenta un cierto porcentaje de apilamiento, formado por dos o más láminas, aunque sea de modo parcial, esta área superficial disminuiría, aunque el valor seguiría siendo superior al área superficial específica que presentan otros materiales que son utilizados como soportes de NPs metálicas. Materiales tales como los óxidos metálicos, donde en muchos casos este valor es inferior a $100 \text{ m}^2 \times \text{g}^{-1}$,¹³⁷ incluso en el caso de óxidos metálicos micro o mesoporosos, que típicamente son empleados en catálisis como soportes de NPs debido a su elevada área superficial, ésta difícilmente llega a $1000 \text{ m}^2 \times \text{g}^{-1}$. Así, el material mesoporoso MCM-41, que en los años 80 atrajo gran interés debido a su distribución de poro uniforme en el rango del mesoporo (2-10 nm), posee un área superficial de $1000 \text{ m}^2 \times \text{g}^{-1}$,^{138,139} que es muy inferior al valor que puede exhibir el G. Este valor de área superficial de G es también superior al de la mayoría de muestras de AC que poseen valores de área superficial específica entre $1000\text{-}2000 \text{ m}^2 \times \text{g}^{-1}$.¹⁴⁰

Otra característica del G que le hace muy adecuado en catálisis como soporte de NPs es su facilidad de dispersión en fase líquida, alcanzando suspensiones homogéneas persistentes indefinidamente sin que la gravedad consiga producir la sedimentación de las partículas. De hecho, tal como se ha comentado anteriormente, el empleo de G como soporte da lugar a un tipo de catálisis que posee al mismo tiempo algunas características de la catálisis homogénea junto con otras características de catalizadores heterogéneos. El término de catálisis pseudohomogénea, se

¹³⁷ H.V. Fajardo; L.F.D. Probst; N.L.V. Carreño; I.T.S. Garcia; A. Valentini, *Catal. Lett.*, 2007, **119**, 228–236.

¹³⁸ A. Züttel, *Mater. Today*, 2003, **6**, 24–33

¹³⁹ M.G. Nijkamp; J.E.M.J. Raaymakers; A.J. van Dillen; K.P. de Jong, *Appl Phys A Mater Sci Process*, 2001, **72**, 619–623

¹⁴⁰ M. Gurrath; T. Kuretzky; H. P. Boehm; L. B. Okhlopkova; A. S. Lisitsyn; V. A. Likholobov, *Carbon*, 2000, **38**, 1241-1255.

utiliza para describir las características que presentan estos catalizadores. Así, la formación de suspensión uniforme sin aparente superficie macroscópica que separe la fase catalíticamente activa de la fase líquida, constituye una de las características de la catálisis homogénea, la cual no se encuentra presente en la mayoría de catalizadores heterogéneos. En los catalizadores heterogéneos, constituidos por polvos en suspensión, es generalmente posible discernir visualmente la presencia de partículas en el seno de la fase líquida. Cuando la suspensión de estos catalizadores heterogéneos deja de agitarse se produce la precipitación espontánea causada por la gravedad de las partículas sólidas, hecho que no ocurre en el caso de dispersiones de G adecuadamente suspendido por sonicación y tras la eliminación de los residuos amorfos que pudieran estar presentes en éste. Esta dispersión indefinida deriva de la morfología del G como partículas de un único átomo de espesor y de dimensiones laterales de pocas micras. Únicamente la centrifugación con velocidades de giro que produzcan fuerzas centrífugas de varios cientos o miles de g pueden producir la sedimentación de estas pequeñas escamas. Sin embargo, el empleo de G como soportes permite la fácil recuperación del catalizador, y de las NPs metálicas soportadas en él, mediante la centrifugación o el filtrado del mismo. Existen comercialmente filtros de Nylon y de otros polímeros, artificiales o naturales, que permiten separar partículas con dimensiones de $0.2\ \mu\text{m}$ o superiores. Estos filtros se adaptan fácilmente a jeringuillas o se depositan sobre dispositivos de filtración y permiten de una forma conveniente recuperar el G conteniendo las NPs metálicas una vez finalizada la reacción. La posterior redispersión de este G recuperado, mediante el tratamiento con ultrasonidos, hace posible la reutilización de la misma muestra de G con NPs para su posterior uso como catalizador

empleando reactivos frescos. Esta fácil separación del medio de reacción y su reutilización es una de las características más importantes de la catálisis heterogénea, donde el catalizador nunca llega a disolverse en la fase líquida. Por tanto, la catálisis con G combina por un lado, la ausencia de superficie macroscópica de separación con la posibilidad de recuperación y reutilización del catalizador. De esta manera, empleando Gs como catalizadores o soportes, se combinan los aspectos más ventajosos de la catálisis homogénea y de la heterogénea.

El empleo de G como soporte de NPs presenta además otras ventajas como es su elevada capacidad de adsorción, más concretamente, la posibilidad de establecer fuertes interacciones metal-soporte con NPs metálicas.¹⁴¹ Estas interacciones metal-soporte en el caso de G varían en muestras reales entre dos extremos correspondientes a interacciones metal-soporte *quasi* covalentes en un caso, hasta interacciones metal-soporte del tipo de fuerzas de van der Waals por el otro.¹⁴² En el caso de interacciones covalentes, éstas derivan por un lado del solapamiento del orbital π extendido del G con orbitales d y s del metal de transición. Por otro lado, estas interacciones metal-soporte de tipo covalente se ven potenciadas debido a la existencia de defectos en el soporte. Así, por ejemplo, cálculos teóricos han demostrado que la vacante de un átomo de carbono, que conlleva a la creación de tres enlaces insaturados ("*dangling bonds*"), constituye un centro capaz de interaccionar covalentemente con un átomo metálico situado sobre esta vacante.¹⁴³ Por otra parte, existe una dependencia del tipo de interacción metal-soporte en función de la

¹⁴¹ V. Georgakilas; D. Gournis; V. Tzitziosa; L. Pasquato; D. M. Guldie; M. Prato, *J. Mater. Chem.*, 2007 **26**, 2679

¹⁴² T. Olsen; J. Yan; J. J. Mortensen; K. S. Thygesen, *Phys. Rev. Lett.*, 2010, **107**, 156401

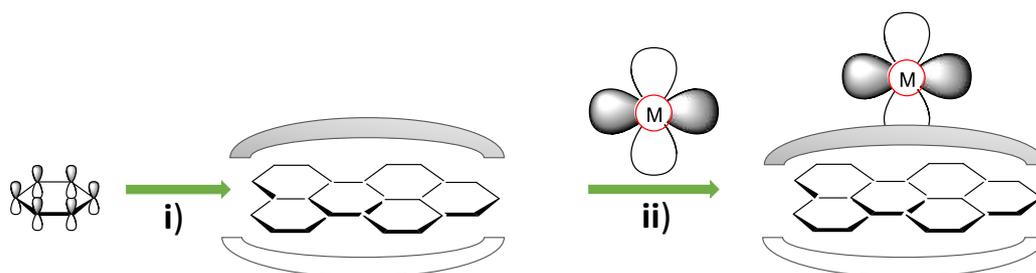
¹⁴³ J. Lee, K. S. Novoselov; H. S. Shin, *ACS Nano*, 2011, **5**, 608–612

naturaleza de las NPs metálicas soportadas. Según su naturaleza, el metal presenta una tendencia mayor o menor por uno de los dos extremos, bien preferentemente interacción covalente o bien interacción de van der Waals.¹⁴⁴ Como norma general, se puede indicar que metales de transición considerados como metales nobles presentan una mayor preferencia por el establecimiento de interacciones fuertes metal-soportes basadas en fuerzas de dispersión de tipo van der Waals, mientras que otros metales de transición más reactivos, tales como Fe, Co o Ni, tienen más preferencia por interacciones metal-soporte con un elevado grado de covalencia.¹⁴⁵ Este grado de covalencia entre el G y el metal de transición está relacionado también con la mayor o menor habilidad que presenta el elemento metálico por la formación de carburos metálicos. En general, aquellos metales que forman carburos metálicos prefieren establecer interacciones metal-soporte con el G de naturaleza covalente. En cualquier caso las láminas de G presentan una elevada capacidad de adsorción que, a nivel estructural, deriva del hecho de que todos los átomos de carbono en el G ideal son “superficiales”, y por ello presentan la capacidad para interactuar con adsorbatos y soportar NPs. La Figura 1.8 muestra la interacción existente entre NPs metálicas y el soporte G.

¹⁴⁴ M. Dion; H. Rydberg; E. Schröder; D. C. Langreth; B. I. Lundqvist, *Phys. Rev. Lett.*, 2010, **92**, 246401

¹⁴⁵ K. T. Chan; J. B. Neaton; M. L. Cohen, *Phys. Rev. B*, 2008, **77**, 235430

a) Interacción covalente (predominante en metales de transición reactivos)



b) Interacción de van der Waals (predominante en metales de transición nobles)

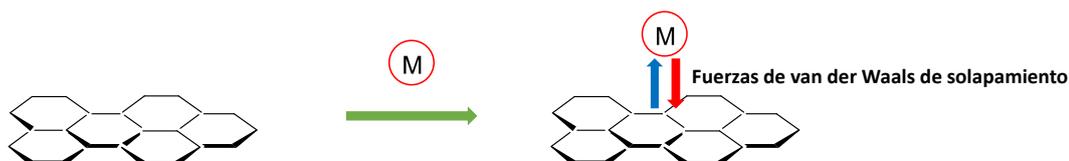


Figura 1.8. a) Interacción NPs metálicas-G covalente. i) Formación del orbital π extendido a partir del solapamiento de los orbitales p_z de los átomos de carbono que conforman el grafeno. ii) Interacción entre los orbitales d vacíos del metal y el orbital π extendido del G. b) Interacción NPs metálicas-G de tipo van der Waals.

Esta fuerte interacción metal-soporte se ha establecido en la literatura de varias maneras. Una de las más generales ha sido la determinación analítica de la cantidad de metal que migra del G a la fase líquida (lixiviado o sangrado del metal) durante el empleo de estos materiales metal-G como catalizadores. En muchos casos se ha determinado que el lixiviado del metal en catalizadores metal-G durante la reacción es pequeño, frecuentemente indetectable, y que, en cualquier caso, es inferior o comparable al lixiviado que ocurre cuando estos mismos metales se depositan sobre otros soportes.^{146,147,148}

Otra forma de demostrar que la interacción metal-G es fuerte en la mayoría de los casos pasa por determinar el tamaño de las NPs metálicas y

¹⁴⁶ H. Mao; S. Peng; H. Yu; J. Chen; S. Zhao; F. Huo, *J. Mater. Chem. A*, 2014, **2**, 5847–5851.

¹⁴⁷ L. Chen; H. Chen; R. Luque; Y. Li, *Chem. Sci.*, 2014, **5**, 3708– 3714

¹⁴⁸ O. Casanova; S. Iborra; A. Corma, *J. Catal.*, 2009, **265**, 109– 116.

establecer si existe o no variación en el tamaño de partícula durante la reacción. Es un hecho bien establecido que las NPs metálicas tienden a aumentar el tamaño durante el curso de la reacción, llegando a crecer desde valores de unos pocos nm hasta 50 ó más nm. Puesto que la actividad catalítica en las NPs metálicas disminuye considerablemente al aumentar el tamaño, éste crecimiento del tamaño de las NPs produce como resultado más común la desactivación parcial o total del catalizador heterogéneo.^{149,150} Uno de los papeles más importantes de los soportes es estabilizar el tamaño de la NPs en condiciones de reacción, y evitar de esta forma una desactivación del catalizador motivada por el incremento en el tamaño de partícula. Es un hecho, que ha sido frecuentemente observado, que cuando estos tipos de catalizadores de NPs metálicas soportadas en G han sido empleados en catálisis, el tamaño de las NPs no varía durante el transcurso de la reacción, lo que indirectamente confirma que el soporte establece una interacción fuerte con las NPs metálicas.¹³⁶

En este contexto nuestro grupo ha presentado evidencias adicionales que muestra que la interacción metal-G puede ser fuerte. Esta evidencia deriva del valor de energía de enlace medidas por XPS para el elemento metálico cuando se encuentra soportado en G, comparado con el valor de energía de enlace descrito para el elemento metálico. Esta variación en el valor de la energía de enlace puede ser de hasta 1.5 eV, pudiendo desplazarse hacia valores mayores o menores de energía de enlace dependiendo de si la densidad electrónica en el metal disminuye ó aumenta con respecto al valor del metal aislado.¹⁵¹ Así, en el caso de NPs de Au soportadas en G, donde la difracción de rayos X confirma la presencia de Au

¹⁴⁹ J. Sculz; A. Roucoux; H. Patin, *Chem. Eur. J.*, 2000, **6**, 618

¹⁵⁰ P. J. Collier; J. A. Iggo; R. Whyman, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 1999, **146**, 149

¹⁵¹ J. F. Blandez; I. Esteve-Adell; A. Primo; M. Alvaro; H. Garcia, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 2016, **412**, 13-19.

metálico en su estado de oxidación (0), se han medido valores de energía de enlace para NPs de Au sobre G de 1.4 eV superior al valor correspondiente a la energía de enlace del Au metálico. Esto indica que el Au está actuando como dador de electrones hacia G, y por lo tanto posee una cierta carga parcial positiva como consecuencia de esta interacción metal-G basada en la donación parcial de carga desde el Au hacia el G. Conviene indicar que en un gran número de soportes no se ha observado variación en el valor de energía de enlace para el Au (0) con respecto al valor que se mide para este metal puro y, por tanto, cabe concluir que la interacción Au-G es mayor que la que ocurre en muchos otros soportes.¹⁵²

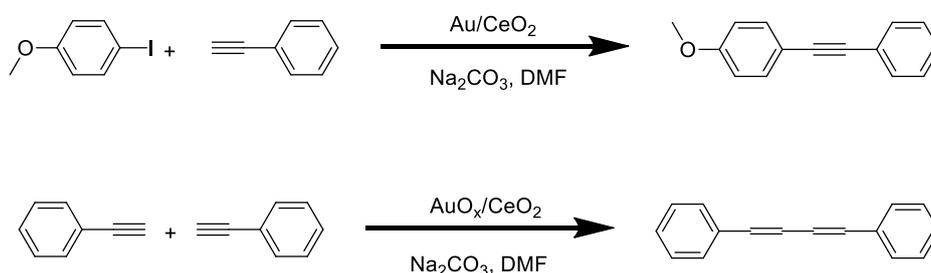
La posibilidad de modular la densidad electrónica de las NPs metálicas por interacción con el soporte es de gran importancia en catálisis, puesto que multitud de estudios teóricos demuestran que los átomos metálicos superficiales poseen diferente actividad catalítica en función de su densidad de carga. Así, en el caso del Au se ha visto que los átomos de Au con carga parcial positiva cercana al estado de oxidación (I) son los más adecuados para promover la reacción de Sonogashira en el catalizador Au/CeO₂ (Ecuación **1.3**), mientras que los átomos de Au en las NPs metálicas con una mayor carga positiva tienen preferencia por catalizar la reacción de homoacoplamiento del fenilacetileno.¹⁵³ De hecho, la formación de aleaciones de metales en NPs se considera como una herramienta muy importante para modular la densidad electrónica de los átomos metálicos, complementaria con la que se puede conseguir por interacción metal-soporte y de esta forma se puede alterar la actividad y selectividad del

¹⁵² A. Primo; I. Esteve-Adell; S. N. Coman; N. Candu; V. I. Parvulescu; H. Garcia, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2016, **55**, 607-612.

¹⁵³ M. Boronat; D. Combita; P. Concepcion; A. Corma; H. Garcia; R. Juarez; S. Laursen; J. de Dios Lopez-Castro, *J. Phys. Chem. C*, 2012, **116**, 24855-24867.

Au.¹⁵⁴ En el caso del G, cálculos teóricos han demostrado que el dopaje de la lámina de G con heteroátomos influye modulando la densidad electrónica de la NPs metálicas.¹⁵⁵ Basándose en consideraciones de diferencia de electronegatividad y efecto inductivo, la presencia de heteroátomos más electronegativos que el carbono, tales como el N, reduce la capacidad del G de actuar como dador de densidad electrónica hacia las NPs metálicas, aumentando de esta forma su capacidad de aceptar electrones. Puesto que el porcentaje de elementos dopantes se puede controlar en un cierto rango, la introducción de heteroátomos puede considerarse como una herramienta general para modular la densidad electrónica de las NPs metálicas y, por consiguiente, su actividad catalítica e incluso la selectividad del proceso.

(Ecuación 1.3)



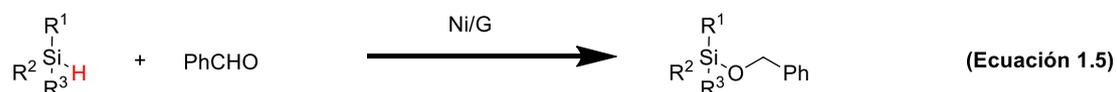
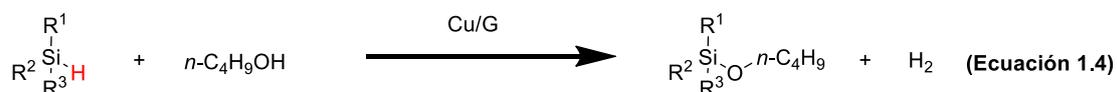
1.4.4. EMPLEO DE NPs SOPORTADAS SOBRE G COMO CATALIZADORES DE REACCIONES DE ACOPLAMIENTO CRUZADO.

Una de nuestras propuestas en la presente Tesis Doctoral es utilizar los catalizadores de G en reacciones de interés para la transformación de la biomasa, tal como se ha indicado anteriormente, y en reacciones de acoplamiento Si-heteroátomo. En particular, las reacciones objeto de

¹⁵⁴ V. B. Parambath; R. Nagar; S. Ramaprabhu, *Langmuir*, 2012, **28**, 7826–7833

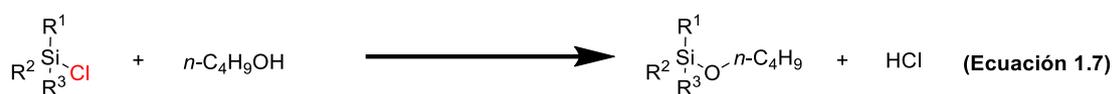
¹⁵⁵ I. López-Corral; E. Germán; A. Juan; M. Volpe; G. P. Brizuela, *J. Phys. Chem. C*, 2011, **115**, 4315–4323

estudio serán las de acoplamiento deshidrogenante entre silanos y alcoholes, aldehídos o aminas. Estas reacciones de acoplamiento deshidrogenante (Ecuaciones 1.4-1.6) presentan ventajas con respecto a otras alternativas desde el punto de vista de los criterios de la química verde y en particular en los criterios referentes a la eficiencia atómica de una reacción, factor E. Este parámetro E que relaciona el peso de subproductos generados respecto al peso de los sustratos de partida.

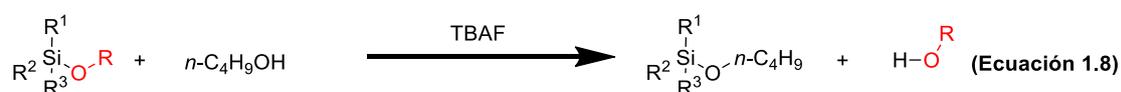


Así por ejemplo, la reacción de acoplamiento Si-O podría llevarse a cabo de forma eficiente empleando clorosilanos como reactivos y alcoholes para promover la sustitución nucleofílica de los átomos de Cl. Esta reacción no requiere de catalizador y transcurre con rendimientos elevados. Sin embargo, tal como se puede ver en la Ecuación 1.7, el subproducto de la reacción es cloruro de hidrogeno, que causa problemas ambientales además de corrosión de equipos.¹⁵⁶ Desde la perspectiva de la Química Verde la reacción requiere el empleo de átomos de cloro que al final no van a permanecer en el producto deseado, sino que van a constituir un problema ambiental.

¹⁵⁶ J. V. Ebelman, *Ann. Chim.*, 1845, **57**, 319 – 355.



De forma análoga, la formación de silazanos se podría llevar a cabo empleando clorosilanos, pero también en este caso el subproducto formado sería igualmente cloruro de hidrógeno.¹⁵⁷ Alternativamente para esta reacción de acoplamiento Si-O, pueden emplearse como reactivo alcoxisilanos, pero en esta reacción (Ecuación **1.8**) se generaría como subproducto el correspondiente alcohol.¹⁵⁸ Por consiguiente, desde el punto de vista de disminución del peso de los residuos, sería más eficiente promover el acoplamiento Si-heteroátomo empleando silanos como reactivos. A todo ello hay que añadir que el empleo de silanos como reactivos tiene la ventaja de que los precursores sintéticos de clorosilanos y de otros reactivos sililantes son estos propios silanos.



Sin embargo, el empleo de silanos para promover el acoplamiento Si-heteroátomo requiere de catalizadores adecuados ya que la velocidad del proceso a temperaturas moderadas es muy baja. Se ha descrito recientemente que el empleo de NPs metálicas de Au soportadas en óxidos metálicos son catalizadores adecuados para promover el acoplamiento Si-heteroátomo deshidrogenante de forma selectiva, sin embargo, como se ha comentado anteriormente, una tendencia general en catálisis es buscar alternativas que permitan reemplazar catalizadores basados en metales

¹⁵⁷ C. P. Tripp; M. L. Hair, *J. Phys. Chem.*, 1993, **97**, 5693–5698

¹⁵⁸ C. Araujo-Andrade; G. Onega-Zarzosa; S. Ponce-Castañeda; J. R. Martínez, *Rev. Mex. Fis.*, 2000, **46**, 59-97

nobles o metales considerados como materias primas críticas, por otros más económicos o de más fácil acceso.¹⁵⁹

De esta manera, aunque el acoplamiento deshidrogenante puede llevarse a cabo con catalizadores de Au soportado, sería de interés desarrollar alternativas basadas en metales mucho más abundantes y particularmente el empleo de Cu como reemplazo del Au.

Otra tendencia general de catálisis es desarrollar catalizadores más activos y selectivos con elevados valores de ciclado (*turn over number*, TON), de manera que se pueda ahorrar en contenido de metal debido a la mayor actividad de éste para cargas menores de catalizador. Así, en los capítulos 6 y 7, se va a presentar la actividad catalítica de NPs de Cu para el acoplamiento deshidrogenante Si-O.^{160,161} Se presentarán datos que demuestran que este catalizador de Cu soportado en G no es, sin embargo, activo para promover una reacción análoga de acoplamiento Si-N, describiéndose para éste proceso un catalizador a base de NPs de Pd soportadas sobre G,¹⁶² (Capítulo 4). En el Capítulo 7 se presentaran datos que demuestran que la preparación de materiales donde las NPs de Cu se encuentren orientadas y presentando una morfología cristalina adecuada con una interacción Cu-G fuerte, es adecuada para obtener catalizadores que presentan un aumento en el valor de TON de varios ordenes de magnitud para esta reacción de acoplamiento Si-O deshidrogenante con respecto a otros catalizadores alternativos.¹⁶¹

¹⁵⁹ T. Mitsudome; T. Urayama; Z. Maeno; T. Mizugaki; K. Jitsukawa; K. Kaneda, *Chem. Eur. J.*, 2015, **21**, 3202–3205

¹⁶⁰ J. F. Blandez; A. Primo; A. M. Asiri; M. Alvaro; H. Garcia, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2014, **53**, 12581-12586.

¹⁶¹ A. Primo; I. Esteve-Adell; J. F. Blandez; M. Alvaro; H. Garcia; A. Dhakshinamoorthy; N. Candu; S. M. Coman; V. I. Parvulescu, *Nat. Commun.*, 2015, **6**, 8561.

¹⁶² J. F. Blandez; I. Esteve-Adell; M. Alvaro; H. Garcia, *Catal. Sci. Tech.*, 2015, **5**, 1969.

Relacionado con las reacciones de acoplamiento Si-heteroátomos, una transformación que también emplea silanos como reactivos es la sililación reductiva de aldehídos aromáticos y alifáticos. Esta reacción requiere igualmente de catalizadores para poder llevarse a cabo y presenta la ventaja de que el producto final es directamente el derivado sililado del alcohol correspondiente, donde el grupo OH se encuentra protegido. Además, estos derivados sililados pueden servir como precursores del correspondiente alcohol bencílico o de cualquiera de sus derivados. Para esta reacción de acoplamiento reductivo, los metales adecuados han de ser aquellos que presenten actividad en reacciones de hidrogenación y entre ellos, debido a su abundancia y bajo coste, el níquel. Por ello, en el Capítulo 5 se procederá a estudiar la reacción de aldehídos con silanos empleando como catalizador NPs de Ni soportadas sobre G.¹⁵¹

El objetivo general de la presente Tesis Doctoral es ilustrar las oportunidades que el G presenta como soporte de NPs metálicas en catálisis y demostrar que los materiales que se preparen presentan una mayor actividad que aquellos actualmente descritos en la bibliografía.

CAPÍTULO 2:

OBJETIVOS

CAPÍTULO 2: OBJETIVOS

El objetivo general de la presente Tesis Doctoral es explorar las capacidades de los materiales grafénicos en catálisis heterogénea, bien en ausencia de metales o bien en su empleo como soporte de nanopartículas metálicas. Como ya se ha venido comentando en la introducción, las investigaciones actuales entre otras, se centran en desarrollar materiales grafénicos para su aplicación como carbocatalizador en ausencia de metales para nuevas transformaciones de biomasa.

Por otra parte, el empleo de muestras de grafenos como soporte busca como objetivo principal demostrar las ventajas que éstos pueden presentar en catálisis cuando son depositadas nanopartículas metálicas sobre su superficie debido a las propiedades físicas y químicas únicas que presentan estos materiales.

A la vista de estos objetivos generales, los objetivos específicos de la presente Tesis Doctoral son los siguientes:

1. Empleo de grafeno defectuoso y grafenos dopados como catalizadores libres de metales en la descomposición oxidativa de moléculas modelo que presenten similitud con la lignina. Tras la celulosa, la lignina es el segundo componente más importante de la biomasa y esto se traduce en que exista un gran interés en desarrollar procesos que permitan conseguir su despolimerización en moléculas aromáticas pequeñas. A la vista de la estructura de la lignina, la molécula α -guayacilgliceril- β -guayacol es una molécula que contiene un enlace β 1-4 éter, análogo al que se encuentra presente en la lignina, y que es considerado uno de los enlaces más difíciles para poder llevar a cabo la descomposición de la lignina natural. En este

caso se ensayará la actividad catalítica en la descomposición de esta molécula modelo por la acción de oxígeno empleando una serie de materiales grafénicos, incluyendo al GO proveniente del grafito, así como grafenos con defectos obtenidos a partir de la pirolisis de biopolímeros naturales filmogénicos conteniendo o no elementos dopantes tales como boro y/o nitrógeno.

2. Empleo de grafeno y grafenos dopantes como soportes de NPs de Pd para promover el acoplamiento deshidrogenante entre hidrosilanos y aminas para llevar a cabo la formación de silazanos. Estos compuestos son reactivos importantes empleados en la derivatización de moléculas orgánicas por sililación y en el tratamiento silazante de superficies. Se determinará la actividad relativa de estas muestras de Pd/G con respecto a otros catalizadores de nanopartículas de paladio donde el soporte empleado sean otras formas alotrópicas del carbono u otro tipo de materiales carbonáceos.
3. Preparación y empleo de nanopartículas de níquel soportadas sobre grafenos, dopados y sin dopar, como catalizadores de hidrosililación de compuestos carbonílicos. Existe gran interés en desarrollar procesos basados en metales de transición abundantes que reemplacen catalizadores análogos basados en metales nobles o los denominados "críticos". El níquel es uno de los elementos más abundantes en la tierra y su empleo como catalizador está limitado principalmente a reacciones de hidrogenación. Se llevará a cabo el estudio de la actividad de esos catalizadores de nanopartículas de níquel soportadas en grafenos para llevar a cabo la reducción de compuestos carbonílicos por hidrosilanos. Al igual que en el caso

anterior, uno de los objetivos principales del estudio debe ser mostrar las ventajas que se derivan de emplear grafenos como soporte así como observar la variación en la actividad de las nanopartículas metálicas cuando se introducen heteroátomos en la red grafénica.

4. Preparación y estudio de la actividad catalítica de nanopartículas de cobre sobre grafenos en la reacción de acoplamiento deshidrogenante entre hidrosilanos y alcoholes. Esta reacción ha sido descrita recientemente, que puede llevarse a cabo con catalizadores heterogéneos de oro. El objetivo del trabajo consistirá en demostrar si un metal de transición tan abundante como el cobre es también eficiente para llevar a cabo el acoplamiento. Como en el caso de los objetivos 2 y 3 se comparará la actividad catalítica de catalizadores de cobres soportados en grafenos dopados con la de otros catalizadores de nanopartículas de cobre en diferentes soportes.
5. Preparación de catalizadores de óxido cuproso presentando planos cristalográficos preferentes sobre láminas de grafenos. En este caso se trata de determinar si nanopartículas que presenten una cara cristalográfica definida y una fuerte interacción metal-grafeno pueden ser más activas que otros catalizadores análogos donde existe una distribución al azar de los diferentes planos cristalográficos. La reacción modelo para evaluar esta influencia de la orientación será el acoplamiento deshidrogenante entre hidrosilanos y alcoholes.

En caso de que se logren los objetivos de la presente Tesis Doctoral se habrá avanzado en la aplicación de materiales grafénicos ya sea en su empleo como catalizador libre de metales en reacciones de oxidación de

interés para la transformación de la biomasa o en su uso como soporte de NPs metálicas. Además se habrá conseguido poner a punto un procedimiento conveniente para conseguir la orientación preferente de NPs metálicas y de óxidos metálicos.

CAPÍTULO 3

CAPÍTULO 3: GRAFENOS COMO CATALIZADORES LIBRES DE METAL PARA PROMOVER LA RUPTURA OXIDATIVA DE UN COMPUESTO MODELO DE LA LIGNINA.

3.1. Introducción.

Tal como está indicado en el capítulo de objetivos y a la vista de los resultados comentados en la introducción, en el proyecto de la presente Tesis Doctoral estábamos interesados en aplicar grafenos como catalizadores libres de metales, entre otras reacciones, para promover la despolimerización de la lignina. Así se comenzó por estudiar una molécula modelo que contiene un enlace de tipo éter entre las posiciones β 1-4 que son análogos a los que se encuentran en la lignina.

Entre las posibles reacciones para la transformación de la biomasa en compuestos químicos de interés industrial, uno de los procesos más importantes es el que persigue la despolimerización de la lignina y su conversión en compuestos aromáticos de alto valor añadido.¹ Una posibilidad para llevar a cabo esta transformación consiste en la despolimerización oxidativa de la lignina por reacción de este constituyente de la biomasa con oxígeno molecular que cause la ruptura de los enlaces tipo éter.^{2,3} Aunque se han usado peróxidos orgánicos para llevar a cabo

¹ J. Long, Q. Zhang, T. Wang, X. Zhang, Y. Xu, L. Ma, *Bioresour. Technol.* 2014, **154**, 10-17; A. K. Deepa, P. L. Dhepe, *ACS Catal.* 2015, **5**, 365-379. S. Nanayakkara, A. F. Patti, K. Saito, *ACS Sustainable Chem. Eng.* 2014, **2**, 2159-2164.

² A. Azarpira, J. Ralph, F. Lu, *BioEnergy Res.* 2014, **7**, 78-86; C. Crestini, M. Crucianelli, M. Orlandi, R. Saladino, *Catal. Today*, 2010, **156**, 8-22.

³ A. Rahimi, A. Azarpira, H. Kim, J. Ralph, S. S. Stahl, *J. Am. Chem. Soc.* 2013, **135**, 6415-6418.

este tipo de despolimerización de la lignina,⁴ el empleo de oxígeno como reactivo de oxidación es preferible desde el punto de vista de la sostenibilidad del proceso y de su economía.⁵

Los catalizadores homogéneos típicos que han sido descritos para promover la despolimerización oxidativa de la lignina son los basados en compuestos que contienen iones de metales de transición, tales como los del V,^{6,7} Re,⁸ e iones de Co.⁹ En este contexto, y tal como se ha venido comentando en la introducción, una de las líneas de investigación actuales en catálisis es determinar si aquellas reacciones promovidas por metales pueden igualmente ser llevadas a cabo por catalizadores libres de metales. En este contexto la despolimerización oxidativa de la lignina es un proceso nuevo que puede ofrecer una oportunidad para desarrollar catalizadores no metálicos dado que este proceso aún no ha sido ampliamente implementado a nivel industrial.^{3,5}

El óxido de grafeno (GO) así como los grafenos dopados (Gs) han sido descritos como catalizadores carentes de centros metálicos capaces de promover la oxidación anaeróbica de hidrocarburos bencílicos,¹⁰ alcoholes bencílicos¹¹ y cicloalcanos.¹² Por consiguiente estos tipos de materiales grafénicos podrían, en principio, presentar actividad como catalizadores para promover la degradación oxidativa de lignina.

⁴ Y. Gao, J. Zhang, X. Chen, D. Ma, N. Yan, *ChemPlusChem* 2014, **79**, 825-834.

⁵ S. Navalon, A. Dhakshinamoorthy, M. Alvaro, H. Garcia, *Chem. Rev.* 2014, **114**, 6179-6212.

⁶ S. K. Hanson, R. Wu, L. A. P. Silks, *American Chemical Society*, 2011, pp. IEC-11; R. T. Baker, *American Chemical Society*, 2013, pp. IEC-40; S. Son, F. D. Toste, *Angew. Chem.* 2010, **122**, 3879-3882.

⁷ S. K. Hanson, R. T. Baker, J. C. Gordon, B. L. Scott, D. L. Thorn, *Inorg. Chem.* 2010, **49**, 5611-5618.

⁸ C. Crestini, M. C. Caponi, D. S. Argyropoulos, R. Saladino, *Bioorg. Med. Chem.* 2006, **14**, 5292-5302.

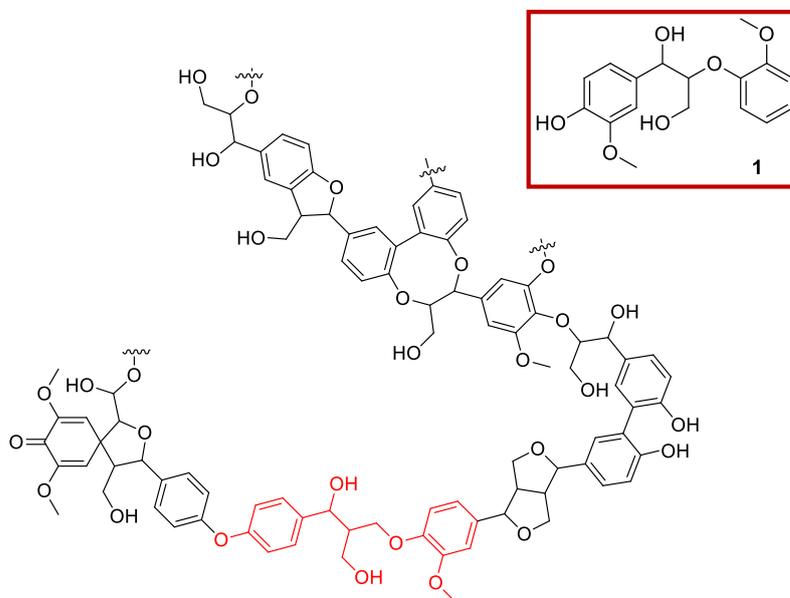
⁹ S. K. Badamali, R. Luque, J. H. Clark, S. W. Breeden, *Catal. Commun.* 2011, **12**, 993-995; B. Biannic, J. J. Bozell, *Org. Lett.* 2013, **15**, 2730-2733.

¹⁰ S. E. Park, M. B. Ansari, E. Y. Jung, *Cat. Sci. Tech.* 2013, **3**, 1261-1266.

¹¹ J. Luo, F. Peng, H. Wang, H. Yu, *Catal. Commun.* 2013, **39**, 44-49; M. Kakimoto, T. Hayakawa, Y. Kuang, K. Miyata, J. Ozaki, K. Iida, Y. Oshima, *Jpn. Kokai Tokkyo Koho.* 2010, p. 18pp.

¹² D. J. Gale, J. F. K. Wilshire, *Aust. J. Chem.* 1974, **27**, 1295-1308.

En un precedente reciente que apareció simultáneamente a la realización del presente estudio experimental se encontró que el grafeno dopado con nitrógeno [(N)G] es capaz de catalizar la oxidación de modelos simples de lignina usando tert-butilhidroperóxido como agente oxidante.⁴ Continuando con esta línea de investigación nos planteamos como objetivo determinar si carbocatalizadores basados en G pueden igualmente promover la ruptura de enlaces de tipo éter en moléculas modelo de lignina empleando para ello oxígeno molecular como agente de oxidación. En el presente estudio seleccionamos como molécula modelo el α -guayacilgliceril- β -guayacil éter (**1**) (ver estructura en el Esquema 3.1) que presenta una alta similitud estructural con subunidades presentes en la lignina (comparar con la estructura aceptada para la lignina en Esquema 3.1) Con esta molécula modelo se evaluó la actividad de una serie de muestras de grafeno para promover la ruptura oxidativa del enlace éter tipo β 1-4.



Esquema 3.1. Estructura aceptada para la lignina natural y la del α -guayacilgliceril- β -guayacil éter (**1**). Dentro de la estructura de la lignina se ha destacado la unidad precursora del compuesto **1**.

3.2- Resultados y discusión.

La Tabla 3.1 recoge los carbocatalizadores empleados en el presente capítulo junto con una referencia a su procedimiento de preparación, y los datos analíticos más relevantes de su caracterización.

Tabla 3.1. Carbocatalizadores usados en el presente capítulo así como su origen y datos analíticos mas relevantes.

Catalizador	Origen	Porcentaje en peso de C (%)	Porcentaje en peso dopante (%)
Grafito	Comercial.	98	-----
GO	Oxidación por el método Hummers y exfoliación.	49	O: 45, H: 3, S: 2
rGO	Reducción hidrotérmal de GO.	81	O: 18, H: 1
[(B)G]	Pirólisis de alginato esterificado con ácido bórico.	73	O: 11, B: 13, H: 2, S: 1
[(N)G]	Pirólisis de quitosan.	64	O: 13, N: 5, H: 1, S: 3

En el presente capítulo se ha evaluado la actividad catalítica de diferentes materiales grafénicos, incluyendo el GO obtenido a partir de grafito mediante oxidación según el método de Hummers seguido de exfoliación. La composición elemental para este GO presenta un 49 % de C, 3 % H, 2 % S y 46 % O. La técnica XPS indica que el 49 % del contenido de carbono se descompone en aproximadamente un 40 % de C=C, un 44 % de enlaces tipo C-O y C=O y alrededor de un 16 % de C(=O)-O.^{13,14} Para esta reacción, también se ha utilizado como catalizador un óxido de grafeno reducido (rGO), preparado mediante reducción hidrotérmal de GO en agua a 150 °C durante 3 horas.¹⁵ El análisis por XPS del rGO muestra un contenido

¹³ W. S. Hummers, Jr., R. E. Offeman, *J. Am. Chem. Soc.* 1958, **80**, 1339.

¹⁴ A. Dhakshinamoorthy, A. Primo, P. Concepcion, M. Alvaro, H. Garcia, *Chem. Eur. J.* 2013, **19**, 7547-7554.

¹⁵ M. Jin, H.-Y. Jeong, T.-H. Kim, K. P. So, Y. Cui, W. J. Yu, E. J. Ra, Y. H. Lee, *J. Phys. D: Appl. Phys.* 2010, **43**, 275402; L.-Y. Meng, S.-J. Park, *Adv. Mater. Res.* 2010, **123-125**, 787-790; C. D. Zangmeister, *Chem. Mater.* 2010, **22**, 5625-5629.

total de C del 82% que se puede descomponer en 74 % de C=C, 14 % de C-O y 12 % de carbono tipo C=O. La serie de carbocatalizadores evaluados en el presente capítulo incluye también una muestra de (N)G preparada por pirolisis de quitosano a 900 °C bajo atmosfera inerte y posterior exfoliación. Del análisis por XPS de este catalizador se desprende que el nitrógeno se encuentra distribuido en diferentes poblaciones, aproximadamente un 50 % de N es de tipo piridinio, 48 % de N tipo piridina y una pequeña cantidad de N de tipo N-oxido. Por otra parte el análisis elemental de combustión muestra un 73 % de C, 1% H, 3 % S y una cantidad de nitrógeno total de 6.65 %.^{14,16,17} Finalmente, se ensayó una muestra de grafeno dopada con boro [(B)G] obtenida mediante la pirolisis del ester borato del alginato. En (B)G la cantidad de B fue del 13 %, C 64 %, H 2 % y S 1%. El análisis por XPS indica que alrededor del 70 % de este B es gráfico y que el resto es similar al ácido bórico.¹⁴

La espectroscopia Raman señala que todas las muestras de Gs presentan las bandas 2D, G y D típicas de estos materiales. La intensidad del pico G frente al D varía según la muestra entre 1.3 y 1.6.

3.2.1 INFLUCENCIA DEL CATALIZADOR.

La mayoría de los catalizadores de tipo grafénico mostraron actividad para promover la ruptura oxidativa de la molécula modelo **1** obteniéndose los compuestos **2-10** como productos principales de la reacción. El Esquema **3.2** resume los productos identificados en la mezcla de reacción, los cuales se forman ya sea mediante la fragmentación de la molécula modelo **1**, o por

¹⁶ R. Ma, M. Guo, X. Zhang, *ChemSusChem* 2014, **7**, 412-415.

¹⁷ A. Primo, P. Atienzar, E. Sanchez, J. M. Delgado, H. García, *Chem. Commun.* 2012, **48**, 9254-9256; A. Primo, E. Sanchez, J. M. Delgado, H. García, *Carbon* 2014, **68**, 777-783.

procesos oxidativos o de deshidratación previos a la ruptura del enlace tipo éter.

La actividad catalítica de cada una de los materiales ensayados en la descomposición de la molécula modelo **1** se resume en la Tabla **3.2**. A fin de comparar la actividad de los catalizadores, los ensayos incluyen como referencia una muestra de grafito comercial.

Tabla 3.2. Resultado de la actividad catalítica de los diferentes materiales grafiticos para la despolimerización oxidativa de 3.1^[a,b,c]

Catalizador	Conversión (%)			Selectividad de los productos (%)				
	1	2	3	4	5	6	7	8
Grafito	32	3	1	6	1	3	4	59
GO	100	0	6	2	5	7	15	87
Rgo	65	0	0	1	2	5	9	37
[(B)G]	44	0	6	0	1	4	9	17
[(N)G]	1	0	0	0	0	88	0	90

[a] Condiciones de reacción: **1** (0.01 mmol), presión O₂ (5 bares), catalizador (1.5 mg), tiempo 24 h, temperatura 140 °C, acetonitrilo (1.5 mL). [b] Conversión y selectividad fueron determinadas mediante HPLC empleando nitrobenzeno como patrón interno. [c] Se detectaron trazas de los compuestos **9** y **10**.

Como se indica en la Tabla **3.2** los estudios preliminares para evaluar la actividad catalítica relativa de los diferentes catalizadores se llevaron a cabo usando acetonitrilo como disolvente y presiones de oxígeno de 5 bares a fin de obtener una información de la eficiencia relativa de los materiales en condiciones de reacción moderadas.

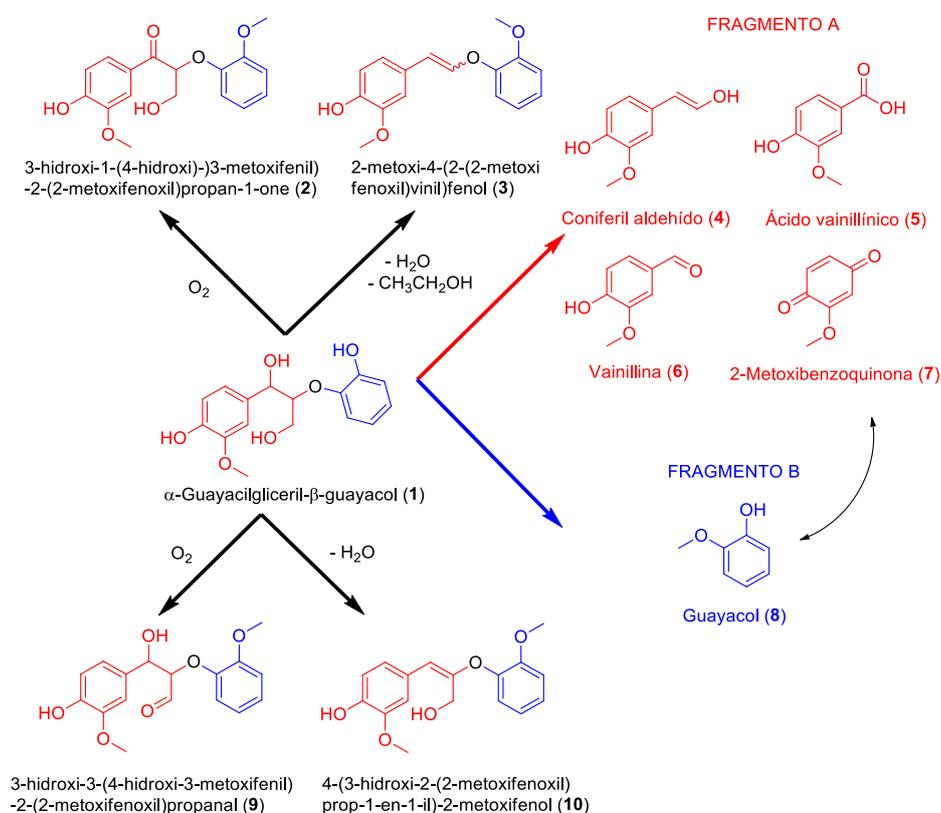
En todos los casos, los productos observados durante el curso de la reacción fueron los mismos para todos los catalizadores. Sin embargo, debido a su diferente actividad a tiempo final (24 h), se observaron notables diferencias tanto en la conversión de la molécula modelo **1** como en la selectividad de los productos obtenidos en la mezcla final de reacción.

Como se indica en el Esquema **3.2** el compuesto modelo **1** puede romperse dando lugar a dos fragmentos. El producto principal para el fragmento B es el guayacol (**8**) además, el guayacol puede también derivar de la oxidación profunda del fragmento A. En el caso del fragmento A son posibles otros productos entre los que se encuentra el conilferil aldehído (**4**), ácido vainillínico (**5**) y la vainillina (**6**). La 2- metoxiquinona (**7**) puede derivar tanto del fragmento A como del B. Además, en este esquema se pueden observar también la estructura de los productos **2, 3, 9 y 10** que derivan de procesos de oxidación y deshidratación del sustrato **1** sin que aún se haya producido la ruptura del enlace tipo éter. Dado que la selectividad se define como moles de producto dividido por moles de sustrato en porcentaje, y puesto que, como se ha indicado, tanto el guayacol (**8**) como la 2-metoxiquinona (**7**) pueden derivar de ambos fragmentos, sería posible alcanzar una selectividad máxima de hasta el 200% para estos productos. Esto podría ocurrir cuando tanto el fragmento A como el fragmento B den lugar al guayacol o al 2-metoxibenzoquinona como producto final.

De los datos presentados en la Tabla **3.2** se puede concluir que la muestra (N)G es la menos eficiente para promover la ruptura oxidativa del compuesto modelo **1**. Por el contrario la muestra GO es el catalizador que presenta la mayor actividad.

Los catalizadores de rGO y (B)G muestran un comportamiento intermedio entre los extremos de GO (más activo) y (N)G (menos activo), presentando valores de conversión intermedios para el sustrato **1**. Como se puede ver en la Tabla **3.2**, también el grafito en polvo presenta una actividad notable para promover la descomposición de **1**. Este hecho no es totalmente inesperado si se tiene en cuenta que el grafito presenta

composición similar a la del resto de los carbocatalizadores empleados, pudiendo sufrir cierta exfoliación que da lugar a estructuras de G durante el curso de la reacción en las condiciones en las que se lleva a cabo el proceso. La existencia de mineralización de los productos unido a la presencia de productos no cuantificados impiden calcular la selectividad como moles de producto en función del total de moles de productos, limitando la selectividad al 100 %.



Esquema 3.2. Productos observados en las mezclas de reacción de la degradación oxidativa de la molécula modelo **1**.

3.2.2. INFLUENCIA DEL DISOLVENTE.

Con el objetivo de estudiar la influencia del disolvente en la actividad del catalizador GO en este proceso, se llevó a cabo la reacción empleando como disolventes agua y acetonitrilo. La Figura **3.1** presenta la gráfica

conversión-tiempo para el compuesto modelo **1** usando GO como catalizador en dos disolventes diferentes, acetonitrilo y agua. En esta gráfica se puede observar perfiles temporales similares para la desaparición de la molécula **1** en ambos medios.

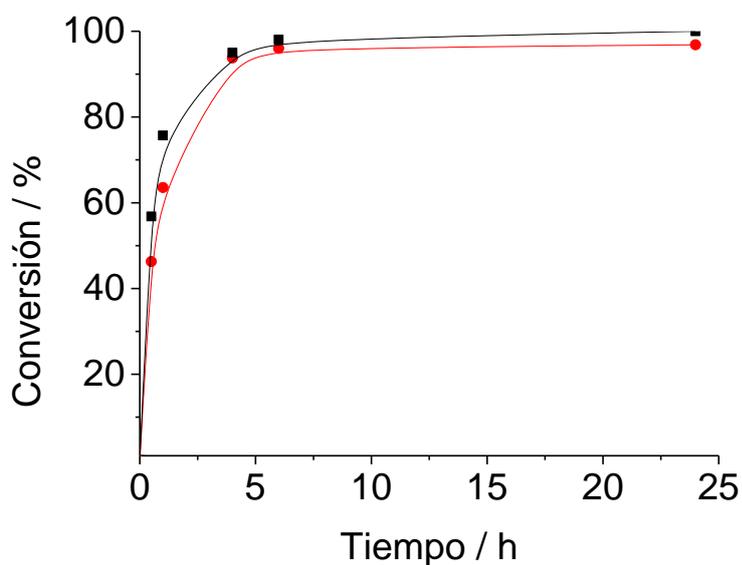


Figura 3.1. La figura muestra el perfil de conversión frente al tiempo para la despolimerización oxidativa de la molécula modelo **1** empleando GO como catalizador en 2 disolventes, agua (—■—) y acetonitrilo (—●—). Condiciones de reacción: **1** (0.01 mmol), presión O₂ (5 bars), GO (1.5 mg), tiempo 24 h, temperatura 140 °C, disolvente (1.5 mL).

Para ambos disolventes la conversión no se ve alterada por su naturaleza, sin embargo, consideramos necesario determinar la influencia que el disolvente podría ejercer en la distribución de productos y, concretamente, en la selectividad hacia el guayacol (**8**), ácido vainillínico (**5**) y vainillina (**6**).

Como se observa en la Tabla **3.3**, la distribución de producto que genera el GO como carbocatalizador se ve afectada de una manera notable por la naturaleza del disolvente, siendo el acetato de etilo el disolvente evaluado que exhibe la selectividad más alta hacia la combinación de

guayacol (**8**), ácido vainillínico (**5**) y vanillina (**6**). En el extremo contrario, el etanol y el tolueno son los disolventes que muestran una selectividad más baja hacia la suma combinada de productos **2-10**, indicando que en estos disolventes tiene lugar presumiblemente la mineralización del compuesto modelo hacia CO₂ y agua en una mayor proporción.

Tabla 3.3. Selectividad de los productos obtenidos a conversión completa en la degradación oxidativa de la molécula modelo 1 en diferentes disolventes empleando GO como catalizador.^[a,b,c]

Selectividad (%)	2	3	4	5	6	7	8	Total
Acetonitrilo	0	6	2	5	7	15	87	122
Agua	0	1	0	5	3	16	1	26
Tolueno	0	0	1	8	1	12	64	86
Etanol	6	0	2	5	4	10	54	81
Acetato de etilo	0	3	2	9	7	2	94	117

[a] Condiciones de reacción: **1** (0.01 mmol), presión O₂ (5 bars), GO (1.5 mg), tiempo 24 h, temperatura 140 °C. [b] Conversión y selectividad fueron determinadas mediante HPLC empleando nitrobenzeno como patrón interno. [c] Se detectaron trazas de los compuestos **9** y **10**.

Cuando se llevaron a cabo experimentos similares en agua se observó que la actividad catalítica del GO y de otros Gs era muy elevada, pero la selectividad hacia los productos correspondientes **2-10** fue, de nuevo, significativamente menor que cuando se usa acetonitrilo como disolvente. Por otra parte la Figura **3.2** presenta la variación de la selectividad para el compuesto **8** derivado del fragmento B. A su vez, la Figura **3.3** presenta la variación de la selectividad para todos los compuestos derivados de la desconexión de la parte A de la molécula. Como se puede ver en dichas figuras, a tiempos de reacción suficientemente largos las cantidades de productos orgánicos que permanecen en la fase acuosa son muy bajas

debido al creciente grado de mineralización que sufre el compuesto **1** y los correspondientes productos derivados del él.¹⁶

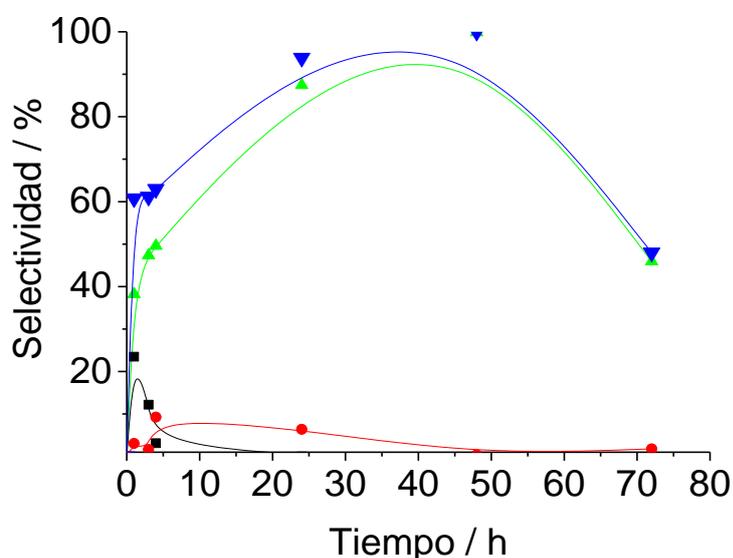


Figura 3.2. Gráfico de selectividad frente al tiempo para la descomposición oxidativa de la molécula modelo **3.1** empleando GO como catalizador en acetonitrilo. Condiciones de reacción: **1** (0.01 mmol), presión O₂ (5 bars), GO (1.5 mg), tiempo 24 h, temperatura 140 °C, acetonitrilo (1.5 mL). Leyenda: Compuesto **2** (■), **3** (●), **8** (▲) y suma total fragmento B (▼).

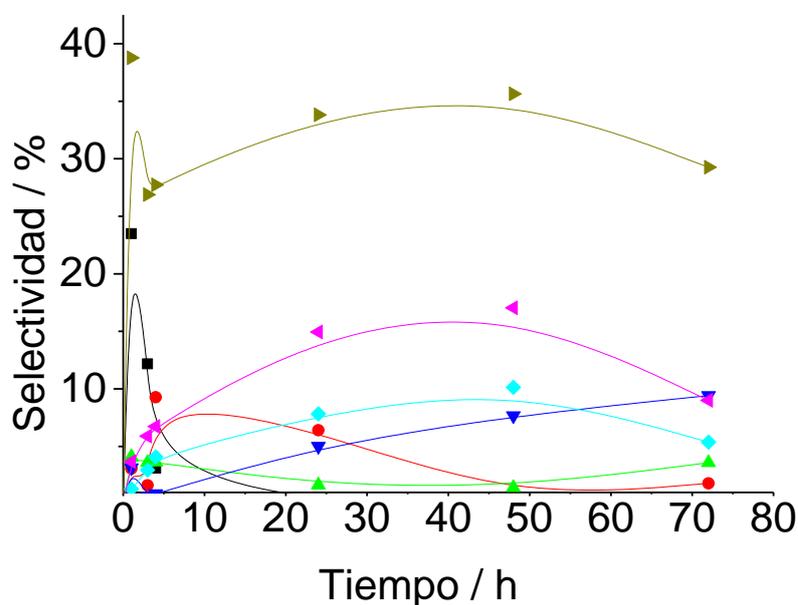


Figura 3.3. Curvas de selectividad frente al tiempo para la descomposición oxidativa de la molécula modelo **1** empleando GO como catalizador en acetonitrilo. Condiciones de reacción: **1** (0.01 mmol), presión O₂ (5 bars), GO (1.5 mg), tiempo 24 h, temperatura 140 °C, acetonitrilo (1.5 mL). Leyenda: Compuesto **2** (■), **3** (●), **4** (▲), **5** (▼), **6** (◆), **7** (◆) y la suma total del fragmento A (▶).

Particularmente destacable es la disminución en el porcentaje de guayacol representado en la Figura **3.2** el cual alcanza un valor máximo en torno al 87 % de selectividad, reduciéndose posteriormente y de forma gradual este valor por debajo del 40 % a tiempos de reacción mayores sin que esta reducción vaya acompañada del aumento de la selectividad de ningún otro producto orgánico.

3.2.3. ALTERACIÓN DE RESULTADOS POR FENÓMENOS DE ADSORCIÓN.

Debido a la posibilidad de que el proceso de adsorción del compuesto **1** sobre las láminas del catalizador interfiera en la determinación del valor real de las conversiones, exhibiendo un valor superior para el sustrato **1**, y acompañado de una disminución en los valores de selectividad, se llevaron a cabo una serie de ensayos de adsorción para controlar en qué medida este proceso enmascaraba los valores reales. Éste fenómeno puede tener una importancia relativa cuando se emplean grandes cantidades de catalizador en relación con las de los compuestos presentes en la mezcla de reacción. Esta es la situación de las condiciones del presente estudio, donde la cantidad de catalizador empleado se encuentra en torno al 50 % en peso (ver condiciones de reacción en la nota 1 de la Tabla **3.2**). La serie de experimentos de adsorción incluye igualmente los principales productos de reacción observados en la ruptura de la molécula **1**. Los resultados obtenidos se presentan en la Tabla **3.4** donde las isotermas de adsorción se llevaron a cabo empleando de forma individual, 10 μmol de cada uno de los productos sobre una suspensión del GO en acetonitrilo, siguiendo el curso de la adsorción frente al tiempo. Como puede verse en dicha tabla, ninguno de los productos de reacción mostró adsorción significativa en GO, mientras

que el sustrato **1** puede adsorberse hasta un máximo del 20 % a tiempos de adsorción prolongados.

Tabla 3.4. Porcentaje de adsorción de los compuestos 1 y 4-8 sobre GO^[a,b]

Tiempo (h)	Porcentaje de adsorción (%)					
	1	4	5	6	7	8
1	0.53	0	0	0	0	0
3	6.24	0	1	0	0	0
6	17.92	0	0	0	0	0

[a] Condiciones de adsorción: Compuesto (0.01 mmol), Aire, GO 50 % en peso respecto al compuesto, temperatura ambiente, acetonitrilo (1.5 mL). [b] Adsorción determinada mediante HPLC empleando nitrobenzono como patrón interno.

Estos resultados indican que los datos de conversión presentados en la Figura **3.1** podrían contener una sobrevaloración de la conversión del compuesto modelo **1** de hasta un 20 %, debido a la adsorción preferente de esta molécula sobre el catalizador sin que se formara ningún producto. El fenómeno de adsorción de **1** se reflejaría en unos valores de selectividad inferiores a los presentados en las Figuras **3.2** y **3.3**.

3.2.4 INFLUENCIA DE LA TEMERATURA.

La influencia de la temperatura en la degradación oxidativa de **1** se estudió en el rango entre 80 y 140 °C. Los resultados alcanzados se resumen en la Tabla **3.5**. Como puede verse en dicha tabla, la conversión de **1** disminuye a medida que la temperatura de reacción desciende. La temperatura también modifica la selectividad de los productos. Como era de esperar, se cumple la regla general de que conversiones más bajas favorecen selectividades más altas hacia los productos de menor grado de oxidación. En particular, a 80 °C se observó una selectividad significativa

hacia el producto de la 1-propanona (**2**) del 89 %, siendo la selectividad hacia los compuestos de mayor grado de oxidación prácticamente nula. Este compuesto **2** se observó también en la mezcla final de reacción cuando el proceso se llevó a cabo a 100 °C pero está ausente para los experimentos realizados a 120 y 140 °C, mientras que la selectividad hacia los productos de mayor grado de oxidación se veía incrementada con la temperatura, siendo muy fácil de seguir para el caso del guayacol (**8**) al igual que para la 2-metoxibenzoquinona (**7**) que son los productos de mayor grado de oxidación.

Tabla 3.5. Influencia de la temperatura en la conversión y la selectividad de los diferentes productos en la descomposición oxidativa de **1 catalizada por GO.^[a,b,c]**

Temperatura	Conversión (%)			Selectividad de los productos (%)				
	1	2	3	4	5	6	7	8
140	100	0	6	2	5	7	15	87
120	99	0	11	4	4	5	15	76
100	56	42	4	5	1	3	6	34
80	40	89	4	0	0	1	2	6

[a] Condiciones de reacción: **1** (0.01 mmol), presión O₂ (5 bars), GO (1.5 mg), tiempo 24 h, acetonitrilo (1.5 mL). [b] Conversión y selectividad determinadas mediante HPLC empleando nitrobenzono como patrón interno. [c] Se detectaron trazas de los compuestos **9** y **10**.

3.2.5. INFLUENCIA DE LA PRESIÓN DE OXÍGENO.

Tras observar que la selectividad hacia el guayacol (**8**) se veía afectada negativamente a la temperatura de 140 °C debido a un proceso de sobreoxidación, se estudió la influencia de la presión de oxígeno en la descomposición oxidativa del compuesto modelo **1** catalizada por GO. Se llevaron a cabo una serie de reacciones en las mismas condiciones en las que se varió la presión de oxígeno entre 1 y 5 bares. Junto a estos experimentos se realizó una prueba catalítica en atmosfera inerte. Los

resultados se muestran en la Tabla 3.6. Como puede observarse en dicha tabla, se encontró que se alcanza conversión completa del compuesto **1** a las 24 h de reacción para una presión de oxígeno de 2.5 bares. Cuando la presión de oxígeno fue 1 bar, la conversión del compuesto **1** fue también elevada aunque sin lograr ésta alcanzar la conversión completa. Las mejores condiciones en cuanto a una mayor selectividad hacia los productos orgánicos se consiguieron a una presión de oxígeno de 2.5 bares, en la cual el rendimiento de guayacol (**8**) fue del 96 % y el de coniferil aldehído (**4**) de un 20 %, siendo estos dos compuestos los productos principales en estas condiciones, observándose también la presencia de ácido vainillínico, así como de vainillina en cantidades menores.

Tabla 3.6. Influencia de la presión de oxígeno en la actividad catalítica de GO para la descomposición oxidativa de **1.**^[a,b,c]

Atmósfera	Presión (bares)	Conversión (%)			Selectividad de los productos (%)					
		1	2	3	4	5	6	7	8	
Oxígeno	5	100	0	6	2	5	7	15	87	
Oxígeno	2.5	100	4	0	20	2	6	5	96	
Oxígeno	1	91	0	0	14	1	9	3	85	
Argón	1	98	11	0	15	1	8	0	91	

[a] Condiciones de reacción: **1** (0.01 mmol), GO (1.5 mg), tiempo 24 h, temperatura 140 °C, acetonitrilo (1.5 mL). [b] Conversión y selectividad fueron determinadas mediante HPLC empleando nitrobenzeno como patrón interno. [c] Se detectaron trazas de los compuestos **9** y **10**.

Un comentario especial merece el resultado del experimento control llevado a cabo bajo atmosfera de argón. Contrariamente a la presumible falta de conversión bajo atmosfera inerte, se observó que el sustrato **1** alcanzaba una conversión casi completa en ausencia de oxígeno dando lugar a una mezcla de reacción en la cual el guayacol (**8**) fue el producto

predominante. Es importante remarcar que bajo estas condiciones de reacción la mezcla contenía los compuestos propiofenona (**2**) y coniferil aldehído (**4**) los cuales aún mantienen la cadena lateral conectada al anillo aromático encontrándose ambos en un porcentaje relativamente elevado comparado con los resultados obtenidos en otros ensayos.

Este hecho nos hizo sospechar de la participación del catalizador como reactivo en el proceso, para confirmarlo nos planteamos estudiar la influencia que ejerce la carga de catalizador sobre la conversión y distribución de productos. Se llevaron a cabo ensayos donde se disminuía la cantidad de catalizador añadido a la reacción (pasando de un 50 % en peso hasta el 5 %), siguiendo el comportamiento del compuesto modelo **1** en presencia de estas cargas, tanto en oxígeno (5 bares) como en atmosfera de argón. Los resultados obtenidos se resumen en la Tabla **3.7**, observándose que existe una disminución substancial en el valor de conversión del sustrato **1** en aquellos experimentos donde se emplearon cantidades inferiores de GO. Estos datos señalan que el GO está actuando como catalizador en la descomposición de **1**, puesto que una menor cantidad de GO presente, influye en una reducción de la cinética de conversión de **1**, lográndose para tiempos suficientemente largos conversiones totales incluso cuando se empleó un 5 % en peso de catalizador bajo atmósfera de oxígeno. La selectividad de los diferentes productos también cambió en función de la cantidad de catalizador. De forma general, cantidades inferiores de catalizador disminuye la selectividad hacia los productos cuya formación implica un mayor grado de oxidación tales como el compuesto **6**. En atmosfera inerte y con bajas cargas de catalizador se observan bajas conversiones y en la distribución de productos predominan los resultantes de la fragmentación

Los resultados obtenidos sugieren que los grupos funcionales oxigenados presentes en GO son capaces de promover la descomposición oxidativa de **1**, incluso en ausencia de oxígeno dentro del medio de reacción. Presumiblemente se produce la reducción de GO hacia estructuras del tipo rGO. La tendencia de GO a sufrir reducción en condiciones relativamente moderadas está bien establecida en la literatura.^{5,18,19,20} En este contexto existen precedentes que han propuesto que en reacciones de oxidación los centros activos son los grupos funcionales oxigenados presentes en GO (epóxido o quinonas), mientras que el papel del oxígeno molecular sería el de reactivo de oxidación terminal, es decir, su función es la de reoxidar los sitios en la lámina de GO donde se ha agotado el oxígeno, produciendo la regeneración de los mismos.^{18,19} Así, Boukhvalov y colaboradores llevaron a cabo un estudio de la oxidación del alcohol bencílico a benzaldehído promovida por GO donde propusieron que el mecanismo de reacción implica la transferencia de átomos de hidrógeno de la molécula orgánica a la superficie del GO produciéndose la apertura de los anillos de epóxido presentes en GO y la deshidratación posterior de los grupos alcohol-éter resultantes. Posteriormente, en etapas finales del mecanismo la muestra de catalizador parcialmente reducida sufriría una re-oxidación por oxígeno molecular regenerándose los centros activos, es decir, los grupos epóxidos.

¹⁸ A. Primo, S. Navalón, A. M. Asiri, H. García, *Chem. Eur.J.* 2015, **21**, 324–330. D. W. Boukhvalov, D. R. Dreyer, C. W. Bielawski, Y.W. Son, *ChemCatChem*. 2012, **4**, 1844–1849.

¹⁹ D. R. Dreyer, H. P.Jia, A. D. Todd, J. Geng, C. W. Bielawski, *Org. Biomol. Chem.* 2011, **9**,7292–7295.

²⁰ A. Dhakshinamoorthy, M. Alvaro, P. Concepcion, V. Fornes, H. Garcia, *Chem. Commun.* 2012, **48**,5443–5445. A. Dhakshinamoorthy, M. Alvaro, M. Puche, V. Fornes, H. Garcia, *ChemCatChem* 2012, **4**,2026 – 2030.

Tabla 3.7. Influencia de la carga del catalizador en la descomposición oxidativa de la molécula modelo 1 bajo atmósfera de oxígeno o argón.^[a,b,c]

Carga de catalizador (% en peso)	Atmosfera	Conversión (%)	Selectividad de los productos (%)						
			1	2	3	4	5	6	7
5 %	Oxígeno	39	0	0	5	2	8	9	97
5 % ^[d]	Oxígeno	100	0	0	0	9	21	26	99
5 %	Argón	28	0	0	0	0	0	0	43
15 %	Oxígeno	91	0	0	0	0	4	10	59
15 % ^[d]	Oxígeno	100	0	0	2	3	7	8	54
50 %	Oxígeno	100	0	6	2	5	7	15	87
50 % ^[d]	Oxígeno	100	0	2	4	9	5	9	46
50 %	Argón	98	11	0	15	1	8	91	0

[a] Condiciones de reacción: **1** (0.01 mmol), tiempo 24 h, temperatura 140 °C, acetonitrilo (1.5 mL), presión (5 bares).

[b] Conversión y selectividad fueron determinada mediante HPLC empleando nitrobenzeno como patrón interno. [c] Se detectaron trazas de los compuestos **9** y **10**. [d] 72 h de reacción.

De acuerdo con los datos recogidos en la Tabla **3.7** y con las propuestas mecanísticas anteriormente citadas, también sería posible en el presente caso que se llevara a cabo la despolimerización oxidativa de la molécula modelo **1**, incluso en atmosfera inerte, mediada por GO. La diferencia con respecto a la situación en la que el oxígeno está presente en el medio sería la etapa de regeneración de los centros oxigenados en GO, la cual no tendría lugar cuando la reacción se lleve a cabo en atmosfera inerte.

3.2.6. INFLUENCIA DE LA PRESENCIA DE METALES COMO IMPUREZAS EN LA ACTIVIDAD DE GO.

En los estudios donde se emplean Gs como carbocatalizadores, un punto importante a discutir es la posible presencia de impurezas metálicas y el papel que estas impurezas pueden jugar en la reacción catalítica. Los datos de la literatura muestran que el GO puede contener en torno a 500 ppm de Mn así como cantidades menores, pero cuantificables de otros metales de la primera serie de transición, tales como Cu, Zn y Ni.²¹ En el presente capítulo se llevó a cabo una determinación analítica de la presencia de metales en GO mediante la técnica de espectroscopía de emisión atómica (ICP-AES). De esta manera se pudo detectar la presencia de Mn y Cu en 628 y 110 ppm, respectivamente. Otros metales que fueron igualmente detectados en la muestra fueron el Zn y Al en cantidades inferiores a 50 ppm. La mayor parte de esos metales se introducen en la muestra durante el tratamiento de oxidación del grafito por el método de Hummers donde se emplea exceso de KMnO_4 como agente oxidante. Por otra parte, es conocido que el grafito contiene en cantidades detectables metales de transición, principalmente Fe, que al final, podrían encontrarse igualmente en el GO.²² Un porcentaje de estos metales permanece adsorbido al GO durante los procesos de lavado, principalmente asociados como cationes de compensación de carga a los grupos carboxilatos. Considerando la elevada actividad catalítica de los metales de transición para promover oxidaciones aeróbicas, podría ocurrir que estos metales,

²¹ C. H. A. Wong, Z. Sofer, M. Kubesova, J. Kucera, S. Matejkova, M. Pumera, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* 2014, **111**, 13774–13779.

²² A. Ambrosi, S. Y. Chee, B. Khezri, R. D. Webster, Z. Sofer, M. Pumera, *Angew. Chem. Int. Ed.* 2012, **51**, 500–503. *Angew. Chem.* 2012, **124**, 515–518.

incluso a nivel de trazas, actuaran como centros activos responsables del proceso.

A fin de descartar esta posibilidad se llevó a cabo un experimento de control en los que la cantidad de Mn presente en GO de acuerdo con los datos analíticos, provenía de una disolución de $\text{Mn}(\text{OAc})_2$ en acetonitrilo. La actividad catalítica de esta disolución, conteniendo Mn^{2+} , se evaluó siguiendo la descomposición de **1**, observándose que tras 24 h de reacción se alcanza una conversión de **1** de alrededor del 20 %. Este valor es muy inferior y requiere un tiempo de reacción significativamente mayor que los que se consiguen empleando GO en las mismas condiciones de reacción (ver Tabla **3.2**).

Por consiguiente, se puede concluir que aunque el Mn^{2+} presenta actividad para la degradación oxidativa de **1** y que parte de la actividad catalítica del GO pudiera ser debida a las impurezas metálicas presentes en la muestra en pequeñas proporciones, la mayor parte de la actividad del GO no debe ser atribuida a las impurezas metálicas sino que puede provenir de la actividad intrínseca del GO.

3.2.7. DISCUSIÓN DEL MECANISMO.

Para obtener alguna información sobre la naturaleza de los centros activos de GO implicados en el mecanismo de reacción se llevó a cabo una serie de ensayos donde se emplearon como catalizadores varios compuestos orgánicos que se corresponderían con posibles subestructuras de GO relacionadas con los centros activos. La Tabla **3.8** contiene la lista de compuestos orgánicos ensayados y la conversión del compuesto **1** que se alcanza llevando a cabo su descomposición oxidativa en presencia de dichos

sustratos y en las condiciones de reacción indicadas. Los resultados obtenidos sugieren que tanto los centros ácidos como los centros de oxidación pueden promover la conversión de **1**. Como puede verse en la Tabla **3.8**, cuando la fuerza ácida del compuesto orgánico aumenta la conversión de **1** también aumenta, aunque la distribución de productos difiere con respecto a la obtenida utilizando GO como carbocatalizador. Respecto a la posibilidad de que los catalizadores a base de grafenos contengan centros ácidos, conviene indicar que estudios previos en la literatura han demostrado que el GO puede actuar como catalizador ácido,^{20,23} por ejemplo en la conversión de carbohidratos en derivados de hidroximetilfurfural,²² debido a la presencia de grupos hidrogenosulfato residuales. Estos grupos hidrogenosulfato y sulfónicos se generan en las muestras de GO y rGO como consecuencia de las condiciones drásticas requeridas para llevar a cabo la oxidación química del grafito en condiciones de Hummers. Sin embargo, conviene indicar que en el estudio llevado a cabo en el presente capítulo además de GO se han ensayado otros tipos de grafenos que no han sido expuestos en su preparación al ácido sulfúrico y que, sin embargo, presentan una actividad catalítica similar (ver Tabla **3.1** y **3.2**).

A fin de aclarar el papel de la acidez del catalizador, se llevó a cabo la valoración de la muestra de GO usada en el presente estudio con NaOH. Obteniéndose una acidez de 1.5 miliequivalentes de H⁺ por gramo de GO. Con este dato y a fin de establecer el papel de la acidez como centro responsable de la conversión de la molécula **1** se realizó un ensayo de la citada reacción en condiciones óptimas pero en presencia de trietilamina (1.5 miliequivalentes×g⁻¹) como base a fin de neutralizar los centros ácidos

²³ H. Wang, T. Deng, Y. Wang, X. Cui, Y. Qi, X. Mu, X. Hou, Y. Zhu, *Green Chem.* 2013, **15**, 2379–2383.

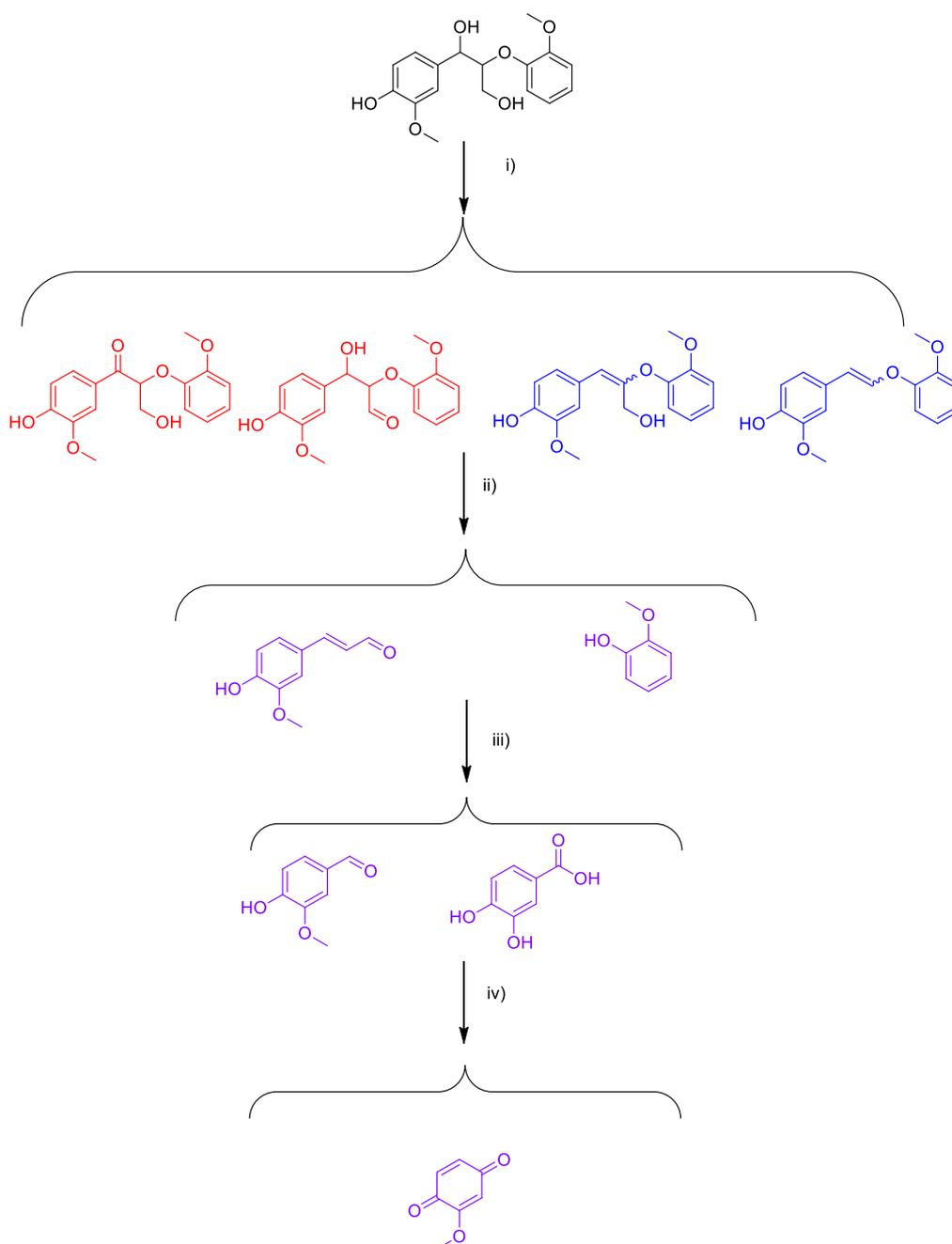
de GO. Se observó que en presencia de trietilamina se alcanza una conversión de **1** del 100 %, el mismo valor que en la ausencia de la base. Sin embargo, se notaron cambios en la distribución de productos. Obteniéndose el guayacol (**8**) en un porcentaje de tan solo el 40 % y observando los productos **2** y **3**, en los cuales el enlace éter presente en el compuesto **1** aún no se ha roto, un porcentaje mucho mayor que el observado en otras condiciones. Por consiguiente, de los resultados obtenidos y de los experimentos control se puede concluir que aunque la acidez influye en la distribución de productos y en la selectividad del proceso, la presencia de estos centros no es necesaria para conseguir la transformación del compuesto modelo **1**. A este respecto conviene indicar que compuestos modelos con propiedades redox como son la p-benzoquinona y la hidroquinona exhiben igualmente una actividad catalítica notable para promover la descomposición de **1** por vía oxidativa.

Tabla 3.8. Actividad catalítica de moléculas orgánicas similares a posibles centros activos presentes en el GO ^[a,b]

Catalizador	Conversión de 1 (%)
Estireno	0
Óxido de estireno	0
Alcohol bencílico	0
Benzaldehído	0
p-Benzoquinona	45
Hidroquinona	47
Ácido acético	26
Ácido p-toluensulfónico	100
Ácido sulfúrico	92

[a] Condiciones de reacción: Compuesto **1** (0.01 mmol), oxígeno (5 bares), catalizador (50 % en peso), temperatura 140 °C, acetonitrilo (1.5 mL). [b] Conversión determinada mediante HPLC empleando nitrobenzono como patrón interno.

Basándonos en la distribución de productos y su variación con el tiempo de reacción y las condiciones experimentales, el Esquema 3.3 propone un mecanismo plausible para explicar la formación de los productos observados.



Esquema 3.3. Posible mecanismo de reacción para la despolimerización oxidativa de **1**. i) Oxidación/deshidratación sin ruptura del enlace C-C. ii) Desconexión de las partes A y B. iii) Oxidación de la cadena lateral. iv) Oxidación del anillo fenólico.

Esta propuesta está también de acuerdo con precedentes anteriores en la literatura química y con los estudios mecanísticos descritos para reacciones análogas catalizadas por metales de transición de Re,⁸ V,⁷ Co,²⁴ así como catalizadores libres de metales.^{25,3}

3.3 Conclusiones.

Es conocido que el GO actúa como un catalizador libre de metales para reacciones de oxidación aeróbica de alcoholes,²⁶ hidrocarburos bencílicos¹⁰ y tioles.¹⁹ De manera análoga, en el presente capítulo se ha encontrado que el GO actúa como un catalizador libre de metales para la descomposición oxidativa de la molécula modelo de la lignina **1**. Aunque varios materiales grafénicos tales como el rGO y (B)G también exhiben actividad catalítica en este proceso, los datos obtenidos indican que el GO es el catalizador más eficiente. Experimentos de control usando una sal de Mn a concentraciones del mismo rango que las que se puede encontrar como impurezas en muestras de GO indican que la mayor parte de la actividad catalítica no puede ser atribuida a impurezas metálicas. La actividad intrínseca del GO en la degradación oxidativa de **1** puede tener lugar incluso bajo atmosfera de argón actuando en dichos casos el GO como precursor del oxígeno responsable de la oxidación.

Estos resultados abren la posibilidad de utilizar catalizadores basados en G para procesos de transformación de biomasa, demostrando que es

²⁴ J. Zakzeski, A. L. Jongerius, B. M. Weckhuysen, *Green Chem.* 2010, **12**, 1225–1236.

²⁵ Y. Zhu, K. T. Yuanting, N. S. Hosmane, *InTech.* 2013, pp. 315–346; B.J. Cox, S. Jia, Z. C. Zhang, J. G. Ekerdt, *Polym. Degrad. Stab.* 2011, **96**,426–431.

²⁶ M. Mirza-Aghayan, E. Kashef-Azar, R. Boukherroub, *Tetrahedron Lett.* 2012, 48,5 , 53,4962–4965.

posible ganar control sobre la actividad y distribución de productos modificando la composición y propiedades del catalizador grafénico.

Además estos resultados constituyen un importante avance en la transformación de la biomasa siguiendo las normas de la química verde que ya han sido comentadas en la introducción de la presente Tesis Doctoral.

CAPÍTULO 4

CAPITULO 4. NANOPARTICULAS DE PALADIO SOPORTADAS EN GRAFENOS COMO CATALIZADORES PARA EL ACOPLAMIENTO DESHIDROGENANTE DE HIDROSILANOS Y AMINAS.

4.1. Introducción.

Debido a las propiedades que se derivan de la morfología 2D y del espesor atómico de las láminas, el grafeno (G) ofrece unas oportunidades únicas como soporte de nanopartículas metálicas (NPs).^{1,2,3,4,5,6,7} El interés de G y materiales relacionados como soportes en catálisis deriva de su elevada área superficial específica, que puede llegar a alcanzar un valor de $2600 \text{ m}^2 \times \text{g}^{-1}$,⁸ así como de la fuerte interacción que pueden presentar las partículas metálicas soportadas en G, la cual deriva del posible solapamiento entre el orbital π extendido de G con los orbitales s y d de los átomos de los metales de transición en la interfase entre G y las NPs metálicas. Por otra parte, el uso de materiales grafénicos como soportes representa el límite físico de miniaturización que correspondería

¹ L. Greb, S. Tamke, J. Paradies, *Chem. Commun.*, 2014, **50**, 2318-2320.

² C. D. F. Konigs, M. F. Muller, N. Aiguabella, H. F. T. Klare, M. Oestreich, *Chem. Commun.*, 2013, **49**, 1506-1508.

³ J. A. Zazo, J. A. Casas, A. F. Mohedano, J. J. Rodríguez, *App. Catal. B.*, 2006, **65**, 261-268.

⁴ S. Ikeda, S. Ishino, T. Harada, N. Okamoto, T. Sakata, H. Mori, S. Kuwabata, T. Torimoto, M. Matsumura, *Angew. Chem.*, 2006, **118**, 7221-7224.

⁵ P. V. Kamat, *J. Phys. Chem. Lett.*, 2010, **1**, 520-527.

⁶ C. Xu, X. Wang, J. Zhu, *J. Phys. Chem. C*, 2008, **112**, 19841-19845.

⁷ L. Shang, T. Bian, B. Zhang, D. Zhang, L. Z. Wu, C. H. Tung, Y. Yin, T. Zhang, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2014, **53**, 250-254.

⁸ C. N. R. Rao, A. K. Sood, K. S. Subrahmanyam, A. Govindaraj, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2009, **48**, 7752-7777.

idealmente a una superficie con el espesor mínimo.^{9,10,11} Además, las propiedades de G como soporte pueden ser modificadas y los efectos electrónicos controlados en una cierta medida mediante la presencia de defectos, grupos funcionales oxigenados y heteroátomos.^{12,13,14,15,16,17} Cálculos teóricos a nivel DFT de modelos de la lámina G con una vacante de un átomo de carbono interaccionando con átomos de metales de transición han mostrado que este tipo de defectos, caracterizados por la presencia de enlaces incompletos en la lámina G, son particularmente adecuados para establecer fuertes interacciones con átomos metálicos.¹⁸ Estudios de cálculos computacionales similares demuestran que los heteroátomos sobre la lámina de G pueden igualmente estabilizar NPs metálicas. Los datos descritos en la literatura muestran que G es un soporte único que ofrece muchas oportunidades para aumentar y controlar la actividad de NPs metálicas.

En este contexto el presente capítulo describe la actividad catalítica de NPs de Pd soportadas sobre Gs, dopados o no con heteroátomos, para catalizar el acoplamiento deshidrogenante de hidrosilanos y aminas (Ecuación 4.1).

⁹ A. L. V. d. Parga, *An. Quím*, 2011, **107**.

¹⁰ T. Sun, Z. Zhang, J. Xiao, C. Chen, F. Xiao, S. Wang, Y. Liu, *Nature*, 2013, **3**, 1-6.

¹¹ E. Yoo, T. Okata, T. Akita, M. Kohyama, J. Nakamura, I. Honma, *Nano Lett.*, 2009, **9**, 2255-2259.

¹² X. Chen, L. Wan, J. Huang, L. Ouyang, M. Zhu, Z. Guo, X. Yu, *Carbon*, 2014, **68**, 462-472.

¹³ H. D. Chen Xu, Mu Shichun, *Prog. Inorg. Chem.*, 2013, **25**, 1292-1301.

¹⁴ R. Li, Z. Wei, X. Gou, W. Xu, *RSC Advances*, 2013, **3**, 9978-9984.

¹⁵ H. Wang, Y. Zhou, D. Wu, L. Liao, S. Zhao, H. Peng and Z. Liu, *Small*, 2013, **9**, 1316-1320.

¹⁶ X. Wang, X. Li, L. Zhang, Y. Yoon, P. K. Weber, H. Wang, J. Guo, H. Dai, *Science*, 2009, **324**, 768-771.

¹⁷ Z. Yang, Z. Yao, G. Li, G. Fang, H. Nie, Z. Liu, X. Zhou, X. a. Chen, S. Huang, *ACS Nano*, 2011, **6**, 205-211.

¹⁸ G. Giovannetti, P. A. Khomyakov, G. Brocks, V. M. Karpan, J. van den Brink, P. J. Kelly, *Phys. Rev. Lett.*, 2008, **101**, 026803.

(Ecuación 4.1)



La reacción entre hidrosilanos y aminas ha sido descrita en la bibliografía que puede llevarse a cabo mediante el empleo de catalizadores homogéneos, principalmente complejos de Pd.^{18,19,20} Reacciones similares de acoplamiento oxidativo de hidrosilanos y alcoholes empleando catalizadores heterogéneos han sido descritas recientemente.²¹ Específicamente, NPs de Au soportadas han mostrado una elevada eficiencia como catalizadores heterogéneos de la reacción entre hidrosilanos y alcoholes para dar lugar a la formación del correspondiente siloxano²². Teniendo en cuenta estos precedentes, el acoplamiento de hidrosilanos y aminas podría ser igualmente promovido por NPs metálicas soportadas sobre G, siendo una elección evidente el empleo de NPs de Pd al considerar la actividad catalítica conocida de complejos metálicos de Pd para llevar a cabo esta reacción.^{19,20} El interés comercial de los silazanos que se formarían a partir de este acoplamiento deriva de la aplicación de este tipo de moléculas orgánicas como agentes de sililación así como su empleo en recubrimiento de superficies.^{23,24,25,26}

¹⁹ J. A. Reichl, D. H. Berry, *Adv. Organomet. Chem.*, 1999, **43**, 197-265.

²⁰ L. H. Sommer, J. D. Citron, *J. Org. Chem.*, 1967, **32**, 2470-2472.

²¹ M. Stratakis, H. Garcia, *Chem. Rev.*, 2012, **112**, 4469-4506.

²² Jpn. Kokai Tokyo Koho, 2014, JP 2014047211 A 20140317.

²³ A. Iida, A. Horii, T. Misaki, Y. Tanabe, *Synthesis*, 2005, **2005**, 2677-2682.

²⁴ C. A. Roth, *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.*, 1972, **11**, 134-139.

²⁵ Y. Tanabe, T. Misaki, M. Kurihara, A. Iida, Y. Nishij, *Chem. Commun.*, 2002, 1628-1629.

²⁶ Y. Tanabe, M. Murakami, K. Kitaichi, Y. Yoshida, *Tetrahedron Lett.*, 1994, **35**, 8409-8412.

4.2. Resultados y discusión.

4.2.1. SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE LOS CATALIZADORES EMPLEADOS.

Para el estudio llevado a cabo en el presente capítulo se prepararon una serie de materiales grafénicos diferentes, los cuales se emplearon como soportes de NPs metálicas. Estos materiales se obtuvieron mediante pirólisis bajo atmosfera inerte de alginato o quitosano convenientemente modificados o no con ácido bórico.^{27,28,29} Los residuos carbonosos resultantes de la pirólisis pueden ser exfoliados sin la necesidad de una oxidación química adicional, consiguiéndose suspensiones de una única o varias capas de G en diferentes disolventes. Estos materiales grafénicos se usaron como soporte de NPs metálicas, las cuales fueron a su vez preparadas por el método de reducción del *poliol*, donde se emplea al etilenglicol como agente reductor.³⁰ El Esquema **4.1** ilustra el proceso seguido en la preparación de NPs metálicas soportadas sobre Gs.

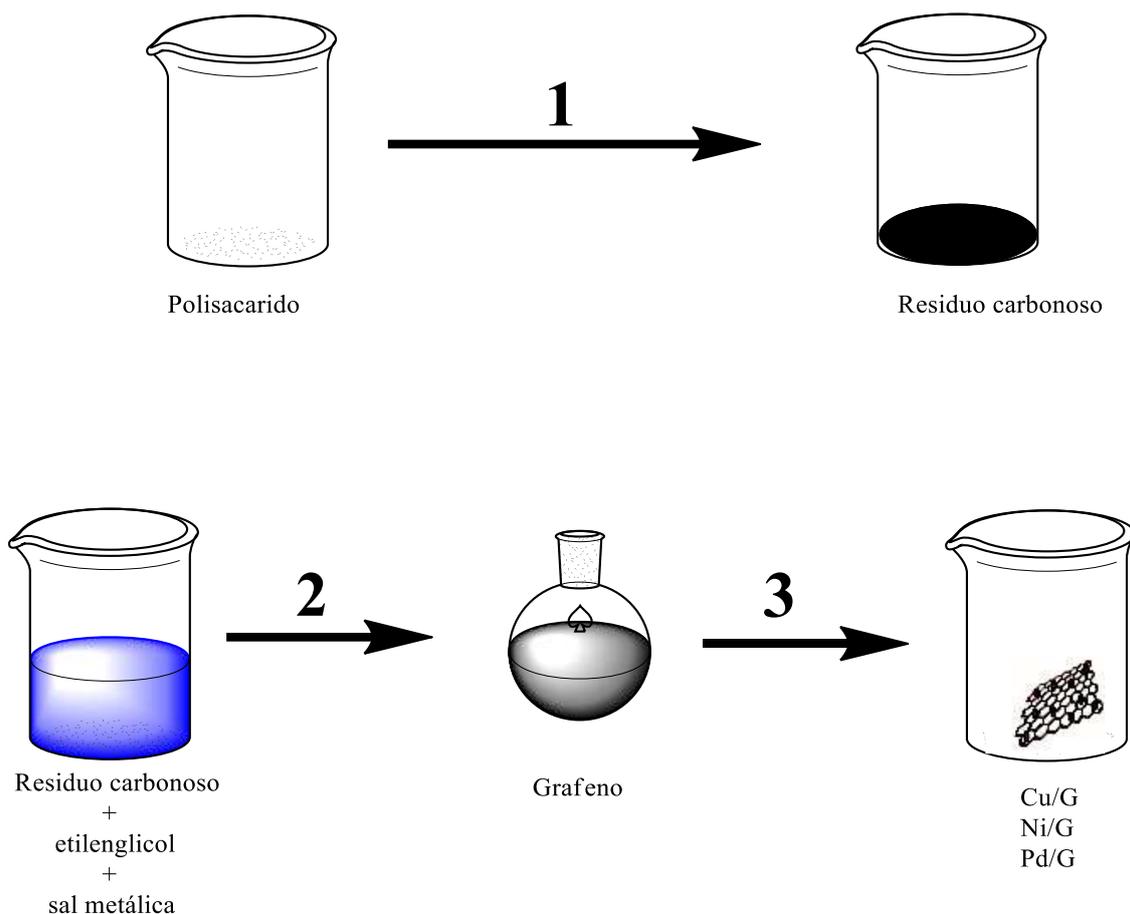
Específicamente, el contenido en agente dopante y la distribución del elemento dopante, en uno o varios sitios, se demostró mediante el empleo de análisis cuantitativo de XPS.²⁶ La morfología laminar y el ordenamiento hexagonal de los átomos de C se estableció mediante imágenes de HR-TEM junto con difracción de electrones en áreas seleccionadas. La Figura **4.1** presenta imágenes representativas de las muestras a fin de ilustrar la morfología de G y la distribución del tamaño de las NPs de Pd.

²⁷ A. Dhakshinamoorthy, A. Primo, P. Concepcion, M. Alvaro, H. Garcia, *Chem. Eur. J.*, 2013, **19**, 7547-7554.

²⁸ M. Latorre-Sánchez, A. Primo, H. García, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2013, **52**, 11813-11816.

²⁹ I. Lazareva, Y. Koval, M. Alam, S. Strömsdörfer, P. Müller, *Appl. Phys. Lett.*, 2007, **90**, 262108-262101/262108-262103.

³⁰ W. J. Ong, L. L. Tan, S. P. Chai, S. T. Yong, *Dalton Trans.*, 2015, **44**, 1249-1257



Esquema 4.1. Procedimiento de preparación de los materiales grafénicos estudiados en este capítulo. La preparación consiste en tres etapas: 1) Pirólisis a 900 °C bajo atmósfera de argón del polisacárido de partida, 2) sonicación de la mezcla del de reacción (residuo carbonoso más sal metálica) en etilenglicol durante 1 h. 3) reducción durante 24 h a reflujo de 120 °C de las sales metálicas.

Aunque las imágenes de microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (HR-TEM) revelaron la presencia de arrugas y presentan un contraste muy tenue, como cabría esperar para laminas monocapas en materiales grafénicos, esta técnica de microscopía no es considerada generalmente como concluyente respecto al número de capas de grafeno presente en una lámina de este material carboso. La configuración de monocapas, o de pocas capas, para los materiales de G suspendidos en un disolvente se determina más adecuadamente mediante medidas de microscopía de fuerza atómica (AFM), llevando a cabo la medición del

espesor de un número estadísticamente relevante de láminas de G. La Figura 4.1 presenta algunas imágenes seleccionadas tanto de HR-TEM como de AFM así como un histograma con la distribución del tamaño de NPs de Pd soportadas en las láminas.

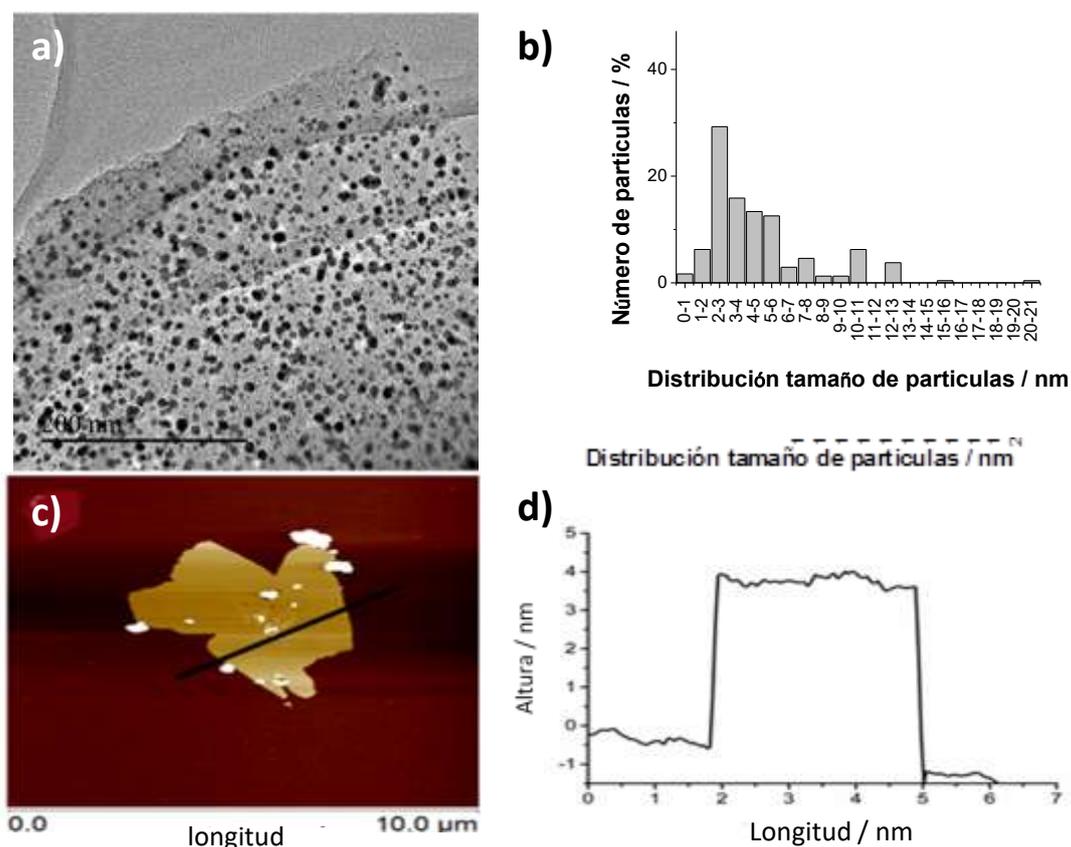


Figura 4.1. a) Imagen de HR-TEM para NPs de Pd soportadas sobre G donde se puede apreciar la homogeneidad del tamaño de partículas así como de su dispersión sobre toda la muestra. b) Histograma correspondiente a la distribución en el tamaño de partículas de Pd. c) Imagen de AFM de una lámina exfoliada de G y d) espesor de la lámina de grafeno mostrada en el panel c a lo largo de la línea indicada. La altura medida corresponde a una partícula de unas 11 capas de G de espesor.

La Figura 4.2 muestra una imagen de alta resolución de las NPs de Pd en la que se puede medir el espaciado cristalino esperado de 0.27 nm correspondiente a las caras (111) del Pd que pueden ser observadas claramente, así como diferentes orientaciones de otros planos

crystallográficos y la existencia de dominios nanométricos. El análisis de un número estadístico de estas NPs de Pd indicó que dichas NPs metálicas no presentan una cara preferente. Esta misma Figura 4.2 proporciona el modelo de difracción de electrones de un área seleccionada para las NPs de Pd.

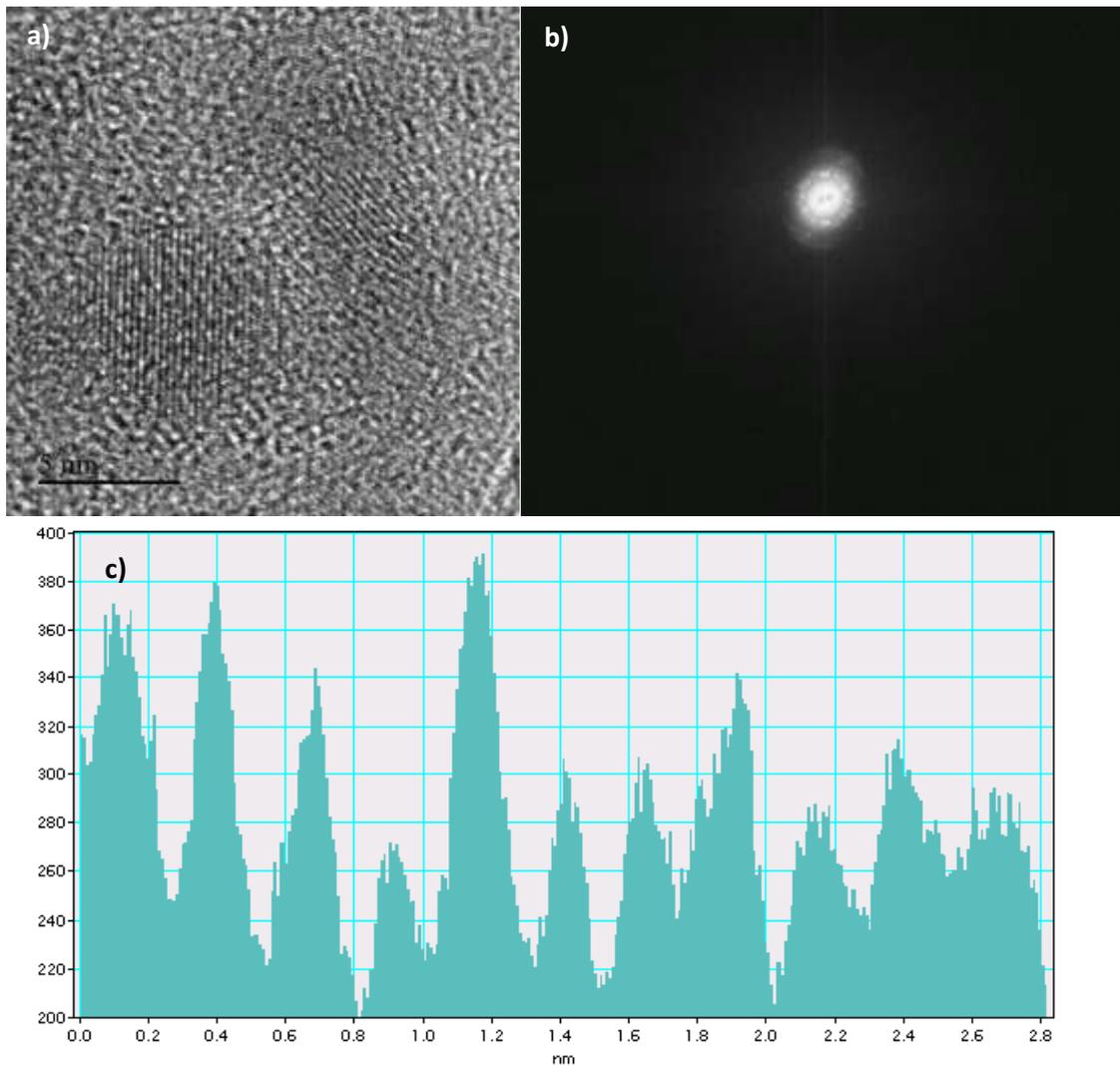


Figura 4.2. a) Imagen de HR-TEM de una NP de Pd soportada sobre G donde se observa la presencia de los planos apilados, siendo posible medir la distancia entre planos. b) Difracción de electrones para un área seleccionada llevada a cabo sobre la NP de Pd mostrada en el panel a, donde se evidencia su cristalinidad. c) Distancia interplanar medida para la NP de Pd mostrada en el panel a.

La estructura de G así como la presencia de defectos fue establecida inequívocamente mediante espectroscopia Raman. En esta técnica se observaron los picos de vibración característicos de láminas de grafeno ideal (G) y el asociado con defectos (D) que aparecen en torno a 1600 y 1350 cm^{-1} , respectivamente. De acuerdo con la morfología predominante de monocapa del material G suspendido, se observó la presencia de una banda débil alrededor de 2690 cm^{-1} correspondiente a la banda 2D. Es posible obtener una estimación cuantitativa de la importancia relativa de los defectos para muestras de G que se obtiene a partir de la relación de la intensidad relativa de la banda G frente a la banda D en el espectro de Raman.^{31,32,33,34} Se llevó a cabo la medición de I_D/I_G obteniéndose un valor de 0.84, lo cual es mucho menor que aquellos típicamente descritos en la literatura para muestras de G obtenidas mediante la reducción de GO (aproximadamente 1.4).^{35,36} Ello indicaría que las muestras de Gs empleada en el presente capítulo poseen una densidad de defectos más baja que las que muestras de rGO empleadas habitualmente como soportes de NPs metálicas. El área superficial de G suspendido en una disolución acuosa se determinó mediante el método de la valoración con azul de metileno (MB).^{37,38} En estas medidas, la cantidad de MB adsorbida sobre G se determina controlando la intensidad de la banda de absorción en el visible para este colorante (alrededor de 620 nm) observándose una disminución en la señal como consecuencia de la formación del complejo MB-G. El área

³¹ T. Kuila, S. Bose, A. K. Mishra, P. Khanra, N. H. Kim, J. H. Lee, *Prog. Mater. Sci.*, 2012, **57**, 1061-1105.

³² C. Soldano, A. Mahmood, E. Dujardin, *Carbon*, 2010, **48**, 2127-2150.

³³ H. Wang, T. Maiyalagan and X. Wang, *ACS Catal.*, 2012, **2**, 781-794.

³⁴ Y. Zhu, S. Murali, W. Cai, X. Li, J. W. Suk, J. R. Potts, R. S. Ruoff, *Advan. Mater.*, 2010, **22**, 3906-3924.

³⁵ M. Boutchich, A. Jaffrac, D. Alamarguy, J. Alvarez, A. Barras, Y. Tanizawa, R. Tero, H. Okada, T. V. Thu, J. P. Kleider, A. Sandhu, *J. Phys.: Conf. Ser.*, 2013, **433**, 012001.

³⁶ S. Villar-Rodil, J.I. Paredes, A. Martinez-Alonso, J. M. D. Tascon, *J. Mater. Chem.*, 2009, **19**, 3591-3593.

³⁷ P. Montes-Navajas, N. G. Asenjo, R. Santamaría, R. Menéndez, A. Corma, H. García, *Langmuir*, 2013, **29**, 13443-13448.

³⁸ J. F. Blandez, A. Primo, A. M. Asiri, M. Álvaro, H. García, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2014, **53**, 12581-12586.

superficial específica estimada fue de $1550 \text{ m}^2 \times \text{g}^{-1}$, este valor se encuentra en la parte inferior del rango correspondiente al área máxima teórica para un material ideal de G completamente exfoliado.⁸ De esta manera todos los datos de caracterización disponibles para los materiales Gs empleados en el presente estudio están de acuerdo con los descritos en la literatura que han sido establecidos para la formación, según el procedimiento aquí descrito, de G y Gs dopado con N y B.^{27,28,29}

4.2.2. OPTIMIZACIÓN DE LAS CONDICIONES DE REACCIÓN.

En una primera etapa, dentro de los estudios de este capítulo, se llevó a cabo el acoplamiento deshidrogenante entre dimetilfenilsilano (**11.a**) y morfolina (**12.a**). Se eligió dicha reacción como reacción modelo a fin de evaluar la actividad catalítica de diferentes materiales y optimizar las condiciones de reacción. Se llevaron a cabo estudios en condiciones anaerobias sobre la influencia de la temperatura en el rango de 80 a 120 °C así como la naturaleza del disolvente y de la naturaleza del soporte de las NPs empleado.

La Tabla **4.1** resume los principales resultados obtenidos en estos ensayos preliminares. Las láminas G en ausencia de NPs metálicas (Tabla **4.1**, entrada 11) catalizan exclusivamente la formación de disiloxano (**14.a**), el producto indeseado del acoplamiento, mientras que el rendimiento y selectividad hacia el producto deseado **13.a** es despreciable incluso tras tiempos de reacción mucho más prolongados que aquellos que los empleados posteriormente. Además, se estudió la actividad de NPs de Cu y NPs de Ni soportadas sobre G utilizando una relación molar metal/sustrato de 0.05 % a temperatura de 60 °C sin obtener en ningún caso el

acoplamiento deshidrogenante entre el hidrosilano y la amina. El empleo de Cu/G como catalizador a temperaturas altas (120 °C) y tiempos de reacción largos (24 h) genera una conversión de dimetilfenilsilano (**11.a**) notable (Tabla 4.1 entrada 9), sin embargo, a pesar de la alta conversión del compuesto **11.a** sólo se detectaron trazas del producto silazano **13.a** deseado. Este resultado negativo contrasta con la actividad catalítica que se describirá posteriormente en los capítulos 6 y 7 para catalizadores similares de Cu/G en el acoplamiento deshidrogenante de hidrosilanos con alcoholes primarios para llevar a cabo la formación de alcoxisilanos.

Tabla 4.1. Resultados obtenidos para el acoplamiento deshidrogenante entre dimetilfenilsilano (11.a) y morfolina (12.a) en presencia de diferentes catalizadores grafénicos con o sin NPs metálicas soportadas.^[a]

Entrada	Catalizador	T (°C)	t (h)	Conversión ^b (%)	Selectividad hacia 13.a ^b (%)
1	G	60	24	20	0
2	Cu/G	60	24	22	0
3	Cu/(N)G	60	24	7	0
4	Cu/(B)G	60	24	17	0
5	Cu/D	60	24	30	0
6	Ni/G	60	24	6	0
7	Pd/G	60	3	70	67
8	-----	120	24	0	0
9	Cu/G	120	24	67	2
10	Pd/G	120	0.5	99	89
11	G	120	48	47	12
12	Pd/NH ₂ G	120	3	99	74

[a] Condiciones de reacción: **11.a** (5 mmol), **12.a** (10 mmol), catalizador (0.05 % mol), atmósfera de argón. [b] Conversión y selectividad determinada mediante GC empleando dodecano como patrón interno.

Aparentemente las diferentes propiedades de alcoholes y aminas con respecto a la nucleofilicidad de los heteroátomos, así como la acidez de los hidrógenos enlazados al grupo funcional en aminas o alcoholes, son los responsables de esta diferencia notable en el comportamiento catalítico de Cu/G en estas.

En contraste con la actividad del Cu y del Ni, los catalizadores que presentan NPs de Pd depositadas sobre G exhibieron una actividad notable promoviendo el acoplamiento Si-N con una alta selectividad, formándose el producto **13.a** y consiguiendo una alta conversión del sustrato **11.a**. Para las mismas cargas de metal se pudo comprobar como el empleo de NPs de Pd soportadas sobre G resultan ser la mejor elección para promover el acoplamiento deshidrogenativo Si-N (Tabla **4.1**, entrada 10). Como era de esperar, la temperatura de reacción juega una influencia notable en la conversión del sustrato, así como en la selectividad hacia el producto deseado experimentando ambas, un aumento con la temperatura en el rango entre 80 y 120 °C (ver Tabla **4.2**, entradas 1,2,3).

Esta influencia de la temperatura en la velocidad de reacción inicial (5 min) permitió determinar la energía de activación (E_a) del proceso a partir de la pendiente del gráfico de Arrhenius representando el logaritmo de K frente $1/T$ (Figura **4.3**).

El valor de la E_a fue estimado a partir de la pendiente del gráfico de Arrhenius siendo dicho valor de $22.9 \text{ KJ} \times \text{mol}^{-1}$. Se trata de un valor bajo, pero, se encuentra en el rango de los valores de E_a que se comentarán para el acoplamiento deshidrogenante reductivo entre aldehídos e hidrosilanos catalizados por NPs de Ni (Capítulo 5), y de hidrosilanos y alcoholes catalizados por NPs de Cu (ver Capítulo 6). De la Figura **4.3** se puede extraer

que una temperatura de reacción adecuada para llevar a cabo el acoplamiento en las condiciones ya ensayadas es de 120 °C. A dicha temperatura y empleando una relación molar Pd/sustrato de 0.05 % mol, se consiguió la conversión completa en 0.5 h (ver Tabla 4.1, entrada 10).

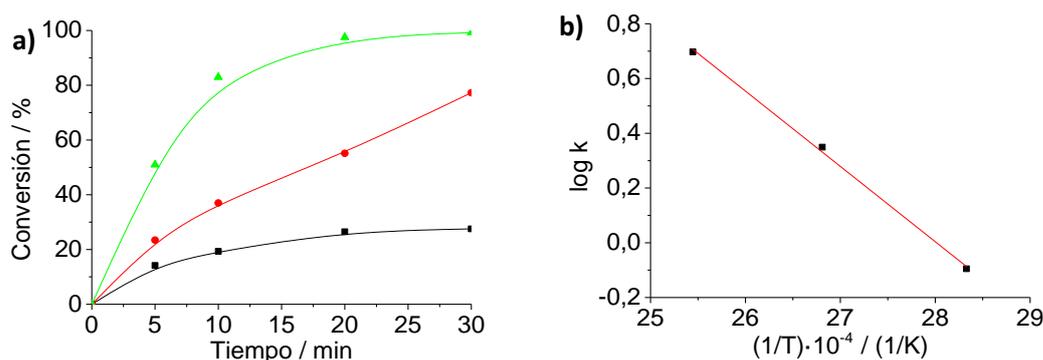


Figura 4.3. a) Perfil temporal para formación del producto a 80 °C (■), 100 °C (●) y 120 °C. **b)** Representación del logaritmo de la constante de velocidad de la reacción frente a la inversa de la temperatura absoluta para la reacción de acoplamiento deshidrogenante entre dimetilfenilsilano (**11.a**) y morfolina (**12.a**). Condiciones de reacción: Relación **11.a/12.a** 1:2, Pd/G (0.05 % mol), atmósfera de argón.

Con respecto a la influencia de los co-solventes se observó que la presencia de 1,4-dioxano o tolueno era altamente desfavorable para la actividad catalítica del material (Tabla 4.2, entradas 4 y 5) la cual desaparece completamente cuando cualquiera de estos dos disolvente está presente. Por consiguiente, las reacciones se llevaron a cabo en ausencia de co-solventes, empleando exclusivamente la amina como medio que en la citada reacción actúa como disolvente y reactivo. La relación molar amina/hidrosilano también fue optimizada. Inicialmente, se emplearon relaciones molares amina/hidrosilano de 2, al considerar que el exceso de amina jugaría el papel de disolvente. Además, relaciones molares amina/hidrosilano de 1:1 (Tabla 4.2 entrada 6) y 1:2 (Tabla 4.2 entrada 7)

fueron también evaluadas. Una disminución en el valor de relación molar de amina con respecto al hidrosilanos da lugar a una disminución en el rendimiento del producto de acoplamiento Si-N.

Se llevó a cabo un experimento adicional a 120 °C en ausencia de co-solvente y una relación molar de los sustratos trietilsilano (**11.b**) y morfolina de 1:2 pero usando una cantidad de Pd/G 10 veces inferior (relación molar Pd/**11.b** de 0.003%). En estas condiciones se logró una conversión completa del sustrato **11.b** con una alta selectividad hacia el silazano correspondiente **13.d** alcanzándose un valor de turnover number (TON, moléculas de producto por átomos de Pd presente en el catalizador) de 33300, aunque para ello se requirieron tiempos de reacción considerablemente más largos (24 h).

Tabla 4.2. Optimización de las condiciones de reacción para el acoplamiento deshidrogenante entre 11.a y 12.a empleando Pd/G como catalizador.^[a]

Entrada	Disolvente	11.a (mmol)	12.a (mmol)	T (°C)	t (h)	Conv. ^b (%)	Selec. 13.a ^b (%)
1	---	1	2	80	0.5	28	0
2	---	1	2	100	0.5	77	7
3	---	1	2	120	0.5	99	89
4	1,4-Dioxano	1	2	120	24	0	0
5	Tolueno	1	2	120	24	0	0
6	---	1	1	120	0.5	99	70
7	---	2	1	120	0.5	75	43

[a] Condiciones de reacción: Catalizador Pd/G (0.05 mol %), atmósfera de argón. [b] Conversión y selectividad determinada mediante GC empleando dodecano como patrón interno.

En las condiciones óptimas para la reacción modelo, (Tabla **4.2**, entrada 3, 120 °C, no co-solvente, relación molar amina/hidrosilano de 2) se comparó la actividad catalítica de Pd/G con la de otros materiales donde las NPs de Pd se encuentran soportadas tanto sobre grafenos dopados, como sobre otros sustratos de carbono. Los resultados obtenidos en estas condiciones se presentan en la Tabla **4.3**.

4.2.3. INFLUENCIA DEL SOPORTE

Por un lado se estudió el empleo como soporte de las NPs de Pd, Gs dopados con heteroátomos. La presencia de átomos de N en la red de G supuso una disminución tanto en la conversión como de la selectividad hacia el producto deseado **13.a** (Tabla **4.3**, entrada 2). Por su parte el empleo de soportes G dopados con B no resultó en ninguna mejora en conversión y selectividad de la reacción en comparación con el empleo de un soporte de G sin dopar (Tabla **4.3**, entrada 3).

De igual forma, en el presente capítulo, se llevó a cabo el estudio de la actividad catalítica que presentan las NPs de Pd soportadas en otras formas alotrópicas del carbono. Se estudió la actividad catalítica de NPs de Pd soportadas en nanotubos de carbono de pared múltiple (MWCNTs) y nanopartículas de diamante reducidas (DH). La muestra de MWCNT presenta muchas similitudes con la estructura de G. La principal diferencia entre G y MWCNTs debería derivar de la curvatura de la pared de G que forma el nanotubo. Como era de esperar, la actividad catalítica obtenida usando Pd/MWCNTs fue muy similar a la encontrada para Pd/G (Tabla **4.3**, entrada 5). En contraste el empleo de DH como soporte ofrece una superficie inerte a las NPs de Pd, debido a la falta de reactividad química y

a la presencia de grupos funcionales sobre la superficie del diamante. En este caso, la conversión de **11.a** fue similar a la alcanzada con Pd/G pero la selectividad al producto deseado fue bastante inferior (Tabla **4.3**, entrada 6). Este estudio sobre la naturaleza del soporte incluyó un ensayo empleando carbonos activos (AC) como soporte para las NPs, que son los materiales favoritos empleados como soportes de NPs metálicas. Ello es debido a la elevada área superficial específica y a la alta capacidad de adsorción que presentan muchos de los AC. Los datos catalíticos indicaron que las NPs de Pd soportadas sobre AC también exhiben una buena actividad (Tabla **4.3**, entrada 4), aunque se alcanza un rendimiento menor que el logrado con Pd/G. Este estudio comparativo demuestra las ventajas de G como soporte de NPs de Pd para promover el acoplamiento deshidrogenante con respecto a otros soportes de carbono. En la literatura química existen precedentes donde también se ha encontrado una mayor eficiencia para NPs metálicas soportadas sobre G comparadas con las de otros materiales de carbono relacionados.^{37,39}

Esta mayor actividad y mejor comportamiento de G como soporte ha sido atribuida a la combinación de tres factores. Por un lado el gran área superficial de G, unida a la fuerte interacción entre las NPs metálicas y la lámina de G que puede alterar la densidad electrónica de los átomos metálicos en la interfase NPs metálica-G y por último, la presencia de un orbital π extendido en G favorece la adsorción de substratos y reactivos en las proximidades de las NPs metálicas ejerciendo un efecto de concentración de reactivos en torno al catalizador^{38,40}. Los mismos efectos

³⁹ S. Guo, S. Zhang and S. Sun, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2013, **52**, 8526-8544.

⁴⁰ A. Mondal, A. Sinha, A. Saha, N. R. Jana, *Chem. Asian, J.*, 2012, **7**, 2931–2936.

podrían también operar en el presente caso, determinando una mayor actividad de las NPs de Pd cuando estas se encuentran soportadas sobre G.

Tabla 4.3. Actividad catalítica de NPs de Pd soportadas sobre diferentes materiales carbonosos^{a1}

Entrada	Catalizador ^b	T (°C)	t (h)	Conversión ^c (%)	Selectividad hacia 3a ^c (%)
1	Pd/G	120	0.5	99	89
2	Pd/(N)G	120	0.5	84	74
3	Pd/(B)G	120	0.5	96	87
4	Pd/AC	120	0.5	99	81
5	Pd/MWCNTs	120	0.5	99	84
6	Pd/DH	120	0.5	92	63

[a] Condiciones de reacción: **11.a** (5 mmol), **12.a** (10 mmol), catalizador (0.05 mol %), atmósfera de argón. [b] MWCNTs: nanotubos de carbono de pared multicapa, DH: nanopartículas de diamante reducidas mediante tratamiento con hidrógeno. [c] Conversión y selectividad determinada mediante GC empleando dodecano como patrón interno.

4.2.4. ESTABILIDADE DEL CATALIZADOR Pd/G.

La estabilidad del sistema Pd/G como catalizador se estudió llevando a cabo una serie de ensayos que comprendían 4 usos consecutivos de la misma muestra de Pd/G. Dicha estabilidad se determina mediante la representación gráfica de los perfiles de conversión frente a tiempo para cada una de los reusos. Tras cada reacción, el catalizador se recuperó por filtración, seguidamente el catalizador recuperado es lavado con hexano, y se seca en condiciones ambientales. La muestra obtenida se emplea como catalizador en una reacción consecutiva. Además, el contenido de Pd de las fases líquidas obtenidas tras las filtraciones del catalizador fue determinado por análisis de ICP-OES a fin de establecer el grado de lixiviado de Pd desde

el material Pd/G a la fase líquida. Los resultados se muestran en la Figura 4.4. Se observa una disminución gradual de actividad con los reusos, especialmente entre el segundo y el tercer uso del catalizador. El análisis del contenido de Pd en la fase líquida indica que solo el 0.12 % del Pd inicial es lixiviado desde G a la fase líquida y que, por tanto, la muestra Pd/G tras cuatro usos consecutivos todavía mantiene más del 99 % del contenido de Pd existente inicialmente. Estos datos analíticos indican que la pérdida de Pd no puede ser la causa de la desactivación del catalizador que se observa en la Figura 4.4. De igual forma, el porcentaje despreciable de lixiviado de Pd está de acuerdo con la existencia de una fuerte interacción interfacial Pd NPs-G.

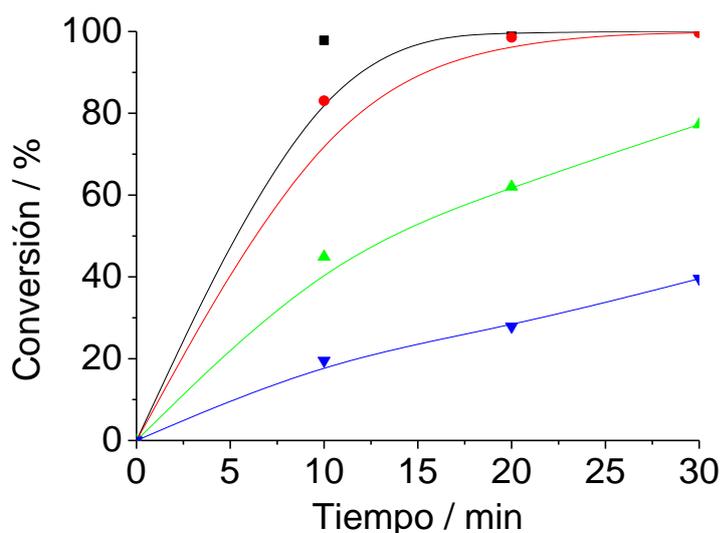


Figura 4.4. Conversión del compuesto **11.a** frente al tiempo en los ensayos de estabilidad del. Condiciones de reacción: Relación **11.a/12.a** 1:2, Pd/G (0.05 mol %), atmósfera de argón, temperatura 120 °C. Leyenda: Primer uso (—■), segundo uso (—●), tercer uso (—▲) y cuarto uso (—▼).

Se realizó igualmente, el test de *filtración en caliente*. Este ensayo consiste en comenzar la reacción en presencia del catalizador y posteriormente se procede a su eliminación mediante filtración mientras la

suspensión todavía se encuentra a la temperatura de reacción y cuando la conversión del sustrato de partida se encuentra en torno al 30 % del reactivo inicial (5 min). Como puede verse en la Figura 4.5, la reacción se detiene completamente cuando el Pd/G es separado de la mezcla de reacción en caliente, lo cual indica que no existe una contribución significativa a la conversión por parte de la pequeña cantidad de Pd lixiviado que se ha disuelto en la fase líquida. Así mismo, estos resultados están de acuerdo con la pequeña proporción de lixiviado de Pd que ha sido determinada mediante métodos analíticos y que parece ser despreciable.

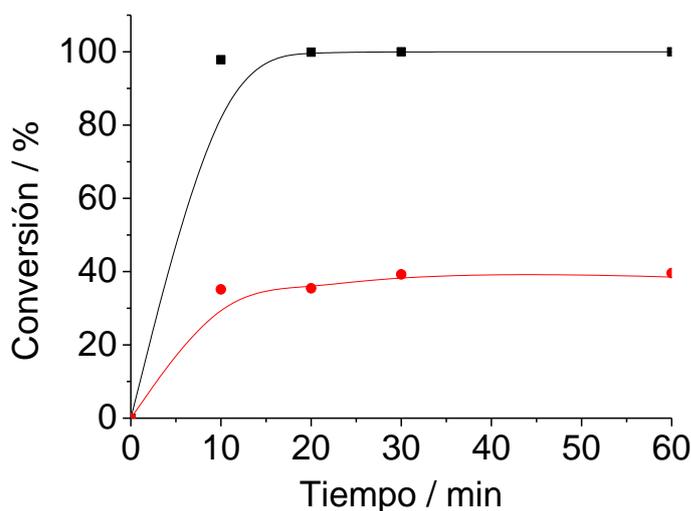


Figura 4.5. Conversión del compuesto **11.a** frente al tiempo para el experimento dos experimentos idénticos en uno de los cuales (—●—) se filtra el catalizador en caliente a los 5 min de reacción. Condiciones de reacción: Relación **11.a/12.a** 1:2, Pd/G (0.05 mol %), atmósfera de argón, temperatura 120 °C. Leyenda: Reacción con catalizador (—■—) presente durante toda la reacción, reacción cuando se filtra el catalizador tras 5 min (—●—).

Tras cuatro usos consecutivos, la muestra Pd/G se caracterizó por HR-TEM. La Figura 4.6 muestra imágenes representativas de estas muestras Pd/G después de su reuso, así como el histograma correspondiente a la distribución del tamaño de las NPs de Pd. El análisis estadístico de la distribución del tamaño de partículas indica que tras los reusos de Pd/G el

tamaño de las NPs de Pd se encuentra entre 3-7 nm. Sin embargo, estas imágenes también revelaron la formación de algunas partículas de Pd de mayor tamaño que se forman durante el curso de la reacción.

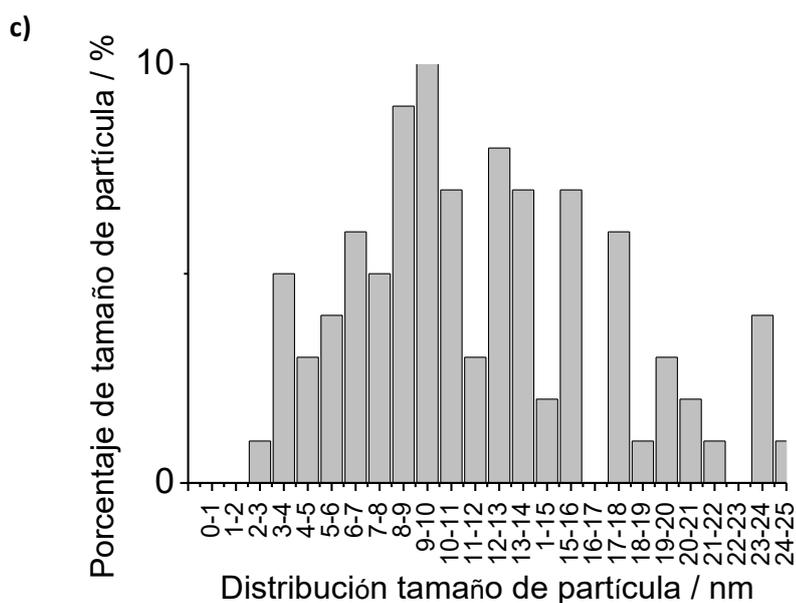
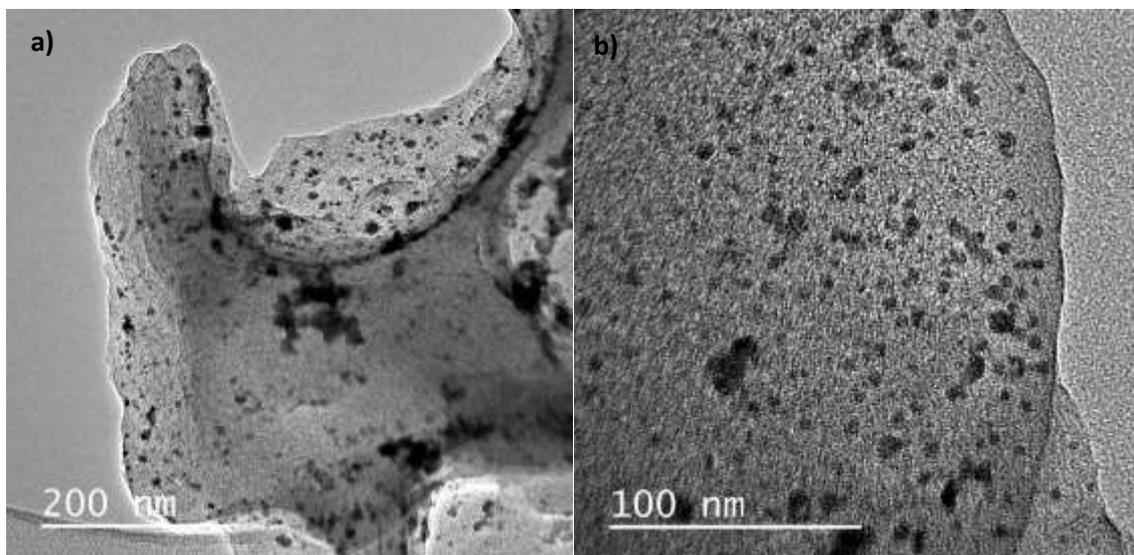


Figura 4.6. Imágenes significativas de HR-TEM para las muestras de Pd/G después de cuatro usos como catalizador en la reacción de acoplamiento entre el silano **11.a** y la morfolina **12.a**. **c)** Histograma de la distribución del tamaño para NPs de Pd donde destaca la presencia de NPs de un tamaño algo mayor, hasta 24 nm.

La aparición de NPs de Pd de gran tamaño (24 nm) se observó en el catalizador casi completamente desactivado, lo que indicaría que el

aumento en el tamaño de partícula es probablemente una de las causas que contribuyen a la desactivación de Pd/G. Además, en algunas áreas no se observó la morfología en lámina 2D esperada para G apareciendo en estas zonas estructuras 3D de las láminas de G debido a corrugación de las mismas. Este cambio en la morfología de G de 2D a 3D debe conducir igualmente a una desactivación del catalizador debido a la disminución de área superficial de las láminas de G y a una menor dispersabilidad del material que sedimenta en el medio de reacción.

En vista a la desactivación sufrida por el Pd/G como catalizador y a la observación de una cierta aglomeración de las NPs de Pd, conviene ser cauteloso a la hora de interpretar los resultados obtenidos en el ensayo de *filtración en caliente*.⁴¹ Estudios en este campo han demostrado de forma convincente que cantidades ínfimas de NPs de Pd que puedan lixiviar del sólido a la disolución durante el transcurso de la reacción pueden ser responsables de un gran porcentaje de la conversión observada.⁴¹ Este Pd lixiviado a la temperatura de reacción se redepositaría inmediatamente sobre el soporte, principalmente como una forma inactiva y de “descanso” del Pd con tan sólo un ligero enfriamiento del medio de reacción que es inevitable en el proceso de filtración en caliente.⁴¹ Esta movilización de especies de Pd migrando a la disolución y redepositándose en el soporte sería la responsable del crecimiento del tamaño promedio de las partículas observado en las imágenes de HR-TEM, así como, de la desactivación gradual del catalizador que se aprecia en los experimentos de reusos. En este contexto, conviene recordar que cantidades de Pd en el rango de ppm

⁴¹ N. T. S. Phan, M. Van Der Sluys, C. W. Jones, *Adv. Synth. Catal.*, 2006, **348**, 609–679.

en disolución durante la catálisis de formación de enlaces C-C y C-heteroátomos son las consideradas como catalíticamente activas.⁴¹

En un intento por desarrollar un catalizador soportado en G que presente una mayor reusabilidad, se pensó en cómo la presencia de grupos amino sobre G podría aumentar la afinidad de las NPs de Pd por G. Esta mayor afinidad podría eventualmente conducir a un catalizador basado en G modificado que fuera reusable. Para confirmar o descartar esta posibilidad se trató una muestra de GO con una disolución acuosa de NH_3 a $60\text{ }^\circ\text{C}$, a fin de producir una muestra de G aminado ($\text{NH}_2\text{-G}$). El análisis químico elemental de combustión determinó que el contenido de nitrógeno de este catalizador era del 8.1 %. La deposición de NPs de Pd sobre $\text{NH}_2\text{-G}$ dio lugar a una muestra que también presentaba una actividad catalítica notable para promover el acoplamiento Si-N, aunque esta actividad fue menor que la que presenta el material fresco Pd/G (Tabla 4.1, comparar entradas 10 y 12). Sin embargo, a pesar de la presencia de grupos amino sobre G, el reuso de Pd/ $(\text{NH}_2\text{-G})$ también permitió observar una desactivación de la muestra en un grado significativo, disminuyendo la conversión a las 3 h del 99 al 68 % (ver Figura 4.7). Por consiguiente, a la vista de que no se consiguió una mayor estabilidad del catalizador por introducción de grupos amino la actividad catalítica de Pd/ $\text{NH}_2\text{-G}$ no fue explorada con mayor detalle.

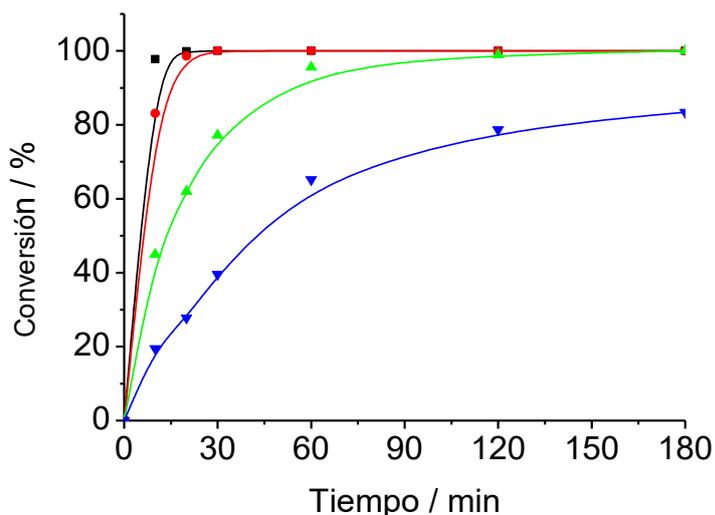


Figura 4.7. Perfil de la conversión temporal del compuesto **11.a** para las muestras de Pd/G y Pd/NH₂-G. Condiciones de reacción: Relación **11.a/12.a** 1:2, Pd/G (0.05 mol %), atmósfera de argón, temperatura 120 °C. Leyenda: Primer uso de Pd/G (—■—), segundo uso de Pd/G (—●—), primer uso del Pd/NH₂-G (—▲—) y segundo uso del Pd/NH₂-G (—▼—).

4.2.5. GENERALIDAD DEL PROCESO CATALÍTICO.

El rango de sustratos que son capaces de reaccionar en el acoplamiento de hidrosilanos y aminas se extendió a otros sustratos utilizando Pd/G como catalizador. Así, se comprobó la actividad catalítica tanto de monos y de dihidrosilanos aromáticos y alifáticos tanto con aminas alifáticas primarias y secundarias como con anilina y acetamida. Los resultados obtenidos se muestran en la Tabla **4.4**. Como puede verse en dicha Tabla se obtuvieron altas conversiones respecto al hidrosilano en todos los casos, con valores de selectividad hacia el silazano esperado entre buenos y elevados.

Tabla 4.4. Resultados del acoplamiento deshidrogenante de diferentes hidrosilanos y aminas catalizada por Pd/G.^[a]

Entrada	Silano (11)	Amina (12)	t (h)	T (°C)	Producto (13)	Conv. ^c (%)	Selec. ^c (%)
1			0.25	120		94	87
2			7	50		99	80
3			0.25	120		99	70
4			0.25	120		97	92
5			7	50		87	99
6			0.25	120		96	82
7			20	120		99	99
8 ^b			0.5	120		80 ^d	62 ^d

[a] Condiciones de reacción: Hidrosilano (5 mmol), amina (10 mmol), Pd/G (0.05 mol %), atmósfera de argón. [b] Hidrosilano (10 mmol), amina (5 mmol), Pd/G (0.05 mol %), atmósfera de argón. [c] Conversión y selectividad determinada mediante GC empleando dodecano como patrón interno. [d] Conversión y selectividad determinada mediante espectroscopia ¹H RMN.

Debido al bajo punto de ebullición que presenta la propilamina (**12.b**), cuando se realizaron las reacciones de acoplamiento con esta amina la temperatura empleada fue de 50 °C, lo que hizo necesario tiempos de reacción mucho más largos (Tabla **4.4**, entradas 2 y 5). De esta forma se consiguieron altas conversiones de (**11.a**) y selectividades al correspondiente silazano. El difenilsilano (**11.c**) también sufre acoplamiento con **12.b**, obteniéndose el producto del doble acoplamiento con rendimientos muy elevados cuando la reacción se llevó a cabo a 120 °C y bajo presurización del sistema. Cuando la anilina (**12.c**) es empleada como substrato también se observa el acoplamiento deshidrogenante por reacción tanto con **11.a** como con trietilsilano (**11.b**), dando lugar a los correspondientes N-fenilsilazanos **13.c** y **13.f**. Finalmente se llevó a cabo la reacción de acoplamiento empleando acetamida (**12.d**) con el hidrosilano **12.b** en las condiciones ensayadas. Siendo el producto de reacción el Bis-*O,N*-disilano (**4.3h**) que se formó con un rendimiento moderado cuando la reacción se lleva a cabo a 120 °C. Este resultado es especialmente interesante ya que tanto el bis-*O,N*-disilano **4.3h** así como los derivados relacionados son empleados como reactivos de sililación, siendo uno de sus principales aplicaciones la derivatización mediante sililación de grupos OH en azúcares.⁴²

4.3 Conclusiones.

En el presente capítulo se ha mostrado que las NPs de Pd soportadas sobre Gs, ya sean sin dopar o conteniendo heteroátomos, son catalizadores adecuados para promover el acoplamiento deshidrogenante de

⁴² S. Navalon, M. Alvaro, I. Alcaina, H. Garcia, *Appl. Geochem.*, 2010, **25**, 1632–1643.

hidrosilanos y aminas primarias o secundarias con altas conversiones y selectividades a los correspondientes mono y disilazanos. Esta reacción de acoplamiento tiene lugar incluso para aminas poco nucleofílicas como anilina y acetamida.

En contraste, catalizadores análogos a base Cu NPs y Ni NPs no son capaces de catalizar la misma reacción.

El uso de G como soporte es ventajoso con respecto a otros soportes basados en carbono incluyendo AC, MWCNTs y DH.

Pd/G sufre una desactivación gradual con el uso, siendo la causa más probable de esta desactivación la aglomeración de las NPs de Pd y la agregación y corrugación de las láminas de G.

CAPÍTULO 5

CAPÍTULO 5. NANOPARTICULAS DE Ni SOPORTADAS EN GRAFENOS COMO CATALIZADORES PARA LA HIDROSILILACIÓN DE ALDEHIDOS.

5.1 Introducción.

Tal como se ha venido comentando el grafeno (G) y materiales relacionados son soportes adecuados de NPs metálicas debido a una combinación de factores entre los que se encuentran su alta área superficial específica, los orbitales π extendidos, la morfología 2D y la elevada dispersabilidad en fase líquida. De esta manera las nanopartículas (NPs) metálicas soportadas sobre estos materiales exhiben de forma general una actividad catalítica notable.^{1,2,3,4,5,6,7} En algunos casos se ha encontrado que la actividad de NPs metálicas soportadas en Gs es superior a la actividad de las mismas NPs metálicas sobre otros soportes, entre los que se incluyen diferentes tipos de formas nanométricas de carbono y óxidos metálicos de elevada área superficial.^{3,4,7,8} Por otro lado, el solapamiento entre los orbitales s y d del metal de transición con el orbital π extendido del G puede originar una modulación de la densidad electrónica de las NPs metálicas

¹ L. Greb, S. Tamke, J. Paradies, *Chem. Commun.*, 2014, **50**, 2318–2320.

² C.D.F. Konigs, M.F. Muller, N. Aiguabella, H.F.T. Klare, M. Oestreich, *Chem. Commun.*, 2013, 49, 1506–1508.

³ J.A. Zazo, J.A. Casas, A.F. Mohedano, J.J. Rodríguez, *Appl. Catal. B: Environ.*, 2006, 65, 261–268.

⁴ S. Ikeda, S. Ishino, T. Harada, N. Okamoto, T. Sakata, H. Mori, S. Kuwabata, T. Torimoto, M. Matsumura, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2006, **118**, 7221–7224.

⁵ P.V. Kamat, *J. Phys. Chem. Lett.*, 2010, 1, 520–527.

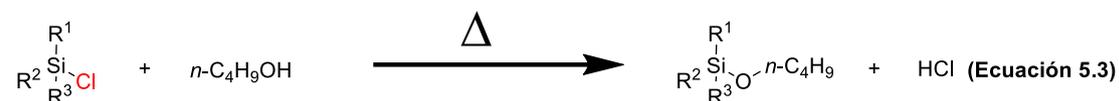
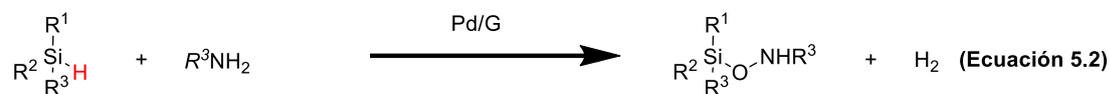
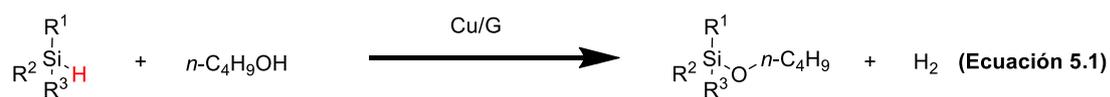
⁶ C. Xu, X. Wang, J. Zhu, *J. Phys. Chem. C*, 2008, **112**, 19841–19845.

⁷ L. Shang, T. Bian, B. Zhang, D. Zhang, L. Z. Wu, C.H. Tung, Y. Yin, T. Zhang, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2014, **53**, 250–254.

⁸ J. Sirijaraensreab, J. Limtrakul, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2015, **17**, 9706–9715.

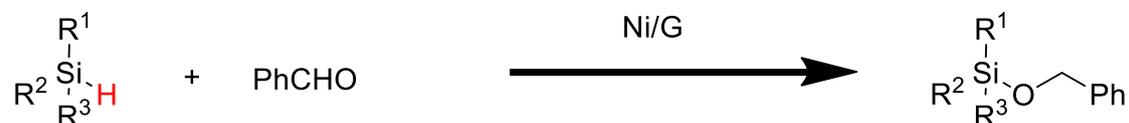
implicadas, además de generar una fuerte interacción metal-soporte. Esta interacción metal-soporte es necesaria para evitar el lixiviado y minimizar los cambios en la distribución del tamaño de las NPs. A todo ello hay que añadir la capacidad de adsorción de moléculas orgánicas en la superficie que permite que sustratos y reactivos se concentren cerca de las NPs metálicas activas, lo que contribuye a aumentar las velocidades de reacción.

En los capítulos siguientes describiremos que NPs de Cu soportadas en G son catalizadores altamente eficientes para promover el acoplamiento deshidrogenante de alcohol con hidrosilanos (Ecuación **5.1**), de forma análoga a como hemos descrito en el capítulo anterior que el sistema Pd/G es un catalizador adecuado para promover el acoplamiento deshidrogenante entre hidrosilanos y aminas. (Ecuación **5.2**). Estas reacciones presentan la ventaja sobre la silylación convencional (Ecuación **5.3**) de sustituir el empleo de halosilanos aumentando la eficiencia atómica del proceso y minimizando de esta manera la formación de subproductos, en este caso se evita la formación de HX que son altamente corrosivos, sin merma de la eficiencia de la reacción. Aunque las NPs de Pd exhiben una actividad catalítica mayor que sus análogas de Cu para promover el acoplamiento oxidativo de silanos y alcoholes, el Cu como catalizador presenta ventajas en términos de coste y disponibilidad del recurso. Relacionada con la presente reacción, en el capítulo anterior se ha descrito el acoplamiento deshidrogenante de hidrosilanos y aminas (Ecuación **5.2**), siendo en este caso la reacción de acoplamiento únicamente catalizada por NPs de Pd.



Continuando con esta línea de investigación encaminada a mostrar el potencial que poseen los materiales grafénicos como soportes de NPs metálicas, en el presente capítulo se describirá que NPs de Ni soportadas sobre G son un catalizador adecuado para la adición de hidrosilanos a aldehídos aromáticos y alifáticos. Esta reacción corresponde a la Ecuación 5.4 y es similar a la adición de Strecker entre halosilanos y aldehídos aromáticos catalizada por ácidos diluidos. De esta forma con el catalizador Ni NPs soportado sobre G se prescinde tanto de ácidos diluidos empleados como catalizadores catalizadores, como de halosilanos como reactivos, disminuyendo la generación de subproductos y aumentando la eficiencia atómica del proceso.

(Ecuación 5.4)



5.2. Resultados y discusión.

5.2.1. SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE LOS CATALIZADORES EMPLEADOS.

Como soporte de las NPs metálicas y basándonos en precedentes relacionados para el acoplamiento deshidrogenante de hidrosilanos y aminas,^{9,10} se empleó inicialmente un G obtenido mediante la exfoliación con ultrasonidos del residuo carbonoso gráfico turbostrático resultante de la pirolisis de alginato. Además de muestras de este G que presenta defectos, se emplearon dos G adicionales dopados con boro [(B)G] y nitrógeno [(N)G] los cuales se obtuvieron mediante la pirólisis a 900 °C bajo atmósfera inerte del éster borónico del alginato [(B)G] y del quitosano [(N)G], seguido de exfoliación por ultrasonidos de los residuos del carbono gráfico resultantes en cada caso.^{11,12,13} A efectos de comparación, la lista de soportes incluye igualmente óxido de grafeno (GO) preparado a partir de grafito mediante la oxidación de Hummers seguida de exfoliación.¹⁴ La preparación y propiedades de todos estos Gs se encuentra bien documentada en la literatura y han sido previamente usados bien como catalizadores libres de metal (Capítulo 3) o como soportes de NPs metálicas (Capítulo 4).^{9,10,15,16,17}

Las muestras de Gs empleadas en el presente capítulo se caracterizaron por análisis químico elemental, microscopía de transmisión

⁹ J.F. Blandez, A. Primo, A. M. Asiri, M. Álvaro, H. García, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2014, **53**, 12581–12586.

¹⁰ J.F. Blandez, I. Esteve-Adell, A. Primo, M. Álvaro, H. García, *Catal. Sci. Technol.*, 2015, **5**, 2167–2173.

¹¹ A. Dhakshinamoorthy, A. Primo, P. Concepcion, M. Alvaro, H. Garcia, *Chem. Eur. J.*, 2013, **19**, 7547–7554.

¹² M. Latorre-Sánchez, A. Primo, H. García, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2013, **52**, 11813–11816.

¹³ I. Lazareva, Y. Koval, M. Alam, S. Strömsdörfer, P. Müller, *Appl. Phys. Lett.*, 2007, 262108-1–262108-3.

¹⁴ S. Hummers Wm, E. Richard Offeman Jr., *J. Am. Chem. Soc.* 1958, **80**, 1339.

¹⁵ H.Wang, L. Thia, N. Li, X. Ge, Z. Liu, X. Wang, *Appl. Catal. B*, 2015, **166-167**, 25–31.

¹⁶ S. Guo, S. Zhang, L.Wu, S. Sun, *PCT Int. Appl.*, 2014, 26.

¹⁷ S. Guo, S. Sun, *J. Am. Chem. Soc.*, 2012, **134**, 2492–2495.

electrónica de alta resolución (HR-TEM), microscopía de fuerza atómica (AFM), espectroscopías Raman y espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS). Las propiedades de estas muestras coincidieron con las descritas en la literatura en estos tipos de Gs con defectos.^{10,18,19,20,21}

Las NPs metálicas se obtuvieron por el método del *poliol* el cual consiste en la reducción de las sales de los correspondientes metales de transición en etilenglicol a temperatura elevada.²² La deposición de las NPs metálicas sobre G se llevó a cabo simultáneamente a la formación de dichas NPs metálicas. Para ello se procede suspendiendo el soporte G correspondiente en etilenglicol y llevándose a cabo la reducción de los iones metálicos en este medio donde a la vez que ocurre la formación de las NPs metálicas, éstas se depositan sobre el G que se encuentra presente en el medio.²² En el presente capítulo, se depositaron NPs de Cu, Ni y Pd sobre varios Gs. Los catalizadores Cu/G y Pd/G corresponden a las muestras previamente descritas en el Capítulo 4.¹⁰ Los catalizadores metálicos soportados en Gs fueron caracterizados por: (i) análisis químico para determinar su contenido metálico, que en todos los casos estuvo próximo al 3 % en peso; ii) HR-TEM a fin de determinar la morfología de la muestra y el tamaño promedio de las NPs metálicas y (iii) XPS para establecer el estado de oxidación del metal presente en las NPs. También se llevó a cabo medidas de AFM para establecer la conformación de las láminas (mono o multicapa) de G presente en los catalizadores.

¹⁸ T. Kuila, S. Bose, A.K. Mishra, P. Khanra, N.H. Kim, J.H. Lee, *Prog. Mater. Sci.*, 2012, **57**, 1061–1105.

¹⁹ C. Soldano, A. Mahmood, E. Dujardin, *Carbon*, 2010, **48**, 2127–2150.

²⁰ H.Wang, T. Maiyalagan, X.Wang, *ACS Catal.*, 2012, **2**, 781–794.

²¹ Y. Zhu, S. Murali, W. Cai, X. Li, J.W. Suk, J.R. Potts, R.S. Ruoff, *Adv. Mater.*, 2010, **22**, 3906–3924.

²² W.J. Ong, L.L. Tan, S.-P. Chai, S.-T. Yong, *Dalton Trans.*, 2015, **44**, 1249–1257.

El tamaño de partícula promedio estimado mediante análisis estadístico de las imágenes de HR-TEM fue de 4 nm (Figura 5.1).

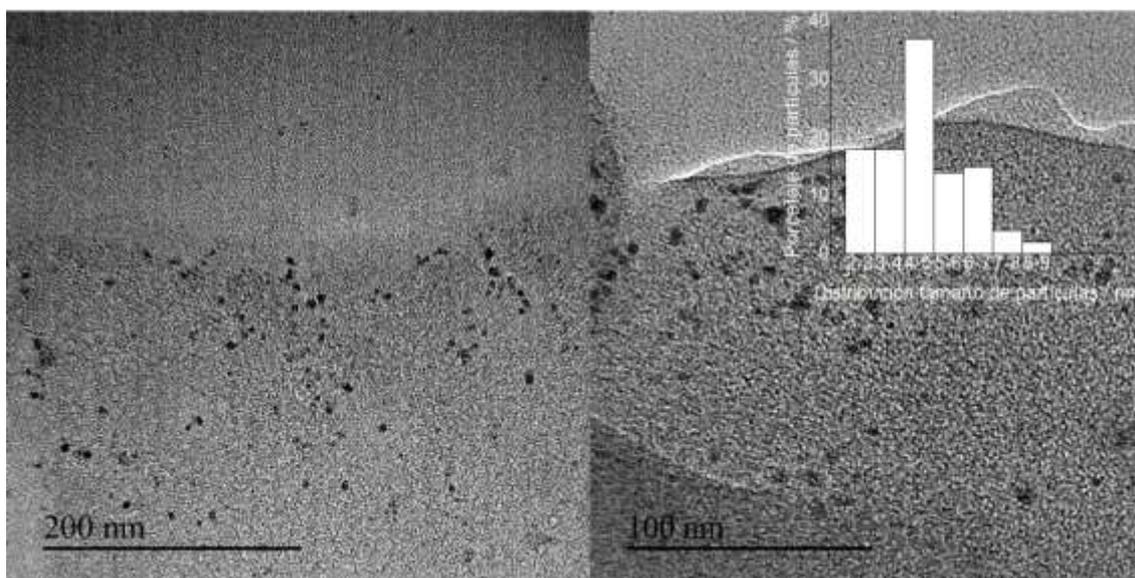


Figura 5.1. Imágenes representativas del HR-TEM tomadas para la muestra Ni/G, así como el histograma de la distribución de los tamaños de las NPs de Ni que presentan una dimensión promedio de 4 nm.

Este valor coincide con el tamaño de partícula promedio calculado a partir del difractograma de rayos X para la muestra Ni/G (Figura 5.2), usando la anchura del pico más intenso del difractograma, correspondiente a la cara (111) de Ni metálico, y aplicando la ecuación de Scherrer.

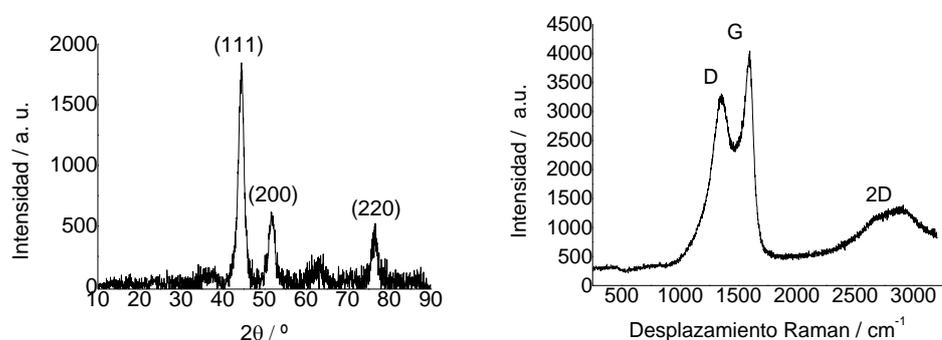


Figura 5.2. XRD y espectro de Raman para la muestra de Ni/G empleada como catalizador

Las medidas de XPS mostraron la presencia de Ni y C en la muestra Ni/G. La Figura 5.3 presenta los picos de alta resolución C 1s y Ni 2p medidos para Ni/G, así como la mejor deconvolución de estos picos a componentes individuales.

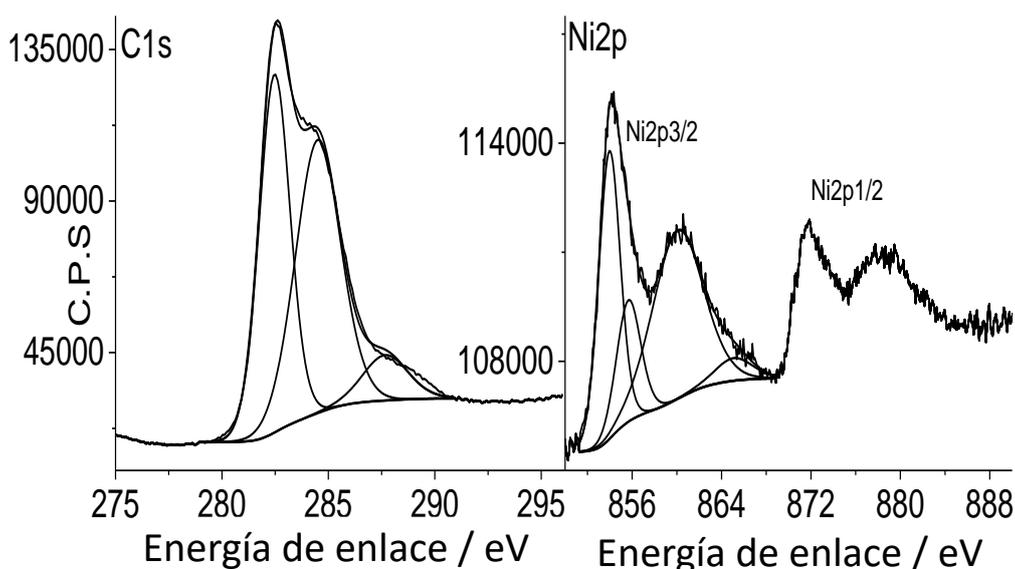


Figura 5.3. Espectro XP de alta resolución para los picos C 1s y Ni 2p presentes en las muestras de Ni/G y la mejor deconvolución de ambos picos a tres componentes (C) y dos componentes (Ni).

De acuerdo con este análisis existirían tres tipos dentro de la señal de C con valores de energía de enlace de 287.7, 284.5 y 282.5 eV en una proporción atómica de 7, 41 y 37 % respectivamente. Mientras los dos componentes con energía de enlace más alta se pueden atribuir de forma convincente a átomos de carbono enlazados a oxígeno y a los átomos de C que forman la capa de grafeno, respectivamente, el componente con el valor más bajo de energía de enlace no es usual. Proponemos que este componente de C grafénico se encuentra interaccionando con las NPs de Ni, lo cual implicaría la formación de densidades electrónicas más elevadas que las esperadas para átomos de C grafénicos. La asignación del

componente de C con energía de enlace de 285.2 eV a átomos de C interaccionando con Ni estaría de acuerdo con la observación por XPS de los valores de energía de enlaces en los átomos de Ni, los cuales son mayores que los encontrados para átomos metálicos de Ni. Así el pico de Ni en XPS de alta resolución puede ser resuelto en dos picos de energía de enlace 855.7 y 854.0 eV con una proporción atómica relativa del 0.2 y 0.1 %, respectivamente. Estos valores de energía de enlace son inusualmente altos para Ni (0), cuyos valores de energía de enlace descritos en la literatura aparecen en torno a 852 eV. Por consiguiente los datos de XPS sugieren la presencia de Ni²⁺, sin embargo, esta última asignación no estaría de acuerdo con el difractograma de rayos X, en el cual se indica que la muestra está constituida por Ni metálico. Una posibilidad para reconciliar estos dos datos experimentales aparentemente contradictorios respecto al estado de oxidación del Ni es asumir que el XPS sólo tiene capacidad para analizar las capas de Ni más externas presentes en las NPs, las cuales habrían sido oxidadas por el oxígeno ambiente. Sin embargo, esta pasivación externa de NiO presente en las NPs de Ni ha de ser muy superficial en comparación al tamaño de las NPs de Ni (0), puesto que estas capas de NiO no son detectable por rayos X. En contraste, la difracción de rayos X es una técnica adecuada para caracterizar la mayoría de los átomos de Ni. Por consiguiente el XPS solo detectaría una pequeña capa externa de estas NPs oxidadas que serían indetectables en XRD. Alternativamente, podría ocurrir que debido a transferencia de carga de las NPs de Ni al G se produce un desplazamiento de 2 eV hacia valores de energía de enlace más bajo en uno de los componentes del carbono grafénico (C 37 %) a la vez que un desplazamiento también de 2 eV hacia valores más altos, para la energía de enlace del Ni (0). Esta propuesta implicaría que la interacción entre las

NPs Ni y G sería suficientemente fuerte como para desplazar los valores de energía de enlace de ciertos átomos de C y Ni que estuvieran en contacto íntimo. Cualquiera que sea la razón, parece que las NPs de Ni soportadas sobre G tienen deficiencia electrónica y un carácter electropositivo

Además de G las NPs de Ni se soportaron también sobre (N)G y (B)G. Existen en la literatura cálculos teóricos así como datos experimentales que demuestran que la presencia de heteroátomos en la red grafénica puede aumentar la interacción de estos soportes con NPs metálicas. El establecimiento de una interacción fuerte entre las NPs de Ni y G modularía la densidad electrónica presente en las NPs metálicas influyendo en la actividad catalítica. Además, la presencia de heteroátomos en G tales como B y N podrían a su vez actuar como centros activos en el mecanismo de reacción cooperando a la catálisis.^{23,24,25,26,27} A efectos de comparación, el estudio del presente capítulo incluye también NPs de Cu soportadas sobre (N)G y (B)G que corresponden a muestras que se describieron en el capítulo anterior.¹⁰

5.2.2. OPTIMIZACIÓN DE LAS CONDICIONES DE REACCIÓN.

En las fases iniciales del estudio se eligió como reacción modelo la adición de dimetilfenilsilano (**11.a**) y benzaldehído (**15.a**) para dar lugar al benzoiloxifenildimetilsilano (**16.a**). Se procedió a la optimización de las condiciones de reacción así como a la evaluación de la actividad catalítica

²³ X. Chen, L. Wan, J. Huang, L. Ouyang, M. Zhu, Z. Guo, X. Yu, *Carbon*, 2014, **68**, 462–472.

²⁴ R. Li, Z. Wei, X. Gou, W. Xu, *RSC Adv.*, 2013, **3**, 9978–9984.

²⁵ H. Wang, Y. Zhou, D. Wu, L. Liao, S. Zhao, H. Peng, Z. Liu, *Small*, 2013, **9**, 1316–1320.

²⁶ X. Wang, X. Li, L. Zhang, Y. Yoon, P. K. Weber, H. Wang, J. Guo, H. Dai, *Science*, 2009, **324**, 768–771.

²⁷ Z. Yang, Z. Yao, G. Li, G. Fang, H. Nie, Z. Liu, X. Zhou, X. Chen, S. Huang, *ACS Nano*, 2011, **6**, 205–211.

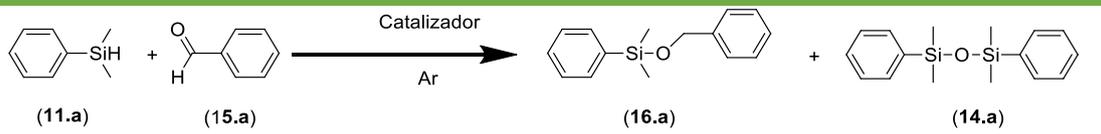
de la serie de muestras preparadas. Los resultados obtenidos se resumen en la Tabla **5.1**.

Como se verá en los capítulos siguientes NPs de Cu soportadas sobre G son un catalizador adecuado para la sililación deshidrogenante de alcoholes⁹ y por consiguiente este metal es también un candidato obvio para evaluar su actividad catalítica en la hidrosililación de aldehídos.

Como puede verse en la Tabla **5.1**, mientras que bajo ciertas condiciones el catalizador Cu/G puede promover una alta conversión con formación de los silil éteres (alta relación Cu/sustrato y 120 °C) el rendimiento hacia el compuesto deseado fue siempre insatisfactoria, debido a la aparición del tetrametildifenildisiloxano (**14.a**) indeseado. Bajo otras condiciones, la selectividad hacia el producto de adición **16.a** usando Cu/G puede ser alta (ver Tabla **5.1**, entrada 2), pero en tales casos, la conversión es insatisfactoriamente baja. El uso de (N)G o (B)G como soportes en lugar de G no parece jugar un papel importante para mejorar el comportamiento de las NPs de Cu.

En contraste a los catalizadores de Cu, las muestras de Pd/G fueron capaces de alcanzar conversiones completas con una selectividad esencialmente total y en tiempos de reacción muy cortos (Tabla **5.1**, entrada 18). Además del empleo de NPs de Pd, estábamos interesados en determinar si otros metales de transición de la primera serie, más abundantes y económicos, pueden también conducir a altos rendimientos del compuesto **16.a**. Con este objetivo en mente se procedió a evaluar la actividad catalítica de Ni/G, empleándose temperaturas entre 80 y 140 °C y contenidos de metal entre 0.012 y 0.06 mol %. Los resultados obtenidos se encuentran resumidos en la Tabla **5.1**, entradas 9-17.

Tabla 5.1. Resultados obtenidos para el acoplamiento entre dimetilfenilsilano (11.a) y benzaldehído (15.a) en la presencia de diferentes catalizadores grafenicos con o sin NPs metálicas soportadas.^[a]



The reaction scheme shows the coupling of dimethylphenylsilane (11.a) and benzaldehyde (15.a) to form dimethylphenyl ether (16.a) and diphenyl ether (14.a) using a catalyst in an argon atmosphere.

Entrada	Catalizador	T (°C)	t (h)	Carga (mol %)	Conversión ^b (%)	Selectividad hacia 16.a ^b (%)
1	Cu/G	120	24	0.06	64	80
2	Cu/G	120	48	0.06	68	95
3	Cu/G	50	24	0.06	48	73
4	Cu/G	50	168	0.06	54	72
5	Cu/G	120	3	0.06	26	79
6	Cu/G	120	3	0.012	94	39
7	Cu/(N)G	120	24	0.06	39	56
8	Cu/(B)G	120	24	0.06	73	94
9	Ni/G	120	24	0.06	100	99
10	Ni/G	120	3	0.06	96	99
11	Ni/G	120	5	0.06	100	99
12	Ni/G	100	24	0.06	88	78
13	Ni/G	80	24	0.06	77	78
14	Ni/G	120	24	0.012	84	96
15	Ni/G	120	48	0.012	97	96
16	Ni/(N)G	120	24	0.06	60	68
17	Ni/(B)G	120	24	0.06	86	96
18	Pd/G	120	0.08	0.06	100	99
19	GO	120	24	---	0	0
20	[(N)G]	120	24	---	20	47
21	[(B)G]	120	24	---	30	78

[a] Condiciones de reacción: **11.a** (5 mmol), **15.a** (10 mmol), atmósfera de argón, patrón interno dodecano (0.01 mmol). [b] Conversión y selectividad determinada mediante GC empleando dodecano como patrón interno.

Como puede verse en estas entradas de la Tabla 5.1, cuando se usa Ni/G a 120 °C y empleando 0.06 mol% de Ni se alcanzan conversiones muy elevadas con una selectividad casi completa hacia el producto deseado **16.a** a tiempos de reacción de 3 h. La conversión y la selectividad solo aumentan ligeramente cuando se prolonga el tiempo de reacción de 3 a 5 h (Tabla 5.1, entradas 10 y 11). La Figura 5.4 muestra la evolución temporal de la conversión del sustrato **11.a** y el rendimiento del producto **16.a** usando la muestra Ni/G como catalizador (0.06 mol%) en condiciones de reacción óptimas.

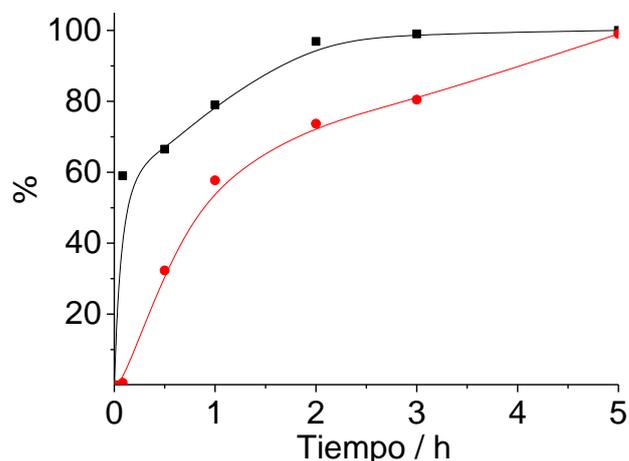


Figura 5.4. Perfil de conversión (—■—) y rendimiento (—●—) frente al tiempo para la reacción de acoplamiento entre **11.a** y **15.a**. Condiciones de reacción: **11.a** (5 mmol), **15.a** (10 mmol), Ni/G (0.06 mol %), dodecano como patrón interno (0.1 mmol), atmósfera de argón, temperatura 120 °C.

Si se disminuye la temperatura de la reacción se observa no solo una menor conversión, que no llega a ser completa inclusive a las 24 h de reacción, sino también una menor selectividad al producto **16.a** debido a la aparición del disiloxano **14.a** como subproducto de reacción. Disminuyendo la relación molar Ni/sustrato desde 0.06 a 0.012 % se observa una conversión notablemente alta y una selectividad muy elevada, aunque los

tiempos de reacción que se requieren para alcanzar conversiones casi completas son mucho mayores. Para la adición del **11.a** al aldehído **15.a** empleando la muestra Ni/G como catalizador se consiguió un *turn over number* (TON) de 10^5 , valor conseguido a los 20 días de reacción y a una temperatura de 120 °C con una relación molar de Ni/substrato de 0.0006 mol %.

Como se observó para el caso del Cu/G, la presencia de heteroátomos como el N o B en la red del G es negativa para el comportamiento catalítico, siendo la disminución de actividad particularmente notable en el caso del empleo de (N)G como soporte. Podría ser que en el presente caso, la presencia de átomos de N ó B en G influyera en la densidad electrónica de las NPs de Ni debido a las interacciones heteroátomo-Ni y como resultado se obtuviera una menor actividad de los centros metálicos.

5.2.3. ESTUDIO DE LA ENERGÍA DE ACTIVACIÓN (E_a)

La importancia de la temperatura en el rendimiento de ésta reacción nos indujo a estudiar los valores de la E_a para la adición del hidrosilano **11.a** al aldehído **12.5** usando Cu/G o Ni/G como catalizador mediante la representación de Arrhenius, determinando la influencia de la temperatura de reacción en la velocidad inicial (5 min).

Como ejemplo, la Figura **5.5** muestra la gráfica de Arrhenius para la reacción entre **11.a** y **15.a** catalizada por Ni/G, mientras que la gráficas de conversión frente a tiempo a diferentes temperaturas, a partir de las cuales se determinan las velocidades iniciales de reacción, se representan como un recuadro interior en dicha Figura **5.5**. El valor de E_a obtenidos para el catalizador Ni/G 19.8 KJ/mol, también se calculó para el Cu/G el cual fue de

31.5 KJ/mol, indicando la actividad catalítica mayor del Ni/G en comparación al Cu/G, hecho que está de acuerdo con los resultados catalíticos ya comentados

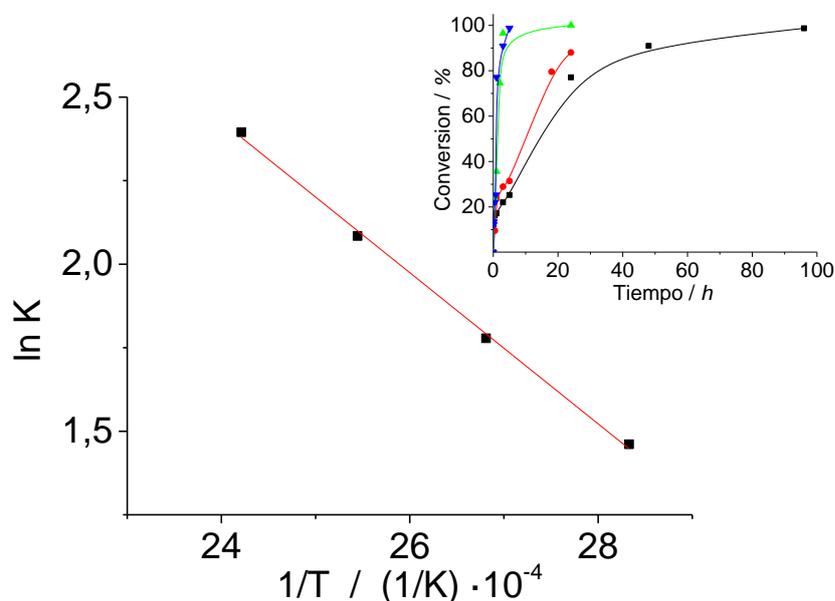


Figura 5.5. Representación de la ecuación de Arrhenius que permite determinar la E_a para la reacción entre **11.a** y **15.a** catalizada mediante Ni/G. El recuadro insertado muestra el perfil de conversión frente al tiempo de esta misma reacción a diferentes temperaturas 80 (—■—), 100 (—●—), 120 (—▲—) y 140 (—▼—) °C. Condiciones de reacción: **11.a** (5 mmol), **15.a** (10 mmol), Ni/G (0.06 mol %), dodecano como patrón interno (0.1 mmol), atmósfera de argón.

5.2.4. ESTABILIDAD DEL CATALIZADOR.

La evaluación de la estabilidad del catalizador se llevó a cabo recuperando la muestra de Ni/G tras la reacción que se lavó con hexano para posteriormente secarlo al aire antes de ser reutilizada en una reacción posterior. Finalmente, el catalizador reusado Ni/G se resuspende por sonicación en una mezcla de reacción fresca. Estos ensayos de estabilidad demostraron que la muestra Ni/G sufre una fuerte desactivación durante la reacción. Así mientras que se consigue una conversión casi completa para

el catalizador fresco en 3 h, para conseguir una conversión completa en el segundo y tercer uso se requieren tiempos de 8 y 168 h, respectivamente.

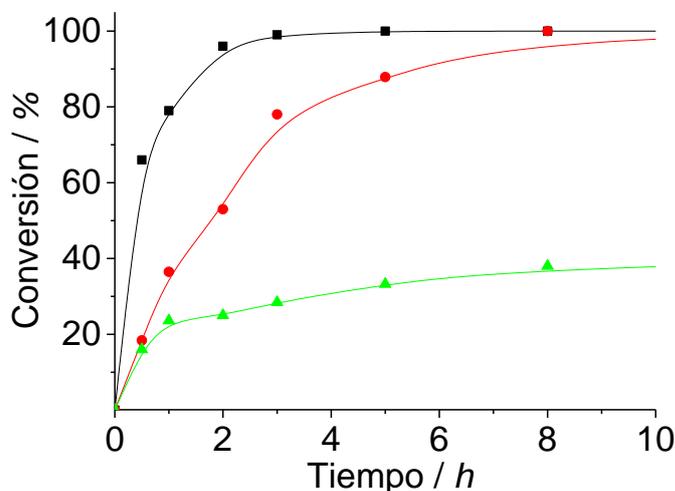


Figura 5.6. Perfil de conversión de **11.a** frente al tiempo para los sucesivos reúsos de una misma muestra de catalizador Ni/G. Condiciones de reacción: **11.a** (5 mmol), **15.a** (10 mmol), Ni/G (0.06 mol %), dodecano como patrón interno (0.1 mmol), atmósfera de argón, temperatura 120 °C. Leyenda: Primer uso (—■—), segundo uso (—●—) y tercer uso (—▲—).

La Figura 5.6 muestra la desactivación que sufre el catalizador de Ni/G en los sucesivos reúsos. Se realizó el análisis elemental por ICP de la fase líquida tras la separación del catalizador Ni/G. Este análisis indicó que el lixiviado de Ni no debería ser la causa de desactivación puesto que el porcentaje de Ni inicial que migra a la disolución es sólo de aproximadamente un 1 % del Ni total existente en la muestra fresca de Ni/G. Imágenes de HR-TEM de la muestra tras tres usos consecutivos indicaron la presencia de NPs de Ni soportadas sobre láminas de G sin que se observe en ellas un aumento aparente del tamaño de partícula promedio, tal como se determinó mediante un análisis estadístico de la distribución del tamaño de partículas a partir de imágenes de HR-TEM con magnificación suficiente. La causa más probable para la fuerte

desactivación de las muestras de Ni/G como catalizador podría ser el cambio en la morfología de las láminas de G que dejarían de ser láminas 2D para convertirse en objetos 3D como consecuencia del enrollamiento y arrugamiento que sufren estas láminas flexibles durante el proceso catalítico. La Figura 5.7 presenta imágenes de HR-TEM seleccionadas para ilustrar estos cambios que sufre la morfología de la muestra Ni/G cuando es usada como catalizador. Como puede verse en estas imágenes la morfología 2D de G no se observa tras su uso como catalizador y más probablemente la lámina de G sufre corrugación dando lugar a objetos 3D de menor área superficial y que serían menos dispersables en la fase líquida.

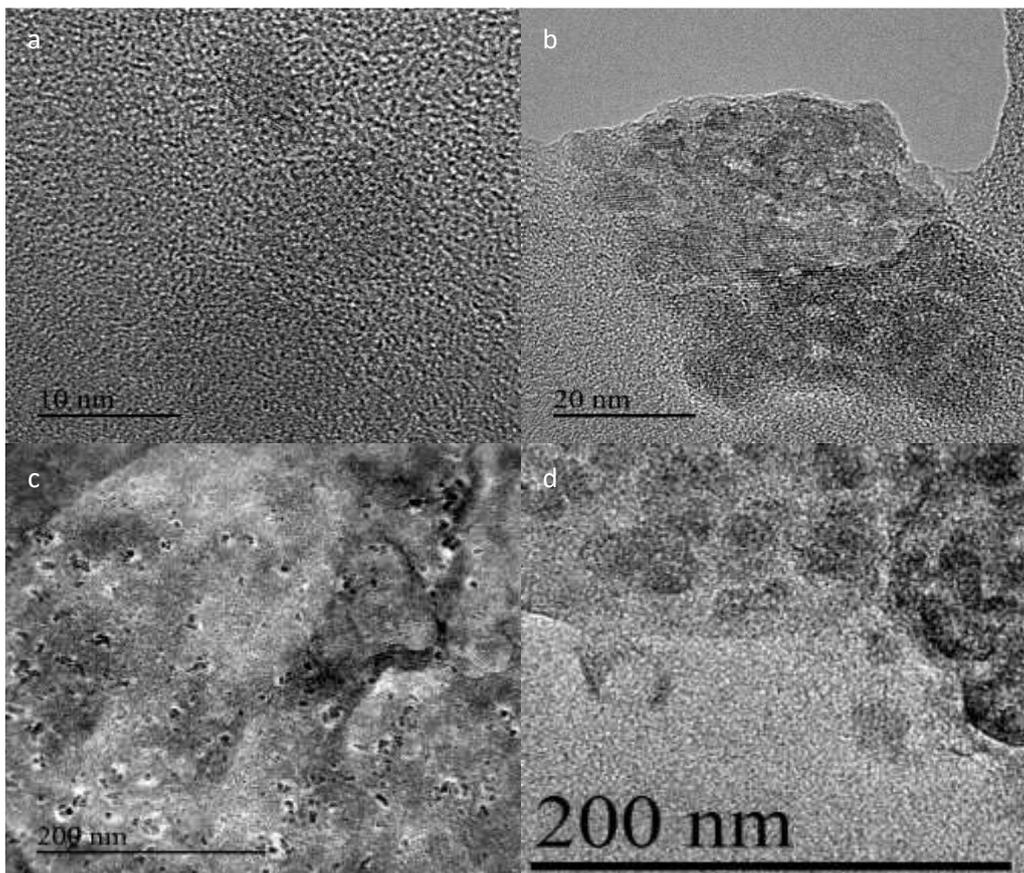


Figura 5.7. Imágenes de HR-TEM para la muestra Ni/G después de ser reusada por tres veces, en las imágenes (a) y (b) se muestra como el tamaño de nanopartícula no ha cambiado con respecto al catalizador fresco. (c) Muestra una imagen más alejada de la muestra. (d) En la imagen se puede observar la doblez existen en la lámina de G.

2.5.5. GENERALIDAD DEL PROCESO CATALÍTICO.

Se estudió el rango de sustratos que son susceptibles de formar productos en presencia de Ni/G llevando a cabo la reacción de acoplamiento con diferentes hidrosilanos y aldehídos. Los resultados obtenidos se resumen en la Tabla **5.2**.

Esta tabla muestra que además del hidrosilano **11.a** otros hidrosilanos como el **11.b** también dan alta conversión y selectividad a los correspondientes siloxanos (Tabla **5.2**, entradas 2 y 3) y sólo cuando se emplea en la adición de **15.a** el trifenilsilano (**11.d**) muy voluminoso no se observó la formación de producto (Tabla **5.2**, entrada 4), probablemente debido al fuerte impedimento estérico. El único producto observado en la reacción llevada a cabo empleando el hidrosilano **11.d** y el aldehído **12.a** fue el correspondiente trifenilsilanol. Por otra parte, cuando se usaron diferentes aldehídos como sustratos en el acoplamiento con el compuesto **11.a** se requirieron tiempos de reacción más largos para conseguir altas conversiones. De acuerdo con el mecanismo de reacción que implicaría un ataque nucleofílico al grupo carbonilo, los aldehídos que poseen grupos dadores de electrones como sustituyentes en el anillo alcanzan conversiones menores y son necesarios tiempos de reacción más largos para conseguir conversiones adecuadas, tal como ocurre en el caso del empleo del p-metoxibenzaldehído (**15.d**) (Tabla **5.2**, entrada 7). Sin embargo, la selectividad al producto esperado *O-bencilsilosano* no se ve excesivamente influida por la densidad electrónica en el anillo, alcanzándose valores de selectividad moderados hacia el producto de adición para benzaldehídos substituidos con sustituyentes bien dadores ó bien aceptores de electrones (Tabla **5.2**, entradas 7 y 8).

Tabla 5.2. Resultados obtenidos para la actividad catalítica del Ni/G para la reacción de acoplamiento entre hidrosilanos y aldehídos.^[a]

Entrada	Hidrosilano	Aldehído	Tiempo (h)	Producto	C. ^b (%)	S. ^c (%)
1	 (11.a)	 (15.a)	5	 (16.a)	100	99
2	 (11.b)	 (15.a)	5	 (16.b)	100	81
3	 (11.c)	 (15.a)	5	 (16.c)	100	80
4 ^d	 (11.d)	 (15.2a)	5	 (16.d)	100	0
5	 (11.a)	 (15.b)	24	 (16.e)	100	70
6	 (11.a)	 (15.c)	24	 (16.f)	98	70
7	 (11.a)	 (15.d)	48	 (16.g)	95	76
8	 (11.a)	 (15.e)	24	 (16.h)	98	65
9 ^e	 (11.a)	 (15.f)	24	 (16.i)	15	0

[a] Condiciones de reacción: hidrosilano (5 mmol), aldehído (10 mmol), Ni/G (0.06 mol%), atmósfera de argón, patrón interno dodecano (0.01 mmol), temperatura 120 °C. [b] Conversión determinada mediante GC empleando dodecano como patrón interno. [c] Selectividad determinada mediante espectroscopía ¹H-RMN. [d] Sólo se observó el trifenilsilanol como único producto. [e] 15.f (6 mmol).

Se evaluaron también aldehídos alifáticos (Tabla 5.2 entradas 5 y 6) alcanzándose altas conversiones con buenas selectividades. Entre los aldehídos estudiados, sólo el furfuraldehído (15.f) no dio lugar al producto de adición esperado (Tabla 5.2, entrada 9).

5.3 Conclusiones.

El presente capítulo ha mostrado que se pueden preparar convenientemente NPs de Ni (4 nm de tamaño de partícula promedio) soportadas sobre G con defectos en una sola etapa mediante la reducción de sales de Ni²⁺ en etilenglicol donde se encuentre presente G.

Ni/G es un catalizador general para promover la hidrosililación de aldehídos con buena selectividad, alcanzándose valores de TON máximos de 10⁵ y exhibiendo una energía de activación moderada. En contraste, Cu/G no es un catalizador adecuado para esta reacción.

Ni/G cataliza la adición de un amplio rango de hidrosilanos con aldehídos aromáticos sustituidos o no y con aldehídos alifáticos. Aunque Ni/G sufre una desactivación durante la reacción, no se observó lixiviado de Ni a la fase líquida, ni un aumento en el tamaño de partícula promedio. Se sugiere que la principal causa de desactivación podría ser la pérdida de la morfología 2D del G tal como revelan las imágenes de HR-TEM.

La actividad catalítica de Ni/G es comparable a la de Pd/G y por consiguiente, constituye un ejemplo notable de cómo algunos metales nobles pueden ser sustituidos como catalizadores por otros metales de transición mucho más abundantes y baratos.

CAPÍTULO 6

CAPÍTULO 6: NANOPARTICULAS DE COBRE SOPORTADAS SOBRE GRAFENO DOPADO, COMO CATALIZADOR EN EL ACOPLAMIENTO DESHIDROGENANTE DE SILANOS Y ALCOHOLES.

6.1. Introducción.

Los alcoxisilanos son reactivos de un alto valor añadido ampliamente empleados en la modificación y recubrimiento de superficies^{1,2,3} y para la preparación de materiales híbridos orgánicos e inorgánicos.^{4,5,6} Una posibilidad para la síntesis de estos reactivos es la reacción de acoplamiento deshidrogenante entre hidrosilanos y alcoholes que requiere del uso de NPs de Au soportadas en óxidos inorgánicos de elevada área superficial como catalizadores heterogéneos (Esquema 6.1).^{7,8,9}



Esquema 6.1. Reacción de O-sililación deshidrogenante entre alcoholes e hidrosilanos promovidas por un catalizador.

¹ P. G. Belevi, M. L. Ferreira, D. E. Damiani, *J. Mol. Catal. A*, 2000, **159**, 315.

² I. Díaz, J. Perez-Pariente, *Chem. Mater.* 2002, **14**, 4641.

³ M. Matheron, T. Gacoin, J. P. Boilot, A. Bourgeois, A. Brunet-Bruneau, J. Rivory, A. Jimenez, J. Biteau, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, 2005, **156**, 327.

⁴ A. Gomez-Avil s, P. Aranda, F. M. Fernandes, C. Belver, E. Ruiz-Hitzky, *J. Nanosci. Nanotechnol.*, 2013, **13**, 2897.

⁵ N. N. Herrera, J. M. Letoffe, J. L. Putaux, L. David, E. Bourgeat, *Langmuir*, 2004, **20**, 1564.

⁶ M. Jaber, F. O. M. Gaslain, J. Miehe-Brendle, *Clays Clay Miner.*, 2009, **57**, 35.

⁷ H. García, M. Stratakis, *Chem. Rev.*, 2012, **112**, 4469.

⁸ T. Mitsudome, Y. Yamamoto, A. Noujima, T. Mizugaki, K. Jitsukawa, K. Kaneda, *Chem. Eur. J.*, 2013, **19**, 14398.

⁹ T. Taguchi, K. Isozaki, K. Miki, *Adv. Mater.*, 2012, **24**, 6462.

Una de las líneas de investigación de continuado desarrollo e interés va encaminada a reemplazar el Au y otros metales nobles por otros metales de transición abundantes y de menor coste.^{10,11,12,13,14}

Un punto importante del estudio que se presentara en el presente capítulo es el uso de G como soporte de NPs metálicas. Los materiales a base de carbono han sido ampliamente utilizados como soportes de NPs metálicas para el desarrollo de catalizadores heterogéneos.^{15,16} En este campo G se está convirtiendo en uno de los soportes preferentes en catálisis para la deposición de NPs metálicas.^{17,18,19} Como se ha comentado en el capítulo de introducción, G es un material constituido por láminas de un átomo de carbono de espesor que presenta hibridación sp^2 y ordenamiento hexagonal. G constituye el límite físico de materiales 2D. Por ello, G ofrece como soporte propiedades únicas. En concreto, G posee un área superficial específica muy elevada de alrededor de $2650 \text{ m}^2 \times \text{g}^{-1}$ que idealmente en el estado de completa exfoliación es totalmente accesible. Por otra parte, el orbital π extendido sobre G puede interaccionar fuertemente con los orbitales d vacíos o semiocupados de los átomos de los metales de transición colocados en la interfase con el grafeno. Además, G puede adsorber sustratos y reactivos en su superficie, concentrándolos de esta manera cerca de las NPs que actúan como centros activos. Se ha

¹⁰ S. Rendler, O. Plefka, B. Karatas, G. F. Auer, R. C. Muck-Lichtenfeld, S. Grimme, M. Oestreich, *Chem. Eur. J.*, 2008, **14**, 11512.

¹¹ K. T. Kira, H. A. Hamajima, T. Baba, S. Takai, M. Isobe, *Tetrahedron*, 2002, **58**, 6485.

¹² J. W. Park, C. H. Jun, *Org. Lett.*, 2007, **9**, 4073.

¹³ H. S. Hilal, A. Rabah, I. S. Khatib, A. F. Schreiner, *J. Mol. Catal.*, 1990, **61**,1.

¹⁴ H. Ito, K. Takagi, T. Miyahara, M. Sawamura, *Org. Lett.*, 2005, **7**, 3001.

¹⁵ J. A. Zazo, J. A. Casas, A. F. Mohedano, J. J. Rodríguez, *Appl. Catal. B*, 2006, **65**, 261.

¹⁶ S. Ikeda, S. Ishino, T. Harada, N. Okamoto, T. Sakata, H. Mori, S. Kuwabata, T. Torimoto, M. Matsumura, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2006, **45**, 7063 ; *Angew. Chem.*, 2006, **118**, 7221.

¹⁷ P. V. Kamat, *J. Phys. Chem. Lett.* 2010, **1**, 520.

¹⁸ C. Xu, X. Wang, J. Zhu, *J. Phys. Chem. C*, 2008, **112**, 19841.

¹⁹ L. Shang, T. Bian, B. Zhang, D. Zhang, L. Z. Wu, C. H. Tung, Y. Yin, T. Zhang, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2014, **53**, 250; *Angew. Chem.*, 2014, **126**, 254.

observado frecuentemente que la actividad de NPs metálicas depositadas sobre G puede ser más elevada que en otros soportes debido a la combinación de los efectos que se acaban de mencionar.^{20,21,22}

Otro aspecto del trabajo llevado a cabo en el presente capítulo es la descripción del procedimiento de preparación simultánea de NPs metálicas sobre G mediante carbonización de biopolímeros naturales. El procedimiento permite también dopar o co-dopar las láminas de G con uno o más heteroátomos. La interacción de las NPs metálicas con los heteroátomos presentes en G dopado ha sido propuesta en cálculos teóricos como una forma de controlar su actividad.²² El material grafénico conteniendo NPs metálicas resultante tras la exfoliación exhibe una alta actividad en el acoplamiento deshidrogenante de silanos con alcoholes (Esquema **6.1**).

En este contexto es importante determinar si la reacción mostrada en el Esquema **6.1** puede ser catalizada por NPs de Cu como metal alternativo a los metales nobles, debido a su bajo coste y su reconocida actividad como catalizador en este tipo de reacciones. Por ello, uno de nuestros propósitos en este capítulo ha sido determinar la actividad catalítica de NPs de Cu soportadas sobre G para la preparación de alcoxisilanos.

²⁰ T. Sun, Z. Zhang, J. Xiao, C. Chen, F. Xiao, S. Wang, Y. Liu, *Nature*, 2013, **493**, 195.

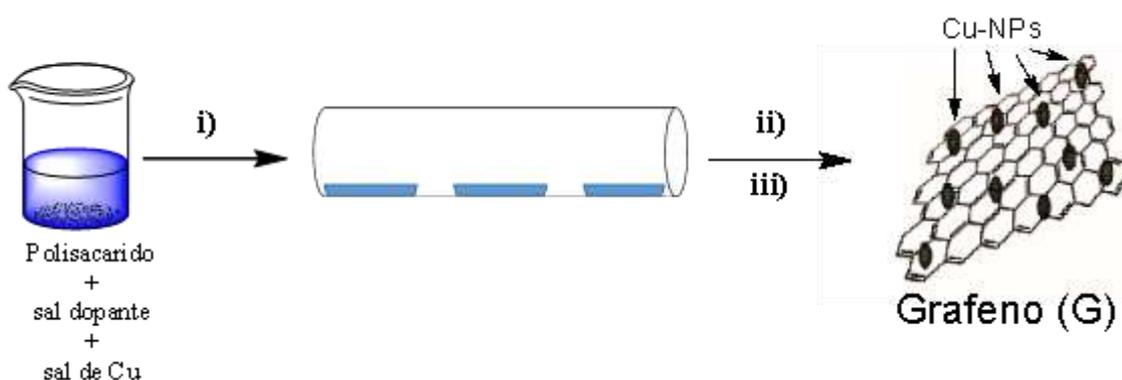
²¹ E. Yoo, T. Okata, T. Akita, M. Kohyama, J. Nakamura, I. Honma, *Nano Lett.*, 2009, **9**, 2255.

²² J. Ding, M. Wang, X. Zhang, C. Ran, *RSC Adv.*, 2013, **3**, 14073.

6.2 Resultados y discusión.

6.2.1 SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE LOS CATALIZADORES EMPLEADOS

El método de preparación para la serie de materiales de Cu-G estudiados en este capítulo se resume en el Esquema 6.2. El procedimiento comienza con una disolución acuosa del biopolímero (alginato o quitosano), modificado o no por ácido bórico, y que es precipitado con una sal de Cu^{2+} . El biopolímero resultante conteniendo Cu^{2+} en forma de hidrogel se seca y se somete a pirólisis a $900\text{ }^{\circ}\text{C}$ bajo atmosfera inerte, dando lugar a un residuo carbonoso gráfico que contiene Cu^0 . Durante la pirólisis bajo condiciones reductoras los iones Cu^{2+} sufren una reducción química espontánea dando lugar a átomos de Cu^0 que forman las NPs de Cu, simultáneamente se produce la grafitización del biopolímero.



Esquema 6.2. Procedimiento de preparación de los materiales Cu-G empleados como catalizadores en el presente capítulo. El polisacárido puede ser alginato o quitosano. La sal dopante empleada es un borato amónico. i) Gelificación del biopolímero con sales de Cu^{2+} y pirólisis a $900\text{ }^{\circ}\text{C}$ en Ar, ii) grafitización a $900\text{ }^{\circ}\text{C}$, iii) y exfoliación por ultrasonidos del residuo carbonoso.

Como se ha indicado en el Capítulo 1 de introducción, la pirólisis de alginato y otros polisacáridos naturales filmogénicos da lugar a la formación de residuos de carbono gráfico que se pueden exfoliar fácilmente en

láminas de G.^{23,24,25} En el caso del quitosano, un polisacárido de la glucosamina, el residuo grafítico resultante de la pirólisis a 900 °C contiene alrededor de un 7 % en peso de N de acuerdo con los datos de análisis elemental de combustión.

Si el biopolímero contiene además borato amónico, entonces el residuo grafítico resultante se encuentra dopado con átomos de B.²³ El tratamiento con ultrasonidos de los residuos carbonosos grafíticos conteniendo Cu conduce a suspensiones de Cu-G y Cu-G dopado. La lista de materiales preparados en el presente capítulo y sus datos analíticos principales se presentan en la Tabla 6.1.

Tabla 6.1. Precursores y síntesis de los diferentes materiales de NPs de Cu sobre G preparados en el presente capítulo. En la tabla también se indica el porcentaje atómico así como cada una de las componentes individuales de los elementos determinados mediante espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS).

Material	Precursor	Componentes en porcentaje atómico (%)				
		C 1s	B 1s	N 1s	Cu 2p ^{3/2}	
Cu-G	Alginato	(CC ₃) ^a	89.1	---	---	(Cu ^{0;1+}) 0.5
		(CCO ₂) ^b	9.7			(Cu ²⁺) 0.7 (17.5) ^g
Cu-(B)G	Alginato	(CC ₃) ^a	63.5	(BC ₃) ^d 2.4	---	(Cu ^{0;1+}) 0.4
		(CCO ₂) ^b	27.7			(Cu ²⁺) 0.8 (15.3) ^g
Cu-(N)G	Quitosano	(CC ₃) ^a	52.2	---	(NC ₃) ^e 2.0	(Cu ^{0;1+}) 0.4
		(CCO ₂) ^b	22.2		(NC ₂) ^f 1.1	(Cu ²⁺) 0.1
		(CC ₂ N) ^c	21.7			(17.4) ^g
Cu-(B,N)G	Quitosano	(CC ₃) ^a	27	(BC ₃) ^d 3.7	(NC ₃) ^e 2.6	(Cu ^{0;1+}) 0.5
		(CCO ₂) ^b	13.3		(NC ₂) ^f 5.5	(Cu ²⁺) 0.6
		(CC ₂ N) ^c	34.6			(25.8) ^g

[a] Carbono grafítico; [b] carbono enlazado a dos oxígenos; [c] carbono enlazado a nitrógeno; [d] boro grafítico; [e] nitrógeno grafítico; [f] nitrógeno piridínico; [g] el valor entre paréntesis indica el porcentaje molar de Cu en la muestra determinado por análisis químico.

²³ A. Dhakshinamoorthy, A. Primo, P. Concepcion, M. Alvaro, H. Garcia, *Chem. Eur. J.*, 2013, **19**, 7547.

²⁴ M. Latorre-Sánchez, A. Primo, H. García, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2013, **52**, 11813; *Angew. Chem.*, 2013, **125**, 12029.

²⁵ I. Lazareva, Y. Koval, M. Alam, S. Strömsdörfer, P. Müller, *Appl. Phys. Lett.* 2007, **90**, 262108.

Las muestras de grafenos conteniendo NPs de Cu se caracterizaron por análisis químico, espectroscopía de rayos X (XRD) y microscopía electrónica. El contenido de Cu en los materiales se determinó mediante análisis de espectrometría de emisión atómica de plasma acoplado inductivamente (ICP-OES) (ver Tabla 6.1).

Debido al porcentaje suficientemente elevado de Cu y a la alta cristalinidad de las muestras que se forman como consecuencia de la elevada temperatura de pirólisis, las muestras de carbono gráfico conteniendo Cu exhiben en XRD el modelo de difracción de Cu metálico. Así, se observan los picos correspondientes a las caras (100) (200) y (220) características de Cu metálico sin que se registren ninguno de los picos característicos del grafito. La Figura 6.1 muestra difractogramas típicos para estas muestras de NPs de Cu soportadas en G

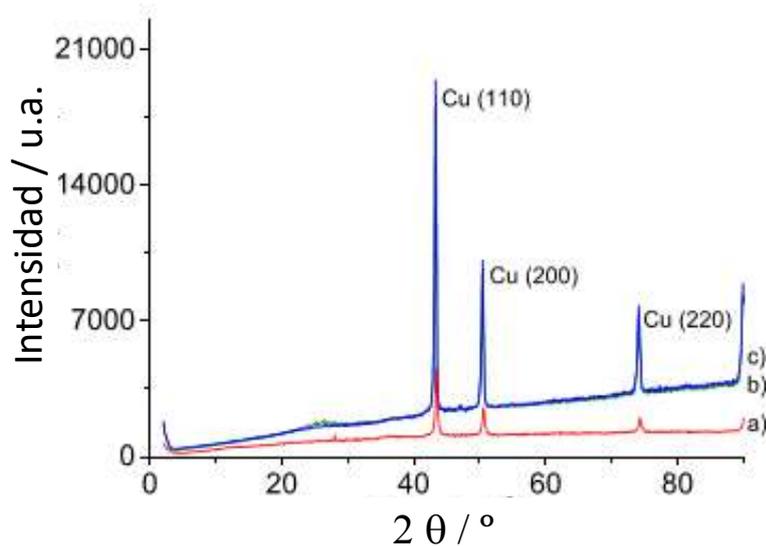


Figura 6.1. Difractogramas para los materiales estudiados en este capítulo obtenidas siguiendo el procedimiento ilustrado en el Esquema 6.2. a) Cu-(B)G; b) Cu-(B,N)G; c) Cu-(N)G. El difractograma b y el c están solapados.

El tratamiento por ultrasonidos en n-butanol del residuo grafitico tras la pirólisis conteniendo Cu conduce a la aparición de tintas persistentes donde se encuentran suspendidas nanoescamas gráficas. Tras la separación del residuo sólido que no es capaz de suspenderse en el tratamiento por ultrasonidos y que corresponde típicamente en torno al 20 % del peso inicial, el material restante que permanece suspendido fue caracterizado por técnicas de microscopía. Así, las imágenes de microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (HR-TEM) muestran la morfología 2D esperada para el grafeno con láminas de longitud micrométrica las cuales presentan arrugas y pliegues característicos de láminas de G de pocas capas que presentan una alta flexibilidad. La presencia de NPs de Cu sobre estas láminas se observa claramente en las imágenes de HR-TEM (Figura 6.2).

Un análisis estadístico de la distribución de tamaños indica que las NPs de Cu presentan un amplio rango de tamaño de partículas que varía desde 10 hasta 200 nm (Figuras 3-6). El diámetro promedio de las NPs Cu para la muestra Cu-G fue de 24 ± 7 nm. Se encontró que las muestras de G que contenían nitrógeno como elemento dopante exhibían un tamaño promedio de NPs mayor que para muestras análogas donde el N no se encuentra presente.

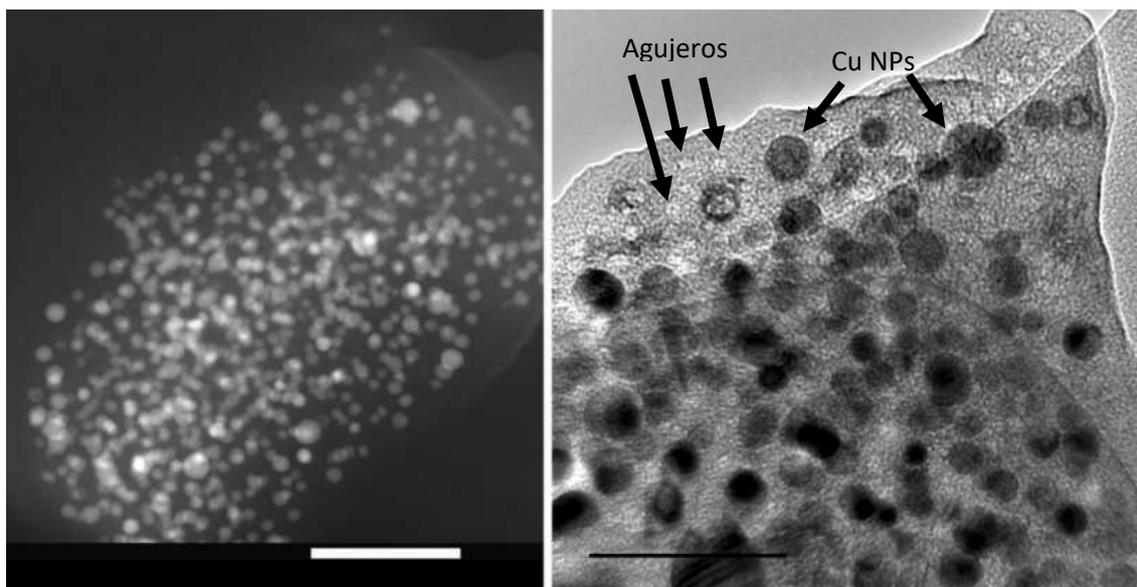


Figura 6.2. Imagen de HR-TEM en campo oscuro (parte izquierda, longitud de la escala 200 nm) y HR-TEM de Cu-G (parte derecha, escala 100 nm).

Este rango de dimensiones de NPs de Cu es notablemente pequeño si se tiene en consideración que las muestras han sido tratadas durante el proceso de pirólisis a temperaturas de 900 °C durante varias horas. Es bastante probable que los biopolímeros y los residuos carbonosos que derivan de ellos controlen el crecimiento de las NPs de Cu durante la pirólisis como se ha propuesto que ocurre para el caso de óxidos metálicos como soportes.^{26,27,28,29} Las NPs de Cu se encuentran homogéneamente distribuidas sobre G con una forma redondeada. Además se observó también la presencia de agujeros en las láminas de dimensiones nanométricas (Ver Figura 6.2), estos agujeros podrían haberse formado durante la pirólisis en procesos donde se elimina CO₂ y podrían jugar un

²⁶ M. Buaki-Sogo, M. Serra, A. Primo, M. Alvaro, H. García. *ChemCatChem*, 2013, **5**, 513.

²⁷ A. El Kadib, A. Primo, K. Molvinger, M. Bousmina, D. Brunel, *Chem. Eur. J.*, 2011, **17**, 7940.

²⁸ A. El Kadib, K. Molvinger, T. Cacciaguerra, M. Bousmina, D. Brunel, *Microporous Mesoporous Mater.*, 2011, **142**, 301.

²⁹ C. Lavorato, A. Primo, R. Molinari, H. Garcia, *ACS Catal.*, 2014, **4**, 497.

papel en la estabilización de las NPs metálicas así como en la actividad catalítica de G.³⁰

Las Figuras 6.3 a 6.6 muestran imágenes HR-TEM y los histogramas de distribución de partículas para el resto de muestras de este capítulo.

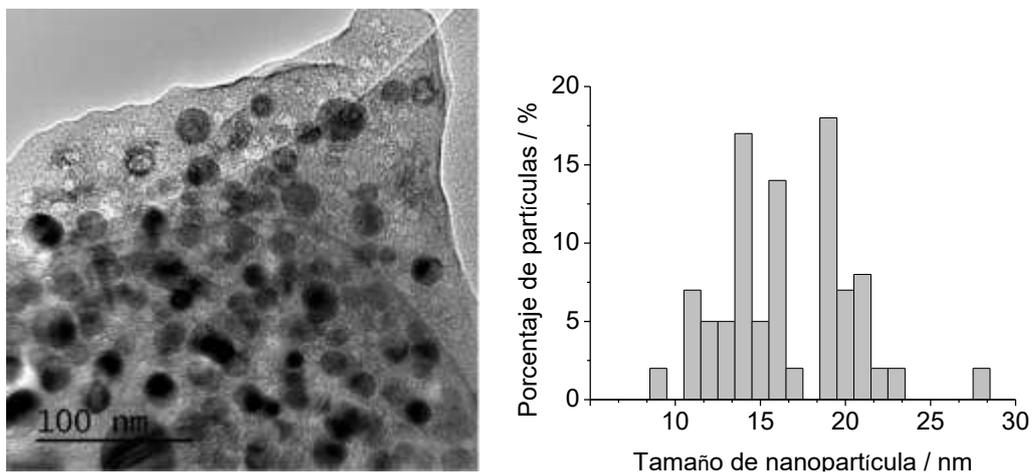


Figura 6.3. Imagen de HR-TEM y distribución del tamaño de partículas Cu-G.

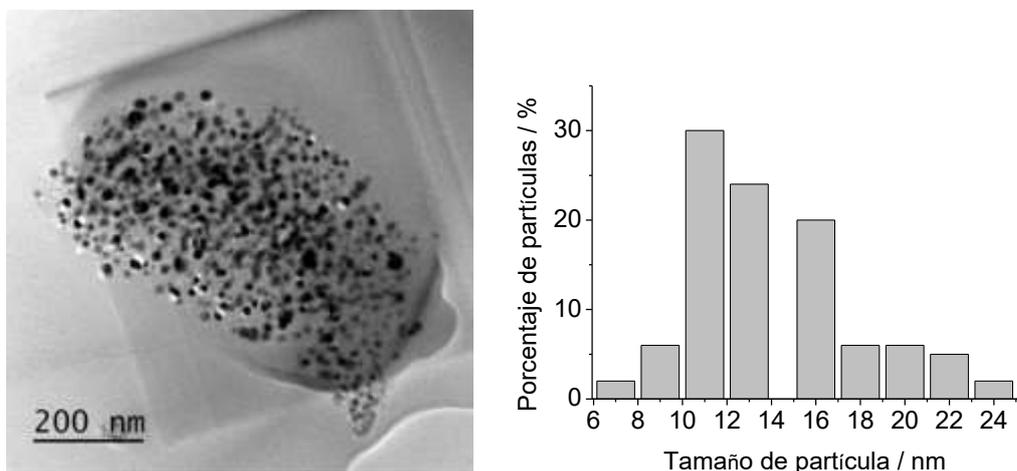


Figura 6.4. Imagen de HR-TEM y distribución del tamaño de partículas Cu-(B)G.

³⁰ P. Shi, R. Su, F. Wan, M. Zhu, D. Li, S. Xu, *Appl. Catal. B*, 2012, **123 – 124**, 265.

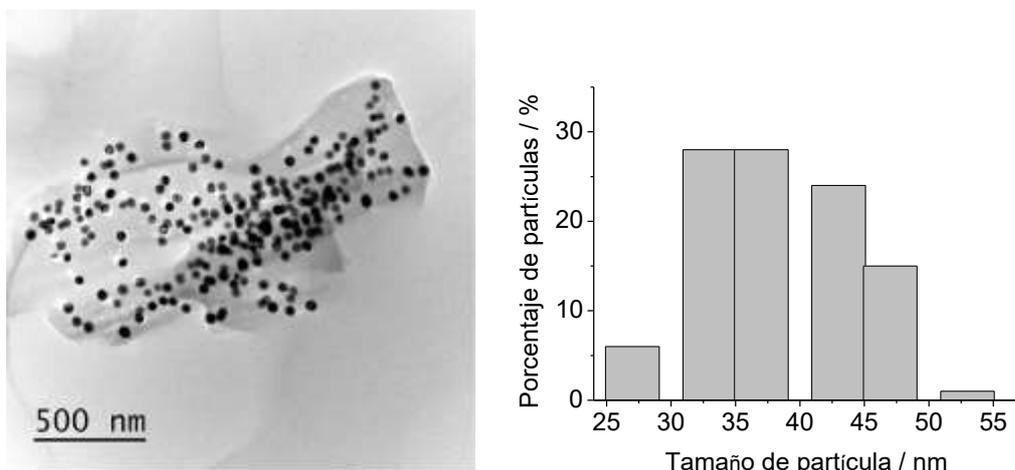


Figura 6.5. Imagen de HR-TEM y distribución del tamaño de partículas Cu-(N)G.

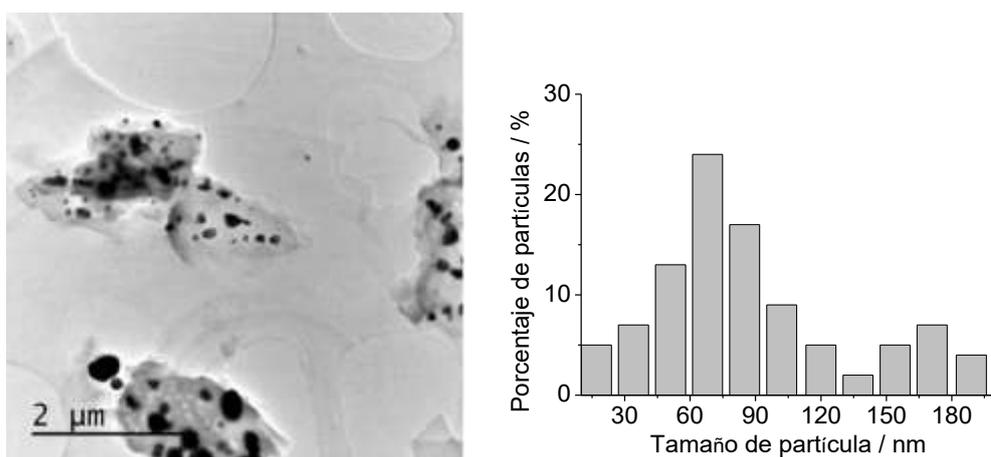


Figura 6.6. Imagen de HR-TEM y distribución del tamaño de partículas Cu-(B,N)G.

La morfología de las láminas de NPs de Cu monocapas se estableció mediante medidas de microscopía de fuerza atómica (AFM). La Figura 6.7 presenta una vista de algunas de estas escamas para la muestra de Cu-(B)G junto con la medida de la altura promedio de las NPs de Cu que varían en el rango de 10-25 nm y que presentan una altura vertical correspondiente a una única capa de G.

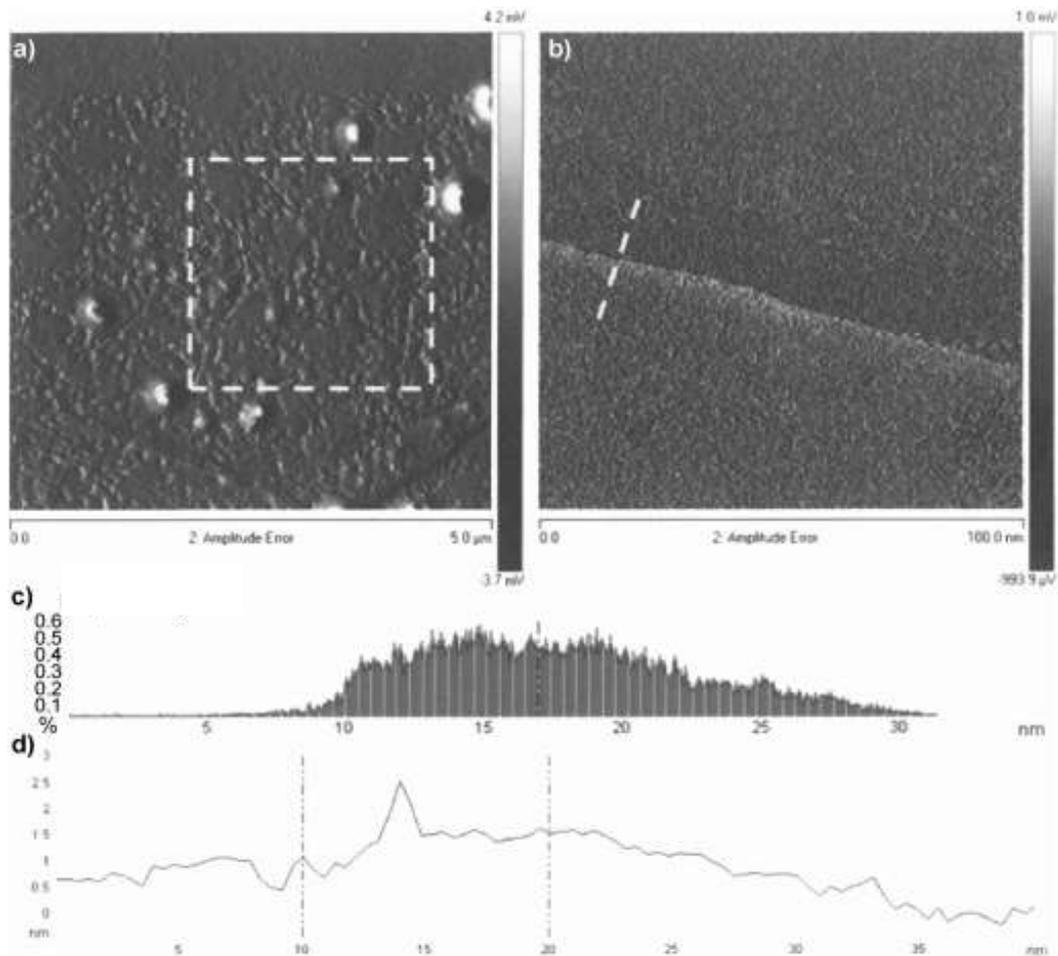


Figura 6.7. Imágenes de AFM de Cu-(B)G (partes **a** y **b**). Parte (**a**) presenta una vista de AFM frontal de Cu-(B)G con un área de $2.5 \times 2.5 \mu\text{m}^2$ donde se midió la altura de las NPs de Cu. La parte (**b**) presenta una mayor magnificación de la lámina de (B)G en el borde donde la línea punteada en blanco indica la altura de esta lámina de Cu-(B)G. La parte (**c**) muestra en el eje X la distribución de altura para las NPs de Cu encerradas en el cuadrado de la parte (**a**). La parte (**d**) muestra la variación de altura a lo largo de la línea blanca indicada en el panel **b**.

La espectroscopía Raman de las NPs de Cu soportadas en residuos de carbono gráfico presenta los picos 2D, G y D esperados a números de onda en torno a 2700 , 1590 y 1350 cm^{-1} , respectivamente. La relación de intensidades de los picos G y D varía entre 1.3 a 1.6. Conviene hacer notar que la presencia de elementos dopantes se refleja en la espectroscopía Raman por aumento en la intensidad relativa de la banda D.

Mediante la técnica de XPS es posible determinar la composición de la superficie de las NPs de Cu soportadas sobre G y la distribución de cada elemento en sus diferentes estados de oxidación. Dependiendo de la muestra, el pico C 1s puede ser deconvolucionado en 3 o 4 componentes, el principal de ellos se localiza a 284.5 eV y es característico de átomos de C grafiticos con hibridación sp^2 . Otros componentes de C 1s aparecen a energías de enlace más altas y corresponden a átomos de C enlazados al elemento dopante y al oxígeno.

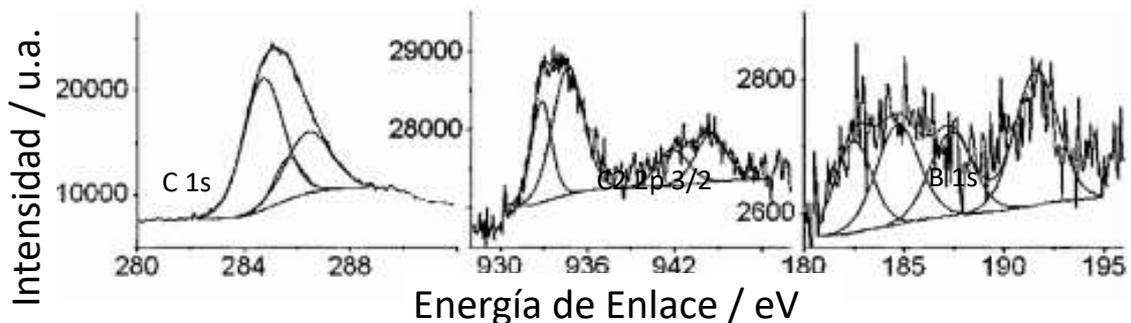


Figura 6.8. Picos de XPS de alta resolución medidos para la muestra Cu-(B)G y el mejor ajuste de los mismos a dos componentes individuales.

La técnica de XPS indica también la presencia de átomos de C enlazados al elemento dopante y/o al defecto, los cuales están en proporciones de acuerdo con el porcentaje de cada componente en el espectro de XPS correspondiente para cada muestra.

Como era de esperar en función de la muestra se observó la presencia en XPS del pico correspondiente al elemento dopante, bien B o N o una combinación de ambos. La Figura 6.8 muestra los picos de XPS correspondientes a los tres elementos presentes en Cu-(B)G.

La intensidad del pico en XPS para cada elemento y el factor de respuesta correspondiente, permite la determinación de la composición elemental de la parte de la muestra accesible a la técnica de XPS. Además se observó también en todas las muestras el pico 2p 3/2 correspondiente al Cu con una energía de enlace similar en todos los casos. La deconvolución del pico Cu 2p 3/2 permite establecer la proporción atómica de Cu²⁺ con respecto a la cantidad conjunta de Cu⁰ y Cu⁺. En términos generales la caracterización por XPS proporciona una evidencia firme del éxito de la formación de NPs de Cu simultáneamente con la síntesis de los G dopados. Así, el análisis químico y el de XPS detectaron la presencia de los elementos esperados para cada muestra, mientras que la morfología y cristalinidad de G se determinó por microscopía electrónica. La técnica de AFM confirma que el tratamiento por ultrasonidos produce la exfoliación del residuo de carbono grafítico dando lugar a la aparición de láminas de G monocapa o de pocas capas.

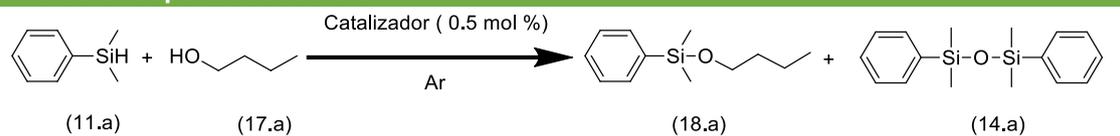
6.2.2. OPTIMIZACIÓN DE LAS CONDICIONES DE REACCIÓN.

Como se ha indicado en la introducción, el propósito de este estudio es determinar la actividad catalítica de NPs de Cu soportadas en G para el acoplamiento deshidrogenante de silanos y alcoholes (Esquema **6.1**). Además de demostrar que las NPs de Cu son activas para este acoplamiento cruzado, otro aspecto del estudio es determinar si el dopaje de G altera sustancialmente la actividad de las muestras.

Para los estudios iniciales de este capítulo, se seleccionó como reacción modelo el acoplamiento del dimetilfenilsilano (**11.a**) con *n*-butanol (**17.a**). Se llevaron a cabo ensayos preliminares para establecer la eficiencia

de la serie de catalizadores de NPs de Cu soportados en G a varias temperaturas. El único producto observado fue el de acoplamiento, butoxidimetilfenilsilano (**18.a**). Es de destacar la ausencia del disiloxano (**14.a**) que provendría del acoplamiento oxidativo de dos moléculas de hidrosilano. Los resultados obtenidos se resumen en la Tabla **6.2**, mientras que las gráficas de conversión frente a tiempo para algunos experimentos representativos se muestran en la Figura **6.9**.

Tabla 6.2. Resultados catalíticos para el acoplamiento deshidrogenante del dimetilfenilsilano (11.a) con *n*-butanol (17.a) en presencia de catalizadores conteniendo NPs de Cu soportadas sobre G.^[a]



Entrada	Catalizador	Condiciones (°C)	Conversión ^b (%)	Selectividad ^b (%)
1	Cu-G	Temperatura ambiente	28	32 ^c
2	Cu-(B)G	Temperatura ambiente	33	21 ^c
3	Cu-G	80	74	93
4	Cu-(B)G	80	47	92
5	Cu-(B,N)G	80	47	87
6	Cu-G	100	80	95
7 ^d	Cu-(B)G	100	100	100
8	Cu-(B,N)G	100	51	43 ^c
9	Cu-(N)G	100	65	80

[a] Condiciones de reacción: **11.a** (5 mmol), **17.a** (10 mmol), catalizador (0.5 mol %), atmósfera de argón, 24 h, dodecano como patrón interno (0.1 mmol). [b] Conversión y selectividad hacia el producto de acoplamiento **18.a** determinada mediante GC empleando dodecano como patrón interno. [c] Balance de masa incompleto, la baja selectividad observada es debida a la adsorción. [d] 48 h. [e] Reacción llevada a cabo bajo sonicación

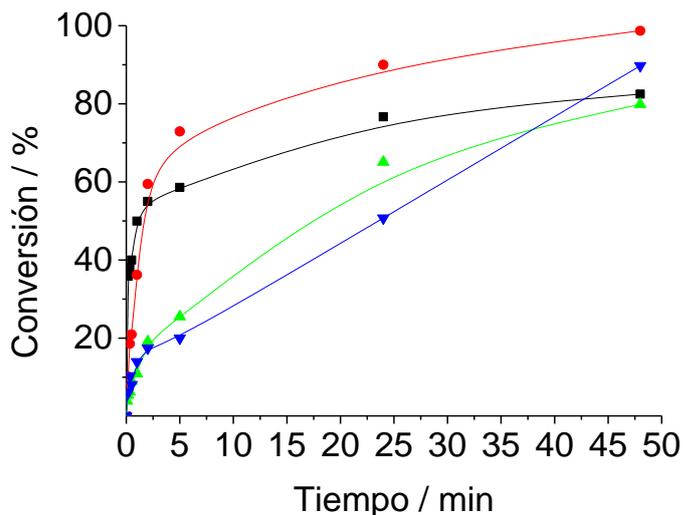


Figura 6.9. Graficas de conversión frente a tiempo para la reacción de **11.a** con **17.a** en presencia de Cu-G (—■—), Cu-(B)G (—●—), Cu-(N)G (—▲—) Cu-(B,N)G (—▼—). Condiciones de reacción: **11.a** (5 mmol), **17.a** (10 mmol), catalizador (0.5 mol%), atmósfera de argón, 100 °C, dodecano como patrón interno (0.1 mmol).

En estos experimentos donde la selectividad era baja (Ver nota [c] a pie de la Tabla **6.2**), la razón fue la adsorción sobre G del hidrosilano correspondiente, lo cual da lugar a balances de materia pobres e irreales (ver Figura **6.10**).

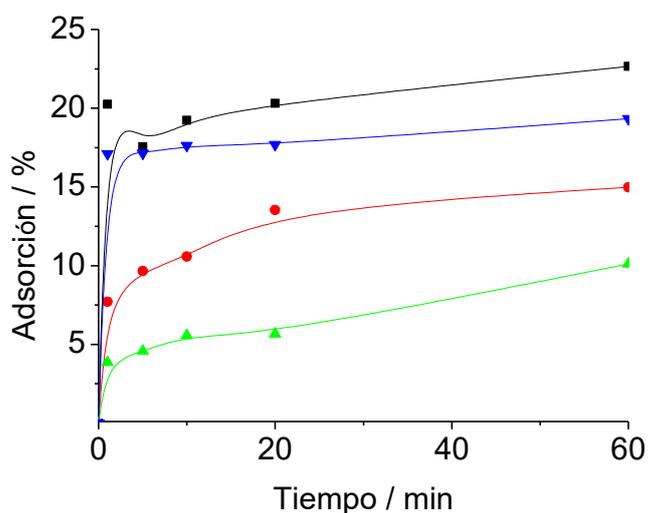


Figura 6.10. Grafica de adsorción frente al tiempo para el compuesto **11.a** en presencia de Cu-G (—■—), Cu-(B)G (—●—), Cu-(N)G (—▲—) Cu-(B,N)G (—▼—). Condiciones de adsorción: **11.a** (5 mmol), catalizador (0.5 mol%), atmósfera de argón, 100 °C, dodecano como patrón interno (0.1 mmol).

La presencia de elementos dopantes ejerce una influencia notable en la actividad catalítica, siendo el catalizador más eficiente Cu-(B)G seguido por el material Cu-G. En vista de la caracterización de la distribución de tamaño de las partículas de Cu que se ha comentado anteriormente, la explicación más probable para esta mayor eficiencia es el tamaño de partícula menor para las NPs de Cu en aquellas muestras de G que no contienen nitrógeno como agente dopante (comparar tamaños de partículas en las Figuras **6.3-6.6**).

En condiciones óptimas se llevó a cabo un experimento usando cantidades de sustratos **11.a** y **17.a** diez veces mayor que las habituales determinándose un valor de *turn over number* (TON) mínimo de 2000 con una *frecuencia de TON* (TOF) mínima de 4.16 h^{-1} cuando se emplea como catalizador la muestra más eficiente Cu-(B)G.

La velocidad inicial de reacción empleando como catalizador Cu-G fue mayor que la medida para Cu-(B)G. Sin embargo, la conversión de **11.a** en presencia de Cu-G sufre un estancamiento a tiempos de reacción más cortos que para la muestra de Cu-(B)G, la cual mantiene la reacción en progreso durante tiempos más largos. Una explicación a esta cinética sería la desactivación más rápida para Cu-G comparada con Cu-(B)G.

A fin de obtener información adicional sobre el proceso de desactivación se llevaron a cabo dos experimentos idénticos en los que las cuales la reacción de **11.a** con **17.a** fue promovida por Cu-G y tras 24 h de reacción se procedió a añadir una cantidad adicional de catalizador fresco a uno de ellas. Los perfiles temporales de ambas reacciones se muestran en la Figura **6.11**.

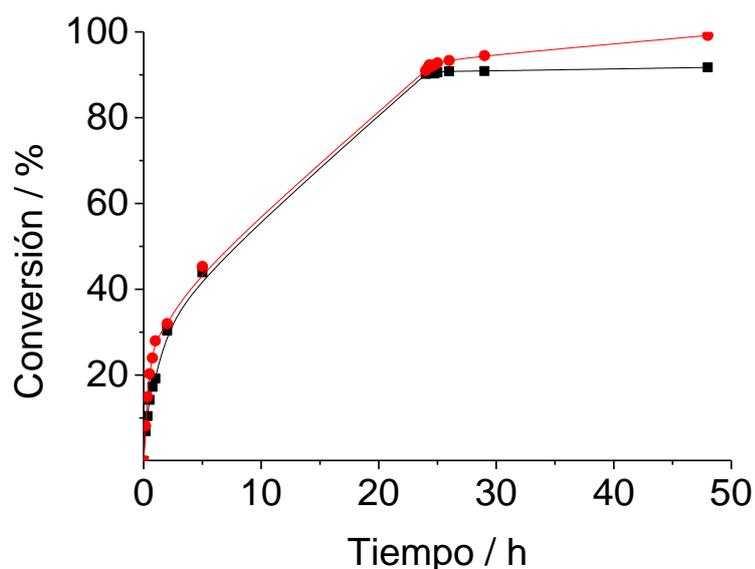


Figura 6.11. Graficas de conversión frente al tiempo para la reacción de **11.a** con **17.a** en presencia de Cu-G para dos experimentos llevados a cabo en las mismas condiciones de reacción pero donde en el primero tras 24 h de reacción el experimento no sufrió modificación (—■—), mientras que en el segundo experimento tras 24 h de reacción se adicionó una segunda carga de catalizador fresco en idéntica cantidad a la empleada al inicio de la reacción (—●—). Se observa que en el caso donde se produjo la adicción de la muestra de catalizador fresco a las 24 h la reacción se reinicia, lo cual indica que el catalizador Cu-G estaba desactivado. Condiciones de reacción: **11.a** (5 mmol), **17.a** (10 mmol), catalizador (0.5 mol%), atmósfera de argón, 100 °C, dodecano como patrón interno (0.1 mmol).

Mientras que la reacción donde no se añade una cantidad adicional de catalizador fresco Cu-G no progresó más a partir de 24 h, el experimento idéntico en el que se añade una cantidad adicional de Cu-G experimentó un aumento en la conversión llegando a alcanzar un valor máximo de 92 % a las 48 h. Este experimento evidencia de forma clara la desactivación más rápida de Cu-G durante la reacción de acoplamiento deshidrogenante con respecto a la muestra Cu-(B)G que alcanza conversiones completas con una sola adición de catalizador al inicio de la reacción.

Esta desactivación parece ser debida a la adsorción del producto de reacción, en vista de que los experimentos de reusabilidad indican que tras

ser lavada las muestras de Cu-G pueden ser reusadas. En el caso de Cu-(B)G un estudio cinético de la desactivación debido a la presencia del producto de reacción **18.a** mostró que los perfiles temporales de conversión no se encuentran influidos por la presencia del producto **18.a** en el inicio de la reacción en el rango de concentraciones por debajo de 0.4 M (Figura 6.12).

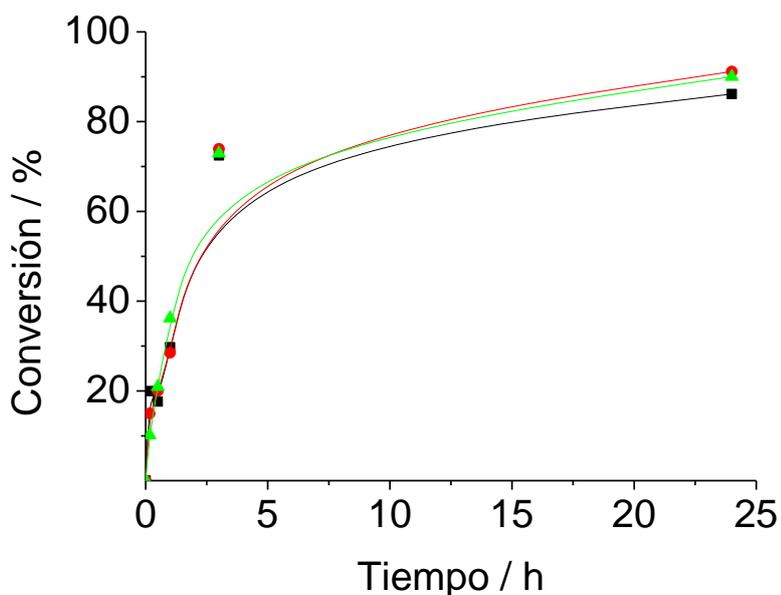


Figura 6.12. Grafica de conversión frente al tiempo para la reacción de **11.a** con **17.a** en presencia de Cu-(B)G donde fueron añadidas diferentes cantidades del producto de reacción **18.a** al inicio de reacción. 0.4 M (—■—), 0.25 M (—●—), sin adición de **18.a** (—▲—). Condiciones de reacción: **11.a** (5 mmol), **17.a** (10 mmol), catalizador (0.5 mol%), atmósfera de argón, 100 °C, dodecano como patrón interno (0.1 mmol).

6.2.3 ESTUDIO DE LA ENERGÍA DE ACTIVACIÓN (E_a).

La E_a del acoplamiento deshidrogenante del silano **11.a** con **17.a** fue determinada llevando a cabo esta reacción en el rango de temperaturas entre 40 y 100 °C midiendo la velocidad inicial de reacción a partir de la pendiente de la gráfica de conversión frente a tiempos de reacción cortos (2 min). La E_a se obtuvo del mejor ajuste en la gráfica del logaritmo

neperiano de la constante de la velocidad de reacción frente a la inversa de la temperatura absoluta, dando un valor de E_a de $27.7 \pm 0.3 \text{ KJ} \times \text{mol}^{-1}$ (ver Figura 6.13). Este valor de E_a es relativamente bajo e indicaría que las NPs de Cu son centros activos muy eficientes para promover esta reacción.

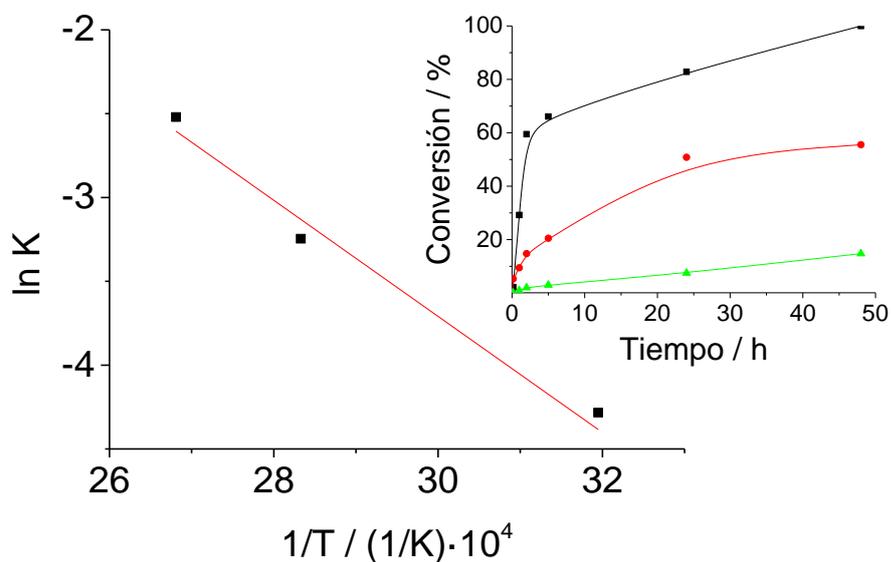


Figura 6.13. Gráfica de Arrhenius para la determinación de la E_a para la reacción entre **11.a** y **17.a** catalizada mediante Cu-(B)G. La Figura insertada muestra el perfil de conversión frente al tiempo de esta misma reacción llevada a cabo a diferentes temperaturas 40 (—▲—), 80 (—●—), 100 (—■—). Condiciones de reacción: **11.a** (5 mmol), **17.a** (10 mmol), Cu-(B)G (0.5 mol %), dodecano como patrón interno (0.1 mmol), atmósfera de argón.

Debido al bajo valor de E_a , se consideró la posibilidad de que la reacción estuviera limitada por difusión, pero esta posibilidad se descartó puesto que una serie de experimentos en los que la velocidad de agitación se varió entre 600 y 1200 rpm no presentaron diferencias significativas en sus representaciones de conversión frente a tiempo (Figura 6.14).

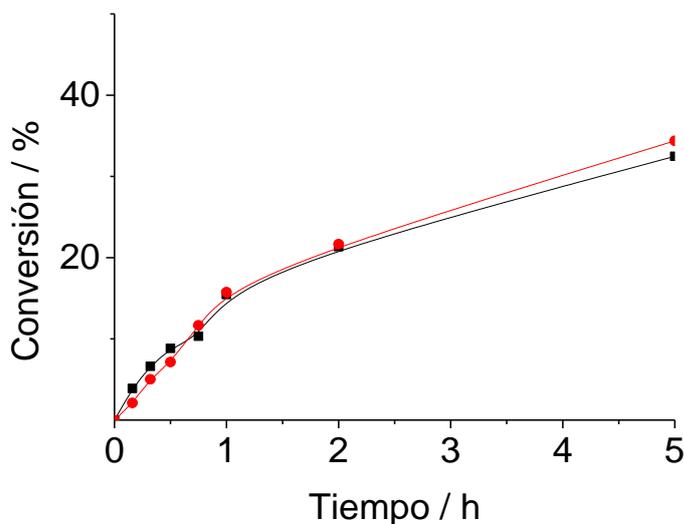


Figura 6.14. Grafica de conversión frente al tiempo para la reacción de **11.a** con **17.a** en presencia de Cu-(B)G llevadas a cabo a dos diferentes velocidades de agitación. 600 (—■—) y 1200 (—●—) rpm respectivamente. Condiciones de reacción: **11.a** (5 mmol), **17.a** (10 mmol), catalizador (0.5 mol%), atmósfera de argón, 100 °C, dodecano como patrón interno (0.1 mmol).

6.2.4. INFLUENCIA DEL SOPORTE

Los datos de actividad catalítica para la reacción de acoplamiento deshidrogenante entre el silano **11.a** y el alcohol **17.a** catalizada por catalizadores conteniendo NPs de Cu se resumen en la Tabla **6.3**

Mientras la actividad de las NPs de Cu soportadas en diferentes sólidos para promover el acoplamiento deshidrogenante fue un hecho general, la selectividad del proceso de acoplamiento fue baja o moderada, debido a la formación del disiloxano como producto principal de reacción cuando el soporte no era G. Así la observación de disiloxano que aparece en las entradas 2-6 de la Tabla **6.3** constituye otro ejemplo que muestra de nuevo la superioridad de G como soporte de NPs de Cu para promover esta reacción. En el caso de Cu/AC que presenta una elevada conversión y una selectividad moderada hacía el producto **18.a**, esta actividad disminuye en

el segundo uso debido al lixiviado de Cu a la fase líquida. Como conclusión de la Tabla 6.3 se puede resumir que la combinación de NPs de Cu sobre G dopados con boro como soporte da lugar a los materiales con mayor actividad catalítica. Esto demuestra la ventaja del empleo de G como soporte de NPs metálicas.

Tabla 6.3. Resultados obtenidos en el acoplamiento deshidrogenante del silano 11.a con *n*-butanol 17.a catalizado por NPs de Cu soportadas en diferentes soportes.^[a]

Entrada	Catalizador	Conversión ^b (%)	Selectividad ^b (%)
1	Cu-(B)G	90	95
2	Cu-NPs de diamante	89	26
3	Cu-NPs de diamante sililadas	44	6
4	Cu-MgO	20	29
5	Cu-quitosano	94	9
6	Cu-Carbón activo (Cu/AC)		
	Primer uso	99	44
	Segundo uso	30	<5

[a] Condiciones de reacción: **11.a** (5 mmol), **17.a** (10 mmol), catalizador (0.5 mol Cu %), atmósfera de argón, 24 h, dodecano como patrón interno (0.1 mmol). [b] Conversión y selectividad fueron determinadas mediante GC empleando dodecano como patrón interno.

A fin de proporcionar una comparación válida de la selectividad de varios catalizadores, los valores de selectividad han de ser comparados a la misma conversión. En el estudio del presente capítulo, se observó, sin embargo, que las NPs de Cu soportadas sobre G muestran una selectividad constante con la conversión (Ver Figura 6.15) y ningún otro producto a parte del compuesto **18.a** se encuentra presente en la mezcla de reacción. Sólo el fenómeno de adsorción es responsable de una disminución aparente de la selectividad en algunos casos cuando se emplean G como soportes de las NPs de Cu.

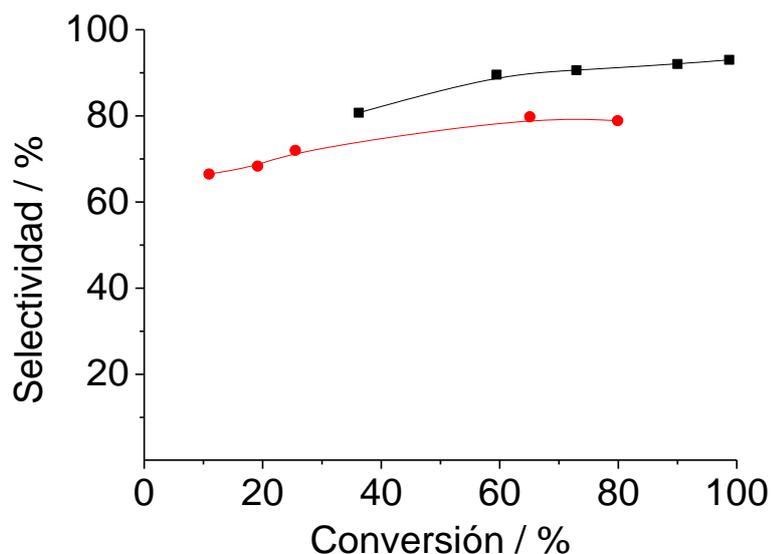


Figura 6.15. Grafica de selectividad frente a conversión para la reacción de **11.a** con **17.a** en presencia de Cu-(B)G (—■—) y Cu-(N)G (—●—). Condiciones de reacción: **11.a** (5 mmol), **17.a** (10 mmol), catalizador (0.5 mol%), atmósfera de argón, 100 °C, dodecano como patrón interno (0.1 mmol).

6.2.5 ESTABILIDAD DEL CATALIZADOR Cu-(B)G

La reusabilidad de Cu-(B)G y la estabilidad catalítica del material se evaluó llevando a cabo una serie de tres reacciones consecutivas usando la misma muestra de Cu-(B)G. Tras cada reacción se recupera la muestra de Cu-(B)G mediante filtración, se lava con hexano, se seca a temperatura ambiente y se redispersa mediante sonicación en un nuevo crudo de reacción. Se observó que la conversión de **11.a** disminuye de 87 a 74 y 51 % desde el primer al segundo y tercer uso, respectivamente sin modificar la selectividad (ver Figura 6.16). Esto indica una desactivación gradual del material Cu-(B)G en su uso como catalizador.

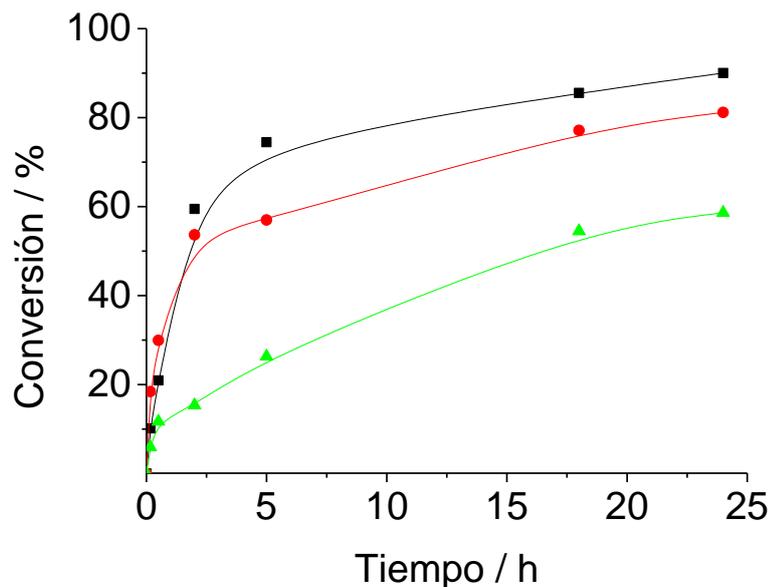


Figura 6.16. Gráfica de conversión frente al tiempo medidas para la misma muestra de catalizador de Cu-(B)G en la reacción **11.a** y **17.a**. Primer uso (■), segundo uso (●), tercer uso (▲). Condiciones de reacción: **11.a** (5 mmol), **17.a** (10 mmol), Cu-(B)G (0.5 mol %), dodecano como patrón interno (0.1 mmol), atmósfera de argón 100 °C, al final de cada reacción el catalizador es retirado mediante filtración, lavado con hexano y secado bajo condiciones atmosféricas para posteriormente ser resuspendido mediante sonicación en una nueva mezcla de reacción.

Las imágenes de microscopía HR-TEM de la muestra de Cu-(B)G usada tres veces como catalizador no mostró aglomeración de las NPs de Cu (ver Figura 6.17), aunque ésta es una causa muy común de desactivación de la actividad catalítica en NPs. En contraste, el tamaño promedio de las NPs de Cu tras el reuso en tres reacciones consecutiva es incluso menor. La determinación del área superficial en la suspensión en fase líquida usando el colorante azul de metileno como molécula sonda para medir el área superficial indica una disminución significativa en el valor de área de Cu-(B)G desde el valor de 1527 a 1014 m²×g⁻¹ tras su uso como catalizador. El análisis de Cu lixiviado al *n*-butanol tras la reacción indica también que el

Cu ha migrado a la fase líquida siendo un 5.4 % del cobre inicial el que pasa a la fase líquida durante el proceso de reusos. Por consiguiente y con los datos disponibles, las causas más probables para entender la desactivación gradual del catalizador parecen ser la corrugación y apilamiento parcial de las láminas (B)G y el lixiviado de Cu desde el soporte (B)G a la disolución.

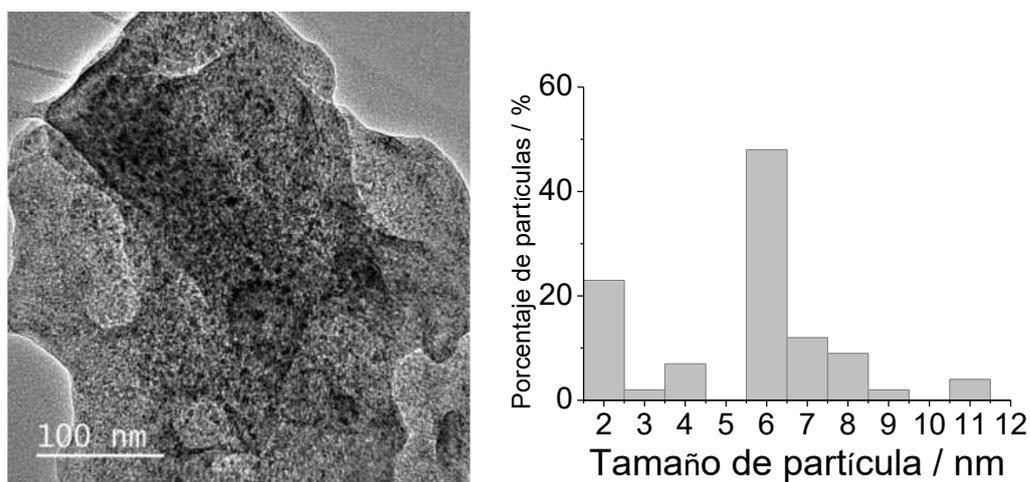


Figura 6.17. Imagen de HR-TEM y distribución del tamaño de partículas Cu-(B)G después de tres usos como catalizador.

6.2.6. GENERALIDAD DEL PROCESO CATALÍTICO.

En vista de la alta actividad catalítica del Cu-(B)G como catalizador de la reacción de acoplamiento deshidrogenante del silano **11.a** y *n*-butanol **17.a** se procedió al estudio de la influencia de la naturaleza de los sustratos para otros silanos y alcoholes usando Cu-(B)G como catalizador. Los resultados se muestran en la Tabla **6.4**.

Tabla 6.4. Datos de actividad catalítica para el acoplamiento deshidrogenante de silanos y alcoholes catalizados por Cu-(B)G..^[a]

Entrada	Silano	Alcohol	t (h)	T (°C)	Conver. ^b (%)	Selec. ^b (%)
1	Me ₂ PhSiH (11.a)	BuOH (17.a)	48	100	100	100
2	Me ₂ PhSiH (11.a)	MeOH (17.b)	24	70	69	90
3	Me ₂ PhSiH (11.a)	EtOH (17.c)	24	70	54	94
4	Ph ₂ SiH ₂ (11.c)	BuOH (17.a)	0.5	100	100	100
5	Ph ₂ SiH ₂ (11.c)	MeOH (17.b)	1	70	100	100
6	Ph ₂ SiH ₂ (11.c)	EtOH (17.c)	1	70	100	100
7	PhSiH ₃ (11.d)	BuOH (17.a)	0.5	100	100	100
8	PhSiH ₃ (11.d)	MeOH (17.b)	1	70	100	100
9	PhSiH ₃ (11.d)	EtOH (17.c)	5	70	90	93

[a] Condiciones de reacción: **11** (5 mmol), **17** (entradas 1-3, 10 mmol; entradas 4-6, 20 mmol; entradas 7-9, 30 mmol), catalizador (0.5 mol %), atmósfera de argón, 24 h, dodecano como patrón interno (0.1 mmol). [b] Conversión y selectividad hacia el producto de máximo acoplamiento determinada mediante GC empleando dodecano como patrón interno.

Como era de esperar usando Cu-(B)G como catalizador se alcanzaron conversiones de altas a moderadas con una selectividad excelente en la mayoría de los casos hacia el producto de acoplamiento en la reacción de hidrosilanos y alcoholes.

Así como puede verse en la Tabla **6.4**, el acoplamiento deshidrogenante puede llevarse a cabo también empleando metanol o etanol como reactivo. En esos casos, sin embargo, debido a los puntos de ebullición inferiores comparados con el *n*-butanol, la reacción se llevó a cabo a temperaturas más bajas y por esta razón la conversión del silano **11** es significativamente menor que la alcanzada a los mismos tiempo con *n*-butanol, donde la temperatura es más elevada. Comparando metanol con *n*-butanol, el primero fue considerablemente más reactivo debido al menor impedimento estérico. Además de dimetifenilsilano **11.a** se ensayaron también otros hidrosilanos. Así el difenilsilano (**11.c**) reacciona mucho más

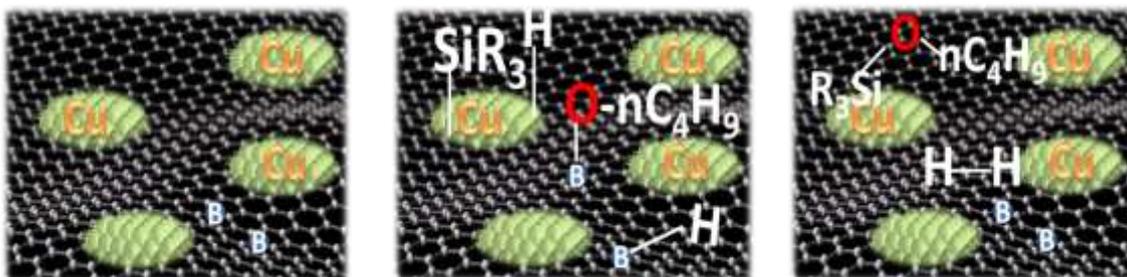
rápidamente que **11.a** dando lugar en un tiempo de reacción muy corto al producto del doble acoplamiento (Tabla **6.4**, entrada 4). El silano **11.c** también reacciona con etanol y metanol para dar lugar a los correspondientes dimetoxi y dietoxi derivados. Aunque de nuevo los tiempos de reacción para alcanzar conversiones completas son más largos debido a las temperaturas más bajas a las que se llevan a cabo las reacciones (Tabla **6.4**, entradas 5 y 6). En estos casos la evolución de la mezcla de reacción muestra la presencia a concentraciones bajas del correspondiente monoalcoxilano que surge como producto primario pero inestable de reacción.

Fenisilano (**11.d**) también reacciona rápidamente con *n*-butanol, metanol y etanol para dar lugar a los correspondiente trialcoxifenilsilano (Tabla **6.4**, entradas 7, 8 y 9) también en estos casos se observó la formación de los correspondientes mono- y dialcoxifenilsilanos como productos intermedios de reacción. Aparentemente la reactividad del hidrosilano aumenta cuando el número de enlaces Si-H aumenta.

6.2.7 DISCUSIÓN DEL MECANISMO.

Basándonos en los resultados obtenidos y en la naturaleza del catalizador, una propuesta razonable es que el hidrosilano interacciona con las NPs de Cu para formar Cu-Si y Cu-H mientras que el alcohol interacciona con los centros ácidos de Lewis presentes en el soporte dando lugar a su quimisorción con la formación de alcoxidos adsorbidos y protones. Medidas de espectroscopia FT-IR de adsorción de *n*-butanol sobre Cu-(B)G muestran la presencia de una banda alrededor de 1050 cm^{-1} cuando se pone en contacto *n*-butanol y grafeno a $80\text{ }^{\circ}\text{C}$. Esta banda desaparece

posteriormente al calentar la muestra. Esta banda de adsorción puede ser atribuida a la especie alcóxido interaccionando con la lámina (B)G. El acoplamiento entre el grupo sililo enlazado a Cu y el alcóxido enlazado sobre los centros de Lewis daría lugar al producto final tal como se indica en el Esquema 6.3.



Esquema 6.3. Ilustración de la propuesta mecanística. El dibujo muestra NPs de Cu soportadas sobre una lámina de G dopado. La activación del enlace Si-H puede tener lugar sobre las NPs metálicas de Cu, mientras que la lámina de G coopera en la reacción mediante la adsorción del alcohol. Esta adsorción puede llevarse a cabo preferencialmente sobre los heteroátomos dopantes introducidos en el grafeno (indicados con X en el esquema).

El papel del elemento dopante en la actividad catalítica podría ser, por tanto, doble. Por un lado, el heteroátomo controlaría el tamaño de las partículas de Cu, tal como se ha propuesto anteriormente al comentar las imágenes de HR-TEM, y por otro, podría participar en la adsorción de reactivos y productos (Ver Figura 6.10) y probablemente también en otras etapas del mecanismo de reacción. La información combinada de las técnicas de caracterización *in situ* y cálculos teóricos permitiría obtener una información más detallada de como los elementos dopantes influyen en la actividad catalítica para esta reacción.

6.3. Conclusiones.

En el presente capítulo se ha mostrado que las NPs de Cu soportadas en G son catalizadores eficientes para promover el acoplamiento deshidrogenante entre hidrosilanos y alcoholes. El procedimiento de pirólisis de biopolímeros convenientemente modificados que contiene sales de Cu^{2+} conduce a la formación simultánea de residuos carbonoso dopados con heteroátomos y NPs de Cu en fases diferentes. Estos sólidos carbonosos pueden ser fácilmente exfoliados por sonicación con una alta eficiencia.

El dopaje de G ejerce una influencia notable sobre la actividad catalítica de las NPs de Cu. Por un lado, la comparación con otros tipos de soportes de carbono conteniendo NPs de Cu indican que G presenta unas propiedades más adecuadas que otros materiales para actuar como soporte para el desarrollo de catalizadores que promuevan el acoplamiento deshidrogenante. Esta mejor prestación de G podría derivar de su alta área específica, su alta capacidad de adsorción y la fuerte interacción metal-soporte como consecuencia de su preparación a altas temperatura.

CAPÍTULO 7

CAPÍTULO 7: ACTIVIDAD CATALÍTICA DE PELÍCULAS DE ÓXIDO DE COBRE (I) CON ORIENTACIÓN PREFERENTE (200) SOPORTADAS SOBRE GRAFENO.

7.1 Introducción.

Como se viene comentando, las nanopartículas (NPs) metálicas soportadas sobre sólidos de elevada área superficial se encuentran entre los materiales más empleados como catalizadores heterogéneos, mostrando actividad para una gran variedad de reacciones orgánicas que incluyen reducciones,^{1,2,3,4} oxidaciones,^{5,6,7} y acoplamientos,^{8,9,10} entre otras. Uno de los puntos importantes en esta área de investigación es determinar procedimientos que permitan controlar las caras cristalográficas que éstas NPs metálicas exponen preferentemente en el material, puesto que cálculos teóricos así como datos experimentales sugieren que planos cristalográficos diferentes pueden llegar a exhibir diferentes actividades específicas en catálisis.¹¹

¹ J. Huang, L. Zhang, B. Chen, N. Ji, F. Chen, Y. Zhanga, Z. Zhang; *Nanoscale*, 2010, **2**, 2733-2738.

² X. Li, X. Wang, S. Song, D. Liu, H.; *Chem. Eur. J.*, 2012, **18**, 7601-7760.

³ Y. Liang, H. Wang, J. Zhou, Y. Li, J. Wang, T. Regier, H. Dai; *J. Am. Chem. Soc.*, 2012, **134**, 134

⁴ H. Ghanbarlou, S. Rowshanzamir, B. Kazeminasab, M. J. Parnian, *J. Power Sources*, 2015, **273**, 981-989.

⁵ H. Chu, Y. Shen, L. Lin, X. Qin, G. Feng, Z. Lin, J. Wang, H. Liu, Y. Li; *Adv. Funct. Mater.*, 2010, **20**, 3747-3752.

⁶ T. Ramulifho, K. I. Ozoemena, R. M. Modibedi, C. J. Jafta, M. K. Mathe, *Electrochim. Acta*, 2012, **59**, 310-320.

⁷ Y. Wang, Y. Zhao, W. He, J. Yin, Y. Su, *Thin Solid Films*, 2013, **544**, 88-92.

⁸ Y. He, N. Zhang, Q. Gong, Z. Li, J. Gao, H. Qiu, *Mater. Chem. Phys.*, 2012, **134**, 585-589

⁹ Z. Li, J. Liu, Z. Huang, Y. Yang, C. Xia, F. Li, *ACS Catal.*, 2013, **3**, 839-845.

¹⁰ G. Xiang, J. He, T. Li, J. Zhuang, X. Wang, *Nanoscale*, 2011, **3**, 3737-3742.

¹¹ Z. Li, C. V. Ciobanu, J. Hu, J. P. Palomares-Báez, J. L. Rodríguez-López, R. Richards, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2011, **13**, 2582-2589.

Entre los numerosos tipos de materiales de elevada área superficial que han sido utilizados como soportes de NPs metálicas, la literatura muestra al grafeno (G) como un soporte que puede llegar a exhibir propiedades únicas que no se encuentran en otros sólidos.^{12,13} Ello hace que los materiales basados en G conteniendo NPs metálicas actúen como catalizadores¹⁴ y fotocatalizadores^{15,16} muy activos. Como ya se ha indicado anteriormente, la superioridad del G como soporte deriva de su morfología 2D con un único átomo de C de espesor, así como, del ordenamiento hexagonal de los átomos de C con hibridación sp^2 que da lugar a un orbital molecular π extendido. Como consecuencia, todos los átomos constitutivos de G son, en principio, accesibles y pueden interactuar con las NPs metálicas, con los sustratos y con los reactivos. Cálculos teóricos predicen que el solapamiento entre el orbital π extendido de G y los orbitales s y d de los metales de transición puede resultar en una interacción metal-soporte fuerte, la cual puede modular la densidad electrónica de los átomos metálicos en la interfase NP metálica-G.^{17,18,19,20} Además, el alta área superficial de G y su capacidad de adsorción puede cooperar en el mecanismo de reacción, concentrando sustratos y reactivos en las proximidades de los centros activos de las NPs. Ambas propiedades de G, su habilidad para interactuar con NPs metálicas y su alta capacidad de adsorción, hacen de estos materiales muy adecuados como soportes.

¹² M. Ding, Y. Tang, S Star, *J. Phys. Chem. Lett.*, 2013, **4**, 147–160.

¹³ G. G. Wildgoose, C. E. Banks, R. G. Compton, *Small*, 2006, **2**, 182–193.

¹⁴ J. F. Blandez, A. Primo, A. M. Asiri, M. Alvaro, H. García, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2014, **53**, 12581–12586.

¹⁵ M. Q. Yang, N. Zhang, M. Pagliaro, Y. J. Xu, *Chem. Soc. Rev.*, 2014, **43**, 8240–8254.

¹⁶ N. Zhang, Y. Zhang, Y. J. Xu, *Nanoscale*, 2012, **4**, 5792–5813.

¹⁷ A. L. V. Parga, *An. Quím.* 2010, **107**, 213–220.

¹⁸ C. N. R. Rao, A. K. Sood, K. S. Subrahmanyam, A. Govindaraj, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2009, **48**, 7752–7777.

¹⁹ T. Sun, Z. Zhang, J. Xiao, C. Chen, F. Xiao, S. Wang, Y. Liu, *Nature*, 2013, **3**, 1–6.

²⁰ E. Yoo, T. Okata, T. Akita, M. Kohyama, J. Nakamura I. Honma, *Nano Lett.*, 2009, **9**, 2255–2259.

En un precedente relacionado con el trabajo llevado a cabo en el presente capítulo, se describió la formación de nanoescamas de aleación Cu-Pd con orientación preferente (111) sobre G.²¹ La preparación de este material se llevó a cabo partiendo de un óxido de grafeno (GO) conteniendo simultáneamente iones de Cu²⁺ y Pd²⁺. Este material se sometió a reducción química a temperatura ambiente con NaBH₄.²¹ Las nanopartículas orientadas Cu-Pd soportadas sobre G se emplearon para la conversión de glicerol en ácido láctico.²¹ Los mismos autores han descrito también en otro estudio la preparación de NPs de Cu₂O, presentando estas NPs una orientación cristalográfica preferente (110).²² La preparación de este material se llevó a cabo usando dodecilsulfato sódico como ligando y tras la formación de las NPs Cu₂O con orientación preferente se procedió a su deposición sobre GO.²²

En el presente capítulo se describirá un procedimiento innovador, en una única etapa, para la preparación de NPs de Cu con orientación preferente (111) depositadas sobre G presentando una morfología de unas pocas capas en forma de película delgada (\overline{Cu}/fl -G, donde \overline{Cu} indica orientación preferente de las NPs de Cu y *fl* corresponde a las siglas en inglés de “algunas capas”). Estas NPs de Cu sufren una transformación selectiva por exposición al ambiente a Cu₂O, con el resultado igualmente de una orientación cristalográfica preferente, exponiendo los planos (200). Los datos disponibles sugieren que el crecimiento orientado de las NPs de Cu ocurre como consecuencia del procedimiento de síntesis en una única

²¹ X. Jin, L. Dang, J. Lohrman, B. Subramaniam, S. Ren, R. V. Chaudhari, *ACS Nano*, 2013, **7**, 1309–1316.

²² C. Hong, X. Jin, J. Tottleben, J. Lohrman, E. Harak, B. Subramaniam, R. V. Chaudhari, S. Ren, *J. Mater. Chem. A*, 2014, **2**, 7147–7151.

etapa. En esta única etapa los dominios de G se desarrollan con anterioridad a la formación de las NPs de Cu y dirigen el crecimiento de éstas.

Los datos de actividad catalítica que se presentan en este capítulo demuestran que, como consecuencia del procedimiento de preparación de estas películas de $\overline{Cu_2O}/f\text{-G}$ y de sus propiedades, se obtienen actividades catalíticas notablemente altas comparadas con catalizadores de NPs de Cu análogos sin ninguna orientación preferente. Esta actividad catalítica tan destacable ha sido observada para tres reacciones de acoplamiento diferentes, aunque en el presente capítulo nos centraremos en el acoplamiento deshidrogenativo entre hidrosilano y alcoholes para formar alcoxisilanos, los cuales ya han sido el objeto de estudio en el Capítulo 6.

7.2. Resultados y discusión.

7.2.1. SÍNTESIS DE LOS CATALIZADORES EMPLEADOS.

El procedimiento de preparación de NPs de Cu orientadas sobre películas de *f*-G está inspirado en la forma de obtención de de G de calidad para su uso en electrónica, y que se basa en la deposición química de vapor (CVD) de precursores orgánicos sobre superficies metálicas.^{23,24,25} En este procedimiento de preparación de G, una superficie metálica de Cu o Ni sirve para hacer crecer películas de G por descomposición de metano para ello es necesario que estas superficies estén limpias de óxidos e impurezas metálicas y que el proceso se lleve a cabo en ausencia de oxígeno empleándose para ello temperaturas en torno a 1500 °C o superiores.El

²³ A. Reina, X. Jia, J. Ho, D. Nezich, H. Son, V. Bulovic, M. S. Dresselhaus, J. Kong, *Nano Lett.*, 2008, **9**, 30–35.

²⁴ D. Wei, Y. Liu, Y. Wang, H. Zhang, L. Huang, G. Yu, *Nano Lett.*, 2008, **9**, 30–35.

²⁵ K. S. Kim, Y. Zhao, H. Jang, S. Y. Lee, J. M. Kim, K. S. Kim, J. Ahn, P. Kim, J. Choi, B. H. Hong, *Nature*, 2009, **457**, 706–710.

metano actúa como fuente de carbono. Se acepta generalmente que en estas condiciones el metano se descompone en hidrógeno y átomos de carbono, los cuales se depositan sobre la superficie metálica que actúa como catalizador de la reacción de descomposición del hidrocarburo.^{23,24,25,26} La baja solubilidad del carbono en el Cu determina que este metal sea especialmente adecuado para la preparación de G, puesto que no se forman los correspondientes carburos metálicos y los átomos de C permanecen sobre la superficie de Cu.^{27,28,29} Hasta seis átomos de C pueden colocarse alrededor de cada uno de los átomos de Cu en la superficie metálica. Como resultado, la superficie metálica, atómicamente plana, actúa como agente plantilla en la formación de G, donde cada hexágono se forma coronando a cada átomo metálico de la superficie. Los estudios han demostrado que las películas de cobre que poseen la orientación definida (111) son las más adecuadas para formar G de alta calidad en comparación con otras caras cristalográficas que poseen una simetría y dimensiones menos adecuadas y similares a las de G.^{30,31,32} Este hecho se ha explicado considerando que el ordenamiento de los átomos de Cu en la cara (111) es el que se adapta perfectamente a la estructura del G.

En el caso del presente capítulo, la preparación del catalizador se llevó a cabo mediante pirólisis de películas manométricas de Cu²⁺-quitosano soportadas sobre cuarzo como sustrato. Como se ha venido comentando

²⁶ X. Li, C. W. Magnuson, A. Venugopal, R. M. Tromp, J. B. Hannon, E. M. Vogel, L. Colombo, R. S. Ruoff, *J. Am. Chem. Soc.*, 2011, **133**, 2816–2819.

²⁷ C. Mattevi, H. Kima, M. Chhowalla, *J. Mater. Chem.*, 2010, **21**, 3324–3334.

²⁸ W. Liu, H. Li, C. Xu, Y. Khatami, K. Banerjee, *Carbon*, 2011, **49**, 4122–4130.

²⁹ M. Losurdo, M. M. Giangregorio, P. Capezzuto, G. Bruno, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2011, **13**, 20836–20843.

³⁰ L. Gao, J. R. Guest, N. P. Guisinger, *Nano Lett.*, 2010, **10**, 3512–3516.

³¹ L. Zhao, K.T. Rim, H. Zhou, R. He, T.F. Heinz, A. Pinczuk, G.W. Flynn, A.N. Pasupathy, *Solid State Commun.*, 2011, **151**, 509–513.

³² J. D. Wood, S. W. Schmucker, A. S. Lyons, E. Pop, J. W. Lyding, *Nano Lett.*, 2011, **11**, 4547–4554.

en la introducción, estudios previos en nuestro grupo han demostrado que se pueden formar *fl*-G al pirolizar en atmósfera inerte y temperaturas de 900 °C o superiores películas de unas pocas capas de espesor de alginato, quitosano u otros biopolímeros naturales “filmogénicos”.^{33,34,35}

Estos biopolímeros naturales filmogénicos son capaces de formar películas nanométricas continuas, sin defectos, y con una rugosidad subnanométrica sobre sustratos arbitrarios. Debido a la tendencia de estos polisacáridos a formar residuos carbonosos grafiticos, la pirólisis de biopolímeros da lugar a películas de G o *fl*-G confórmale al sustrato.

Nuestra hipótesis fue que los mismos principios podrían también aplicarse a un proceso inverso, es decir, que las láminas de G a medida que se forman espontáneamente en la pirólisis de polisacáridos naturales podrían conducir al crecimiento de NPs de Cu con una orientación cristalográfica definida.

En el presente caso se esperaba que al someter a pirólisis películas de quitosano conteniendo Cu²⁺ se formaran además NPs de Cu sobre G debido a la segregación espontánea de estos dos componentes durante la pirólisis. Los polisacáridos filmogénicos, incluyendo el quitosano, son sustancias muy empleadas para atrapar iones metálicos en disolución acuosa, incluyendo iones Cu²⁺, y por este motivo se emplean ampliamente en purificación de aguas para la eliminación de iones metálicos.^{36,37,38} Por otro lado, la baja solubilidad del Cu en C y la falta de formación del correspondiente carburo metálico han de determinar que los átomos de Cu presentes en la película

³³ A. Primo, P. Atienzar, E. Sanchez, J. M. Delgado, H. Garcia, *Chem. Commun.*, 2012, **48**, 9254–9256.

³⁴ A. Primo, E. Sanchez, J. M. Delgado, H. García, *Carbon*, 2014, **68**, 777–783.

³⁵ A. Primo, A. Forneli, A. Corma, H. García, *ChemSusChem*, 2012, **5**, 2207–2214.

³⁶ M. N. V. Ravi Kumar, *React. Funct. Polym.*, 2000, **46**, 1–27.

³⁷ M. Rinaudo, *Prog. Polym. Sci.*, 2001, **31**, 603–632.

³⁸ M. Rinaudo, *Polym. Int.*, 2008, **57**, 397–430.

de Cu^{2+} -quitosano sufran segregación en una fase diferente a medida que va ocurriendo su reducción formándose las NPs de Cu. Estudios previos, donde se llevó a cabo la pirólisis de materiales híbridos constituidos por hidrotalcitas de Ni^{2+} - Mn^{4+} y alginato, conducen a la reducción carboquímica espontánea de los iones metálicos Ni^{2+} dando lugar a la segregación de NPs de Ni sobre el residuo de carbono.³⁹

7.2.2. CARACTERIZACIÓN DE LOS CATALIZADORES EMPLEADOS.

En vista de estos precedentes, se podría esperar que al pirolizar películas nanométricas de quitosano conteniendo Cu^{2+} se produjera la formación de NPs de Cu soportadas sobre G. También es posible que el proceso conduzca a la formación de películas de *fl*-G, las cuales actuarían como plantilla, determinando el crecimiento preferencial de ciertas caras de NPs de Cu a medida que se van formando sobre G. La evidencia experimental apoya nuestras hipótesis, que en general, resultaron correctas. La Figura **7.1** muestra imágenes de microscopia de fuerza atómica (AFM) de las películas de $\overline{\text{Cu}}/\text{fl}$ -G obtenidas según este proceso.

Uno de los puntos importantes que determina las propiedades de las películas de $\overline{\text{Cu}}/\text{fl}$ -G es la alta dispersión de los iones Cu^{2+} en la capa nanométrica de quitosano que actúa como precursor. En estas películas de Cu^{2+} -quitosano, de espesor nanométrico, no se distingue la presencia de Cu^{2+} por microscopía electrónica de transmisión (TEM) o de AFM, lo que indicaría que los iones Cu^{2+} están altamente dispersos, presumiblemente como iones individuales, en la matriz del polisacárido interaccionando con

³⁹ M. Latorre-Sanchez, P. Atienzara, G. Abellán, M. Puche, V. Fornés, A. Ribera, H. García, *Carbon*, 2012, **50**, 518–525.

los grupos aminos de las fibras poliméricas. La presencia de iones Cu^{2+} sobre el quitosano puede ser, sin embargo, demostrada por técnicas analíticas tales como espectrofotometría de emisión atómica de plasma acoplado inductivamente (ICP-OES) o espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS).

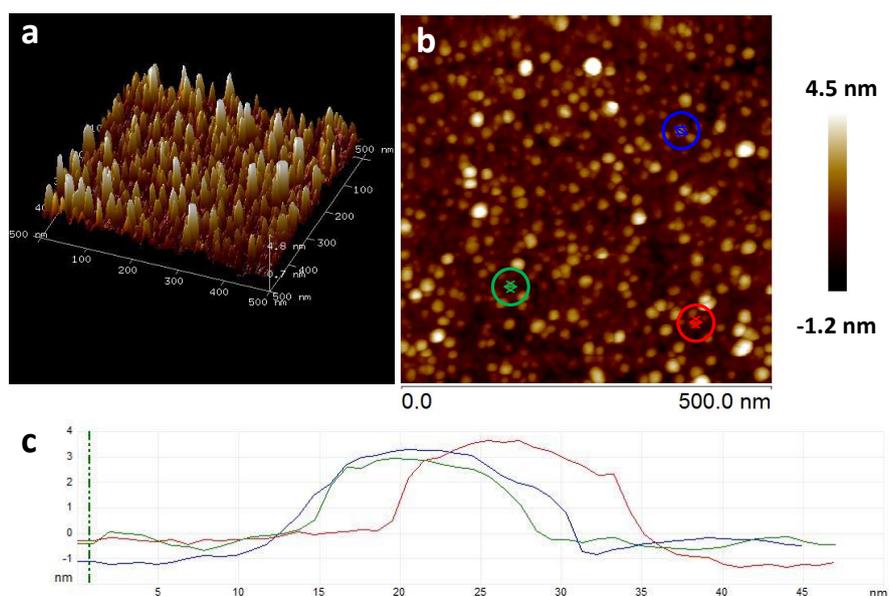


Figura 7.1. a) Vista general en 3D (0.5·0.5 micras) y b) en 2 D tomadas para las películas de $\overline{\text{Cu}_2\text{O}}/\text{fl-G}$ mediante AFM. c) Altura de tres NPs de Cu_2O sobre G representativas que se encuentran indicadas como círculos azules, verde y rojo en el recuadro b. Los colores para las partículas en los paneles b y c son coincidentes.

La pirólisis de películas de quitosano conteniendo iones Cu^{2+} da lugar a una reducción, a menos de la mitad del espesor inicial, de la película del quitosano precursor, probablemente como consecuencia de la formación de capas de G y su apilamiento durante el proceso de pirólisis. De acuerdo con estas medidas de AFM, la película de $\overline{\text{Cu}}/\text{fl-G}$ estaría constituida por unas 10 capas de G (4 nm de espesor). Sobre estas láminas de G se encuentran presentes NPs de Cu, tal como se ha visto en la Figura 7.1. La

resolución vertical subnanométrica del equipo de AFM indica que las NPs de Cu son planas y poseen una morfología de nanoescamas, con una altura vertical en torno a 3 nm. La vista frontal muestra que estas escamas finas de Cu se encuentran distribuidas homogéneamente sobre la película de *fl-G*.

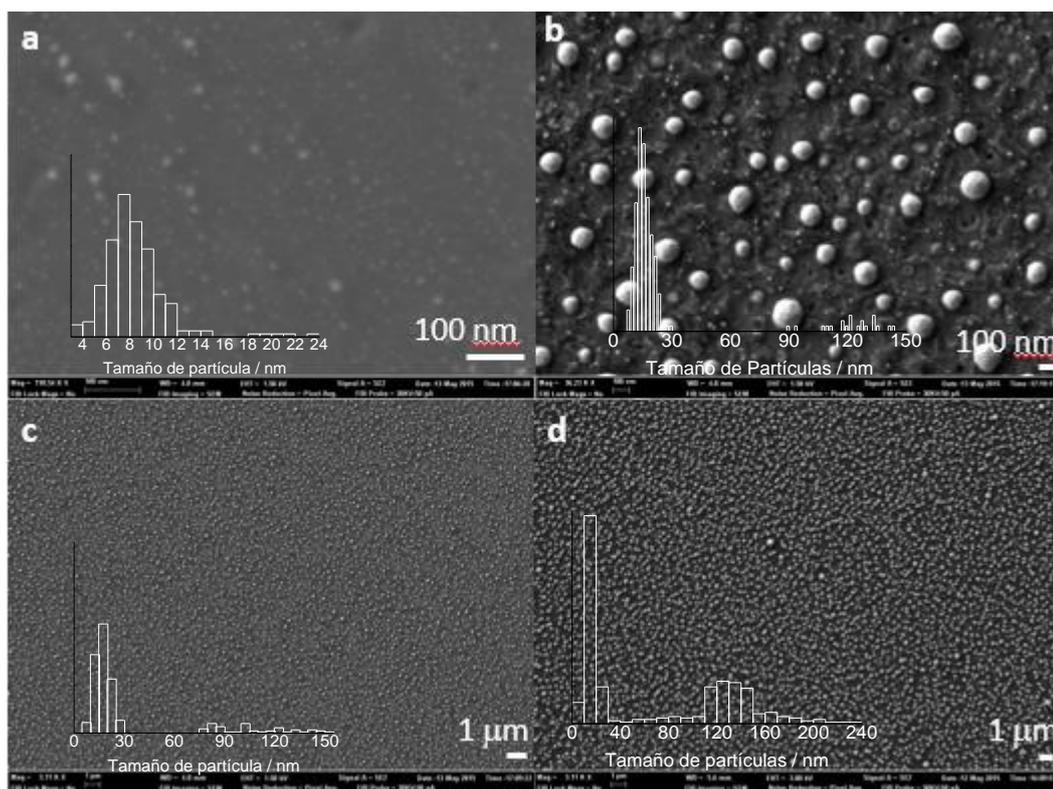


Figura 7.2. Imágenes de FESEM para $\overline{Cu}/fl-G$ (a,c) and $\overline{Cu}/ml-G$ (b,d) en alta (a,b) y baja (c,d) magnificación, mostrando la homogeneidad en la distribución de las NPs de Cu sobre el film de G. Indexado en cada una de las imágenes se presenta un estudio estadístico de la distribución del tamaño de partícula para cada uno de los casos.

La microscopía electrónica de barrido por emisión de campo (FESEM, de sus siglas en inglés) muestra imágenes de $\overline{Cu}/fl-G$ que están de acuerdo con las de AFM (Figura 7.2). Así, las imágenes FESEM confirman la notable regularidad de la morfología de las NPs de Cu, su distribución uniforme y su tamaño de partícula lateral relativamente pequeño considerando la temperatura de preparación tan alta que ha sido empleada en la pirólisis

(1000 °C) (de 5 a 20 nm, promedio de 8 nm, ver recuadro en Figura 7.2). Las imágenes de FESEM para $\overline{Cu}/fl-G$ sugieren una alta cristalinidad y ordenamiento de los átomos metálicos en las nanoescamas de Cu.

Desgraciadamente, las películas nanométricas con las cuales se han obtenidos las imágenes de las Figuras 7.1 y 7.2 (partes a y c) no presentan difracción de rayos X debido al poco espesor de las mismas y a su bajo contenido en Cu, así como, al pequeño tamaño de partícula. La regularidad de las nanoescamas de Cu y la orientación cristalográfica preferente de sus caras para las NPs de Cu obtenidas en este procedimiento de pirólisis se determinó indirectamente analizando el modelo XRD para muestras análogas obtenidas por pirólisis de quitosano conteniendo Cu^{2+} como películas de mayor espesor. Así, la pirólisis de películas de Cu^{2+} -quitosano de mayor espesor (50 nm de espesor en comparación de 10 nm de espesor para las muestras de $\overline{Cu}/fl-G$, dio lugar a las denominadas $\overline{Cu}/ml-G$, ml multicapa de sus siglas en inglés) con un contenido de Cu suficientemente elevado como para permitir obtener el modelo de difracción de rayo X. La Figura 7.3 muestra la difracción XRD obtenida por pirólisis de películas más gruesas de Cu^{2+} -quitosano (50 nm de espesor), comparándola con el modelo de difracción de NPs de Cu obtenidas por el método del *polyol*.⁴⁰ Imágenes FESEM de la misma muestra $\overline{Cu}/ml-G$ de la que se obtuvo el difractograma se presentan en la Figura 7.2, partes b y d.

Como puede verse en la Figura 7.3, la técnica de rayos X de las películas $\overline{Cu}/ml-G$ obtenidas por pirólisis de Cu^{2+} -quitosano da lugar casi exclusivamente a un pico único correspondiente al plano cristalográfico (111), contrastando con el XRD de las NPs de Cu convencionales preparadas

⁴⁰ B. K. Park, S. Jeong, D. Kim, J. Moon, S. Lim, J. S. Kim, *Colloid Interface Sci.*, 2007, **311**, 417–424.

por el método del *poliol*, que pueden ser indexadas como correspondientes a la forma cubica de Cu (JCPDS no. 04-0836). El XRD obtenido para las películas gruesas de $\overline{\text{Cu}}/\text{ml-G}$ constituye una evidencia firme de que las NPs de Cu presentan caras cristalográficas orientadas cuando crecen siguiendo el método de pirolisis del quitosano.

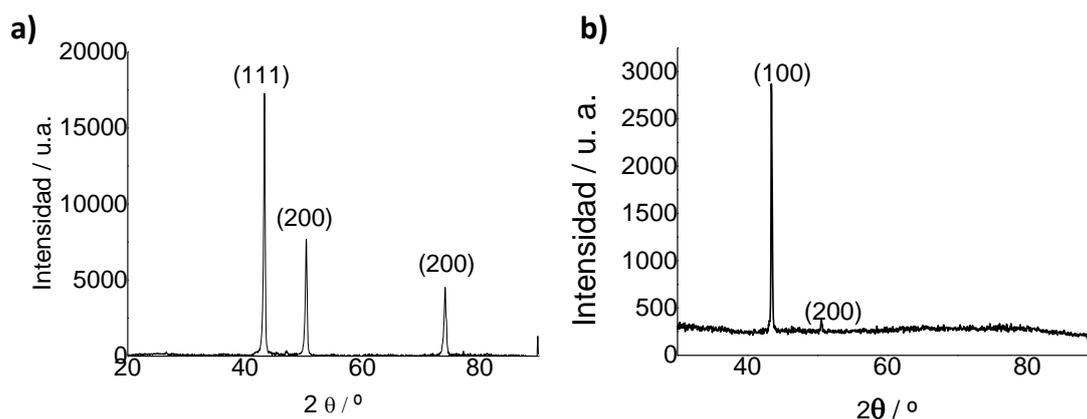


Figura 7.3. a) Difracción de rayos X de NPs de Cu obtenidas por el método del poliol. b) Difracción de rayos X para películas de Cu²⁺-quitosano pirolizadas y que corresponde a la muestra $\overline{\text{Cu}}/\text{ml-G}$.

Basados en los datos disponibles, proponemos que el crecimiento preferente del plano cristalográfico (111) es debido al crecimiento epitaxial de las NPs de Cu sobre las láminas de G en formación, de una forma paralela al mecanismo que se propone para la formación de G por CVD de metano sobre películas de Cu, como ya se ha comentado en la introducción. La Figura 7.4 ilustra nuestra propuesta mecanística. Un punto a destacar es el tamaño de partícula relativamente pequeño que se mide en las NPs de Cu, particularmente teniendo en cuenta la elevada temperatura de pirólisis (1000 °C) y el tiempo (6 h) a las cuales se someten las muestras. Este tamaño de partícula, relativamente pequeño, sugiere un cierto grado de control en el crecimiento de las mismas debido a una fuerte interacción metal-soporte, tal como ha sido propuesto en precedentes descritos en la

bibliografía, donde se observaron tamaños de partículas inusualmente pequeños de óxidos metálicos obtenidos por pirólisis de precursores.⁴¹

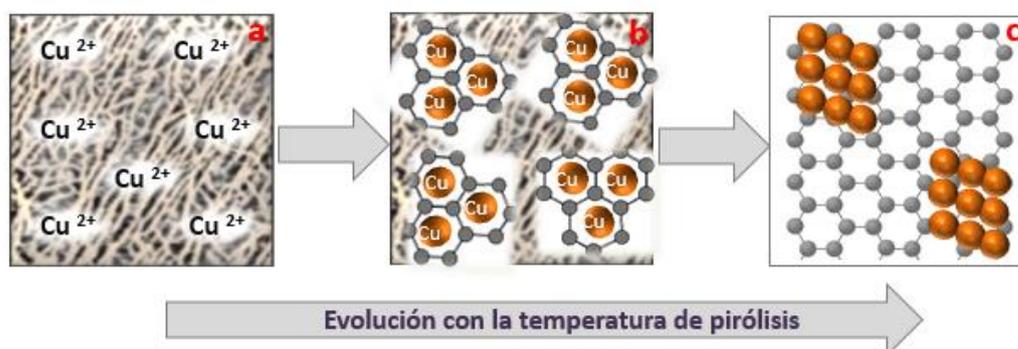


Figura 7.4. Propuesta para justificar cómo la formación de las láminas de G puede moldear el crecimiento preferente de las nanoescamas de Cu, dando lugar a una orientación cristalográfica preferente (111). El recuadro (a) representa iones Cu²⁺ individuales y aislados, interactuando con las fibras de quitosano. El recuadro (b) correspondería a un estado intermedio en el que la lámina de G empieza a desarrollarse simultáneamente con la reducción de Cu²⁺ a Cu (0) que resultaría en un ordenamiento hexagonal debido a G. El recuadro (c) indica cómo ha tenido lugar el crecimiento de las nanoescamas de Cu con una orientación preferente originada por la lámina G.

El XRD de muestras frescas de $\overline{Cu}/ml-G$ corresponden a la difracción de Cu metálico con estructura cúbica y orientación preferente en la cara (111). Sin embargo, se observa frecuentemente que las NPs de Cu sufren una oxidación espontánea por exposición al ambiente. En el caso presente, la oxidación parcial de $\overline{Cu}/fl-G$ en contacto con la atmósfera se sigue adecuadamente por espectroscopia Raman. La Figura 7.5 presenta los espectros Raman de la película que originalmente era $\overline{Cu}/fl-G$ tras haber sido guardada en el ambiente y antes de su uso como catalizador. La espectroscopia Raman de la muestra que inicialmente era $\overline{Cu}/fl-G$ expuesta al ambiente permite detectar junto con los picos correspondientes a G la presencia de bandas adicionales a 850 y 435 cm⁻¹ que son atribuibles a la

⁴¹ C. Lavorato, A. Primo, R. Molinari, H. Garcia, *ACS Catal.*, 2014, **4**, 497–504.

presencia de Cu_2O de acuerdo con la abundancia de datos biográficos existentes.^{42,43} Conviene mencionar que la presencia de $\text{Cu}(0)$ no puede ser detectada por espectroscopía Raman, pero si la de CuO (ver recuadro insertado en la Figura 7.5).

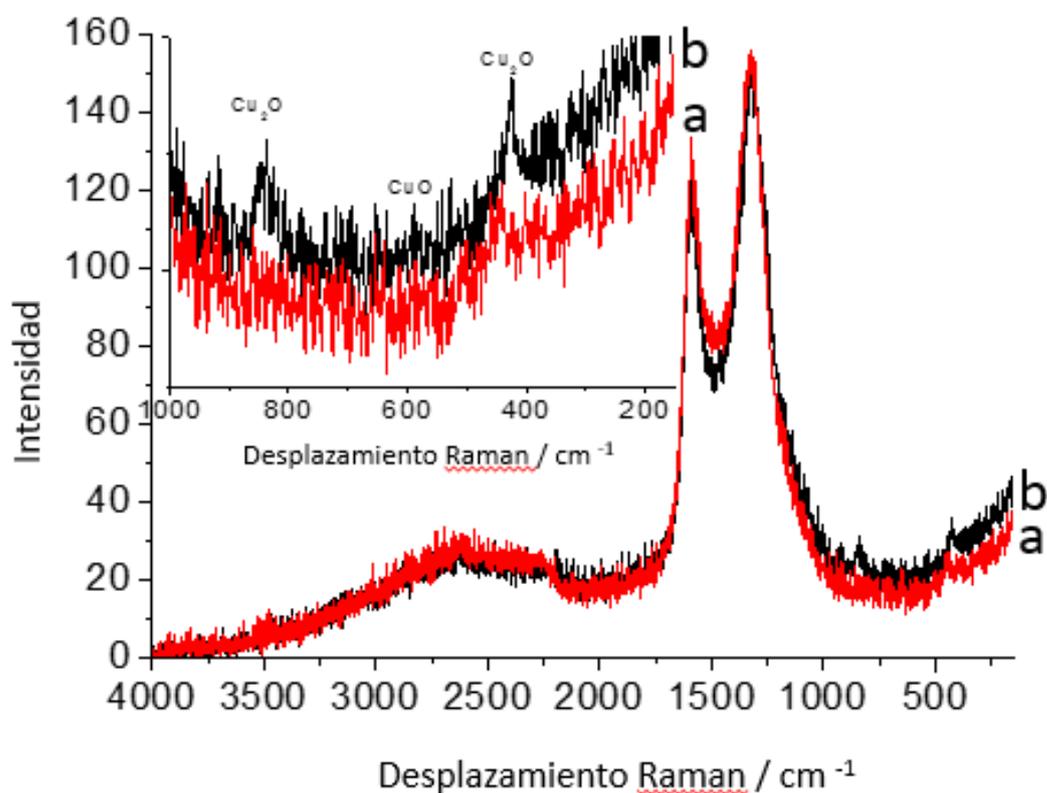


Figura 7.5. Espectros Raman de películas de $\overline{\text{Cu}}/fl\text{-G}$ soportado en sustratos de cuarzo ($2 \times 2 \text{ cm}^2$). (a) Inmediatamente antes a su uso como catalizador en el acoplamiento deshidrogenativo entre hidrosilano y alcoholes y (b) tras ser usado en la reacción. El recuadro muestra una expansión en la región de número de ondas baja en el que se pueden distinguir picos cuyos números de vibración corresponden a $\text{Cu}(I)$ y $\text{Cu}(II)$. La comparación entre los dos espectros muestra que mientras las bandas correspondientes a G presentan alteraciones pequeñas debido a la reacción, los picos debidos a las especies de Cu desaparecen del cuarzo como consecuencia de la eliminación de capas de $\overline{\text{Cu}_2\text{O}}/fl\text{-G}$ de la placa de cuarzo.

Esta oxidación espontánea de $\text{Cu}(0)$ también ocurre para la muestra $\overline{\text{Cu}}/ml\text{-G}$, para las cuales el proceso de oxidación puede ser seguido

⁴² S. Wu, Z. Yin, Q. He, G. Lu, X. Zhou, H. Zhang, *J. Mater. Chem.*, 2011, **21**, 3467–3470.

⁴³ L. Jiang, T. You, P. Yin, Y. Shang, D. Zhang, L. Guo, S. Yang, *Nanoscale*, 2013, **5**, 2784–2789.

también mediante XRD (Figura 7.6). Así, se observó que por oxidación al ambiente de películas de $\overline{\text{Cu}}/m\text{-G}$, el modelo de difracción de la película cambia observándose la presencia de una fase correspondiente a $\overline{\text{Cu}_2\text{O}}/m\text{-G}$, que también muestra una orientación preferente como se determina por la intensidad relativa del pico correspondiente al plano (200), que es mucho mayor que la del pico correspondiente al plano (111). También se detectó la presencia de picos de menor intensidad atribuibles a partículas de CuO (ver Figura 7.6). Por otra parte, un tratamiento oxidante consistente en el calentamiento de las películas a 300 °C bajo un flujo de aire durante una hora no dio lugar a la oxidación completa de Cu₂O en CuO. La observación más destacable fue que, no sólo las NPs de Cu₂O presentaban orientación preferente (también la presentaban las NPs de Cu precursoras) sino que además, el proceso era reversible y por lo tanto un tratamiento de reducción con hidrógeno revierte las nanoescamas de Cu₂O con orientación preferente (200) a las NPs de Cu(0) originales, manteniendo todavía cierto grado de orientación preferente al igual que las NPs iniciales (Figura 7.6, parte c). Estos ciclos oxidación-reducción a partir de $\overline{\text{Cu}}/m\text{-G}$ orientados se llevaron a cabo dos veces, observándose que la orientación preferente de las caras (111) de NPs de Cu y (200) de Cu₂O ocurre de forma reversible en un cierto porcentaje.

Por consiguiente, la información de espectroscopía Raman para $\overline{\text{Cu}}/f\text{-G}$ junto con el XRD para $\overline{\text{Cu}}/m\text{-G}$, confirman los cambios en el estado de oxidación de las NPs de Cu por exposición al ambiente y la presencia de NPs orientadas bien (100) para el Cu o (200) para el Cu₂O.

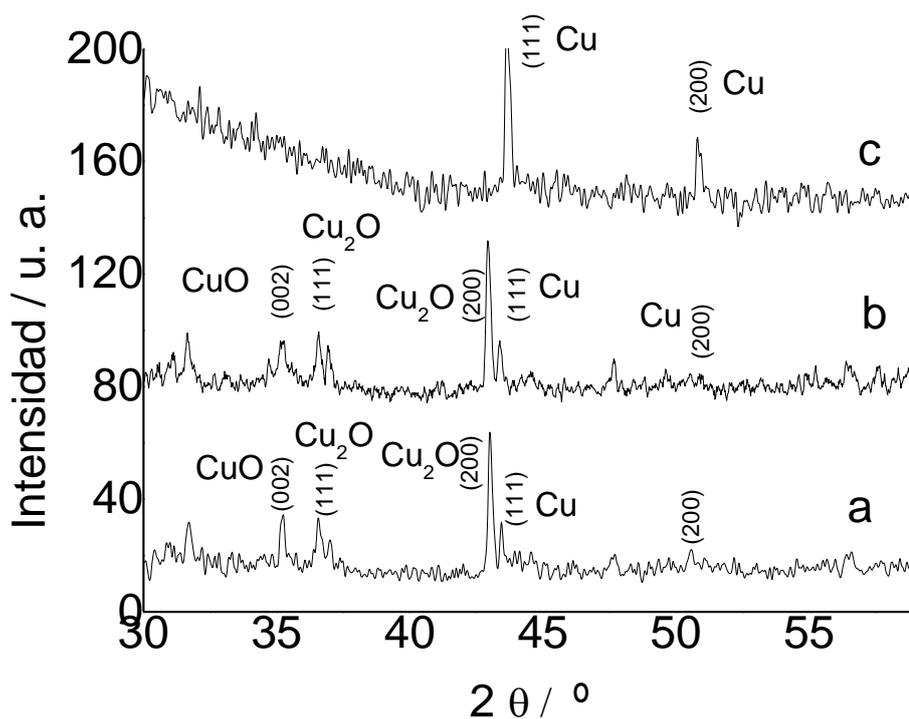


Figura 7.6. (a) XRD para $\overline{\text{Cu}}/\text{ml-G}$ expuesto al aire resultando en la formación de $\overline{\text{Cu}_2\text{O}}/\text{ml-G}$ y (b) su tratamiento posterior en aire a 300 °C por 1 h (c) seguido de reducción con H_2 a 200 °C.

Información adicional de la orientación preferente de los planos cristalográficos se obtuvo también por microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (HR-TEM), tras remover la película de $\overline{\text{Cu}_2\text{O}}/\text{fl-G}$ del sustrato de cuarzo. Así, en HR-TEM la comparación de la imagen que presenta las NPs de Cu_2O con la fracción de aquellas donde la orientación cristalográfica preferente es la (200) indica que alrededor del 82 % de todas las NPs de Cu_2O presentan esta orientación preferente (Figura 7.7).

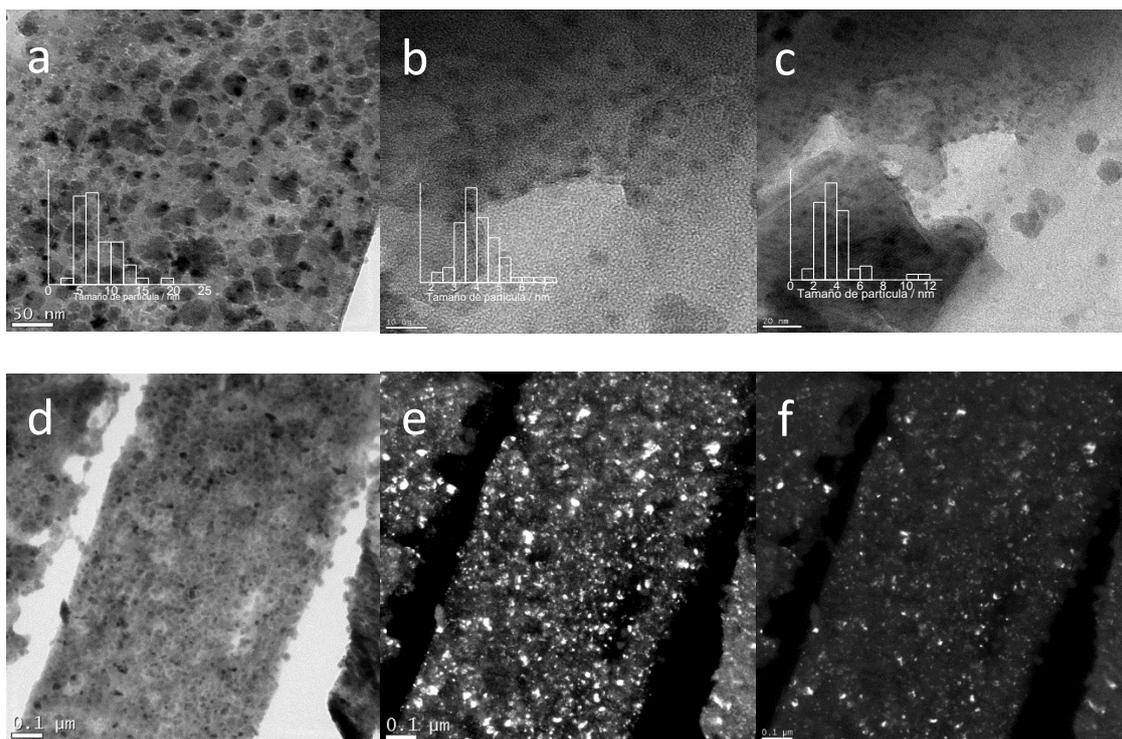


Figura 7.7. Imágenes de HR-TEM para $\overline{Cu_2O}/f-G$ en tres regiones diferentes (**a**, **b** y **c**) y con varias magnificaciones tras haberse eliminado el soporte de cuarzo. Se puede apreciar la morfología de las nanoescamas de las partículas de Cu_2O . El histograma correspondiente a la distribución del tamaño de las NPs se muestra en cada imagen y se encuentra en el rango entre 3.6 a 6 nm. La imagen (**d**) muestra las nanopartículas de Cu_2O que existen en la muestra, mientras que la imagen (**e**) filtra únicamente las que presentan orientación (200) y la imagen (**f**) las de orientación (111). Un estudio estadístico revela que el 82 % de las partículas presentes en la imagen (**d**) se pueden observar en la imagen (**e**) indicando una orientación preferencial (200) de las partículas de Cu_2O . Escalas (**a**) 50nm, (**b**) 20 nm, (**c**) 10 nm, (**d**), (**e**) y (**f**) 0.1 μm .

La técnica de XPS también mostró la presencia de átomos de Cu (I) y Cu (II) en las capas más externas de las películas orientadas de $\overline{Cu}/f-G$ y $\overline{Cu_2O}/f-G$ (Figura 7.8). La penetración superficial de los rayos blandos de XPS implica que esta técnica exclusivamente detecte las capas más externas de las nanoescamas. Las medidas de XPS, en combinación con el pico Auger, revelan que las capas más externas de las nanoescamas están constituidas por átomos de Cu (I) y Cu (II). Esta conclusión se basa en la observación de un componente principal con una energía de enlace de 933 eV, que corresponde al 0.3 % de los átomos, junto con un componente a 989 eV,

que contribuye con el 0.8 % de los átomos, y que es atribuible al Cu (II). Conviene recordar que esta proporción atómica corresponde a una región superficial detectable por XPS. De igual forma, también conviene resaltar que la interacción de Cu con G se pone de manifiesto por el hecho de que, incluso aunque el quitosano que actúa como precursor contiene nitrógeno en su composición y que ha sido descrito que la pirólisis de este biopolímero da lugar a G dopado con N,^{33,34} en el presente caso, la presencia de Cu determina que no exista N residual en el soporte G de acuerdo con las medidas de XPS. Más aun, el pico C 1s en XPS es muy estrecho y está centrado a 284.5 eV, con componentes debido a átomos de C en vacantes y agujeros y una proporción residual baja de C unido a oxígeno con enlaces simple (>5% atómico). Todos estos hechos indican la elevada calidad del G formado en este proceso. Por consiguiente, parece que la presencia de nanoescamas de Cu influencia también la formación de G como soporte, produciéndose una menor densidad de defectos al eliminarse completamente el dopaje por átomos de N en G y al reducirse el porcentaje de grupos funcionales oxigenados.

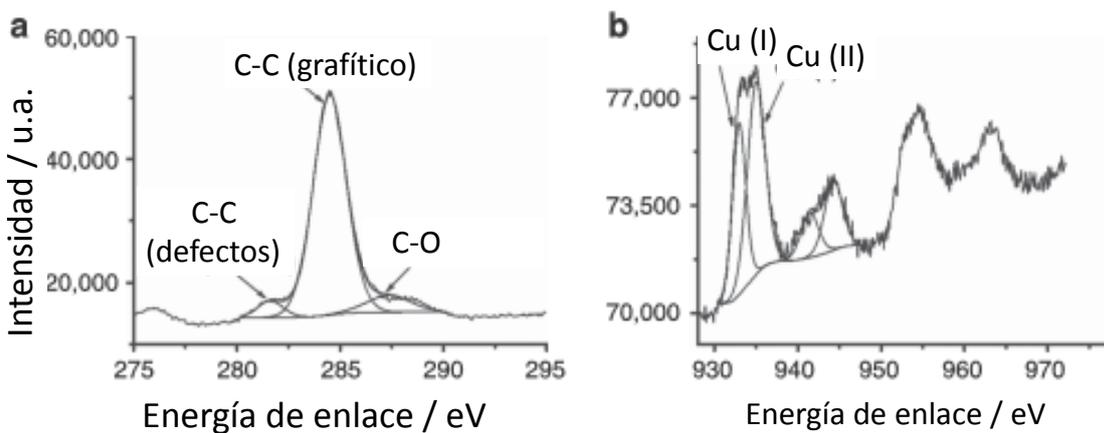


Figura 7.8. Picos de XPS de alta resolución. El espectro ha sido medido para la muestra de $\overline{\text{Cu}}/\text{fI-G}$ donde se observan los picos de C 1s (a) y del Cu 2p (b) así como la mejor deconvolución en componentes individuales para cada una de las señales.

La cantidad de Cu en $\overline{Cu_2O}/fl-G$ se determinó por análisis de ICP, obteniendo un valor de $0.23 \pm 0.05 \mu\text{g}$ de Cu por pieza de soporte, el cual consiste en un cuadrado de cuarzo de $1 \times 1 \text{ cm}^2$. La actividad de estas películas sobre cuarzo $\overline{Cu_2O}/fl-G$ se comparó con la de una muestra de NPs de Cu_2O (tamaño de partícula promedio 5-7 nm) obtenida por oxidación espontánea mediante exposición al ambiente de NPs de Cu preparadas por el método del *poliol*, dichas NPs fueron soportadas sobre *fl-G* ($\text{Cu}_2\text{O}/fl-G$). Existen numerosos estudios en la bibliografía que demuestran que la reducción de metales de transición por tratamiento térmico en el método de poliol da lugar a la formación de NPs metálicas con una distribución de tamaño homogénea de alrededor 5 nm.^{44,45,46,47,48} El método del poliol, aplicado a la obtención de NPs de Cu sin orientación preferente, ha sido ya empleado en la preparación de NPs de Cu soportadas sobre G y otras formas de carbono que han sido empleadas como catalizadores heterogéneos.⁴⁹

En el presente capítulo, las NPs de Cu sin orientación soportadas sobre *fl-G* se prepararon con cargas del 1 y 0.1 % en peso de Cu. Los datos de caracterización de la muestra del *fl-G* usado como soporte indican que este material es coincidente con el que ha sido previamente descrito en la literatura.³⁴

⁴⁴ Y. Li, W. Gao, L. Ci, C. Wang, P. M. Ajayan, *Carbon*, 2010, **48**, 1124–1130.

⁴⁵ W. J. Ong, L. L. Tan, S. P. Chai, S. T. Yong, *Dalton Trans.*, 2015, **44**, 1249–1257.

⁴⁶ C. Luo, Y. Zhang, X. Zeng, Y. Zeng, Y. Wang, *J. Colloid Interface Sci.*, 2005, **288**, 444–448.

⁴⁷ S. H. Wu, D. H. Chen, *J. Colloid Interface Sci.*, 2013, **259**, 282–286.

⁴⁸ Z. Hou, N. Theyssen, A. Brinkmann, W. Leitner, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2005, **117**, 1370-1373.

⁴⁹ A. Dhakshinamoorthy, S. Navalon, D. Sempere, M. Alvaro, H. Garcia, *Chem. Commun.*, 2013, **49**, 2359–2361.

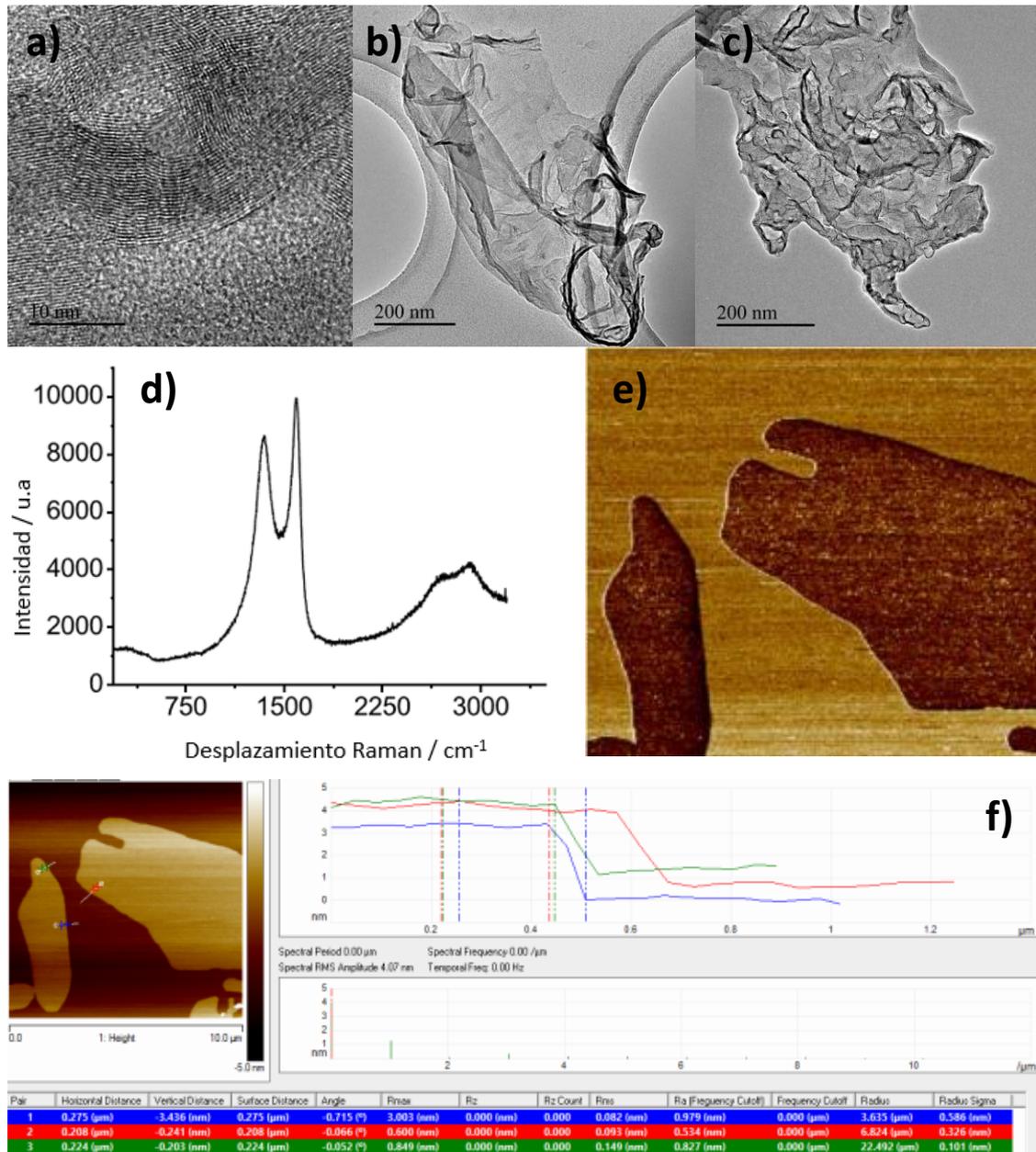


Figura 7.9. Imágenes de HR-TEM (a), (b) y (c), espectro Raman (d) y imagen y datos de AFM (e) y (f) para el soporte *fl*-G empleado en la deposición de las NPs de Cu procedentes del método de *poliol* o la muestra Cu₂O comerciales.

La Figura 7.9 presenta algunos datos de caracterización que demuestran la coincidencia de propiedades de las muestras preparada en este estudio con las descritas anteriormente. Los datos de XRD de la muestra Cu/*fl*-G señalan la presencia de Cu sin ninguna cara cristalográfica preferente (Ver Figura 7.3, a). La oxidación espontanea de esta muestra por

exposición al ambiente da lugar a $\text{Cu}_2\text{O}/fl\text{-G}$, que tampoco presenta orientación preferente en las NPs. La formación de Cu_2O en $\text{Cu}_2\text{O}/fl\text{-G}$ es por consiguiente análoga a la formación de la muestra $\overline{\text{Cu}_2\text{O}}/fl\text{-G}$. Conviene indicar que no se puede descartar la existencia de un núcleo de Cu (0) metálico que pueda permanecer en el interior de la NPs, tanto en la muestra $\overline{\text{Cu}_2\text{O}}/fl\text{-G}$ como en la muestra $\text{Cu}_2\text{O}/fl\text{-G}$. Además de estas muestras de $\text{Cu}_2\text{O}/fl\text{-G}$ a dos cargas diferentes se preparó una tercera $\text{Cu}_2\text{O}/fl\text{-G}$ obtenida por adsorción de NPs comerciales de Cu_2O sobre $fl\text{-G}$ al 0.1 % de cargas ($\text{Cu}_2\text{O}/fl\text{-G}$ comercial). Las muestras de $\text{Cu}_2\text{O}/fl\text{-G}$ y $\overline{\text{Cu}_2\text{O}}/fl\text{-G}$ comercial son análogas a las de $\overline{\text{Cu}_2\text{O}}/fl\text{-G}$ y sirven para establecer la posible influencia que la orientación de planos cristalográficos preferentes y la fuerte interacción metal-soporte puede jugar en la catálisis.

7.2.3. ACTIVIDAD CATALÍTICA.

Como se ha venido comentando en la introducción, una de las principales aplicaciones de las NPs metálicas soportadas en G es su uso en catálisis. La capacidad de preparar nanoescamas orientadas de Cu_2O permite evaluar la influencia de la orientación preferente de los planos cristalográficos y la fuerte interacción con el soporte en la actividad de ciertas reacciones catalizadas por Cu (I). En el Capítulo 6 hemos presentado que las nanoescamas de Cu soportadas sobre G son capaces de promover la reacción de acoplamiento deshidrogenante de hidrosilanos y alcohol.¹⁴ A fin de ilustrar como la orientación preferente puede influir en la actividad catalítica, se eligió como reacción modelo el acoplamiento deshidrogenante de dimetilfenilsilano (**11.a**) con *n*-butanol (**17.a**) para dar lugar al

correspondiente butoxisilano (**18.a**). Los resultados se resumen en la Tabla 7.1.^{50,51}

En el presente capítulo es de interés determinar si las NPs que presenten una orientación preferente de caras (200) poseen una actividad catalítica mejorada con respecto a la actividad que presentan las NPs de Cu₂O orientadas al azar y soportadas sobre el mismo tipo de G. Con este propósito se compararon la actividad catalítica de dos muestras relacionadas $\overline{Cu_2O}/fl-G$ con orientación (200) preferente y la muestra Cu₂O/*fl*-G (con contenido de Cu₂O de 1 ó 0.1%). La reacción de acoplamiento deshidrogenante se llevó a cabo con una relación molar Cu a sustrato constante de 2.5×10⁻⁴ %.

Tabla 7.1 Comparación de la actividad catalítica de películas de $\overline{Cu_2O}/fl-G$ con orientación (200) preferente del plano cristalográfico con la de dos materiales de Cu₂O/*fl*-G con orientación cristalográfica al azar. ^[a]

Entrada	Catalizador	Tiempo (h)	TON
1	$\overline{Cu_2O}/fl-G$	1	22700
2	$\overline{Cu_2O}/fl-G$	10	56000
3	$\overline{Cu_2O}/fl-G$	24	136000
4 ^b	Cu ₂ O/ <i>fl</i> -G (1% en peso de Cu ₂ O)	1	1.4
5 ^b	Cu ₂ O/ <i>fl</i> -G (1% en peso de Cu ₂ O)	2	17
6 ^b	Cu ₂ O/ <i>fl</i> -G (1% en peso de Cu ₂ O)	5	2
7 ^b	Cu ₂ O/ <i>fl</i> -G (0.1% en peso de Cu ₂ O)	10	2.3

[a] Condiciones de reacción: **11.a** (3.27 mmol), **17.a** (10.9 mmol), catalizador (2.5×10⁻⁴ mol %), atmósfera de argón, 110 °C. Catalizador $\overline{Cu_2O}/fl-G$ 2 piezas de 1×1 cm² equivalente a 221 μg de Cu % mol. [b] **11.a** (5 mmol), **17.a** (10 mmol), catalizador: Cu₂O/*fl*-G (1 % en peso de Cu₂O) 0.05 mol % de Cu o Cu₂O/*fl*-G (0.1 % en peso de Cu₂O) 0.005 mol % de Cu.

⁵⁰ H. Ito, A. Watanabe, M. Sawamura, *Org. Lett.*, 2005, **7**, 1869–1871.

⁵¹ S. Rendler, O. Plefka, B. Karatas, G. Auer, R. Fröhlich, C. Mück-Lichtenfeld, S. Grimme, M. Oestreich, *Chem. Eur. J.*, 2008, **14**, 11512-11528.

Como era de esperar en vista de la actividad de átomos de Cu (I) en el acoplamiento deshidrogenante, ambos catalizadores $\overline{\text{Cu}_2\text{O}}/f\text{-G}$ y $\text{Cu}_2\text{O}/f\text{-G}$ promueven la reacción con una selectividad casi completa hacia el producto de acoplamiento esperado a conversiones bajas (5%). Sin embargo, a medida que la conversión aumenta, la selectividad hacia el producto de acoplamiento, usando como catalizador $\overline{\text{Cu}_2\text{O}}/f\text{-G}$, disminuye gradualmente hasta un valor de 60 % cuando la conversión alcanzada fue del 34 %. Esta disminución de la selectividad no es observada en el caso de la muestra $\text{Cu}_2\text{O}/f\text{-G}$. La disminución de la selectividad en el caso del catalizador $\overline{\text{Cu}_2\text{O}}/f\text{-G}$ se debe a la aparición del disiloxano correspondiente (**14.a**), cuya formación a partir del hidrosilano requiere la reacción con oxígeno, ya sea del ambiente o procedente de la humedad, que debe acceder al medio de reacción a tiempos de reacción prolongados. La formación del disiloxano como subproducto se observa generalmente para reacciones lentas (notar diferencias en los tiempos de reacción indicados en la Tabla **7.1**), como consecuencia de la dificultad de llevar a cabo la reacción por tiempos prolongados en total ausencia de oxígeno o humedad. Además, se observó que la película de $\overline{\text{Cu}_2\text{O}}/f\text{-G}$ se despegaba del sustrato de cuarzo durante el curso de reacción.

Experimentos de control usando como catalizadores $f\text{-G}$ o NPs de Cu_2O obtenidas por el método de *polioli* adsorbidas sobre $f\text{-G}$ a bajas concentraciones, análogas a la cantidad total de Cu presente en 2 placas de cuarzo de $1 \times 1 \text{ cm}^2$ ($0.46 \mu\text{g}$ de Cu), no permitieron observar ninguna conversión del hidrosilano de partida, lo que está de acuerdo con una alta actividad catalítica para las NPs de Cu_2O orientadas en el catalizador $\overline{\text{Cu}_2\text{O}}/f\text{-G}$. El valor de frecuencia del *turn over number* (TOF) para la muestra de $\overline{\text{Cu}_2\text{O}}/f\text{-G}$ medido a una hora de tiempo de reacción resultó ser

de 22700 h^{-1} , mientras que el valor de TOF para la muestra sin orientación preferente $\text{Cu}_2\text{O}/\text{fl-G}$ en condiciones similares fue tan solo de 1.4 h^{-1} . Por otro lado, no se observó una influencia significativa de la cantidad de Cu_2O soportada sobre fl-G , entre 0.1 y 1% en peso, en el valor de TON (Tabla 7.1, entradas 6 y 7). La diferencia tan sobresaliente en los valores de TOF para las muestras de $\overline{\text{Cu}_2\text{O}}/\text{fl-G}$ y $\text{Cu}_2\text{O}/\text{fl-G}$ es consecuencia directa de la cantidad de Cu tan pequeña que está presente en $\overline{\text{Cu}_2\text{O}}/\text{fl-G}$ ($0.46 \mu\text{g}$ de Cu) y que sin embargo es capaz de convertir el sustrato, comparada con la cantidad de Cu presente en $\text{Cu}_2\text{O}/\text{fl-G}$.

Se propone que este valor de TOF tan alto para el catalizador de $\overline{\text{Cu}_2\text{O}}/\text{fl-G}$ refleja la elevada actividad catalítica del material debido a la orientación preferente de las nanoescamas y a la fuerte interacción entre las partículas de Cu_2O y el soporte de G.

7.3 Conclusiones.

En el presente capítulo hemos expuesto como la pirólisis en atmósfera inerte de películas de quitosano que contienen adsorbido $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ da lugar a la formación de películas de G conteniendo NPs de Cu ($\overline{\text{Cu}}/\text{fl-G}$) que poseen una altura de 3 nm y un tamaño lateral entre 20 y 40 nm, con orientación preferente en el plano cristalográfico (111). Hemos propuesto que esta orientación preferente es el resultado del crecimiento epitaxial sobre G de las nanoescamas de Cu, que se forman en la etapa de segregación, la cual tiene lugar a temperaturas superiores a los $900 \text{ }^\circ\text{C}$.

Las películas de $\overline{\text{Cu}}/\text{fl-G}$ sufren una oxidación espontánea por exposición al ambiente dando lugar a películas de $\overline{\text{Cu}_2\text{O}}/\text{fl-G}$ constituidas

por nanoescamas de Cu_2O que a su vez presentan una orientación preferente de los planos cristalográficos (200) de en torno al 82 % tal como se determina al comparar las imágenes de HR-TEM con la imagen que presenta exclusivamente las nanoescamas de Cu_2O con orientación (200).

La actividad catalítica de $\overline{\text{Cu}_2\text{O}}/f\text{-G}$ para el acoplamiento deshidrogenante de dimetilfenilsilano y *n*-butanol muestra que la actividad intrínseca de las nanoescamas de Cu_2O orientadas es en torno a 4 órdenes de magnitud mayor que el que se consigue con un catalizador análogo constituido por pequeñas NPs de Cu soportadas sobre *f*-G. Se propone que esta actividad catalítica muy superior se origina a partir de la exposición preferente de los planos cristalográficos (200) y de la fuerte interacción entre las nanoescamas de Cu_2O y el G.

CAPÍTULO 8

CAPÍTULO 8: CONCLUSIONES.

De acuerdo con los objetivos planteados en la presente Tesis Doctoral, los resultados obtenidos demuestran que los materiales grafénicos son catalizadores libres de metales para reacciones de oxidación e igualmente se pueden emplear como soportes de nanopartículas metálicas o de nanopartículas de óxidos metálicos, lo que permite desarrollar nuevos catalizadores para transformaciones de biomasa, así como constituir una fuente de catalizadores alternativos en reacciones de acoplamiento y reducción mejorando la eficiencia en dichas reacciones. En particular, las conclusiones de cada uno de los capítulos son las siguientes:

1. El óxido de grafeno obtenido a partir de grafito por oxidación de Hummers y exfoliación es un material adecuado para promover la descomposición oxidativa del α -guayacilgliceril- β -guayacol mediante ruptura del enlace β 1-4 éter. Se ha confirmado que el acetonitrilo es un disolvente conveniente para este proceso donde se puede llegar a alcanzar altas selectividades en la formación del guayacol. Empleando como catalizador el óxido de grafeno en disolventes como el agua se puede conseguir la mineralización completa de la molécula modelo.
2. Las nanopartículas de paladio soportadas sobre grafeno son un catalizador adecuado para promover el acoplamiento deshidrogenante entre hidrosilanos y aminas, obteniéndose con ello la formación de los correspondientes silazanos. El empleo de grafeno como soporte da lugar a catalizadores más activos que materiales análogos donde las NPs de Pd se soportan sobre nanotubos de carbón de pared múltiple, nanopartículas de diamante reducido o

carbón activo. Pd/G sufre una desactivación gradual con el uso, dicha desactivación es debida probablemente a la pérdida de la morfología 2D característica del grafeno.

3. Las nanopartículas de níquel soportadas sobre grafenos son un catalizador adecuado para promover la hidrosililación de aldehídos con hidrosilanos. Las nanopartículas de níquel como centros activos son más eficientes que otros materiales basados en nanopartículas de otros metales. Se observa que Ni/G sufre una desactivación gradual con el uso que tampoco está asociada al lixiviado de níquel, sino más bien dicha degradación proviene probablemente de la corrugación, arrugamiento y apilamiento de las láminas de grafeno que produce la pérdida de la característica morfología 2D.
4. Las nanopartículas de cobre soportadas sobre grafeno son un catalizador adecuado para promover el acoplamiento deshidrogenante de hidrosilanos y alcoholes. El grafeno como soporte da lugar a materiales más activos que cuando las nanopartículas de cobre se depositan sobre otro tipos de soportes como puede ser el quitosano, el óxido de magnesio o el carbón activo, todos ellos soportes muy empleados en la deposición de NPs. El análisis de la fase líquida indica que existe un lixiviado de Cu-(B)G a la disolución durante el transcurso de la reacción. El lixiviado de cobre junto con la corrugación del grafeno parecen ser responsable de la pérdida gradual de actividad catalítica de Cu/G con el uso. La reacción es general para hidrosilanos que presenten uno, dos o tres hidrógenos. Llevándose a cabo el acoplamiento deshidrogenante con alcoholes primarios de bajo número de carbonos.

5. Es posible la preparación en una única etapa de nanoescamas de cobre orientadas, soportadas sobre grafeno mediante la pirólisis de precursores de biopolímeros conteniendo $\text{Cu}(\text{NO}_3)$. Se ha determinado que las nanoescamas de cobre obtenidas de esta manera presentan una orientación preferente del plano cristalográfico (111). $\overline{\text{Cu}}/\text{fl-G}$ sufre una oxidación espontánea por exposición al ambiente, generándose el catalizador $\overline{\text{Cu}_2\text{O}}/\text{fl-G}$, el cual también presenta una orientación preferente de los cristales, pero en este caso dicha orientación es la (200). Como consecuencia del procedimiento de preparación se generan nanoescamas con una orientación preferente, produciéndose una interacción fuerte entre las nanoescamas orientadas y el grafeno soporte. La muestra de $\overline{\text{Cu}_2\text{O}}/\text{fl-G}$ exhibe una actividad catalítica en el acoplamiento deshidrogenante entre hidrosilanos y alcoholes que es de cuatro órdenes de magnitud superior a la obtenida con catalizadores análogos donde las nanopartículas de Cu_2O están soportadas sobre láminas de G pero que no presentan orientación.

Por consiguiente, los resultados obtenidos permiten avanzar en el empleo de grafenos en catálisis, bien como materiales con actividad catalítica intrínseca (carbocatalizadores) en reacciones de oxidación o bien como soporte de NPs metálicas en reacciones de acoplamiento. En todos los casos donde el grafeno se ha empleado como soporte se han obtenido los catalizadores más activos para las reacciones de acoplamiento estudiadas. Además se ha visto que la preparación en una única etapa, mediante pirólisis de biopolímeros conteniendo iones de Cu^{2+} , dan lugar a muestras de nanopartículas metálicas y grafenos con una elevada actividad catalítica, la cual parece derivar de la orientación preferente de los planos

cristalográficos de las nanopartículas y de la fuerte interacción metal-soporte que tiene lugar en estos materiales.

Conclusions.

This Doctoral Thesis described how graphenic materials can be used as metal free catalysts in oxidation reactions. Graphenic materials are also employed as support for metal or metal oxide nanoparticles. According to the wide properties of the graphenic materials, the development of a new catalyst for biomass depolymerization reaction have been described. Furthermore, developed materials are employed as alternative catalysts in coupling and reduction reactions increasing the efficiency of the process. The obtained results for each chapter can be summarized as follows:

1. Graphene oxide obtained by Hummers' oxidation method following by exfoliation is a suitable material to promote the oxidative β -guaiacylglycerol- β -guaiacol despolimerization. It was confirmed that acetonitrile is an adequate solvent for this process, where it is possible to obtain high selectivity in the guaiacol. Using graphene oxide as catalyst in water conduce to a completely mineralization of the selected molecule as model of lignin.
2. Palladium nanoparticles supported over graphene are a suitable catalyst to promote the dehydrogenative coupling between hydrosilanes and amines yielding silazanes as products. The use of graphene as support, generated more active materials than another Pd nanoparticles supported over: (i) single-walls carbon nanotubes, (ii) reduced diamond nanoparticles or (iii) active carbons. Pd/G catalyst suffers a deactivation after several uses. This behavior was ascribed to the deformation of 2D characteristic morphology in graphene materials.

3. Nickel nanoparticles deposited over graphene is an appropriated catalyst in the aldehyde hydrosilylation reactions. Moreover, this material is more efficient than other metal nanoparticles-based materials such as copper over graphene. Ni/G suffers a gradual deactivation with the use, this role was not associated to the nickel lixiviation but to the presence of the ridged surface
4. Copper nanoparticles supported over graphene is a relevant catalyst to promote the dehydrogenative coupling between hydrosilanes and alcohols. The obtained results by using graphene as metal nanoparticles-support were more satisfactory than materials composed by metal nanoparticles over chitosane, magnesium oxide or active carbons.

Liquid phase analysis showed that copper migrated from the solid catalyst to the solution during the reaction process. Both copper lixiviation and deformation of graphene sheet, could be responsible for the gradually decrease of activity in Cu-G catalysts. Primary, secondary or tertiary hydrosilanes reacted equally with short-chain primary alcohols, providing a general procedure for dehydrogenative coupling.

5. The preparation of oriented copper nanoscale in one step procedure have been described. This nanoscale is supported over graphene material. Biopolymers containing $\text{Cu}(\text{NO}_3)$ are used as precursors for the synthesis of the catalyst. Obtained copper nanoscales by using this synthesis method have a preferential orientation in the (111) crystallographic plane. $\overline{\text{Cu}}/f\text{-G}$ suffered spontaneous oxidation in standard atmospheric conditions, leading to a $\overline{\text{Cu}_2\text{O}}/f\text{-G}$ catalyst which presented a preferential

(200) orientation in crystallographic plane. Oriented metal nanoscales provoked higher interaction with the support. The sample $\overline{Cu_2O}/fI-G$ exhibited ten thousand-fold higher catalytic activity in the dehydrogenative coupling reaction between hydrosilane and alcohols than another copper nanoparticles-materials without any preferential orientation.

In summary, the obtained results enlarge the use of graphene materials in the catalysis field, employing them as intrinsic-catalytic-activity materials (carbocatalyst) or as nanoparticle supports for coupling and oxidation reactions. Using graphene as support for metal nanoparticles, resulted in catalysts with higher activities in all of the coupling reaction. Moreover, obtained materials by the pyrolysis of biopolymers containing Cu ions in one-step method, showed a remarkable enhancement of catalytic activity compared to non-orientated similar materials. The exceptional characteristics of this material were ascribed to the preferential crystallographic orientation in the metal nanoscale and the strong interaction between metal and support in this materials.

CAPÍTULO 9

CAPÍTULO 9: PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL.

9.1. Técnicas de caracterización de catalizadores sólidos.

9.1.1. MICROSCOPIA DE FUERZA ATÓMICA.

La microscopía de fuerza atómica (AFM) es un método para medir la topografía de una superficie a escala micrométrica y nanométrica. El microscopio de fuerza atómica analiza la superficie de la muestra con una punta afilada de unas dos micras de largo y menos de 100 Å de diámetro. La punta se localiza en el extremo libre de una palanca que es aproximadamente de 100 a 200 μm de largo. Las fuerzas existentes entre la punta y la superficie de la muestra provocan que dicha palanca se doble o se deflecte. Las medidas de deflexión para cada valor de x e y permiten que un software genere un mapa de la topografía de la superficie.

Las medidas fueron realizadas con un equipo Multimode Nanoscope 3A el cual presenta una resolución vertical subnanométrica y horizontal de aproximadamente 5 nm.

La muestra se prepara mediante una dispersión del sólido a caracterizar en etanol. Una gota de dicha dispersión se deposita sobre un sustrato atómicamente liso consistente en una pieza de mica lisa y carente de rugosidad a escala atómica. Tras evaporarse el disolvente se procede a un barrido en modo saltos (tapping). En esta Tesis Doctoral se empleó este procedimiento para establecer el espesor de las láminas de material grafénico dispersas en la mezcla de reacción. Las medidas de espesor que se han obtenido en un gran número de muestras para las láminas dispersas es próximo a 0.4 nm las cuales corresponden a una lámina de grafeno.

9.1.2. MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO.

El microscopio electrónico de barrido (SEM) es una técnica de microscopia electrónica capaz de generar imágenes de alta resolución de la superficie de una muestra utilizando las interacciones electrón-materia. La imagen se obtiene a partir de un haz de electrones en lugar de un haz de luz como ocurre en los microscopios ópticos. La gran profundidad de campo que se logra con un SEM permite generar imágenes en tres dimensiones. Esta apariencia 3D, junto con la capacidad de magnificación de la imagen, con resolución subnanométrica, permite establecer las características de la superficie de la muestra analizada que es barrida por un haz de electrones acelerados con un cañón. El detector mide la cantidad e intensidad de los electrones que devuelve la superficie de la muestra y, a partir de estos valores, genera una imagen digital de la superficie del sólido.

El equipo empleado en las medidas de SEM fue un JEOL JSM-5410 a 20 KV que presenta una sonda de EDX que permite la determinación de la composición elemental de las superficies observadas.

Las muestras para SEM se preparan fácilmente, siendo su único requisito el que sean conductoras. En caso de que la muestra no tenga esta propiedad, el sólido se recubre de una fina capa de metal, generalmente oro. La muestra se pulveriza y se adhiere al portamuestras mediante una cinta adhesiva conductora de doble cara. En la presente Tesis Doctoral se ha empleado este equipo para poder observar la homogeneidad del material, así como, para obtener características morfológicas de su superficie y medidas de la distribución del tamaño de partícula. El empleo de la sonda de rayos X acoplada al equipo permite llevar a cabo un estudio

de distribución y homogeneidad de las nanopartículas metálicas que constituyen los centros catalíticos.

9.1.3. MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE TRANSMISIÓN DE ALTA RESOLUCIÓN.

La microscopia electrónica de transmisión de alta resolución (HR-TEM) es una técnica que proporciona la proyección de la imagen de una muestra a escala atómica (utilizando para ello un haz de electrones de alta energía que interactúa con la muestra). Debido a su resolución permite estudiar las características de un material a escala de unos pocos nanómetros o inferior. Actualmente la resolución más alta observada es de 0.8 Å, lo cual ha permitido la observación de los átomos individuales y los defectos estructurales. El principio teórico bajo el que funciona un HR-TEM consiste en medir la amplitud de onda resultante de la interferencia entre el electrón incidente sobre la superficie y el plano de la muestra. Se obtiene información estructural de la muestra según la pérdida de los diferentes electrones del haz mientras que los electrones que atraviesan la muestra son proyectados sobre una pantalla fluorescente formando una imagen visible o sobre una placa fotográfica registrando la imagen.

Las medidas se llevaron a cabo empleando un microscopio JEOL-JEM 2100F operando a 200 KV.

La preparación de la muestra se lleva a cabo dispersando los sólidos en 1,2-dicloroetano mediante ultrasonidos. Una gota de esta dispersión se coloca sobre un soporte que suele ser rejillas de Cu recubiertas con C, aunque también existen portamuestras de Ni para el caso de que la muestra que se quiere medir contenga Cu. Finalmente se deja evaporar el disolvente

antes de proceder con la medida de la muestra. Con esta técnica se puede observar la presencia de la estructura ordenada de los átomos que conforman la superficie del grafeno, así como, la presencia de planos de grafeno apilados. Además, al igual que en el equipo de SEM, es posible analizar la homogeneidad y el tamaño de partículas metálicas en la muestra a una escala de tamaño mucho menor. En la presente Tesis Doctoral se ha empleado esta técnica de microscopía para la determinación de la distribución del tamaño de nanopartículas metálicas, así como la presencia del ordenamiento hexagonal y estructuras cristalinas del grafeno.

9.1.4 ANÁLISIS ELEMENTAL POR COMBUSTIÓN.

El análisis elemental de combustión se basa en la combustión completa de la muestra a temperaturas entre 950-1300 °C en atmósfera de oxígeno puro. Con esta técnica es posible cuantificar la cantidad de carbono, nitrógeno, hidrógeno y azufre presente en la muestra, ya que tras su combustión completa, estos elementos se transforman en gases simples de analizar como son el anhídrido carbónico, nitrógeno, agua y el anhídrido sulfuroso. Una vez generado los gases, son separados por cromatografía y cuantificados mediante un calibrado. Considerando la cantidad de muestra, y a partir de los datos obtenidos, es posible determinar con exactitud el porcentaje en peso de cada uno de estos elementos en la muestra.

El equipo que se ha empleado para llevar a cabo estos ensayos es un Euro EA 3000. Para realizar estas mediciones se requiere 1 mg de muestra, siendo el error del equipo del 0.01%.

9.1.5 ESPECTROSCOPIA DE PLASMA ICP-OES.

La espectroscopía de plasma se basa en la combinación de una fuente de ionización que para un ICP es una fuente de plasma inductivo, acoplado a un espectrofotómetro que cuantifica la intensidad de la emisión (OES) constituyendo el equipo de ICP-OES. La técnica se emplea para llevar a cabo el análisis simultáneo de una elevada cantidad de elementos con un límite de detección que ronda aproximadamente las 10 partes por billón (ppb). Su funcionamiento se basa en la nebulización de una muestra en disolución, que es arrastrada hacia una antorcha de plasma donde se produce la atomización de la muestra. Esta antorcha está sometida al efecto de una radiofrecuencia encargada de producir la ionización de los átomos desprendidos en la antorcha del equipo. Los átomos ionizados generan un espectro de emisión, único y característico de cada elemento, obteniéndose con ello un ensayo cualitativo de la muestra. La intensidad de esta emisión puede ser cuantificada, y mediante un calibrado es posible realizar el análisis cuantitativo para cada uno de los elementos.

El equipo que se ha empleado para llevar a cabo las medidas en la presente Tesis Doctoral es un Variant 715 E.

La preparación de las muestras se hace mediante la digestión ácida de la muestra en 10 mL de agua regia durante una noche, lo que resulta en la disolución completa de los metales. Posteriormente la muestra se diluye hasta 40 mL con agua destilada y se filtra para eliminar posibles residuos que puedan obstruir el nebulizador.

El límite de detección del equipo para los metales analizados es inferior a $10 \mu\text{g}\times\text{L}^{-1}$.

9.1.5.1 Medidas de ICP-OES para determinar contenidos de metales en catalizadores.

El contenido de metal en una muestra de catalizador se cuantificó tomando una cantidad de catalizador conocida (generalmente la cantidad requerida para llevar a cabo una reacción). A la cantidad de sólido a analizar, se adicionan 30 mL de HNO₃ (3 M) y se calienta a 80 °C durante 24 h manteniendo la agitación. La disolución obtenida se filtra y se recoge la fase acuosa que es analizada mediante ICP-OES.

9.1.5.2. Medidas de ICP-OES para controlar el lixiviado del catalizador a la mezcla de reacción.

De forma análoga, mediante esta técnica analítica se puede llevar a cabo el análisis de metal lixiviado desde el soporte a la fase líquida de la reacción. Para ello, una vez finalizada la reacción, se filtra el líquido para separar el catalizador y con él, el metal que no haya migrado al crudo de reacción. La fase líquida se evapora para eliminar disolvente orgánico. El metal del residuo sólido se disuelve mediante la adición de 30 mL de HNO₃ (3 M). Esta disolución fuertemente ácida se calienta a 80 °C durante 24 h consiguiéndose la completa disolución del metal. Finalmente la fase acuosa es analizada mediante ICP-OES.

9.1.6. ESPECTROSCOPÍA DE DIFRACCIÓN DE RAYOS X EN POLVO.

La difracción de rayos X en polvo (PXRD) es una técnica de caracterización fundamental empleada en materiales con estructura cristalina. Se trata de una técnica no destructiva por lo que permite la

recuperación del sólido. PXRD permite establecer la cristalinidad de los materiales. En un material cristalino existe una agrupación periódica y ordenada de los átomos. Cuando se aplica esta técnica, los átomos que constituyen el sólido cristalino interactúan con un haz de radiación cuya longitud de onda es de una magnitud similar a la distancia interatómica debido a la ordenación cristalina. El haz de rayos X penetra en el material dando lugar a diferentes tipos de interferencias las cuales son constructivas en determinadas direcciones y destructivas en otras. La intensidad del haz difractado depende de la disposición geométrica de los átomos y de la naturaleza de éstos. Debido a ello cada sustancia cristalina presenta su propio patrón de difracción, haciendo posible su identificación en cualquier mezcla en la que se encuentre. Esta técnica permite identificar diferentes compuestos como pueden ser las nanopartículas metálicas sobre un soporte grafénico, la orientación preferente que presentan estas nanopartículas soportadas o la presencia de diferentes fases cristalinas en un sólido. Además, la anchura de los picos de difracción está relacionada con la distribución del tamaño de partícula promedio, que es más ancho a medida que la distribución en el tamaño de partículas es más amplia en el rango de nanómetros.

El equipo empleado para obtener los datos de PXRD en la presente Tesis Doctoral ha sido un difractómetro D8 Advance Bruker diffractometer empleando una radiación $K\alpha_1$ Cu ($\lambda = 1.54056 \text{ \AA}$). Los patrones de difracción han sido recogidos en el rango $3^\circ < 2\theta < 90^\circ$ con un paso de 0.02° en modo continuo.

La preparación de la muestra consiste en la molturación de la misma y su posicionamiento homogéneo sobre un portamuestras donde el polvo fino que constituye la muestra es prensado.

9.1.7. ESPECTROSCOPIA FOTOELECTRONICA POR RAYOS X.

La espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (XPS) es una espectroscopía semi-cuantitativa y de baja resolución espacial empleada para estimar la composición, el estado químico y la estructura electrónica de los elementos que existen en la superficie de un material. La obtención de los espectros de XPS se lleva a cabo cuando la muestra es irradiada por rayos X de baja energía, los electrones de la muestra escapan y el detector del equipo cuantifica tanto el número de electrones como la energía cinética con la que escapan de la superficie del sólido. La energía cinética con la que escapa cada electrón es característica del orbital en el que se encuentra y de esta manera es posible identificar el elemento. La medición se ha de llevar a cabo en condiciones de ultra-alto vacío ya que de no ser de esta forma los electrones de la muestra serían atrapados por los gases y no serían detectados o su energía no podría ser medida con la exactitud necesaria.

Los espectros de XPS fueron realizados en un espectrómetro SPECS equipado con un detector Phoibos 150 9MCD empleando una fuente no monocromática de rayos X (Al y Mg) a 200 W. Las relaciones de intensidad de los componentes se obtienen al integrar las áreas de la señal correspondiente tras la substracción del fondo mediante un ajuste no lineal tipo Shirley y corregidos por la función de transmisión del espectrómetro. El tratamiento de los espectros se llevó a cabo empleando el software Casa, que permite ajustar el pico de XPS a componentes individuales de una anchura de uno o dos eV y centradas en determinadas energías de enlace.

9.1.8. ESPECTROSCOPIA RAMAN.

La espectroscopía Raman es una técnica óptica de alta resolución que proporciona información química y estructural, permitiendo la identificación de aquellos materiales que presentan espectros Raman intensos y característicos. La espectroscopía Raman se basa en hacer incidir sobre el material un haz de luz monocromática, generalmente un láser, para posteriormente analizar la luz dispersada por el material. Una parte de este haz monocromático es dispersado de forma inelástica, experimentando ligeros cambios en la frecuencia que son característicos del material analizado e independiente de la frecuencia de luz con la que se irradie.

El equipo empleado para llevar a cabo estas medidas es un Renishaw in Via Raman Microscope a temperatura ambiente empleado como fuente del haz de luz un láser de ion argón de 514.5 nm que está acoplado a un microscopio óptico Olympus para determinar la zona que está expuesta al haz láser. La resolución espacial del equipo es de unos pocos micrómetros

La muestra no necesita de una preparación previa. Esta técnica es muy empleada en la caracterización de materiales grafénicos para estudiar los defectos que presentan, así como, la extensión de las láminas de estos en función de la relación de las bandas G, D y 2D que son características en estos compuestos. A partir de la forma y posición de la banda característica 2D se obtiene información sobre el número de capas del grafeno, cuando este es inferior a 10. Por lo que es posible registrar el Raman incluso de una lámina de grafeno.

9.1.9. ESPECTROSCOPIA DE ABSORCIÓN ULTRAVIOLETA-VISIBLE.

La espectroscopía de absorción ultravioleta-visible (UV-VIS) se lleva a cabo en el rango de longitudes de onda que van entre 200-800 nm. Se trata de una espectroscopía que determina el porcentaje de fotones emitidos tras su absorción por la muestra para cada longitud de onda. Se emplea radiación electromagnética (luz) la cual es absorbida por las moléculas provocando transiciones electrónicas. Esta técnica se utiliza para detectar e identificar ciertos grupos funcionales así como para determinar cuantitativamente la concentración de moléculas en base a su coeficiente de absorción molar.

Las medidas se han llevado a cabo en un espectrofotómetro Jasco V-650.

Los espectros fueron registrados empleando una cubeta de cuarzo de 10·10 mm con un volumen de 4 mL empleando agua milliQ como disolvente. En la presente Tesis Doctoral se empleó este equipo para llevar a cabo las medidas de área de los grafenos empleando el método del azul de metileno (MB) controlando la adsorción de este colorante por parte del material grafénico midiendo absorbancias de las disoluciones a una longitud de onda fija de 660 nm.

9.1.9.1. Medidas de área empleando azul de metileno (MB).

El área superficial de los materiales grafénicos en suspensión se determinó mediante medidas de colorimetría empleando MB como agente valorante. La adsorción de este colorante sobre una superficie grafénica puede ser seguida por colorimetría mediante medidas de absorción a 660

nm. El procedimiento seguido consiste en la preparación de una suspensión acuosa del material grafénico (2 mL, $0.05 \times \text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$). A esta suspensión se adiciona una cantidad conocida de MB. De igual forma se genera una suspensión control de MB en agua MilliQ sin presencia del material grafénico. Ambas muestras se tratan siguiendo el mismo procedimiento experimental en el cual se mantienen las suspensiones de G conteniendo MB bajo agitación magnética durante 4 h y seguidamente se produce la filtración del material grafénico empleando un filtro de Nylon con un tamaño de poro de $0.2 \mu\text{m}$ acoplado a una jeringuilla. Se llevó a cabo las medidas de adsorción, (corrigiendo la absorción con el blanco) es posible conocer la cantidad de moléculas de MB que han quedado adsorbidas en la superficie del material grafénico en forma de monocapas de colorante. Para llevar a cabo los cálculos de medida de área se ha tomado el valor de 1.62 nm^2 como área de una molécula de MB.^{1,2}

9.1.10. ESPECTROSCOPÍA DE INFRAFOJO POR TRANSFORMADA DE FOURIER MEDIDA POR EL MÉTODO DE ATENUACIÓN DE LA REFLEXIÓN TOTAL.

La espectroscopía infrarroja de reflexión total atenuada (FTIR-ATR) se basa en la reflexión que experimenta la radiación en la interfaz de separación de dos medios de distinta densidad óptica cuando este haz pasa de un medio de mayor densidad a otro de menor. Se producen dos fenómenos distintos: la refracción y la reflexión, siendo este último mayor

¹ M. J. McAllister, J. L. Li, D. H. Adamson, H. C. Schniepp, A. A. Abdala, J. Liu, M. Herrera-Alonso, D. L. Milius, R. Car, R. K. Prud'homme, I. A. Aksay, *Chem. Mater.*, 2007, **19**, 4396.

² P. Montes-Navajas, N. G. Asenjo, R. Santamaria, R. Menendez, A. Corma, H. Garcia, *Langmuir*, 2013, **29**, 13443.

cuanto mayor es el ángulo de incidencia. Superando un valor crítico de dicho ángulo se produce la reflexión total de la radiación. Para llevar a cabo esta técnica, la muestra se coloca en contacto con un cristal de alto índice de refracción y buenas propiedades de transmisión de la radiación IR. Cuando el haz de radiación pasa del cristal a la muestra con un ángulo igual o superior al crítico se logra una reflexión total. Esta radiación incide sobre la muestra con una energía que interacciona con los niveles vibracionales existentes en los enlaces entre los átomos. La intensidad de la absorción depende de las variaciones que produce la oscilación en el momento dipolar del enlace que este vibrando. Este tipo de técnica se emplea en el estudio de películas delgadas y materiales opacos en el IR próximo para la caracterización de ciertos grupos funcionales presentes en la estructura.

El equipo que se ha empleado ha sido un Bruker Tensor 27.

La técnica casi no requiere preparación de la muestra. En caso de sólidos estos se colocan en contacto directo con el cristal empleándose un émbolo que empuja la muestra sobre el cristal para asegurar un contacto íntegro entre muestra y equipo. Para el caso de líquidos se coloca un cristal sobre la lente, en este caso como es lógico no se necesita ningún tipo de émbolo que asegure el contacto. Por último, también es posible llevar a cabo análisis de muestras en disolución de disolventes volátiles. Se coloca una gota de disolución sobre el cristal del equipo y se espera a que el disolvente se evapore, es aconsejable también realizar blancos con el disolvente para evitar confusiones de bandas.

9.1.11. MEDIDAS DE ACIDEZ DEL GO.

Estas medidas permitieron determinar el número de equivalentes de centros ácidos presentes en el GO por gramo de material. Para llevar a cabo

la medida de población de centros ácidos que presenta el soporte de GO se procedió a realizar una valoración ácido-base empleando como base para la valoración una disolución acuosa de Na(OH) (0.75 M) valorizada previamente mediante su estandarización con hidrogenoftalato de potasio ($C_8H_5KO_4$). Para ello se preparó una suspensión de concentración conocida ($1 \text{ mg} \times \text{mL}^{-1}$) de GO en agua mediante sonicación de la muestra durante 1 h. Tras ello se procedió a la valoración manteniendo la muestra suspendida mediante agitación magnética y registrando las variaciones en los valores de pH en función del volumen de NaOH añadido. De esta forma se obtienen los equivalentes ácidos presentes por g de muestra.

9.1.12. MEDIDAS DE ADSORCIÓN DE SUSTRATO EN LOS CATALIZADORES.

Las medidas de la capacidad de adsorción de G en suspensión se realizaron siguiendo el procedimiento general catalítico para cada una de las reacciones, pero adicionando únicamente el sustrato a medir. Las medidas se llevaron a cabo en las mismas condiciones a excepción de los test de adsorción del Capítulo 3, los cuales se llevaron a cabo en atmósfera de aire y a una temperatura inferior para que no tuviera lugar la reacción de descomposición de la molécula modelo **3.1**. La capacidad de adsorción se determinó mediante alícuotas de la mezcla de reacción en las cuales se adiciona una cantidad conocida de un compuesto patrón (nitrobenceno en el Capítulo 3 y *n*-dodecano en el resto), filtrando las reacciones empleando un filtro de Nylon ($0.2 \mu\text{m}$ de tamaño de poro) y siendo el disolvente el propio de la reacción o tolueno en los casos de aquellas reacciones donde no se emplea disolvente.

9.2. Técnicas de análisis de mezclas de reacción.

9.2.1. RESONANCIA MAGNÉTICA NUCLEAR.

La resonancia magnética nuclear (RMN) es una técnica espectroscópica basada en las propiedades magnéticas que presentan ciertos núcleos atómicos con spin nuclear distinto de cero. Se trata de una espectroscopia de absorción, cuyo fundamento radica en la absorción de energía (radiofrecuencias) por parte de un núcleo magnéticamente activo (spin distinto de cero) que se encuentra en el seno de un campo magnético y que debido a la absorción de esta radiofrecuencia sufre una reorientación del momento magnético del espín nuclear en dicho campo. Las partes fundamentales de un espectrómetro de RMN son un electroimán, un oscilador de radiofrecuencias que suministra la energía necesaria para cambiar la orientación de los spines nucleares, una bobina detectora que recibe las señales y un sistema informatizado que gobierna todo el aparato y que incluye un sistema de amplificación y registro. Entre los núcleos más frecuentes en los compuestos orgánicos que son magnéticamente activos se incluye el protón (^1H), carbono (^{13}C), nitrógeno (^{15}N), fósforo (^{31}P) y flúor (^{19}F). Los espectros más comunes son representaciones de la intensidad de absorción frente a la frecuencia de resonancia (generalmente representando la magnitud del desplazamiento químico, δ) y presentan señales cuya posición, forma y tamaño están íntimamente relacionadas con la estructura molecular. El análisis detallado de estos espectros proporciona valiosa información estructural y estereoquímica. Espectros bidimensionales permiten relaciones entre distintos núcleos o distintas magnitudes del mismo núcleo.

Los equipos que se han empleado para llevar a cabo esta Tesis Doctoral han sido un RMN Advance III Bruker de 400 MHz y un Varian Gemini 300 MHz.

Las muestras se preparan disolviendo unos 3 mg del producto o mezcla del cual se desea realizar el espectro en 0.7 mL de disolvente deuterado. Para los productos de esta Tesis Doctoral se ha empleado como disolvente cloroformo deuterado siendo únicamente necesario realizar RMN de ^1H para poder calcular la selectividad de las reacciones hacia el producto deseado, así como, la conversión de la misma.

9.2.2. CROMATOGRAFÍA DE GASES.

La cromatografía de gases (GC) es una de las técnicas más empleadas a la hora de analizar la composición de compuestos volátiles de una muestra. Un cromatógrafo de gases consta al igual que todas las técnicas cromatográficas de dos fases, una fase estacionaria consistente en un polisiloxano que conforma la columna y una fase móvil encargada de arrastrar al analito o compuesto a analizar desde el inyector al detector a través de la fase estacionaria. En este tipo de equipo la fase móvil es un gas inerte (suele ser nitrógeno o helio). La separación de los componentes se debe a dos factores: su grado de volatilidad (punto de ebullición y peso molecular) y su afinidad por la fase estacionaria. Las muestras introducidas son inyectadas en una cámara de vaporización a elevada temperatura de tal forma que toda la muestra se evapora, aquí se produce la primera separación de analitos en función de su volatilidad, tras ello el gas portador arrastra la muestra hacia la columna, generalmente se produce una desviación de parte de la muestra inyectada hacia el exterior del equipo

para que no se produzca una saturación en la columna del equipo lo cual impediría una separación adecuada de los productos. La fracción de muestra que no ha sido purgada al exterior entra en la columna donde se produce la separación de los componentes de la muestra en función de su afinidad con la fase estacionaria, al mismo tiempo se produce un aumento controlado de temperatura de la columna que se encuentra localizada en el interior de un horno. Ese aumento de la temperatura altera la intensidad de las interacciones con la fase móvil, así como, mejora la separación producida debida a la diferencia de volatilidad de los compuestos presentes en la mezcla. Al final de la columna se coloca un detector. El más común para su empleo con compuestos orgánicos, es un detector de ionización de llama (FID). Con el empleo de una recta de calibrado es posible llevar a cabo medidas cuantitativas además de cualitativas.

El seguimiento de las reacciones, en la presente Tesis Doctoral se ha empleado en un cromatógrafo de gases 6890 Neetwork de Agilent acoplado con un detector tipo FID.

La preparación de las muestras ha seguido siempre el mismo procedimiento, tomándose una alícuota de la mezcla de reacción que se diluye con un disolvente volátil hasta alcanzar un volumen total superior a los 0.5 mL necesarios para que se pueda inyectar la muestra en el equipo. Previamente a la inyección las muestras son filtradas para eliminar restos sólidos de catalizador que puedan obturar el equipo. Las muestras se inyectan inmediatamente después de su toma, dilución y filtrado.

9.2.3. CROMATOGRAFÍA DE GASES ACOPLADA A ESPECTROMETRÍA DE MASAS.

La técnica de cromatografía de gases acoplada a espectrometría de masas (GC-MS) consiste en la combinación de un cromatógrafo de gases con un espectrómetro de masas que actúa como detector. La espectrometría de masas (MS) es una técnica microanalítica muy empleada para la identificación de compuestos y elucidar su posible estructura, pudiendo ser empleada también para llevar a cabo su cuantificación cromatográfica. En MS la muestra es ionizada mediante diferentes tipos de fuentes ionizantes, aunque la más empleada suele ser el impacto electrónico (EI), consistente en el bombardeo de electrones a alta velocidad con la muestra ya vaporizada, produciendo la ruptura de ésta en fragmentos que dependen de la estructura y la estabilidad del analito. Todo ello se lleva a cabo en condiciones de alto vacío de forma que la ionización no sea apantallada por los gases que pudieran estar presentes y los iones moleculares no sean interceptados por estos gases. La muestra fragmentada da lugar a iones, radicales y moléculas neutras. Los iones se aceleran con campos eléctricos y son conducidos al analizador en donde existen diferentes técnicas para separar estos fragmentos en función de su relación masa/carga. Todos estos analizadores emplean campos eléctricos y magnéticos para poder llevar a cabo la separación. Cada compuesto sufre una fragmentación característica por lo que pueden ser identificados con facilidad. El problema de esta técnica de MS es que requiere la separación previa de las mezcla,s ya que cuando introduces en el equipo mezclas de reacción con más de un producto la identificación de los componentes es una labor muy compleja. Por todo ello, la espectroscopia de masas se suele colocar detrás de un cromatógrafo de forma que en la primera etapa el

cromatógrafo se encarga de la separación de los diferentes componentes de la mezcla, que posteriormente se caracterizan por orden de elución mediante espectrometría de masas.

El equipo de GC-MS que se ha empleado en la presente Tesis Doctoral ha sido un Hewlett Pacard HP 6890 series GC system como cromatógrafo de gases y un Agilent 5973 Network Mass Selective detector como espectrómetro de masas.

La preparación de las muestras es idéntica a la llevada a cabo para las muestras de cromatografía de gases.

9.2.3.1. Derivatización de productos mediante sililación.

Las medidas de esta técnica se emplearon para cuantificar los productos **2**, **3**, **9** y **10**. Para poder llevarse a cabo las medidas fue necesario la derivatización mediante sililación de los compuestos.

La derivatización de productos mediante sililación se llevó a cabo para aquellos compuestos caracterizados por GC pero que debido a su baja volatilidad y a la alta polaridad, generalmente ocasionada por la presencia de grupos alcoholes, no pueden ser introducidos directamente en dichos equipos. A las alícuotas de reacción previamente filtradas (empleando un filtro de jeringa de Nylon de 0.2 μm de tamaño de poro) se le adicionan N,O-bis(trimetilsilil)trifluoroacetamida acompañado por un 10 % de trimetilclorosilano como agente sililante y catalizador ácido. Las muestras son calentadas a 80 °C durante una noche siguiendo el procedimiento descrito en la bibliografía.³

³ S. Navalon, M. Alvaro, H. Garcia, *J. Hazard. Mater.*, 2009, **164**, 1089-1109.

9.2.4. CROMATOGRAFIA EN FASE LÍQUIDA DE ALTO RENDIMIENTO.

En la cromatografía líquida de alto rendimiento (HPLC), la fase móvil es un líquido que fluye a través de una columna donde se encuentra inmovilizada la fase estacionaria. La separación en este tipo de cromatografía es el resultado de las interacciones que se producen entre las moléculas de la muestra con ambas fases, tanto la fase móvil como la fase estacionaria. Frente a la cromatografía en fase gaseosa, la técnica de HPLC presenta la ventaja de no encontrarse limitada a la volatilidad y la estabilidad térmica de las muestras. A las ventajas anteriormente mencionadas hay que añadir que los equipos de HPLC ofrecen una mayor variedad de fases estacionarias, haciendo posible la optimización en la separación de la mezcla. El sistema de HPLC requiere de un detector para determinar y cuantificar los compuestos, siendo los más comúnmente empleados los detectores de ultravioleta-visible.

El equipo empleado en la presente Tesis Doctoral ha sido un Waters 1525 binary HPLC pump empleando como detector un Waters 2998 Photodiode Array detector y para poder llevar a cabo la separación se ha empleado una columna de fase reversa Kromasil-C18 funcionalizada con la presencia de grupos ciano.

La preparación de las muestras se ha llevado a cabo tomando una alícuota de la mezcla de reacción y diluyéndola con el mismo disolvente que se emplea para la fase móvil. La muestra es filtrada para eliminar restos de catalizador sólidos que puedan obstruir el equipo y finalmente es inyectada.

9.2.4.1 MEDIDAS HPLC-UV.

Estas medidas se emplearon para determinar la conversión del compuesto **1** y el rendimiento de los productos **4**, **5**, **6**, **7**, **8**. Para ello se tomó una alícuota de reacción, la cual había sido previamente filtrada (Nylon de 0.2 μm de tamaño de poro) y diluida con la mezcla eluyente empleada en el equipo de cromatografía (agua: acetonitrilo, 4:1), en un factor 1:20. Se empleó como eluyente H_2O /acetonitrilo (4:1 en volumen inicialmente) siendo la fase estacionaria una columna Kromasil-C18 funcionalizada con grupos ciano (5 μm , 25 \times 0.46 cm). La separación de los productos requirió del empleo de gradiente en el eluyente, a flujo constante (0.9 $\text{mL}\times\text{min}^{-1}$), siguiendo el siguiente programa: 0-30 min 83 % H_2O , 30-31 min cambio de gradiente de 83 a 60 % H_2O , 31-40 min cambio 60 % H_2O , 40-41 min cambio de gradiente de 60 a 83 % H_2O , 41-60 min 83 % H_2O . Como detector se empleó una serie de fotodiodos UV (200-400 nm).

9.2.5 CROMATOGRAFIA EN FASE LÍQUIDA DE ALTO RENDIMIENTO ACOPLADA A ESPECTOMETRÍA DE MASAS.

La cromatografía líquida de alta resolución acoplada a un espectrómetro de masas (HPLC-MS) es un sistema desarrollado para facilitar el análisis de muestras cuyos componentes son poco volátiles. Por ello esta técnica es muy empleada para el análisis de fármacos, proteínas y polímeros entre otros tipos de mezclas. Con esta técnica se pueden analizar compuestos de peso molecular de hasta 100 kDa, a este factor también hay que añadir la variación en la polaridad de los compuestos que se pueden separar, es decir, desde no polares hasta aquellos muy polares, al poder seleccionar la fase estacionaria existente en las columnas de los equipos de HPLC. El sistema se basa en el mismo principio que los sistemas GC-MS con

la diferencia de que la muestra es separada en fase líquida como consecuencia de las interacciones entre los componentes de la mezcla de reacción y las fases móvil y estacionaria. El inconveniente de esta técnica radica en que los espectros obtenidos dependen en gran medida de los parámetros de ionización empleados, por lo que su identificación es más compleja, por ello la comparación entre espectros de masas y patrones debe de realizarse en las mismas condiciones.

El equipo usado para llevar a cabo las mediciones de HPLC-MS en el presente trabajo de Tesis Doctoral ha sido un Agilent 1100 Series LC/MSD.

La preparación de la muestra es similar a la comentada anteriormente para análisis de HPLC tomando una alícuota de la mezcla de reacción y diluyéndola en la fase móvil. Finalmente la muestra se filtra para eliminar restos sólidos y de esta forma poder inyectarla en el equipo.

9.3. Síntesis de materiales.

9.3.1. SÍNTESIS DEL ÓXIDO DE GRAFENO (GO).

El óxido de grafeno (GO) fue preparado siguiendo el método Hummers.⁴ Para ello una mezcla de 2 g de grafito en polvo (Sigma-Aldrich) y 1 g de NaNO₃ es añadido sobre H₂SO₄ concentrado (48 mL, 18 M). Esta mezcla se enfría a 0 °C. La suspensión se mantiene en agitación vigorosa mientras se añade lentamente KMnO₄ (6 g) en tres porciones para poder mantener la temperatura de reacción por debajo de los 20 °C. Transcurrida 1 h tras finalizar la última adición, la mezcla se calienta a 35 °C y se mantiene en agitación a esa temperatura durante 1 h. Posteriormente se añade

⁴ W. S. Hummers, R. E. Offeman, *J. Am. Chem. Soc.*, 1958, **80**, 1339

lentamente agua (92 mL), observándose un aumento de la temperatura hasta alcanzar los 98 °C. La suspensión resultante se mantiene a esta temperatura durante 20 min. Esta disolución se diluye a 280 mL mediante la adición de agua y posteriormente se produce la adición de H₂O₂ (9 mL, 35%). Tras ser tratada con el peróxido de hidrógeno la mezcla toma cierta tonalidad amarilla. La suspensión se enfría por exposición al ambiente y se filtra. Posteriormente se lava con HCl (1:10, 37%) y seguidamente con agua. El sólido se suspende en agua y se exfolia por tratamiento de ultrasonidos a 400 W durante 2 h, lográndose una suspensión acuosa de láminas de GO.

9.3.2. SÍNTESIS DE ÓXIDO DE GRAFENO REDUCIDO (rGO).

Una vez obtenidas las láminas del GO por el método de Hummers comentado en el apartado anterior, se puede llevar a cabo la síntesis del óxido de grafeno reducido (rGO)⁵. La reducción de las láminas de GO se lleva a cabo mediante un tratamiento hidrotérmal en autoclave a 150 °C. El empleo de temperaturas superiores incrementa tanto la velocidad como el grado de reducción del material.

9.3.3. SÍNTESIS DE GRAFENO PROCEDENTE DE ALGINATO (G).

Como precursor se emplea la sal sódica del alginato procedente de algas marrones (Sigma). Este biopolímero natural es pirolizado bajo atmósfera de argón siguiendo el siguiente programa de temperaturas. 200 °C durante 2 h y posterior rampa de temperatura de 10 °C por minuto hasta

⁵ D. C. Marcano, D. V. Kosynkin, J. M. Berlin, A. Sinitskii, Z. Sun, A. Slesarev, L. B. Alemany, W. Lu, J. M. Tour, *ACS Nano*, 2010, **4**, 4806

los 900 °C, manteniendo esta temperatura durante 6 h. El residuo grafitico turbostrático sufre la deslaminación por tratamiento de ultrasonidos de alta potencia (750 W) durante 1 h para obtener una dispersión homogénea de láminas de grafeno.

9.3.4. SÍNTESIS DE GRAFENO DOPADO CON NITRÓGENO [(N)G].

La síntesis de grafeno dopado con nitrógeno (N)G^{6,7,8} se lleva a cabo partiendo del quitosano, el cual se obtiene de forma natural a partir de los restos de las pieles de los crustáceos. Se toma como material de partida quitosano de bajo peso molecular (Sigma Aldrich) el cual es pirolizado bajo atmósfera de argón usando el siguiente programa de temperaturas. 200 °C durante 2 h y posterior rampa de temperatura de 10 °C por minuto hasta los 900 °C y manteniendo la temperatura durante 6 h. Se obtiene un residuo de grafito turbostrático que sufre la deslaminación cuando se trata con ultrasonidos de alta potencia (750 W) durante 1 h, dando lugar una dispersión homogénea de láminas de grafeno dopadas.

9.3.5. SÍNTESIS DE GRAFENO DOPADO CON BORO [(B)G].

Para llevar a cabo la síntesis de grafenos dopados con boro (B)G⁶ se parte de la sal sódica de alginato (0.5 g) (Sigma) el cual se disuelve en una disolución acuosa de ácido bórico (50 mg de HBO₃ en 50 mL de agua). Para eliminar las impurezas presentes en el alginato comercial, la suspensión se

⁶ A. Dhakshinamoorthy A. Primo, P. Concepcion, M. Alvaro, H. Garcia, *Chem. Eur. J.*, 2013, **19**, 7547-7554

⁷ M. Jin, H. Y. Jeong, T. H. Kim, K. P. So, Y. Cui, W. J. Yu, E. J. Ra, Y. H. Lee, *J. Phys. D*, 2010, **43**, 275402. L. Y. Meng, S. J. Park, *Adv. Mater. Res.*, 2010, **123**, 787-790. C. D. Zangmeister, *Chem. Mater.* 2010, **22**, 5625-5629.

⁸ R. Ma, M. Gou, X. Zhang, *ChemSusChem*, 2014, **7**, 412-415.

filtra empleando un filtro de Nylon de 0.45 μm de diámetro de poro. La disolución se concentra introduciéndola en un horno a 100 °C durante una noche. Tras ello, se lleva a cabo la pirolisis bajo atmósfera de argón siguiendo el siguiente programa de temperaturas. 200 °C durante 2 h y posteriormente una rampa de 10 °C el minuto hasta alcanzar los 900 °C manteniendo esta temperatura durante 6 h. Se obtiene un residuo de grafito turbostrático que sufre la deslaminación por tratamiento de ultrasonidos de alta potencia (750 W) durante 1 h, dando lugar una dispersión homogénea de láminas de grafeno dopadas.

9.3.6. SÍNTESIS DE NANOPARTÍCULAS METÁLICAS SOPORTADAS SOBRE MATERIALES GRAFÉNICOS EMPLEANDO EL METODO DEL “POLIOL”.

La síntesis de nanopartículas metálicas soportadas sobre materiales grafénicos (M/G)⁹ se lleva a cabo partiendo de los soportes grafénicos previamente sintetizados siguiendo los procedimientos anteriormente citados en función de la composición y naturaleza deseadas. Una vez obtenido el soporte grafénico, se toman 90 mg de éste y se dispersan en etilenglicol (40 mL). A esta suspensión se adiciona la sal del metal deseado. En la presente Tesis Doctoral se han empleado nanopartículas de Cu, Ni y Pd. Las sales a emplear han sido CuCl_2 , NiCl_2 y K_2PdCl_4 en una proporción de metal respecto al grafeno de entre 2 al 5 % en peso. La suspensión obtenida de soporte y sal metálica en etilenglicol es sonicada durante 1 h y posteriormente la suspensión se calienta a reflujo de la suspensión durante 24 h. El etilenglicol es el agente reductor encargado de generar las

⁹ W. J. Ong, L. L. Tan, S. P. Chai, S. T. Yong, *Dalton Trans.*, 2015, **44**, 1249-1257 .

nanopartículas metálicas. El residuo obtenido es un grafeno conteniendo las nanopartículas metálicas soportadas.

9.3.7. SINTESIS DE NANOPARTÍCULAS DE PALADIO SOPORTADAS SOBRE GRAFENO AMINADO (Pd/NH₂-G).

Se parte del óxido de grafeno obtenido de la oxidación de grafito comercial siguiendo el método de Hummers. Este óxido de grafeno se suspende en una disolución acuosa de amoníaco y se calienta a 60 °C durante 4 h. Tras la funcionalización con grupos aminos y consiguiente reducción, el sólido se lava mediante una redispersión en agua milliQ seguida de centrifugación. La formación y deposición de las nanopartículas de Pd se lleva a cabo mediante el método del poliol anteriormente citado empleando como soporte este material.

9.3.8. SINTESIS DE NANOPARTÍCULAS DE PALADIO SOPORTADAS SOBRE NANOTUBOS DE CARBONOS DE PARED MULTIPLE (Pd/MWCNTs).

Se toma una muestra de nanotubos de carbono de pared múltiple (MWCNTs) comercial (Sigma). Inicialmente la muestra de MWCNTs comerciales se somete a un pre-tratamiento donde 150 mg de muestra se añaden sobre HNO₃ (75 mL, 3M). La mezcla de reacción se agita durante 12 h a 120 °C. El sólido es recogido mediante filtración y lavado con agua hasta alcanzar pH 7. Por último se seca mediante liofilización. La muestra de MWCNTs sufre purificación de restos de metales, oxidación parcial y acortamiento con este tratamiento oxidante. Seguidamente se procede al acortamiento por tratamiento oxidativo más drástico de los MWNTs. Para

ello se toman 150 mg de soporte pretratados y se añaden a una disolución ácida (H_2SO_4 , 6 mL y HNO_3 , 2 mL) en agua (20 mL). La suspensión se sónica a 60 °C durante 1 h. Posteriormente el sólido se filtra y lava con agua hasta pH 7. Para llevar a cabo la deposición de las nanopartículas se toma una muestra de MWCNTs ya tratada (100 mg) y se adiciona sobre etilenglicol (40 mL) junto con la sal de paladio $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$ (11.7 mg). La suspensión se sónica a 80 °C durante 4.5 h. El sólido se recupera por centrifugación y se lava cuatro veces con acetona y posteriormente se realizan otros dos lavados con agua. El catalizador se seca mediante liofilización.

En una segunda etapa y una vez llevado a cabo los tratamientos de purificación y oxidación de los MWCNTs, que actuarán como soporte de las nanopartículas metálicas, se procede a la deposición del Pd. Para ello se toman 100 mg de MWCNTs tratados previamente y se añaden al etilenglicol (40 mL). Se sónica la dispersión durante 20 min. El metal es introducido como $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$. Se pesan 11.7 mg de dicha sal y se añaden sobre la suspensión homogénea de etilenglicol conteniendo los MWCNTs purificados y oxidados. Esta suspensión se mantiene a 80 °C durante 4.5 h manteniendo la agitación magnética constante. Una vez pasado este tiempo, la suspensión se deja enfriar a temperatura ambiente. El sólido se separa mediante centrifugación y posteriormente se lava cuatro veces con acetona y otras dos más empleando agua. Finalmente el catalizador se seca por liofilización.

9.3.9. SÍNTESIS DE NANOPARTÍCULAS DE PALADIO SOPORTADAS SOBRE NANOPARTÍCULAS DE DIAMANTE REDUCIDO (Pd/DH).

El procedimiento para la deposición de nanopart metálicas sobre diamante reducido por hidrogenación (DH) se encuentra descrito en la literatura química¹⁰. En una primera etapa se lleva a cabo la preparación del soporte DH a partir de muestras comerciales mediante una reacción de Fenton seguida de una reducción mediada por H₂. Se parte de diamante comercial (0.5 g) que se adiciona sobre H₂O₂ (150 mL) en un matraz de fondo redondo. La mezcla de reacción es sonicada durante 1 h. De igual forma se prepara una disolución de FeSO₄ (2 g) disuelto en agua (30 mL) junto con H₂SO₄ cc (1 mL). Se toma una alícuota (1 mL) de esta disolución y se adiciona lentamente sobre la suspensión de diamante comercial sobre H₂O₂. Es necesario controlar la temperatura ya que la reacción es muy exotérmica. Una vez la reacción Fenton ha finalizado (deja de desprender gas) se deja decantar una noche completa. La fase líquida se elimina y el sólido se lava empleando agua ácida (0.1 M H₂SO₄) hasta la completa desaparición del Fe presente en las nanopartículas de diamante. Por último el sólido se lava con agua hasta alcanzar pH 7 y posteriormente se seca mediante liofilización.

Una vez seca la muestra, se procede a la reducción de la misma empleando hidrógeno gaseoso a 500 °C durante 6 h.

Una vez obtenido el soporte (DH) se procede a la deposición de las nanopartículas de Pd. Se coloca las nanopartículas de DH (50 mg) en un matraz de fondo redondo donde se adiciona el etilenglicol (40 mL) y se procede a su dispersión mediante ultrasonidos durante 20 min. A esta

¹⁰ A. Dhakshinamoorthy, A. Navalon, D. Sempere, M. Alvaro, H. Garcia. *ChemCatChem*, 2013, 5, 241-246

mezcla de reacción se añade $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$ (5.8 mg) y la mezcla es agitada a 80 °C durante 4.5 h. El sólido obtenido es separado mediante centrifugación y posteriormente lavado cuatro veces con acetona y otras dos más empleando agua. Por último, el agua es eliminada mediante liofilización.

9.3.10. SÍNTESIS DE NANOPARTÍCULAS DE COBRE SOPORTADAS SOBRE NANOPARTÍCULAS DE DIAMANTE REDUCIDO (Cu/DH).

En una primera etapa se produce la preparación del soporte de DH, como ya se ha comentado en el apartado anterior por tratamiento de Fenton del diamante comercial y reducción con H_2 . Seguidamente se lleva a cabo la deposición de las nanopartículas de Cu sobre el diamante reducido.

La deposición de las nanopartículas de Cu sobre las nanopartículas de DH. Se parte de una suspensión de DH (200 mg) en etilenglicol (80 mL) dispersada mediante ultrasonidos durante 0.5 h. Sobre esta suspensión se adiciona $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ (3 mg). La suspensión se calienta a 85 °C durante 4 h, manteniendo una agitación vigorosa. Finalmente se separa el sólido por centrifugación. El material Cu/DH se lava cuatro veces en acetona y dos más en agua. El sólido se seca empleando un liofilizador.

9.3.11. SÍNTESIS DE NANOPARTÍCULAS DE COBRE SOPORTADAS SOBRE GRAFENO MEDIANTE FORMACIÓN SIMULTÁNEA (Cu-G).

Se parten de 0.5 g de alginato sódico procedente de algas marrones (Sigma-Aldrich) el cual se disuelve en 50 mL de una disolución acuosa de $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ (1 % en peso con respecto al alginato empleado). La mezcla se

homogeniza por tratamiento con ultrasonidos y antes de llevar a cabo la pirólisis la disolución se calienta en un horno a 100 °C durante una noche para disminuir su contenido de agua. La pirólisis se lleva a cabo en un horno bajo atmósfera inerte empleando el siguiente programa de temperaturas: 200 °C durante 2 h y una rampa de temperatura de 10 °C por minuto hasta alcanzar los 900 °C, temperatura que se mantiene durante 6 h. El residuo carbonoso es sonicado durante 1 h en la mezcla de reacción para obtener la dispersión de láminas de Cu-G^{11,12}.

9.3.12. SÍNTESIS DE NANOPARTÍCULAS DE COBRE SOPORTADAS SOBRE GRAFENO DOPADO CON BORO MEDIANTE FORMACIÓN SIMULTANEA [Cu-(B)G].

Se parten de 0.5 g de alginato sódico procedente de algas marrones (Sigma-Aldrich) el cual se disuelve en 50 mL de una disolución acuosa de Cu(NO₃)₂ (1 % en peso con respecto al alginato empleado) y ácido bórico (50 mg). La suspensión es concentrada manteniéndola a 100 °C durante una noche. La pirólisis de la muestra se lleva a cabo bajo atmósfera de argón siguiendo el mismo programa de temperaturas empleado para Cu-G. 200 °C durante 2 h, seguido de una rampa de 10 °C por minuto hasta alcanzar los 900 °C, manteniendo esta temperatura durante 6 h. El residuo carbonoso obtenido se sónica en el crudo de reacción para llevar a cabo la exfoliación de las láminas de Cu-[(B)G].

¹¹ M. Latorre-Sanchez, A. Primo, H. Garcia, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2013, **52**, 11813, *Angew. Chem.* 2013, **125**, 12029.

¹² I. Lazareva, Y. Koval, M. Alam, S. Strömsdörfer, P. Müller, *Appl. Phys. Lett.* 2007, **90**, 262108.

9.3.13. SÍNTESIS DE NANOPARTÍCULAS DE COBRE SOPORTADAS SOBRE GRAFENO DOPADO CON NITRÓGENO MEDIANTE FORMACIÓN SIMULTANEA [Cu-(N)G].

Se toma 1 g de quitosano de bajo peso molecular (Sigma-Aldrich) y se disuelve en 25 mL de $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ (1 % en peso con respecto al quitosano empleado). Se emplea una pequeña cantidad de ácido acético (0.45 g) para llevar a cabo la disolución completa del quitosano. La disolución se concentra manteniéndola en un horno a 100 °C durante una noche completa previo a la pirólisis. La pirólisis se lleva a cabo siguiendo el programa de temperaturas empleado para la síntesis de Cu-G, es decir, 200 °C durante 2h, siguiendo a continuación una rampa de calentamiento de 10 °C por minuto hasta alcanzar los 900 °C de temperatura, manteniéndose esta temperatura durante 6 h. El residuo carbonoso obtenido se introduce en el crudo de reacción y se sónica durante 1 h para conseguir la exfoliación del mismo.

9.3.14. SÍNTESIS DE NANOPARTÍCULAS DE COBRE SOPORTADAS SOBRE GRAFENO DOPADO CON BORO Y NITRÓGENO MEDIANTE FORMACIÓN SIMULTÁNEA [Cu-(B,N)G].

Se toma 1 g de quitosano de bajo peso molecular (Sigma-Aldrich) y se disuelve en 25 mL de $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ (1 % en peso con respecto al quitosano empleado) y ácido bórico (0.4 g). Se emplea una pequeña cantidad de ácido acético (0.45 g) para conseguir la completa disolución del quitosano. La disolución se concentra manteniéndola en un horno a 100 °C durante una noche completa. A continuación se lleva a cabo la pirólisis siguiendo el programa de temperaturas empleado para la síntesis de Cu-G: 200 °C

durante 2 h siguiendo una rampa de calentamiento de 10 °C por minuto hasta alcanzar los 900 °C de temperatura y manteniendo esta temperatura durante 6 h. El residuo carbonoso obtenido se introduce en el crudo de reacción y se sónica durante 1 h la exfoliación del mismo.

9.3.15. SÍNTESIS DE NANOPARTÍCULAS DE COBRE SOPORTADAS SOBRE NANOPARTÍCULAS DE DIAMANTE SILILADO.

Se parte de muestras de Cu/DH en las cuales se va a proceder a la modificación de su superficie mediante la sililación de los grupos hidroxilos. Se toman Cu/DH (100 mg) que se suspenden en tolueno anhidro (5 mL) bajo atmósfera inerte. Se adiciona hexametildisilano (1mL) y la mezcla de reacción se calienta a reflujo bajo agitación magnética durante 12 h. Tras este tiempo, el sólido se filtra y se lava con hexano anhidro para eliminar el exceso de hexametildisilano. Finalmente el sólido se seca introduciéndolo en un horno durante una noche a 100 °C.

9.3.16. SÍNTESIS DE NANOPARTÍCULAS DE COBRE SOPORTADA EN QUITOSANO.

Se parte de quitosano (1 mg) el cual se disuelve en agua (2 mL) y una pequeña cantidad de ácido acético (250 mg) para llevar a cabo la completa disolución del quitosano. Esta disolución se añade a etilenglicol (80 mL) y se sónica durante 0.5 h. Posteriormente se adiciona $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ (15 mg, para obtener aproximadamente 0.5 % en peso de Cu) disuelto en la mínima cantidad de agua posible. La mezcla es calentada a 85 °C durante 4 h.

9.3.17. SÍNTESIS DE NANOPARTÍCULAS DE COBRE SOBRE CARBÓN ACTIVO (Cu-AC).

Se toman 100 mg del soporte (carbón activo, Sigma-Aldrich 1001363020, 4-8 mesh) que se dispersa en agua milliQ (50 mL) mediante tratamiento con ultrasonidos durante 15 min. Seguidamente se adiciona una disolución de $\text{Cu}(\text{OAc})_2$ (31.4 mg) en agua milliQ (10 mL). La suspensión se mantiene en sonicación durante otros 10 min más. Transcurrido ese tiempo se añade una disolución NaBH_4 (30 mg) en etanol (1 mL). Tras ello se mantiene la disolución bajo sonicación 0.5 h. El sólido obtenido es filtrado y secado en un horno a 60 °C.

9.3.18. SÍNTESIS DE NANOPARTÍCULAS DE COBRE SOPORTADAS SOBRE ÓXIDO DE MAGNESIO (Cu/MgO).

El catalizador Cu/MgO se preparó siguiendo la síntesis descrita en la literatura¹³. Se parte de una suspensión acuosa de óxido de magnesio (Sigma-Aldrich) (2 g) sobre la que se adiciona $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (203 mg) manteniendo la agitación durante 4 h bajo atmósfera de argón. Posteriormente el sólido es filtrado, lavado y secado.

¹³ A. Grirrane, A. Corma, H. Garcia, *Chem. Chem. Eur. J.*, 2011, **17**, 2467.

9.3.19. SÍNTESIS DE NANOPARTÍCULAS DE COBRE ORIENTADAS SOBRE *fl*-G ($\overline{\text{Cu}}/\text{fl-G}$).

Se parte de quitosano (0.5 g) adquirido en Aldrich (bajo peso molecular) que se suspende en una disolución acuosa de $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ (18 mg de $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ en 25 mL de agua). Es necesario el empleo de una pequeña cantidad de ácido acético (0.23 g) para conseguir la disolución completa de quitosano. La disolución se filtra empleando un filtro de Nylon de 0.45 μm de tamaño de poro para eliminar las impurezas que puedan estar presentes en el quitosano comercial. Las películas se preparan sobre un cristal de cuarzo ($2 \times 2 \text{ cm}^2$) para ello se colocan 300 μL de la disolución sobre el cristal de cuarzo y se centrifuga a 6000 rpm durante 1 min, lográndose la formación de una película uniforme nanométrica de Cu^{2+} -quitosano sobre el soporte de cuarzo. La pirólisis se lleva a cabo bajo atmósfera controlada de argón en un horno siguiendo el siguiente programa de calentamiento: un calentamiento progresivo de $5 \text{ }^\circ\text{C} \times \text{min}^{-1}$ hasta los $900 \text{ }^\circ\text{C}$ y manteniendo dicha temperatura 2 h, enfriamiento no forzado bajo atmósfera de argón.

9.3.20. SÍNTESIS DE NANOPARTÍCULAS DE COBRE SIN ORIENTACIÓN SOBRE *fl*-G ($\text{Cu}/\text{fl-G}$).

En una primera etapa se genera el soporte de *fl*-G, para ello se parte de la sal sódica del alginato procedente de las algas marrones (Sigma), este alginato es pirolizado bajo atmósfera de argón empleando el siguiente programa de calentamiento: temperatura de $200 \text{ }^\circ\text{C}$ durante 2 h, seguidamente calentar a $10 \text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ hasta $900 \text{ }^\circ\text{C}$ y mantener a esa temperatura durante 6 h.

Posteriormente se procede a la deposición de las nanopartículas de Cu sobre *fl*-G, para ello se suspenden el residuo carbonoso obtenido de la pirólisis (100 mg) en etilenglicol (40 mL) y la mezcla se trata con ultrasonidos durante 1 h para obtener una suspensión dispersa de *fl*-G. A esta suspensión se adiciona CuCl₂ (10.6 o 1.06 mg para las muestras al 1 y 0.1 %, respectivamente). La reducción de Cu se produce manteniendo la mezcla de reacción a 120 °C durante 24 h bajo constante agitación. El material Cu/*fl*-G se separa finalmente mediante filtración y se lava exhaustivamente con agua y acetona. El material se seca en un desecador a vacío a 110 °C.

9.4. Procedimientos generales de reacción.

9.4.1. REACCIÓN DE DESPOLIMERIZACIÓN OXIDATIVA DEL MODELO DE LIGNINA **1 POR OXIGENO EMPLEANDO ÓXIDO DE GRAFENO COMO CATALIZADOR.**

Se prepara una suspensión del catalizador correspondiente en el disolvente de reacción deseado y la suspensión es sonicada empleando para ello una punta generadora de ultrasonido operando a 750 W realizando pulsos cada 3 s durante 90 min. Se toma una alícuota de 1.5 mL de esta suspensión y se introduce en un reactor de vidrio reforzado que permite trabajar a presiones de hasta 20 bares. El compuesto modelo de la lignina **1** (3.2 mg) se introduce junto con nitrobencono (0.48 mg), que se emplea como patrón interno, en el reactor el cual se sella y se presuriza a la presión requerida. El reactor se sumerge en un baño de aceite previamente calentado a la temperatura de reacción y la mezcla de reacción es agitada magnéticamente. Se toma el momento en el que el reactor se sumerge en el baño como el tiempo cero de reacción. Al tiempo que se

desea analizar la muestra, el sistema se introduce en un baño de hielo, lo que produce la detención completa de la reacción. Seguidamente la mezcla de reacción es analizada mediante HPLC provisto de un detector de fotodiodo de UV en series.

9.4.2. PROCEDIMIENTO GENERAL PARA EL ACOPLAMIENTO DESHIDROGENANTE ENTRE HIDROSILANOS Y AMINAS CATALIZADO POR NANOPARTÍCULAS DE PALADIO SOPORTADAS SOBRE GRAFENO (Pd/G).

El catalizador (0.05 mmol Pd %) se introduce en una ampolla equipada con un agitador magnético. El sistema se desoxigena, introduciéndose la amina (10 mmol) bajo atmósfera de nitrógeno. Se sella el sistema y se somete a ultrasonidos durante 1 h para proceder a la suspensión del catalizador. Posteriormente se adiciona en el sistema (bajo atmósfera de nitrógeno) el hidrosilano (5 mmol) y el dodecano (patrón interno). La ampolla se sella y la reacción se coloca en un baño de aceite previamente calentado a una temperatura entre 50 °C y 120 °C (en función del punto de ebullición de la amina). Al final del tiempo de reacción, el sistema es enfriado a temperatura ambiente. La mezcla de reacción se diluye con tolueno anhidro y se filtra. Se procede a la evaporación del disolvente y a la posterior separación de los productos empleando para ello un horno de bolas.

9.4.3. PROCEDIMIENTO GENERAL EN LA REACCIÓN DE HIDROSILILACIÓN DE ALDEHÍDOS EMPLEANDO NANOPARTÍCULAS DE NÍQUEL SOPORTADAS SOBRE GRAFENO (Ni/G).

En una ampolla equipada con un agitador magnético se introduce el catalizador (0.06 mmol% de metal con respecto al sustrato). El sistema se desoxigena, introduciéndose el aldehído (10 mmol) bajo atmósfera controlada de argón. El sistema se sella y se trata con ultrasonidos durante 0.5 h para llevar a cabo la suspensión del catalizador. Tras ello se incorpora el hidrosilano (5 mmol) y el dodecano (patrón interno) manteniendo la atmósfera inerte en todo momento. Entonces se sella el sistema. La mezcla de reacción se introduce en un baño de aceite previamente calentado a la temperatura de reacción manteniendo la agitación magnética. Al finalizar la reacción, el sistema es enfriado a temperatura ambiente, tomándose una alícuota de la misma (0.1 mL) que es diluida con tolueno anhídrido (0.5 mL). La alícuota diluida se filtra y se inyecta en un GC donde se determina la conversión y el rendimiento del producto en base al calibrado con el patrón interno. El resto de la mezcla de reacción es filtrada y la fase líquida se diluye en cloroformo deuterado siendo analizada mediante espectroscopía de RMN de H^1 empleando un espectrómetro Varian Gemini 300 MHz para determinar la selectividad hacia el producto.

9.4.4. PROCEDIMIENTO GENERAL SEGUIDO EN EL ACOPLAMIENTO DESHIDROGENANTE ENTRE HIDROSILANOS Y ALCOHOLES EMPLEANDO NANOPARTÍCULAS DE COBRE SOPORTADAS SOBRE GRAFENO DOPADO CON BORO COMO CATALIZADOR (Cu-[(B)G]).

El catalizador (0.5 mol% de Cu) se introduce en un reactor de vidrio reforzado equipado con un agitador magnético. Se procede a desoxigenar del sistema y a continuación se adiciona el alcohol (2-4 mmol) bajo atmósfera de nitrógeno. En estas condiciones estancas de atmósfera controlada se procede a sonicar el sistema durante 1 h. Por último, se introduce el hidrosilano y el dodecano (patrón interno) también bajo atmósfera inerte. El reactor se sumerge en un baño de aceite previamente calentado a la temperatura de reacción, manteniendo la agitación durante el tiempo de reacción (0.5-48 h). Una vez finalizada la reacción, el crudo de reacción se enfría a temperatura ambiente y se elimina el catalizador mediante filtración. Se toma una pequeña alícuota (0.1 mL) de la reacción que se diluye con tolueno anhídrido (0.5 mL) y se inyecta en un GC. La conversión del producto así como el rendimiento se determinan en función de la relación de áreas de éstos con el patrón interno. El resto del crudo de reacción es purificado mediante cromatografía en una columna de sílica gel empleando como eluyente una mezcla de acetato de etilo/hexano anhídrido en proporciones crecientes del primero empezando con 0/1. Los productos fueron caracterizados por espectroscopía de RMN de ^1H empleando un equipo Bruker Advance III de 400 MHz y análisis de GC-MS.

9.4.5. REACCIÓN DE SILILACIÓN DESHIDROGENANTE DE ALCOHOLES MEDIADA POR NANOESCAMAS DE Cu_2O ORIENTADAS SOPORTADAS EN *fl*-G ($\overline{\text{Cu}_2\text{O}}/fl\text{-G}$).

En un reactor de vidrio reforzado de 5 mL de capacidad y provisto de un agitador magnético se introducen dos cristales de cuarzo conteniendo el catalizador $\overline{\text{Cu}_2\text{O}}/fl\text{-G}$ ($1 \times 1 \text{ cm}^2$, $2.5 \cdot 10^{-4}$ mol % de Cu) el cuál ha sido preparado no más de 2 días antes de la reacción y guardado en condiciones ambiente. Posteriormente se adiciona *n*-butanol (10.9 mmol) y el sistema se purga con nitrógeno para eliminar el oxígeno, llevando a cabo las reacciones bajo atmósfera de N_2 . Finalmente se adiciona al sistema el dimetilfenilsilano **11.a** (3.27 mmol) mediante una jeringuilla. La mezcla de reacción se introduce en un baño de aceite previamente calentado a 110°C . Se introduce una pequeña cantidad de *n*-dodecano que se emplea como patrón interno, siguiendo el curso de reacción mediante GC. Los datos obtenidos mediante las técnicas de espectroscopía de ^1H -RMN y espectrometría MS acoplada a GC concuerdan con los datos para el producto dimetilfenilbutoxisilano descritos en la bibliografía¹⁴

¹⁴ J. F. Blandez, A. Primo, A. M. Asiri, M. Alvaro, H. García, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2014, **53**, 12581–12586.

9.4.6. REACCIÓN DE SILILACIÓN DESHIDROGENANTE DE ALCOHOLES MEDIADA POR NANOESCAMAS DE Cu₂O SIN ORIENTACIÓN PREFERENTE SOPORTADAS EN *fl*-G (Cu₂O/*fl*-G).

El catalizador Cu₂O/*fl*-G es introducido en un reactor de vidrio reforzado de 5 mL de capacidad equipado con un agitador magnético. El reactor se purga con N₂ para eliminar el oxígeno y a continuación se adiciona *n*-butanol (10 mmol) bajo atmósfera controlada de N₂. La mezcla se trata con ultrasonidos durante un periodo de 1 h. Por último se adiciona el silano **11.a** y el reactor se sumerge en un baño de aceite previamente calentado a 110 °C. Al final de la reacción la mezcla es enfriada a temperatura ambiente y el catalizador se separa por filtración. Al inicio de la reacción se introduce una pequeña cantidad de *n*-dodecano que se emplea como patrón interno para seguir el curso de reacción mediante GC. Los datos obtenidos mediante las técnicas de espectroscopía de ¹H-RMN y espectrometría de MS acoplada a GC concuerdan con los datos para el producto dimetilfenilbutoxisilano descritos en la bibliografía¹¹

9.4.7. REUSABILIDAD DE LOS CATALIZADORES.

Una vez finalizada una reacción, siguiendo el procedimiento catalítico general en cada caso, el catalizador es separado del medio mediante filtración, empleando para ello un filtro de Nylon con un tamaño de poro de 0.2 μm. El sólido obtenido mediante la filtración se lava sucesivamente con acetonitrilo en el caso del GO empleado en el Capítulo 3 ó con hexano para el resto de catalizadores empleados. Tras el lavado el material se deja secar en condiciones ambiente durante 24 h para asegurarse que todo el

disolvente es evaporado. Una vez seco, el material se introduce en un nuevo crudo de reacción.

9.4.8. EXPERIMENTOS DE *FILTRACIÓN EN CALIENTE*.

Los test de *filtración en caliente* se llevan a cabo para determinar si existe un proceso de catálisis homogéneo, simultáneamente al proceso heterogéneo, debido al lixiviado de las nanopartículas metálicas soportadas. Para llevar a cabo estas medidas se inicia una reacción de acuerdo con las condiciones generales en cada caso. Cuando la conversión de dicha reacción se encuentra en torno al 30 % del total se lleva a cabo la separación del catalizador sólido mediante filtración (filtro de Nylon de 0.2 μm de tamaño de poro) en caliente a la temperatura de reacción. Tras esta filtración se continúa la reacción en las mismas condiciones (en ausencia del catalizador sólido). En el caso de que haya existido una lixiviación del metal, éste continuara llevando a cabo la reacción en fase homogénea, incluso e ausencia de catalizador sólido.

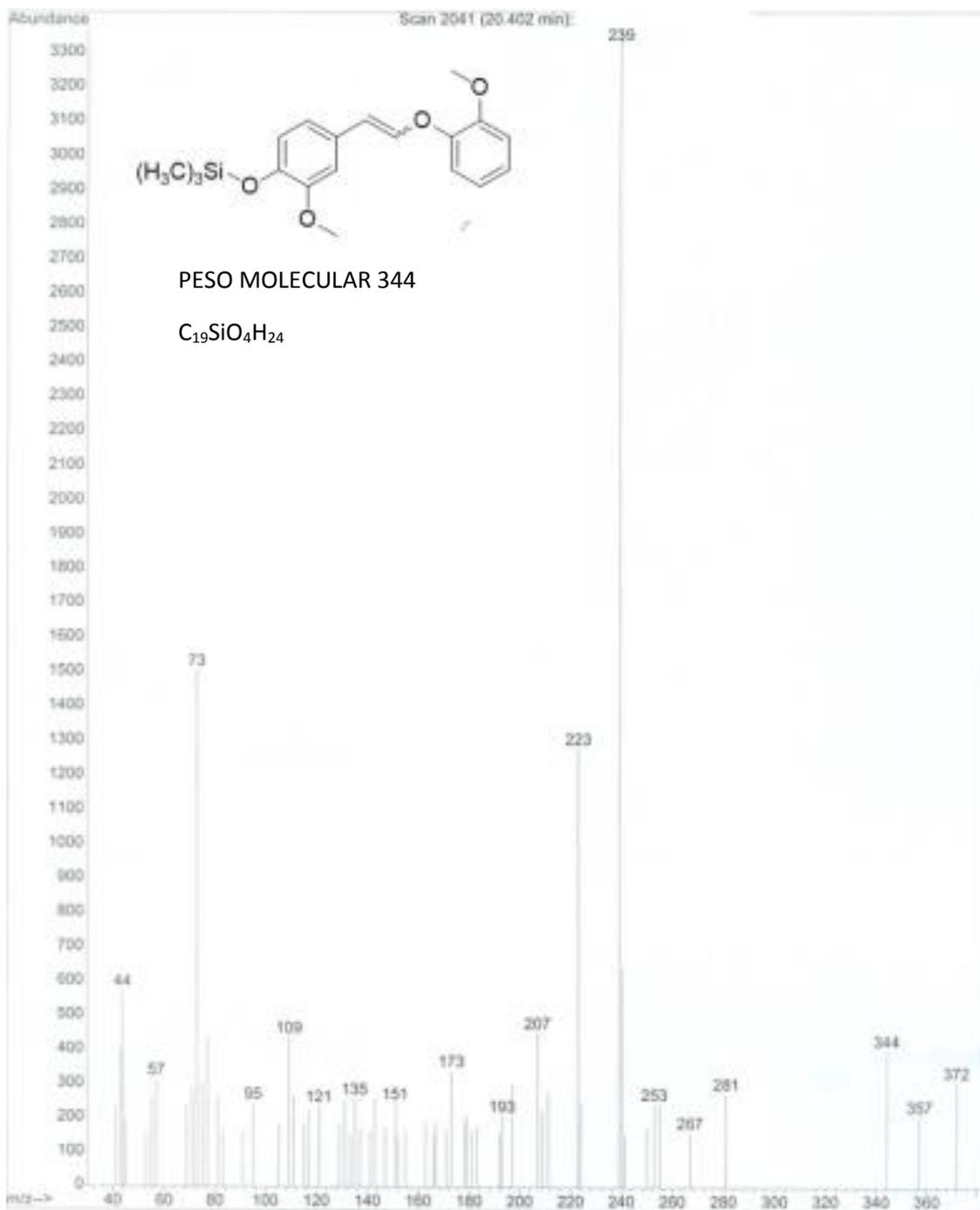


Figura 9.2. Espectro de masas para el compuesto sililado **3** de ion molecular 344.

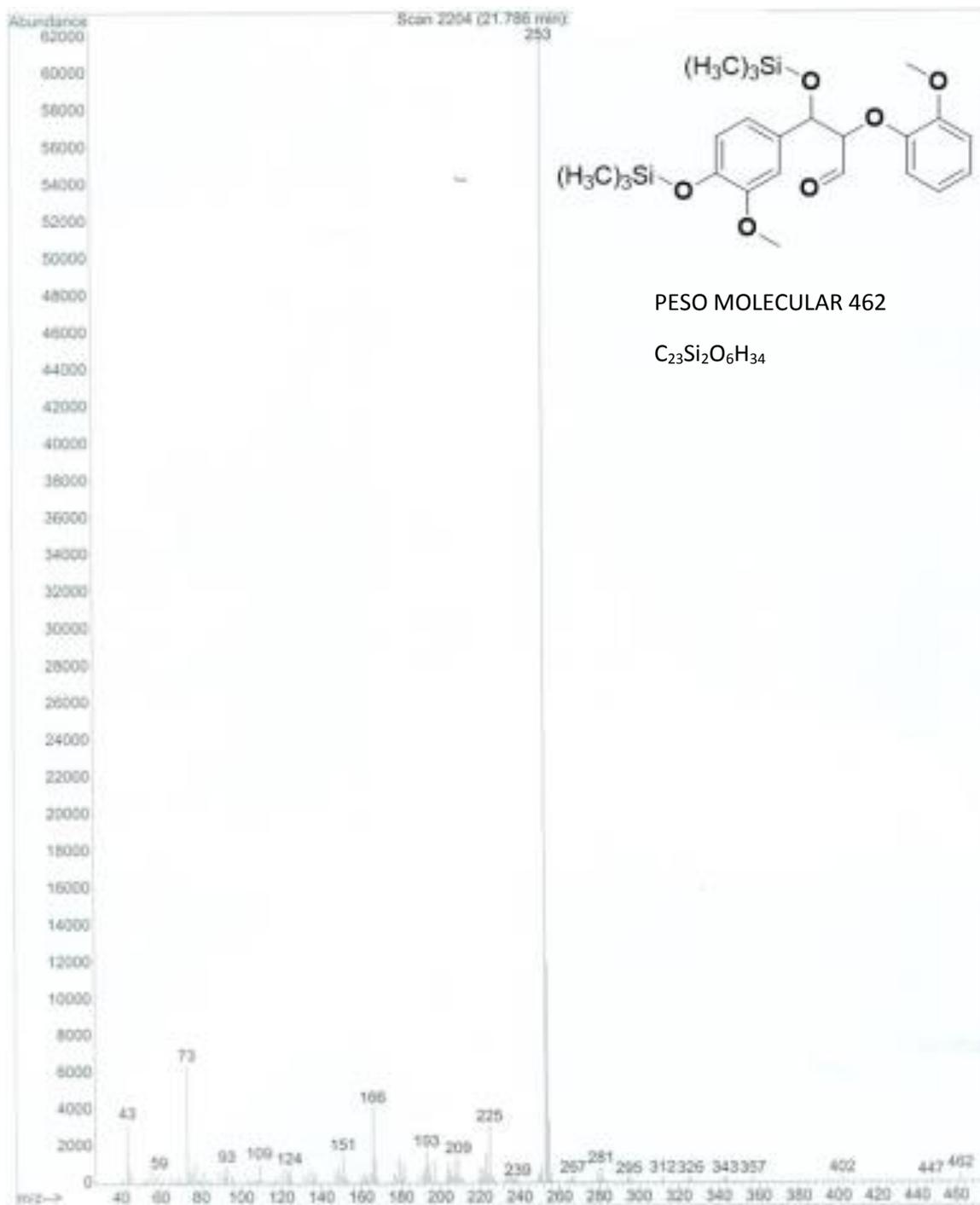
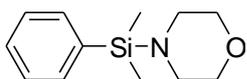


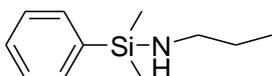
Figura 9.3. Espectro de masas para el compuesto siliado **9** de ion molecular 462.

9.5.2. PRODUCTOS CARACTERIZADO POR LA TÉCNICA RMN



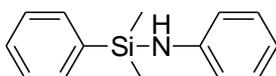
13.a: *N*-(Dimetilfenilsilil)morfolina.

RMN de ^1H (400MHz, CDCl_3) δ 7.39-7.36 (m, 2H), 7.19-7.16 (m, 3H), 3.39-3.37 (m, 4H), 2.67-2.65 (m, 4H), 0.17 (s, 6H).



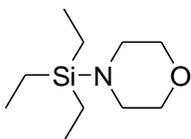
13.b: *N*-Propil-1,1-dimethyl-1-fenilsilamina.

RMN de ^1H (400MHz, CDCl_3) δ 7.68-7.60 (m, 2H), 7.43-7.38 (m, 3H), 2.52 (t, 2H, $J=7.9$), 1.40-1.32 (m, 2H), 0.82-0.79 (m, 3H,) 0.50 (s, 6H).



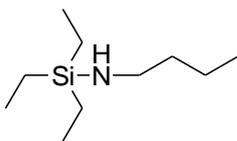
13.c: *N*-(1,1-Dimetilfenilsilil)anilina.

RMN de ^1H (400MHz, CDCl_3) δ 7.70-7.60 (m, 2H), 7.45-7.30 (m, 3H), 7.15-7.05 (m, 2H), 6.75-.60 (m, 3H), 2.60 (s, 1H), 3.67 (s, 1H), 0.52 (s, 6H).



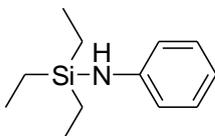
13.d: *N*-(Trietilsilil)morfolina.

RMN de ^1H (400MHz, CDCl_3) δ 3.62-3.60 (m, 4H), 2.82-2.79 (m, 4H), 0.90 (t, 9H, $J=7.9$), 0.51 (c, 6H, $J=8.0$).



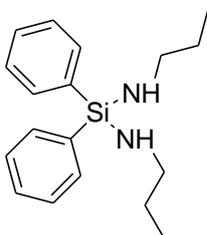
13.e: 1,1,1-Trietil-*N*-propilsilanamina.

RMN de ^1H (400MHz, CDCl_3) δ 2.65 (t, 2H, $J = 8.0$), 1.55-1.46 (m, 4H), 0.90-0.84 (m, 12H), 0.50 (c, 6H, $J = 8.1$).



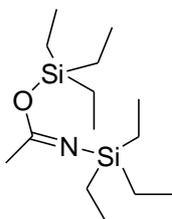
13.f: *N*-(Triethylsilil)anilina.

RMN de ^1H (400MHz, CDCl_3) δ 7.19-7.14 (m, 2H), 7.10-7.07 (m, 3H), 2.59 (s, 1H), 0.86 (t, 9H, $J = 7.19$), 0.44 (c, 6H, $J = 7.8$).



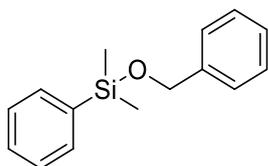
13.g: 1,1-Difenil-*N,N*-dipropilsilanodiamina.

RMN de ^1H (400MHz, CDCl_3) δ 7.65-7.42 (m, 4H), 7.38-7.20 (m, 6H), 2.52 (t, 4H, $J = 7.9$), 1.60 (bs, 2H), 1.34 (m, 4H), 0.81 (t, 6H, $J = 7.8$).



13.h: *N*-(Trietilsilil)-*O*-(trietilsilil)acetamida.

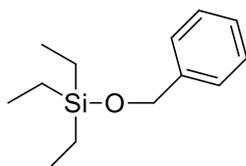
RMN de ^1H (400MHz, CDCl_3) δ 1.89 (s, 3H), 0.87 (t, 18H, $J=7.8$), 0.65 (c, 12H, $J=7.9$).



16.a: (Benziloxil)dimetil(fenil)silano.

^1H -NMR (400MHz, CDCl_3) δ 7.43-7.30 (m, 5H), 7.28-7.20 (m, 4H), 7.13-7.10 (m, 1H), 4.69 (s, 2H), 0.41 (s, 6H).

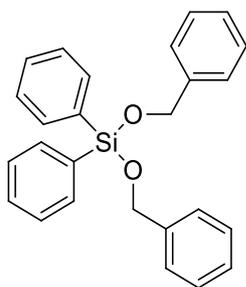
^{13}C - NMR (400MHz, CDCl_3) δ 139.4 (C_{ar}), 135.3 (C_{ar}), 131.4 (C_{ar}), 129.9 (C_{ar}), 129.6 (C_{ar}), 129.2 (C_{ar}), 128.7 (C_{ar}), 128.2 (C_{ar}), 66.7 ($\text{O-CH}_2\text{-Ph}$), 0.6 (Si-CH_3).



16.b: (Benziloxil)trietilsilano.

^1H -NMR (400MHz, CDCl_3) δ 7.26-7.23 (m, 4H), 7.19-7.15 (m, 1H), 4.67 (s, 2H), 0.91 (t, 9H, $J=7.9$ Hz), 0.58 (q, 6H, $J=7.9$ Hz).

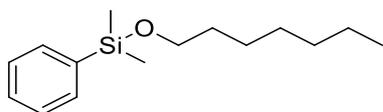
^{13}C - NMR (400MHz, CDCl_3) δ 141.3 (C_{ar}), 128.2 (C_{ar}), 126.9 (C_{ar}), 126.2 (C_{ar}), 64.2 ($\text{O-CH}_2\text{-Ph}$), 6.7 ($\text{Si-CH}_2\text{-CH}_3$), 4.5 ($\text{Si-CH}_2\text{-CH}_3$).



16.c: Bis(benziloxil)difenilsilano.

$^1\text{H-NMR}$ (400MHz, CDCl_3) δ 7.52 (d, 4H, $J= 6.8$ Hz), 7.26 (t, 2H, $J= 7.3\text{Hz}$)
7.16 (t, 4H, $J= 7.3$ Hz), 7.09-7.00 (m, 6H), 6.79 (d, 2H, $J= 7.3$ Hz), 5.43 (s, 4H).

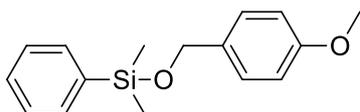
$^{13}\text{C- NMR}$ (400MHz, CDCl_3) δ 138.8 (C_{ar}), 135.2 (C_{ar}), 132.0 (C_{ar}), 130.2 (C_{ar}), 127.7 (C_{ar}), 127.0 (C_{ar}), 80.0 (O- CH_2 -Ph).



16.d: (Heptiloxil)dimetil(fenil)silano.

$^1\text{H-NMR}$ (400MHz, CDCl_3) δ 7.42-7.35 (m, 2H), 7.20-7.15 (m, 3H) 3.41 (t, 2H, $J= 6.7$ Hz) 0.7 (s, 6H).

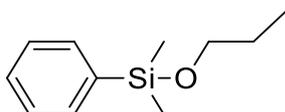
$^{13}\text{C- NMR}$ (400MHz, CDCl_3) δ 139.0 (C_{ar}), 137.2 (C_{ar}), 132.7 (C_{ar}), 132.2 (C_{ar}), 128.5 (C_{ar}), 127.0 (C_{ar}), 62.3 (O- CH_2 -Ph), 31.7 (O- CH_2 -(CH_2)- CH_3), 31.0 (O- CH_2 -(CH_2)- CH_3), 28.2 (O- CH_2 -(CH_2)- CH_3) 25.0 (O- CH_2 -(CH_2)- CH_3), 21.8 (O- CH_2 -(CH_2)- CH_3), 13.0 (O- CH_2 -(CH_2)- CH_3), -2.0 (Si- CH_3).



16.e: ((4-Methoxybenzil)oxil)dimetil(fenil)silano.

$^1\text{H-NMR}$ (400MHz, CDCl_3) δ 7.44-7.35 (m, 4H), 7.34-7.15 (m, 5H), 4.60 (s, 2H), 3.77 (s, 3H), 0.3 (s, 6H).

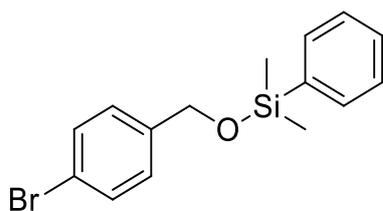
$^{13}\text{C-NMR}$ (400MHz, CDCl_3) δ 158.0 (C_{ar}), 138.0 (C_{ar}), 132.5 (C_{ar}), 132.2 (C_{ar}), 129.2 (C_{ar}), 129.0 (C_{ar}), 113.4 (C_{ar}), 62.3 (O- CH_2 -Ph), 55.0 (O- CH_3), -2.5 (Si- CH_3).



16.f: Dimetil(fenill)(propiloxil)silano.

$^1\text{H-NMR}$ (400MHz, CDCl_3) δ 7.37-7.35 (m, 2H), 7.23-7.16 (m, 3H), 2.19-2.17 (m, 2H), 0.93 (m, 2H), 0.4 (m, 3H), 0.15 (s, 6H).

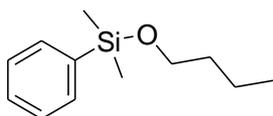
$^{13}\text{C-NMR}$ (400MHz, CDCl_3) δ 132.7 (C_{ar}), 132.1 (C_{ar}), 129.27 (C_{ar}), 128.24(C_{ar}), 127.07 (C_{ar}), 126.86 (C_{ar}), 74.3 (O- CH_2 - CH_2 - CH_3), 21.85 (O- CH_2 - CH_2 - CH_3), 13.26 (O- CH_2 - CH_2 - CH_3), 8.40 (Si- CH_3).



16.g: ((4-Bromobenzil)oxil)dimetil(fenil)silano.

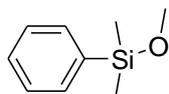
$^1\text{H-NMR}$ (400MHz, CDCl_3) δ 7.47-7.45 (m, 3H), 7.39 (d, 2H, $J=8.3$ Hz), 7.35-7.31 (m, 2H), 7.14 (d, 2H, $J = 8.3$ Hz), 4.40 (s, 2H), 0.25 (s, 6H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (400MHz, CDCl_3) δ 138.96 (C_{ar}), 136.16 (C_{ar}), 132.14 (C_{ar}), 131.58(C_{ar}), 130.10 (C_{ar}), 128.50 (C_{ar}), 128.38 (C_{ar}), 120.76 (C_{ar}), 63.43 (O- $\text{CH}_2\text{-C}_6\text{H}_4\text{Br}$), 13.2 (Si- CH_3).



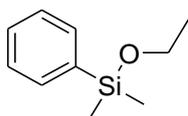
18.a: Butoxidimetilfenilsilano.

RMN de ^1H (400MHz, CDCl_3) δ 7.51-7.48 (m, 2H), 7.30-7.29 (m, 3H), 3.51 (td, 2H, $J= 6.6, 1.0$ Hz), 1.45-1.40 (m, 2H), 1.30-1.22 (m, 2H), 0.80 (td, 3H, $J= 7.4, 0.9$ Hz), 0.29 (s, 6H)



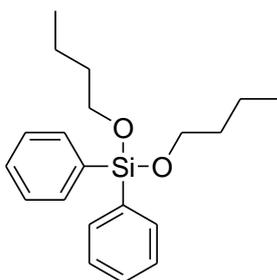
18.b: Metoxidimetilfenilsilano.

RMN de ^1H (400MHz, CDCl_3) δ 7.48-7.46 (m, 2H), 7.29-7.27 (m, 3H), 3.44 (s, 3H), 0.26 (s, 6H).



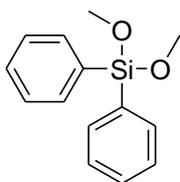
18.c: Etoxidimetilfenilsilano.

RMN de ^1H (400MHz, CDCl_3) δ 7.60-7.50 (m, 2H), 7.45-7.45 (m, 3H), 3.66 (q, 2H, $J= 7.0$ Hz), 1.18 (t, 3H, $J= 7.0$ Hz), 0.34 (s, 6H)



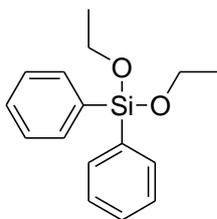
18.d: Dibutxidifenilsilano.

RMN de ^1H (400MHz, CDCl_3) δ 7.57-7.47 (m, 4H), 7.36-7.26 (m, 6H), 3.64 (dt, 4H, $J=55.85, 6.57$), 1.55-1.45 (m, 4H), 1.31 (sex, 4H, $J= 7.9$), 0.88-0.80 (m, 6H).



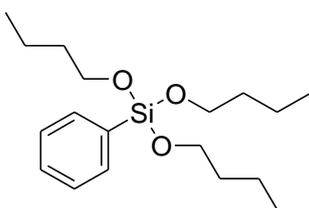
18.e: Dimetoxidifenilsilano.

RMN de ^1H (400MHz, CDCl_3) δ 7.60-7.56 (m, 4H), 7.38-7.28 (m, 6H), 3.56 (s, 6H).



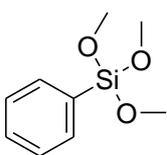
18.f: Dietoxidifenilsilano.

RMN de ^1H (400MHz, CDCl_3) δ 7.49-7.46 (m, 4H), 7.32-7.22 (m, 6H), 3.83 (dc, 4H, $J= 166.0, 9.4$), 1.14 (s, 6H).



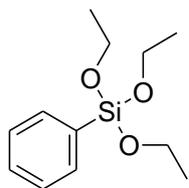
18.g: Tributoxifenilsilano.

RMN de ^1H (400MHz, CDCl_3) δ 7.60-7.55 (m, 2H), 7.37-7.30 (m, 3H), 3.83 (dt, 6H, $J= 66.2, 8.7$ Hz), 1.54-1.44 (m, 6H), 1.38-1.24(m, 6H), 0.86 (t, 9H, 9.44 Hz).



18.h: Feniltrimetoxisilano.

RMN de ^1H (400MHz, CDCl_3) δ 7.59-7.55 (m, 2H), 7.38-7.27 (m, 3H), 3.55(s, 9H).



18.i: Feniltrietoxisilano.

RMN de ^1H (400MHz, CDCl_3) δ 7.50-7.44 (m, 2H), 7.32-7.22 (m, 3H), 3.62 (q, 6H, $J= 7.1$ Hz) 1.14 (t, 9H, $J= 7.2$ Hz).

RESÚMENES

RESUMEN

La presente Tesis Doctoral está basada en los trabajos previos publicados por nuestro grupo de investigación. Estos trabajos tratan sobre la preparación de materiales grafénicos con o sin heteroátomos obtenidos de la pirólisis de biopolímeros naturales a temperaturas superiores a 900 °C bajo atmósfera inerte. El material grafénico obtenido puede ser empleado como soporte de nanopartículas metálicas. Partiendo de estos conocimientos, en la presente Tesis Doctoral se han empleado estos materiales grafénicos como catalizadores libres de metales o como soportes para NPs metálicas.

La despolimerización oxidativa de guaiacylglycerol- β -guaiacol ha sido llevada a cabo empleando grafenos como catalizador libre de metal. Esta molécula orgánica es considerada como uno de los mejores modelos para el enlace β 1-4 O, enlace tipo éter presente en la lignina. La lignina es, después de la celulosa, el segundo componente más abundante en la biomasa. Por esta razón, existe un gran interés en el desarrollo de procesos para la obtención de moléculas aromáticas a partir de esta fuente natural. Debido al bajo coste de la lignina y de los productos obtenidos de ella, el proceso de despolimerización requiere del empleo de catalizadores de bajo coste y desechables. Debido a la composición química del G empleado como cocatalizador, este es compatible con los residuos obtenidos del proceso y, por ello, su recuperación no es necesaria.

Los otros capítulos de la presente Tesis Doctoral se encuentran focalizado en reacciones de acoplamiento deshidrogenante Si-heteroátomo empleando para ello catalizadores de nanopartículas

metálicas soportadas sobre grafenos. Así, el Capítulo 4 describe la formación de silazanos a partir de hidrosilanos y aminas usando nanopartículas de Paladio soportadas sobre grafeno como catalizador. El Capítulo 5 estudia la sililación reductiva de aldehídos a silileteres empleando nanopartículas de Níquel soportadas sobre grafeno como catalizador. Los capítulos 6 y 7 estudian la reacción de acoplamiento Si-O promovida por nanopartículas de Cobre soportadas en grafenos. En el Capítulo 6 empleamos nanopartículas de Cobre soportadas donde estas nanopartículas no presentan una orientación cristalográfica preferencial de la cara expuesta. Por el contrario, en el Capítulo 7 se describe un procedimiento de preparación que induce a una orientación preferencial de las nanoescamas de Cobre soportadas sobre el grafeno. Usando este procedimiento de preparación el material presenta una actividad superior notable para el acoplamiento deshidrogenativo Si-O en comparación con el material análogo donde las nanopartículas de Cobre no presentan una orientación preferencial.

A modo de resumen, la presente Tesis Doctoral describe las aplicaciones de G en el campo de la catálisis heterogénea que ha sufrido un gran desarrollo desde 2010. Los datos experimentales obtenidos demuestran que G presenta actividad catalítica intrínseca debido a la presencia de defectos en su estructura con o sin heteroátomos dopantes. Además, G como material y debido a su morfología monocapa o de pocas capas presenta una gran área superficial y una elevada capacidad de adsorción, requisitos para su empleo como soportes en el desarrollo de catalizadores heterogéneos de alta actividad basados en el empleo de NPs metálicas

ABSTRACT.

The present Doctoral Thesis is based on previous works reported by the research group of my supervisors. These works deal with the preparation of graphenic materials with or without heteroatoms derived from the pyrolysis of natural biopolymers at temperatures higher than 900 °C under inert atmosphere. The as-prepared graphenic materials can be used as support of metal nanoparticles. From this point, in the present Doctoral Thesis we have employed Gs as metal-free catalyst or as support of metal nanoparticles.

The oxidative depolymerization of guaiacylglycero- β -guaiacol has been performed using graphene as metal-free catalyst. This organic molecule is considered one of the best model compounds of β 1-4 O, an ether-like bond present in the lignin. Lignin is, after cellulose, the second component more abundant in biomass. For this reason, there is a high interest in developing processes that obtain aromatic molecules from this natural resource. Due to the low cost of lignin and their derived products, the depolymerization process requires the use of a disposable and low cost catalyst. Due to the chemical composition of graphene employed as carbocatalyst is that is compatible with the resulting wastes of the process and, therefore, its recovery is not needed.

The other Chapters of the present Doctoral Thesis are focused in dehydrogenative silicon-heteroatom coupling reactions using metal nanoparticles supported on G. Thus, Chapter 4 describes the silazane formation from a hydrosilane and an amine using Palladium nanoparticles supported on graphene as catalyst. Chapter 5 studies the reductive silylation of aldehydes to silyl ethers employing Nickel nanoparticles

supported on graphene as catalyst. Chapters 6 and 7 study the Si-O coupling reaction promoted by Copper nanoparticles supported on graphene. In Chapter 6 we employ graphene-supported Copper NPs without preferential crystallographic orientation in the exposed face. On the contrary, the Chapter 7 describes a preparation procedure able to induce preferential facet orientation of the Copper nanoscale supported on graphene. Using this preparation procedure the composite shows a notable higher catalytic activity for the Si-O deshydrogenative coupling with regard the analogous materials where Copper nanoparticles do not present preferential orientation.

In summary, the present Doctoral Thesis describes applications of graphene in the field of heterogeneous catalysis that has greatly increase since 2010. The obtained experimental data demonstrates that graphene has intrinsic catalytic activity due to the presence of defects in its structure with or without doped heteroatoms. Furthermore, graphene material with single or few-layer morphology stands high surface area and high adsorption capacity that are two requirements to develop highly active heterogeneous catalyst based on supported metal nanoparticles.

RESUM

La present Tesi Doctoral està basada en els treballs prèviament publicats pel nostre grup d'investigació. Aquests treballs tracten sobre la preparació de materials grafènics amb o sense heteroàtoms obtinguts de la piròlisi de biopolímers naturals a temperatures superiors a 900 °C amb atmosfera inert. El material grafènic obtingut pot ser empleat com a suport de NPs metàl·liques. Partint d'estos coneixements, en la present Tesi Doctoral s'han empleat estos materials grafènics com a catalitzadors lliures de metalls o com a suports per a nanopartícules metàl·liques.

La despolimerització oxidativa de guaiacylglycerol- β -guaiacol s'ha dut a terme utilitzant G com a catalitzador lliure de metall. Esta molècula orgànica és considerada com un dels millors models per a l'enllaç β 1-4 O, enllaç tipus èter present en la lignina. La lignina és, després de la cel·lulosa, el segon component més abundant en la biomassa. Per aquesta raó, hi ha un gran interès en el desenvolupament de processos per a l'obtenció de molècules aromàtiques a partir d'esta font natural. A causa del baix cost de la lignina i dels productes obtinguts d'ella, el procés de despolimerització requereix de l'ocupació de catalitzadors de baix cost i d'usar i tirar. A causa de la composició química del grafè empleat com carbocatalitzador, el grafè és compatible amb els residus obtinguts del procés i, per això, la seua recuperació no és necessària.

Els altres capítols de la present Tesi Doctoral es troben focalitzats en reaccions d'acoplament deshidrogenant Si-heteroàtom utilitzant catalitzadors de nanopartícules metàl·liques suportades sobre grafè. Així, el Capítol 4 descriu la formació de silazans a partir de hidrosilans i amines usant nanopartícules de Pal ladi suportades sobre grafè com a catalitzador.

El Capítol 5 estudia la sililació reductiva d'aldehids a sililèters utilitzant nanopartícules de Níquel suportades sobre grafè com a catalitzador. Els capítols 6 i 7 estudien la reacció d'acoplament Si-O la qual es du a terme per nanopartícules de Coure suportades en grafè. En el Capítol 6 s'utilitzen nanopartícules de Coure suportades on estes nanopartícules no presenten una orientació cristalogràfica preferencial de la cara exposada. Al contrari, en el Capítol 7 es descriu un procediment de preparació que indueix a una orientació preferencial de les nanoescames de Coure suportades sobre el grafè. Utilitzant aquest procediment de preparació, el material presenta una notable activitat superior per a l'acoplament deshidrogenatiu Si-O en comparació amb el material anàleg on les nanopartícules de Coure no presenten una orientació preferencial.

A manera de resum, la present Tesi Doctoral descriu les aplicacions de grafè en el àmbit de la catàlisi heterogènea, la qual s'ha desenvolupat en gran mesura des de 2010. Les dades experimentals obtingudes demostren que el grafè presenta una activitat catalítica intrínseca a causa de la presència de defectes en la seua estructura amb o sense heteroàtoms dopants. A més, el grafè a causa de la seua morfologia monocapa, o de poques capes, presenta una gran àrea superficial i una elevada capacitat d'adsorció, requisits indispensables per a ser utilitzat com a suport en el desenvolupament de catalitzadors heterogenis d'alta activitat basats en l'ús de nanopartícules metàl·liques.

PUBLICACIONES

De la presente Tesis Doctoral forman parte las siguientes publicaciones:

- *Capítulo 3*

Graphenes as Metal-free Catalysts for the Oxidative Depolymerization of Lignin Models.

Blandez, Juan F.; Navalon, Sergio; Alvaro, Mercedes; García Hermenegildo.

Publicado en ChemCatChem, (2015), 7(18), 3020-3026.

Lenguaje: English

- *Capítulo 4*

Palladium nanoparticles supported on graphene as catalysts for the dehydrogenative coupling of hydrosilanes and amines.

Blandez, Juan F.; Esteve-Adell, Ivan; Alvaro, Mercedes; García, Hermenegildo

Publicado en: Catalysis Science & Technology (2015), 5(4), 2167-2173.

Lenguaje: English

- *Capítulo 5*

Nickel nanoparticles supported on graphene as catalysts for aldehyde hydrosilylation

Blandez, Juan F.; Esteve-Adell, Ivan; Primo, Ana; Alvaro, Mercedes; Garcia, Hermenegildo

Publicado en Journal of Molecular Catalysis A: Chemical (2016), 412, 13-19.

Lenguaje: English

- *Capítulo 6*

Copper Nanoparticles Supported on Doped Graphenes as Catalyst for the Dehydrogenative Coupling of Silanes and Alcohols

Blandez, Juan F.; Primo, Ana; Asiri, Abdullah M.; Alvaro, Mercedes; Garcia, Hermenegildo

Publicado en: *Angewandte Chemie, International Edition* (2014), 53(46), 12581-12586.

Lenguaje: English

- *Capítulo 7*

High catalytic activity of oriented 2.0.0 copper(I) oxide grown on graphene film

Publicado en: Primo Ana; Esteve-Adell Ivan; Blandez Juan F; Alvaro Mercedes; Garcia Hermenegildo; Dhakshinamoorthy Amarajothi; Candu Natalia; Coman Simona M; Parvulescu Vasile I

From *Nature communications* (2015), 6, 8561

Lenguaje: English

Otras publicaciones

Influence of functionalization of terephthalate linker on the catalytic activity of UiO-66 for epoxide ring opening

Blandez, Juan F.; Santiago-Portillo, Andrea; Navalon, Sergio; Gimenez-Marques, Monica; Alvaro, Mercedes; Horcajada, Patricia; Garcia, Hermenegildo

Publicado en: *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* (2016), 425, 332-339.

Lenguaje: English

**C-N Coupling of Indoles and Carbazoles with Aromatic Chlorides
Catalyzed by a Single-Component NHC-Nickel(0) Precursor**

Rull, Silvia G.; Blandez, Juan F.; Fructos, Manuel R.; Belderrain, Tomas R.;
Nicasio, M. Carmen

Publicado en: *Advanced Synthesis & Catalysis* (2015), 357(5), 907-911.

Language: English

**Synthesis, Structural Characterization, and Catalytic Activity of
IPrNi(styrene)₂ in the Amination of Aryl Tosylates**

Iglesias, Maria Jose; Blandez, Juan F.; Fructos, Manuel R.; Prieto,
Auxiliadora; Alvarez, Eleuterio; Belderrain, Tomas R.; Nicasio, M. Carmen

Publicado en: *Organometallics* (2012), 31(17), 6312-6316.

Language: English