

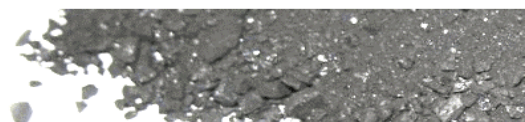
20 - 23 OCTUBRE, 2013 / E.T.S.I. DE MINAS Y ENERGÍA

XII reunión

# Grupo Español del Carbón



Madrid 2013



Sección de  
Ingeniería Química

E.T.S.I.  
de Minas y Energía

Universidad  
Autónoma de Madrid

Universidad  
Politécnica de Madrid



**2190.**J.F. Vivo-Vilches, E. Bailón-García, A.F. Pérez-Cadenas, F.J. Maldonado-Hódar, F. Carrasco-Marín.

**Control estructural y químico de carbones activados para el desarrollo de adsorbentes específicos de VOCs .**

Oral. Keywords:activación, funcionalización, adsorción, biocombustibles ([+PDF](#))

---

**2290.**A.S. Mestre, A. Nabiço, P.L. Figueiredo, I.M. Fonseca, A.P. Carvalho.

**Clofibric acid adsorption process onto carbons: effect of pH and water hardness.**

Oral. Keywords:clofibric acid, solution pH, water hardness, kinetic and equilibrium studies ([+PDF](#))

---

**2370.**S. Álvarez, J.L. Sotelo, G. Ovejero, A. Rodríguez, J. García.

**Eliminación de cafeína presente en una matriz acuosa real mediante adsorción en lecho fijo .**

Oral. Keywords:adsorción, cafeína, lecho fijo, carbón activado ([+PDF](#))

---

### **3. Nanomateriales, grafenos y otros materiales avanzados(Orales)**

---

**3090.**P. Alvarez, C. Botas, P. Blanco, M. Granda, L.J. Romasanta, R. Verdejo, M.A. Lopez-Manchado, R. Menéndez.

**Influencia del método de oxidación del grafito en los materiales grafénicos.**

Oral. Keywords:óxido de grafito, método Brodie, método Hummers, reducción térmica ([+PDF](#))

---

**3091.**M. Blanco, P. Álvarez, C. Blanco, M.V. Jiménez, J. Fernández-Tornos, J.J. Pérez-Torrente, L.A. Oro, R. Menéndez.

**Funcionalización de nanotubos de carbono como soporte de complejos NHC de iridio para su aplicación en catálisis.**

Oral. Keywords:nanotubos de carbono, funcionalización, complejos de iridio, catálisis ([+PDF](#))

---

**3120.**E. Muñoz, A. Seral-Ascaso, M. Haro, M.L. Sanjuán, M. Laguna, G.F. de la Fuente, C.O. Ania.

**Nanoespumas de carbono: producción por láser, propiedades químico-físicas y potenciales aplicaciones electroquímicas y en catálisis.**

Oral. Keywords:nanoespumas de carbono, ablación láser, electroquímica, catálisis ([+PDF](#))

---

**3150.**I. Rodríguez Pastor, G. Ramos Fernández, H. Varela Rizo, H.R. Gutiérrez, H.M.H. Chong, M. Terrones, I. Martín Gullón.

**Profundizando en la estructura del óxido de grafeno.**

Oral. Keywords:óxido de grafeno, XPS, Raman ([+PDF](#))

---

**3161.**J. Garcia Aguilar, I. Miguel García, A. Berenguer Murcia, D. Cazorla Amorós.

**Sensores de hidrogeno basados en nanopartículas metálicas depositadas sobre nanotubos de carbono.**

Oral. Keywords:sensores, hidrógeno, nanotubos de carbono, paladio ([+PDF](#))

---

**3210.**M.J. Pérez Mendoza, V. K. Abdelkader Fernández, M. Domingo García, C. García Gallarín, F.J. López Garzón.

**Halogenación de nanotubos de carbono mediante plasmas fríos.**

Oral. Keywords:halógenos, MWCNTs, funcionalización, plasma ([+PDF](#))

---

# FUNCIONALIZACIÓN DE NANOTUBOS DE CARBONO COMO SOPORTE DE COMPLEJOS NHC DE IRIDIO PARA SU APLICACIÓN EN CATÁLISIS

*Matías Blanco<sup>1</sup>, Patricia Álvarez<sup>1</sup>, Clara Blanco<sup>1</sup>, M. Victoria Jiménez<sup>2</sup>, Javier Fernández-Tornos<sup>2</sup>, Jesús J. Pérez-Torrente<sup>2</sup>, Luis A. Oro<sup>2</sup> and Rosa Menéndez<sup>1</sup>*

<sup>1</sup> *Instituto Nacional del Carbón-CSIC, Apartado 73, 33080 Oviedo, España*

<sup>2</sup> *Instituto de Síntesis Química y Catálisis Homogénea (ISQCH-CSIC). Universidad de Zaragoza, 50009, Zaragoza, España*

*saitam@incar.csic.es*

**Palabras clave:** Nanotubos de carbono, funcionalización, complejos de iridio, catálisis

## 1. Introducción

Los nanotubos de carbono (CNT), poseen unas propiedades electrónicas, mecánicas y químicas únicas [1]. Sin embargo, su aplicación requiere procesos de funcionalización. Comúnmente, el primer paso consta de una oxidación [2]. Los grupos funcionales superficiales creados se pueden emplear para enlazar covalentemente complejos organometálicos. Entre ellos, los complejos de tipo carbeno N-Heterocíclico (NHC) de iridio son empleados para la generación de catalizadores activos y estables en reacciones de reducción de sustratos insaturados (enlaces C=O y C=N) en procesos de transferencia de hidrógeno usando 2-propanol/KOH [3].

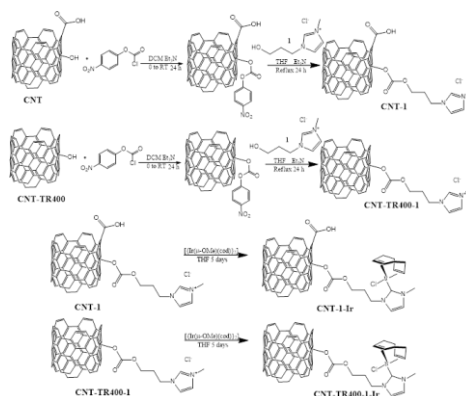
En este trabajo se desarrolló la funcionalización de nanotubos de carbono oxidados con sales de imidazolio para el posterior anclaje de complejos NHC de iridio, empleando un nuevo método que utiliza sus grupos OH superficiales, activándolos con *p*-nitrofenilcloroformiato. El mismo tratamiento se empleó también en nanotubos reducidos a 400 °C, cuyos ácidos carboxílicos fueron eliminados. Las muestras obtenidas se probaron como catalizadores en la reducción de ciclohexanona a ciclohexanol por procesos de transferencia de hidrógeno, estudiando su actividad, reciclabilidad y estabilidad al aire en cinco ciclos sucesivos.

## 2. Experimental

Los CNTs se oxidaron siguiendo el tratamiento descrito en [4] generando la muestra **CNT**; **CNT** se redujo térmicamente por calentamiento en atmósfera inerte a 400 °C en durante 1h con una rampa de 10 °C min<sup>-1</sup>, generando la muestra **CNT-TR400**. La funcionalización se realizó en tres etapas siempre bajo atmósfera inerte. 0.1 g de cada material se dispersaron en diclorometano (DCM), y se añadió a 0 °C 3.2 g de *p*-nitrofenilcloroformiato, dejando agitando 24 h. Tras lavado con DCM, se añadió 100 mg de la sal de imidazolio **1** (Figura 1), y se dejó agitando 24h a reflujo de tetrahidrofurano (THF). Tras lavado, se añadieron 100 mg del complejo precursor [Ir( $\mu$ -OMe)(cod)]<sub>2</sub> y se dejó agitando a reflujo de THF 48h. La catálisis se realizó según el esquema de la Figura 2 a 80 °C, y se siguió por GC. La caracterización se realizó mediante XPS, análisis elemental, ICP y <sup>1</sup>H-RMN.

## 3. Resultados y discusión

La oxidación genera gran cantidad de grupos oxigenados, que disminuyen al reducir térmicamente (relaciones C/O calculadas por XPS de 3 para **CNT** y 15 para **CNT-TR400**) sin modificar la cantidad de grupos hidroxilo (10.3 % para los dos materiales).



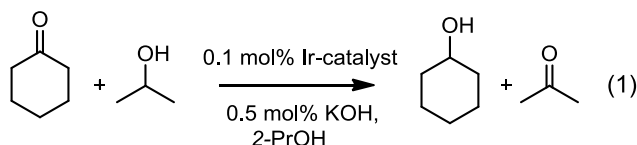
**Fig. 2** Esquema de Funcionalización

Muestra	CNT	CNT-TR400	CNT-1	CNT-TR400-1
C/O	3	15	8	7
NIs	0.4	-	5.6	2.5
%N	0.1	0.1	4.7	1.7
C sp <sup>2</sup>	64.4	72.9	48.4	43.9
C sp <sup>3</sup>	17.1	13.8	18.4	27.1
C-OH	7.0	7.3	17.2	18.4
C=O	3.2	3.0	3.5	2.9
COOH	5.4	1.6	5.2	1.7
OCOO	2.8	2.6	7.4	7.5
%Ir	-	-	10.1*	12.5*

\* Tras reacción con [Ir(μ-OMe)(cod)]<sub>2</sub>

**Tabla 1.** Caracterización de las muestras

Dichos hidroxilos se utilizaron para el anclaje de la sal **1** mediante reacción con *p*-nitrofenilcloroformiato. En los espectros de <sup>1</sup>H-RMN no se detecta la señal del grupo OH, y el protón característico del imidazol aparece a δ 8.65 ppm en ambas muestras, lo que confirma la funcionalización covalente. La cantidad de sal se midió por análisis elemental, observando un incremento en la cantidad de nitrógeno en ambas muestras (5.6 % en **CNT-1** y 2.5 % en **CNT-TR400-1**), consistente con el anclaje de las sales. La mayor cantidad de imidazol introducido en la muestra oxidada puede deberse a que posee grupos COOH libres que incrementan la polaridad, creando así un medio más homogéneo. El análisis de la superficie externa por XPS detectó una menor cantidad de nitrógeno (4.7 % en **CNT-1** y 1.7 % en **CNT-TR400-1**) debida al anclaje de imidazoles en la superficie interna del nanotubo, siendo esta no accesible a la radiación. La cantidad de iridio en las muestras tras reacción con [Ir(μ-OMe)(cod)]<sub>2</sub> se midió por ICP-MS, obteniendo un 10.1 % para **CNT-1-Ir** y un 12.5 % para **CNT-TR400-1-Ir**. El estado de oxidación del iridio en ambas muestras corresponde con Ir (I) [5] al obtener picos XPS Ir4f<sub>7/2</sub> para ambas muestras en 62.4 eV, lo que indica que el complejo propuesto se ha formado en ambos materiales.



**Fig.2** Condiciones de Catálisis

Los materiales se ensayaron como catalizadores en la reducción de ciclohexanona mediante transferencia de hidrógeno. Ambos fueron activos alcanzando conversión completa en 210 min (**CNT-1-Ir**) y 130 min (**CNT-TR400-1-Ir**). La mayor actividad del material reducido puede deberse a la presencia de ácidos libres en el oxidado, que capturan iridio formando especies distintas al complejo NHC, lo que hace que sigan un mecanismo diferente con menor actividad. Ambas muestras son reciclables, obteniendo para los 5 ciclos aplicados la misma actividad en el mismo tiempo. Además, la catálisis se puede realizar en aire sin observar diferencias en la actividad catalítica.

Los autores agradecen al MICINN (Consolider Ingenio 2010 CSD2009-00050, CTQ 2010-15221, Ramon y Cajal), y a la Diputación General de Aragón (E07). Javier Fernández-Tornos y Matías Blanco agradecen sus becas de formación al MICINN y al MECD.

#### 4. Bibliografía

- [1] Popov VN, Materials Science and Engineering: R: Reports, 2004, 43, 62-102
- [2] Osorio AG, Silveira ICL; Bueno VL; Bergmann CP. Applied Surface Science. 2008, 255, 2485–2489.
- [3] Jiménez MV, Fernández-Tornos J, Pérez-Torrente JJ, Modrego FJ, Winterle S, Cunchillos C, Lahoz FJ, Oro LA Organometallics 2011, 30, 5493–5508.
- [4] Blanco M, Álvarez P, Blanco C, Campos N, Gómez D, Ménendez R. Diamond and Related Materials, 2013, 37, 1-7
- [5] Crotti C, Farnetti E, Filipuzzi S, Stener M, Zangrando E, Moras P. Dalton Trans., 2007, 133–142.